ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка
НАН України, академік НАН України
Микола КАРТЕЛЬ

(підпис)

М.П.

АНОТОВАНИЙ ЗВІТ
про виконану роботу в рамках реалізації проєкту
із виконання наукових досліджень і розробок
Ефективне використання відновлюваних рослинних ресурсів та фотокаталітична конверсія біомаси як еколого-інноваційні підходи для збереження довкілля та біобезпеки людини
(назва Проєкту)

Назва конкурсу: «Наука для безпеки людини та суспільства»
Реєстраційний номер Проєкту: 2020.01/0136

Підстава для реалізації Проєкту з виконання наукових досліджень і розробок (реєстраційний номер та назва Проєкту) 2020.01/0136 Ефективне використання відновлюваних рослинних ресурсів та фотокаталітична конверсія біомаси як еколого-інноваційні підходи для збереження довкілля та біобезпеки людини
Рішення наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця конкурсу «Наука для безпеки людини та суспільства» (назва конкурсу) протокол від «16-17« вересня 2020 року № 21

1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Загальна тривалість виконання проєкту 2020 рік – 2021 рік
Тривалість виконання Проєкту
Початок – 29 жовтня 2020 р.
(дата укладання Договору про виконання наукового дослідження і розробки)

Закінчення – 15 грудня 2021 р.

Загальна вартість Проєкту, грн. 3 147 000 грн.

Вартість Проєкту по роках, грн.:
1-й рік 1 163 600 грн.
2-й рік 1 983 400,00 грн.

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту залучено 8 виконавців, з них:
доктори наук 2;
кандидати наук 5;
інші працівники 1.

3. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ГРАНТООТРИМУВАЧА ТА ОРГАНІЗАЦІЮ(Ї) СУБВИКОНАВЦЯ(ІВ) ПРОЄКТУ

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
Код за ЄДРПОУ 03291669
Код КВЕД 72.19
Директор Картель Микола Тимофійович
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна
(+380-44) 422-96-04, (+380-44) 422-96-32
andriy.datsyuk@nas.gov.ua
www.isc.gov.ua

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. **Мета Проєкту** (до 200 знаків)

Підвищити ефективність використання рослинних ресурсів, виявити природні антиоксиданти для покращення стабільності біодизелю, застосувати нанорозмірні плівкові фотокаталізатори для конверсії біомаси.

4.2. **Основні завдання Проєкту** (до 400 знаків)

Здійснити екстракцію активних сполук; визначити оптимальні умови екстрагування; ідентифікувати компоненти.

Визначити активність плівок титанатів заліза у конверсії лігніну під дією УФ і видимого світла.

Дослідити антиоксидантні властивості екстрактів, визначити ефективність антиоксидантів у гальмуванні окиснення біодизелю.

Розробити протоколи для нарощування біомаси з високим вмістом антиоксидантів.

4.3. **Детальний зміст Проєкту:**

- Сучасний стан проблеми (до 400 знаків)

Збереження довкілля і підвищення біобезпеки людини потребує розвитку «зелених» технологій та джерел енергії. Заміна традиційного палива біодизелем дозволяє покращити екобезпеку, але потребує ефективних антиоксидантів, які підвищують стабільність біодизеля. Нові антиоксиданти будуть одержані із біовідходів, рослин in vitro, ex vitro, ex situ, in situ та внаслідок фотокаталітичної конверсії лігніну.

- Новизна Проєкту (до 400 знаків)

Проведення фотокаталітичної конверсії лігніну за участі нанорозмірних плівок титанатів заліза.

Порівняльне дослідження складу антиоксидаантів у екстрактах, одержаних із біомаси, внаслідок конверсії лігніну та екстрагованих із культури *in vitro*; визначення іхньої здатності гальмувати окиснення біодизелю.

Розробка технологій, що дозволять промотувати біосинтез активних сполук в асептичній культурі.

- Методологія дослідження (до 400 знаків)

Для виділення активних сполук із рослин застосовуються методи екстракції. Методи ВЕРХ, МАЛДІ МС використовуються для встановлення складу антиоксидантів, властивості яких вивчаються методом Фоліна-Чокальтеу і DPPH-тестом. Стабільність біодизелю до окиснення досліджується за зміною кислотного числа. Плівки одержуються золь-гель методом. Культура *in vitro* вирощується в умовах активного експерименту.

5. ОТРИМАНІ НАУКОВІ АБО НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ (до 2 сторінок) в поточному році/ в рамках реалізації Проєкту, зокрема:

5.1. Опис наукових або науково-технічних результатів, отриманих в рамках виконання Проєкту (із зазначенням їх якісних та кількісних (технічних) характеристик)

В рамках реалізації проєкту отримано наступні результати:

1. Золь-гель методом синтезовано плівки діоксиду титану та титанатів заліза для застосування в процесах фотокаталітичних перетворень лігніну. Одержано фотокаталізатори заданого складу та структури поверхні за рахунок варіювання умов синтезу, а саме зміни співвідношення йонів металів та додавання різного вмісту сечовини до золю. Вивчено оптичні та структурні характеристики плівок. На приладі фотокаталітичного перетворення лігносульфонату натрію визначено склад активних каталізаторів для процесу фотокаталітичної конверсії лігніну, одержаного з рослинної сировини, та у процесі фотокаталітичного відновлення дихромат-йонів.
2. Показано, що відбувається часткова деполімеризація лігніну та його похідних у кислому та лужному середовищах. Виявлено, що більш ефективні процеси деполімеризації відбуваються при поєднанні кислого середовища та опромінення, що приводить до руйнування ароматичних складових із формуванням аліфатичних сполук або до редокс процесів із утворенням певних гідроксибензойних речовин. Встановлено, що в нейтральних і лужних середовищах відбувається реполімеризація гідролізованих фрагментів лігніну та його похідних, що перешкоджає процесам фотоперетворення.
3. Встановлено, що розклад ароматичних компонентів молекули лігносульфонату натрію відбувається менш ефективно у присутності плівок титанату заліза в порівнянні з плівками діоксиду титану, що є ключовим моментом для синтезу хімічних сполук. Руйнування бензольних кілець молекули лігносульфонату натрію, що відбувається внаслідок фотокаталітичних процесів на поверхні плівки TiO2, є перспективними процесами для синтезу вуглеводнів, спиртів, альдегідів та аліфатичних кислот.
4. Виявлено, що основними продуктами розкладу лігносульфонату натрію є фенол, ванілінова кислота та резорцинол. Селективність і ефективність формування продуктів фотокаталітичної конверсії лігносульфонату натрію на поверхні 5%N/Fe:Ti=1:1 регулюється довжиною хвилі опромінення: фенолу та ванілінової кислоти при опроміненні $\lambda \geq 400$ нм, а резорцинолу при $\lambda \geq 330$ нм. Найвищий вихід резорцинолу під видимим опроміненням спостерігається в присутності плівки Fe:Ti=1:1.
5. Результати дослідження фотокаталітичного перетворення лігніну свідчать про те, що ефективність формування продуктів перевищує таку для лігносульфонату натрію. Найактивнішим фотокаталізатором для синтезу суміші гідроксибензолів при фотокаталітичному перетворенні лігніну є плівка TiO2. Синтез ванілінової кислоти без формування інших продуктів реакції відбувається при фотокаталітичних процесах за участі плівки 5%N/Fe:Ti=1:1, а р-кумарилового спирту з застосуванням плівки Fe:Ti=1:1 при дії світла світла з $\lambda \geq 330$ нм.
6. Визначено, що продукти фотокаталітичної конверсії лігніну, сформовані за участі плівки 5%N/Fe:Ti=1:1, проявляють найвищу відновлювальну активність у реакції фотокаталітичного відновлення дихромат-йонів (63%).
7. Одержано стерильну культуру ярового сорту рижію посівного (Camelina sativa (L.) Crantz) «Клондайк». Оптимізовано процедуру стерилізації інтактного рослинного матеріалу ярового сорту рижію посівного (Camelina sativa (L.) Crantz) «Клондайк». Вперше показано позитивний вплив на хід знезараження стерилянтів типу Thimerosal (0,01%, Merck, експозиція 15-20 хв) та біглюконат хлоргексидину (0,05%, експозиція 30-35 хв). Встановлено, що середовище Мурасіге-Скуга з вмістом цукрози 19-21 г/л є оптимальним базовим середовищем для введення в культуру, клонального мікророзмноження та приросту біомаси рижію посівного сорту «Клондайк». Розроблено протокол для нарощування біомаси на основі форм, що містять найбільш активні антиоксиданти.

8. За допомогою методів ВЕРХ та МАЛДІ МС проаналізовано склад 26 рослинних екстрактів, одержаних у різний спосіб та із різних видів природної сировини: Магнолія кобус, Магнолія суланжа (зростали в умовах ex situ), Камелія японська (в умовах ex vitro), Щучник антарктичний (в умовах in situ та in vitro), Рижій посівний (в умовах in situ та in vitro) та відходи олійного виробництва (вичавки із насіння винограду, рижію, льону, коноплі, гарбузу, гірчиці, розторопші та соняшника). Виявлено, що основними класами біологічно активних сполук, які присутні в екстрактах, є флавоноїди, фенольні кислоти, а також прості феноли, терпеноїди і стероли. Флавоноїди в екстрактах переважно представлені катехінами, глікозидами кверцетину, кемпферолу, лютеоліну і апігеніну, а фенольні кислоти – хлорогеновою, кумаровою, кавовою та сінаповою кислотами і похідними галової та елагової кислот.
9. Досліджено вплив умов екстракції на вилучення активних сполук із природної сировини. Показано, що ультразвукова екстракція збільшує вихід біологічно активних речовин.
10. Дослідження складу екстрактів, вилучених із різних видів природної сировини показали, що вміст активних сполук у сировині зменшується в ряду: біовідходи олійного виробництва (1,43÷17,43 мг на г сировини) > природна сировина (біомаса) (3,92÷15,58 мг/г) > стерильна культура (0,57÷6,36 мг/г). Встановлено, що деякі рослини, вирощені в умовах in vitro, за загальним вмістом біологічно активних речовин не поступаються рослинам, що зростають у природі.
11. За допомогою методу Фоліна-Чокальтеу та DPPH-тесту встановлено високу антирадикальну активність екстрактів із відходів виробництва олій, що свідчить про перспективність використання відпрацьованих матеріалів для вилучення ефективних природних антиоксидантів. Показано, що антиоксидантні властивості екстрактів рижію посівного з культури in vitro залежать від умов вирощування та способу екстракції та у більшості випадків поступаються властивостям екстрактів із біомаси. Цінність екстрактів із in vitro рослин рижію посівного може бути пов’язана з одержанням стандартизованої сировини зі стабільними антиоксидантними властивостями.
12. Вперше вивчено антиоксидантні/антирадикальні властивості розчинів, одержаних шляхом фотокаталітичної конверсії лігніну з використанням плівок на основі діоксиду титану та титанатів заліза (вихідних і модифікованих сечовиною) під дією симульованого сонячного світла та світла з довжиною хвилі $\lambda \geq 400$ нм. Встановлено, що найбільш ефективна конверсія лігніну (з точки зору антиоксидантних властивостей продукту) відбувається за участі плівки 5%N/Fe:Ti=1:1 під дією світла з довжиною хвилі $\lambda \geq 400$ нм в кислому середовищі (pH 2). Показано, що розчин, одержаний за даних умов, відновлює за 30 хв ~ 50 % DPPH радикалів.
13. Досліджено стабільність до окиснення двох зразків біодизелю (із ріпака та рижію посівного) за стандартною та за прискореною процедурою як у присутності, так і у відсутності антиоксидантів (екстракти Камелія японська та D. antarctica, екстракти із біовідходів олійного виробництва рижію посівного та розторопші, екстракти із рослини рижію посівного, вирощеної в умовах in vitro та розчин фотокаталітичної конверсії лігніну). Показано, що додавання антиоксидантів у кількості ~1-5 ppm приводить до зменшення кислотного числа біодизелю на 10-25% при зберіганні в звичайних умовах протягом 8-9 місяців чи 12 тижнів при 43 °C (аналог зберігання 12 місяців при кімнатній температурі). Встановлено, що інгібуючий ефект екстрактів на окиснення біодизелю є більшим для екстрактів із більш високим фенольним індексом. Виявлено, що екстракти/розчини, які характеризуються близьким загальним вмістом фенолів, по різному впливають на стабілізацію біодизелю. Показано, що активність екстрактів у інгібуванні процесів окиснення біодизеля залежить від природи екстракту і від типу біодизелю. Екстракти з біовідходів розторопші, з рослин D. antarctica та з рослин рижію посівного, вирощених в умовах in vitro, в більшій мірі знижують окиснення біодизелю із рижію посівного, тоді як ектракт Камелія японська є більш ефективним у випадку біодизелю із ріпака.
14. За допомогою методів ВЕРХ, ЛДІ МС, ІЧ-, ЯМР- спектроскопії проаналізовано склад вихідного біодизелю, зміни складу біодизелю при окисненні в присутності та у відсутності антиоксидантів, структурні особливості речовин, що входять в ці суміші. Встановлено, що біодизель, одержаний із насіння рижію посівного, містить приблизно в 2 рази більше сполук з ненасиченими зв’язками і є більш вразливим до окиснення. Додавання у біодизель антиоксидантів (екстракт Камелії японської, екстракти з біовідходів олійного виробництва

рижію посівного та розторопші) знизило утворення оксидатів вищої гідрофільності на 1-4% та дозволило зберегти на 3-14% більше вихідних естерів. Показано, що зміни в складі біодизелю при окисненні залежить від умов зберігання, складу біодизелю та природи антиоксидантів, присутніх у екстрактах. Виявлено, що інгібуюча дія антиоксидантів на складові біодизелю є більшою для ефірів лінолевих, ніж для ефірів ліноленових кислот.

5.2. За наявності науково-технічної продукції обґрунтування її переваг у порівнянні з існуючими аналогами

Перевагами плівкових фотокаталізаторів, що містять йони залізі є здатність поглинати видиме світло, багаторазове використання, легке вилучення, нанесення покриття на різні типи підкладинок, низька собівартість одержання.

Перевагами природних антиоксидантів як інгібіторів окиснення біодизелю, на відміну від синтетичних, є відновлюваність сировини, безпечніть, екологічніть, відносно низька вартість, більша ефективність у різних відновлювальних та антирадикальних процесах.

5.3. Практична цінність отриманих результатів реалізації Проєкту для економіки та суспільства (стосується проєктів, що передбачають проведення прикладних наукових досліджень і науково-технічних розробок)

Дослідження в рамках проєкту носить фундаментальний характер.

5.4. Опис шляхів та способів подальшого використання результатів виконання Проєкту в суспільній практиці.

Визначення оптимальних умов екстрагування компонентів можуть бути використані для підвищення потужності виробництва ефективних біологічно активних сполук та для створення на їх основі матеріалів різного функціонального призначення.

Одержані результати можуть бути використані у різних галузях, зокрема у виробництві біодизельного пального для гальмування окиснення біодизелю, що буде сприяти підвищенню рентабельності виробництва. Встановлення кореляції між структурою активних сполук та їх антиоксидантною активністю є важливим для матеріалознавства. Одержані нові дані дозволять розширити асортимент природних інгібіторів окиснення біодизелю.

Використання нанорозмірних плівкових каталізаторів буде сприяти здешевленню традиційного каталітичного процесу за рахунок перебігу фотокаталітичних реакцій при нормальному тиску і температурі з застосуванням ультрафіолетового та/або видимого світла, джерелом якого є сонячне випромінювання.

Примітка: Анотований звіт не повинен містити відомостей, заборонених до відкритого опублікування

Науковий керівник Проєкту
старший науковий співробітник
(посада)

Оксана ЛІННІК
(Власне ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)