

УДК 66.098

МОРСКИЕ БИОРЕСУРСЫ – ПЕРСПЕКТИВНАЯ СЫРЬЕВАЯ БАЗА БИОТОПЛИВА

© 2010 г. **В.А. Галынкин,**
А.В. Гарабаджиу, А.Х. Еникеев,
М.М. Карасев, Г.В. Козлов

Санкт-петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

ОАО «Гипрорыбфлот»

ЗАО «НИИ «Росбио», Санкт-Петербург

Введение

Одним из бурно развивающихся направлений биоэнергетики в настоящее время является производство биодизельного топлива (БдТ), представляющего смесь метиловых (реже этиловых) эфиров жирных кислот.

Для получения БдТ в качестве исходного сырья могут быть использованы разные растительные масла, а также животные жиры.

БдТ не содержит серы, поэтому при сгорании оно гораздо более экологично, чем традиционное углеводородное. Его цетановое число 51, на 6—9 ед. выше, чем нефтяного дизельного топлива.

Использование БдТ значительно увеличивает срок службы двигателя и топливного насоса (до 60 % от номинированного ресурса).

Дополнительный плюс БдТ — полная биологическая утилизация при попадании в естественную среду (оно полностью гидролизует в почве в течение месяца), что исключает катастрофические последствия, часто наступающие при разливе неф-

тепродуктов. БдТ биоразлагаемо и не загрязняет природные водные системы.

Интерес к БдТ непропорционален его доле в топливном балансе. Процесс перехода к биотопливу закономерен, как в свое время переход от угля к нефти и, затем, к природному газу, поэтому производство БдТ будет увеличиваться и составит в 2020 г. 23 млн т [1]. Лидируют в производстве БдТ основные потребители нефтепродуктов — США и ЕС, а также некоторые страны, не располагающие собственными нефтегазовыми запасами.

Интерес к биотопливу, хотя и не такой активный, проявляют и традиционные экспортеры нефти именно из-за экологических свойств биотоплива. Производство БдТ налажено в ряде стран — экспортеров нефти: Азербайджане, Нигерии, Норвегии, Венесуэле, России и даже в Саудовской Аравии [2], зависящей от внешних поставок не нефти, а липидов.

Сырьевая база биодизельного топлива

Традиционными источниками получения БдТ в промышленности являются такие растительные культуры, как рапс [4] (рапсовое масло — наиболее устойчивое к низким температурам: без добавок до –10 °С), соя [5] и подсолнечник [6]. Используются также масла кукурузное [7], оливковое [8], солеросовое [9], хлопчатника [10], огуречника [6], микроводорослей [11] и др. [12]. Выбор сырья обусловлен, прежде всего, географическим положением будущего производства. Например, в Индии преимущест-

Галынкин В.А. — докт. тех. наук, профессор, зав. лабораторией технической микробиологии ОАО «Гипрорыбфлот». Тел.: (812) 595-44-17, факс: (812) 314-60-36. E-mail: 7731254@mail.ru.

Гарабаджиу А.В. — докт. хим. наук, профессор, проректор по НИР, зав. кафедрой ТМС ГОУ ВПО Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). Тел./факс: (812) 316-46-48. E-mail: gar-54@mail.ru.

Еникеев А.Х. — канд. мед. наук, ген. директор ЗАО «НИИ «Росбио». Тел./факс: (812) 412-14-39. E-mail: rosbio@inbox.ru.

Карасев М.М. — студент кафедры ТМС ГОУ ВПО Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). Тел.: (812) 494-93-29, факс: (812) 315-11-18.

Козлов Г.В. — канд. биол. наук, ст. преподаватель той же кафедры. Тел./факс: (812) 315-11-18. E-mail: kozlov_gv@mail.ru.

венно как источник сырья рассматривается ятрофа [13]; в Африке развивается производство БдТ на пальмовом масле [14]; в Китае в качестве сырья для получения БдТ из дерева *Aleurites fordii* производят тунговое масло [15], а из растения *Sapium sebiferum* получают так называемое stillingia-масло [16].

Максимальное количество липидного сырья, которое может быть произведено на планете за год, 51 млрд. л. Из них производство 47 млрд. л БдТ могло бы быть рентабельным при существующих ценах на импорт. Пять государств, занимающих лидирующие позиции: Малайзия, Индонезия, Аргентина, США и Бразилия, вместе обладающие 80 % от общего сырьевого потенциала БдТ, — ведущие производители пальмовых и соевых — двух самых распространенных в мире масличных культур [3].

Однако наиболее экологичны и экономически обоснованы стратегии производства БдТ из отработанных масел [7] и жировых стоков [17] в пищевой индустрии, а также из отходов рыболовства [8].

Во избежание использования для получения сырья сельскохозяйственных земель развиваются пиролиз, получение топлива из синтез-газа, однако продукты этих производств 2-го поколения нельзя назвать биотопливами: — они получены по химической технологии, биологическим является только сырье.

Разумеется, это верно и для БдТ 1-го поколения, однако продукты пиролиза биомассы или синтетическое горючее, получаемое из синтез-газа не обладают главным преимуществом БдТ — экологичностью. Кроме того, это процессы дороги и технически сложны.

Итак дилемма: технологии 1-го поколения просты и дешевы, но они оказывают давление на продовольственный рынок, технологии 2-го поколения более сложны, дороги и не дают экологических преимуществ.

Оптimalен вариант, когда используется сырье, не влияющее на продовольственный рынок, но переработка которого возможна на базе технологий 1-го поколения. Этим требованиям соответствуют отработанные жарочные масла (их доля 5 % в производстве БдТ), однако они содержат канцерогены, которые при переработке остаются в гидрофобной фазе — т.е. в топливе.

Одним из источников альтернативного липидного сырья могут быть морские биоресурсы — рыбы сорных пород, составляющие значительную часть

улова (например, в уловах на побережье Ямала доминирует ерш — его доля составляет 66,8 %) [19].

Вариантом переработки сорной рыбы может быть производство БдТ в прибрежных районах. Преимущества такой сырьевой базы: практически круглогодичная добыча сырья, независимость от погодных условий, экологическая безопасность, сохранение пахотных земель, повышение рентабельности промыслового флота и, самое главное, — безопасность для продовольственного рынка.

Нами разработана и прошла промышленные испытания технология производства БдТ из рыбьего жира с использованием в качестве катализатора метилата калия и ряд микроаппаратов для создания компактного биодизельного модуля, в том числе для рыболовецких судов.

Рыбий жир используется в промышленном масштабе как сырье для БдТ: в канадском городе Галифакс на смеси 80 % нефтяного дизельного и 20 % биодизельного топлив работают муниципальные автобусы [20]. Как и в случае растительных жиров, для получения качественного БдТ липиды нуждаются в рафинировании, однако применительно к рыбьему жиру, кроме удаления воды, фосфолипидов, есть еще один аспект — полиненасыщенные жирные кислоты. Очевидно, что экономически рационально ввести в технологический процесс стадию выделения этой весьма ценной фракции и перерабатывать на БдТ обедненный жир.

Другим источником липидного сырья могут быть одноклеточные водоросли — самые быстрорастущие растения на планете. Они отличаются чрезвычайно высоким массовым содержанием липидов — до 50 %, однако их искусственное разведение находится в стадии разработки и связано с рядом проблем: во-первых, свет проникает в толщу растительной массы лишь на 4 см; во-вторых, при использовании биореакторов возможны испарение воды и появление водорослей-сорняков [21].

Ферменты – перспективные катализаторы биодизельного топлива

В настоящее время практически все мировое производство БдТ построено на щелочном катализе. Однако при содержании в сырьевом масле более 0,5 % свободных жирных кислот (СЖК) образуются мыла, сильно снижающие выход БдТ и создающие проблемы при его очистке, для которой и так требуется очень много воды при промывке. Кроме то-

го, образующийся побочный продукт — глицерин сильно загрязнен (в основном, щелочью), и требуются дополнительные затраты на его очистку. Альтернативным является ферментативный метод получения БдТ с помощью липаз.

Преимущества липазного катализа: более мягкие условия (у большинства липаз температурный оптимум в области 20–50 °С); возможность переработки свободных жирных кислот в БдТ; простота рециклизации иммобилизованных липаз; не требуется промывок с большим расходом воды; возможность обработки влажного сырья; возможность генетического улучшения катализатора и его оптимизации под конкретные процессы.

Недостатки липазного катализа: высокая цена ферментов; большее время реакции; риск инактивации липаз метанолом/этанолом, а также образующимся в ходе реакции глицерином.

Несмотря на ряд проблем, липазный катализ — наиболее экологически безопасный и перспективный технологический процесс получения БдТ, позволяющий получать экологически безупречный продукт, не наносящий ущерба окружающей среде ни на стадии использования, ни на стадии производства.

На сегодня доступно множество коммерческих препаратов липаз. Наиболее широко используются:

- Novozym 435 — липаза, получаемая из *Candida antarctica*, иммобилизованная на макропористом полиметилметакрилате;

- Lipozyme RM IM — липаза, получаемая из *Rhizomucor miehei*, иммобилизованная на анионите;

- Lipozyme TL IM — липаза, получаемая из *Thermomyces lanuginosus*, иммобилизованная на гранулированном силикагеле.

Липазы по свойствам могут быть либо региоспецифичными, либо нет. Подавляющее большинство региоспецифичных липаз действуют на крайние 1,3-эфирные связи триглицерида, тогда как им трудно реагировать с центральной 2-связью. Lipozyme IM одна из наиболее широко используемых региоспецифичных липаз, а Novozym 435 — наиболее популярная неспецифичная липаза. Естественно, что при использовании 1,3-региоспецифичных липаз для производства БдТ не используется 2-е положение триглицерида, т.е. фактически выход продукта сокращается на треть. Однако это препятствие может быть уменьшено использованием ацил-миграции, т.е. стимулированием перехода ацильных

групп триглицеридов из положения 2 в свободные положения 1 или 3 с последующей реакцией с 1,3-региоспецифичной липазой. Ацил-миграция может быть индуцирована в определенных условиях. Это, например, задействование полярных носителей для иммобилизации, таких как ионообменные смолы (анионит в случае Lipozyme IM), или добавление силикагеля в реакционную среду. Так в [22] с использованием 1,3-региоспецифичной липазы Lipozyme TL при добавлении дополнительно 6 мас.% силикагеля в реакционную среду выход увеличился с 66 до 90 %. В некоторых исследованиях [23] был применен метод комбинированного использования 1,3-региоспецифичной (Lipozyme TL IM) и неспецифичной (Novozym 435) липаз. Учитывая, что стоимость Novozym 435 намного больше стоимости Lipozyme TL IM, можно снизить цену БдТ.

Из продуцентов липаз большое распространение в работах по трансэтерификации получили грибы: рода *Candida*: *C. antarctica* [5] (включая коммерческие препараты Lipozyme CALB L, Lipase SP435, Novozym 435), *C. rugosa* [24] и *C. sp.* 99—125 [29]; *Rhizomucor miehei* (ранее *Mucor mihei*) [5] (включая коммерческие препараты Lipozyme IM, Lipozyme RMIM); *Thermomyces lanuginosus* [22] (включая коммерческие препараты Lipozyme TL, Lipozyme-TLIM); *Rhizopus*: *R. niveus* и *R. oryzae* [24]; *Penicillium*: *P. camembertii* [24] и *P. expansum* [7]; *Aspergillus niger* [24]; *Saccharomyces cerevisiae* [25].

Несколько реже в качестве продуцентов липаз используют бактерии: *Burkholderia cepacia* (ранее *Pseudomonas cepacia*) [24] (включая коммерческие препараты Lipase PS-30); *Pseudomonas fluorescens* [24]; *Alcaligenes sp.* [4]; *Bacillus subtilis* [26]; *Chromobacterium viscosum* [27]; *Enterobacter aerogenes* [28]; *Photobacterium lipolyticum* [8].

Из животных ферментов нередко используется 1,3-региоспецифичная свиная панкреатическая липаза [9].

В отличие от других видов катализа трансэтерификации триглицеридов катализ липазами позволяет решить проблему СЖК: его скорость во много раз больше, чем кислотного катализа, и к тому же часть сырья (нередко весьма весомая, которую составляют СЖК и которую при щелочном катализе необходимо отделять и отбрасывать) при использовании липаз также переводится в эфиры, и таким образом, резко увеличивается выход БдТ. В связи с этим, ближайшее экономически выгодное применение липаз видится в переработке кислых масел.

Весьма интересны работы [30, 31] (исследователи проводили двухстадийный липазный катализ нерафинированного рапсового масла, насыщенного свободной олеиновой кислотой (77,9 %)), а также [23] (использовался побочный продукт рафинации соевого масла (28 % СЖК)).

С учетом вредных для процесса веществ, содержащихся в нерафинированном сырье, следует отметить фосфолипиды. Так при метанолизе неочищенного соевого масла иммобилизованной липазой из *Candida antarctica* (Novozym 435) было выяснено, что именно фосфолипиды, содержащиеся в растительной смоле, значительно ингибируют реакцию [31].

Экологически безупречное биодизельное топливо

В исследовании [32] было получено топливо, запатентованное исследователями как Ecodiesel-100. По сути, этот продукт — смесь двух частей этиловых эфиров жирных кислот (ЭЭЖК) и одной части моноглицеридов, с незначительным количеством диглицеридов и, как утверждается, по физико-химическим свойствам похож на дизельное топливо и БдТ, однако в ходе реакции его получения не образуется побочный продукт — глицерин. В целях исследования получения Ecodiesel-100, были проведены трансэтерификация подсолнечного масла 1,3-региоспецифичной свиной панкреатической липазой, иммобилизованной на сепиолите, и корреляция выхода продуктов с использованием спиртов. При этом выяснилось, что при использовании 96 %-ного этанола вместо абсолютного выход ЭЭЖК снижался с 60,7 до 35,3 %, т.е. практически вдвое за счет удвоения доли моно- и диглицеридов.

Ключевые проблемы биокатализа в производстве биодизельного топлива

Иммобилизация. На сегодня главный лимитирующий фактор применения липаз при производстве БдТ — их цена, она составляет более 90 % общей стоимости получаемых метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) [4]. Использование свободных липаз экономически бессмысленно: катализатор ввиду трудности его выделения из реакционной смеси будет использоваться, как и при щелочном катализе, фактически одноразово. Таким образом, липазы должны использоваться повторно максимальное

число циклов. Для этого необходима их иммобилизация. При выборе носителя для иммобилизации следует руководствоваться экономическими соображениями. Относительно дешевы носители: силикагель [22], диатомит [27] и каолинит [33].

Оптимизация ацил-акцептора. Один из способов избежать инактивации липаз — проведение переэтерификации с использованием таких ацил-акцепторов, как метилацетат [34] и этилацетат [35], в качестве альтернатив метанолу и этанолу соответственно. При переэтерификации вместо глицерина образуется более ценный побочный продукт — триацетин.

Согласно [34], для превращения соевого масла использовался метилацетат (катализатор Novozym 435). Не было обнаружено никакого ингибирующего воздействия на липазы, получен выход 92 %, активность липаз оставалась стабильной более 100 циклов. При использовании метанола уже с молярным соотношением метанола с маслом более 1:1 наблюдалось значительное ингибирование липазы, тогда как с метилацетатом без ущерба для липаз применялось соотношение 12:1. При проведении реакции с нерафинированным соевым маслом и метанолом был получен выход лишь около 30 %, вследствие деактивации липаз фосфолипидами [31], которые не влияли на реакцию с метилацетатом, вероятно, из-за его большой концентрации (выход также 92 %).

В [35] при использовании этилацетата для получения БдТ из масла ятрофы и подсолнечника (катализатор — Novozym 435) наблюдались аналогичные преимущества по сравнению с этанолом. При переэтерификации активность липаз сохранялась более 12 циклов реакции, тогда как при этанолизе она терялась уже за шесть.

Тем не менее, стоимость этих ацил-акцепторов при переэтерификации на порядок выше, чем соответствующих спиртов, и, к тому же, обычно для реакции требуется большое молярное отношение ацил-акцептора к маслу.

Устранение влияния продуктов реакции. В некоторых работах утверждается, что липазы теряют часть активности из-за присутствия глицерина в реакционной среде, который, накапливаясь в реакторе, обволакивает поверхность ферментов. Для борьбы с этим предлагается удалять глицерин *in situ* диализом [36] или же вести трансэтерификацию в трет-бутаноле [23] или изопропанолу [37], которые растворяют глицерин, одновременно увеличивая растворимость спирта.

Реактивация биокатализатора. Деактивированная липаза может быть восстановлена выдерживанием в спиртах, содержащих три и более углеродных атома, предпочтительно 2-бутанол или трет-бутанол [38]. В данном исследовании авторам удалось восстановить этими спиртами соответственно около 56 и 75 % начальной активности полностью деактивированной липазы Novozym 435.

Морское сырье для биоэтанола

Морские биоресурсы перспективны и для получения топливного этанола. Технологии 2-го поколения, основанные на использовании лигноцеллюлозы (отходы сельского хозяйства и переработки древесины) даже при самом высоком уровне развития будут иметь фундаментальный недостаток — образование твердых отходов лигнина. Содержание лигнина в древесине хвойных и лиственных пород составляет соответственно 23—38 и 14—25 мас.% [39]. Этот недостаток в принципе невозможно устранить, даже используя генетически модифицированные культуры, поскольку минимальное содержание лигнина ограничено требованиями к механической устойчивости растений.

Альтернативным сырьем в прибрежных регионах может быть биомасса водорослей, которые обладают большей продуктивностью, чем наземные растения, поскольку у наземных растений фотосинтез происходит только в листе (хвое), а у водорослей в фотосинтезе принимает участие вся поверхность. Содержание углеводов у ламинариевых и фукусковых достигает 73—74 % [40] (в том числе целлюлозы до 20 % [41]). Продуктивность ламинарии по сухой массе 24,1 кг/м² в год; плантации этих водорослей в Баренцевом море ориентировочно могут давать 18 млн л биотоплива [42].

Ключевой проблемой является замена экологически опасного кислотного гидролиза ферментативным.

В состав клеточной стенки водорослей входят: целлюлоза, гемицеллюлоза, пектины, протеины [43], поэтому наиболее глубокая деструкция целлюлозы и других полисахаридов растительной биомассы возможна под действием комплексных полиферментных систем. Нами разработан процесс каскадного ферментативного гидролиза биомассы водорослей ламинарии сахаристой *Laminaria saccharina* с использованием коммерческих ферментных препаратов, представленных на российском

рынке (Dysticim BA, Zeremix 6XMG, Ultraflow L, Viscoflow MG, Cellolux-A, Ollzyme BG). Совместное использование наиболее эффективных ферментов при оптимальных условиях позволило добиться выхода редуцирующих веществ 70 % от максимального в сырье [44].

Заключение

Интенсивное развитие индустрии БдТ и биотоплива вообще имеет не только технологические и экономические, но и этические, политические аспекты. Показано, что ведется поиск экологически безопасных катализаторов, технологий и источников сырья, не затрагивающих продовольственных интересов человека. Одним из вариантов развития биодизельной индустрии является биокаталитическая переработка морского сырья. Это направление позволит не только создать экологически и этически безупречные топлива, не наносящие вред ни продовольственному рынку, ни окружающей среде, но и отказаться от использования высокотоксичного метанола. Переход на ферментативный катализ позволит получать не только БдТ, но и глицерин, а также смесь аминокислот и пептидов (из белков морепродуктов). Данные продукты биологически активны и будут широко применяться в фармацевтике и в медицинской практике.

Литература

1. Федоренко В.Ф. Состояние и развитие производства биотоплива: Науч. Аналит. Обзор./ В.Ф. Федоренко, Ю.Л. Колчинский, Е.П. Шилова— М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2007.
2. Электронный ресурс [Режим доступа: http://export.by/?act=s_docs&mode=view&id=1875&type=by-country&country_id=19&mode2=archive&doc=64, свободный].
3. Электронный ресурс [Режим доступа: <http://www.cbio.ru/modules/news/article.php?storyid=3178>, свободный].
4. Park E.Y., Sato M., Kojima S. // Enzyme Microb. Technol. 2006. Vol. 39. № 4. P. 889.
5. Nelson L.A., Foglia T.A., Marmer W.N. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1996. Vol. 73. № 8. P. 1191.
6. Hernández-Martín E., Otero C. // Bioresour. Technol. 2008. Vol. 99. № 2. P. 277.
7. Li N.-W., Zong M.-H., Wu H. // Process Biochem. 2009. Vol. 44. № 6. P. 685.

8. Yang K.S., Sohn J.-H., Kim H.K. J. // Biosci. Bioeng. 2009. Vol. 107. № 6. P. 599.
9. Desai P.D., Dave A.M., Devi S. // Food Chem. 2006. Vol. 95. № 2. P. 193.
10. Royon D., Daz M., Ellenrieder G., Locatelli S. // Bioresour. Technol. 2007. Vol. 98. № 3. P. 648.
11. Li X., Xu H., Wu Q. // Biotechnol. Bioeng. 2007. Vol. 98. № 4. P. 764.
12. Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A. et al. // J. Am. Oil Chem. Soc. 2000. Vol. 77. № 4. P. 355.
13. Shah S., Gupta M.N. // Chem. Cent. J. 2008. Vol. 2. № 1.
14. Abigor R.D., Uaudia P.O., Foglia T.A. et al. // Biochem. Soc. Trans. 2000. Vol. 28. № 6. P. 979.
15. Xu G., Zhang B., Liu S., Yue // J. Agric. Sci. China. 2006. Vol. 5. № 11. P. 859.
16. Liu Y., Xin H., Yan Y. // Ind. Crops Prod. 2009. Vol. 30. № 3. P. 431.
17. Wu W.H., Foglia T.A., Marmer W.N., Phillips J.G. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1999. Vol. 76. № 4. P. 517.
18. Breivik H., Haraldsson G.G., Kristinsson B. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1997. Vol. 74. № 11.
19. Электронный ресурс [Режим доступа: <http://www.sraum.ru/content/view/590/12/>, свободный].
20. Электронный ресурс [Режим доступа: <http://www.kommersant.ru/doc.aspx?DocsID=524632&print=true>, свободный].
21. Электронный ресурс [Режим доступа: <http://www.cbio.ru/modules/sections/index.php?op=viewarticle&artid=3354>, свободный].
22. Du W., Xu Y.Y., Liu D.H., Li Z.B. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2005. Vol. 37. № 1. P. 68.
23. Wang L., Du W., Liu D., Wang L., Li L., Dai N. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2006. Vol. 43. № 1. P. 29.
24. Yang J., Guo D., Yan Y. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2007. Vol. 45. № 3. P. 91.
25. Zeng H., Liao K., Deng X., Jiang H., Zhang F. // Process Biochem. 2009. Vol. 44. № 8. P. 791.
26. Ying M., Chen G. // Appl. Biochem. Biotechnol. 2007. Vol. 137. № 1. P. 793.
27. Shah S., Sharma S., Gupta M.N. // Energy Fuels. 2004. Vol. 18. № 1. P. 154.
28. Kumari A., Mahapatra P., Garlapati V.K., Banerjee R. // Biotechnol. Biofuels. 2009. Vol. 2. № 1.
29. Nie K., Xie F., Wang F., Tan T. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2006. Vol. 43. № 1. P. 142.
30. Watanabe Y., Pinsirodom P., Nagao T. et al. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2007. Vol. 44. № 3. P. 99.
31. Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A., Tominaga Y. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2002. Vol. 17. № 3. P. 151.
32. Caballero V., Bautista F.M., Campelo J.M. et al. // Process Biochem. 2009. Vol. 44. № 3. P. 334.
33. Iso M., Chen B., Eguchi M., Kudo T., Shrestha S. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2001. Vol. 16. № 1. P. 53.
34. Du W., Xu Y., Liu D., Zeng J. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2004. Vol. 30. № 3. P. 125.
35. Modi M.K., Reddy J.R.C., Rao B.V.S.K., Prasad R.B.N. // Bioresour. Technol. 2007. Vol. 98. № 6. P. 1260.
36. Bako K.B., Kova F.C.S., Gubicza L., Hansco // J.K. Biocatal. Biotransform. 2002. Vol. 20. № 6. P. 437.
37. Xu Y., Du W., Zeng J., Liu D. // Biocatal. Biotransform. 2004. Vol. 22. № 1. P. 45.
38. Chen J.W., Wu W.T. // J. Biosci. Bioeng. 2003. Vol. 95. № 5. P. 466.
39. Фенгел Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) [Текст]: пер. с англ. / Д. Фенгел, Г. Вегенер; под ред. А.А. Леоновича. — М.: Наука, 1988.
40. Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal bio-sorption by brown algae / Thomas A. Davis, Bohumil Volesky, Alfonso Mucci // Water Research. 2003. Vol. 37. P. 4311.
41. Воскобойников Г.М., Зубова Е.Ю. Биохимический состав промысловых бурых водорослей / Промысловые и перспективные для использования водоросли и беспозвоночные Баренцева и Белого морей. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1998. С. 306.
42. Петров М.С. Бурые водоросли в биотехнологии. СПб: Химия, 2002.
43. Kloareg B., Quatrano, R.S. Structure of the cell walls of marine algae and ecophysiological functions of the matrix polysaccharides // Oceanogr. Mar. Biol. Annual Rev. 1988. Vol. 26. P. 259.
44. Алексеева З.Ю., Еникеев А.Х., Галынкин В.А. и др. / Полиферментативный гидролиз полисахаридов водорослей *Laminaria sacchariina* // Изв.СПбГТИ(ТУ) 2009. № 6 (32). С. 50.