



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ СОРБЕНТОВ ХИТОЗАН – ОСТАТОЧНАЯ БИОМАССА МИКРОВОДОРОСЛЕЙ *CHLORELLA SOROKINIANA*

Ю.А. Смятская, А.А. Фазуллина, Н.А. Политаева, В.В. Жажков, Ю.Е. Павлушкина, И.В. Долбня

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Казанский национальный исследовательский технологический университет

Изучены сорбционные свойства гранул хитозан – остаточная биомасса микроводорослей *Chlorella sorokiniana*, которые образуются после извлечения из них ценных компонентов (липидов, пигментов, пектинов). Проведен литературный анализ по использованию микроводорослей, хитозана и материалов на его основе для очистки вод от различных загрязнителей. Описана методика получения гранул хитозан – остаточная биомасса и изучены их сорбционные свойства при очистке сточных вод от ионов железа(III). Рассчитана эффективность очистки сточных вод от ионов железа(III) гранулами хитозан – остаточная биомасса, которая для растворов с начальной концентрацией 5 мг/л составила 88 %. Проведены микроструктурные исследования поверхности гранул хитозан – остаточная биомасса *Chlorella sorokiniana* и изучены их физико-химические и механические свойства. Дан сравнительный анализ гранул с углями марки ДАК. Показано, что механические свойства (истираемость, измельчаемость) отвечают требованиям ГОСТ Р 51641-2000. Предложена технологическая схема получения, использования и утилизации гранул хитозан – остаточная биомасса *Chlorella sorokiniana*.

Ключевые слова: хитозан, гранулы, остаточная биомасса, микроводоросли *Chlorella Sorokiniana*, очистка воды, ионы железа, анаэробное сбраживание

The Use and Utilization of Chitosan Sorbents – the Residual Biomass of Microalgae *Chlorella Sorokiniana*

Yu.A. Smyatskaya, A.A. Fazullina, N.A. Politaeva, V.V. Zhazhkov, Yu.E. Pavlushkina, I.V. Dolbnya

St. Petersburg Polytechnic University of Peter the Great, St. Petersburg, 194021 Russia, Kazan National Research Technological University, 420015 Kazan, Russia

The sorption properties of chitosan granules – the residual biomass of microalgae *Chlorella Sorokiniana* – that are formed after the extraction of valuable components from them (lipids, pigments, pectins) are studied. A literature analysis of the use of microalgae, chitosan and materials based on it for the purification of water from various pollutants has been carried out. The technique for obtaining chitosan granules – residual biomass is described, and their sorption properties are studied during the treatment of wastewater from iron(III) ions. The efficiency of wastewater treatment of iron(III) ions by chitosan granules is calculated – residual biomass, which for solutions with an initial concentration of 5 mg/l, it was 88 %. Microstructural studies of the surface of chitosan-residual biomass *Chlorella Sorokiniana* granules were carried out and their physicochemical and mechanical properties were studied. A comparative analysis of granules with DAK grade coal is given. It is shown that mechanical properties (abrasion, grindability) meet the requirements of GOST R 51641-2000. A technological scheme for the production, use and disposal of chitosan granules-residual biomass of *Chlorella Sorokiniana* is proposed.

Keywords: chitosan, granules, residual biomass, microalgae *Chlorella Sorokiniana*, water purification, iron ions, anaerobic digestion

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-09-18-23

Для очистки сточных вод от ионов металлов применяются разнообразные методы (химические, физико-химические). Сорбционные методы широко используются, но имеют существенный недостаток — высокую стоимость регенерации и утилизации. В последнее время большое внимание уделяется

биологическому полимеру — хитозану. Уникальные свойства хитина и хитозана привлекают внимание специалистов. В настоящее время известно множество направлений использования хитозана в различных отраслях промышленности, наиболее важными из которых во всем мире признаны медицина, пищевая про-

мышленность, экология и сельское хозяйство. К основным достоинствам хитозана относится его высокая безопасность для человека и окружающей среды.

Хитин был открыт профессором Анри Браконно в 1811 г. В 1940–50-х гг. начали изучать биологически активные свойства хитина и хитозана. Прове-

денные во всем мире исследования показали, что хитозан проявляет примерно одинаковую способность связывать и гидрофильные, и гидрофобные соединения. Уникальные сорбционные свойства хитозана привлекают не только медиков, но и экологов, так как его можно использовать для очистки стоков. К неоспоримым достоинствам хитозана относится его совершенная безопасность для человека и окружающей среды. В природных условиях он распадается полностью [1]. Многие работы посвящены созданию композиционных материалов на основе хитозана для очистки вод. Производные хитозана были испытаны для извлечения урана из шахтных вод [2]. Опыты показали, что содержание урана в шахтных водах может быть снижено в 2–3 раза, после чего воды уже не представляют экологической опасности. В работе [3] показано, что хитин, хитозан и его производные способны образовывать прочные хелатные связи с металлами, селективно извлекать ионы ртути, кобальта, золота и других металлов из сточных вод и из морской воды. Разработана технология получения блок-сополимеров на основе хитозана и акриламида [4]. Показано, что полученные блок-сополимерные системы обладают флокулирующими и коагулирующими свойствами [5]. В работе [6] изучены равновесные характеристики сорбции рения из водного раствора хитозан-углеродных материалов (ХУМ) на основе бусофита и актилена, полученных в анодной области (+600 мВ). Максимальные емкости ХУМ по рению составили $85,6 \pm 1,9$ мг/г и $62,5 \pm 11,4$ мг/г, константы Ленгмюра — 73 ± 8 см³/мг и $(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^3$ см³/мг соответственно.

Создание композиционных материалов на основе хитозана позволит объединить положительные свойства хитозана и наполнителя. В качестве наполнителя можно использовать

микроводоросли, которые обладают высокими показателями очистки воды.

Многими учеными изучена возможность использования микроводорослей хлореллы для очистки сточных и природных вод от широкого спектра загрязнителей как органических (тяжелых металлов, нитратов, сульфатов), так и неорганических [7, 8]. Микроводоросли *C. sorokiniana*, *C. vulgaris* и *S. obliquus* используются как сорбент для извлечения лекарственных препаратов из сточных вод фармацевтических производств. Проведены исследования по извлечению таких веществ, как парацетамол, ацетилсалициловая кислота и диклофенак. Наиболее эффективно парацетамол извлекается штаммом *C. sorokiniana* [9]. В статье [10] рассмотрена микроводоросль *C. sorokiniana* как биосорбент тяжелых металлов, в частности свинца. Изучена возможность использования микроводорослей в качестве биотеста. Свинец, медь, никель мешают фотосинтезу и ферментативному метаболизму водорослей, вследствие чего прекращается рост и наблюдается гибель растений. Изучалось влияние pH на извлечение ионов тяжелых металлов: чем выше pH, тем более отрицательный заряд у клеточной стенки и легче проникают положительно заряженные катионы металлов. Исследованы механизмы действия компонентов гидроценоза на процессы очистки и обеззараживания сточных вод [11], а также влияние альгологического комплекса (АК) микроводорослей на выживаемость условно-патогенной и санитарно показательной микрофлоры в сточных водах различного происхождения (свиноводческих, птицеводческих, мясокомбината, тонкосуконной Купавинской фабрики и пр.).

Следует отметить работу [12], в которой *C. vulgaris* использовалась для очистки водных сред от органических красителей. Предварительно клет-

ки были модифицированы с помощью ферромагнитной жидкости, стабилизированной хлорной кислотой. Обработка этим составом привела к тому, что с клеточными стеками водорослей прочно связались наночастицы оксида железа диаметром 10–12 нм. Измененные таким образом клетки можно было легко извлекать из раствора после сорбции красителей сильным постоянным магнитом.

Цель данной работы — создать гранулированные композиционные материалы на основе хитозан — остаточная биомасса микроводорослей *Chlorella Sorokiniana* (после извлечения ценных компонентов) для очистки сточных вод и разработать способы утилизации отработанных сорбентов.

Учеными Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого разработана биотехнология использования микроводорослей *Chlorella Sorokiniana* для различных целей. На первом этапе из микроводорослей получали липиды, пигменты и пектины, остаточную биомассу использовали в качестве сорбционного материала [13]. Остаточная биомасса — это порошкообразный материал и его сложно использовать в качестве фильтрующей загрузки в производственных масштабах, так как он частично уносится с водой и при длительном хранении слеживается. Поэтому авторы предлагают изготавливать гранулированные композиционные сорбционные материалы (гранулы) на основе остаточной биомассы микроводорослей *Chlorella sorokiniana* (*C. sorokiniana*) и хитозана. Для изготовления гранул в качестве связующего использовали хитозан, полученный на ООО "Хитозановые технологии", который обладает высокими хемосорбционными свойствами. Данный хитозан соответствует ТР ТС 021/2011 "О безопасности пищевой продукции" ТР ТС 029/2012 "Требования безопасности пищевых добавок,

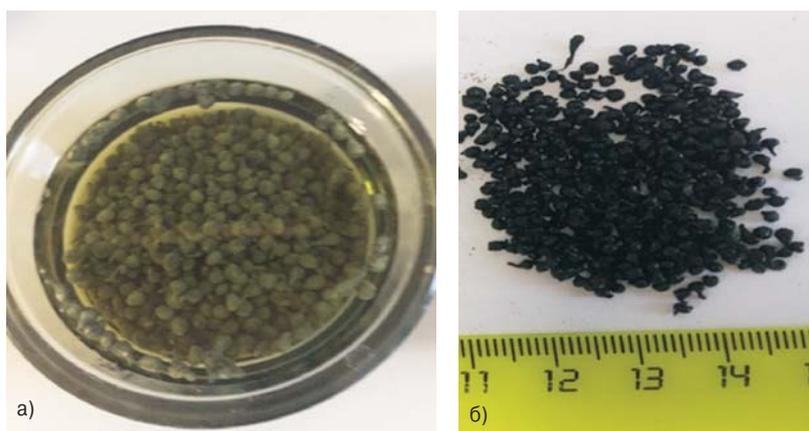


Рис. 1. Внешний вид гранул хитозан — остаточная биомасса микроводорослей *C. Sorokiniana*:

a – в растворе щелочи; *б* – сухие гранулы

Fig. 1. Appearance of granules of chitosan-residual biomass of microalgae *C. Sorokiniana*:

a – in a solution of alkali; *b* – dry granules

ароматизаторов и технологических вспомогательных средств" и соответствует ТУ 9289-067-00472124-03. Показатели данного хитозана соответствуют нормам пищевого продукта, следовательно вполне допустимы для очистки вод.

Для приготовления гранул хитозан — остаточная биомасса по методике капельного гранулирования [14, 15] готовили смесь хитозана в уксусной кислоте. Для приготовления смеси в 960 мл 3 %-ной уксусной кислоты добавляли 40 г хитозана и перемешивали в течение

4–5 ч до полного растворения хитозана. В полученную смесь вносили 50 г остаточной биомассы, перемешивали до однородной суспензии и вливали капельно ($V = 0,5 \pm 1$ мл) через шприц в 5 %-ный раствор едкого натрия (NaOH). Сформированные гранулы выдерживали в течение суток в растворе щелочи (NaOH) (рис. 1, *a*) с последующей промывкой водой до значений pH 7,0–7,5, затем высушивали на воздухе. Размер полученных гранул до сушки составлял 3–5 мм в диаметре, после сушки 2–3 мм.

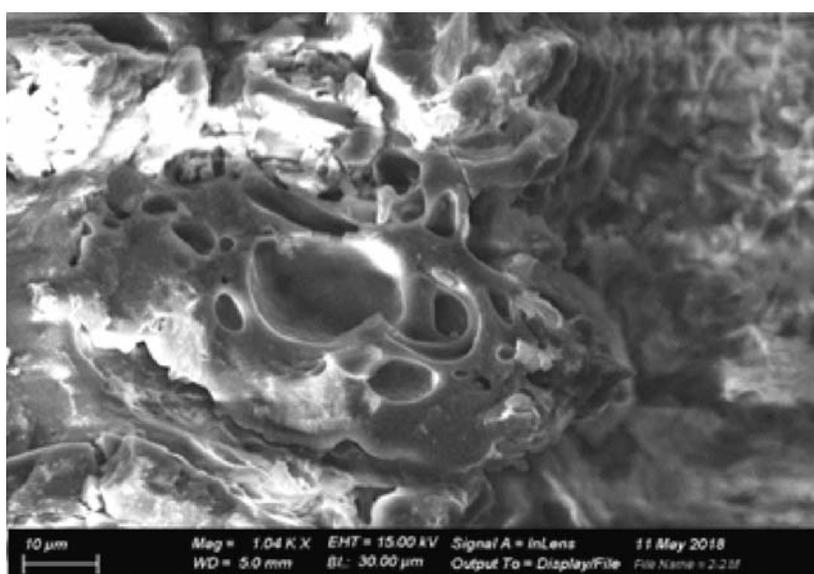


Рис. 2. Морфология поверхности гранул хитозан-остаточная биомасса микроводорослей *C. Sorokiniana*

Fig. 2. The morphology of the surface of the granules of chitosan-residual biomass of microalgae *C. Sorokiniana*

Внешний вид полученных гранул в растворе щелочи и после сушки представлен на рис. 1, *б*.

Полученные гранулы использовали для извлечения ионов железа в статических условиях. Для этого их в количестве 20 г/л добавляли в модельные растворы, содержащие ионы железа(III) с различной начальной концентрацией (табл. 1), и проводили процесс сорбции в течении 24 ч. Первые 2 ч использовали шейкер OS-20 фирмы BIOSAN при скорости встряхивания 150 мин⁻¹, а затем на 22 ч оставляли остаточную биомассу в модельном растворе в статических условиях. Значение pH раствора составляло 4 при постоянном перемешивании и термостатировании в интервале температур 293±2 К. Затем модельные растворы отфильтровывали и анализировали остаточное содержание ионов железа спектрофотометрическим методом по методике (ПНД Ф 14.1:2.4.50-96) на многоцелевом спектрофотометре UV-1280 фирмы "SHIMADZU". По начальным и конечным концентрациям были рассчитаны эффективность очистки (Э, %) модельных вод от ионов железа и сорбционная емкость (А, мг/г) (см. табл. 1). Определена максимальная сорбционная емкость, которая составила 1,5 мг/г.

Из табл. 1 видно, что эффективность очистки при небольших значениях начальных концентраций высокая — до 88 %. При высоких концентрациях эффективность очистки снижается до 30 %.

Были проведены микроструктурные исследования, которые показали, что гранулы хитозан — остаточная биомасса микроводорослей *C. Sorokiniana* обладают пористой структурой (рис. 2), что доказывает возможность физической адсорбции ионов тяжелых металлов.

Структурная формула хитозана (рис. 3) содержит амино ($-NH_2$) и гидроксильные группы ($-OH$) группы, поэтому можно предположить, что очистка вод от ионов железа

композиционными гранулами обуславливается не только благодаря физической сорбции пористой поверхностью остаточной биомассы, но и за счёт протекания хемосорбционных процессов, обусловленных функциональными группами хитозана.

Для гранул хитозан — остаточная биомасса микроводорослей *C. Sorokiniana* были определены физико-химические и механические свойства (сорбционные показатели по метиленовому голубому, который характеризует наличие пор диаметром 1,5 нм, и йодопоглощению, которое характеризует наличие пор диаметром 1,0 нм). Адсорбционная активность по йоду определена в соответствии с ГОСТ 6217-74 "Уголь активный древесный дробленый. Технические условия", а по метиленовому голубому — по ГОСТ 4453-74 "Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный". Были установлены такие механические показатели, как истираемость и измельчаемость ГОСТ Р 51641-2000. (табл. 2). Основной характеристикой сорбционных материалов является удельная поверхность. Удельную поверхность гранул хитозан — остаточная биомасса микроводорослей *C. Sorokiniana* определяли по методу Брюнера-Эммета-Теллера (БЭТ) низкотемпературной адсорбции азота.

Из табл. 2 видно, что полученные материалы уступают по сорбционным показателям углям древесным активным дробленным марки ДАК (ГОСТ 4453-74; 6217-74), но позволяют использовать отходы в качестве вторичного сырья и сохранить природные ресурсы нашей планеты. Согласно ГОСТ Р 51641-2000, сорбционные материалы должны обладать истираемостью не более 0,5 % и измельчаемостью не более 4 %. Из табл. 2 видно, что гранулы хитозан — остаточная биомасса соответствуют данному ГОСТу.

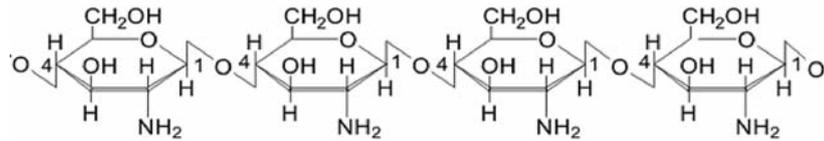


Рис. 3. Структурная формула хитозана

Fig. 3. The structural formula of chitosan

Таблица 1. Эффективность очистки модельных сточных вод от Fe⁺³ гранулами хитозан — остаточная биомасса микроводорослей *C. Sorokiniana* при статической сорбции

Table 1. The efficiency of purification of model wastewater from Fe⁺³ with chitosan granules — the residual biomass of *C. Sorokiniana* microalgae during static sorption

Концентрация, мг/л		Э, %	А, мг/г
C _{нач}	C _{кон}		
5	0,6	88	0,22
10	2,1	79	0,40
20	9,5	53	0,53
50	31	38	0,95
100	70	30	1,50

В состав отработанных сорбентов входит хитозан — биоразлагаемый биополимер и остаточная биомасса, которая представляет собой лигнин и целлюлозу, все эти материалы легко подвергаются биодegradации под действием анаэробных бактерий. Поэтому отработанные сорбенты предлагаются использовать в качестве со-субстрата для анаэробного сбраживания органических отходов с целью получения биогаза с максимальным содержанием метана (CH₄). Так как в состав биогаза входит помимо метана и углекислый газ (CO₂), необходимый для культивирования микроводорослей, то предлагается схема (рис. 4), согласно которой образовавшийся биогаз с помощью мембраны разделяется на метан и уг-

лекислый газ. Метан используется на хозяйственные нужды, а углекислый газ возвращается в культиваторы для высокоскоростного синтеза биомассы микроводорослей *C. Sorokiniana*. В результате предложенной схемы (см. рис. 4) при утилизации отработанных сорбентов образуются продукты с добавленной стоимостью: биогаз и компост. Биогаз при разделении используется как дополнительный источник энергии (в виде метана) и как дополнительный источник углерода (в виде углекислого газа) для высокоскоростного синтеза биомассы микроводорослей *C. Sorokiniana*. Компост после созревания можно использовать в качестве удобрения. Представленная технологическая схема реализована в

Таблица 2. Сравнительные характеристики гранул хитозан — остаточная биомасса *C. Sorokiniana* и углей марки ДАК

Table 2. Comparative characteristics of the granules of chitosan-residual biomass of *C. Sorokiniana* and DAK coal

Показатель	Хитозан — остаточная биомасса	Уголь марки ДАК
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	15,0	225,0
Йодопоглощение, %	2,1	30,0
Насыпная плотность, г/дм ³	0,694	240±2
Влажность, %	6,38	10
Удельная поверхность, м ² /г	17,2	700
Истираемость, %	0,3	—
Измельчаемость, %	3	—
Сорбционная емкость по Fe ⁺³ , А, мг/г	1,5	—

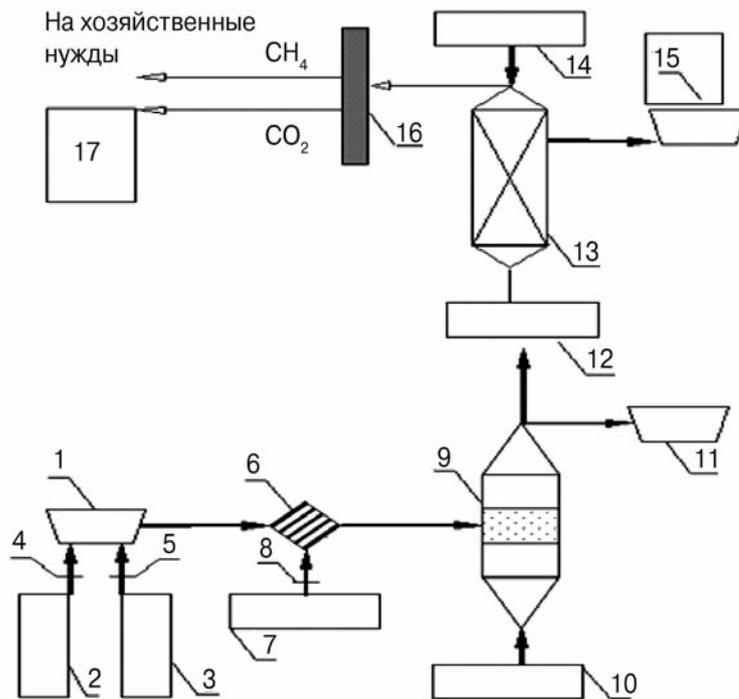


Рис. 4. Схема получения, использования и утилизации отработанных сорбентов хитозан-остаточная биомасса *C. Sorokiniana*:
 1 – емкость для сбора остаточной биомассы; 2 – емкость с раствором уксусной кислоты; 3 – емкость с раствором хитозана; 4, 5, 8 – дозаторы объемные; 6 – гранулятор для получения сорбентов; 7 – емкость для хранения NaOH; 9 – адсорбер для очистки сточных вод; 10 – усреднитель для сточные воды; 11 – емкость для сбора очищенной воды; 12 – емкость для сбора отработанных сорбентов; 13 – биореактор для анаэробного сбраживания органических отходов; 14 – органические отходы; 15 – емкость для сбора компоста; 16 – мембрана для разделения биогаза; 17 – культиватор для синтеза биомассы микроводорослей *C. Sorokiniana*

Fig. 4. Scheme for the production, use and disposal of spent sorbents of chitosan-residual biomass *C. Sorokiniana*:
 1 – capacity for collecting residual biomass; 2 – capacity with a solution of acetic acid; 3 – capacity with a solution of chitosan; 4, 5, 8 – volumetric dispensers for producing sorbents; 6 – granulator for producing sorbents; 7 – capacity for storing NaOH; 9 – adsorber for wastewater treatment; 10 – averager for wastewater; 11 – a container for collecting purified water; 12 – capacity for collecting spent sorbents; 13 – bioreactor for anaerobic digestion of organic waste; 14 – organic waste; 15 – capacity for collecting compost; 16 – a membrane for the separation of biogas; 17 – cultivator for the synthesis of microalgae biomass *C. Sorokiniana*

экспериментальной лабораторной установке, которая позволяет из 5 г остаточной биомассы получить 5 дм³ биогаза с содержанием метана 60±5 %.

Из вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

1. На основании литературных данных показано, что хитозан и микроводоросли рационально использовать для очистки вод.
2. Изготовлены гранулы хитозан — остаточная биомасса

C. Sorokiniana и исследованы в качестве сорбентов для очистки сточных вод от ионов железа(III). Рассчитана эффективность очистки сточных вод от ионов железа(III) гранулами хитозан — остаточная биомасса: для растворов с начальной концентрацией 5 мг/л она составила 88 %.

3. Проведены микроструктурные исследования поверхности гранул хитозан — остаточная биомасса *C. Sorokiniana*, свидетельствующие о пористой структуре образцов. Предложен механизм извлечения ионов железа за счет физической и химической сорбции.

4. Изучены физико-химические и механические свойства полученных гранул. Показано, что механические свойства (истираемость, измельчаемость) отвечают требованиям ГОСТ Р 51641-2000.

5. Предложена технологическая схема получения, использования и утилизации гранул хитозан — остаточная биомасса *C. Sorokiniana*. Отработанные сорбенты предлагается использовать в качестве со-субстрата для сбраживания органических отходов с целью получения компоста, биогаза с максимальным содержанием метана (CH₄), а попутный углекислый газ (CO₂) предлагается использовать как дополнительный источник углерода для высокоскоростного синтеза микроводорослей *C. Sorokiniana*. Предложенная технология позволит получить дополнительные продукты с высокой добавленной стоимостью из микроводорослей *C. Sorokiniana* и обеспечить замкнутый, безотходный цикл.

Исследования проводились в рамках реализации федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы" по теме проекта: "Разработка и внедрение инновационных биотехнологий переработки микроводорослей *Chlorella sorokiniana* и ряски *Lemna minor*" (СОГЛАШЕНИЕ № 14.587.21.0038, от 17 июля 2017 г.). Уникальный идентификатор проекта RFMEFI58717X0038.

Литература

1. Сафронова Т.М. Применение хитозана в производстве пищевых продуктов. Хитин и хитозан. Получение, свойства, применение. М., Наука, 2002. С. 346–359.

References

1. Safronova T.M. Primenenie khitozana v proizvodstve pishchevykh produktov. Khitin i khitozan. Poluchenie, svoistva, primenenie. M., Nauka, 2002. S. 346–359.

2. **Отчет** Межведомственного научного совета по радиохимии. Российская академия наук, Федеральное агентство по атомной энергии. М., 2006. [Электронный ресурс] URL: http://radiochem.ru/ai/282/file/otchet_2005.pdf (дата обращения 14.01.165)
3. **Самонин В.В., Амелина И.Ю., Ведерников Ю.Н., Доильницын В.А.** Сорбционные свойства хитозана и возможность его применения для очистки жидких сред. Журнал физической химии. 1999. № 3. С. 880–883.
4. **Татаринов П.В., Мочалова А.Е., Бельшева И.В., Смирнова Л.А., Бодриков И.В.** Индуцированная деградация хитозана, сопряженная с блок-сополимеризацией с акриламидом. Журнал прикладной химии. 2010. №7. С. 1188–1192.
5. **Татаринов П.В., Мочалова А.Е., Бажан Л.И., Смирнова Л.А., Бодриков И.В.** Эффективность N-замещенных и блок-сополимеров хитозана при очистке сточных вод. Тез. докл. IX Междунар. конф. "Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана" "РосХит 2008". М., 2008. С. 110–112.
6. **Zemskova L.A., Voit A.V., Troshkina I.D., Plevaka A.V., Maiboroda S.B., Chekmarev A.M.** Sorption of Rhenium on carbon fibrous materials modified with chitosan. Intern. Symp. on Technetium. Science and Utilisation. IST- 2005. Oarai, Japan, May 24–27, 2005. P.73–75.
7. **Sayadi M.H., Ahmadpour N., Capoorchali M.F. et al.** Removal of nitrate and phosphate from aqueous solutions by microalgae: An experimental study. Global Journal of Environmental Science and Management. 2016. V. 2. № 3. P. 357–364.
8. **Singh R., Birru R., Sibi G.** Nutrient Removal Efficiencies of *Chlorella vulgaris* from Urban Wastewater for Reduced Eutrophication. Journal of Environmental Protection. 2017. V. 8. P. 1–11.
9. **Escapa C., Coimbra R.N., Paniagua S., Garcia A.I., Otero M.** Comparison of the culture and harvesting of *Chlorella vulgaris* and *Tetrademus obliquus* for the removal of pharmaceuticals from water. Journal of Applied Phycology. 2017. V. 29. I. 3. P. 1179–1193.
10. **Liang S., Kang Y., Zeng L. et al.** How *Chlorella sorokiniana* and its high tolerance to Pb might be a potential Pb biosorbent. Polish Journal of Environmental Studies. 2017. V. 26. № 3. P. 1139–1146.
11. **Субботина Ю.М., Смирнова И.Р., Кутковский К.А.** Теоретические и методологические подходы к очистке сточных вод компонентами водной экосистемы. 104 Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2015. № 5 (127). С. 99–105.
12. **Safarikova M., Pona B.M.R., Mosiniewicz-Szablewska E. et al.** Dye adsorption on magnetically modified *Chlorella vulgaris* cells. Fresenius environmental bulletin. 2008. V. 17. № 4. P. 486–492.
13. **Смятская Ю.А., Фазуллина А.А., Политаева Н.А., Чусов А.Н., Безбородов А.А.** Очистка сточных вод от ионов железа остаточной биомассой микроводорослей *Chlorella Sorokiniana*. Экология и промышленность России. 2019. Т. 23. № 6. С. 22–27.
14. **Slugin V.V., Taranovskaya E.A., Alferov I.N., Soloviev M.A., Zakharevich A.M.** Granulated sorption materials for waste waters purification from zink ions (Zn^{2+}) Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. № 7. С. 85–90.
15. **Taranovskaya E.A., Politaeva N.A., Slugin V.V.** Impact of filler additive on chitosan-based composite material properties. Fundamental'nye issledovaniya. 2017. V. 8–1. P. 92–97.
2. **Отчет** Межведомственного научного совета по радиохимии. Rossiiskaya akademiya nauk, Federal'noe agentstvo po atomnoi energii. M., 2006. [Elektronnyi resurs] URL: http://radiochem.ru/ai/282/file/otchet_2005.pdf (data obrashcheniya 14.01.165)
3. **Samonin V.V., Amelina I.Yu., Vedernikov Yu.N., Doil'nitsyn V.A.** Sorbtsionnye svoystva khitozana i vozmozhnost' ego primeneniya dlya ochistki zhidkikh sred. Zhurnal fizicheskoi khimii. 1999. № 3. S. 880–883.
4. **Tatarinov P.V., Mochalova A.E., Belysheva I.V., Smirnova L.A., Bodrikov I.V.** Indutsirovannaya degradatsiya khitozana, sopryazhennaya s blok-sopolimerizatsiei s akrilamidom. Zhurnal prikladnoi khimii. 2010. №7. S. 1188–1192.
5. **Tatarinov P.V., Mochalova A.E., Bazhan L.I., Smirnova L.A., Bodrikov I.V.** Effektivnost' N-zameshchennykh i blok-sopolimerov khitozana pri ochistke stochnykh vod. Tez. dokl. IX Mezhdunar. konf. "Sovremennye perspektivy v issledovanii khitina i khitozana" "RosKhit 2008". M., 2008. S. 110–112.
6. **Zemskova L.A., Voit A.V., Troshkina I.D., Plevaka A.V., Maiboroda S.B., Chekmarev A.M.** Sorption of Rhenium on carbon fibrous materials modified with chitosan. Intern. Symp. on Technetium. Science and Utilisation. IST- 2005. Oarai, Japan, May 24–27, 2005. P.73–75.
7. **Sayadi M.H., Ahmadpour N., Capoorchali M.F. et al.** Removal of nitrate and phosphate from aqueous solutions by microalgae: An experimental study. Global Journal of Environmental Science and Management. 2016. V. 2. № 3. P. 357–364.
8. **Singh R., Birru R., Sibi G.** Nutrient Removal Efficiencies of *Chlorella vulgaris* from Urban Wastewater for Reduced Eutrophication. Journal of Environmental Protection. 2017. V. 8. P. 1–11.
9. **Escapa C., Coimbra R.N., Paniagua S., Garcia A.I., Otero M.** Comparison of the culture and harvesting of *Chlorella vulgaris* and *Tetrademus obliquus* for the removal of pharmaceuticals from water. Journal of Applied Phycology. 2017. V. 29. I. 3. P. 1179–1193.
10. **Liang S., Kang Y., Zeng L. et al.** How *Chlorella sorokiniana* and its high tolerance to Pb might be a potential Pb biosorbent. Polish Journal of Environmental Studies. 2017. V. 26. № 3. P. 1139–1146.
11. **Subbotina Yu.M., Smirnova I.R., Kutkovskii K.A.** Teoreticheskie i metodologicheskie podkhody k ochistke stochnykh vod komponentami vodnoi ekosistemy. 104 Vestnik Altaiskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. 2015. № 5 (127). S. 99–105.
12. **Safarikova M., Pona B.M.R., Mosiniewicz-Szablewska E. et al.** Dye adsorption on magnetically modified *Chlorella vulgaris* cells. Fresenius environmental bulletin. 2008. V. 17. № 4. R. 486–492.
13. **Smyatskaya Yu.A., Fazullina A.A., Politaeva N.A., Chusov A.N., Bezborodov A.A.** Ochistka stochnykh vod ot ionov zheleza ostatochnoi biomasso mikrovdoroslei *Chlorella Sorokiniana*. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2019. T. 23. № 6. S. 22–27.
14. **Slugin V.V., Taranovskaya E.A., Alferov I.N., Soloviev M.A., Zakharevich A.M.** Granulated sorption materials for waste waters purification from zink ions (Zn^{2+}) Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. № 7. С. 85–90.
15. **Taranovskaya E.A., Politaeva N.A., Slugin V.V.** Impact of filler additive on chitosan-based composite material properties. Fundamental'nye issledovaniya. 2017. V. 8–1. P. 92–97.

Ю.А. Смятская – канд. техн. наук, ведущий специалист, докторант, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 194021 Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая 29 • А.А. Фазуллина – аспирант, зав. лабораторией, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015 Россия, г. Казань, ул. К. Маркса 68 • Н.А. Политаева – д-р техн. наук, гл. науч. сотрудник, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 194021 Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая 29, e-mail: Politaevana1971@gmail.com • В.В. Жажков – ассистент • Ю.Е. Павлушкина – соискатель • И.В. Долбня – канд. техн. наук, инженер

Yu.A. Smyatskaya – Cand. Sci. (Eng.), Leading Specialist, Doctoral Candidate, St. Petersburg Polytechnic University of Peter the Great, 194021 Russia, St. Petersburg, Polytechnic Str. 29 • A.A. Fazullina – Post-graduate Student, Head of Laboratory, Kazan National Research Technological University, 420015 Russia, Kazan, K. Marx Str. 68 • N.A. Politaeva – Dr. Sci. (Eng.), Chief Research Scientist, Professor, St. Petersburg Polytechnic University of Peter the Great, 194021 Russia, Petersburg, Polytechnicheskaya Str. 29, e-mail: Politaevana1971@gmail.com • V.V. Zhazhkov – assistant • Yu.E. Pavlushkina – applicant • I.V. Dolbnya – Cand. Sci. (Eng.), Engineer