



Рисунок 2 – Количество сертифицированных систем менеджмента окружающей среды по ведомственной подчиненности организаций-заявителей и видам систем подтверждения в убывающем порядке по состоянию на 03.01.2020 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Системы управления окружающей средой. Требования и руководство по применению: СТБ ИСО 14001-2017. – Введен в 2017 г. – Минск: Постановлением Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь, 2017. – 30 с.
2. Создание СУОС [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://iso14000.by/library/suos> - Дата доступа: 02.12.2017.
3. Переход на СТБ ISO 14001-2017 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.iso14000.by/news/4206>.–Дата доступа: 27.11.2017.

## ИССЛЕДОВАНИЕ БЕЗОПАСНОГО ОБРАЩЕНИЯ С МИЦЕЛИАЛЬНЫМИ ОТХОДАМИ ПРОИЗВОДСТВА ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

### RESEARCH OF SAFE HANDLING WITH MYCELIAL WASTE OF PRODUCTION OF CITRIC ACID

**Т. И. Соколова, Т. В. Шпырко**  
**T. Sokolova, T. Shpyrko**

*Одесская национальная академия пищевых технологий,  
г. Одесса, Украина  
taiasokolowa041@gmail.com*

*Odessa National Academy of Food Technologies,  
Odessa, Ukraine*

В пищевой промышленности лимонная кислота играет важную роль, оставляя вопросы утилизации отходов производства открытыми. При приготовлении кислоты используется больше сырья, чем получают готовой продукции на выходе, при этом образуется большое количество отходов, негативно влияющих на окружающую среду, среди них: фильтрат цитрата кальция, гипсовый шлам и мицелий гриба *Aspergillus niger*. Отходы мицелия повышает уровни опасности, загрязняя почвы и подземные воды в местах хранения. Целью данного исследования является поиск новых возможностей для вторичного использования отходов в промышленных и сельскохозяйственных сферах. Особое внимание уделено выделению хитина и хитозана из состава гриба *Aspergillus niger* и формирования хитиновых пленок с целью получения продукта со стабильным химическим составом независимо от качества исходной биомассы гриба, для эффективного управления процессом утилизации.

In food industry, citric acid plays an important role, leaving the issues of waste disposal open. In the preparation of acid, more raw materials are used than finished products are obtained at the outlet, and a large amount of waste is produced that negatively affects the environment, among them: calcium citrate filtrate, gypsum sludge and *Aspergillus niger* fungus mycelium. Mycelium waste raises hazard levels by polluting soils and groundwater in storage areas. The aim of this study is to find new opportunities for waste recycling in industrial and agricultural sectors. Particular attention is paid to the isolation of chitin and chitosan from the composition of the *Aspergillus niger* fungus and the formation of chitin films in order to obtain a product with a stable chemical composition, regardless of the quality of the fungus initial biomass, for efficient management of the disposal process.

*Ключевые слова:* лимонная кислота, мицелий гриба *Aspergillus niger*, хитин, хитозан, хитиновые пленки, фильтрат кальция, гипсовый шлам.

*Key words:* citric acid, *Aspergillus niger* fungus mycelium, chitin, chitosan, chitinous films, calcium filtrate, gypsum sludge.  
<https://doi.org/10.46646/SAKH-2020-2-427-431>

Биотехнологическое производство лимонной кислоты важная составляющая для пищевой промышленности, но вместе с этим остро встает вопрос утилизации отходов производства. Для ее получения используют объем сырья и вспомогательных материалов в несколько раз превышающий выход готовой продукции. При производстве образуются сточные воды и опасные для окружающей среды отходы. Среди них: фильтрат цитрата кальция, гипсовый шлам и мицелий гриба *Aspergillus niger*.

Мицелиальную биомассу гриба *Aspergillus niger* используют как добавку к кормам животным. Сырой (влажностью 75%) мицелий быстро разлагается, мало хранится и используется чаще в зимний и весенний периоды года, так как его высушивание нецелесообразно. Поэтому мицелий является пагубным отходом, что повышает уровни опасности, загрязняя почвы и подземные воды в местах хранения. [1]

Полисахариды - хитин, хитозан и глюканы входят в состав гриба *Aspergillus niger* они образуют хитинсодержащие комплексы. Методы выделения этих комплексов базируются на использовании концентрированных кислот и щелочей, сопровождающиеся образованием значительного количества щелочных сточных вод. Химически чистыми их выделить по данным методикам - невозможно, поэтому вопрос переработки мицелиальных отходов производства лимонной кислоты в продукты плесневого назначения является актуальным вопросом в производстве лимонной кислоты, что позволит не только улучшить экономические показатели производства, но и обеспечить повышение уровня региональной экологической безопасности.

На сегодня, учитывая отсутствие в Украине эффективной утилизации мицелиальных отходов, предприятиям, которые производят лимонную кислоту, необходимо тратить значительные средства на обезвреживание отходов и очистки полей фильтрации, что в значительной степени влияет на рентабельность этого производства.

Работа посвящена разработке экологически безопасной технологии утилизации мицелиальных отходов биотехнологического производства лимонной кислоты с получением полезного вторичного продукта - хитозана.

Производство лимонной кислоты - большой источник образования вторичных сырьевых ресурсов и отходов. При производстве лимонной кислоты микробиологическим методом с помощью плесневых грибов образуются различные по химическому составу отходы: фильтрат цитрата кальция, гипсовый шлам и мицелий гриба *Aspergillus niger*.

При синтезе 1 т лимонной кислоты образуется примерно 14 т отходов с различным химическим составом. В расчете на 1 т лимонной кислоты получают: цитратный фильтрат - 0,8-1,2 т, натурального фильтрата - 9-12 м<sup>3</sup>, гипсового шлама - 1,3 т, мицелия гриба *Aspergillus niger* - 0,2-0,6 т, оксалата кальция - 3-9%, берлинской лазури - 0,2-0,7%. В фильтрат переходят продукты метаболизма гриба, за исключением основной массы лимонной и щавелевой кислот, которые осаждают известью в процессе нейтрализации культуральной жидкости и растворимых примесей известкового молока. На заводах лимонной кислоты фильтрат выпаривают до 55-77%-ного содержания сухих веществ. Концентрированный фильтрат - это темная и густая жидкость с кисло-соленым вкусом и запахом жженого сахара. При испарении в условиях разрежения фильтрат мало меняется. При давлении выше атмосферного, содержание аминокислот уменьшается на 40%. В зависимости от тщательности удаления лимонной кислоты в отработанном мицелии остается разное ее количество.

Использование мицелия как удобрения способствует росту растений. Фильтрат после стужения используют как добавки к кормам животных с целью увеличения протеина до 25%, который содержит все незаменимые аминокислоты.

Единственным недостатком упаренного фильтрата является содержание 4,5-6% калия, соли которого негативно влияют на желудок животных, вследствие чего применение фильтрата ограничивается. Кроме того, при увеличении дозы фильтрата в рационе животных наблюдается снижение суточного прироста их веса, снижение переваримости азота и жира, а также проявление других нежелательных явлений. Выпаренный фильтрат можно смешивать с частично подсушенным мицелием гриба *Aspergillus niger* и получать сухую комбинированную кормовую добавку или смешивать их непосредственно перед скармливанием животным. Суточная норма фильтрата составляет 0,6-1,3 кг на одно животное.

Сухой мицелий рекомендуется применять в производстве различных высококачественных строительных и дорожных материалов. При производстве кирпича и керамзита он заменяет дорогие выгорающие добавки органических веществ, увеличивает прочность кирпича на 7-10% и снижает его объемную массу.

На первом этапе биомассу гриба *Aspergillus niger* обрабатывали 2N HCl, для дальнейшей обработки, которую проводили в течение 35–45 минут, использовали смесь реагентов (детергент, щелочь низкой концентрации, этанол) при 96°C. Деацетилирование продукта проводили обработкой 20–25% щелочью в течение 1–2 часов при температуре 100–110°C. В конце процесса хитозан-глюкановые комплексы отмывались от щелочи спиртами в чetyре этапа, а затем дистиллированной водой.

Существует методика получения хитин-глюкановых комплексов, которая включает двойную обработку мицелиальной биомассы 6%, а затем 3% раствором NaOH при температуре 85–95°C в течение 2–3 часов. Далее, после тщательной промывки водой, образцы выдерживают в течении двух часов в нагретом до температуры 50–60°C 1M растворе HCl с добавлением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Изъятие липидов проводят экстракцией органическими растворителями. [1, 3].

Другой метод извлечения хитин-глюкановых комплексов (далее – ХГК) с мицелиальной биомассы гриба *Aspergillus niger* заключается в последовательной обработке биомассы серным эфиром, многоступенчатой обработкой 6% раствором NaOH и 2% раствором HCl, и промывке водой после каждого этапа к нейтральным значениям pH. Согласно данному способу выход ХГК составляет 49% от сухой биомассы, а содержание хитина в комплексах 81,6%. При дальнейшей обработке хитин-глюканов комплексов в течение одного часа 47% раствором NaOH при 140°C в токе азота, происходит деацетилирование хитина, который входит в состав комплексов, и образование хитозан-глюкановых комплексов.

Методика получения хитин-глюкановых комплексов, которая была предложена Коганом и сотрудниками, предусматривает обработку мицелиальных отходов гриба *Aspergillus niger* горячим 1M водным раствором NaOH в течение одного часа, поэтапную 5-ти кратную промывку продукта дистиллированной водой, а также промывку ацетоном в конце процесса. Полученные хитин-глюкановые комплексы содержат 2,24% азота, соответствует 30% хитина. [4]

На основе проведенного анализа литературных источников установлено, что все существующие в настоящее время методики извлечения хитин- и хитозансодержащих комплексов с мицелиальных отходов гриба *Aspergillus niger* базируются на использовании концентрированных растворов кислот и щелочей (40–60%) и большого количества растворителей. В связи с этим, актуальным вопросом является модификация известных методов извлечения ценных хитинсодержащих продуктов из мицелиальных отходов, используя недорогие и доступные химические реагенты. После окончания процесса ферментации мицелиальные отходы не могут долго храниться, поэтому возникает необходимость в разработке методов переработки отработанной биомассы за короткое время.

Природный полисахарид хитозан используют в самых разнообразных областях промышленности. Хитозан нетоксичен, биосовместимый и легко биodeградирует в окружающей среде. Этот полисахарид имеет ценные биологические свойства: гипополидемические, гемостатические, регенерирующие и ранозаживляющие. Отсюда вытекают основные направления его применения в медицине и биотехнологиях: как регулятора липидного обмена; как гемостатического и ранозаживляющего средства; как носителя лекарственных средств и БАД.

Известно, что из кислых растворов хитозана можно достаточно легко формировать пленки. В качестве сырья доказана возможность использования хитозана из отходов мицелиальных грибов, что значительно уменьшает стоимость получения хитозановых пленок. С целью разработки способа регулирования растворимости и набухания хитозановых пленок в водных средах, проведено исследование процесса термообработки их полиосновных форм. Впервые показано, что термообработка солей хитозана с карбоновыми кислотами сопровождается конкурирующими реакциями аминирования и сшивания.

Методики получения растворов хитозана и дальнейшего формирования из них пленок преимущественно осуществляют по сухому способу, хотя получение пленки по мокрому способу также возможно, но по экологическим и экономическим соображениям в настоящее время данный способ почти не используется.

Реологические характеристики раствора, которые зависят от молекулярной массы и концентрации полимера, важны технологическими параметрами процесса изготовления пленочных материалов. Исследование реологических характеристик растворов хитозана в ацетатной кислоте, а также изменение молекулярной массы полимера в ходе растворения и получения пленок, особенно при повышенной температуре, представляет большой интерес.

Хитозан, который использовался в данном исследовании полностью растворялся в разбавленных растворах муравьиной, ацетатной, пропионовой и соляной кислот, образуя прозрачные, слегка желтоватого цвета вязкие растворы.

Поскольку в лабораторных условиях обеспечения необходимой гомогенизации, деаэрации и степени фильтрации таких высоковязких концентрированных растворов представляет трудности, то для формирования пленок использовали 2% растворы хитозана, хотя в промышленных условиях могут использоваться и более вязкие растворы.

Данные о кинетике испарения растворителя при выбранном составе формовочного раствора и температурном режиме, а также изменение состава пленки в процессе ее сушки и термообработки, необходимые для разработки режима их формирования и термомодифицирования. Если формовочный раствор, постепенно высыхая и превращаясь в пленку, не попадает в область гетерогенности и не делится на фазы, то в результате пленка будет непористой, прозрачной и однородной.

В эксперименте по оценке скорости испарения растворителя в качестве исходного раствора использовали 2%-й раствор ацетатокислого хитозана, сушку которого проводили при 65°C без обдува. Толщина слоя раствора хитозана была выбрана таким образом, чтобы пленка имела толщину 40 мкм. Общее количество растворителя, который испарился, определяли весовым методом, а количество кислоты, которая испарялась, рассчитывали по данным потенциометрического титрования. В указанных условиях уже через 1,5–2 часа испаряется 70–75%

растворителя и пленка из хитозана в солевой форме высыхает настолько, что ее можно снимать с подложки и подвергать дальнейшим операциям.

Наличие обдува, повышение температуры и концентрации раствора хитозана позволяют существенно ускорить процесс затвердевания пленок. С 6%-го раствора при температуре обдувочного воздуха  $75 \pm 5^\circ\text{C}$  пленка толщиной 40 мкм может затвердеть за 7-10 минут, что является вполне приемлемым для технологического процесса.

Совокупность полученных данных позволяет сделать следующие выводы. После окончания первого часа сушки состав системы меняется мало, однако система переходит в гелеобразное состояние, и скорость испарения растворителя, в частности, воды снижается.

Скорость испарения воды существенно превышает скорость испарения ацетатной кислоты. меньшая скорость испарения ацетатной кислоты, объясняется не только меньшей ее летучестью, и тем, что хитозан является полиосновой, как и кислота, которая, как и в растворе, так и в пленках, связанная с аминогруппами хитозана, что затрудняет ее испарение. После затвердевания пленки и достижения примерно эквивалентного содержания в ней ацетатной кислоты и хитозана, дальнейший прогрев уже не приводит к испарению кислоты, в то время как содержание воды продолжает падать практически до нуля. Полное удаление кислоты и перевода пленок в форму полиосновы осуществляется обработкой щелочью с последующим промыванием дистиллированной водой и сушкой, после чего пленка подвергается термообработке. Следует отметить, что после термообработки, цвет пленок изменился до желтого, ярко-желтого и даже коричневого цвета, в зависимости от температуры прогрева. Все термообработанные пленки визуально остались пластичными и прочными. Для определения остаточной кислоты и аминокрупп использовался метод потенциометрического титрования.

Не менее важной характеристикой является молекулярная масса полимера. Оценка изменения молекулярной массы хитозана в процессе формирования и термообработки представляет интерес по ряду причин. Во-первых, изменение молекулярной массы повлияет на характеристики готовой продукции, а во-вторых, она поможет идентифицировать механизм деструкции, количество накопленных при этом конечных групп и спрогнозировать их дальнейшие преобразования. Как известно, деструкция полимеров может проходить по механизму деполимеризации, что приводит к потере массы полимера и снижению его молекулярной массы на начальных стадиях. Гораздо сильнее молекулярная масса падает, если деструкция протекает по случайному механизму или при разрыве наиболее слабых или междупептидных связей. [5]

Несмотря на то, что по литературным данным термодеструкция хитозана происходит при температуре выше, чем проводится термомодификация пленок, пожелтение их, очевидно, отчасти связано с протеканием термоокислительной деструкции полимера. Оценка глубины этого процесса представляет большой интерес, поскольку он определяет изменение строения хитозана.

Одновременность протекания термодеструкции и дальнейшего преобразования карбонильных групп, а также нерастворимость полученных продуктов и невозможность определения их молекулярной массы делает невозможным проведение оценки изменения содержания даже остаточных карбонильных групп за счет деструкции макромолекул.

Сравнивая данные, полученные двумя методами, в целом, можно сделать вывод, что на остаточное содержание кислоты в пленках влияет температура и время термообработки пленок. Совокупность данных, полученных с использованием методов потенциометрического и кондуктометрического титрования, а также вискозиметрии позволили узнать о составе хитозановых пленок, а также об изменении химического строения полимера. Химические превращения, протекающие при термообработке пленок, всегда сопровождаются изменением их структуры и физических свойств.

В работе проводили анализ воздействий биотехнологического производства лимонной кислоты и мест складирования мицелиальных отходов на компоненты окружающей среды на основе экспериментальных исследований физико-химических свойств мицелиальной биомассы гриба *Aspergillus niger*.

При оценивании влияния предприятий по производству лимонной кислоты на компоненты окружающей среды применяли стандартные методики химического анализа проб воды и почв, расчета рассеивания загрязняющих веществ в приземном слое атмосферы. Для предварительной подготовки и определения свойств исходного сырья использовали классические методы физико-химического лабораторного анализа. Экспериментальные исследования характеристик полученного вторичного сырья (хитозана) проводили методами ИК-спектроскопии, титриметрических, фотоколориметрических, потенциометрических и кондуктометрических анализов. Свойства полученных хитозановых пленок исследовали методами рентгенофазного анализа, электронной микроскопии, гравиметрии и ИК-спектроскопии по методикам, которые отвечают межгосударственным стандартам.

Результаты экспериментальных исследований обработаны методами математического анализа и вероятностно-статистическими методами.

В результате исследований, научно обоснована целесообразность переработки отходов биотехнологического производства лимонной кислоты, что позволяет повысить уровень экологической безопасности за счет сокращения выбросов вредных веществ с полей фильтрации и снижение объемов образования отходов, а также получить продукт целевого назначения - аминокполисахарид хитозан. Установлены закономерности процесса обработки мицелиальных отходов с целью получения продукта со стабильным химическим составом независимо от качества исходной биомассы гриба *Aspergillus niger*, что позволяет эффективно управлять процессом утилизации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов, В. А. Пищевые кислоты. / В.А. Смирнов. -М.: Наука, 1995. – 250 с.
2. Сорбция ионов Cr(III) хитинглюкановым комплексом, выделенным из мицелия гриба *Aspergillus niger*, культивированного в различных условиях / Нудьга Л.А., [и др.] / Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70, вып. 2. – С. 242–246.
3. Получение из мицелиальных грибов полисахаридных комплексов и определение степени их деацетилирования / Терешина В.М., [и др.] // Микробиология. – 1997. – Т. 66, №1. – С. 84–89.
4. Chitin-glucan complex of *Aspergillus niger* and its derivatives: antimutagenic and antiinfective activity / [Kogan G., Machova E., Chorvatovicova D., Sandula J.] // Proc. of the third Asia-Pacific chitin and chitosan Symposium. – V.III. – Taiwan. – 1998. – P. 372–379.
5. Химическая модификация ХГК / Гамаюрова В.С., [и др.] / Биотехнология. -1997. – №6. – С. 30–33.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СХЕМ ОБРАЩЕНИЯ С КОММУНАЛЬНЫМИ ОТХОДАМИ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ И В ФЕДЕРАТИВНОЙ РЕСПУБЛИКЕ ГЕРМАНИЯ

### COMPARATIVE ANALYSIS OF THE SCHEMES FOR THE TREATMENT OF MUNICIPAL WASTE IN THE REPUBLIC OF BELARUS AND IN THE FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

**Е. А. Улащик, И. А. Ровенская, В. М. Мисюченко**  
**E. Ulaschik, I. Rovenskaya, V. Misiuchenka**

*Белорусский государственный университет, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ,  
г. Минск, Республика Беларусь,  
ulasikekaterina@gmail.com  
rovenskayaia@rambler.ru  
vi925@mail.ru*

*Belarusian State University, ISEI BSU, Minsk, Republic of Belarus*

Объектом исследования работы являются схемы обращения с твердыми коммунальными отходами в Республике Беларусь и Федеративной Республике Германия. Была проанализирована нормативная база и политика в области управления отходами двух государств. Далее были рассмотрены все этапы поступления коммунальных отходов от потребителя на мусороперерабатывающие организации для дальнейшей переработки или же захоронения.

После подробного рассмотрения были определены основные недостатки существующей системы обращения с коммунальными отходами в Республике Беларусь. Разработаны предложения по совершенствованию системы обращения с коммунальными отходами с возможностью применения зарубежного опыта для нашей страны.

The object of the study is the scheme of solid municipal waste management in the Republic of Belarus and the Federal Republic of Germany. The regulatory framework and waste management policies of the two countries were analyzed. Further, all stages of receipt of municipal waste from the consumer to waste processing organizations for further processing or disposal were considered.

After a detailed review, the main drawbacks of the existing municipal waste management system in the Republic of Belarus were identified. Proposals have been developed to improve the system of municipal waste management with the possibility of applying foreign experience for our country.

*Ключевые слова:* твердые коммунальные отходы, схемы обращения с коммунальными отходами, использование вторичных материальных ресурсов, муниципальные отходы.

*Keywords:* municipal solid waste, municipal waste management schemes, the use of secondary material resources, municipal waste.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2020-2-431-434>

По оценкам международных экспертов в мире ежегодно собирается около 1,3 млрд. тонн коммунальных (муниципальных) отходов. Страны разрабатывают программы, законы, директивы, регулирующие основные стороны данной проблемы [1]. Эффективное обращение с отходами – одна из наиболее острых экологических задач в Республике Беларусь.