

УДК 663.52:658.567.1

## ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ПО ПОКАЗАТЕЛЮ «ХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА»

<sup>1</sup>А.Ш. Кайшев, <sup>2</sup>Н.Ш. Кайшева, <sup>2</sup>Н.А. Туховская

<sup>1</sup>Межрегиональное управление Росалкогольрегулирования по СКФО, г. Ессентуки  
<sup>2</sup>Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ГБОУ ВПО ВолгГМУ  
Минздрава России, г. Пятигорск

## ESTIMATION OF INDUSTRIAL WASTE SAFETY BY THE “CHEMICAL OXYGEN DEMAND” INDEX

<sup>1</sup>A.S. Kayshev, <sup>2</sup>N.S. Kaysheva, <sup>2</sup>N.A. Tukhovskaya

<sup>1</sup>Interregional administration Russian Alcohol Regulation in NCFD, Essentuki  
<sup>2</sup>Pyatigorsk Medical and Pharmaceutical Institute – a branch of Volgograd State Medical  
University, Pyatigorsk  
E-mail: caisheva2010@yandex.ru

Одним из показателей безопасности промышленных отходов, в том числе послеспиртовой зерновой барды, является химическое потребление кислорода (ХПК), по значению которого ( $53591 \div 64184$  мг О/дм<sup>3</sup>) барда относится к экологически небезопасным стокам. Такое высокое значение ХПК обусловлено не содержанием в барде токсинов, а концентрацией биологически активных веществ, после выделения которых показатель ХПК барды снижается на 74%, что позволяет считать барду экологически безопасной. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости рассмотрения показателя ХПК только как показателя содержания окисляемых веществ, а не критерия загрязненности отходов.

**Ключевые слова:** послеспиртовая зерновая барда, безопасность, химическое потребление кислорода.

К числу интегральных и наиболее информативных показателей антропогенного загрязнения окружающей среды промышленными стоками относятся: «биологическое потребление кислорода» (БПК) и «химическое потребление кислорода» (ХПК), оцениваемые количеством атомарного кислорода, необходимого для окисления веществ в 1 дм<sup>3</sup> отходов при темпе-

One of the indices of industrial waste safety including distillers grains is chemical oxygen demand (COD), and its value ( $53591 \div 64184$  mg O/dm<sup>3</sup>) shows that it can be considered as unsustainable waste. This high value of COD is conditioned by the absence of toxins in distillers grains, and by concentration of biologically active substances after which isolation the distillers grains index lowers by 74%. This allows considering the distillers grains as environmentally safe. The results received evidence the necessity for consideration of COD index only as an index of oxidized substances, but not the criteria of waste pollution.

**Keywords:** dried distillers grains with solubles, safety, chemical oxygen demand.

ратуре 20°C [7]. Полное биологическое окисление протекает долго (до 20 суток), поэтому на практике ограничиваются или определением пятисуточной потребности в кислороде (БПК<sub>5</sub>), составляющем для большинства стоков 70-80% полного БПК, или анализом ХПК методом дихроматометрии или перманганатометрии, что является более надежным и быстрым мето-

дом оценки содержания окисляемых веществ, в т.ч. устойчивых к биологическому окислению [7].

Типичным промышленным отходом, сбрасываемым в окружающую среду и загрязняющим ее, является послеспиртовая зерновая барда, объем производства которой (10 млн. м<sup>3</sup> в год в России) в 12-13,5 раз превышает объем производимого спирта. Именно по причине высокого значения ХПК барда относится к небезопасным экологическим стокам; очистка 1 м<sup>3</sup> сточных вод, содержащих барду, приравнивается к очистке 400 м<sup>3</sup> типичных промышленных сточных вод [1].

Чтобы разобраться в подобной ситуации, необходимо было установить состав жидкой фазы барды [2, 4]: белки (21,7-46,4%), аминокислоты (20,4-32,4%), восстанавливающие сахара (13,1-17,5%), уронины (0,8-1,4%), жирное масло (8,4-11,1%), флавоноиды (0,35-0,89%), токоферолы (3,4-7,7 мг%), аскорбиновая кислота (6,2-11,4 мг%), биогенные элементы, стероидные сапонины (0,21-0,50%). Перечисленные соединения, кроме сапонинов, не только не токсичны, но и являются биологически активными веществами (БАВ). Следует отметить отсутствие в барде потенциальных токсинов: кислородных радикалов, тяжелых и токсичных элементов, патогенной микрофлоры [3]. Это послужило основанием предположить, что причиной техногенного воздействия барды на окружающую среду является высокая окислительная способность ее компонентов, особенно выраженная в сильно разбавленной среде барды (95-97% воды) и водоемов. Все вышеизложенное определило цель работы – определить вклад БАВ в значение ХПК после-

спиртовой зерновой барды. Для реализации этой цели следовало решить задачу: оценить ХПК послеспиртовой зерновой барды до и после выделения БАВ.

Объектом исследования служила послеспиртовая барда, полученная из пшеницы обыкновенной (*Triticum aestivum Lam.*), кукурузы обыкновенной (*Zea mays L.*), ячменя обыкновенного (*Hordeum vulgare L.*), проса посевного (*Panicum miliaceum L.*) на спиртовых предприятиях «Суворовский» и «Казачий» Предгорного и Минераловодского районов Ставропольского края и соответствующая по качеству требованиям ТУ 9296-248-00008064-98 «Барда зерновая». «Маточные растворы», образовавшиеся после выделения БАВ из жидкой фазы барды [5], также явились объектом исследования.

Определение ХПК жидкой фазы послеспиртовой барды и маточных растворов проведено методом дихроматометрии (прием обратного титрования) [7]. К 10 см<sup>3</sup> барды добавляли 10 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора калия дихромата, 0,4 г сульфата серебра (I) (катализатор), 30 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. Смесь кипятили в течение 2 ч в колбе с обратным холодильником, после охлаждения смеси к ней добавляли 7-8 капель 0,1% раствора N-фенилантраниловой кислоты и титруют 0,25 М раствором соли Мора до перехода окраски из темно-зеленой в изумрудно-зеленую. Параллельно проводили контрольный опыт. При вычислении ХПК проводится пересчет массы калия дихромата на массу кислорода.

Статистически достоверные результаты ( $n = 7$ ,  $p = 0,95$ ) определения ХПК барды и маточных растворов представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Результаты анализа ХПК барды и маточных растворов**

Объекты анализа*	«Казачье»		«Суворовский»	
	V <sub>T</sub> , см <sup>3</sup>	ХПК, мг О/дм <sup>3</sup>	V <sub>T</sub> , см <sup>3</sup>	ХПК, мг О/дм <sup>3</sup>
Пшеничная барда	15,90	62418±3120	13,90	54611±2730
М.р. из пшеничной барды	3,95	15497±770	3,50	13731±680
Кукурузная барда	16,35	64184±3109	14,20	55709±2760
М.р. из кукурузной барды	4,30	16870±842	3,75	14712±730
Ячменная барда	15,20	59633±2905	13,66	53591±2640
М.р. из ячменной барды	3,70	14516±730	3,35	13143±655
Просяная барда	16,25	63791±3130	13,80	54140±2550
М.р. из просяной барды	4,50	17654±880	3,80	14980±745
Среднее по барде		62507±3111		54513±2715
Среднее по М.р.		16134±802		14124±705

Примечание: \*М.р. - маточный раствор, V<sub>T</sub>- объем титранта.

По полученным значениям ХПК барды можно составить следующий ряд: кукурузная > ячменная > просяная > пшеничная, что согласуется с содержанием суммы БАВ [2, 4]. Барда производства «Суворовский» на 13% имеет меньший показатель ХПК, чем барда, произведенная на предприятии «Казачье», что также согласуется с различиями по содержанию БАВ [2, 4].

В сравнении с исходной бардой, соответствующие маточные растворы характеризуются примерно в 3,9 раза меньшими значениями ХПК, т.е. на 74% отходы барды содержат меньше окисляемых веществ, чем барда. Отходы барды завода «Суворовский» имеют в среднем на 12,5% меньший показатель ХПК, чем предприятия «Казачье».

Предельно допустимая концентрация барды по показателю ХПК в пределах 50000-80000 мг О/дм<sup>3</sup> в зависимости от

растительного источника снижается после переработки барды в 3-5,7 раз, что соответствует аналогичным показателям типичных экологически безопасных промышленных стоков [6], т.е. при условии сброса отходов барды в окружающую среду их можно считать экологически чистыми.

Поскольку маточные растворы отличаются от исходной барды отсутствием БАВ и существенно заниженным значением ХПК, следовательно, именно содержащиеся в барде БАВ обуславливают высокие показатели ХПК и определяют барду как небезопасный в экологическом отношении отход. В связи с этим, считаем целесообразным рассмотрение показателя ХПК не как критерия загрязненности стоков, подразумевающего содержание токсичных соединений, а как показателя концентрации окисляемых веществ.

### Выводы

1. В зависимости от растительного источника и завода-производителя барды по значению ХПК (53591÷64184 мг О/дм<sup>3</sup>) барда относится к небезопасным экологическим отходам.
2. Выделение суммы БАВ из барды способствует снижению ее ХПК на 74%, что определяет барду как экологически безопасный промышленный отход.
3. Показатель ХПК целесообразно рассматривать как показатель концентрации окисляемых веществ, а не критерий загрязненности стоков.

### Библиографический список

1. Винаров, А.Ю. Промышленная биотехнология переработки отходов спиртовых заводов / А.Ю. Винаров, Ю.В. Ковальский, А.И. Заикина // Экология окружающей среды стран СНГ. – 2004. - № 2. – С. 84-86.

2. Кайшев, А.Ш. Научные основы фармацевтического использования сырьевых ресурсов спиртового производства / А.Ш. Кайшев, Н.Ш. Кайшева. - Волгоград: ВолгГМУ, 2013. – 156 с.
3. Кайшев, А.Ш. Определение токсичности послеспиртовой барды для ее оценки в качестве фармацевтического сырья / А.Ш. Кайшев, Ю.К. Василенко // Токсикологический вестник. – 2010. - № 6. – С. 52-59.
4. Кайшева, Н.Ш. Послеспиртовая зерновая барда. Фармакохимические и экологические аспекты переработки / Н.Ш. Кайшева, Ш.С. Кайшев, А.Ш. Кайшев. - Saarbrücken: AV Akademikerverlag GmbH & Co. KG Alle Rechte vorbehalten: Palmarium Academic Publishing, 2012. – 205 с.
5. Кайшева Н.Ш., Кайшев А.Ш. Способ комплексного получения биологически активных веществ из спиртовых отходов. // Патент РФ 2402242, МПК А23L 1/30. 2010. Бюл. № 30. 9 с.
6. Новиков, В.Б. Барда в законе / В.Б. Новиков, С.В. Зверев // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2007. - № 2. – С. 31-34.
7. Ушнурцева, О.А. Комплексная технология очистки сточных вод предприятий спиртовой промышленности / О.А. Ушнурцева, А.Г. Ковязина, С.А. Конышев // Ликероводочное производство и виноделие. – 2003. – № 6 (42). – С. 13-14.

\* \* \*

*Кайшев Александр Шаликович – кандидат фармацевтических наук Межрегионального управления Росалкогольрегулирования по СКФО. Область научных интересов: химические и экологические свойства вторичных сырьевых ресурсов спиртового производства. E-mail: kaishev2010@yandex.ru.*

*Кайшева Нелли Шаликовна – доктор фармацевтических наук, профессор кафедры аналитической химии Пятигорского медико-фармацевтического института – филиала ГБОУ ВПО ВолгГМУ Минздрава России. Область научных интересов: химия высокомолекулярных природных соединений. E-mail: caisheva2010@yandex.ru.*

*Туховская Нина Александровна – кандидат химических наук кафедры аналитической химии Пятигорского медико-фармацевтического института – филиала ГБОУ ВПО ВолгГМУ Минздрава России. Область научных интересов: химический и фармацевтический анализ природных соединений.*