

УДК 663.52 : 658.567.1

ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПОСЛЕСПИРТОВОЙ ЗЕРНОВОЙ БАРДЫ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

© 2017 Н.Ш. Кайшева, А.Ш. Кайшев, В.А. Микелов, А.Б. Саморядова

Пятигорский медико-фармацевтический институт –
филиал Волгоградского государственного медицинского университета

Статья поступила в редакцию 20.12.2017

Установлены показатели химической и микробиологической безопасности (соответственно химическое потребление кислорода (ХПК) и микробиологическая чистота) жидкой фазы пшеничной, кукурузной, ячменной, просяной барды промышленного производства до и после выделения биологически активных соединений (БАС). Показано, что мембранная фильтрация жидкой фазы и ее обработка трехкратным избытком спирта этилового 95%, лежащая в основе выделения БАС, способствует значительному снижению (в 3,9 раз) значения показателя ХПК (от 53500-56000 мг кислорода/дм³ до 13000-15000 мг кислорода/дм³) и микробиологических показателей: количества аэробных бактерий (в 2,3 раза), грибов (более чем в 6 раз), энтеробактерий (в 1,8 раз). По указанным показателям переработанная жидкая фаза пшеничной, кукурузной, ячменной, просяной барды сопоставима с аналогичными показателями экологически безопасных промышленных стоков, что допускает их сброс в окружающую среду и исключает техногенное воздействие. Кроме того, жидкая фаза всех изученных видов барды может служить фармацевтическим сырьем для выделения БАС.
Ключевые слова: химическое потребление кислорода, микробиологическая безопасность, барда, биологически активные соединения

Производство спирта этилового распространенным способом гидроферментативной обработки зерна с применением препаратов α -амилазы и глюкоамилазы сопровождается образованием послеспиртовой барды, объем которой составляет 12-13 м³ в пересчете на каждый м³ спирта или каждую тонну зерна [1]. Преимущественно переработке подлежит твердая фаза (для получения премиксов), составляющая не более 5% барды [2]. При этом жидкую фазу барды, составляющую около 90% барды, из-за низкого содержания сухих веществ (до 8%), малого срока хранения, сезонности потребления в животноводстве, транспортировать и утилизировать экономически не выгодно, в связи с чем спиртовые предприятия предпочитают сбрасывать ее в водоемы и на поля [1]. Очистка 1 м³ сточных вод, содержащих барду, приравнивается к очистке 400 м³ типичных промышленных стоков [3]. Значительный объем выбрасываемой барды, ее способность к быстрой порче (более 2 суток хранения), быстрое микробиологическое

обсеменение посторонней, в т.ч. патогенной, микрофлорой [1] способствуют техногенному воздействию барды. Все вышеизложенное обосновывает важность и необходимость изыскания способов обеспечения безопасности барды для окружающей среды.

Установленный предварительными исследованиями качественный и количественный состав природных соединений барды, варьируемый от вида злаковых культур, особенностей технологии переработки, методик анализа, позволил нам сделать заключение о принадлежности идентифицированных соединений к биологически активным соединениям (БАС) [4]. Доказано, что жидкая фаза барды содержит: белки и аминокислоты (20,4-46,4%), в том числе незаменимые, восстанавливающие сахара (13,1-17,5%), оптически активные углеводы (3,9-5,5%), полиурониды (0,8-1,4%), флавоноиды (0,4-0,9%), биогенные элементы (P, K, Mg, Ca, Na, Fe, Zn, Mn), аскорбиновую кислоту (6,2-11,4 мг %) [4]. Практически все перечисленные группы БАС отличаются нестабильностью, особенно в сильно разбавленной водной среде в присутствии кислорода воздуха, подвергаясь процессам гниения, окисления, брожения и др. Оценить влияние потенциально нестабильных соединений на безопасность барды можно путем изолирования этих соединений из барды.

Из различных показателей антропогенного загрязнения окружающей среды промышленными отходами наиболее важными, на наш взгляд, являются: химическое потребление кислорода

Кайшева Нелли Шаликовна, доктор фармацевтических наук, профессор кафедры фармацевтической и токсикологической химии. E-mail: caisheva2010@yandex.ru

Кайшев Александр Шаликович, кандидат фармацевтических наук, специалист-эксперт. E-mail: kaishev2010@yandex.ru

Микелов Владимир Александрович, аспирант кафедры фармацевтической и токсикологической химии. E-mail: vladimir.mikelov@mail.ru

Саморядова Анна Борисовна, кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры фармацевтической и токсикологической химии. E-mail: pharmachemistry@mail.ru

(ХПК) и микробная обсемененность. Показатель ХПК отходов, или суммарное содержание в них окисляемых веществ, является интегральным и наиболее информативным показателем, представляющим собой количество химически связанного кислорода, израсходованного на окисление; выражается количеством мг атомарного кислорода, необходимого для окисления дихроматом калия 1 дм³ отходов [3]. Микробиологическая обсемененность отходов оценивалась по общим числовым показателям аэробных бактерий, грибов и энтеробактерий, а также по содержанию индивидуальных патогенных микроорганизмов (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella*) [5].

Цель работы: оценка химической и микробиологической безопасности барды в виде соответствующих показателей ХПК и микробиологической обсемененности до и после изолирования из барды лабильных БАС.

Объекты и методики исследования. Объектами исследования явилась жидкая фаза пшеничной, кукурузной, ячменной и просяной барды, полученной способом гидроферментативной обработки зерна на спиртовом предприятии «Суворовский» Предгорного района Ставропольского края, и маточные растворы (фильтраты), образованные в результате осаждения известным способом [6] суммарных фракций БАС.

Методики исследования. Определение ХПК основано на способности восстанавливающих веществ к окислению дихроматом калия в сернокислой среде при участии катализатора с последующим определением избытка титрованного раствора солью Мора в присутствии N-фенилантраниловой кислоты [3]. 10 см³ жидкой фазы барды или маточного раствора барды разбавляют водой до 50 см³ (раствор I), далее 10 см³ раствора I разбавляют водой до 50 см³ (раствор II). Затем в колбу вносят 1 см³ раствора II, 10 см³ 16,626 ммоль/дм³ раствора дихромата калия, 1,283 ммоль сульфата серебра (I), 30 см³ концен-

трированной серной кислоты. После кипячения в течение 2 час и последующего охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры к смеси добавляют 7 капель 4,690 ммоль/дм³ раствора N-фенилантраниловой кислоты и титруют 0,05 моль/дм³ раствором соли Мора до появления изумрудно-зеленой окраски. Параллельно проводят титрование контрольной пробы (без исследуемого объекта).

ХПК (X, мг О/дм³) рассчитывают по формуле [3]: $X = [(V_1 - V_2) C \cdot 8 \cdot 1000 \cdot V_4 \cdot V_6] / [V_3 \cdot V_5]$, где V_1 и V_2 - объемы титранта в контрольном и основном опытах соответственно, см³; C - молярная концентрация титранта, моль/дм³; V_3 - объем анализируемой пробы, см³; V_4 и V_6 - объемы растворов I и II, см³; V_5 - объем аликвотной части раствора I, см³; 8 - масса кислорода (мг), соответствующего 1 см³ дихромата калия.

Испытание микробиологической обсемененности жидкой фазы барды или маточного раствора барды проведено в соответствии с общей фармакопейной статьей «Микробиологическая чистота» Государственной фармакопеи (ГФ) Российской Федерации для нестерильных лекарственных субстанций [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Статистически достоверные результаты (n = 7, p = 0,95) определения ХПК жидкой фазы различных видов барды и соответствующих маточных растворов представлены в табл. 1.

Полученные данные свидетельствуют о том, что жидкая фаза исходной барды, независимо от растительного источника производства, характеризуется значением ХПК примерно одинакового уровня. По-видимому, это связано с однотипным качественным и количественным составом БАС различных видов барды. Однако некоторые колебания значений ХПК в области 4,5% можно отметить: максимальное значение для кукурузной барды и минимальное значение для ячменной барды. Несмотря на то,

Таблица 1. Результаты анализа ХПК жидкой фазы барды и маточных растворов

Объекты анализа	V_1 , см ³	V_2 , см ³	ХПК, мг О/дм ³
Пшеничная барда	13,60±0,65	8,10±0,40	55000±2690
Маточный раствор из пшеничной барды	13,60±0,65	12,25±0,58	13500±661
Кукурузная барда	13,60±0,65	8,00±0,40	56000±2688
Маточный раствор из кукурузной барды	13,60±0,65	12,15±0,50	14500±710
Ячменная барда	13,60±0,65	8,25±0,40	53500±2621
Маточный раствор из ячменной барды	13,60±0,65	12,30±0,60	13000±635
Просяная барда	13,60±0,65	8,20±0,38	54000±2620
Маточный раствор из просяной барды	13,60±0,65	12,10±0,50	15000±720
Средние значения по барде			54625±2676
Средние значения по маточным растворам			14000±685

что приведенные показатели ХПК находятся в пределах допустимых норм для барды (50000-80000 мг О/дм³ [7]), эти значения существенно превосходят аналогичный показатель, характерный для промышленных стоков [8]. В сравнении с жидкой фазой исходной барды, соответствующие маточные растворы, полученные после выделения БАС, характеризуются более низким значением ХПК (в 3,9 раза), т.е. отходы барды содержат на 74% меньше восстановителей. Средний показатель ХПК маточных растворов барды сопоставим с аналогичным показателем типичных экологически безопасных промышленных стоков [8], что позволяет осуществить их сброс в окружающую среду. Очевидно, что наличие в жидкой фазе барды легко окисляемых БАС является причиной ее быстрой порчи и экологического загрязнения бардой полей и водоемов.

Результаты изучения микробиологической обсемененности жидкой фазы и маточных растворов барды, оцененные по нормам ГФ РФ для нестерильных лекарственных субстанций, приведены в табл. 2.

Микробиологический контроль жидкой фазы барды позволил получить удовлетворительные результаты: по всем показателям, предъявляемым ГФ РФ к нестерильным лекарственным субстанциям, кроме «общего числа

грибов», барда удовлетворяет требованиям. По показателю «общее число грибов» все виды барды существенно превышают норму даже при значительном разведении. Причина появления грибов вполне объяснима: для интенсификации спиртового брожения в технологическом производстве спирта предусматривается использование различных рас спиртовых дрожжей, которые не только не являются патогенными, но и вырабатывают большое количество протеина, витаминов [4]. В этой связи, жидкая фаза изученных видов барды вполне могла бы служить фармацевтическим сырьем для выделения БАС. Извлечение БАС, основанное на использовании мембранной фильтрации жидкой фазы барды и ее обработке трехкратным избытком спирта этилового 95% [6], способствовало значительному снижению всех микробиологических показателей маточных растворов: количества аэробных бактерий (в 2,3 раза), грибов (более, чем в 6 раз), энтеробактерий (в 1,8 раз). Ни в жидкой фазе барды, ни в маточных растворах барды не обнаружены патогенные микроорганизмы *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella*. Таким образом, по показателю «микробиологическая чистота» отходы, полученные после переработки барды, являются безопасными для окружающей среды.

Таблица 2. Результаты испытания микробиологической обсемененности жидкой фазы и маточных растворов барды

Объекты исследования	Количество аэробных бактерий	Количество грибов	Количество энтеробактерий	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Salmonella</i>
Норма [5]	Не более			Отсутствие			
	10 ⁴	10 ²	10 ²				
Пшеничная барда	100	>>300	50	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Маточный раствор из пшеничной барды	40	50	30	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Кукурузная барда	100	>>300	50	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Маточный раствор из кукурузной барды	20	50	10	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Ячменная барда	100	>>300	50	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Маточный раствор из ячменной барды	50	50	30	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Просяная барда	50	>>300	30	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Маточный раствор из просяной барды	40	50	30	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.

ВЫВОДЫ

1. Жидкая фаза пшеничной, кукурузной, ячменной, просяной барды, характеризующаяся значением показателя ХПК в пределах 53500-56000 мг О/дм³, существенно превышающим ХПК типичных промышленных стоков, представляет экологическую угрозу для окружающей среды, особенно для водоемов, с точки зрения высокой концентрации окисляемых веществ.

2. Жидкая фаза пшеничной, кукурузной, ячменной, просяной барды удовлетворяет требованиям ГФ РФ практически по всем микробиологическим показателям: количеству аэробных бактерий, энтеробактерий, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella*. По показателю «общее число грибов», даже после значительного разведения, ни один вид барды не выдержал испытания. Высокая концентрация грибов в барде обусловлена применением непатогенных специфических ферментных препаратов в спиртовых технологиях.

3. Мембранная фильтрация жидкой фазы пшеничной, кукурузной, ячменной, просяной барды и ее обработка трехкратным избытком спирта этилового 95% для выделения БАС способствовала снижению ХПК маточных растворов барды в 3,9 раза, приблизив эти растворы по значению ХПК (13000-15000 мг О/дм³) к экологически безопасным промышленным стокам. Выделение БАС из жидкой фазы пшеничной, кукурузной, ячменной, просяной барды также привело к значительному снижению всех микробиологических показателей маточных раство-

ров: количества аэробных бактерий, грибов, энтеробактерий.

4. Результатом выделения БАС из жидкой фазы барды явилась химическая и микробиологическая безопасность отходов барды, допускающая их сброс в окружающую среду и исключаящая их техногенное воздействие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барда (отход производства этилового спирта) - Википедия. URL: <http://www.ru.wikipedia.org> (дата обращения 21.12.2017).
2. Барда спиртовая. URL: <http://www.sp-co.ru> (дата обращения 21.12.2017).
3. Ушнурцева О.А., Ковязина А.Г., Коньшев С.А. Комплексная технология очистки сточных вод предприятий спиртовой промышленности // Ликероводочное производство и виноделие. 2003. № 6 (42). С. 13-14.
4. Кайшев А.Ш., Кайшева Н.Ш. Научные основы фармацевтического использования сырьевых ресурсов спиртового производства. Волгоград: Изд-во ВолгГМУ, 2013. 156 с.
5. Государственная фармакопея Российской Федерации. 13-е изд. М., 2015. Т. 1-3. 1470 с., 1004 с., 1294 с.
6. Кайшева Н.Ш., Кайшев А.Ш. Способ комплексного получения биологически активных веществ из спиртовых отходов: Пат. 2402242 (РФ). 2010.
7. Инструкция по теххимическому и микробиологическому контролю спиртового производства. М., 1986. С. 123-129.
8. Новиков В.Б., Зверев С.В. Барда в законе // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2007. № 2. С. 31-34.

ENSURING THE SAFETY OF THE AFTER-SURGE GRAIN BARD FOR THE ENVIRONMENT

© 2017 N.Sh. Kaisheva, A.Sh. Kaishev, V.A. Mikelov, A.B. Samoryadova

Pyatigorsk Medical and Pharmaceutical Institute – Branch of Volgograd State Medical University

The indicators of chemical and microbiological safety (chemical oxygen demand (COD) and microbiological purity, respectively) of the liquid phase of wheat, corn, barley, and industrial bard are established before and after the isolation of biologically active compounds (BAC). It is shown that the membrane filtration of the liquid phase and its treatment with a three-fold excess of 95% ethyl alcohol, which is the basis of the BAC release, contributes to a significant reduction (3.9 times) of the COD value (from 53500-56000 mg oxygen / dm³ to 13000-15000 mg oxygen / dm³) and microbiological purity indicators: the total number of aerobic bacteria (2.3 times), the total number of fungi (more than 6 times), the total number of enterobacteria (1.8 times). According to these indicators, the processed liquid phase of wheat, corn, barley, millet bard is comparable to similar indicators of environmentally safe industrial effluent, which allows for their discharge into the environment and excludes man-made impact. In addition, the liquid phase of all the studied species of bard can serve as a pharmaceutical raw material for the isolation of BAC.

Keywords: chemical oxygen consumption, microbiological safety, bard, biologically active compounds

Nelly Kaisheva, Doctor of Pharmaceutical Sciences, Professor of the Department of Pharmaceutical and Toxicological Chemistry. E-mail: caisheva2010@yandex.ru
Alexander Kaishev, Candidate of Pharmaceutical Sciences, Expert. E-mail: kai-shev2010@yandex.ru
Vladimir Mikelov, Post-Graduate Student of the Department

of Pharmaceutical and Toxicological Chemistry. E-mail: vladimir.mikelov@mail.ru
Anna Samoryadova, Candidate of Pharmaceutical Sciences, Associate Professor of the Department of Pharmaceutical and Toxicological Chemistry. E-mail: pharmachemistry@mail.ru