

Для установления значения энергии, поглощенной материалом за время воздействия плазмы, E_{eff} , критического для изменения свойств наночастиц, были проведены дополнительные эксперименты. Нанесенные на кварцевые подложки наночастицы были обработаны в плазме диэлектрического барьерного разряда в диапазоне более низких значениях $E_{\text{eff}} < 1000$ Дж.

Как видно из рисунка 3, после начала облучения наблюдается уменьшение интенсивности плазмонных полос. Сначала исчезает длинноволновая полоса, характерная для агрегатов наночастиц. Наиболее вероятно, что в результате фотоэлектронной эмиссии или в результате поглощения электронов наночастицы серебра приобретают положительный или отрицательный заряд. В результате электростатического отталкивания наночастиц происходит их дезагрегация. В результате дальнейшего облучения наночастиц серебра электронами исчезает полоса локализованных плазмонов вблизи 414 нм. Данный результат свидетельствует о разрушении плазмонных наночастиц серебра. Это происходит при значении $E_{\text{eff}}=810$ Дж.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что обработка плазмонных наночастиц серебра в плазме диэлектрического барьерного разряда при значении поглощенной за время обработки энергии порядка 810 Дж приводит к разрушению наночастиц и их агломератов, что, по-видимому, сопровождается образованием кластеров серебра.

Работа выполнена в рамках задания 2.2.02 (НИИР 1 «Разработка основ комбинированного воздействия плазмы, электромагнитных полей и бихроматического лазерного излучения на материалы и биологические объекты для использования в новых технологиях» и НИИР 8 «Создание научных основ плазмоактивированного взаимодействия наночастиц с поверхностью функциональных материалов с целью разработки новых методов направленного синтеза и модификации наноструктурированных каталитических материалов») ГПНИ «Конвергенция-2025» на 2021–2025 годы, подпрограмма «Микромир плазма и Вселенная».

ЛИТЕРАТУРА

1. Kansal, S.K. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts / S. K. Kansal, M. Singh, D. Sud // Journal of hazardous materials. – 2007. – Vol. 141. – iss. 3. – P. 581–590.
2. Sarkar, S. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR) / S. Sarkar, S. Chakraborty and C. Bhattacharjee // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2015. – V. 121. – P. 263-270.
3. Effect of impregnation by silver nanoparticles on the efficiency of plasma-treated ZnO-based catalysts / N.A. Savastenko [et al.] // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2020. – V. 24, № 1. – P. 21-45.
4. Effect of DBD-plasma treatment on activity of ZnO-based photocatalysts impregnated with silver nanoparticles / N. A. Savastenko [et al.] // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2022. – in press.
5. Sidorov, A.I. Effect of Electron Irradiation on the Size and Concentration of Silver Nanoparticles on the Surface of Silicate Glass / A. I. Sidorov, M. A. Prosnikov, and I. K. Boricheva // Technical Physics. – 2015. – V. 60, № 12. P. 1872–1876.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ БИОЛОГИЧЕСКОЙ САНАЦИИ ПРИ УГЛЕВОДОРОДНОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОЧВЫ EVALUATION OF THE EFFECTIVENESS OF BIOLOGICAL SANITATION METHODS IN CASE OF HYDROCARBON CONTAMINATION OF THE SOIL

А. Д. Селезнёва^{1,2}, К. М. Мукина^{1,2}

A. D. Seliazniova^{1,2}, K. M. Mukina^{1,2}

¹Белорусский государственный университет, БГУ, г. Минск, Республика Беларусь

²Учреждение образования «Международный государственный экологический институт имени А. Д. Сахарова» Белорусского государственного университета, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ, г. Минск, Республика Беларусь
kem@iseu.by

¹Belarusian State University, BSU, Minsk, Republic of Belarus

²International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, ISEI BSU, Minsk, Republic of Belarus

В статье проводится оценка эффективности методов биологической санации при углеводородном загрязнении почвы, как с применением биопрепаратов, так и с активацией естественной микрофлоры с помощью внесения минеральных удобрений.

The article evaluates the effectiveness of biological sanitation methods in case of hydrocarbon contamination of the soil, both with the use of biological products and with the activation of natural microbiota by applying mineral fertilizers.

Ключевые слова: загрязнение почв нефтепродуктами, углеводород, фитотоксичность, рекультивация почв, биоаугментация, углеводородное загрязнение, биостимуляция, обработка почв.

Keywords: soil pollution with petroleum products, hydrocarbon, phytotoxicity, soil reclamation, bioaugmentation, hydrocarbon pollution, biostimulation, soil treatment.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2022-2-208-211>

Серьезной экологической проблемой выступает загрязнение природных экосистем нефтепродуктами и их отходами. Почва в первую очередь страдает от загрязнения нефтью и нефтепродуктами, что приводит к угнетению или полному ингибированию роста и развития большинства растений, почвы становятся фитотоксичными. В Беларуси в настоящее время основным объектом исследования углеводородного загрязнения являются почвы в районах промышленных предприятий, как правило, не используемые в сельском хозяйстве и не являющиеся областями массового проживания населения. В связи с концентрацией промышленных объектов в пригородных зонах почвы этих районов испытывают комплексное техногенное воздействие, связанное с разнообразием источников и путей поступления поллютантов. Наиболее уязвимыми звеньями являются микробный состав почвы и растения. При этом загрязнение почв и сопредельных сред в этих районах создает опасность для населения и поэтому является актуальным для исследования.

В связи с этим целью работы является оценка эффективности методов биологической санации при углеводородном загрязнении почвы с применением биопрепаратов и с активацией естественной микробиоты.

Объектом исследования являлся аварийный разлив нефтепродукта (мазут) с высокой концентрацией нефтепродукта в почве (до 60 %) – на территории не функционирующего мазутного хозяйства - комплекс устройств, обеспечивающих приемку, хранение и подачу необходимого количества мазута в котельную и подготовку его для сжигания в топках котлов. Состоит из сооружений, включающих приемосливные устройства, мазутохранилища, мазутонасосную станцию, установки для ввода жидких присадок, мазутопроводы в пределах тепловой. Располагается на участке, принадлежащем предприятию «Племрепродуктор птицефабрики ОАО «Смолевичи Бройлер»» (п. Хотеново, Смолевичский район, Минской области). Данный объект является достаточно типичным для Республики Беларусь.

На участке, подлежащем очистке, локализованы 4 вертикальных металлических мазутохранилищных резервуара (каждый объемом 200 м³). На открытый грунт площадью 840 м² произошёл разлив мазута из резервуаров. Общий объём загрязненного грунта составляет около 1500 м³, а глубина загрязнения варьирует в пределах 0,5–1 м.

Было выбрано 4 экспериментальных участка площадью 1×0,5 м, степень загрязнения которых до обработки составляла примерно 55,85–60,53 %. Биоаугментация на загрязненном участке проводилась с использованием биопрепаратов на основе бактерий – деструкторов нефтепродуктов:

1. Микробная составляющая биосорбционного препарата для очистки и рекультивации почвы от нефти и продуктов ее переработки «Родобел-ТН» (ГНУ «Институт микробиологии НАН Беларуси», Минск).

Основа препарата - консорциум высокоактивных микроорганизмов-деструкторов углеводов нефти; форма – жидкая; титр – не менее 1,0×10⁹ КОЕ/мл.

2. Экспериментальный бактериальный препарат НИЛ биотехнологии кафедры микробиологии БГУ

Препарат изготовлен на основе 4 штаммов бактерий – деструкторов нефтепродуктов из коллекции биологического факультета БГУ. Штаммы являются непатогенными, нетоксичными, нефитопатогенными, депонированы в Белорусской коллекции непатогенных микроорганизмов, которая функционирует на базе Государственного научного учреждения «Институт микробиологии Национальной академии наук Беларуси».

Для культивирования бактерий была использована модифицированная среда Мюнца (г/л: Na₂HPO₄×12H₂O – 0,6; KH₂PO₄ – 0,14; MgSO₄×7H₂O – 0,1; NaNO₃ – 1,3; NaCl – 1,0; FeSO₄×6H₂O – 0,01; pH 6,8-7,0) с мелассой (2 %) в качестве источника углерода. Среду стерилизовали кипячением в течение 30 мин. Бактерии культивировали раздельно в колбах с аэрацией (140 об/мин) при 28 °С, а затем смешивали в соотношении 1:1:1:1.

Обработка участков проходила с применением жидкой формы препаратов в объеме 10 л. Перед внесением в загрязненную почву вносили опилки и соли: Аммофос (Гродно-Азот) – источник азота и фосфора; Калия Хлорид (Солигорск-Калий) – источник калия; Карбамид (Гродно-Азот) – источник азота.

Таблица 1 – Схема внесения биопрепарата на экспериментальных участках

Компонент	Внесение компонентов на участки			
	Участок №1	Участок №2	Участок №3	Участок №4
Микробная составляющая «Родобел-ТН»	+	+	н/в	+
Опилки	+ (с конским навозом)	+	+	+
Соли	+	+	+	н/в

Примечание: + – компонент вносился; н/в – компонент не вносился.

Этапы обработки участков:

Площадь обработки 1 м², вес грунта с нефтепродуктом – 0,5 тонн.

Участок перекапывается, обрабатывается смесью солей и опилок, в связи с чем в первой фазе обработки происходит разбавление загрязнённого грунта, внесение опилок позволяет снизить концентрацию нефтепродукта до уровня приемлемого, для проведения биоремедиации, производится полив.

Внесение химической солевой подкормки из расчёта на одну тонну:

Участок №1, 2, 3.

1. Аммофос – 17 кг
2. Калия Хлорид -20 кг
3. Карбамид- 16 кг
4. Бактериальный препарат «Родобел-ТН» – 20 литров (две обработки).
5. Опилки с конским навозом

Участок №4.

1. Бактериальный препарат «Родобел-ТН» – 20 л. (две обработки).
2. Чистые опилки

Концентрация загрязнения определялась весовым и флуориметрическим методом.

Весовой метод. Определение нефтепродуктов проводилось в соответствии с ГОСТ 17.4.2.03-86. «Методы инструментального анализа» Приложение 3 «Методы определения нефти и нефтепродуктов». Навеска загрязнённой почвы обрабатывается растворителем (толуолом), который эффективно растворяет мазуты, битумы и гудроны, до полного извлечения нефтепродуктов. После этого образец повторно взвешивается. Содержание нефтепродуктов рассчитывается по формуле (1):

$$C = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100 \%, \quad (1)$$

где C – концентрация нефтепродукта в пробе (масс. %),

m₁ – исходная масса загрязнённой почвы (г),

m₂ – масса почвы после экстракции нефтепродуктов (г).

Флуориметрический метод. Образцы загрязнённой почвы доставлялись в филиал «Центральная лаборатория» РУП «НПЦ по геологии» Минприроды РБ, где производилось определение содержания нефтепродуктов в соответствии с инструкцией «Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02»» на основании ПНД Ф 16.1:2.21-98.

Концентрацию нефтепродуктов из мг/кг переводили в % по формуле (2):

$$C = c_1 / 10\,000, \quad (2)$$

где C – концентрация нефтепродукта в пробе (масс. %),

c₁ – концентрация нефтепродукта в мг/кг,

10 000 – коэффициент для перевода мг/кг в масс. %.

Отбор проб для определения концентрации нефтепродуктов осуществлялся трижды в процессе обработки: в день первичной обработки (12.07.2021), через 14 дней после первичной обработки (26.07.2021), через 7 дней после повторной обработки (09.08.2021).

Также был проведен тест на фитотоксичность. Метод основан на реакции тест-культуры на наличие загрязняющих веществ в почве, что позволяет выявить токсичное (ингибирующее) действие тех или иных веществ или наоборот стимулирующее влияние, активизирующее развитие тест-культур [27].

Под влиянием большого числа химически активных компонентов у растений могут нарушаться обменные процессы, которые неизбежно приводят к искривлению стеблей и неравномерному разрастанию тканей. Кроме того, в плодах могут накапливаться токсичные вещества.

В данном исследовании семена растений-сидератов замачивались в водопроводной воде при комнатной температуре в течение суток. Высев производился в день повторной обработки 02.08.2021. Результат учитывали через 7 дней (09.08.2021).

Для иммобилизации бактерий-деструкторов, а также улучшения аэрации почвы использовали опилки соевые. Для проведения теста на фитотоксичность почвы использовали 4 сорта растений-сидератов: люпин узколистный (*Lupinus angustifolius*); редька масличная (*Raphanus sativus* L.); горчица (*Sinapis* sp.); фацелия пижмолистная (*Phacelia tanacetifolia*).

Таблица 2 – Динамика убыли нефтепродуктов в почве

Время отбора образцов для анализа	Содержание нефтепродуктов (масс. %) в почве на участках			
	Участок №1	Участок №2	Участок №3	Участок №4
До обработки	55,85–60,53			
В день первичной обработки (12.07.2021)	25,20	25,20	26,50	25,80
Через 14 дней после первичной обработки (26.07.2021)	13,70	13,10	17,60	14,30
Через 7 дней после повторной обработки (09.08.2021)	9,32	8,49	14,15	11,95

Как видно из таблицы 2, внесение опилок позволяет снизить концентрацию нефтепродукта до уровня приемлемого при проведении биоремедиации (24,20-25,5 %). Через 14 суток после первичной обработки концентрация нефтепродукта снижается до 13,10-17,60 %. К этому времени можно заметить некоторую разницу в скорости процессов деградации нефтепродуктов на разных участках:

- на участке 1 она составляет 0,82 % в сутки;
- на участке 2 – 0,86 % в сутки;
- на участке 3 – 0,64 % в сутки;
- на участке 4 – 0,82 % в сутки.

Относительная эффективность деградации нефтепродуктов за 28 дней составила от 46,60 % на участке №3 (без внесения биопрепарата) до 66,31 % на участке №2 (с внесением биопрепарата и минеральных удобрений). Как внесение дополнительных органических источников (участок №1), так и отсутствие минеральных удобрений (участок №4) приводили к снижению эффективности процесса деградации нефти (63,02 % и 53,68 %, соответственно).

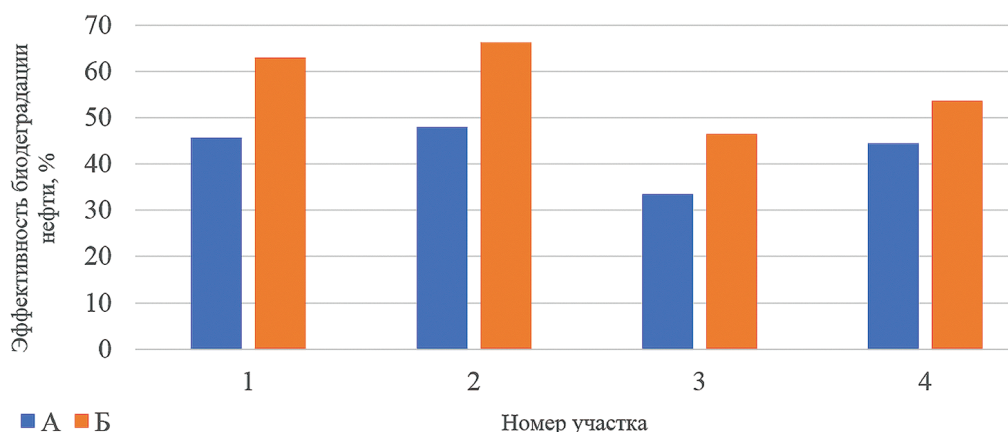


Рисунок 1 – Эффективность биодegradации нефти в почве (в % от начального загрязнения):
А – за 14 суток; Б – за 28 суток

1. эффективность процесса биодegradации нефтепродуктов на экспериментальных участках путем количественного определения концентрации нефтепродуктов и теста на фитотоксичность дала следующие результаты: наиболее эффективной конфигурацией вносимых элементов является участок 2 (с внесением биопрепарата и минеральных удобрений) показатель относительной эффективности деградации нефтепродуктов за 28 дней составил 66,31 %. Исследование почвы на фитотоксичность показало, что на участках №1, №2 и №4, где вносился биопрепарат, растения успешно возшли, а на участке №3 – нет.

Можно сделать вывод, что внесение минеральных удобрений приводит к более эффективному протеканию процесса биодegradации нефти при обработке почвы микробной составляющей биопрепарата «Родобел-ТН». Внесение сосновых опилок также обеспечивает снижение концентрации (за счет разбавления) нефтепродукта до значений, пригодных для биоремедиации (24,20-25,5 %). Для эффективного протекания процесса биодegradации необходимо обеспечить аэрацию и субстрат для иммобилизации для бактерий-деструкторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернявская, М. И., Маковицкая, М. А., Смолич, И. И., Титок, М. А., Юрин, В. М. Оценка эффективности функционирования природных микроорганизмов-деструкторов нефти. М.: изд-во БГУ, 2013.
2. Титок, М. А. и др. Изучение генетического разнообразия и оценка биодegradативного потенциала бактерий-деструкторов полициклических ароматических углеводородов, выделенных из природных источников на территории Беларуси: отчет о НИР / БГУ, 2010.
3. Н.М. Исмаилов, Ю.И. Пиковский // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. – М.: Наука. –1988. – С. 222-230.
4. Киреева Н.А. Фитотоксичность антропогенно-загрязненных почв / Н.А. Киреева, Г.Г. Кузяхметов, А.М. Мифтахова, В.В. Водопьянов. – Уфа: Гилем. – 2003. – 266 с
5. Brown, J.L. Restoration of petroleum contaminated sites using phased bioremediation / J.L. Brown, R.J. Nadeau // Biorem. J. – 2002. – P. 315–319.