НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
«ІНСТИТУТ ГРУНТОЗНАВСТВА ТА АГРОХІМІЇ ІМЕНІ О.Н. СОКОЛОВСЬКОГО»

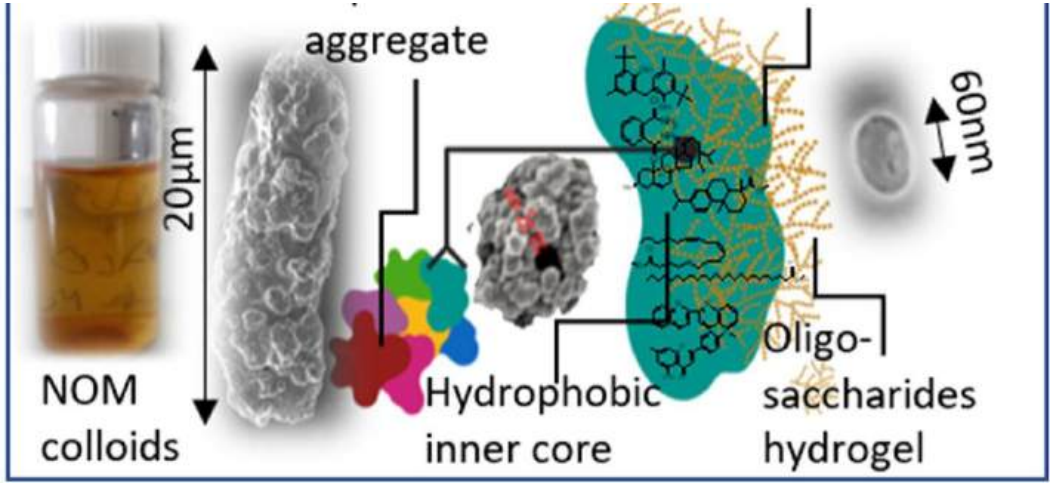
DYNAMIC LIGHT SCATTERING (DLS) AS MODERN TOOL FOR EVALUATION OF HUMIFICATION OF HUMIC ACIDS OF SODDY-PODZOLIC SOIL UNDER ORGANIC FERTILIZERS

Авторський колектив:
Євген СКРИЛЬНИК, Максим ПОПІРНИЙ, Світлана КРИЛАЧ,
Ніка КРИКЛЯ, Олексій ШОВКУН

Доповідач **Максим ПОПІРНИЙ**

Сучасне розуміння динамічної колоїдно-дисперсної природи ГР та ПОР

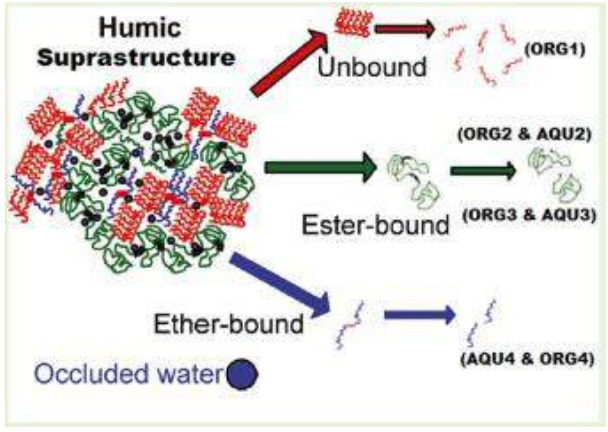
Самозбираючі
Супрамолекулярні агрегати («супра-агрегати»)



Вважається, що тривимірна структура агрегатів, стабілізується шляхом впливу розчинника на полярні функціональні групи, де вуглеводи відіграють основну роль, стабілізуючої структури, що придають гідрофільні властиовсті агрегатній структурі

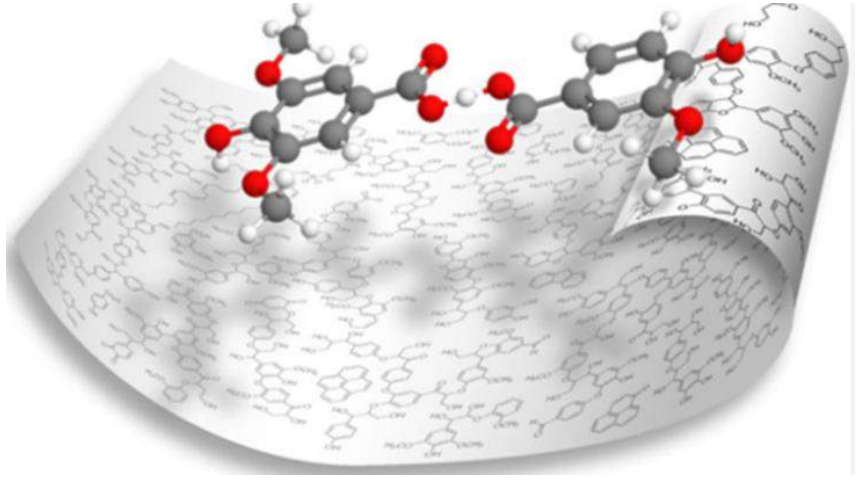
MDAM зображує як сукупність гумінових молекул, розділених розчинником, та невеликих, щільно пов'язаних структур, утримуються разом міцними Н-зв'язками, і які можуть утворювати великі структури через слабкі міжмолекулярні взаємодії.

утворюються дуже гетерогенними класами органічних біомолекул малих та середніх олігомерних фрагментів (750 Да)

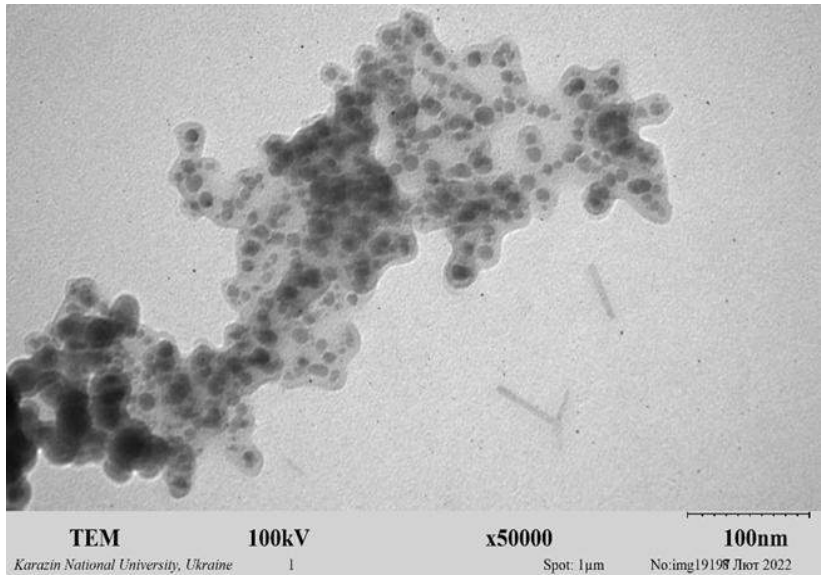


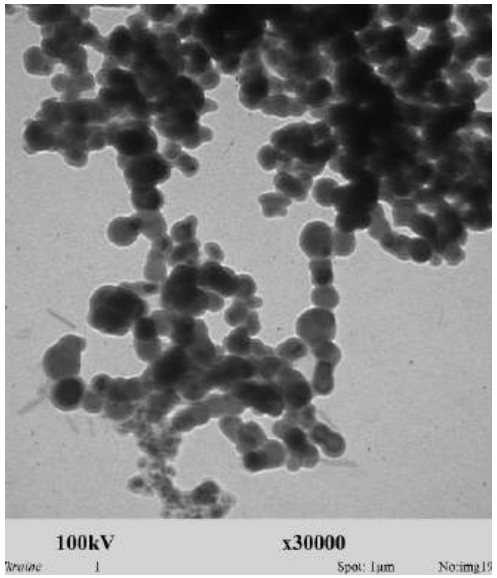
Внутрішня частина агрегатів демонструє гідрофобні властивості і, підкріплюється встановленням π-стекінгових взаємодій.

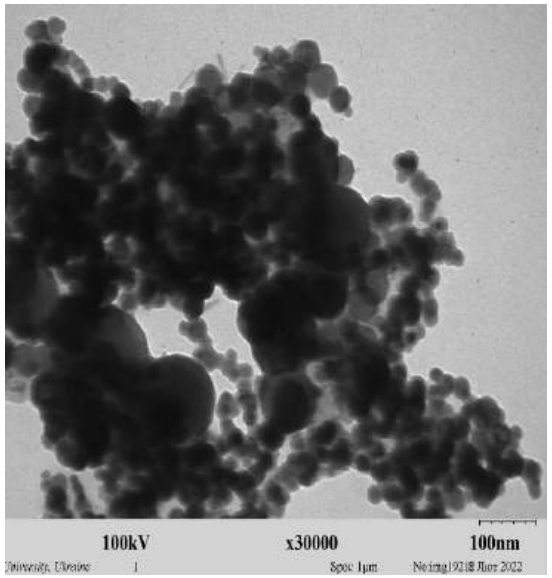
Mixed dynamic assembly model (MDAM)



Супраструктурні агрегати являють собою нанорозмірні сфероїдальні частинки (до 100-150 нм), які додатково агрегуються для утворення супраструктур вищих розмірів (більше 150 нм), що стабілізовані гідрогелеподібними структурами.







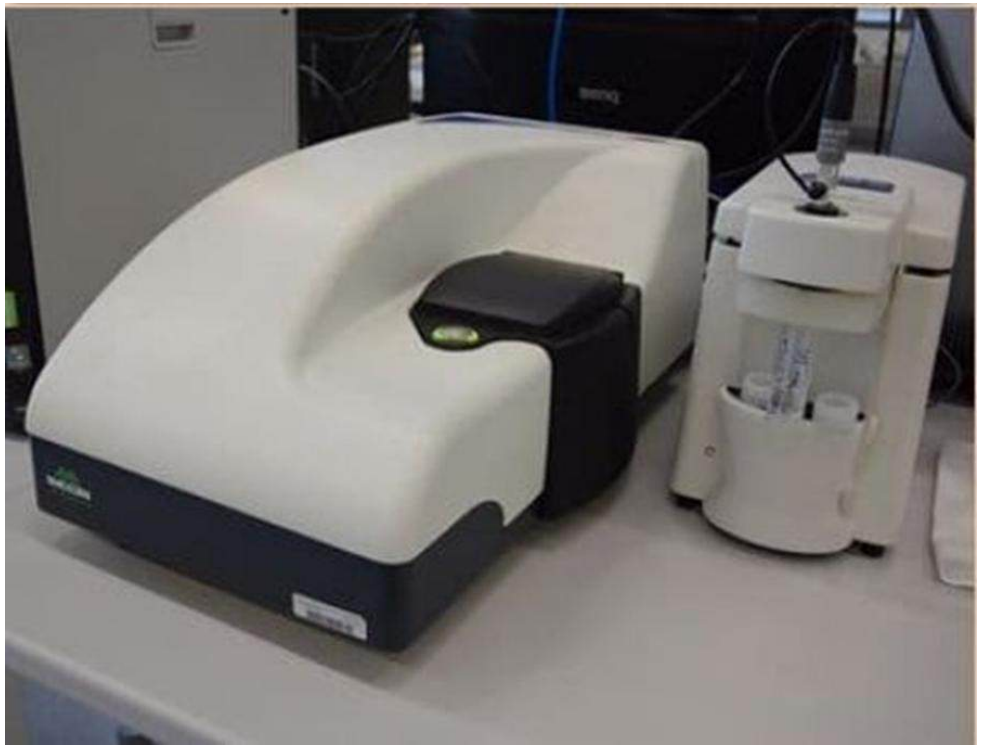
Розмір стає фундаментальною фізичною та фізико-хімічною характеристикою стану ГР в процесі самозбірки

Нещодавні дослідження щодо стану колоїдного органічного вуглецю все більше підкреслюють необхідність нанорозмірних підходів оцінки, оскільки ці масштаби пов'язані з фундаментальними механізмами гідрофобної гуміфікації, що регулюють стабілізацію та акумуляцію ОРГ

Тому встановлення ваємозв’язку між нанорозмірними характеристиками ГР та шляхами трансформації ОРГ за різних землекористувань, є дуже важливим не тільки фундаментальним але і прикладним завданням.

DLS або метод динамічного розсіювання світла

В основному використовується для характеристики наночастинок, емульсій та полімерів у субмікронному діапазоні, з високою чутливістю для виявлення частинок розміром до 0,2 нм, забезпечуючи при цьому надійний, неінвазивний та швидкий аналіз розподілу розмірів.



Zeta-nanosizer MAL1151890

Цей метод ефективно працює в приблизному діапазоні до 10 мкм та визначає розміри частинок, аналізуючи поступально-дифузійну поведінку об'єктів, що зазнають броунівського руху, який згодом трансформується в гідродинамічні розміри частинок шляхом застосування рівняння Стокса-Ейнштейна.

Метою дослідження було оцінити гуміфікацію ГК з дерново-підзолистого ґрунту за різних систем удобрення за допомогою методу ДРС

Дослідження проводили в лабораторії органічних добрив і гумусу ННЦ «ІҐА імені О. Н. Соколовського» в пробах ґрунту, відібраних з глибини 0-20 см у багаторічному польовому досліді, на території **Волинської державної сільськогосподарської дослідної станції Інституту сільського господарства Західного Полісся НААН України**, що розташована в селищі Рокині Луцького району Волинської області в природно-кліматичній зоні Полісся.
Дослід було закладено у 1990 р.

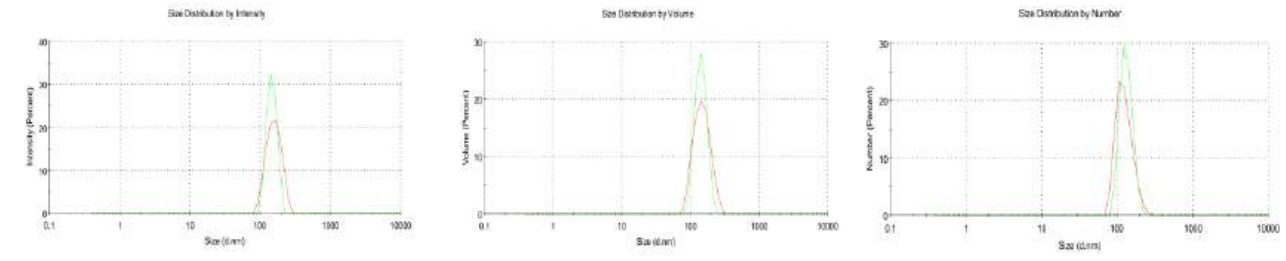
Ґрунт дослідної ділянки дерново-слабкопідзолистий глинисто-піщаний (Albic Arenosols).

Зразки ґрунту відібрані з варіантів польового досліду:

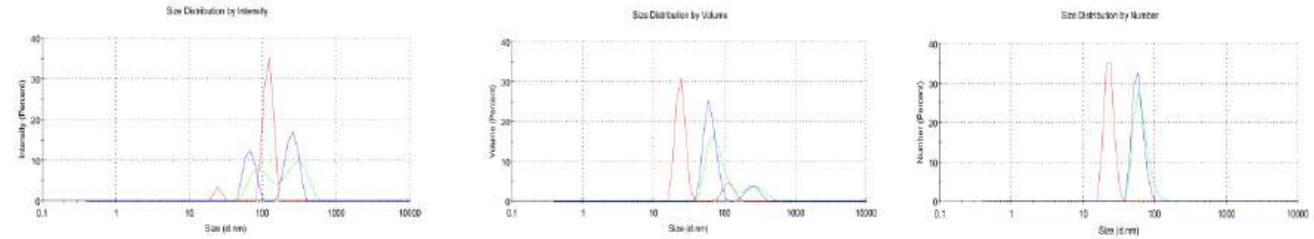
A) контроль (без добрив);
B) органо-мінеральна система удобрення (гній 10 т/га + N_{46} P_{37} K_{64});
C) органічне добриво (гній 10 т/га);
D) органічне добриво (гній 10 т/га) із сидератами (редька олійна і пелюшка).

Виділення гумінових кислот (ГК) було проведено згідно методики Тюріна в модифікації Пономарьової та Плотникової за ДСТУ 7828-2015, після декальцинації ґрунту, подальшої лужної екстракції, осадження ГК при pH 1 та подальшого повторного розчинення в 0,1 N NaOH

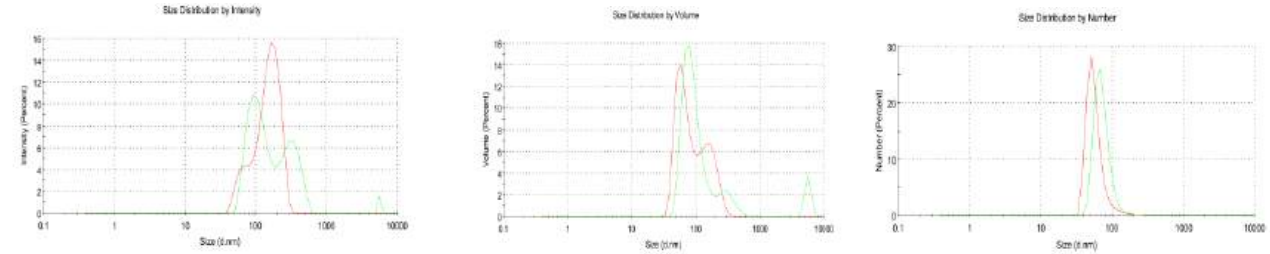
Розподіл за розмірами розчинів вивільнених ГК



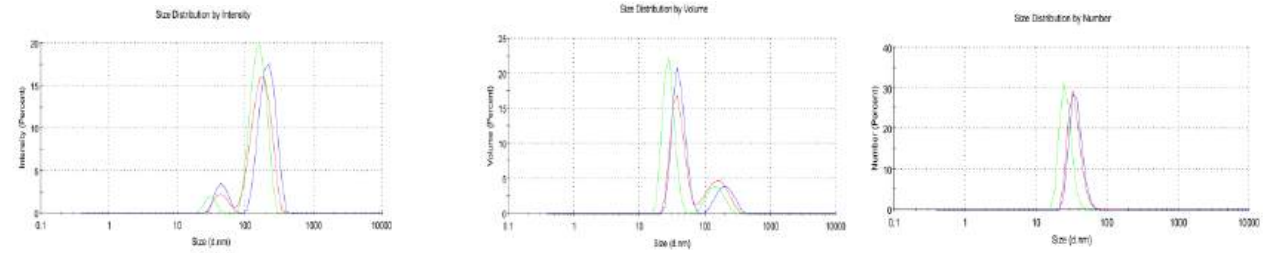
A



B



C



D

A) контроль (без добрив);
B) органо-мінеральна система удобрення (гній 10 т/га та NPK);
C) органічне добриво (гній 10 т/га);
D) органічне добриво (гній 10 т/га) із сидератами.

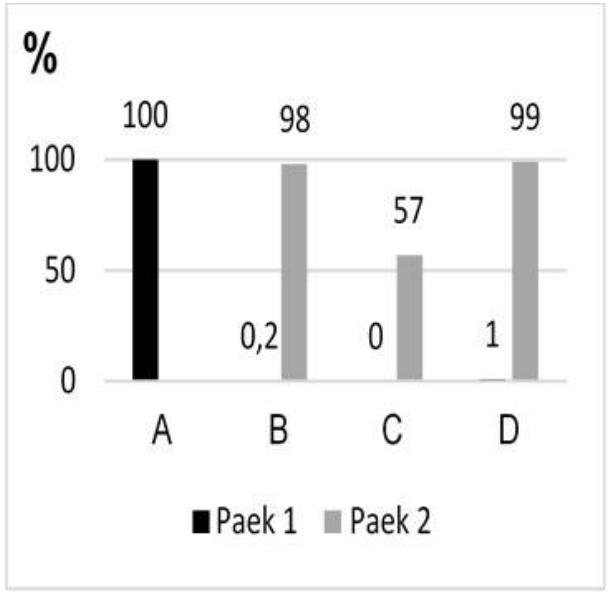
ДРС вимірювання виділених ГК та результати розподілу за розмірами колоїдних частинок

Розміри колоїдних частинок гумінових кислот визначали методом динамічного розсіювання світла за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS Malvern Instruments ZEN3600 за постійної температури 25 °C. Довжина хвилі лазера становила 632,8 нм, кут розсіяного світла — 173°.
Вимірювання проводили в полістирольних кюветах. Кожне вимірювання повторювали тричі, кожне з яких є середнім по 10 пробігам (повторюваність вимірювання, яку встановлюють за допомогою програмного забезпечення).
За його результатами отримували середні дані зі стандартним відхиленням (визначається за застосування програмного забезпечення) і встановлювали напівширину інтервалу невизначеності з використанням статистичних формул за t-критерієм Стьюдента з довірчою вірогідністю 95%

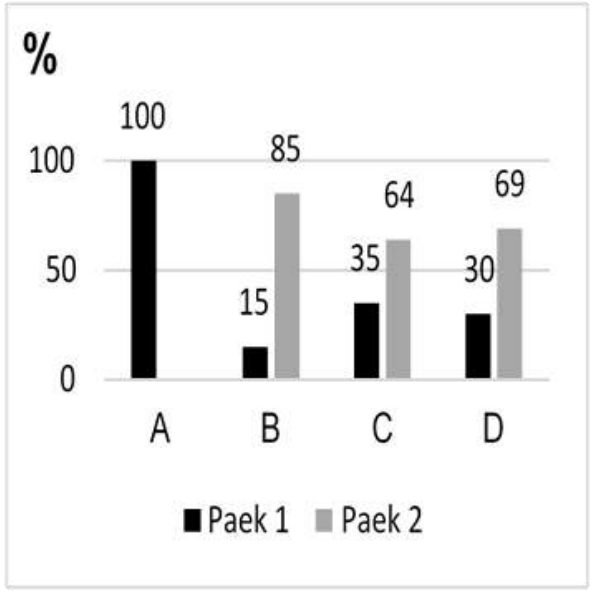
Характеристика розподілу колоїдних супра-агрегатів гумінових розчинів

N	Z-average, d. nm	PDI	Peak 1 (sub-microparticles) by volume, d. nm	Peak 2 (nanoparticles)by volume, d. nm	Peak 1 (sub-microparticles) by number, d. nm	Peak 2 (sub-microparticles)by number, d. nm
A	200	0,373	150	-	125	-
B	444	0,720	114	23	108	23
C	211	0,537	163	65	-	57
D	218	0,401	161	40	118	35

Fertilize variants	C%, HA	C%, FA	C%, total
Control (A)	0,09	0,15	0,24
organo-mineral fertilizer (B)	0,07	0,19	0,26
organic fertilizer (C)	0,06	0,19	0,25
organic with green manure (D)	0,06	0,20	0,26



I



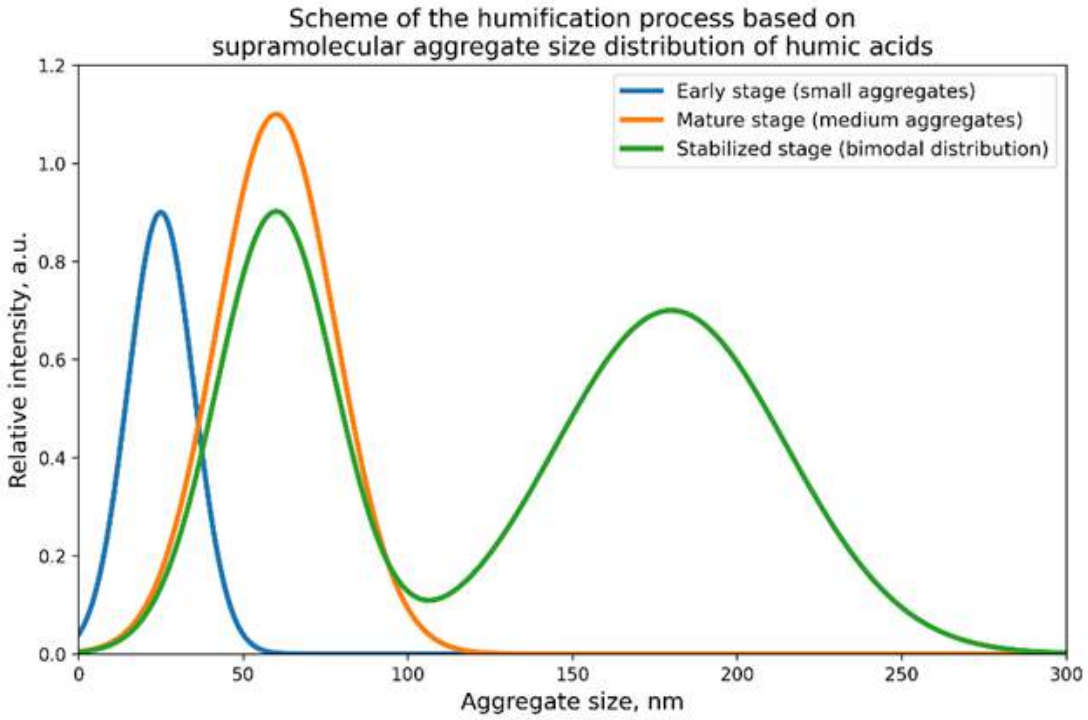
II

Підвищення вмісту вуглецю ФК завжди пов'язаний із збільшенням вмісту мілких молекулярних структур

PDI або полідисперсність збільшується при підвищенні вмісту мілкодисперсних популяцій, тому доцільно оцінювати за volum-based PSD

Розподіл частинок за об'ємом (volum-based PSD) показав, що гумінова фракція з ґрунту за органо-мінеральною системою удобрення збільшила співвідношення популяції наночастинок з найменшим гідродинамічним розміром (23 нм) та зменшила кількість субмікрочастинок з найменшим розміром порівняно з гуміновими фракціями з ґрунту, удобреного органічними добривами.

Схематична модель стадій гуміфікації гумінових речовин на основі оцінки PSD ізольованої фракції ГК



Згідно результатів досліджень запропоновано схематичну модель розподілу дрібних розмірів гумусових розчинів ґрунту, що відповідає основним стадіям гуміфікації ОРГ, яку можна узагальнити наступним чином (Рисунок):

(i) рання стадія новоутворення гумусових сполук (домінування дрібних наноагрегатних частинок <50-60 нм);

(ii) зріла стадія (зміщення основного піку дрібних наноагрегатів у бік більших розмірів від ~60–70 до 100–150 нм та поява субмікрочастинкових агрегатів)

(iii) стабілізація зрілої стадії (бі- або полімодальний розподіл, що характеризується наноагрегатами ~100 нм та субмікронними агрегатами >150 нм, та великими мікронними).

Прогностичне значення може визначатися співвідношенням малих та великих популяцій частинок гумінових розчинів (до 100–150 нм та більших за 150-200 нм).

Органічні добрива сприяють активному новоутворенню гумусу через інтенсивну біотрансформацію свіжої органічної речовини, що супроводжується підвищенням ПДИ та мілкодисперсних популяцій нано-агрегатів, що стимулює активну, зрілу стадію гуміфікації та її стабілізацію у вигляді більших за розмірами популяцій колоїдних частинок.

ДЯКУЮ ЗА УВАГУ

Лабораторія органічних добрив і гумусу

Максим ПОПІРНИЙ

E-mail: popirny@gmail.com

Тел.: +38 (099) 493-31-64