

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ
І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ЧОБОТАР В'ЯЧЕСЛАВ ВАСИЛЬОВИЧ

УДК 631.95:504.45:620.3:546.56:546.72:546.68

ДИСЕРТАЦІЯ

Розробка наноагрохімікатів Cu, Zn, Fe та оцінка якості води для
застосування в агротехнологіях

102 «Хімія»

10 «Природничі науки»

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень.

Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання
на відповідне джерело Чоботар В. В.

Науковий керівник
Копілевич Володимир Абрамович
Доктор хімічних наук, професор

Київ — 2025

АНОТАЦІЯ

Розробка наноагрохімікатів Cu, Zn, Fe та оцінка якості води для застосування в агротехнологіях. Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії зі спеціальності 102 «Хімія» (10 «Природничі науки»). Національний університет біоресурсів і природокористування України. Київ, 2025.

Наукову роботу виконано у Національному університеті біоресурсів і природокористування України на кафедрі аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води.

Дисертаційну роботу присвячено вивченню властивостей синтезованих ерозійно-вибуховим способом (електроерозійне диспергування) наночастинок Cu, Zn, Fe, які можуть бути застосовані в агровиробництві як агрохімікати, зокрема шляхом порівняння різних методів їх стабілізації в розчині та вивчення взаємозв'язку між розміром, формою, типом ліганду та агрономічною ефективністю. Допоміжним актуальним напрямом виконаних досліджень є комплексна хіміко-аналітична оцінка якості води місцевих джерел на предмет екологічно безпечного господарського використання в агротехнологіях для приготування розчинів добрив для позакореневого живлення рослин, риборозведення, напування тварин, іригації.

У вступній частині роботи показано, що в умовах глобальних змін клімату, зростання антропогенного навантаження та посилення екологічних проблем, особливо в умовах війни, сільське господарство стикається з необхідністю адаптації до умов сталого розвитку виробництва та збереження біорізноманіття. Основна проблема хімічних пестицидів — їх токсичність для довкілля, людей і нецільових організмів, а також процеси міграції та трансформації в екосистемах. Це вимагає розробки інноваційних екологічно безпечніших технологій для забезпечення сталого розвитку аграрного сектору.

Одним із перспективних напрямків є використання досягнень нанотехнологій у сільському господарстві, в тому числі нанодобрив та

неанопестицидів, зокрема розробка та застосування наноаквахелатів металів — водних комплексів металів (Cu, Zn, Fe) з органічними або біонеорганічними лігандами. Завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям (високому коефіцієнту поверхні/об'єму, високій реактивній здатності до проникнення в клітини рослин) наноагрохімікати можуть стати ефективним інструментом у боротьбі з фітопатогенами, підвищенні ефективності добрив і стимуляції росту рослин. Сучасні дослідження вказують на те, що наночастинки перехідних металів (міді, цинку, заліза), мають високу біологічну активність навіть у наднизьких концентраціях, що дозволяє значно зменшити пестицидне навантаження на навколишнє середовище. Такі матеріали можуть забезпечити сталий розвиток сільського господарства, одночасно знижуючи використання хімічних добрив та пестицидів, підвищуючи екологічну безпеку. Враховуючи важливість створення екологічно безпечних агротехнологій, використання нанометалів (Cu, Zn, Fe) може бути актуальним напрямом для розробки нових, ефективних методів боротьби з фітопатогенами, зокрема бактеріальними та грибними захворюваннями рослин.

В роботі показано, що вивчення фізико-хімічних властивостей водних золів наночастинок Cu, Zn, Fe, їхньої здатності до їх стабілізації в розчині внаслідок комплексоутворення з органічними лігандами, а також оцінка їхньої ефективності на різних етапах росту та розвитку рослин є важливою складовою частиною наукових досліджень, спрямованих на інтеграцію нанотехнологій в аграрне виробництво.

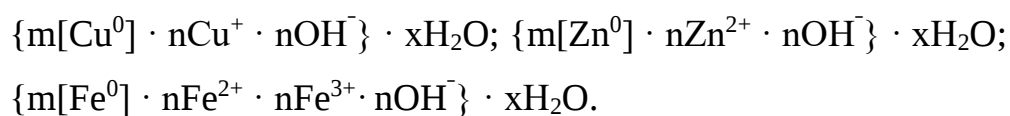
Таким чином, актуальність даного дослідження полягає у розробці методів для покращення екологічної безпеки сільського господарства за допомогою застосування наноматеріалів, які сприяють підвищенню продуктивності та стійкості рослин, а також забезпечують захист від грибних та бактеріальних патогенів.

На основі результатів виконаних досліджень оцінено залежність фізико-хімічних властивостей та активності частинок від розміру та форми. Зокрема, наночастинки перехідних металів, таких як мідь, цинк і залізо, мають підвищену схильність до агрегації у водному середовищі, що зумовлює необхідність їх

стабілізації на нанорівні з метою використання для позакореневого внесення та покращення процесів фотосинтезу у рослин.

Досліджено застосування карбаміду ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), як нейтрального ліганду для стабілізації нанометалів Cu, Zn, Fe у водному розчині. Для цього спектрофотометричним методом досліджено комплексоутворення в системі Me-L, де встановлено, що стабілізація водних золів наночастинок металів (Me) при взаємодії з розчином карбаміду (L) взятих у оптимальному співвідношенні метал(Me)/ліганд(L) = 3/7 відповідно. Встановлений розмір синтезованих наночастинок і їх комплексів з карбамідом за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа складав в середньому 30-50 нм.

Для вивчення фізико-хімічних властивостей НЧ їх виділено із розчинів висолюванням ацетоном з подальшим центрифугуванням та висушуванням. Рентгенофазовий аналіз висолених наночастинок та утворених карбамідних комплексів показав присутність у їх складі, як металів Cu, Zn, Fe, так і їх оксидів Cu_2O , ZnO , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 на поверхні наночастинок, що вказувало на їх окиснення у водному розчині. Виконані ІЧ-спектроскопічні дослідження дозволяють стверджувати, що отримані у водному середовищі шляхом електроерозійного диспергування наночастинки міді, цинку та заліза являють собою золі складу:



Методом ЕПР підтверджено взаємодію з карбамідом на поверхневому шарі наночастинок Cu і Fe, як прояв зміни донорного оточення d-металів під впливом лігандів $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Встановлено, що золі наночастинок Cu/ Cu_2O , Zn/ ZnO , а також Fe/ FeO / Fe_3O_4 в процесі стабілізації водним розчином карбаміду перетворюються на мікрокристаліти координаційних сполук загального складу $[\text{Me}(\text{Ur})_n(\text{H}_2\text{O})_m]$ з умовною назвою агрохімікату карбамідаквананометал (КАМ).

Під час скринінгу із використанням модельного об'єкту *Allium sera* L. встановлено, що аквазолі усіх перехідних металів 0,01М концентрації в розведенні

1:1000 не проявили фітотоксичного ефекту, водночас стимулювали ріст рослин. Це потенційно відкриває перспективи для використання вказаних сполук у сільському господарстві для стимулювання листкової продуктивності та врожайності культур.

В лабораторних умовах оцінено дію суміші карбамідаквананометалів Cu, Zn, Fe на збудники бактеріальних хвороб роду *Pseudomonas* та фунгіцидну дію на основні збудники хвороб плодових *V. inaequalis*, *A. alternata*, *M. Fructigena*. За результатами проведених досліджень суміш виявилася ефективною у стримуванні росту патогенів. Таким чином, лабораторними дослідженнями підтверджено, що суміш КАМ Cu, Zn, Fe має фунгістатичну та бактеріостатичну дію проти збудників хвороб плодових, зокрема яблуні і може застосовуватися як альтернатива хімічним пестицидам.

Водночас, для ефективного застосування нанопрепаратів в наднизьких концентраціях важливо враховувати фізико-хімічні параметри якості води, що використовується для приготування робочого розчину і можуть впливати на доступність НЧ.

Таким чином, актуалізовано подальші дослідження на прикладі водних об'єктів Могилів-Подільського району Вінницької області України щодо хіміко-аналітичної оцінки основних показників якості водних джерел, як рН, мінералізація, вміст основних катіонів і аніонів та важких металів. Проведено комплексну оцінку якості відповідних джерел, зокрема оцінено придатність вказаних джерел для різних господарських цілей.

Результати свідчать, що більшість водних об'єктів, включаючи р. Дністер відповідають вимогам для господарського використання, зрошення та позакореневого обприскування сільськогосподарських культур. Однак, ліва притока р. Дністер показала непридатність джерела через підвищення вмісту токсичних іонів, таких як натрій, що може негативно вплинути на рослини. Вода з вказаного джерела потребує попередньої обробки або контролю за її використанням. Також комплексна оцінка джерел водопостачання показала придатність води для інших видів використання таких як риборозведення та напування тварин. Встановлено, що за Індексом Харрінгтона найбільш

перспективним за комплексом показників було джерело № 2, воду з якого використовували для проведення досліджень .

Завершальним етапом дослідження було практичне впровадження розроблених наноагрохімікатів у дрібноділянкових вегетаційних дослідах. Для вегетаційних дослідів було використано стабілізовані карбамідом наночастинки - карбамідаквананометали (КАМ). Дані аквакомплекси перехідних металів демонстрували ефективність у стимулюванні фотосинтезу та якості продукції. Дослідження показали, що використані мікроконцентрації мідних, цинкових та залізних наночастинок можуть стимулювати ростові процеси, покращувати абсорбцію поживних речовин та збільшувати врожайність. У той же час, високі концентрації можуть мати токсичний ефект, що потребує контролю за дозуванням. Застосування водних суспензій НЧ перехідних металів (Cu, Zn, Fe) та їх карбамідних комплексів для позакореневого нанесення в комплексі польових досліджень виявило позитивний вплив на фізіологічні показники яблуні. Впровадження КАМ забезпечувало покращення фотосинтетичної активності, підвищення стійкості до патогенів та покращення загального метаболізму рослин. Як результат — у дослідних ділянках зафіксовано збільшення врожайності яблуні на 46,6-106% порівняно з контролем. Окрім кількісних показників, комплекси позитивно вплинули й на якість плодів, зокрема вміст сухих розчинних речовин зростав в середньому на 4,3-22,7 %; вміст цукрів — на 1,2–2,6%; покращення товарного вигляду — плоди мали рівномірніше забарвлення; також обробка сприяла зменшенню ураження фітопатогенами порівняно з контролем.

Наступним етапом досліджень було визначення вмісту важких металів, оскільки використовувались наночастинки Cu і Zn, які потенційно можуть накопичуватись у плодах, а також рослини можуть накопичувати токсичні елементи Pb^{2+} і Cd^{2+} із ґрунту внаслідок інтенсифікації роботи кореневої системи при стимуляції розвитку рослин нанодобривами. Досліджено зміни вмісту Cu^{2+} і Zn^{2+} в плодах яблуні при позакореновому внесенні наночастинок, а також визначені варіанти, що сприяли зниженню акумуляції важких металів Pb^{2+} і Cd^{2+} у плодах.

Експерименти також підтвердили, що використання наноконкомплексів у низьких концентраціях (розведення 1:1000) є безпечним і не чинить негативного впливу на рослини та навколишнє середовище, що є ключовим критерієм для сталих агротехнологій.

Отримані результати свідчать про перспективність використання карбамідаквананометалів у сільському господарстві, зокрема для підвищення ефективності добрив та стимулювання росту рослин. Водночас необхідно продовжувати дослідження щодо екологічної безпеки таких технологій.

Ключові слова: добрива, нанодобрива, наноагрохімікати, наночастинки, ІЧ спектроскопія, хімічний аналіз, фоліарне живлення, якість продукції, якість води, іригація, рентгенофазовий аналіз, аналітичні дослідження, важкі метали, мікроелементи, нанохімія.

ANNOTATION

Chobotar V. V. Development of Cu, Zn, Fe nanoagrochemicals and water quality assessment for use in agrotechnology. Qualification of scientific work in the form of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 102 "Chemistry" (10 "Natural Sciences"). National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine. Kyiv, 2025.

The scientific work was carried out at the National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine at the Department of Analytical and Bioinorganic Chemistry and Water Quality.

The dissertation work is devoted to the study of the properties of Cu, Zn, and Fe nanoparticles synthesized by the erosion-explosive method (electro erosion dispersion), which can be used in agricultural production as agrochemicals, in particular by comparing different methods of stabilization in solution and studying the relationship between size, shape, type of ligand and agronomic efficiency. The second relevant direction of the research is a comprehensive chemical-analytical assessment of the quality of water from local sources for environmentally safe economic use in agricultural technologies for preparing fertilizer solutions for foliar feeding of plants, fish farming, animal watering, and irrigation.

The introductory part of the work shows that in the conditions of global climate change, increasing anthropogenic load, and intensifying environmental problems, especially in war conditions, agriculture needs to adapt to sustainable production development and preservation of biodiversity. The main problem of chemical pesticides is their toxicity to the environment, humans, and non-target organisms, as well as the processes of migration and transformation in ecosystems. This requires the development of innovative, environmentally safer technologies to ensure the sustainable development of the agricultural sector.

One of the promising areas is the use of nanotechnology achievements in agriculture, including nanofertilizers and non-pesticides, in particular the development

and application of metal nanoaqua-chelates - aqueous complexes of metals (Cu, Zn, Fe) with organic or bioinorganic ligands. Due to their unique physicochemical properties (high surface/volume ratio, high reactivity to penetrate plant cells), nano-agrochemicals can become an effective tool in the fight against phytopathogens, increasing the efficiency of fertilizers and stimulating plant growth. Modern research indicates that nanoparticles of transition metals (copper, zinc, iron) have high biological activity even at ultra-low concentrations, which reduces the pesticide load on the environment significantly. Such materials can ensure the sustainable development of agriculture while simultaneously reducing the use of chemical fertilizers and pesticides, increasing environmental safety. Given the importance of creating environmentally friendly agricultural technologies, using nano-metals (Cu, Zn, Fe) may be a relevant direction for developing new, more effective methods of combating phytopathogens, particularly bacterial and fungal plant diseases.

The work shows that the study of the physicochemical properties of aqueous sols of Cu, Zn, and Fe nanoparticles, their ability to stabilize them in solution due to complexation with organic ligands, as well as the assessment of their effectiveness at different stages of plant growth and development is an important component of scientific research aimed at integrating nanotechnologies into agricultural production.

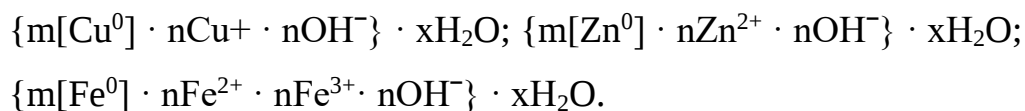
Thus, the relevance of this study is to develop methods for improving agriculture's environmental safety through nanomaterials that contribute to increasing plant productivity and resistance, as well as providing protection against fungal and bacterial pathogens.

Based on the results of the studies, the dependence of the physicochemical properties and activity of particles on size and shape was assessed. In particular, nanoparticles of transition metals, such as copper, zinc, and iron, have an increased tendency to aggregate in the aquatic environment, necessitating their stabilization at the nano level for foliar application and improvement of photosynthesis processes in plants.

The use of urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) as a neutral ligand for stabilizing nano-metals Cu, Zn, and Fe in an aqueous solution was investigated. For this purpose, the complexation in the Me-L system was studied by spectrophotometric method, where it was established that

the stabilization of aqueous sols of metal nanoparticles (Me) when interacting with a solution of urea (L) taken in the optimal ratio metal(Me)/ligand(L) = 3/7, respectively. The established size of the synthesized native nanoparticles and their complexes with urea using a transmission electron microscope was, on average, 30-50 nm.

To study the physicochemical properties of NPs, they were isolated from solutions by salting out with acetone. X-ray phase analysis of salted native nanoparticles and formed urea complexes showed the presence in their composition of both metals Cu, Zn, and Fe in the native state, and their oxides Cu₂O, ZnO, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ on the surface of nanoparticles, which indicated their oxidation in aqueous solution. The performed IR spectroscopic studies allow us to state that the copper and zinc nanoparticles obtained in an aqueous medium by electroerosion dispersion are sols of the composition:



The EPR method confirmed the interaction with urea on the surface layer of Cu and Fe nanoparticles as a manifestation of a change in the donor environment of d-metals under the influence of CO(NH₂)₂ ligands.

It was established that sols of nanoparticles Cu/Cu₂O, Zn/ZnO, and Fe/FeO/Fe₃O₄ during stabilization with an aqueous solution of urea are transformed into microcrystallites of coordination compounds of the general composition [Me(Ur)_n(H₂O)_m] with the conditional name of the agrochemical ureaquananometal (UAM).

During screening using the model object *Allium cepa* L., it was established that aquasols of all transition metals at a concentration of 0.01M in a dilution of 1:1000 did not show a phytotoxic effect while stimulating plant growth. This opens prospects for using these agricultural compounds to stimulate leaf productivity and crop yield.

In laboratory conditions, the effect of a mixture of ureaquananometals Cu, Zn, Fe on pathogens of bacterial diseases of the genus *Pseudomonas* and the fungicidal effect on the primary pathogens of fruit diseases *V. inaequalis*, *A. alternata*, *M. Fructigena* was evaluated. According to the results of the conducted studies, the mixture effectively inhibited the growth of pathogens. Thus, laboratory studies confirmed that the mixture of

UAM Cu, Zn, Fe has a fungistatic and bacteriostatic effect against pathogens of fruit diseases, in particular apple trees, and can be used as an alternative to chemical pesticides.

At the same time, for the effective use of nano preparations in ultra-low concentrations, it is important to consider the physicochemical parameters of the water quality used to prepare the working solution, which can affect the availability of NPs.

Thus, further research on the example of water bodies of the Mogilev-Podilskyi district of the Vinnytsia region of Ukraine regarding the chemical-analytical assessment of the leading indicators of the quality of water sources, such as pH, mineralization, the content of basic cations and anions and heavy metals, has been updated. A comprehensive assessment of the quality of the relevant sources has been carried out, particularly the suitability of the specified sources for various economic purposes.

The results show that most water bodies, including the Dniester River, meet the requirements for economic use, irrigation, and foliar spraying of crops. However, the left tributary of the Dniester River showed the unsuitability of the source due to the increased content of toxic ions, such as sodium, which can negatively affect plants. Water from the specified source requires preliminary treatment or control over its use. Also, a comprehensive assessment of water sources showed water suitability for other uses such as fish farming and animal watering. It was established that according to the Harrington Index, the most promising in terms of the set of indicators was source No. 2, the water from which was used for research.

The final stage of the study was the practical implementation of the developed nano-agrochemicals in vegetation experiments with small-scale conditions. For vegetation experiments, urea-stabilized nanoparticles - ureaquananometals (UAM) were used. These aquacomplexes of transition metals demonstrated effectiveness in stimulating photosynthesis and product quality. Studies have shown that the micro concentrations of copper, zinc, and iron nanoparticles can stimulate growth processes, improve nutrient absorption, and increase yield. At the same time, high concentrations can have a toxic effect, which requires dosage control. Using aqueous suspensions of transition metal nanoparticles (Cu, Zn, Fe) and their urea complexes for foliar application in a complex of field studies revealed a positive effect on the physiological indicators of apple trees.

Introducing UAM improved photosynthetic activity, increased resistance to pathogens, and improved overall plant metabolism. As a result, the experimental plots recorded an increase in apple yield by 46.6-106% compared to the control. In addition to quantitative indicators, the complexes also had a positive effect on the quality of the fruits; in particular, the content of dry soluble substances increased by an average of 4.3-22.7%; the content of sugars - increased by 1.2-2.6%; improved presentation - the fruits had a more uniform color; the treatment also contributed to a decrease in damage by phytopathogens compared to the control.

The next stage of the research was to determine the content of heavy metals, since Cu and Zn nanoparticles were used, which can potentially accumulate in fruits, and plants can also accumulate toxic elements Pb^{2+} and Cd^{2+} from the soil due to the intensification of the root system when stimulating plant development with nano fertilizers. Changes in the content of Cu^{2+} and Zn^{2+} in apple fruits with foliar application of nanoparticles were studied, and options were identified that contributed to reducing the accumulation of heavy metals Pb^{2+} and Cd^{2+} in fruits.

The experiments also confirmed that using nanocomplexes in low concentrations (dilution 1:1000) is safe and does not negatively impact plants and the environment, a key criterion for sustainable agricultural technologies.

The results indicate the prospects for using ureaquananometals in agriculture, in particular, to increase the efficiency of fertilizers and stimulate plant growth. At the same time, it is necessary to continue research on the environmental safety of such technologies.

Keywords: fertilizers, nanofertilizers, nanopesticides, nanoparticles, IR spectroscopy, chemical analysis, water quality, foliar nutrition, product quality, irrigation, X-ray phase analysis, analytical studies, heavy metals, trace elements, nanochemistry.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних наукових виданнях,
включених до категорії «А» Переліку наукових фахових видань України
та/або у закордонних виданнях, проіндексованих у базах даних
Scopus та/або Web of Science Core Collection

Chobotar, V. V., Kopilevich, V. A., & Kravchenko, O. O. (2024). Analysis of Natural Water Quality in the Dniester River Basin for Economic Utilization. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 46(6), 636-644. *(Чоботарем В. проведено відбір підготовку і вимірювання зразків, їх аналіз та узагальнення. Копілевичем В. проведено літературний науковий пошук, порівняльний аналіз наявних досліджень, які наближені до опублікованих авторами та визначено відповідні узгодження і відмінності. Кравченко О. проведено концептуалізацію та планування дослідження, аналіз отриманих результатів, статистичну обробку отриманих даних, взято участь в написанні статті)*

V. Chobotar, V. Kopilevich, O. Kravchenko. "Comprehensive Analytical Studies on the Efficiency of Foliar Application of Nanofertilizers". *Methods and objects of chemical analysis* Vol. 20, No. 2 (2025). *(Чоботарем В. проведено літературний науковий пошук, внесення препаратів, відбір підготовку і вимірювання зразків, їх аналіз та узагальнення. Копілевичем В., виконано порівняльний аналіз наявних досліджень, які наближені до опублікованих авторами та визначено відповідні узгодження і відмінності. Кравченко О. проведено концептуалізацію та планування дослідження, аналіз отриманих результатів, статистичну обробку отриманих даних, взято участь в написанні статті)*

Статті у науковому виданні, включеному до Переліку наукових фахових
видань України

Kravchenko, O., Galimova, V., Kopilevich, V., Churilov, A., & **Chobotar, V.** (2020). Comparative assessment of drinking water quality of individual settlements of Mogils-Podilsky district of Vinnitsa region. *Biological Systems: Theory and Innovation*, 3(11), 63-73. *(Кравченко О. О. проведено концептуалізацію та планування дослідження,*

аналіз отриманих результатів, статистичну обробку отриманих даних, взято участь в написанні статті. Галімова В. М. провела редагування публікації та внесла пропозиції до інтерпретації результатів. Копілевичем В. А. проведено літературний науковий пошук, порівняльний аналіз наявних досліджень, які наближені до опублікованих авторами та визначено відповідні узгодження і відмінності. Чуріловим А. М. проведено аналіз та опис отриманих результатів, статистичну обробку, оформлено і відредаговано статтю відповідно до вимог видання. Чоботарем В. В. проведено відбір, підготовку і вимірювання зразків, їх аналіз та узагальнення, проаналізовано можливість використання окремих джерел для питних потреб населення, розроблено рекомендації.)

Kravchenko, O. O., Zhitkevich, N. V., Hnatiuk, T. T., Borodai, V. V., & **Chobotar, V. V.** (2021). Sensitivity of phytopathogenic and nodule bacteria of soybeans to microelements preparations obtained by electropulse ablation. Науковий журнал «Біологічні системи: теорія та інновації», 12(1), 36-43. (Кравченко О. О. проведено концептуалізацію та планування дослідження, аналіз отриманих результатів, статистичну обробку отриманих даних, перекладено матеріал статті на англійську мову. Житкевич Н. В. проведено планування дослідження, надано фітопатогенні бактерії із колекції. Гнатюк Т. Т. Підготовлено культури бактерій та проведено комплекс лабораторних досліджень. Бородай В. В. Проведено системний аналіз отриманих результатів, проведено їх інтерпретацію. Чоботарем В. В. Проведено літературний пошук джерел, підготовлено хімічні пестициди та препарати синтезовані методом електроімпульсної абляції до аналізу, визначено їх концентрації та запропоновано діапазони розведень для антибактеріальної дії, проведено і проаналізовано лабораторні дослідження.

Hnatiuk, T., Kravchenko, O., Abarbarchuk, L., Churilov, A., & **Chobotar, V.** (2023). Influence of drugs produced by electropulse ablation methods on the development of soybean phytopathogenic bacteria. Plant & Soil Science, 14(3). Гнатюк Т. Т. Підготовлено культури бактерій та проведено комплекс лабораторних та польових досліджень. Кравченко О. О. проведено концептуалізацію та планування дослідження, аналіз отриманих результатів, статистичну обробку отриманих

даних, перекладено матеріал статті на англійську мову. Абарбарчуком Л. М. проведено огляд літератури, редагування статті. Чуріловим А. М. проведено аналіз та опис отриманих результатів, статистичну обробку, оформлено і відредаговано статтю відповідно до вимог видання. Чоботарем В. В. Проведено підготовку та закладання ділянки для досліджу, підготовлено хімічні пестициди та препарати синтезовані методом електроімпульсної абляції до аналізу, визначено їх концентрації та запропоновано діапазони розведень для антибактеріальної дії, проведено зараження сої збудниками бактерій, зібрано матеріали відповідно до фаз і проаналізовано польові дослідження.

Chobotar, V., Kravchenko, O., & Tkalenko, H. (2024). Effectiveness of nanoaquachelates of transition metals against scab in industrial apple plantations. Quarantine and plant protection, (4), 29-35. Chobotar, V. Проведено підготовку та закладання ділянки для досліджу, підготовлено хімічні пестициди та препарати синтезовані методом електроімпульсної абляції до аналізу, визначено їх концентрації та запропоновано діапазони розведень для антифунгальної дії, проведено фоліарну обробку, проаналізовано зараження фітопатогенами відповідно до фаз і проаналізовано ефективність обробок. Kravchenko, O. проведено концептуалізацію та планування дослідження, аналіз отриманих результатів, статистичну обробку отриманих даних. Tkalenko, H. Проведено системний аналіз отриманих результатів, проведено їх інтерпретацію.

Chobotar, V., & Korilevych, V. (2024). Критерії якості природних вод: хімічні аспекти використання в зрошенні та фертигації (на прикладі Могилів-Подільського району Вінницької області). Water and water purification technologies. Scientific and technical news, 40(3), 3-14. (Chobotar, V. проведено відбір підготовку і вимірювання зразків, їх аналіз та узагальнення, аналіз отриманих результатів, статистичну обробку отриманих даних. Korilevych, V. проведено літературний науковий пошук, порівняльний аналіз наявних досліджень, які наближені до опублікованих авторами та визначено відповідні узгодження і відмінності.

Тези наукових доповідей

Чоботар В.В., Копілевич В.А., Кравченко О.О. Оцінка вмісту важких металів у плодах яблуні методом інверсійної хронопотенціометрії. Сучасні проблеми хімії: збірник тез XXIII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. м. Київ, 18-20 травня 2022, КНУ ім. Т. Шевченка. 9 с. *(Чоботарем В. В. проведено відбір, підготовку і вимірювання зразків, їх аналіз та узагальнення. Копілевичем В. проведено літературний науковий пошук, порівняльний аналіз наявних досліджень, які наближені до опублікованих авторами та визначено відповідні узгодження і відмінності. Кравченко О. О. проведено концептуалізацію та планування дослідження, аналіз отриманих результатів, статистичну обробку отриманих даних.)*

V. Chobotar, V. Kopilevich, O. Kravchenko. Assessment and Suitability of Water (Quality) For Horticulture. Proceedings of International Congress and Workshop on Agricultural Structures and Irrigation. 12-15 May, 2022. Diyarbakır, Türkiye. P.480. *(Чоботарем В. проведено відбір підготовку і вимірювання зразків, їх аналіз та узагальнення. Копілевичем В. проведено літературний науковий пошук, порівняльний аналіз наявних досліджень, які наближені до опублікованих авторами та визначено відповідні узгодження і відмінності. Кравченко О. проведено концептуалізацію та аналіз отриманих результатів, статистичну обробку отриманих даних.)*

Чоботар В. В., Копілевич В. А., Кравченко О. О. Іригаційна оцінка водних джерел Могилів-Подільського району Вінницької області. XIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Вода в харчовій промисловості»: Збірник тез доповідей XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції. 17 – 18 листопада 2022 р., Одеса, ОНТУ. Одеса: ОНТУ, 2022. с.133-134. *(Чоботарем В. проведено відбір підготовку і вимірювання зразків, їх аналіз та узагальнення. Копілевичем В. проведено літературний науковий пошук, порівняльний аналіз наявних досліджень, які наближені до опублікованих авторами та визначено відповідні узгодження і*

відмінності. Кравченко О. проведено концептуалізацію та аналіз отриманих результатів, статистичну обробку отриманих даних.)

Viacheslav Chobotar, Volodymyr Kopilevich, Olha Kravchenko. Assessment of the quality of water supply sources for irrigation in Mogilev-Podilsky district (Ukraine). Deltas and wetlands (book of abstracts). vol 9. 2023 p.24 (*Чоботарем В. проведено відбір підготовку і вимірювання зразків, їх аналіз та узагальнення. Копілевичем В. проведено літературний науковий пошук, порівняльний аналіз наявних досліджень, які наближені до опублікованих авторами та визначено відповідні узгодження і відмінності. Кравченко О. проведено концептуалізацію та аналіз отриманих результатів, статистичну обробку отриманих даних.)*

В.В. Чоботар, В.А. Копілевич, Т.І. Ущепівська, О.О Кравченко, В.В. Трачевський. Дослідження наночастинок металів-мікроелементів у водному розчині. Збірка тез доповідей Київської конференції з аналітичної хімії: Сучасні тенденції 2024. Наукове видання. – К.: Інтерсервіс. 2024. с.68. (*Чоботарем В. проведено пробопідготовку і вимірювання зразків, їх аналіз та узагальнення. Копілевичем В. проведено літературний науковий пошук, порівняльний аналіз наявних досліджень, та планування експерименту. Ущепівською Т. І. проведено аналіз літературних джерел, редагування статті. Кравченко О. проведено концептуалізацію та аналіз отриманих результатів, статистичну обробку отриманих даних. Трачевським В. В. проведено узагальнення та систематизацію отриманих даних, зроблені висновки про природу та властивості частинок отриманих методом електроімпульсної абляції у воді.)*

В. В. Чоботар. Нові форми нанодобрих для точного землеробства. Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Продовольча безпека України. Збереження та відновлення ґрунтових і рослинних ресурсів» (м. Київ, 22-23 травня 2025 року) НУБіП України, 2025. с. 260-264. (*В. В. Чоботар проведено літературний науковий пошук, порівняльний аналіз наявних досліджень, проведено узагальнення та систематизацію отриманих даних, зроблені висновки про природу, властивості наночастинок та їх переваги.)*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ.....	20
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ 1. ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ АГРОТЕХНОЛОГІЙ.....	28
1.1 Наноматеріали, як агрохімікати біогенної дії	28
1.2 Методи синтезу та стабілізації наночасток перехідних металів.....	29
1.2.1 Фізико-хімічні та структурні властивості наночасток міді, цинку та заліза.	34
1.2.2 Нанодобрива на основі перехідних металів та їх поведінка в агроєкосистемах.	35
1.3 Комплексна оцінка якості поверхневих вод для агрогосподарського застосування.....	39
1.3.1 Особливості кількісного та якісного вибору параметрів, які включають у індекси якості води	41
1.4 Висновки до розділу 1.....	47
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ, ПРЕДМЕТ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	49
2.1 Загальна характеристика агротериторії для досліджень (земля, вода, клімат) і проблемні агроєкологічні питання діяльності.....	49
2.2. Методи і методики аналітичних досліджень	52
2.3 Матеріали і прилади для аналізу	58
РОЗДІЛ 3. ФУНКЦІОНАЛЬНІ НАНОАКВАКОМПЛЕКСИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ Cu, Zn, Fe ТА ЇХ КАРБАМІДНИХ ПОХІДНИХ ДЛЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ АГРОТЕХНОЛОГІЙ.....	64
3.1 Синтез наноконкомплексних сполук та дослідження їх конкомплексоутворення з карбамідом	64
3.1.1 Дослідження структури водних наносупспензій Cu, Zn, Fe.....	66
3.1.2 Фотометричні дослідження конкомплексоутворення в системі НЧ металу – карбамід.....	74
3.1.2 Вплив зовнішніх факторів на конкомплексоутворення у водних супспензіях металів Cu, Zn, Fe.....	78
3.1.3 Осадження утворених конкомплексів та висушування зразків, їх підготовка до проведення фізико-хімічного аналізу.....	79
3.1.4 TEM та DLS карбамідних конкомплексів НЧ Cu, Zn і Fe	80

3.1.5 Рентгенографічний фазовий аналіз висолених водних суспензій Cu, Zn, Fe та їх карбамідних комплексів.....	86
3.1.6 ІЧ-спектроскопія висолених водних суспензій Cu, Zn, Fe та їх карбамідних комплексів.....	91
3.1.7 ЕПР висолених водних суспензій Cu, Zn, Fe та їх карбамідних комплексів.....	95
3.2 Проміжні висновки про можливість синтезу нанодобрив.....	98
РОЗДІЛ 4. АНАЛІТИЧНЕ ОЦІНЮВАННЯ ЯКОСТІ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ ДЛЯ АГРОЕКОЛОГІЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ	99
4.1 Дослідження гідрохімічних показників природних вод різнорівневого залягання на предмет їх господарського використання.....	99
4.2 Оцінка екологічної безпеки природних вод для рибогосподарського використання	108
4.3 Іригаційна оцінка якості природних вод	113
4.4 Оцінка екологічної безпеки природних вод для напування тварин .	117
4.5 Дослідження гідрохімічних показників природних вод місцевих джерел для питних потреб.....	119
4.6 Висновки до розділу 4.....	124
РОЗДІЛ 5. ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕЧНІСТЬ НАНОМАТЕРІАЛІВ В АГРОЕКОСИСТЕМІ. ЯКІСТЬ ВОДИ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА ЗАСТОСУВАННЯ СИНТЕЗОВАНИХ НАНОДОБРИВ.	127
5.1 Оцінка якості води для господарських потреб за впливом на приготування і застосування карбамідаквананометалів.	127
5.2 Лабораторні дослідження цитотоксичності карбамідаквананометалів.	129
5.3 Комплексні аналітичні дослідження ефективності застосування водних суспензій Cu, Zn, Fe, та їх карбамідних комплексів для позакореневого нанесення.	133
5.4 Висновки до Розділу 5	153
ВИСНОВКИ	156
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	159

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ

НЧ – наночастинки

НА – гумінові кислоти

НСАВ – тверді та м'які кислоти й основи

ПЕГ – поліетилен гліколь

BSA – бичачий сивороватковий альбумін

PFOA – перфтороктанова кислота

ДСТУ - Державний стандарт України

ІЗВ – індекс забрудненості вод

ІЯВ – індекс якості води

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

ФАР – фотоактивна радіація

DLC – динамічне розсіювання світла

LD – лазерна дифракція

СРР – сухі розчинні речовини, °Brix

ЦКІ – цукрово-кислотний індекс

КАМ – карбамідаквананометал

Ur – карбамід (сечовина)

РФА – рентгенофазовий аналіз

ЕПР - електронний парамагнітний резонанс

ІЧС – інфрачервона спектроскопія

SAR– показник натрієво-адсорбційного співвідношення

DCWQI – індекс якості питної води молочної худоби

ЕС – електропровідність, mS/sm

ФЕ – фітотоксичний ефект, %

НІР – найменша істотна різниця

СОУ – стандарт організації України

L - ліганд

SAED - дифракція електронів на вибраній ділянці зразка

Car – каротиноїди

Chl a/b – відношення хлорофілу *a* до хлорофілу *b*

ПО – перманганатна окисність

L_{ср.} – середня довжина коренів *Allium cepa* L.

кВт – кіловат

мкл – мікролітр

ПАР – поверхнево-активні речовини

ДЛФО – теорія Дерягіна-Ландау-Фервея-Овербека описує сили взаємодії між частинками дисперсної фази в рідині

ВСТУП

Актуальність тематики дослідження. Завершення двадцятого століття і початок двадцять першого ознаменувалось загостренням суперечності «суспільство – природа». Антропогенний вплив на навколишнє середовище досяг критичного значення до його самовідновлення – межу екологічної ємності планети.

Обговорення цієї проблеми на міжнародному рівні розпочалося у червні 1992 р. в Ріо-де-Жанейро на Конференції ООН з питань навколишнього середовища і розвитку (Саміт «Планета Земля»), де схвалено «Порядок денний на XXI Століття» («Agenda 21»), як нову концепцію розвитку людства [1]. Найважливішим результатом конференції це спрямування на досягнення загального сталого розвитку у 21 столітті від нових методів освіти до нових способів збереження природних ресурсів і участі в стабільній економіці.

Слідом на Всесвітньому саміті зі сталого розвитку «Ріо + 10» у Йоганнесбурзі (26 серпня – 4 вересня 2002 р.) обговорено питання подальшого розвитку суспільства та його життєдіяльності з ухваленням Декларації зі сталого розвитку та Плану впровадження [2]. Сьогодні головною міжнародною ініціативою в цій сфері є Цілі сталого розвитку (Sustainable Development Goals, SDGs), ухвалені ООН у 2015 році в межах «Порядку денного на період до 2030 року» [3]. Ці 17 цілей стали глобальною рамкою для дій країн у сфері боротьби з бідністю, зміни клімату, забруднення довкілля, забезпечення продовольчої безпеки, сталого виробництва та збереження біорізноманіття.

У цьому контексті особливе значення набувають наукові дослідження, що спрямовані на раціональне використання природних ресурсів, зниження техногенного навантаження на екосистеми та впровадження безпечних технологій, зокрема в агропромисловому секторі.

Концепція сталого розвитку для України в цілому спрямована на економічне екобезпечне зростання без нарощування техногенного пресингу на біосферу [4]. Це зумовлює необхідність розвитку наукових фундаментальних і прикладних досліджень. Серед таких пріоритетних напрямків є суспільно-природний, який має бути спрямований на створення програм і проектів наукового обґрунтування

заходів та механізмів щодо вдосконалення виробничого природокористування, зокрема у аграрно орієнтованих регіонах.

Серед елементів регулювання для сталого розвитку в Україні можна сьогодні виділити такі складові, як кліматичні зміни і захист атмосфери, водні ресурси і якість води для господарського використання, агроекологічне виробництво продукції, раціональне використання земельних ресурсів та мінерально-сировинних ресурсів; і все це в умовах екологічної безпеки, як невід'ємного елементу міжнародних відносин [4, 5, 6].

У такому розумінні сталого розвитку України агросфера в цілому і аграрне виробництво зокрема виступають як головні пріоритети стратегії вдосконалення з урахуванням біосферно-ноосферного підходу, що ґрунтується на ідеях В. І. Вернадського [7]. Важливе значення для формування сталої агросфери є підтримка розвитку вітчизняної агроекології, як філософії сільського господарства ХХІ століття [8]. Ефективність агроекологічного ведення сільськогосподарського виробництва в свою чергу залежить від рівня розвитку технічних, біологічних, хімічних, агрохімічних наукових досліджень і розробок в технологіях землеробства, рослинництва, тваринництва, водного господарства, екології довкілля. Вода, ґрунт і рослини є найважливішими складовими техногенного міграційного ланцюгу хімічних біогенних елементів. Серед них значна кількість мікроелементів, агрохімічне вивчення яких ще з середини ХХ століття започаткував і очолив академік П.А. Власюк [9, 10]. Узагальнені дані про вміст, форми знаходження, біогеохімічні властивості більше 50 мікроелементів у ґрунтах, рослинах, гірських породах у природних і техногенних умовах наведено у науковому виданні А. Кабата-Пендіас і Х. Пендіас [11].

Одночасно проводилися наукові дослідження взаємодії мікроелементів з органічною речовиною, механізмів їх надходження, зв'язування, виведення, розподіл у різних тканинах рослин і тварин [12], що стало теоретичною основою біонеорганічної хімії, яка виникла на стику неорганічної хімії та біохімії [13]. Фундатор біонеорганічної хімії в Україні академік К.Б. Яцимирський вважав, що біонеорганічні (біокоординаційні) сполуки складаються з біолігандів та атомів

(іонів) елементів, до яких належать макробіометали: кальцій, калій, натрій, магній; мікробіометали: залізо, цинк, мідь та ультрамікрометали: молібден, нікель, ванадій, хром, кобальт [13], а їх біогенна активність виявляється у біосфері, насамперед у медицині, агрономії, біотехнології, токсикології та екології.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота є складовою таких ініціативних тематик: «Моніторинг якості води різного господарського використання і утилізація осадів забруднених водних об'єктів», номер державної реєстрації № 0121U111595; «Оцінка токсичності наночасток металів методами біотестування», номер державної реєстрації № ДР 0115U003403. Дослідження щодо екологічної безпечності наноматеріалів в агроєкосистемах була проведено в рамках проекту Horizon ECOTWINS (номер договору 101079308-ECOTWINS-HORIZON-WIDERA-2021-ACCES-03).

Дисертаційна робота узгоджується з науковим планом і затверджена науковою радою НДІ рослинництва та ґрунтознавства агробіологічного факультету НУБіП України (протокол № 2 від 12 листопада 2021 р.) зі змінами (протокол № 8 від 17 червня 2025 р.).

Мета та завдання досліджень.

Метою дисертаційної роботи є:

- наукове обґрунтування й розроблення практичних рекомендацій щодо одержання нанодобрих (наноагрохімікатів), придатних для екологічно безпечного використання в агротехнологіях, зокрема в садівництві, а також комплексна хіміко-аналітична оцінка природної води за гідрохімічними і гідробіологічними показниками на предмет господарського використання в агротехнологіях для приготування розчинів добрив та їх позакореневого внесення.

Для досягнення мети необхідно було виконати наступні задачі:

- Одержати водні золі металів Cu, Zn, Fe ерозійно-вибуховим синтезом та встановити оптимальне співвідношення метал/ліганд для досягнення колоїдної стабільності.

- Ідентифікувати склад аквазолів металів у розчині. Визначити динаміку агрегації та розмір наночастинок. Провести аналіз твердих дисперсних зразків та процесу окиснення висолених стабілізованих і нестабілізованих наночастинок.
- Оцінити біологічну активність та фітотоксичність наноконкомплексів, дослідити фунгістатичну й бактеріостатичну активність проти фітопатогенів.
- Провести комплексну агроекологічну оцінку якості води для застосування нанодобрих, гідрохімічний і мікробіологічний аналіз поверхневих вод в досліджуваному регіоні для потреб зрошення, рибництва, напування тварин, питних потреб населення.
- Оцінити біологічну ефективність обробок наночастинами та вплив на активність фотосинтезу, урожайність і якість плодів яблуні. Визначити екологічну безпечність нанопрепаратів; порівняти екологічний вплив схеми захисту із традиційними фунгіцидами, та з використанням наночастинок, враховуючи пестицидне навантаження та безпечність для органічного землеробства.
- Розробити рекомендації для впровадження нанопрепаратів у аграрне виробництво.

Об'єкти дослідження:

- нанодобрих (наноагрохімікати) для позакореневого живлення;
- природна вода різнорівневого залягання у басейні річки Дністер з притокою річки Котлубаївка;

Предмет дослідження:

- дослідження фізико-хімічних властивостей і ефективності нанодобрих для позакореневого живлення рослин;
- оцінка якості природної води за гідрохімічними і гідробіологічними показниками для господарського використання.

Методи досліджень: при виконанні досліджень використовували теоретичні (аналіз, синтез, системний аналіз), та прикладні (польові, лабораторні) методи досліджень.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у такому:

Вивчено фізико-хімічні характеристики водних золей наночастинок Cu, Zn, Fe на предмет придатності їх для позакореневого живлення рослин. *Встановлено* їх здатність до комплексоутворення з органічними лігандами для стабілізації в розчині. *Визначено* оптимальне співвідношення карбамід/метал для утворення розчинів нанодобрих, придатних для позакореневого внесення. *Проведено* дослідження будови і фізико-хімічних властивостей карбамідаквананометалів. *Оцінено* водні джерела Могилів-Подільського району Вінницької області за інтегральним показником Харрінгтона для різних видів водокористування, в тому числі на придатність для приготування розчинів нанопрепаратів. Також *проаналізовано* дію стабілізованих наночастинок на різних стадіях росту та розвитку рослин, що є ключовим напрямом для впровадження нанотехнологій в аграрну сферу. *Визначено* концентрації наноматеріалів для позакореневого нанесення з метою стимулювання фотосинтезу, росту урожайності, боротьби з фітопатогенами.

Практичне значення отриманих результатів полягає у розробці та застосуванні стабілізованих карбамідом наночастинок Cu, Zn, Fe у вигляді карбамідаквананометалів (КАМ) для позакореневого живлення рослин, що продемонструвало високу ефективність у підвищенні врожайності, якості продукції та стійкості до фітопатогенів. Вегетаційні досліди на яблуні показали приріст урожайності, покращення біохімічних показників, зменшення ураження патогенами та підвищення вмісту цукрів і сухих речовин у плодах. Показано значення якості водних джерел для застосування нанопестицидів. Застосування нанопрепаратів на основі Cu, Zn, Fe у малих дозах (1:1000) підтвердило їхню безпечність для отриманої продукції, людей та навколишнього середовища, що робить ці технології перспективними для широкого впровадження у сталому сільському господарстві, зокрема в умовах екологічно безпечних (органічних) технологій.

Особистий внесок здобувача. Дисертація є самостійно виконаною науковою працею, у якій викладено авторський підхід до оцінки фізико-хімічних показників

нанодобри на основі аквакомплексів наночастинок міді, цинку та заліза, оцінки їх господарської ефективності, якості води для застосування та їх впливу на якість продукції. Наукові результати, представлені в дисертації, розроблені автором особисто. З наукових публікацій, виданих у співавторстві, у роботі використано лише ті положення, які становлять особистий внесок автора, про що зазначено в переліку публікацій.

Апробація основних результатів дослідження. Основні науково-теоретичні та практичні результати дисертації доповідалися та обговорювалися на: XXI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (м. Київ, Україна, 2020 р.); XXIII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених Сучасні проблеми хімії (Київ, Україна, 2022 р.); International Congress and Workshop on Agricultural Structures and Irrigation (Diyarbakır, Turkey, 2022); XIII Всеукраїнській науково-практичній конференції «Вода в харчовій промисловості» (м. Одеса, Україна, 2022 р.); 30th Scientific Symposium «Deltas and Wetlands» (Tulcea, Romania, 2023), Київській конференції з аналітичної хімії: Сучасні тенденції 2024 (м. Київ, Україна, 2024 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Продовольча безпека України. Збереження та відновлення ґрунтових і рослинних ресурсів» (м. Київ, Україна, 2025 р.).

Публікації. Основні положення дисертаційного дослідження викладено у наукових працях, з яких 2 статті у періодичних наукових виданнях, включених до категорії «А» Переліку наукових фахових видань України та / або у закордонних виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus та / або Web of Science Core Collection, 5 статей у наукових виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України, 6 тез наукових доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг роботи становить 191 сторінка, дисертація містить 25 таблиць, 43 рисунки та додаток. Список використаних джерел налічує 196 найменувань.

РОЗДІЛ 1. ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ АГРОТЕХНОЛОГІЙ

1.1 Наноматеріали, як агрохімікати біогенної дії

Інновації в нанотехнологіях значно сприяють дослідженням щодо позакореневого внесення інженерних наночастинок (НЧ) як нанодобрих, наносенсорів та нанотранспортерів у широкому спектрі агропромислових галузей. НЧ мають середній розмір <100 нм, високе співвідношення поверхня/об'єм та високу реактивність, що робить їх корисними в багатьох промислових процесах [14-18]. НЧ мають гарну каталізаторну активність [19] і можуть нести різноманітні функціональні групи, що збільшує їх абсорбцію клітинами [20]. Тому вчені вивчали різноманітні застосування НЧ, такі як зменшення забруднення навколишнього середовища і запобігання шкідникам та патогенам [21], антибактеріальні наноречовини [22], нанодобрива [23], наносенсиори для моніторингу стану рослин в реальному часі [24], наноматеріали для генної інженерії [25].

Позакореневе внесення НЧ було широко досліджене, і отримано інформацію про цінність цього методу. Переваги позакореневого внесення НЧ включають зниження утворення реактивного кисню в живих організмах, покращення проростання насіння [20], збільшення терміну зберігання сільськогосподарської продукції [26], покращення абсорбції та асиміляції позакореневого добрива [27], контрольоване вивільнення НЧ в цільових точках [28] та зменшення ушкоджень від абіотичних стресів [29]. Повідомляється, що позакореневе застосування окремих або кількох НЧ синергетично зменшує поглинання рослинами важких металів (Cd, Pb), що пояснюється стимулюванням активності антиоксидантних ферментів і підвищенням стійкості до стресів [30-33].

Рослини поглинають позакоренево НЧ, зазвичай через продихи, тріщини або водяні пори, іонні канали, ендоцитоз, органи розмноження, рани та трихоми [34-37]. Продихова та епідермальна адсорбція є основними шляхами, якими рослини поглинають метали через листя. НЧ також потрапляють у рослини через тканини коренів, зони розвитку бічних коренів та пошкоджені ділянки коренів [38, 39]. Дослідження показали, що більшість неорганічних металів можуть потрапити в рослину через продихи листя і транспортуватися до кореня через флоему. Існують

методи модифікації поверхні НЧ, такі як покриття або технології капсулювання, які змінюють адгезію, ліпофільність або гідрофільність НЧ для полегшення їх проникнення в листя [36]. Варто зазначити, що ефект НЧ є складним і залежить від багатьох факторів, таких як дозування [40], види рослин [41], мікроорганізми кореневої зони та листя [42], розмір частинок, форма та заряд НЧ [27, 43, 44], а також рН та склад ґрунту [45].

Позакореневе внесення НЧ є новим та перспективним способом вирішення важливих проблем агротехнологій. Використання НЧ в сільському господарстві включає нанодобрива з поступовим вивільненням поживних речовин і нанофунгіциди [46]. НЧ також можуть використовуватися як нанокапсули для транспортування та вивільнення гербіцидів та добрив у конкретні цільові ділянки рослин для досягнення бажаних ефектів [47, 48]. Правильне нанесення мікро/макроелементів на листя може зменшити ушкодження, спричинені традиційними методами внесення через ґрунт. Існують також інші ультрадрібні частки, включаючи частки пилу і важкі метали, що викидаються в навколишнє середовище через різноманітну людську діяльність (наприклад, спалювання відходів, транспорт, металургійні підприємства), які можуть осідати на листі та мати серйозний вплив на екологічну безпеку агровиробництва [49]. Тому особливо важливо розуміти та коригувати фізичні, хімічні, біологічні та фотокаталітичні властивості НЧ у виробничих застосуваннях для зменшення або усунення токсичності.

1.2 Методи синтезу та стабілізації наночасток перехідних металів.

Серед чисельної групи біоелементів, яких нині налічують більше 50 хімічних елементів [11, 12], переважну частку складають мікроелементи – перехідні метали [9-13, 50]. Особливість електронної будови атомів *d*-елементів полягає в тому, що у зовнішньому електронному шарі їх атомів знаходиться 1-2 електрони (*ns*-стан), а із зростанням заряду атомів кожен наступний електрон заповнює (*n-1*)*d*-підрівень передостаннього енергетичного рівня. Це робить їх активними у якості комплексоутворювачів поширених біонеорганічних сполук рослинних і тваринних

організмів. Пріоритетними по вивченню біогенної дії на живі організми є перехідні метали великих періодів побічних підгруп періодичної таблиці [9-13, 51]:

4 період – V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn;

5 період – Mo, Ag, Cd;

6 період – Au, Hg.

Елементи з повністю заповненою d-орбіталлю (Zn, Cd, Hg) довгий час вважали неперехідними або постперехідними [52]. У 2007 році вперше було отримано сполуку HgF_4 , у якій ртуть виявляє незавершений d-шар. Це відкриття стало підставою для зарахування елементів побічної підгрупи II групи до перехідних металів [53].

Токсичність перехідних металів обмежувала їх широке практичне застосування для біологічних об'єктів. Однак із розвитком нанотехнологій розпочався новий етап у використанні міді, цинку та заліза в агробіології, ветеринарії та медицині [54, 55].

Стимулюючим фактором застосування наноматеріалів певний час був пошук ефективних способів їх одержання. Існуючі методи синтезу наночастинок перехідних металів умовно поділяють на три основні групи. Перша базується на утворенні наночастинок шляхом об'єднання окремих атомів і молекул; друга — на диспергуванні масивних матеріалів до нанорозмірів; третя поєднує елементи обох підходів. Першу групу технологій називають методом «знизу-вгору», оскільки наночастинки формуються в процесі самозбірки з атомів і молекул, набуваючи заданої форми. У науковій літературі такий підхід відомий як «самозбірка» [56]. До прикладів таких фізико-хімічних методів належать золь-гель синтез, синтез у мікроемульсіях, гідротермальний синтез і хімічне газофазове осадження [57]. Проте є і ключовими переваги та недоліки хімічного синтезу наноматеріалів [57, 58]. Переваги: наночастинки, утворені хімічними методами, характеризуються високою стабільністю в розчині, що усуває потребу в додатковій стабілізації; завдяки можливості регулювання концентрацій реагентів (прекурсорів, відновників, стабілізаторів) можна отримати наночастинки з бажаними формами, розмірами та структурними властивостями. Недоліки: складність забезпечення

стабільних характеристик наночастинок у різних серіях синтезу; обмежена придатність хімічного синтезу для масштабного промислового виробництва; необхідність додаткового очищення наночастинок від побічних продуктів після завершення реакції; використання у процесі синтезу хімічних речовин, зокрема відновників і стабілізаторів, які можуть бути токсичними для живих організмів.

Друга група нанотехнологій відома як підхід «згори донизу» і передбачає отримання наночастинок шляхом руйнування макроскопічних матеріалів під впливом фізичних або хімічних факторів, як високоенергетичний помел, лазерний піроліз, парова конденсація, електроізоляція [57-61]. Водночас методи, засновані на випаровуванні речовини з поверхні твердого тіла з подальшою конденсацією на підкладці, мають потенціал для масштабного виробництва за рахунок можливості регулювати розмір і форму частинок [58]. У цілому, характерним недоліком «згори-донизу» є необхідність стабілізації проміжних колоїдних розчинів наночастинок [57, 60].

З хімічної точки зору, механізми формування наночастинок у водному середовищі зазвичай складніші порівняно з неводними системами через домінування реакції подвійного заміщення з утворенням осадів нанорозмірних частинок. Зростання таких частинок, як правило, одразу припиняється завдяки дії стабілізуючих агентів. Металогідроліз, а також протонування чи депротонування невеликих органічних стабілізаторів, розчинних у воді, суттєво впливають на стадії росту й стабілізації наночастинок. Важливо зазначити, що вода як сильно полярний розчинник суттєво впливає на поведінку та динаміку прекурсорів на поверхні частинок упродовж усього перебігу реакції.

З погляду хімії, водний синтез напівпровідникових нанокристалів здебільшого базується на кислотно-основних взаємодіях за Льюїсом [62], які зазвичай супроводжуються участю йонів H^+ , OH^- та молекул H_2O . У цьому контексті основа Льюїса — це хімічна частинка, здатна надавати електронну пару, тоді як кислота Льюїса — це частинка, яка цю пару приймає. Відповідно до принципів теорії HSAB [63] (тверді та м'які кислоти й основи), такі види класифікуються за поляризованістю: «тверді» — це хімічні частинки з високим

зарядом, малим розміром і низькою поляризованістю, а «м'які» — навпаки, мають більший розмір, нижчий заряд і високий ступінь поляризованості. Основна відмінність між твердими і м'якими кислотами та основами полягає у здатності їх електронної хмари змінюватися під дією хімічного оточення — тобто, у ступені збудження електронного розподілу при взаємодії з іншими речовинами.

Окрім фундаментальних аспектів формування наночастинок у водному середовищі, синтез також охоплює вивчення хімічного складу поверхні як самого ядра частинки, так і поверхневих стабілізаторів [64]. Завдяки високому співвідношенню площі поверхні до об'єму, поверхня НЧ, яка містить велику кількість неспарених (вільних) зв'язків з участю як катіонів, так і аніонів, має суттєвий вплив на їх фізичні властивості. Однією з ключових стратегій у синтезі НЧ в розчині є пасивація неспарених аніонних зв'язків шляхом додавання надлишку катіонів, що зменшує їхню реакційну активність. У той же час катіони на поверхні стабілізуються за допомогою відповідних лігандів або стабілізаторів. У цьому контексті велике значення має хімія взаємодій між металами й стабілізаторами, що є важливим напрямом досліджень у галузі наноматеріалів.

Стабілізатори — це хімічні сполуки, які здатні взаємодіяти з поверхнею НЧ, переважно з катіонними центрами, через різні типи зв'язків. Вони забезпечують тимчасові відштовхувальні сили, що запобігають агрегації частинок і тим самим забезпечують колоїдну стабільність наночастинок. У ролі стабілізаторів можуть виступати водорозчинні малі молекули, амфіфільні сполуки, макромолекули та полімери з відповідними функціональними групами. Ті сполуки, які здатні формувати квазі-мономолекулярний шар на поверхні наночастинок завдяки ковалентним, донорно-акцепторним або іонним зв'язкам, називають покривними агентами [65].

Закриття поверхні аналогічно зв'язуванню лігандів у координаційній хімії, де ліганди віддають електронну пару для утворення хімічних зв'язків з атомом металу. Тому агенти, що покривають поверхню, у багатьох випадках у літературі [66] також називають поверхневими лігандами.

Молекули, що застосовуються у водному синтезі, зазвичай містять сильно полярну функціональну групу, з'єднану із закриваючою частиною через короткий вуглеводневий ланцюг. Полярна частина, як правило, відповідає за диспергування або розчинність основних нанокристалів у водному середовищі, хоча в окремих випадках вона може також утворювати зв'язки з катіонними центрами на поверхні наночастинок. Важливим фактором успішності водного синтезу є правильний баланс між силою взаємодії ліганду та металевим катіоном, оскільки саме це визначає ефективність стабілізації й контроль над агрегацією наночастинок.

Втім, багато стабілізаторів, здатних утворювати хелатні комплекси з іонами металів, демонструють підвищену міцність зв'язування, яка, як правило, зростає в послідовності: монодентатні < бідентатні < тридентатні < мультидентатні ліганди. Макромолекули та полімери, що містять декілька функціональних груп, зокрема карбоксильні або фосфатні (наприклад, поліфосфати), також можуть ефективно стабілізувати наночастинки, які містять катіонні центри [67, 68].

Здатність груп до зв'язування з іонами металів може змінюватися залежно від значення рН. Наприклад, у випадку тіолвмісних молекул, підвищення рН зсуває рівновагу тіол–тіолат у бік утворення RS^- -форм, які мають вищу спорідненість до металевих катіонів порівняно з нейтральними тіолами [69]. Як уже згадувалося, під час налаштування умов синтезу також слід враховувати рівновагу утворення гідроксидів металів. Крім того, невеликі тіольні ліганди можуть формувати різні типи координаційних комплексів з іонами металів, причому характер таких взаємодій значною мірою визначається рН середовища та впливає на швидкість вивільнення катіонів у реакційну зону.

Інші полярні функціональні групи, що входять до складу поверхневих лігандів, сприяють стабілізації нанокристалів у колоїдному розчині завдяки різним механізмам: електростатичному відштовхуванню (наприклад, меркаптокислоти), сильній сольватації (меркаптоспирти) або стеричному захисту (наприклад, тіол-ПЕГ або денатурований бичачий сироватковий альбумін — BSA). У деяких випадках ці механізми можуть поєднуватися, залежно від хімічної будови покривного агента. Оскільки найчастіше як полярні групи використовують $-COOH$

або -NH_2 , ступінь їх протонування або депротонування, а отже й стабілізаційна здатність, сильно залежать від рН середовища [70]. Наприклад, для забезпечення стабільності халькогенідних нанокристалів 2-меркаптоетиламін вимагає слабо кислого середовища, тоді як меркаптокислоти — лужного, щоб забезпечити колоїдну стабільність [70].

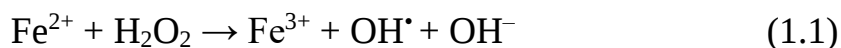
1.2.1 Фізико-хімічні та структурні властивості наночасток міді, цинку та заліза.

Металеві наночастинки перехідних металів, завдяки своїм унікальним розмірам і формам, часто демонструють антибактеріальну [71] та антифунгальну [72] активність, яка суттєво відрізняється від властивостей відповідних матеріалів у вигляді йонних сполук — це пов'язано з їхніми розмірами та реактивністю.

Для розуміння їх властивостей важливо розглянути різноманіття їх форм та розмірів залежно від методів синтезу. До прикладу, для міді характерними є розміри 1-100 нм та різноманітні форми [73], такі як сферична, кубічна, дендритна, стрижнева та форми типу ядро-оболонка (core-shell). Колір змінюється зі зміною розміру та ступеня окиснення від червоно-коричневого до зеленого та жовтого. Також можуть проявляти магнітні властивості [74]: парамагнітні або діамагнітні — залежать від структури й домішок. Питома площа поверхні: дуже висока, що забезпечує високу каталітичну активність, мають високу хімічну реактивність: особливо до кисню, води та кислот, легко утворюють Cu_2O або CuO [75]. Каталітична активність: активні в реакціях відновлення, дегідрування, окиснення (наприклад, $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$) [76]. Проте, через свою високу реактивність схильні до агрегації, нестабільні без стабілізаторів, швидко утворюють агрегати або осад. Можливе формування змішаних фаз, особливо за участі оксидів (наприклад, $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ або Cu/CuO) [77].

Схожими властивостями володіють і наночастинки заліза, мають розмір частинок: 1–100 нм (зазвичай 10–50 нм) [78]. Форма сферична, кубічна або голкоподібна — залежить від методу синтезу. Колір: від чорного до коричневого (в залежності від ступеня окиснення). Контроль розмірів наночастинок заліза є критично важливим, оскільки їх фізико-хімічні та магнітні властивості залежать від

розміру та форми частинок. НЧ, що складаються з феромагнітних матеріалів і мають розмір <10–20 нм, демонструють неповторну форму магнетизму, тобто суперпарамагнетизм. До феромагнітних матеріалів належать елементарні метали, сплави, оксиди та інші хімічні сполуки, які намагнічуються зовнішнім магнітним полем. Це важливе явище, яке зазвичай присутнє лише в нанорозмірних системах [79]. Також, характерною особливістю є дуже висока хімічна активність через велику поверхню (близько 100 м²/г) [80]. Наночастинки швидко окиснюються на повітрі, переходять у Fe²⁺ або Fe³⁺ та покриваються оксидами або гідроксидами заліза (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄) [81]. Автори також вказують на реакції, що каталізуються наночастинками заліза, наприклад, Фентона (генерація ОН радикалів) [82]:



Ще одним перспективним матеріалом є наночастинки цинку, що мають розмір 10–100 нм (зазвичай — 20–50 нм; залежить від методу синтезу) [83]. Форма частинок сферична (найпоширеніша), одновимірні структури включають нанострижні, нанокільця, нанотрубки, нанопояси, нанодроти [84]. Колір: білувато-сірий або жовтуватий (у вигляді ZnO). Як і інші наночастинки схильні до агрегації без стабілізатора [85].

Окремо варто виділити структури Cu, Zn, Fe та інших металів типу ядро–оболонка (core–shell). Часто спостерігається спонтанне утворення оксидної оболонки на поверхні металевого ядра через реакцію з киснем повітря або води. Така структура забезпечує підвищену стабільність наночастинки, але змінює її електронні та каталізаторні властивості. Функціоналізуються такі структури лігандами, наприклад: тіоли (-SH), карбонові кислоти (-COOH), полімери (PEG, PVP), азотовмісні сполуки (аміногрупи). Ці агенти контролюють ріст частинок, запобігають агрегації й окисненню.

1.2.2 Нанодобрива на основі перехідних металів та їх поведінка в агроєкосистемах.

Наночастинки міді (CuNPs) набувають значної уваги в виробництві сільськогосподарської продукції завдяки їхнім унікальним фізико-хімічним властивостям та потенціалу знижувати навантаження на агроєкосистеми. Вони

застосовуються як нанодобрива, наностимулятори та нанопестициди, сприяючи підвищенню врожайності, покращенню стійкості рослин до стресів та ефективному контролю хвороб [86]. Завдяки малим розмірам та великій питомій поверхні, НЧ Cu забезпечують поступове вивільнення іонів міді, що полегшує їх засвоєння рослинами та сприяє тривалому ефекту [87]. Це покращує фотосинтез, засвоєння поживних речовин та ріст кореневої системи.

Проте їх внесення в агроєкосистеми може призвести до неконтрольованих ефектів через їх надмірну реактивність. За даними [95] залежна від часу агрегація, седиментація, розчинення та перетворення трьох розроблених наноматеріалів (ENM) на основі міді з різними властивостями були виміряні у восьми природних і штучних водах. За даними досліджень НЧ Cu та $\text{Cu}(\text{OH})_2$ швидко агрегували до $>10^3$ нм, тоді як розмір агрегату нано-CuO становив у середньому від 250 до 400 нм. Наночастинки CuO стабілізувалися в присутності фосфату, який змінював полярність поверхневого заряду при низьких концентраціях 0,1 мг PO_4^{3-} на 1 л. Розчинення зазвичай корелювало з рН, хоча в солоних водах розчинена мідь утворювала нерозчинні комплекси. НЧ Cu швидко окислювався, що призвело до розчинення, а потім утворення осаду. Ці результати свідчать про те, що фактори, включаючи ступінь окислення фосфатів, карбонатів і НЧ, можуть бути ключовими у визначенні поведінки НЧ Cu у природних водах.

Наночастинки цинку також мають схожі властивості та дані досліджень показують зміни в поведінці НЧ ZnO у присутності органічних забруднювачів (таких як перфтороктанова кислота [PFOA]), природних органічних речовин (тобто гумінових кислот [HA]) і електролітів (тобто, NaCl і CaCl_2) у змодельованих водах. Наявність органічних забруднювачів (PFOA) і природних органічних речовин (HA) може змінити поверхневі характеристики та долю ZnO-NP у природних і морських водах. Наявність органічних забруднювачів (PFOA) і природних органічних речовин (HA) може змінити поверхневі характеристики та токсичність НЧ ZnO [89]. Із наведених даних можна зробити наступні висновки: наявність органічних забруднювачів (PFOA) і природних органічних речовин (HA) може змінити поверхневі характеристики та долю НЧ ZnO у природних і морських водах.

Згідно з даними Кравченко О. [90], результати дають можливість оцінити критерії безпеки вмісту наноаквацитратів цинку та міді у воді прісноводних водойм на межі $0,010 \text{ мг/дм}^3$. Наноаквацитрат заліза має менший токсичний ефект - в діапазоні концентрацій від $0,01$ до $0,05 \text{ мг/дм}^3$ ефекти не спостерігаються, а вищі концентрації ($0,5 \text{ мг/дм}^3$) можуть затримувати ріст водних гідробіонтів (дафній та гідр).

У той час як переважна більшість досліджень зосереджувалась на порівнянні токсичності металевих наночастинок із їхніми іонними формами або солями, інформації щодо їхньої поведінки в складних природних середовищах наразі недостатньо. Зокрема, сорбційні процеси в ґрунтових системах відіграють ключову роль у регуляції накопичення, мобільності та переносу наноматеріалів у суміжні середовища, включно з водою та живими організмами. У межах дослідження [91] було проведено пакетні експерименти для порівняльної оцінки сорбційної здатності наночастинок оксиду міді (НЧ CuO) та іонів міді (Cu^{2+}). Результати показали суттєві відмінності в розподілі між твердою та рідкою речовинами в стані рівноваги та вказали на набагато сильнішу сорбцію НЧ CuO компонентами ґрунту порівняно з Cu^{2+} .

У польовому дослідженні [92] було встановлено, що наночастинок оксиду цинку (НЧ ZnO) та міді (НЧ Cu) не повністю адсорбуються на складових ґрунту, що свідчить про їхню потенційну мобільність у сільськогосподарських ґрунтах. Водночас сорбція металевих наночастинок на ґрунтових колоїдах, таких як глинисті мінерали, органічна речовина, оксиди заліза або інші мінеральні частинки, або їх інкорпорації може суттєво впливати на механізми транспорту металів крізь ґрунтовий профіль [93].

Наночастинок оксиду заліза (НЧ FeO), зокрема магнетиту (Fe_3O_4), гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), маггеміту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), а також їх модифіковані форми, активно досліджуються через низку унікальних фізико-хімічних властивостей, завдяки яким мають значний потенціал застосування.

Ґрунтове середовище, як один із ключових компонентів біосфери, може виступати кінцевим акумулятором для наночастинок заліза. Проте для

забезпечення їх безпечного та сталого використання у природних умовах необхідно глибше дослідити поведінку НЧ Fe у ґрунтових екосистемах, а також потенційні ризики, пов'язані з їхньою поведінкою, включно з трансформацією та взаємодією з ґрунтовими компонентами.

Попри те, що в останні десятиліття було опубліковано чимало досліджень, присвячених використанню та характеристиці НЧ Fe у навколишньому середовищі, більшість з них стосуються водного середовища. Наприклад, було проаналізовано знезараження води наночастинками заліза [94], їх агрегацію та осадження у водних системах [95], а також токсичність у водному середовищі [96]. Більше того, було розроблено спосіб очищення забрудненої води електроерозійною коагуляцією [97] з використанням наночастинок Fe, Zn, Cu.

Ґрунтове середовище було систематично вивчене у контексті адсорбційних характеристик, стабільності та потенційних довготривалих екологічних наслідків присутності НЧ оксидів заліза [98]. У забруднених ґрунтах НЧ FeO спочатку взаємодіють із контамінантами, зокрема з неорганічними іонами важких металів та органічними політантами, що може призводити до модифікації їхньої поверхні та впливати на подальшу поведінку наночастинок у середовищі [99]. Після взаємодії та адсорбції також відбуватиметься агрегація.

Модифікації та екологічна поведінка НЧ FeO можуть, нарешті, вплинути на стабільність, біодоступність і токсичність. Хоча деякі дослідники помітили можливий ризик для навколишнього середовища, пов'язаний із застосуванням НЧ FeO [100, 101].

Таким чином, перехідні метали, зокрема залізо, цинк і мідь, відіграють подвійну роль як есенціальні ультра- та мікроелементи, що забезпечують нормальне функціонування організмів, так і як потенційно токсичні агенти при надмірному накопиченні у гідроекосистемах та ґрунті. У підвищених концентраціях ці метали здатні порушувати метаболічні процеси у водній біоті, спричиняючи негативні екологічні наслідки, включно з порушенням біохімічного гомеостазу, окислювальним стресом і зменшенням біорізноманіття. Саме тому

актуальним є дослідження оптимальних доз внесення для дієвості та мінімальних доз для зниження впливу на агроєкосистеми.

1.3 Комплексна оцінка якості поверхневих вод для агрогосподарського застосування

Нестача води є однією з головних проблем сталого розвитку, оскільки вода є необхідною не тільки для людства, але й для сільськогосподарського виробництва, продовольчої безпеки та є життєво важливим елементом для наших екосистем [102].

Отже, наявність джерел водопостачання та їх оцінка для сільськогосподарських підприємств, що є основними споживачами води (до 40 %) у районах з розвинутим сільським господарством, є необхідністю та основою продовольчої безпеки України [103]. Найбільшим водокористування місцевими сільськогосподарськими виробництвами характеризуються системи зрошення та фертигації. Аналіз якості води для зрошення проводять за агрономічними критеріями за наявністю основних іонів, які переважають у природній воді: аніони – карбонати (CO_3^{2-}), гідрокарбонати (HCO_3^-), сульфати (SO_4^{2-}), хлориди (Cl^-); катіони – кальцій (Ca^{2+}), магній (Mg^{2+}), натрій (Na^+), калій (K^+). Також існуючі екологічні критерії якості води для зрошення [104] включають хімічний склад, фітотоксичність, бактеріологічну забрудненість, вміст радіоактивних речовин, що допомагає запобігти негативному впливу на навколишнє середовище та здоров'я. Оцінка зрошувальної води враховує також зміни в ґрунтових процесах, що залежать від якості води, технологій зрошення та кліматичних умов.

В аналітичному звіті Всесвітнього Банку [105] вказано, що до початку російської інвазії лише 1,6 % орних земель України зрошувалися, причому в основному (до 90 %) в південних областях. Після початку війни в 2022 році площа зрошуваних земель зменшилася на 13 %. Руїнування Каховської дамби призвело до практично повної втрати можливостей зрошення в південних областях. Наслідком стало падіння врожайності кукурудзи на 14 %, пшениці та ячменю – на 30 %, соняшника – на 21 %. Тому план повоєнного відродження України повинен включати створення нової стратегії зрошення, яка має включити передові

досягнення світової науки в області агровиробництва, у тому числі комплексне хімічне оцінювання якості води з врахуванням особливостей ґрунтового покриву, виду вирощуваної культури, екологічних агрономічних та технічних вимог.

Прийом фертигації суміщає як полив, так і позакореневе живлення агрокультур макро- та мікроелементами в критичних стадіях онтогенезу рослин [106]. Особливі вимоги слід враховувати при використанні природних вод для зрошення тепличних ґрунтів, у тому числі малооб'ємних субстратів [107]. Придатність води для зрошення з точки зору її впливу на елементи систем краплинного зрошення визначають за допомогою таких показників: загальна мінералізація, рН, вміст марганцю, вміст заліза, вміст сірководню, кількість популяцій бактерій. Використання зрошувальної води, що містить залізо та марганець, підвищує ризик забруднення емітерів крапельних ліній. Якщо система краплинного зрошення не очищається належним чином або очищення здійснюється неналежно, нерозчинні оксиди можуть накопичуватись всередині крапельниць краплинних трубок. Утворення великих часток може заблокувати потік води, а дрібні частки, завдяки зв'язуючим (клейким) властивостям бактерій заліза і карбонатів, можуть спричинити засмічення крапельниць.

Окрім впливу на врожайність та фізико-хімічні властивості ґрунту, якість води для зрошення може визначати потреби в елементах живлення, а також методи її застосування. Тому аналіз якості води є необхідним для розуміння необхідних коригувань у стратегіях управління для забезпечення стабільної продуктивності господарств у довгостроковій перспективі [108]

Риборозведення є ще однією сучасною сферою, яка використовує воду як технічне середовище для виробництва риби та найбільше страждає від погіршення якості води в річках, ставках і озерах через інтенсифікацію сільського господарства, промислового виробництва, муніципального господарювання. Для цього виду водокористування найбільш важливими є такі хімічні показники складу води: завислі речовини, нітрити, нітрати, залізо, біохімічне споживання кисню, сірководень, вільний аміак, водневий показник (рН) води, розчинений кисень, двоокис вуглецю, амонійний азот, фосфати, перманганатна окислюваність,

біхроматна окислюваність, кальцій, магній, загальна твердість, хлориди, сульфати, гідрокарбонати [109].

1.3.1 Особливості кількісного та якісного вибору параметрів, які включають у індекси якості води

Згідно з кваліметрією — наукою про якість, для оцінки води можна застосувати різні підходи в залежності від її призначення (вода для зрошення, риборозведення, рекреаційні потреби тощо).

1. Диференційний метод — ґрунтується на використанні одиничних показників якості, що відображають одну з її властивостей. Цей підхід є основою санітарно-епідеміологічної оцінки води, де існує набір параметрів для контролю, визначених нормативними актами. Після аналізу води робиться висновок про відповідність чи невідповідність встановленим стандартам.
2. Комплексний підхід передбачає використання комплексних показників, які одночасно характеризують кілька властивостей води. Прикладом такого підходу є Державний стандарт України на питну воду ДСТУ 7525:2014, що вперше включив показники генотоксичності води. Ці показники викликали широкі дискусії серед фахівців і значно ускладнили роботу органів контролю, оскільки оцінка таких властивостей вимагає спеціальних методів і обладнання.
3. Інтегральний підхід до оцінки якості води ґрунтується на використанні суми показників якості води. Для оцінки якості питної води цей метод логічно поєднується з індексами якості, що дозволяють визначити ризики для здоров'я споживачів. Інтегральна оцінка води забезпечує більш точну й комплексну характеристику її якості, що є важливим для контролю безпеки водних ресурсів.

Виходячи з диференційного методу розглянемо вимоги до складу та властивостей води для зрошення (агрономічні, екологічні та технічні). Агрономічні критерії придатності води для зрошення визначаються за допомогою, згідно з яким нормування якості зрошувальної води проводиться з урахуванням складу та властивостей ґрунтів [104]. Під час оцінки якості води для зрошення виділяють три класи її придатності: I клас – придатна, II клас – обмежено придатна, III клас – непридатна.

Агрономічні критерії оцінки придатності джерел води для зрошення беруть до уваги вміст таких основних інгредієнтів у воді:

- карбонатів, як солей вугільної кислоти типу соди і поташу. Для рослин найбільшу небезпеку становить кальцинована сода Na_2CO_3 .
- гідрокарбонатів (або бікарбонати) — це кислі солі карбонатної кислоти H_2CO_3 , які містять аніон HCO_3^- . На відміну від карбонатів, гідрокарбонати кальцію і магнію розчинні у воді. Гідрокарбонат кальцію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ є малорозчинною сіллю, і насичення розчину в природних водах може відбутися при концентрації 1,5–2,0 мгекв./дм³. Присутність гідрокарбонатів кальцію та магнію у воді обумовлює її тимчасову твердість.
- Хлориди — це солі хлоридної (соляної) кислоти (HCl), які зазвичай добре розчиняються у воді. Хлорид-іон є одним із найтоксичніших іонів у своїх сполуках, тому його використовують як стандартний еквівалент, до якого приводять всі інші сполуки.
- Сульфати — це солі сульфатної (сірчаної) кислоти H_2SO_4 , які зазвичай добре розчиняються у воді і у більшості випадків сульфати не є токсичними для рослин, за винятком сульфату натрію (Na_2SO_4).
- Кальцій (Ca), — у зрошувальній воді кальцій є одним з найбільш нейтральних катіонів і не має токсичного впливу на рослини.
- Магній — у зрошувальній воді магній може бути токсичним у вигляді сполук зі сульфатами та хлоридами. При надмірному вмісті магнію в воді може виникнути магнеєва солонцюватість.
- Натрій (Na) — у зрошувальній воді натрій є найбільш токсичним катіоном, що спричиняє осолонцювання ґрунту. Всі аніони в сполуках натрію є токсичними солями, причому найбільш токсичною є карбонат натрію (Na_2CO_3), який у 5 разів токсичніший за хлориди.
- Калій (K) — іони калію та натрію у зрошувальній воді не розділяються, тому їх часто враховують разом. Зазвичай іони Na^+ і K^+ визначають як різницю між сумою всіх аніонів у мекв/дм³ та виявленими катіонами Ca^{2+} та Mg^{2+} .

Слід відмітити, що нормативні документи включають надзвичайно широкий набір показників якості та складу води для зрошення, який на практиці рідко піддається повному контролю через технічні та фінансові обставини. Тому виробничники та агрономи складають для себе так звані чек-списки показників та властивостей води, які визначають перед тим, як розробляти проект фертигації та контролюють у процесі експлуатації. Рекомендований оптимальний перелік включає наступне [108] :

1. Польові вимірювання показників електропровідності води, pH;
2. Визначення вмісту основних йонів для розрахунку показника SAR (sodium absorption ratio – коефіцієнта сорбції натрію), який є загальновизнаним критерієм оцінювання засолення та фітотоксичності поливної води [110];
3. Визначення вмісту суспендованих частинок, яка профільтровуються (пісок, водорості);
4. Визначення вмісту специфічних катіонів та аніонів, які можуть переходити в осад при сумісній присутності, наприклад, йони Ca^{2+} та PO_4^{3-} , CO_3^{2-} ;
5. Визначення важких металів, схильних до біоаккумуляції (наприклад, Pb^{2+} , Cd^{2+}).

Залежно від результатів тестування, проектувальники визначають тип вододжерела, придатного для використання за хімічними показниками сольового складу та вмістом важких металів. Проектувальники слідуєть мнемонічному правилу “WATER” (рис. 1.1), якого слід дотримуватися при приготуванні сумішей макро- та мікродобрих для фертигації із врахуванням складу водної фази та можливих небажаних реакцій у розчинах, які приводять до утворення нерозчинних сполук.

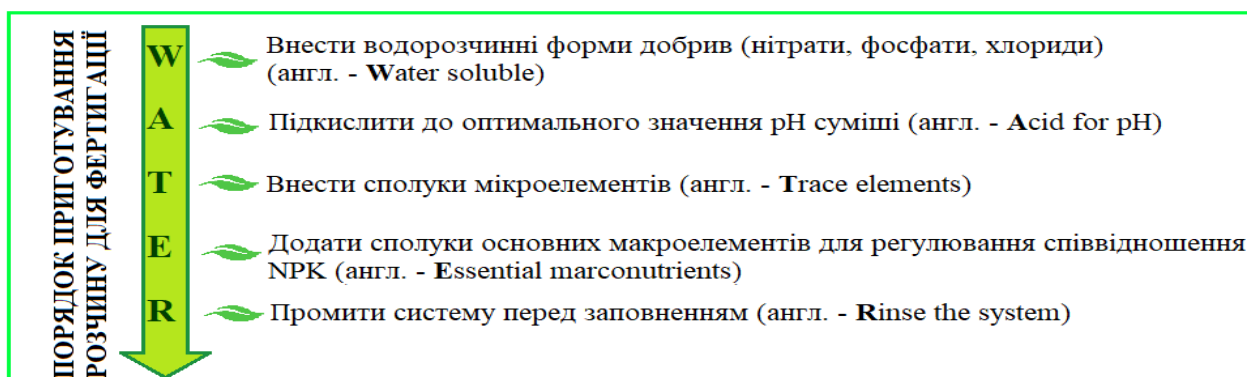


Рис. 1.1 Правило “WATER” для приготування розчину для фертигації [111].

Ще одним елементом, без якого важко уявити сучасне сільськогосподарське виробництво, є позакореневе внесення добрив, біостимуляторів та пестицидів через листову поверхню, що потребує особливої уваги до якості води, яка використовується як робоче середовище. Позакореневе нанесення макро і мікроелементів на рослини може підвищити продуктивність [112], посухостійкість [113], але за умови якісного внесення та відповідної якості води. Подібно до вимог для поливу, де основне значення мають сольове навантаження та токсичні елементи, для позакореневого застосування критичними є також хімічні, та біологічні показники води (рН, мінералізація, PO_4^{2-} , Na^+ , Cl^- , жорсткість, органічні речовини та мікробіологічне забруднення), які впливають на стабільність препаратів (особливо мікроелементних), проникність через продири та епідерміс, а також фітотоксичність.

Окрім зрошення, тваринництво та аквакультура також значною мірою страждають від поганої якості води і одночасно є важливими чинниками забруднення води [114]. "Точкові" та "не точкові" джерела забруднення виникають через людську діяльність, де забруднювачі мають або одну точку входу у водні потоки, або розсіюються (множинні джерела), де забруднювачі складніше відстежувати, вимірювати та контролювати [115]. Засолення є прикладом розсіяного забруднення, яке сьогодні впливає на понад 20% загальної площі зрошуваних земель у світі [116], що спонукало створення настанов FAO щодо якості води для сільського господарства [117].

В Україні оцінка придатності води для риборозведення регламентується нормативом СОУ [109], який встановлює гранично допустимі значення хімічних показників якості води, призначеної для вирощування риби в рибогосподарських підприємствах. Серед основних хімічних параметрів, що формуються в процесі вирощування риби у таких водоймах, виділяють перманганатну та біхроматну окислюваність, вміст амонійного азоту, нітритів та мінерального фосфору.

Перманганатна окислюваність відображає концентрацію легкоокислюваної органіки. Вимірюється кількістю кисню (в еквіваленті KMnO_4), необхідною для окислення цих речовин. Зростання показника свідчить про накопичення органіки

(залишки корму, продукти життєдіяльності риби), що може призвести до зниження розчиненого кисню у воді. При високому рівні ПО виникає загроза гіпоксії, погіршується самоочистка водойми, що негативно впливає на рибу.

Амонійний азот (NH_4^+) - утворюється внаслідок розкладу білків (з кормів і продуктів життєдіяльності риби). У воді може бути в двох формах — нетоксичний NH_4^+ та токсичний NH_3 (вільний аміак), кількість якого зростає з підвищенням температури і рН. Підвищений вміст амонійного азоту викликає стрес у риби, пригнічує метаболізм і може призвести до масової загибелі при перевищенні токсичних концентрацій.

Нітрити (NO_2^-) – проміжний продукт у процесі нітрифікації — перетворення амонійного азоту на нітрати за участю нітрифікуючих бактерій. Нітрити є високотоксичними для риб, оскільки порушують транспорт кисню в крові, спричиняючи метгемоглобінемію. Навіть у невеликих концентраціях нітрити негативно впливають на життєздатність риби, особливо малька.

Фосфати (PO_4^{3-}) - мінеральний (реактивний) фосфор у воді — це форма фосфору, доступна для поглинання водними організмами. Входить до складу кормів та екскрементів риб, накопичується у воді. Надлишковий фосфор сприяє евтрофікації водойми, тобто масовому розвитку фітопланктону й водоростей, що може призвести до зменшення вмісту розчиненого кисню вночі та загибелі риби.

Однак, у випадку, коли є декілька доступних вододжерел, з яких можна використовувати воду, виникає проблема порівняльної оцінки їхньої якості. Пряме порівняння виміряного показника із величинами гранично допустимих концентрацій у цьому випадку не є інформативним, так як якість води слід оцінювати одночасно за сукупністю параметрів, які мають різний фізичний та хімічний зміст, різні одиниці вимірювання, різні класи небезпеки для різних типів ґрунтів, культур тощо. Тому доцільно в цьому випадку розглянути принципи інтегральної оцінки якості води.

В Україні оцінка придатності води для використання у тваринництві і птахівництві регламентується нормативом СОУ 41.00-37-422:2006 [117]. Стандарт призначений визначити настанови щодо можливостей використання наявних

ресурсів поверхневих і підземних вод для вирощування промисловим способом тварин та птиці, необхідності застосування відповідних технологій щодо підготовки питної води, обґрунтування фізіологічно корисних норм водоспоживання, захисту джерел природних вод від забруднення. Показники якості води для господарсько-питного водопостачання у цьому випадку узгоджено з «ДСанПіН Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання» за блоками: мікробіологічні показники, паразитологічні показники, токсикологічні показники – неорганічні компоненти і органічні компоненти, - інтегральні показники, органолептичні показники, показники радіаційної безпеки, показники фізіологічної повноцінності мінерального складу.

У загальному вигляді вимоги до якості води можуть бути представлені у вигляді значень ряду показників згідно з класифікацією, розробленою Департаментом сільського господарства США [118]. Ця класифікація є широко застосовуваною у світі, оскільки вона надає доступ до великої кількості показників, які використовуються для оцінки ризиків при зрошуванні, зокрема через показник SAR – натрієво-адсорбційне співвідношення, що дозволяє оцінити ризики осолонцювання ґрунтів.

Існує також метод оцінки якості води для зрошення, який ґрунтується на класифікації природних вод за Алексіним. Цей підхід використовує емпіричний іригаційний коефіцієнт A , запропонований Стеблером. Формула для розрахунку коефіцієнта A залежить від співвідношення еквівалентних концентрацій натрію, хлоридів і сульфатів у воді для зрошення [119].

Для комплексного оцінювання якості води використовують методику розрахунку індексу якості води (ІЯВ) з використанням логістичної функції Харрінгтона, яка дозволяє об'єднати досліджувані параметри складу і властивостей води для різних видів водокористування [120]. Об'єднання часткових бажаностей d_i , визначених для кожного i -того параметра окремо, проводиться у вигляді так званої об'єднаної функції бажаності.

1.4 Висновки до розділу 1

Проведений огляд літератури свідчить про зростаючий інтерес наукової спільноти до використання наноматеріалів у сільському господарстві, зокрема для позакореневого внесення добрив і біостимуляторів. Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям наночастинки міді, цинку та заліза демонструють високу ефективність у покращенні живлення рослин, стійкості до стресів та контролю фітопатогенів. Проте через їхню реактивність та здатність до агрегації, стабілізація та контроль дози залишаються критичними аспектами та потребують розробки інтегральних методів хіміко-аналітичного контролю екологічної безпеки їх застосування.

Окрему увагу привертає роль якості води у агротехнологіях — як для зрошення, так і для фертигації та фоліарного внесення. Вода є не лише середовищем для добрив або пестицидів, а й фактором, що визначає їх стабільність, проникність у рослини та можливу фітотоксичність. Аналіз нормативних документів України (ДСТУ, СОУ) показує, що оцінка якості води повинна охоплювати як базові агрономічні показники (солі, рН, мінералізацію), так і токсикологічні та технічні критерії, зокрема вміст заліза, марганцю, зважених часток і мікробіологічну забрудненість.

Попри наявність нормативної бази, у практиці фермерських господарств повноцінне тестування всіх параметрів часто неможливе через обмеження ресурсів. Це зумовлює необхідність розробки скорочених методик (чек-листів), з акцентом на найбільш критичні показники, такі як SAR, рН, електропровідність та вміст іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} . Інтегральні підходи до оцінки, такі як методика індексу якості води за Харрінгтоном, дозволяють узагальнити різнопланові параметри в одну узагальнену оцінку, яка є зручною для порівняння різних джерел водопостачання.

З огляду на зазначене, актуальними для вивчення залишаються такі питання:

- розробка рецептур ефективних нанодобрив (наноагрохімікатів) для позакореневого живлення рослин;

- вивчення хімічних процесів, що забезпечують оптимальне дозування та стабільність нанопрепаратів у водних середовищах;
- вивчення агрохімічної ефективності наноагрохімікатів і яким чином зменшити токсичність наночастинок без втрати їх агрономічної ефективності;
- дослідження гідрохімічних показників природних вод різнорівневого залягання в районі агрохімічних досліджень на предмет екологічної оцінки якості води;
- інтегральна оцінка природних вод для використання наноагрохімікатів;
- вивчити хімічні індикатори придатності природних вод в районі агрохімічних досліджень для зрошуваних та фертигаційних технологій а також питних потреб та риборозведення.

Ці аспекти потребують подальших досліджень з урахуванням регіональних особливостей агроєкосистем, властивостей ґрунтів та кліматичних чинників.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ, ПРЕДМЕТ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Загальна характеристика агротериторії для досліджень (земля, вода, клімат) і проблемні агроекологічні питання діяльності

Вінницька область є одним з основних регіонів України, де традиційно розвинуте садівництво, завдяки сприятливим кліматичним умовам та багатим природним ресурсам. Вона відома своєю сильною аграрною складовою, де садівництво займає важливе місце серед сільськогосподарських напрямів. Основними культурами, які вирощуються в області, є яблука, груші, сливи та вишні. Високий рівень розвитку цієї галузі зумовлений багаторічними традиціями вирощування плодових культур, а також використанням сучасних агротехнологій, зокрема в системах зрошення та інтенсивному садівництві.

Клімат регіону помірно-континентальний з м'якою зимою та досить, теплим літом [121]. Середньорічна багаторічна температура повітря за даними Могилів-Подільського метеопосту Вінницької метеостанції становить 7,8° С тепла. Найбільш холодним місяцем року є січень, коли середньомісячна температура повітря знижується до -5° С, найбільш теплим – липень.

За середніми багаторічними даними перехід середньодобової температури повітря через +5° С у бік підвищення відбувається у першій декаді квітня (початок вегетації), а в бік зниження – восени, на початку листопада, коли вегетація рослин практично закінчується. Перехід середньодобової температури повітря через 10° С навесні припадає на третю декаду квітня. Закінчення цих температур спостерігається в першій декаді жовтня. Період із середньодобовою температурою вище 10° С триває в середньому 160-165 днів. Сума активних температур становить 2765° С. Найбільше надходить ФАР у червні й липні. За період з травня до серпня на поверхню ґрунту надходить $\frac{3}{4}$ від річної суми тепла. Гідротермічний коефіцієнт в регіоні становить 1,4.

Тривалість вегетаційного періоду складає 170-200 днів. Весняні приморозки в повітрі бувають в середньому до 19 квітня (найбільш пізні – 21 травня). Осінні приморозки припадають на середину (16) жовтня, а надранні – 21 вересня. Останні приморозки на поверхні ґрунту навесні відзначені 30 травня, осінні – 11 вересня.

Тривалість без морозного періоду складає від 117 до 136 діб. При цьому слід зазначити, що в південній частині зони безморозний період довший і в окремі роки досягає 200 діб. Могилів-Подільський район знаходиться у південній частині Вінницької області і за ступенем зволоження та теплозабезпеченістю вегетаційного періоду належить до південного теплого агрокліматичного району, який займає зону, що прилягає до річки Дністер. Сума активних температур за вегетаційний період тут становить близько 2600°C. Особливо теплий клімат в долині річки Дністер, гирлових ділянках долин його лівих приток.

За рельєфом зона, в якій проводилися дослідження, належить до Подільської височини, що відрізняється найбільшими висотами, які перевищують 350-400 м над рівнем моря та великою глибиною ерозійного розчленування. Водорозділи помітно звужені і нерідко ерозійні. Важливим елементом рельєфу Подільської височини є глибоко врізані, місцями каньйоноподібні, річкові долини. Все це суттєво впливає на формування гідротермічних умов та, відповідно, урожайність сільськогосподарських культур. Дністер є основною водною артерією району, проходить уздовж південного кордону (межує з Молдовою). Має високий потенціал для водозабору, зрошення, риборозведення та рекреації.

Джерела водопостачання та водних ресурсів у Могилів-Подільському районі охоплює як природні (поверхневі й підземні) джерела, так і техногенні (системи водопостачання, ставки, водогони), які мають значення для населення, сільського господарства та промисловості. Понад 120 ставків і малих водосховищ, зокрема: ставки біля сіл Бронниця, Одая, Немія, Серебря – використовуються для поливу, риборозведення, пожежогасіння; частина ставків перебуває в приватній або орендній власності, активно використовуються в агросекторі (зрошення, напування тварин). За даними Держгеокадастру, загальна водна площа району — понад 800 га.

Ґрунтовий покрив досліджуваної території представлений чорноземами типовими та чорноземами вилугуваних, що входять до II–III агровиробничих груп за родючістю [122]. З огляду на посухи у вегетаційний період і ризик ерозії на схилах, район потребує застосування зрошення та протиерозійних технологій [122,

123]. Це підтверджується даними за 2021-2024 роки, коли загальна кількість опадів становила за даними Вінницького обласного гідрометеоцентру [124] та Укргідрометцентру [125, 126] по роках:

- у 2021 році склала приблизно 576,7 мм опадів, що є нормальним показником згідно середньої багаторічної норми. У районі спостерігалася висока кількість опадів влітку (травень — 98,2 мм, липень — 97,8 мм, серпень — 86,5 мм). Взимку та восени опадів було менше, з найменшою кількістю у жовтні (0,6 мм). Січень і лютий мали середні опади, з максимальним рівнем у лютому (36,1 мм).
- у 2022 році - приблизно 269,1 мм. опадів, що склали лише 49% від середньої багаторічної норми. Це вказує на досить сухий рік, маловодність поверхневих джерел води, що має вплив на агропродовольчі та екологічні умови, особливо для сільського господарства, яке залежить від зрошення. У 2022 році в Могилів-Подільському районі найбільше опадів випало влітку, зокрема у серпні (68,5 мм) та вересні (70,6 мм). У квітні також спостерігався значний дощ (25,8 мм). Зимові місяці були відносно сухими, з опадами 17,4 мм у січні та 9,4 мм у лютому.
- за 2023 рік сума опадів становила близько 475,9 мм, що на 15–20% нижче середньої багаторічної норми, рік класифікується як помірно посушливий, найбільше опадів випало в квітні (90,3 мм), а також в серпні (55,4 мм) та листопаді (50,3 мм). Літні місяці, зокрема липень та червень, також були дощовими, з опадами 45,7 мм та 51 мм відповідно. Зимові місяці показали помірні опади: січень — 7,3 мм, лютий — 37,1 мм. Відзначено, що кількість опадів була найбільшою навесні, в той час як літо та осінь мали помірне зволоження.
- річна сума опадів у 2024 році склала близько 476,8 мм, що також на 15-20 % нижче середньої багаторічної норми для району. Найбільша кількість опадів була зафіксована в липні (85,7 мм) та вересні (818 мм). Ці місяці стали найвологішими, що свідчить про високий рівень зволоження влітку та на початку осені. В квітні також були значні опади — 48,7 мм. Літні місяці, зокрема липень, характеризувалися високими температурами і дощами, що могло позитивно вплинути на ріст рослин. Зимові місяці були помірно вологими, з опадами 23,7

мм у січні та 19,1 мм у лютому. У червні (42,8 мм) і серпні (25,7 мм) також зафіксовано помірну кількість опадів.

Отже, аналізуючи дані по середньорічній кількості опадів за останні роки, можна зробити висновок про недостатнє природнє зволоження півдня Вінницької області в роки проведення досліджень та дефіцит забезпечення водою місцевих господарств з метою їх ефективного та стабільного господарювання. Тому актуальним є оцінка стану місцевих джерел водопостачання, аналіз їх гідрохімічного складу та екологічної безпечності використання у сільськогосподарському виробництві для нівелювання сезонного недостатнього вологозабезпечення.

2.2. Методи і методики аналітичних досліджень

На першому етапі було проведено відбір зразків води з місцевих джерел водопостачання Могилів-Подільського району за вимогами ДСТУ ISO 5667-6:2009; ДСТУ ISO 5667-4:2003; ДСТУ ISO 5667-11:2005 [127-129]. Основними методами дослідження були: аналітичний – для визначення хімічного складу проб води за стандартизованими методиками; статистичний – для встановлення достовірності результатів вимірювань і узагальненої оцінки якості води.

Аналітичні вимірювання проводили на базі сертифікованої вимірювальної лабораторії якості поверхневих вод і об'єктів сільськогосподарського використання кафедри аналітичної та біонеорганічної хімії та якості води НУБіП України, акредитованої Укрметтестандартом (Сертифікат № ПТ-426/21 від 22.10.2021 р). Метрологічна характеристика методик вимірювання наведено в таблиці Додатку А.

Гідрохімічний склад досліджуваного проб води впродовж 2021-2024 років виміряно на вміст іонів, а саме: загальну твердість та вміст кальцію - методом комплексонометричного титрування; K^+ та Na^+ - із використанням іономіра AI-123, Mg^{2+} - комплексонометрично за різницею загальної твердості та вмісту Ca; Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} - методом інверсійної хронопотенціометрії [130, 131]; NH_4^+ , $Fe_{заг}$ та NO_3^- - фотометрично, HCO_3^- - титриметрично; аніони Cl^- - методом аргентометрії, SO_4^{2-} - гравіметрично осадженням солями барію. Також було досліджено

температуру, загальну мінералізацію, електропровідність води, і рН, як показники важливі для оцінки впливу на зрошувані рослини.

Для оцінки вмісту металів у суспензіях НЧ застосовували метод йодометрії після розчинення в HNO_3 для міді (Cu), а також метод комплексометрії для визначення цинку (Zn) та заліза (Fe) після розчинення в HNO_3 .

Визначення комплексоутворення карбаміду з наночастинками міді проводили фотометрично, використовуючи змішування водних суспензій нанометалів і розчинів карбаміду методом ізомолярних серій [132].

Для визначення розміру частинок та їх агрегації у розчині застосовували метод динамічного розсіювання світла (DLS)[133]. Принцип роботи DLS (рис. 2.1): а - лазер випромінює когерентне світло, яке проходить через досліджуваний зразок (суспензію наночастинок у розчині). Наночастинки у зразку розсіюють світло. Детектор, розташований під певним кутом (θ), реєструє зміну інтенсивності розсіяного світла з часом. б — графік сигналу розсіювання у часі: коли наночастинки хаотично рухаються (за рахунок броунівського руху), інтенсивність розсіяного світла флюктує. Ці флюктуації обробляються за допомогою автокореляційної функції, що дозволяє розрахувати гідродинамічний радіус частинок.

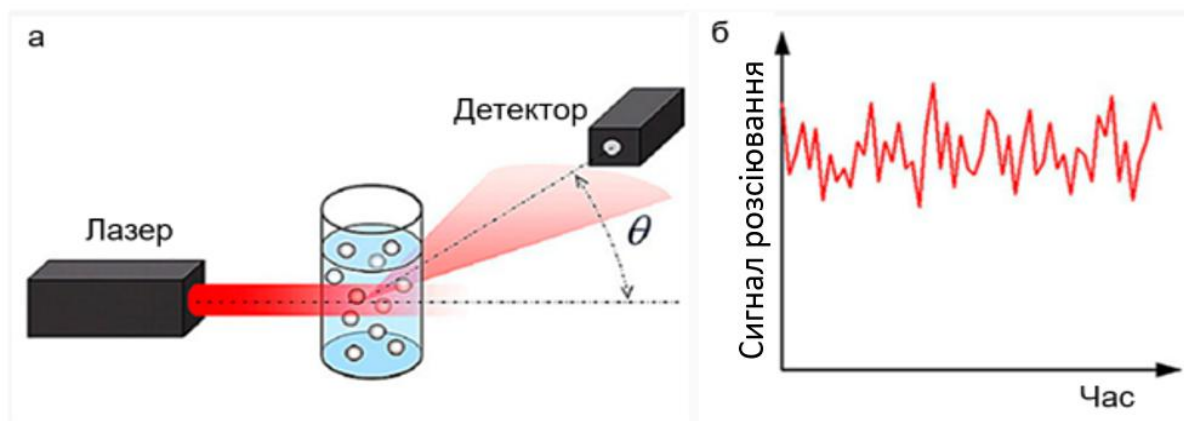


Рис. 2.1. Принцип роботи методу DLS, посилення на першоджерело [133],

а – будова приладу, б – графік сигналу розсіювання в часі

Для дослідження частинок більше 1 μm було використано принцип лазерної дифракції (LD).

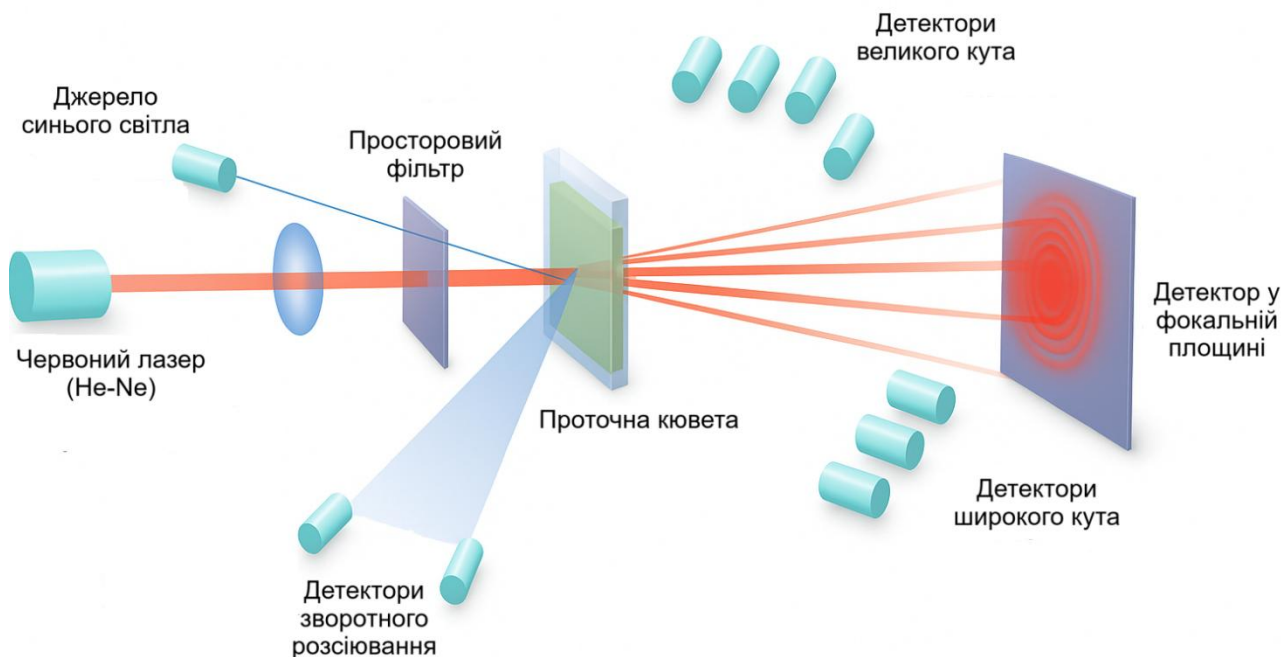


Рис. 2.2 Принцип вимірювання методом лазерної дифракції (LD)

Прилад використовує розсіяне лазерне світло та набір детекторів (рис. 2.2) для визначення розміру частинок у зразку (еквівалентний сферичний діаметр). Варто зазначити, що під час вимірювання зразок періодично переміщується, а не статичний як при вимірюванні методом DLS.

Мікроскопію водних суспензій наночастинок та їх карбамідних комплексів проводили кількома методиками [134, 135]: методика мікро крапель та методика занурення.

Методика мікро крапель. Під бінокулярним світловим мікроскопом (МБС-9), мікро краплини суспензійних зразків об'ємом 0,01 – 0,05 мкл наносили на бленди (сітки). Попередньо покриті формваровою плівкою та укріплені нанесеним тонким шаром вуглецю. Препарати висушували на повітрі при кімнатній температурі, аналізували за прискорюючої напруги 80 кВт зазначеного вище електронного мікроскопа. Зображення були отримані за допомогою цифрової камери (GATAN, USA). При даній процедурі підготовки зразка до аналізу весь матеріал суспензії переноситься на підкладку бленди (сітки). Проте, зважаючи, що препарування рідинних зразків супроводжується втратою рідкої фази, не виключається структурна та просторова (агрегація) перебудова компонентів зразка.

Методика занурення. Підготовлена бленда (сітка) занурюється в краплю суспензійного зразка в чашці Петрі, або на підготовлену бленду (сітку) наноситься крапля суспензійного зразка, експонується впродовж 10 хв. По необхідності залишки суспензії з поверхні, вилученої з краплини зразка бленди (сітки), видаляються за допомогою фільтрувального паперу. Препарати досушуються на повітрі при кімнатній температурі з подальшим аналізом, подібно наведеному в методиці мікро крапель.

При даній процедурі не весь матеріал суспензії переноситься на підложку бленди (сітки). Більші за масою наночастинки з більшою вірогідністю будуть осаджуватися на поверхні формварової плівки, внаслідок чого можливе порушення співвідношення, зокрема, між різнорозмірними наночастинами багатокomпонентних систем при порівнянні з нативними зразками. Разом з тим осадженні на поверхні формварової поверхні наночастинки зберігають структурну організацію, характерну для нативних зразків.

На наступному етапі розчини центрифугували та проводили інфрачервону (ІЧ) спектроскопію отриманих осаджених суспензій наночастинок та їх рентгенографічний фазовий аналіз (РФА) [136, 137].

Оцінювали бактерицидну та фунгіцидну дію суміші наночастинок суспензій металів у чашках Петрі методами серійних розведень. In vitro проведено скринінг видового складу мікозів та оцінено фунгіцидну дію досліджуваної суміші на фітопатогенні мікроміцети – *Venturia inaequalis* (Cooke) G. Winter, *Alternaria alternata* (Fr.) Keissl, *Monilinia fructigena* (Pers.) Honey а також бактерицидну дію на збудники бактерій роду *Pseudomonas*. Досліди проводили методом дисків в чашках Петрі з використанням картопляно-глюкозного середовища. Фітопатогенні гриби засівали змивом з пробірок, в кількості 1 мл, і змішували з розплавленим агаризованим середовищем. В чашки вміщували попередньо простерилізовані кружечки з фільтрувального паперу діаметром 1 см, змочені у суміші досліджуваних розчинів. Чашки утримували за температури +27°C. Повторність в дослідах – триразова. Фунгіцидну дію оцінювали за розмірами зон відсутності росту грибів навколо дисків.

Оцінка загальної біотоксичності наночастинок перехідних металів проводилася за допомогою Allium-тесту[138]. Як модельну рослину використовували А. сера L. (сорт «Штутгартен») – багаторічну трав'янисту рослину родини Цибулевих (Alliaceae), яка була затверджена ВООЗ як стандарт для цитогенетичного моніторингу навколишнього середовища [139]. Ця рослина була обрана, оскільки Allium-тест є єдиним серед стандартних тестів, рекомендованих для оцінки токсичності наноматеріалів.

Фітотоксичний ефект (ФЕ) визначався за різницею в рості коренів дослідних рослин відносно контрольних, за формулою:

$$\text{ФЕ} = \frac{L_0 - L_x}{L_0} * 100\%, \quad (2.1)$$

де L_0 – середня довжина кореня контрольної рослини, а L_x – середня довжина кореня дослідної рослини.

На наступному етапі проведено вегетаційні дослідження дії препаратів, їх внесення проводили по листу 4 рази за сезон, протягом всього вегетаційного періоду. Перша обробка у стадію зеленого бутона; друга – при діаметрі плодів 20-40 мм; третя – при половині кінцевого розміру плодів; четверта – за 2-3 тижні до збирання. Фоліарну обробку розчинами сульфатів Cu, Zn, Fe здійснювали в межах рекомендованих доз металів. Дози нанометалів у варіантах 3 – 6 (Табл. 2.1) зменшували у 7-20 разів із урахуванням їх можливої вищої біологічної активності [140], зокрема у формі КАМ.

Табл. 2.1. Схема досліджень фоліарних обробок наночастинками

Варіанти дослідів	
1.	Контроль (фон) – обробка рослин дистильованою водою, 5 л H ₂ O / 10 дерев (100 м ²).
2.	5 л H ₂ O + 0,1 М розчини сульфатів Cu, Zn, Fe із розрахунку на вміст: Cu ²⁺ – 0,254 г, Zn ²⁺ – 0,228 г, Fe ²⁺ – 0,201 г на 10 дерев (100 м ²).
3.	5 л H ₂ O + 4 мл розчинів нестабілізованих наночастинок Cu, Zn, Fe із розрахунку на вміст: Cu – 0,025 г, Zn – 0,026 г, Fe – 0,022 г на 10 дерев (100 м ²).
4.	5 л H ₂ O + 2 мл розчинів КАМ Cu, Zn, Fe із розрахунку на вміст: Cu – 0,013 г, Zn – 0,013 г, Fe – 0,011 г на 10 дерев (100 м ²).
5.	5 л H ₂ O + 4 мл розчинів КАМ Cu, Zn, Fe із розрахунку на вміст: Cu – 0,025 г, Zn – 0,026 г, Fe – 0,022 г на 10 дерев (100 м ²).
6.	5 л H ₂ O + 6 мл розчинів КАМ Cu, Zn, Fe із розрахунку на вміст: Cu – 0,038 г, Zn – 0,039 г, Fe – 0,033 на 10 дерев (100 м ²).

Після визначення оптимальної дози наночастинок було нанесено їх суміш позакоренево на дерева яблуні сорту Чемпіон. Для оцінки пігментів у листках рослин - каротиноїди та хлорофіли (*Chl a*, *Chl b*) використано колориметричний метод екстракції в етанолі [141]. Листки для екстракції відбирали у червні-липні – коли листки повністю сформувались але не почали старіти. Оптичну густину екстракту визначали при довжинах хвиль 665 та 649 нм, які відповідають максимумам поглинання хлорофілів *a* і *b* та каротиноїдів (*Car*) в екстрагенті, використовуючи екстрагент як розчин для порівняння.

Щодо хімічного складу плодів, визначення їх кількості проводиться за допомогою титриметричних методів. Для визначення сухих розчинних речовин (СРР) застосовують рефрактометричний метод [142] ДСТУ ISO 2173:2007 Продукти з фруктів та овочів. Визначення розчинних сухих речовин рефрактометричним методом (ISO 2173:2003, IDT), вміст цукрів [143] а для вмісту

кислотності використовується титриметричний метод [144]. Оцінка цукрово-кислотного індексу (ЦКІ) здійснюється за допомогою розрахункового методу.

Також для визначення вмісту металів у плодах використовували інструментальні методи аналізу, зокрема для цинку (Zn^{2+}), міді (Cu^{2+}), кадмію (Cd^{2+}) та свинцю (Pb^{2+}) застосовували методи інверсійної хронопотенціометрії [132, 133].

Статистичну обробку результатів досліджень проведено методом дисперсійного аналізу ANOVA [145]. Для розрахунків використовували пакети програм Statistica, Microsoft Excel-365.

2.3 Матеріали і прилади для аналізу

Зразки колоїдних водних розчинів наночастинок Cu, Zn, Fe (рис. 3.2) одержано за допомогою ерозійно-вибухової нанотехнології. Раніше на кафедрі аналітичної та біонеорганічної хімії НУБіП України була розроблена технологія одержання наночастинок Cu, Zn, Fe, Mg для обробки водно-гнойових стоків [146].

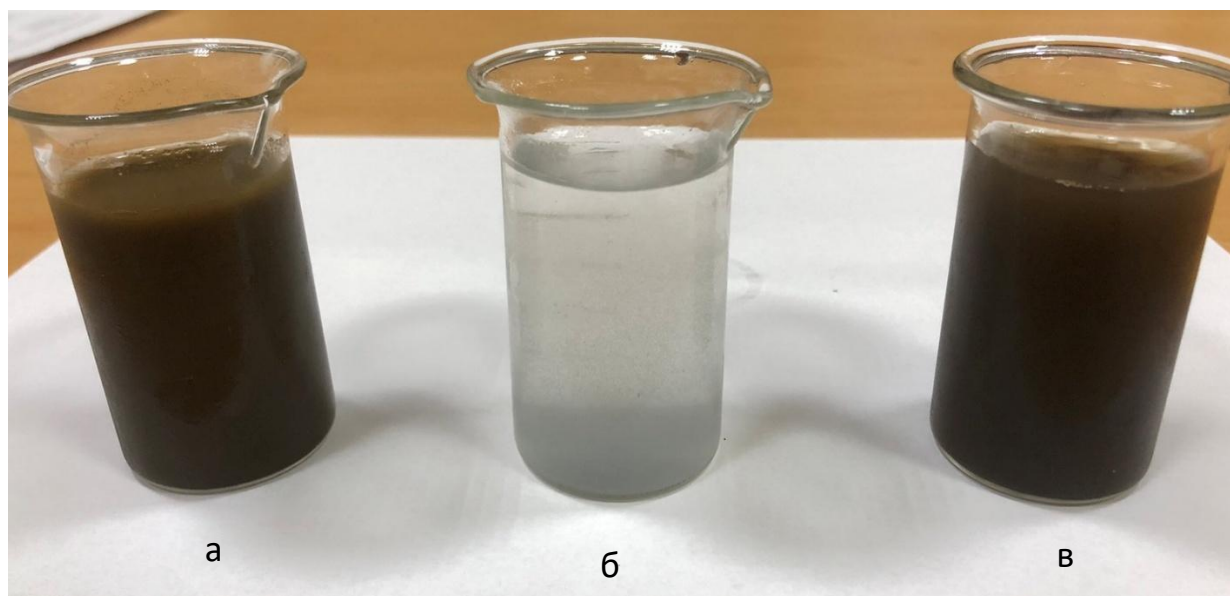


Рис 2.2. Зразки вихідних водних суспензій наночастинок: а - Cu, б – Zn, в – Fe.

На рис. 2.2 представлена схема реакторного блоку для одержання наноматеріалів. Саме реакторний вузол містить реактор 1, що виготовлений з діелектричного матеріалу і має патрубок 3 для виходу обробленої водної суспензії, патрубок 2 для подачі води, електроди 4 і 5, генератор 6, віброплатформу 7 зі встановленим під нею вібратором 8, блок седиментації 9, гранули 10. Електроди 4 і 5 можуть бути виготовлені як з того ж металу, що і гранули, так і з іншого металу,

який може використовуватись в якості вихідної сировини для утворення коагулянту.

Утворення високоактивного коагулянту електроерозійним диспергуванням металевих гранул, наприклад, залізних, здійснюють таким чином. В реактор 1, що містить електроди 4 і 5, завантажують залізні гранули 10, що підлягають диспергуванню.

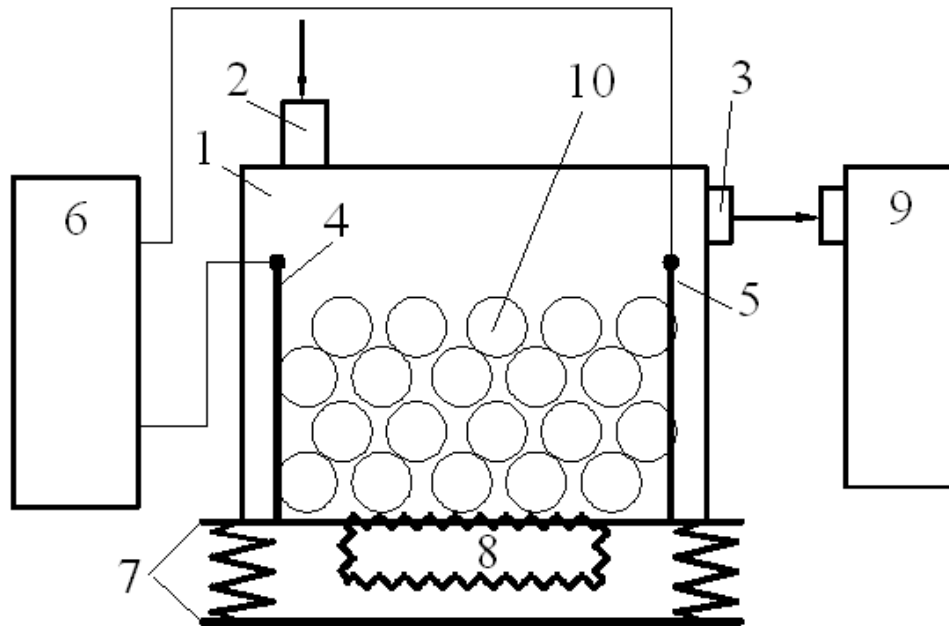


Рис. 2.3 - Схема реакторного блоку: 1 – реактор; 2 – патрубок для подачі води; 3 – патрубок для виходу суспензії; 4,5 – електроди; 6 – генератор; 7 – вібраційна платформа; 8 – вібратор; 9 – блок седиментації; 10 – металеві гранули.

Електроерозійне диспергування гранул 10 здійснюють електричними імпульсами, які формує генератор імпульсів (на рисунку не показаний). Імпульси напруги надходять на електроди 4 і 5. В реактор 1 через патрубок 2 надходить вода. Для здійснення ефекту псевдозрідження шару металевих гранул використовується віброплатформа 7 зі встановленим під нею вібратором 8. Віброплатформа 7 встановлена на пружних елементах, які спираються на основу. Регулювання частоти і амплітуди вібрації віброплатформи 7, а, відповідно, і реактору 1 здійснюється за допомогою електронного блоку регулювання частоти вібрації вібратора 8.

Коливання вібратора 8 передаються віброплатформі 7 і призводять до вібрації реактора 1 з металевими гранулами 10 і до вібрації електродів 4 і 5. Управлінням частотою коливань вібратора 8 досягають резонансу для системи: віброплатформа 7, вібратор 8, реактор 1 з гранулами 10.

В місцях контакту металевих гранул 10 одна з одною і з електродами 4 і 5 виникають іскрові розряди, в яких здійснюється електроерозійне диспергування металевих гранул і, відповідно, утворення високоактивного коагулянту НЧ. За рахунок коливань реактора 1 з гранулами 10 і коливань електродів 4 і 5 посилюється ефект псевдозрідженого шару і зменшується вірогідність появи коротких замикань в реакторі 1, а короткі замикання, що виникають, швидко усуваються. Управлінням амплітудою коливань вібратора 8 дозволяє отримати необхідну ефективність псевдозрідження при електроерозійному диспергуванні металів, що мають різну питому вагу.

Таким чином, за рахунок ефективного псевдозрідження створюються практично однакові умови електроерозійного диспергування металевих гранул по всій висоті псевдозрідженого шару, що забезпечує необхідний гранулометричний склад порошкового коагулянту, що одержують, а за рахунок зменшення вірогідності коротких замикань досягається висока продуктивність електроерозійного диспергування і, відповідно, утворення високоактивного коагулянту.

Під час електроерозійного диспергування металевих гранул в рідкому середовищі, окрім утворення високоефективного коагулянту, відбувається інтенсивний розвиток гідродинамічних процесів, включаючи генерацію ультразвукових хвиль. Ці хвилі викликають кавітаційні явища — утворення великої кількості мікропухирців, які при руйнуванні вивільняють значну кількість енергії. Кавітація супроводжується явищем сонолюмінесценції.

Під час фази розрідження ультразвукової хвилі в рідині створюється високе локальне розтягувальне напруження, що призводить до розриву суцільного середовища з утворенням пухирця, заповненого водяною парою та розчиненими газами. У фазі стиснення, під дією ультразвукових імпульсів та поверхневого

натягу, цей пухирець миттєво схлопується, що супроводжується короткочасним спалахом світла — сонолюмінесценцією. Джерелом випромінювання є хмарка плазми, яка утворюється в центрі схлопуваного пухирця.

Швидкість цього процесу сягає 1–1,5 км/с, що зумовлює утворення потужних ударних хвиль у рідкому середовищі. Після досягнення центру хвиля відбивається та розповсюджується назад, проходячи крізь точку речовини двічі, що сприяє локальному підвищенню температури. У результаті в центрі пухирця може виникати плазма з температурою у десятки тисяч градусів.

Випромінювання в процесі сонолюмінесценції має суцільний спектр, з максимумом в ультрафіолетовій області. Умови надвисокої температури сприяють інтенсивному піролізу речовин, присутніх у воді, що призводить до утворення оксидів та гідроксидів металів по всьому об'єму. Ці новоутворення також виконують роль активних коагулянтів, здатних ефективно сорбувати важкі метали, органічні речовини та інші забруднювачі.

Вимірювання спектрів комплексоутворення отриманих сполук наночастинок з карбамідом та екстрактів рослин проводили на спектрофотометрі SF Optizen Pop, Daejeon, Republic of Korea.

Для дослідження структури наночастинок із зразків виготовлялися препарати, аналіз яких проводили в трансмісійному TEM 1230 (Jeol, Tokyo, Japan) електронному мікроскопі та на асоційованому з ним енергодисперсійному спектрометрі (Oxford instruments, Oxford, UK).

Аналіз нативних колоїдних розчинів нанометалів без стабілізації та стабілізованих карбамідом проводили на Zetasaizer Nano Series ZS (Mavern Instruments) для наночастинок (рис. 2.4) та Mastersizer 3000 для частинок розміром більше 1 μm (рис. 2.5).



Рис. 2.4 Прилад для вимірювання розмірів наночастинок у розчині Zetasaizer Nano Series ZS.



Рис. 2.5 Прилад для вимірювання розмірів колоїдних частинок у розчині Mastersizer 3000.

Вимірювання вмісту сухих розчинних речовин (СРР) в плодах із них вичавлювали сік, фільтрували та аналізували рефрактометром АТС RZ 113.

Для визначення масової концентрації Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} проводили вимірювання за допомогою модифікованого аналізатора М-ХА1000-5, розробленого на кафедрі аналітичної та біонеорганічної хімії та якості води НУБіП України [147, 148].

Фазовий склад синтезованих наноаквакомплексів металів досліджували методом порошкової рентгенографії з використанням дифрактометра “XRD-6000” (“Shimadzu”, Японія) з CuK_α -випромінюванням ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), в інтервалі 2θ 5—70° з кроком 0,05°. Розміри кристалітів розраховували за формулою Дебая—Шерера[149].

ІЧ-спектроскопію проводили з використанням спектрометра “SpectrumBX” (“PerkinElmer”, США) (роздільна здатність 1 cm^{-1}) у діапазоні 400—4000 cm^{-1} для зразків, запресованих у таблетки з KBr.

РОЗДІЛ 3. ФУНКЦІОНАЛЬНІ НАНОАКВАКОМПЛЕКСИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ Cu, Zn, Fe ТА ЇХ КАРБАМІДНИХ ПОХІДНИХ ДЛЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ АГРОТЕХНОЛОГІЙ

3.1 Синтез наноконкомплексних сполук та дослідження їх конкомплексоутворення з карбамідом

Наразі широко досліджуються нові види інноваційних агрохімікатів у вигляді нанодобрих, які містять мікроелементи [150-154]. Вони демонструють високу біоактивність у наднизьких концентраціях та широкий спектр фізіолого-біохімічної дії на рослини [155]. Висока ефективність цих сполук поєднується з низьким екологічним навантаженням, що робить їх придатними для екологічно безпечного рослинництва та садівництва [156].

Під терміном «наноаквакомплекс» слід розуміти водні розчини, де йони d-металів чи їхніх оксидів перебувають у формі гідратованих комплексів з участю координаційно зв'язаних лігандів органічної або біонеорганічної природи, наприклад, карбаміду. У таких структурах карбамід виконує роль нейтрального ліганду, який координується через атом азоту або СО-групи до атома d-металу.

Комплекси подібного типу на наш погляд легко проникають у клітини завдяки нано-розміру та гідрофільній природі, мають високу біодоступність для рослинної клітини, стимулюють ферментативну активність, фотосинтез і синтез хлорофілу, мобілізують мікроелементи у ґрунтового середовищі. Крім того, виявлено високу антимікробну активність комплексних сполук Cu, Mn, Fe проти бактерій *Escherichia Coli*, *Staphylococcus Aureus*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* та грибків *Aspergillus Flavus* і *Candida Albicans* [157, 158]. В цілому функціональні наноаквакомплекси Cu, Zn та Fe, у вигляді карбамідних похідних, можуть бути перспективними засобами для інтегрального мікроелементного живлення рослин, що поєднують високу ефективність і безпеку.

Застосування таких наноматеріалів повністю відповідає концепції сталого підходу до господарювання, спрямованого на збалансоване управління природними ресурсами, збереження родючості ґрунтів, зниження хімічного навантаження на агроєкосистеми та забезпечення високої продуктивності сільськогосподарських культур без шкоди для довкілля.

d-метали в складі нанокмплексів виконують схожі біохімічні функції з їхніми йонними формами [158-161]:

- Cu забезпечує фунгіцидну дію та активує окисно-відновні ферменти (наприклад, супероксиддисмутазу);
- Zn бере участь у синтезі ауксинів та сприяє поділу клітин;
- Fe є есенціальним компонентом ферментів дихального циклу та синтезу хлорофілу.

Карбамід у складі комплексного йону виконує роль ліганду. Як відмічено в роботі [8], молекула $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ виступає у якості монодентатного ліганду через атом оксигену, утворюючи кут $\text{C}=\text{O}\cdots\text{M}$, значно менший за 180° , відповідно до sp^2 -гібридизації атому оксигену (рис. 3.1А).

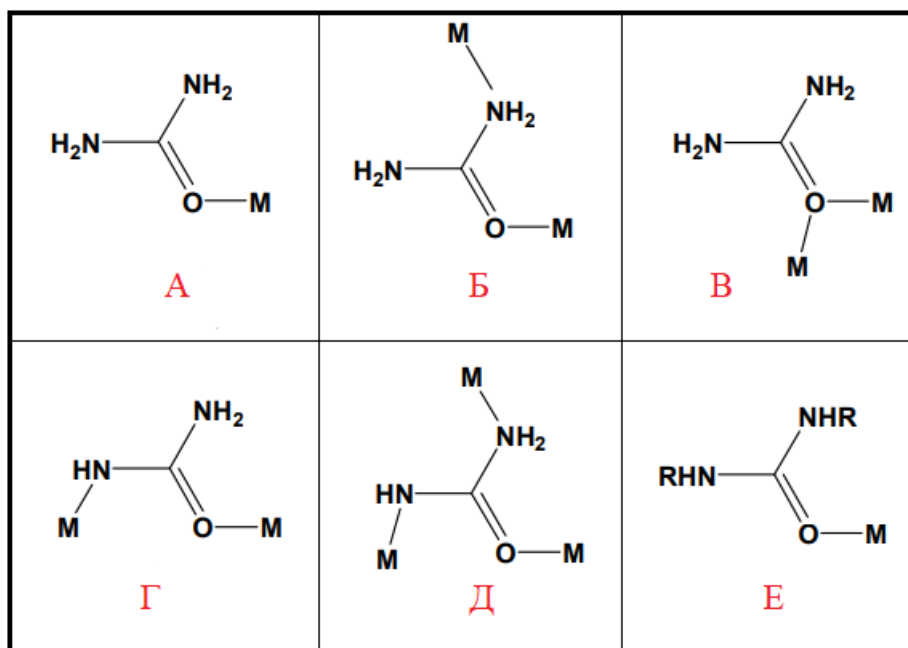


Рис. 3.1. Варіації координування молекули $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ з йонами металів [157]

Варіант N,O-бідентатної ролі ліганду карбаміду (U) (рис. 3.1Б) зустрічається дуже рідко, напевне, через просторові перешкоди при реалізації такої конфігурації. Єдиний варіант бідентатної ролі атому оксигену, який одночасно координує два атоми металу (рис. 3.1В) виявлено у складі комплексу з йоном Hg^{2+} складу у $[\text{Hg}_2\text{Cl}_4\text{Ur}_2]$.

Інтерес з точки зору хімічної природи та біологічної активності являє собою здатність молекули карбаміду до депротонування, яке каталізує атом металу [159,

160]. Моноаніонний депротонізований ліганд H_2NCONH може приймати координаційні конфігурації $\mu 2$ (рис. 3.1Г) та $\mu 3$ (рис. 3.1Д). Цікаво відмітити, що похідні карбаміду N,N'-диметилкарбамід та N,N'-диетилкарбамід координуються як монодентатні ліганди лише через атом оксигену (рис. 2Е) [157]. Таким чином, можна передбачити різні варіанти структури координаційних сполук наночастинок d-металів із молекулою $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ через наявність двох донорних атомів N та O.

Отже, виходячи з вищенаведених міркувань, програма досліджень синтезу наноконплексних сполук та дослідження їх конплексоутворення з карбамідом включала:

- Синтез водних суспензій наночастинок (НЧ) Cu, Zn, Fe з наступною стабілізацією карбамідом;
- Дослідження процесу конплексоутворення НЧ із карбамідом у водному середовищі спектроскопічним методом методом антибатних серій;
- Визначення впливу умов синтезу та параметрів середовища (рН, концентрації) на стабільність і фізико-хімічні властивості отриманих систем;
- Оцінювання морфологічних, фазових та оптичних характеристик НЧ систем методами електронної мікроскопії, РФА, ІЧ-спектроскопії та ЕПР-спектроскопії.

3.1.1 Дослідження структури водних наносуспензій Cu, Zn, Fe

Зразки колоїдних водних розчинів НЧ Cu, Zn, Fe одержано ерозійно-вибуховою нанотехнологією [146, 147]. Одержані продукти зовні мали вигляд типових гідрозолів, забарвлення яких зумовлено присутністю відповідного металу: нано-Zn – сіруватого відтінку; нано-Cu – зеленувато-синього відтінку; нано-Fe – коричнево-бурого відтінку.

Перший етап полягав у дослідженні нестабілізованих золів НЧ d-металів, одержаних відповідно до описаних вище методик пробопідготовки [135, 136], методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) [161]. Мета використання цього методу полягає у тому, щоб одержати деталізовану інформацію про морфологію, розмір, форму, кристалічну структуру, агрегацію НЧ. ТЕМ дозволяє досить точно виміряти розмір НЧ в діапазоні від 1 до 100 нм, оцінити їхню моно- чи полідисперсність. Також можливо візуалізувати форми НЧ (сферичні, кубічні,

стрижнеподібні та ін.). Дослідження у режимах високої розподільчої здатності (HR-TEM) та дифракції електронів (SAED) дозволяють визначити кристалічну структуру та дефекти поверхні. До недоліків методу слід віднести необхідність ретельної стандартизованої процедури пробопідготовки, від якої залежить відтворюваність результатів.

Результати TEM-дослідження водної наносупензії Cu показано на рис. 3.2.

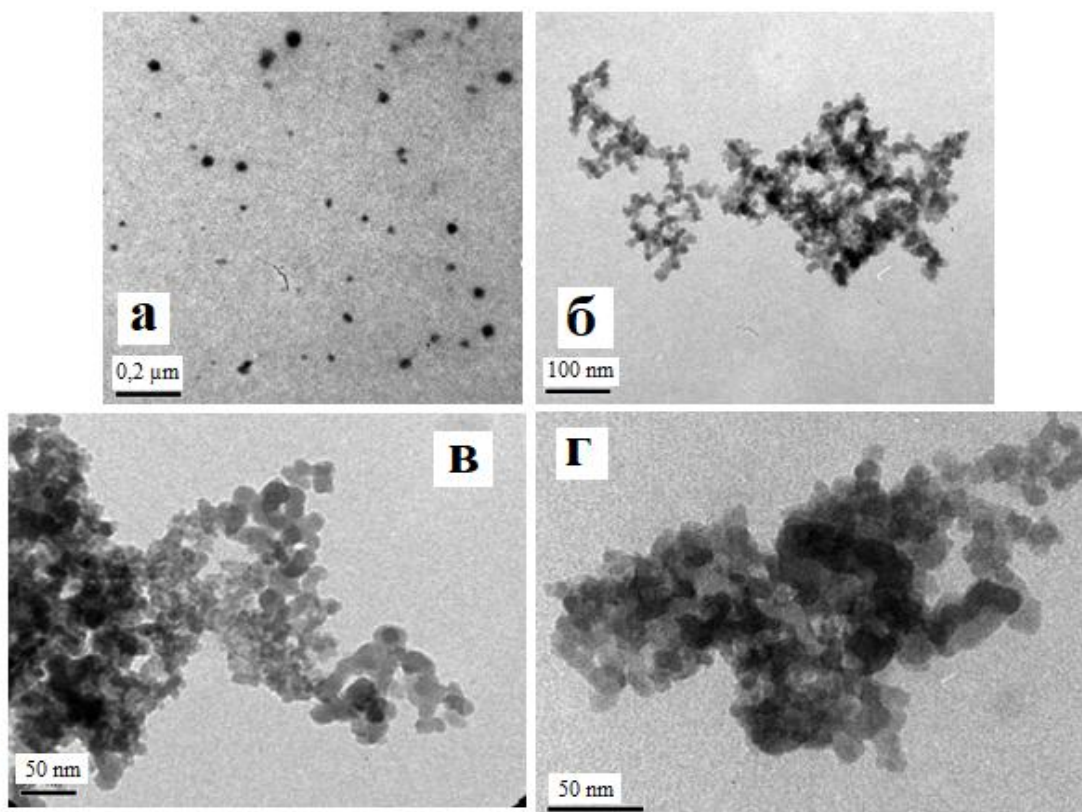


Рис. 3.2. TEM зображення НЧ Cu без стабілізації: а – розподільна здатність 0,2 μm ; б – 100 нм; в, г – 50 нм.

Аналіз зображень НЧ Cu за різних величин розподільної здатності свідчить про наступне. Судячи із рис. 3.2а, при 0,2 μm частинки виглядають кулеподібними, різного діаметру. При збільшенні розподільної здатності до 100 нм стає очевидним, що структура НЧ нерегулярна, являє собою сильно агломеровані круглясті утвори різної щільності, судячи із насиченості їхнього забарвлення. Це може свідчити про те, що агломеровані частинки мають різний ступінь гідратації зовнішнього шару міцели, що типово для водного середовища (рис. 3.2 в, г). Розмір окремих частинок — у межах 20-30 нм і менше.

Це явище спостерігається при використанні методу синтезу НЧ із застосуванням високоенергетичного впливу, такого, як вибухова чи лазерна абляція [162]. Так як окремі частинки всередині агрегатів мають кулясту форму, вказує на термодинамічно вигідне формування НЧ в умовах швидкого зниження температури після абляції. Важливо відмітити, що розмір НЧ знаходиться у межах, доступних для розподільної здатності методу (до 50 нм).

Для точного аналізу розподілу розмірів окремих частинок проведено статистичну обробку та одержано гістограми розподілу розмірів (рис. 3.3).

Агломерати більших розмірів складаються з агрегатів НЧ, але самі первинні частинки дуже дрібні. Контури частинок м'які, що характерно для НЧ міді (Cu^0), або оксидів міді (Cu_2O , CuO) на початкових стадіях агрегації [163].

Неоднорідна контрастність забарвлення НЧ в агрегатах може бути зумовлена різною щільністю матеріалу. Так, ділянки із більш високою щільністю виглядають темнішими внаслідок більшого ступеня розсіяння електронів. Інша причина – наявність міцел або гідратних оболонок. Якщо наночастинки стабілізовано поверхневими лігандами або міцелами, їхня щільність та товщина можуть відрізнятися, створюючи різницю контрасту. Також можливий прояв структурної анізотропії, коли різноорієнтовані площини НЧ відносно пучка електронів мають різні коефіцієнти розсіювання – це ефект дифракційного контрасту. В цілому, НЧ Cu без стабілізації мають неоднорідний склад та розміри, в тому числі через можливе утворення оксидного шару на поверхні часток металу.

Явище формування крупних агрегатів пояснюється тим, що після електроімпульсної абляції частинки мають високу енергію, що приводить до їхнього зіткнення та злипання. Колоїдна стабільність знижується також за рахунок слабо вираженого заряду зовнішнього електронного шару, тому частинки слабо відштовхуються одна від одної.

Для збільшення дисперсності НЧ з метою стабілізації нанозолів рекомендовано оптимізувати умови синтезу через введення стабілізаторів чи наступну ультразвукову диспергацію [164]. Також у розчині проведено вимірювання розміру часток через 48-72 години після синтезу. Вимірювання

нанорозмірних частинок результату не дали через більшу величину агрегатів, тому було виміряно мікрометрові агрегати, результати наведені нижче на рис.

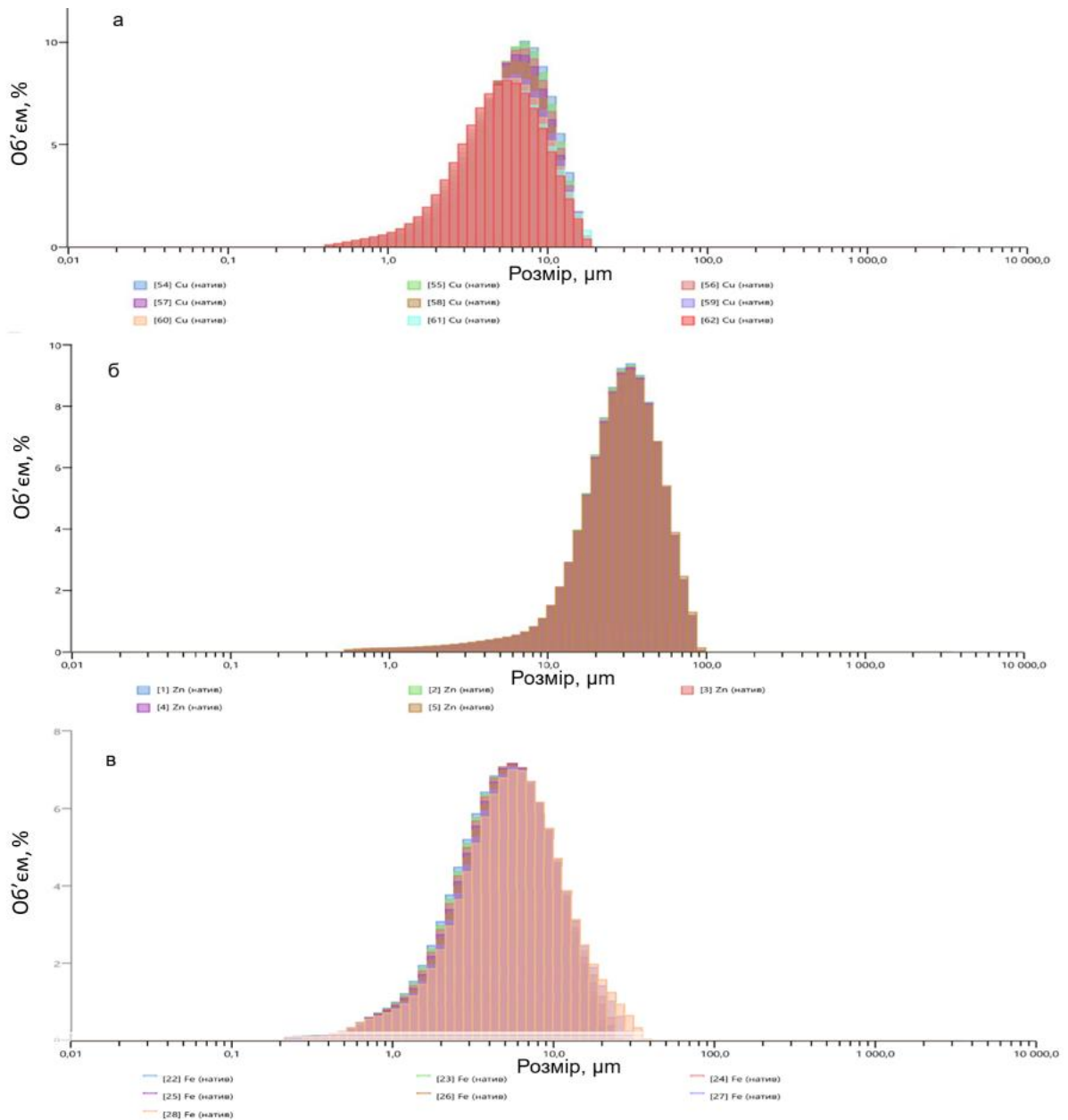


Рис. 3.3. Гістограми розподілу розмірів частинок Cu (а), Zn (б), Fe (в)

Таким чином, НЧ Cu, синтезовані шляхом електроімпульсної абляції, утворюють у нестабілізованому вигляді полідисперсні агрегати нерегулярної форми, які складаються із сферичних частинок розміром 8-9 мікрометрів для міді і заліза та 40-50 мікрометрів для цинку, що свідчить про їх швидку агрегацію. Для зразків міді, перемішування під час лазерного дифракційного аналізу призвело до зменшення розмірів частинок. Отже, все вищенаведене зумовлює необхідність стабілізації частинок для ефективного їх застосування.

Аналогічні ТЕМ-дослідження проведено для золів НЧ Zn (рис. 3.4).

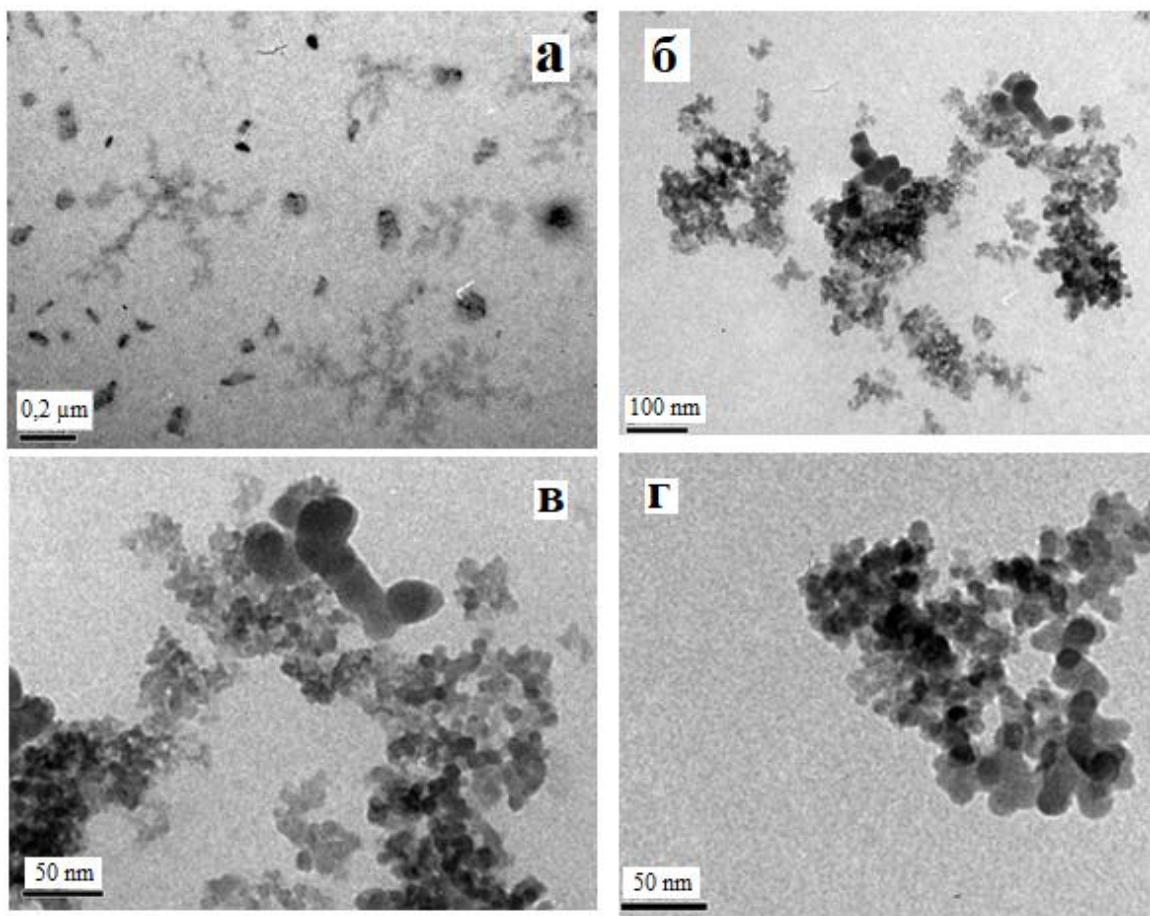


Рис. 3.4. ТЕМ зображення НЧ Zn без стабілізації: а – розподільна здатність 0,2 μm ; б – 100 нм; в, г – 50 нм.

Аналіз зображень, представлених на рис. 3.4, свідить про те, що середній розмір НЧ коливається у межах від 10 до 30 нм. При цьому продукти агрегації мають більші розміри (100 нм і більше) порівняно із НЧ Cu. Морфологія частинок переважно неоднорідна, з ознаками часткової аморфності. Високий ступінь агрегації пояснюється відсутністю стабілізуючого агенту у водному середовищі. Аналогічно до структури НЧ Cu, вони характеризуються кулястою формою та дифракційним контрастом. Об'ємна щільність НЧ Zn більша порівняно із аналогом, що містить Cu.

Причини різниці між властивостями золів НЧ Cu та Zn полягають у відмінностях їхніх хімічних властивостей. Zn характеризується високою реакційною активністю, тому поверхня його НЧ активно взаємодіє із водою та розчиненим в ній киснем, утворюючи оксиди та гідроксиди ZnO , ZnOOH , Zn(OH)_2 .

Ці поверхневі шари можуть стабілізувати частинки, попереджуючи їхню агрегацію та збільшуючи дисперсність, чого не відбувається на поверхні НЧ Cu.

НЧ Zn характеризуються більш високою поверхневою енергією, внаслідок фізичних властивостей металу – більш високої пластичності та щільно упакованої гексагональної структури, тоді як Cu більш низьку пластичність та гранецентровану кубічну структуру [165]. Тому НЧ Zn більш активно сорбують йони чи молекули води на поверхні, створюючи гідратну оболонку, яка створює електростатичний та стеричний бар'єри проти агрегації. За рахунок окислення утворення катіону Zn^{2+} сприяє електростатичній стабілізації.

Проте НЧ Zn завдяки утворенню оксидного шару більш ймовірно утворюють пухкі, пористі агрегати із більшим ефективним об'ємом, що й можна спостерігати при порівнянні рис. 3.2 та 3.4. НЧ Cu схильна до формування більш щільних компактних агрегатів внаслідок більш слабкої стабілізації, тому її об'ємна щільність зменшується порівняно із НЧ Zn (рис. 3.3а та 3.3б).

Таким чином, НЧ у водному середовищі демонструють більшу «об'ємну щільність» завдяки утворенню стабілізуючих оксидних шарів, які перешкоджають агрегації. Їхня структура, на відміну від Cu, формується із гексагональної кристалічної ґратки, та завдяки високій реакційній здатності приводить до утворення нещільних агрегатів з розвинутою поверхнею.

На рис. 3.5 наведено результати досліджень методом ТЕМ нестабілізованого золю НЧ Fe, одержаного аналогічним способом електроімпульсної абляції.

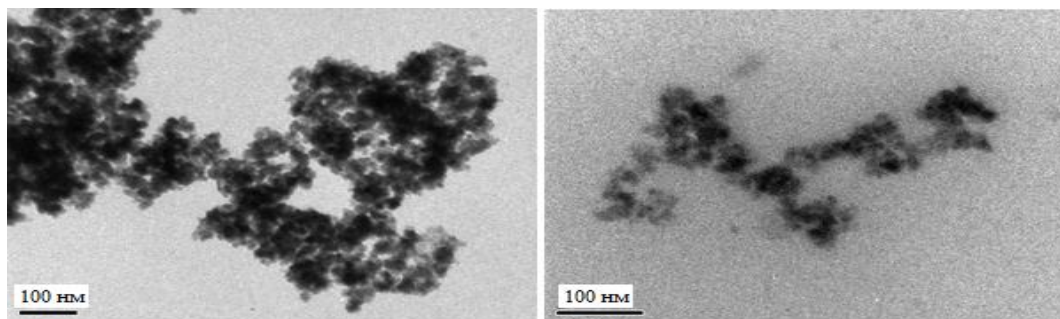


Рис. 3.5. ТЕМ-зображення НЧ Fe без стабілізації з розподільною здатністю

100 нм

Спостерігаються агреговані НЧ Fe кулястої форми розміром 5-20 нм, які утворюють великі агломерати з лінійними розмірами до 8-9 μm (рис. 3.3в). Це

вказує на високу агрегацію завдяки особливостям магнітних властивостей феруму та поверхневих взаємодій. Очевидно, через високу хімічну активність Fe, аналогічно до Zn, можливо утворення оксидних та гідроксидних сполук на поверхні.

Слід відмітити, що ТЕМ-зображення золю НЧ Fe більш темне порівняно з двома іншими металами. Атомний номер Fe (26) менший, ніж у Cu (29) та Zn (30). Тому дифракція повинна бути меншою на поверхні НЧ Fe. Більш темний контраст, напевне, пояснюється утворенням щільної плівки оксидів, які мають більш високу електронну густину порівняно з металом. Це посилює розсіювання електронів, внаслідок чого частинки виглядають більш темними. Також причиною можуть бути магнітні властивості атому Fe. НЧ Fe, особливо магнетиту Fe_3O_4 , який утворюється на поверхні, мають властивості феромагнетизму, що може вплинути на взаємодію з електронним променем ТЕМ, створюючи артефактне зображення – затемнення через магнітне поле.

Таким чином, наночастинки вказаних металів, отримані методом електроімпульсної абляції, мають більшу реактивність у порівнянні з йонними сполуками. При їхньому синтезі у водному розчині НЧ Fe, Zn здатні швидко окислюватись та коагулювати. Для практичного використання у якості біологічно активних форм мікроелементів ці золі необхідно стабілізувати.

Відомі наступні методи стабілізації НЧ золів [163, 164]:

1. Використання поверхневих стабілізаторів – полімерів полівінілпірролідону, поліетиленгліколю, які утворюють стеричний бар'єр;
2. Введення лігандів – цитрат-йонів, карбонових кислот, амінів, які зв'язуються з поверхнею НЧ, створюючи електростатичне відштовхування;
3. Додавання поверхнево-активних речовин (ПАР) – Твін (емульгатор Полісорбат 80), натрій лаурилсульфату (SDS) тощо.
4. Попередження окислення поверхні НЧ - складно реалізувати технічно, бо для цього слід проводити синтез та зберігати зразки в інертній атмосфері;
5. Контролювати рН та йонну силу розчину – так, при підтриманні значення рН вище 7 вдається стабілізувати високий поверхневий заряд НЧ Fe_3O_4 ;

6. Додавання електролітів в низькій концентрації для попередження коагуляції, відповідно до положень фізичної теорії стійкості ліофобних колоїдів (теорія ДЛФО).

Наприклад, описано застосування цитратного методу, коли НЧ Fe_3O_4 стабілізують додаванням натрій цитрату, електростатично стабілізуючи негативно заряджені частинки [165].

В даній роботі для стабілізації НЧ обрано спосіб введення лігандів у вигляді молекули карбаміду. Вибір зумовлений, як описано в розд. 3.1, прикладним аспектом – біологічною цінністю карбаміду як джерела макроелементів нітрогену, карбону.

Як відомо [158-161], основним донорним атомом є кисень карбонільної групи ($\text{O} \rightarrow \text{M}$), утворюючи σ -зв'язок, тоді як нітроген аміногрупи ($-\text{NH}_2$) має більш слабкі донорні властивості. Бідентатним лігандом карбамід (O, N -хелат) виступає у комплексах з Pt(II) та Pd(II) .

Залежно від природи електронної будови валентних рівнів металу та умов синтезу, карбамід утворює октаедричні ($[\text{Fe}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6]^{3+}$), тетраедричні та квадратні ($[\text{Cu}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_4]^{2+}$) комплекси [166].

Вплив рН на утворення комплексів полягає в тому, що у кислому середовищі $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ аміногрупа протонується (NH_3^+), що знижує її донорні властивості. Навпаки, у лужному середовищі можливе депротонування (NH^+), що потенційно посилює координацію через атом N.

Відповідно до положень теорії Брьонседа-Лоурі, «м'які кислоти» (як Cu^+) більш слабо взаємодіють із донорним атомом O у складі $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, тоді як «тверді» кислоти (як Fe^{3+}) повинні утворювати більш міцні комплекси. Слід враховувати, що в присутності сильних лігандів (Na_2EDTA , NH_3 , CN^-) молекула $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ буде витіснитися із координаційної сфери.

Завдяки невеликому діаметру молекули $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, не повинно виникати стеричного бар'єру при утворенні координаційної сфери.

Тому наступний етап дослідження включав вивчення процесу комплексоутворення НЧ d-металів у водному середовищі із $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

3.1.2 Фотометричні дослідження комплексоутворення в системі НЧ металу – карбамід

Як вказано вище, один із ефективних прийомів стабілізації НЧ металів у водному середовищі – введення комплексоутворюючих агентів. Для цього потрібен комплексний підхід, який враховував би хімічні властивості d-металів та механізми стабілізації. Слід визначити оптимальну концентрацію розчину $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ для стабілізації золів НЧ металів у водному середовищі, виходячи із того, що карбамід може стабілізувати НЧ двома шляхами:

- За рахунок фізичної адсорбції на поверхні НЧ, створюючи стеричний та електростатичний бар'єр, за рахунок Ван-дер-Ваальсівських сил електростатичної взаємодії та водневого зв'язку;
- За рахунок хімічної взаємодії – власне комплексоутворення, знижуючи запас вільної енергії НЧ та перешкоджаючи їхній агрегації.

Оптимізацію процесу стабілізації НЧ проводять експериментально, визначаючи домінуючий механізм. Для цього рекомендуються спектроскопічні та електрохімічні методи [167].

Попередньо можна висловити наступні гіпотези, базуючись на розумінні механізмів комплексоутворення:

- НЧ Cu можуть утворювати комплекси складу $[\text{Cu}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_4]^{2+}$, припускаючи, що координаційне число Cu рівне 4 та карбамід – монодентатний ліганд; стабілізація відбувається за рахунок пригнічення окислення поверхні;
- НЧ Zn можуть стабілізуватися карбамідом за рахунок механізму адсорбції, утворюючи зв'язки з поверхневим шаром ZnO, який утворюється через активне окиснення поверхні НЧ Zn;
- НЧ Fe, аналогічно до НЧ Zn, будуть стабілізуватися через механізм адсорбції переважно, через те, що поверхня НЧ також окиснюється і вкривається шарами оксидів FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄.

Таким чином, оптимальну концентрацію карбаміду для стабілізації НЧ d-металів слід визначати експериментально.

Враховуючи, що концентрації нанозолів металів одержаних електроімпульсною абляцією складали 0,01 М, , встановлено, що такою концентрацією може бути 0,1 М розчин карбаміду у воді для створення ізомолярних серій у системі: розчин нанометалу – розчин карбаміду. Наступним було проведення фотометричних досліджень. Оскільки даним методом можливо дослідити комплексоутворення тільки забарвлених комплексів за основу взяли водні золі міді які мали зелене забарвлення. Варто зазначити, що концентрація карбаміду аналогічна до концентрацій наночастинок у розчині (0,01 М) при проведенні фотометричних досліджень виявилась недоцільною, оптична густина падала по мірі розбавлення нанозолів.

Оптичну густина комплексів Cu вимірювали методом ізомолярних серій [133]. Готували антибатні серії одразу після синтезу аквазолів металів. Концентрації аквазолів дорівнювали 0,01 моль на літр. Склад ізомолярних серій розчинів метал/карбамід був від 1/9 до 9/1. Дані складених таблиць та графіків наведені нижче.

Табл. 3.1 Вихідні дані оптичної густини отриманих комплексів

№ р-ну	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Оптична густина, ΔА	0,025	0,022	0,005	0,014	0,004	0,009	0,015	0,007	0,004

Побудова графіка залежності світлопоглинання металокомплексу, ΔА, від мольної частки карбаміду у розчині, x (карб.):

$$x \text{ (карб.)} = \frac{C(\text{карб.})}{C(\text{карб.}) + C(\text{Cu})}, \quad (3.1)$$

де $c(\text{карб.})$ – концентрація карбаміду; $c(\text{Cu})$ – концентрація міді.

В табл. 3.2 наведено експериментальні дані для визначання складу комплексів наночастинок Cu з карбамідом методом ізомолярних серій. На основі цих даних побудовано графік (рис. 3.4) та визначено концентрацію при якій комплексоутворення відбудеться найбільш ефективно.

Табл. 3.2 Варіанти досліджень та оптична густина отриманих сполук

№ розчин у серії	Співвідношення об'ємів розчину комплексоутворювача (НЧ Cu^{2+}) та розчину ліганда $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$	Об'єм водних золів наночастинок, 1×10^{-3} М НЧ Cu , $c(\text{Cu})$	Об'єм розчину 1×10^{-2} М карбаміду, $c(\text{карб.})$	ΔA , Оптична густина	x (карб.), Відсоток карбамід у
1	9:1	4,5	0,5	0,025	0,100
2	8:2	4,0	1,0	0,022	0,200
3	7:3	3,5	1,5	0,005	0,300
4	6:4	3,0	2,0	0,014	0,400
5	5:5	2,5	2,5	0,004	0,500
6	4:6	2,0	3,0	0,009	0,600
7	3:7	1,5	3,5	0,015	0,700
8	8:2	1,0	4,0	0,007	0,800
9	1:9	0,5	4,5	0,004	0,900

Рис. 3.5 Оптична густина комплексів НЧ Cu з карбамідом, довжина хвилі 585 нм.

Отже, при дослідженні оптичної густини комплексних сполук наночастинок Cu з карбамідом найбільш доцільними є варіант № 7, тобто співвідношення метал/ліганд 3/7 або 1 до 2. Саме це співвідношення ми використовували для стабілізації наночастинок міді та їх подальших досліджень. Розглядаючи карбамід $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, як амбідентатний ліганд, можна передбачати наступний склад координаційної сполуки:



де $x = 0$ або $1+$.

Результати дослідження комплексоутворення нано-Zn і нано-Fe з карбамідом показано на рис. 3.6 і 3.7.

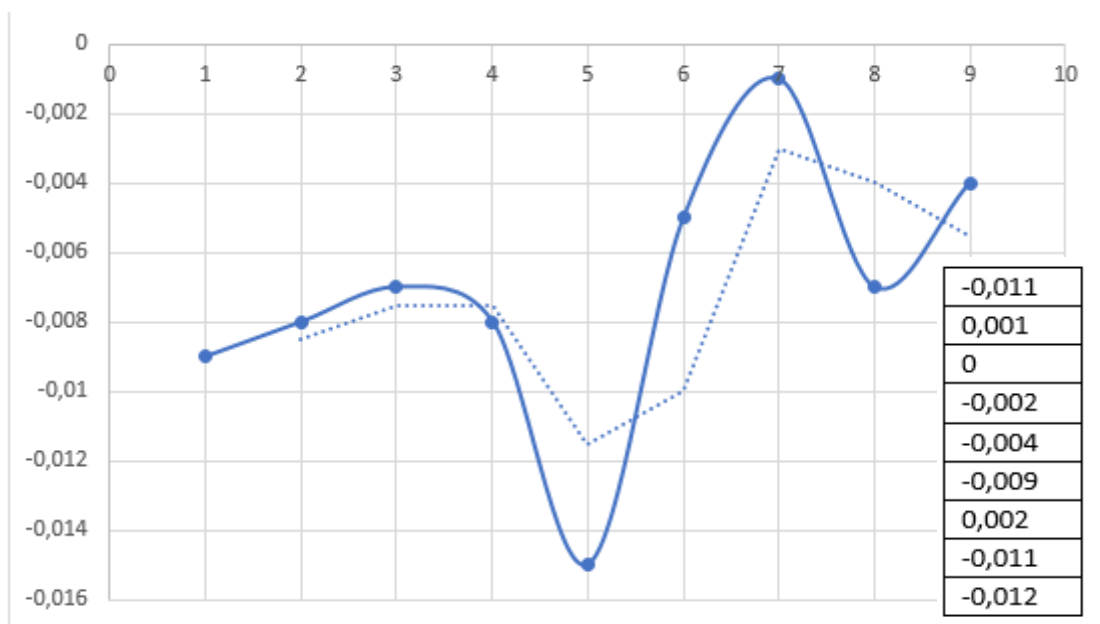


Рис. 3.6 Оптична густина комплексів НЧ Zn з карбамідом, довжина хвилі 380 нм

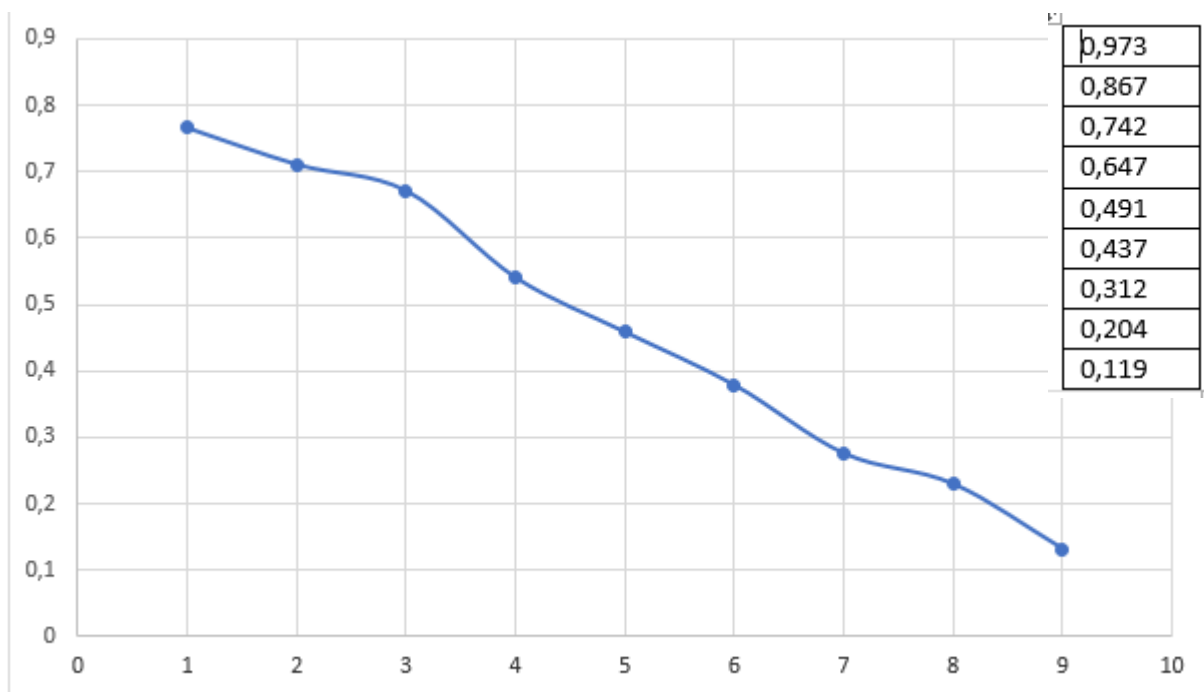


Рис. 3.7 Оптична густина комплексів НЧ Fe з карбамідом, довжина хвилі 500 нм

Показники вимірювання оптичної густини в системі нано-Zn - $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – H_2O набували від’ємних значень при обраній довжині хвилі максимального поглинання 380 нм внаслідок утворення практично безколірних сполук по мірі розбавлення розчину.

Показники аналогічних досліджень із зоєм заліза також були малоінформативні при обраній довжині хвилі максимального поглинання 500 нм внаслідок формування в системі нано-Fe - $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – H_2O розчинів сполук із коричневатим забарвленням.

Через складність у дослідженні комплексоутворення карбаміду з нано-Zn та нано-Fe можливі співвідношення метал/ліганд для цих металів прийняли по аналогії до нано-Cu та даних літератури [168, 169] з інтервалом від 1 : 2 до 1 : 4, тобто:



де $x = 0$ або $2+$.

3.1.2 Вплив зовнішніх факторів на комплексоутворення у водних суспензіях металів Cu, Zn, Fe

Комплексоутворення металів у водних системах є складним процесом, який залежить не лише від природи металу та ліганду, але й від зовнішніх фізико-хімічних умов середовища. У випадку водних суспензій наночастинок металів Cu, Zn та Fe, зовнішні чинники здатні суттєво змінювати як кінетику, так і термодинаміку процесів комплексоутворення, впливаючи на ефективність утворення стабільних наноконкомплексів.

Основні зовнішні фактори і їх вплив:

- рН середовища - критичний фактор для стабільності комплексів. При кислому рН (нижче 5) спостерігається підвищене протонування лігандів (наприклад, карбаміду), що зменшує їхню здатність координації до металів. При лужному рН (понад 8) може відбуватися гідроліз і випадання металів у вигляді

гідроксидів (наприклад, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) [168], що ускладнює комплексоутворення. Оптимум рН для стабільного утворення аквакомплексів металів Cu, Zn, Fe знаходиться в межах 6,0–7,5.

- Температура - підвищення температури прискорює швидкість утворення комплексів, але може одночасно призводити до їх термічної нестабільності. При температурі понад 40–50° С можливі структурні зміни у комплексах наночастинок (десорбція лігандів, руйнування координаційних сфер). Температура для досліджень, якої дотримувались при проведенні комплексоутворення 20–25° С для отримання надійних даних щодо рівноваги.
- Освітлення (фотоефекти) - особливо актуально для наночастинок заліза та міді. Ультрафіолетове або інтенсивне видиме випромінювання може ініціювати фотохімічні реакції, що змінюють ступінь окиснення металу (наприклад, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) [168]. Це впливає на склад та стійкість комплексу. Для запобігання фотодеструкції комплекси аналізували при мінімальному освітленні.

Отже, можна зробити висновок, що комплексоутворення наночастинок Cu, Zn та Fe у водних суспензіях є чутливим до умов середовища. Найбільш стабільні комплекси формуються при нейтральному рН, низькому освітленні та контрольованій температурі. У технології комплексних добрив нанометал-карбамід необхідно враховувати всі зовнішні фактори, які можуть впливати як на утворення комплексів, так і на агрегацію чи перетворення наночастинок.

3.1.3 Осадження утворених комплексів та висушування зразків, їх підготовка до проведення фізико-хімічного аналізу

Водні розчини наночастинок були осажені одразу після отримання та після комплексоутворення з розчином карбаміду. Це було необхідно для подальших досліджень отриманих сполук. Для осаження нами було обрано ацетон (пропанон), також відомий як найпростіший представник гомологічного ряду аліфатичних кетонів і має хімічну формулу $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Додавання ацетону до водного розчину зменшує розчинність іонних та полярних сполук, таких як комплекси металів. Це сприяє випаданню комплексів в осад без необхідності нагрівання або зміни рН.

Також, важливою умовою було легкість видалення, а оскільки ацетон леткий (температура кипіння 56°C), його можна легко видалити шляхом незначного підігрівання або вакуумного висушування, не пошкоджуючи чутливі комплекси.

На відміну від сильних кислот або лугів, ацетон не взаємодіє агресивно з металами-комплексоутворювачами або координованими ними лігандами. Також його рН при змішуванні у співвідношенні 3 частини ацетону (ч.д.а.) з 1 частиною водного розчину НЧ, яку ми застосовували для «висолювання» із нанорозчинів складало для Fe - 6,15, Cu – 6,22, Zn – 7,04, що відповідало їх водним суспензіям.

Це дозволяє зберегти структуру координаційної сполуки майже без змін. Згідно з нашими даними осадження за допомогою ацетону відбувається швидко та ефективно навіть за кімнатної температури або при охолодженні до 0°C . Варто зазначити, що при зниженні температури спостерігається розшарування води та ацетону, що знижує ефективність осадження, незважаючи на те, що такі умови знижують активність агломерації наночастинок.

У такому розумінні ацетон сумісний з багатьма неорганічними та органічними розчинами. Він не руйнує ні металеві наночастинки, ні їх карбамідні комплекси, що особливо важливо у нашій роботі з НЧ Cu, Zn, Fe.

Висолені комплекси після осадження остаточно відділяли від рідини з допомогою центрифуги та декантували надлишок рідини. Підсушування проводили при температурі близько 45°C шляхом активного вентилявання, щоб прискорити процес та мінімізувати окислення нестабілізованих НЧ металів. Після остаточного висушування зразків до стану порошку проводили подальші їх дослідження.

3.1.4 TEM та DLS карбамідних комплексів НЧ Cu, Zn і Fe

Після дослідження комплексоутворення НЧ металів з карбамідом було синтезовано комплекси та проведено їх знімки TEM, результати яких наведено нижче.

TEM комплексів Cu з карбамідом наведені на рис. 3.8.

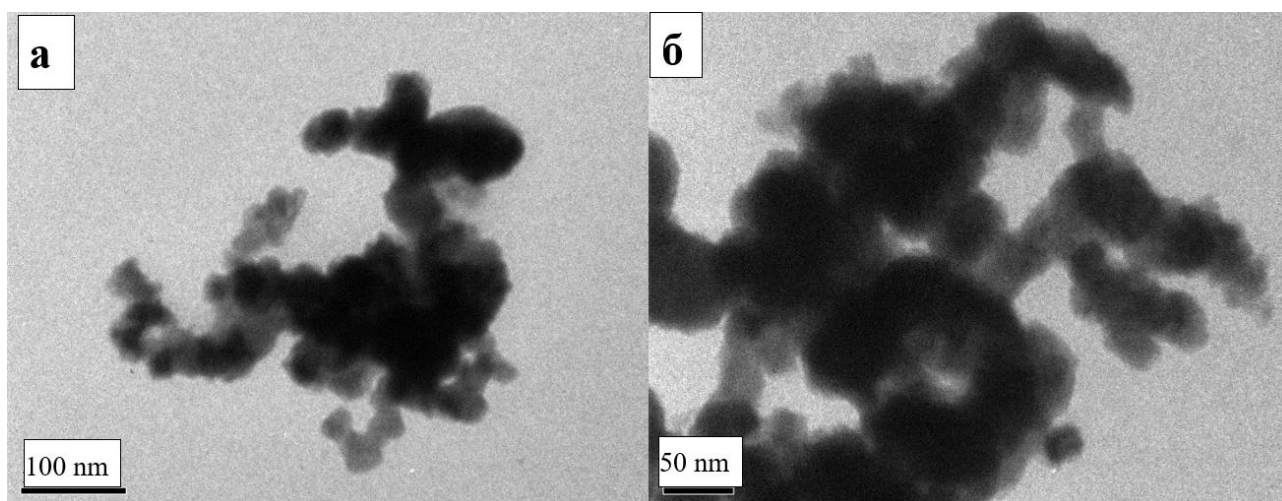


Рис. 3.8 ТЕМ стабілізованих карбамідом НЧ Cu з розподільною здатністю а - 100 нм, б – 50 нм

На зображенні представлені стабілізовані карбамідом наночастинки міді (Cu) з розміром 10–80 нм, які утворюють помірні агрегати розміром 100–200 нм. Карбамід ефективно зменшує агрегацію, що забезпечує чітку сферичну морфологію та підвищену стабільність наночастинок у водному середовищі. Наявні окремі великі ділянки з густішою щільністю (темніші області) та менш щільні області (світліші порожнини) — це свідчить про пористу структуру агломератів. Частинок оточені світлішим ореолом, що вказує на наявність органічної стабілізуючої оболонки — у даному випадку карбаміду (сечовини).

Щоб оцінити розміри наночастинок у розчині було застосовано метод DLS через 48-72 години після отримання та стабілізації, дані наведені на рис. 3.9.

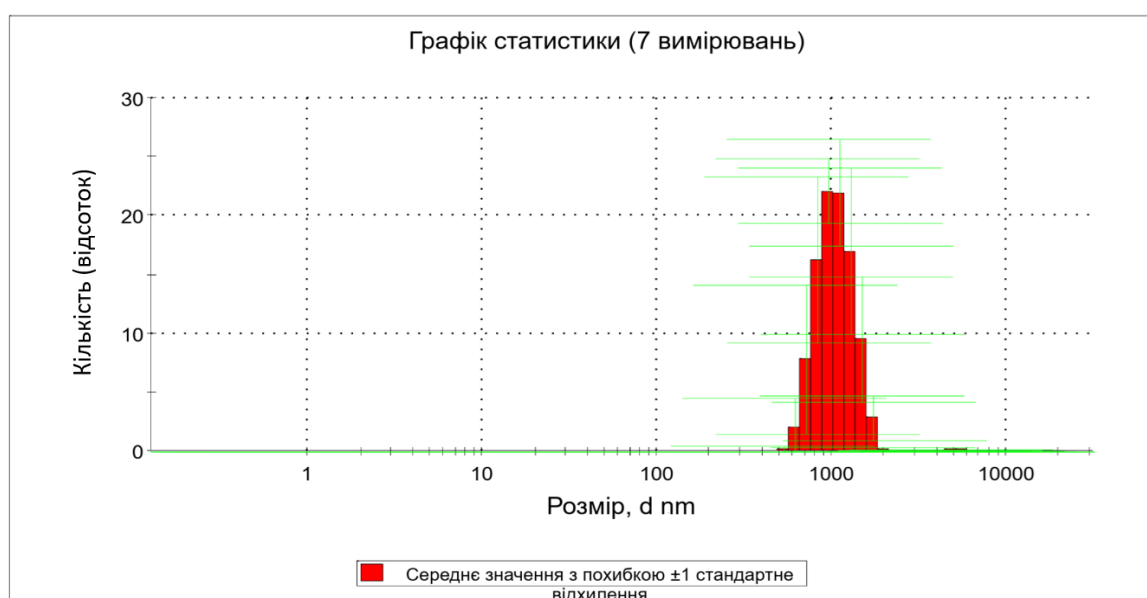


Рис. 3.9 Вимірювання розмірів частинок КАМ Cu у розчині методом DLS

Розмір агрегатів становив близько 900-1000 нм. Дані вказують на порівняно вузький розподіл розмірів, хоча присутні значні похибки, що можуть бути пов'язані з агрегацією системи. DLS-метод, ймовірно, сприймає агреговані або пухкі частинки як більші об'єкти, що може зумовити деяке завищення середнього діаметра.

Далі розглянемо такі ж комплекси у воді нано-Zn, дані наведено на рис. 3.10. На зображеннях видно сферичні пористі агрегати наночастинок цинку, стабілізовані карбамідом. Розмір агрегатів — 80–120 нм. Структура пориста, зі щільнішими центральними областями. Використання карбаміду забезпечило ефективну стабілізацію та контрольовану морфологію частинок у водному середовищі.

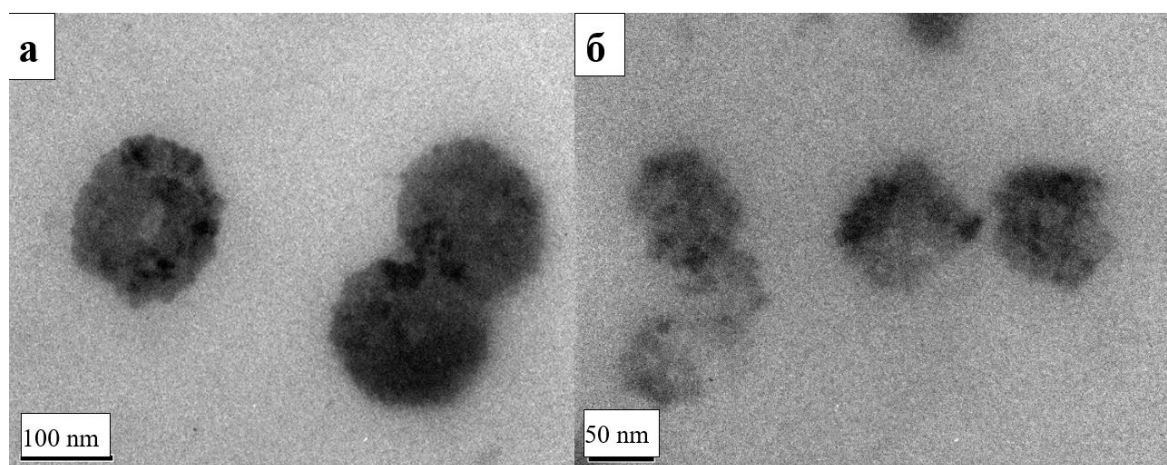


Рис. 3.10 TEM стабілізованих карбамідом НЧ Zn з розподільною здатністю а – 100 нм, б – 50 нм.

ТЕМ наночастинок Fe, стабілізованих карбамідом зображено на рис. 3.11.

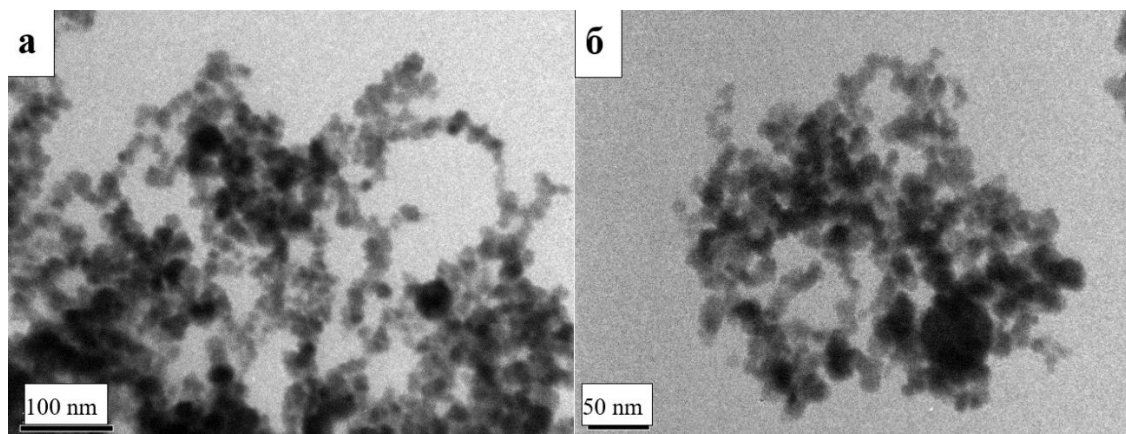


Рис. 3.11 TEM стабілізованих карбамідом НЧ Fe з розподільною здатністю а – 100 нм, б – 50 нм.

На знімках TEM видно пухкий пористий агрегат наночастинок феруму (Fe) розміром 5-15 нм, стабілізованих карбамідом. Загальний розмір агрегату – близько 100-150 нм. Карбамід забезпечив часткову стабілізацію структури, що обмежує злипання наночастинок і сприяє збереженню активної поверхні. Видно частинки які мають розмір близько 50 нм, також зустрічаються частинки до 100 нм. Це може свідчити або про недоліки синтезу, які допускають утворення більших частинок, а також може свідчити про агломерацію окремих дрібніших частинок в більші.

Вимірювання НЧ цинку та заліза у розчині наведена на рис. 3.12 та 3.13.

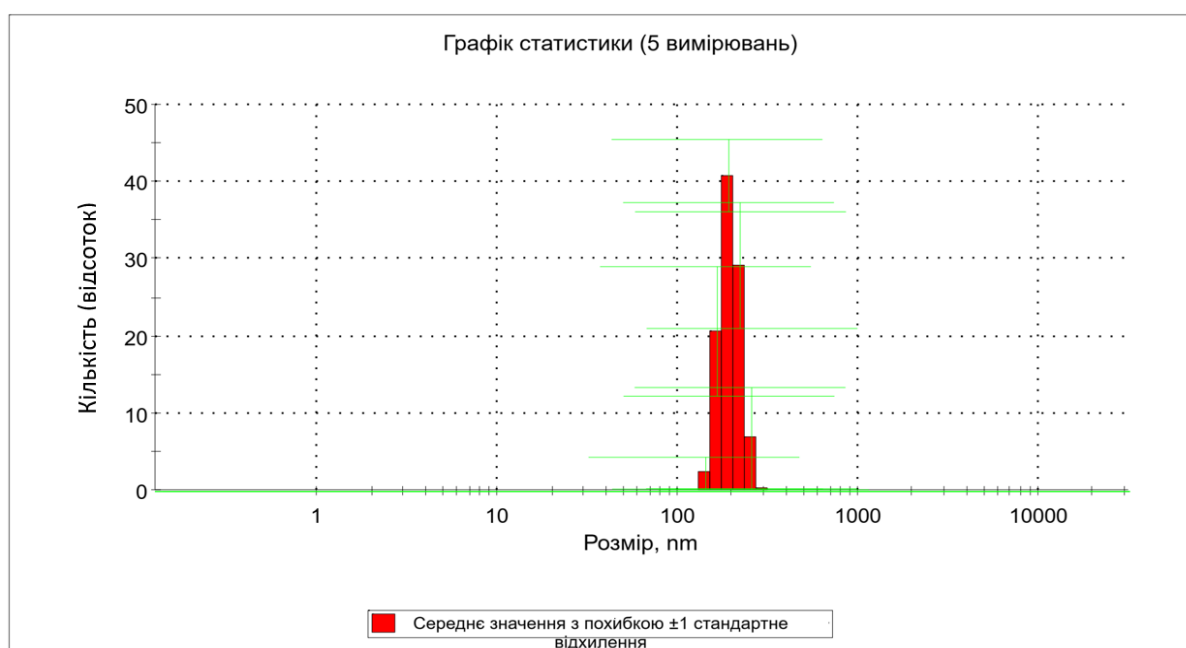


Рис. 3.12 Вимірювання розмірів частинок КАМ Zn у розчині методом DLS

НЧ Zn у розчині мають розмір у межах 300-400 нм, з максимумом (піком розподілу) приблизно в районі 300 нм. Профіль вузький, що свідчить про порівняно однорідну популяцію наночастинок. Висота стовпчиків досягає 45–50%, що говорить про переважання певного розміру частинок у розчині. Стандартні відхилення помірні, проте наявні деякі варіації між вимірюваннями - це може вказувати на стабільність з деякою динамікою агрегації наночастинок.

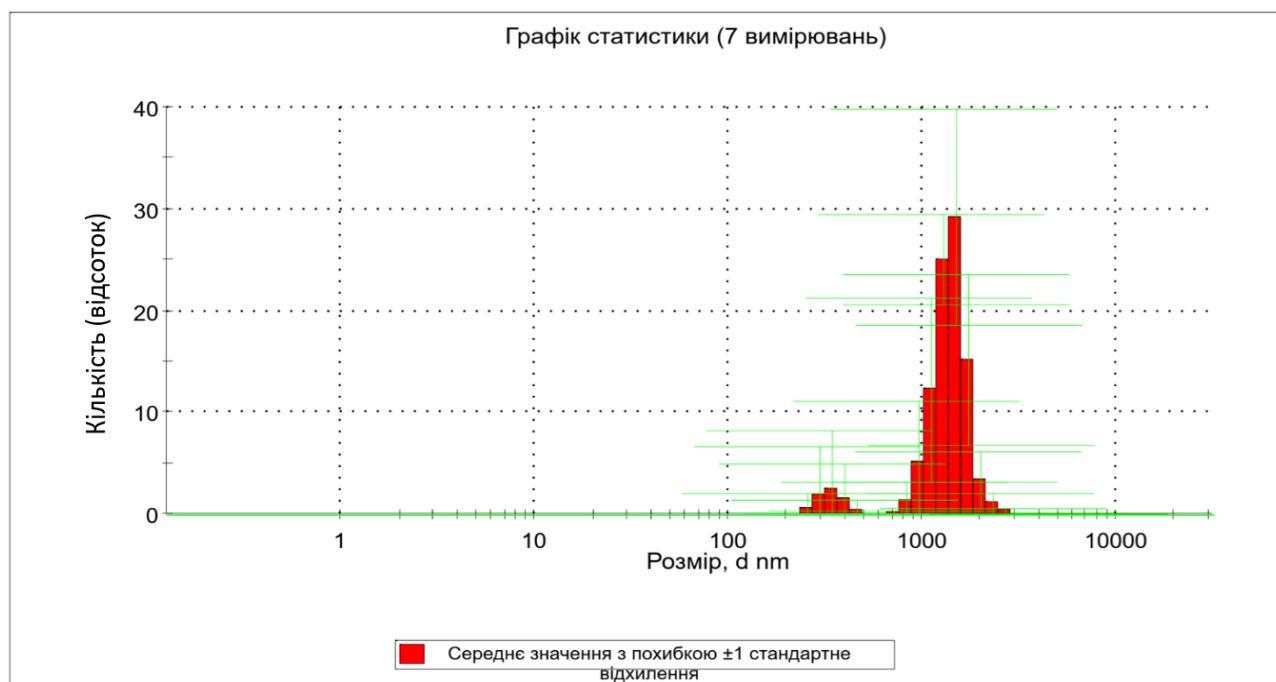


Рис. 3.13 Вимірювання розмірів частинок КАМ Fe у розчині методом DLS

Аналіз НЧ Fe показав два виражені піки розподілу. Перший 400-500 нм — менш інтенсивний пік (ймовірно, первинні наночастинки). Другий близько 1400-1500 нм — головний, найбільш інтенсивний пік (агреговані структури або пухкі комплекси). Висота піку досягає майже 40%, що свідчить про домінування більш великих частинок у суспензії. Широкий розкид стандартних відхилень, особливо у великій області діаметрів (500–1500 нм), що вказує на гетерогенність системи та потенційну наявність агрегатів різного ступеня стабільності. Метод DLS, як відомо, є чутливим до великих частинок, тому наявність значного сигналу в діапазоні ~1500 нм може бути спричинена навіть невеликою кількістю агрегатів.

Також, важливою визначеною величиною був zeta-потенціал (ξ -потенціал) — це різниця електричних потенціалів між дифузійним шаром і основною масою розчину, яка виникає на межі ковзання рідини. Цей параметр відносно легко піддається експериментальному визначенню, тому його часто розглядають як стандартний індикатор стабільності колоїдних систем, зокрема суспензій наночастинок. Величина ξ -потенціалу має важливе значення для узагальнення даних щодо фізико-хімічних властивостей та поведінки наноматеріалів у різних середовищах — у тестах *in vitro*, природних водах, ґрунтах тощо. Варто зазначити, що ξ -потенціал є змодельованою величиною, яку обчислюють на основі

вимірювань електрофоретичної рухливості частинок у дисперсній системі. Тому на одержаний результат впливають як властивості самих наночастинок, склад розчину, у якому проводять вимірювання, так і вибір теоретичної моделі розрахунку. У даному дослідженні його значення можливо використати для оцінювання впливу введення карбаміду $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ з точки зору стійкості проти агрегації. Вважається, що значення ξ -потенціалу ± 30 мВ можна розглядати як стандартну величину, яка гарантує стабільність отриманих частинок впродовж тривалого часу. В табл. 3.3 наведено результати вимірювання цієї величини.

Таблиця 3.3. Результати вимірювання ξ -потенціалу

№ з/п	Метал	ξ -потенціал дисперсної система, мВ	
		Вихідна	Додавання карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (молярне співвідношення водний золь 0,01 М метал/0,1 М карбамід відповідно 3/7)
1	Cu	$5,26 \pm 0,43$	$16,53 \pm 0,73$
2	Zn	$-12,76 \pm 1,21$	$-11,17 \pm 0,45$
3	Fe	$-7,13 \pm 0,39$	$-11,86 \pm 1,81$

Аналіз даних, представлених в табл. 3.3, свідчить про те, що введення карбаміду стабілізує дисперсні системи наночастинок Fe, Cu, тоді як для Zn, навпаки, стійкість зменшується. Судячи із величини ξ -потенціалу, зовнішня сфера міцел Fe, Zn заряджена негативно, а Cu – позитивно. Найбільший стабілізаційний ефект досягається для Cu, напевне, завдяки змінній валентності металу, так як фіксується присутність в ядрах міцел оксидів Cu_2O та CuO . Відсутність стабілізації при додаванні карбаміду у випадку Zn можна пояснити особливістю його електронної будови його атому та йону. Завдяки відсутності непарних електронів між мало схильний до утворення донорно-акцепторних зв'язків.

3.1.5 Рентгенографічний фазовий аналіз висолених водних суспензій Cu, Zn, Fe та їх карбамідних комплексів.

Вимірювання РФА осаджених наночастинок виконували для оцінки їх структури та складу. Дані РФА водних золів Cu наведені на рис. 3.14

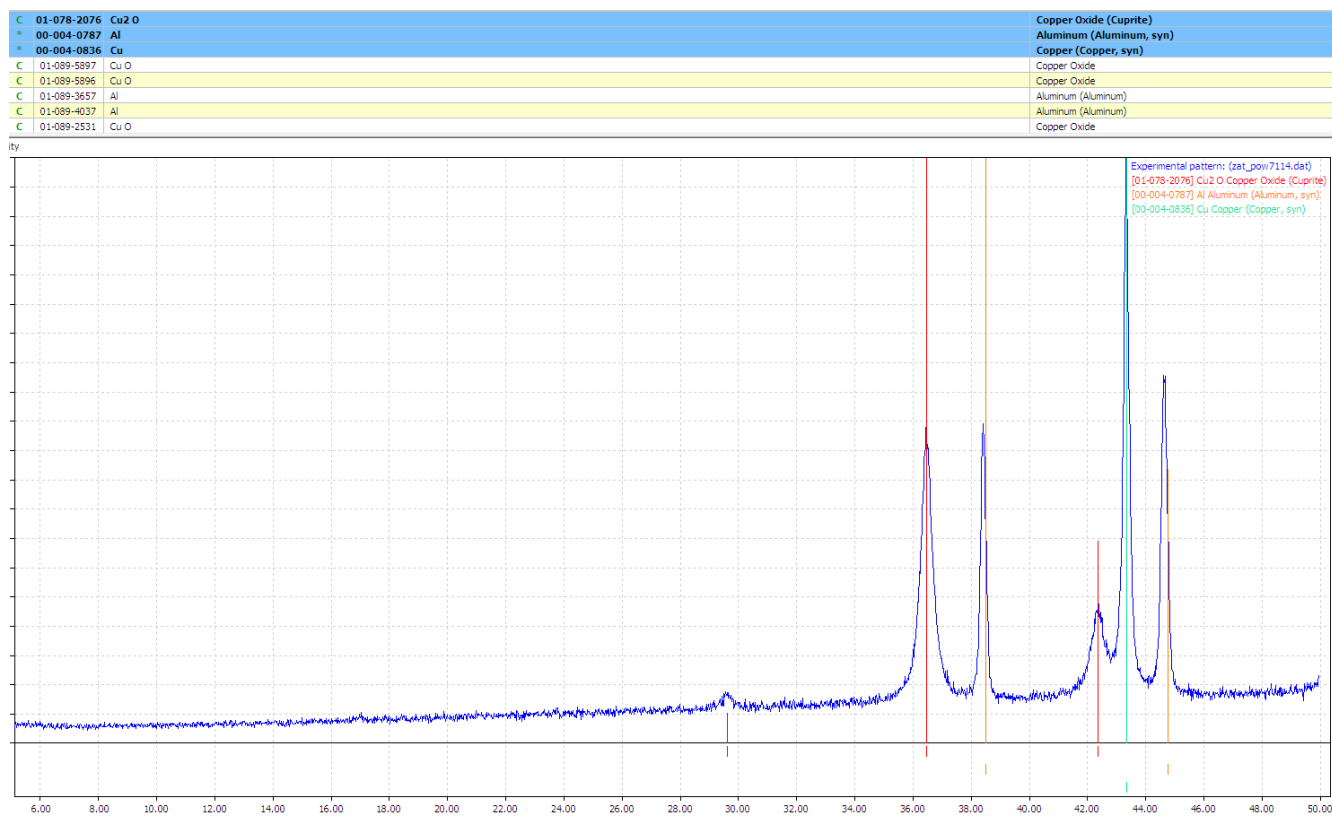


Рис. 3.14 РФА висолених частинок Cu

Опис основних піків рентгено-структурного аналізу:

- Основною фазою в зразку є нативна металічна мідь (Cu⁰), про що свідчить найінтенсивніший пік біля 43° 2θ, відповідний площині (111).
- Оксид міді (I) (Cu₂O) виявлено у меншій кількості за характерними менш інтенсивними піками біля 36° та 42°, що вказує на часткове окиснення поверхні НЧ Cu.

Це вказує на швидке та ефективне осадження наночастинок висолюванням ацетоном до їх можливого окиснення, що є важливим для розуміння їх структури. Варто також зазначити, що на знімку РФА даного зразка присутній алюміній, який не варто приймати до уваги, оскільки був використаний тримач зразку з алюмінію.

Для порівняння зміни структури та ефективності стабілізації НЧ виконано РФА комплексів НЧ Cu з CO(NH₂)₂. Дані наведені на рис 3.15.

За одержаними результатами рентгенофазового аналізу, досліджений дисперсний зразок містить основну фазу металевої міді (Cu), з піком на $42^\circ 2\theta$, що підтверджує кубічну форму решітки нанометалу. Також виявлено пік, характерний для оксиду міді (Cu_2O), що вказує на часткове окиснення міді під час синтезу. Пік близько $22,5^\circ$ відповідає, імовірно, піку карбаміду та свідчить про його наявність у координаційній сфері наночастинок. Розраховані за формулою Дебая-Шерера [149] розміри кристалітів складають 20-40 нм.

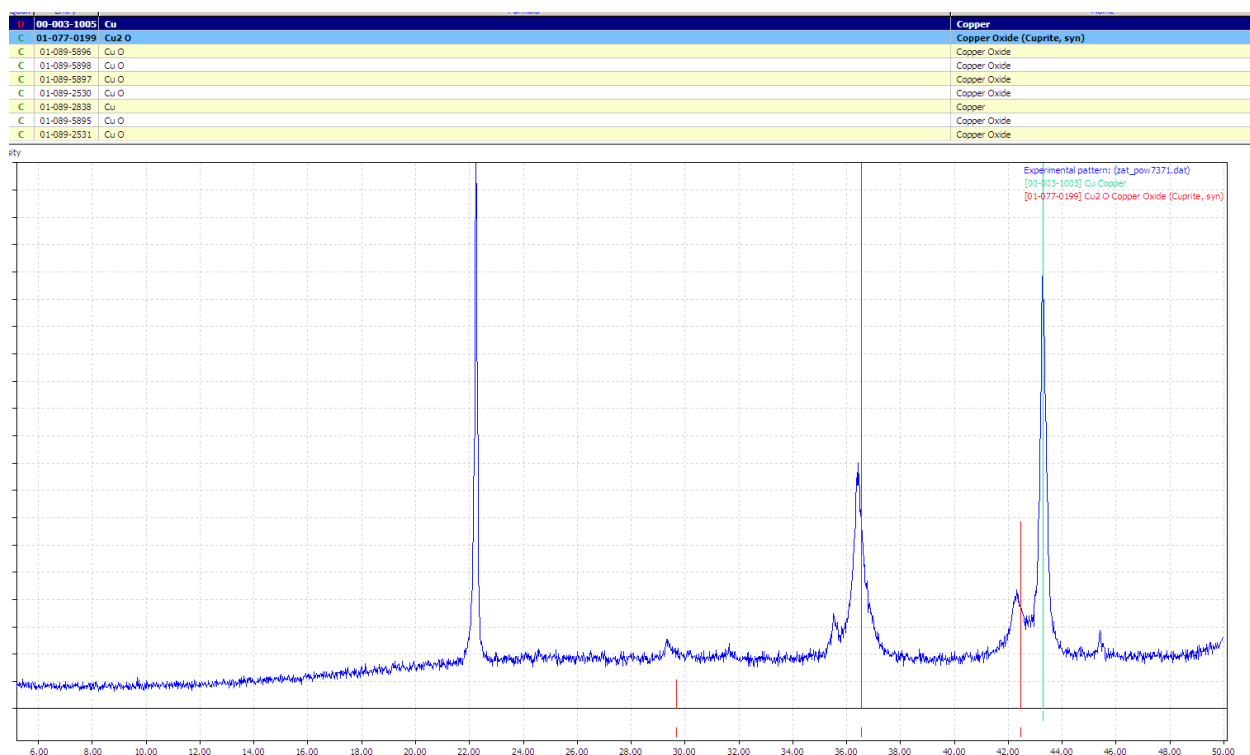


Рис. 3.15 РФА висолених комплексів наночастинок Cu з карбамідом
Розглянемо РФА НЧ Zn, дані наведено на рис. 3.16.

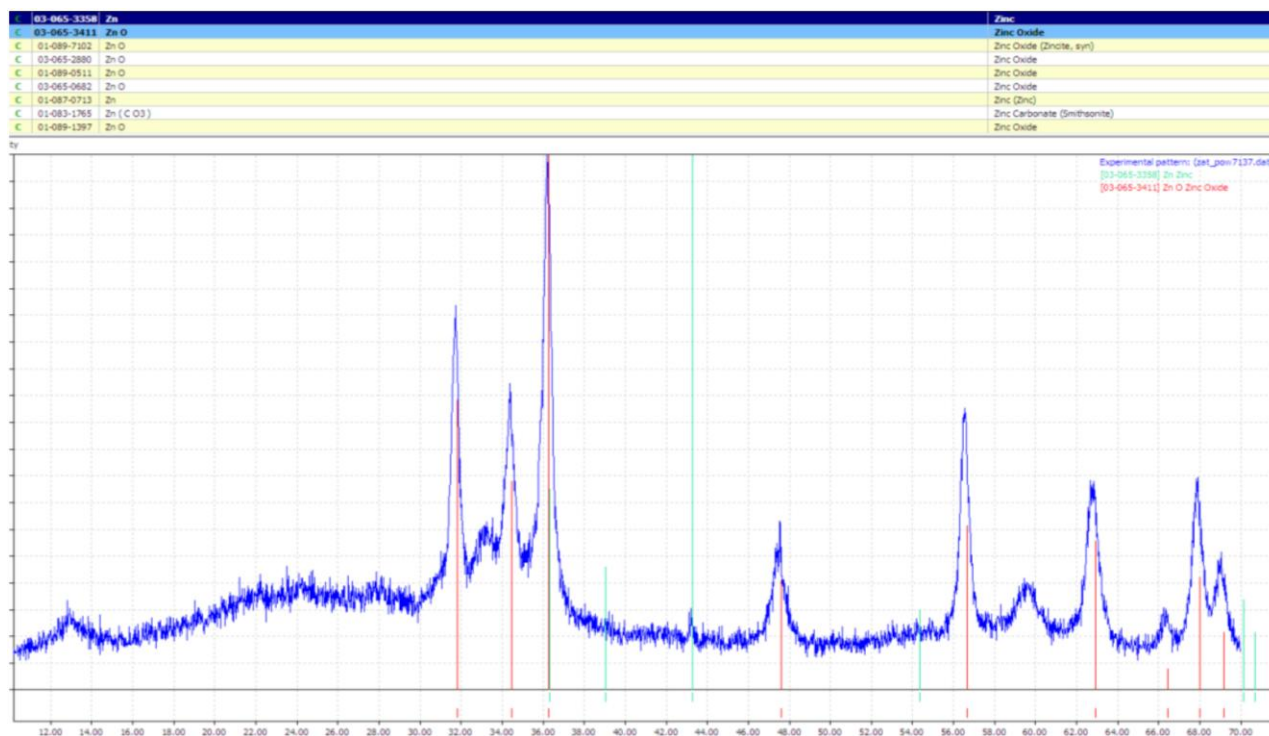


Рис. 3.16 РФА висолених частинок Zn.

Під час синтезу наночастинок цинку у водному середовищі основною метою було отримання наноструктурованого Zn^0 . Проте за даними рентгенофазового аналізу встановлено наявність ZnO як домінуючої фази. Це зумовлено термодинамічною нестабільністю НЧ цинку у водних системах, де навіть невеликі кількості розчиненого кисню сприяють окисненню Zn^0 до оксиду цинку. Наявність незначних піків, що відповідають металевому цинку (Zn^0), свідчить про часткове збереження цинку нульового заряду в умовах синтезу, проте більша частина матеріалу зазнала окиснення через дію розчиненого кисню у водному середовищі.

Відсутність інертної атмосфери або антиоксидантного захисту під час синтезу призвела до спонтанного окиснення наночастинок ще на стадії їх формування.

Тому нами була проведена стабілізація НЧ Zn карбамідом з нижче наведеними результатами РФА (рис. 3.17) для підтвердження цього процесу.

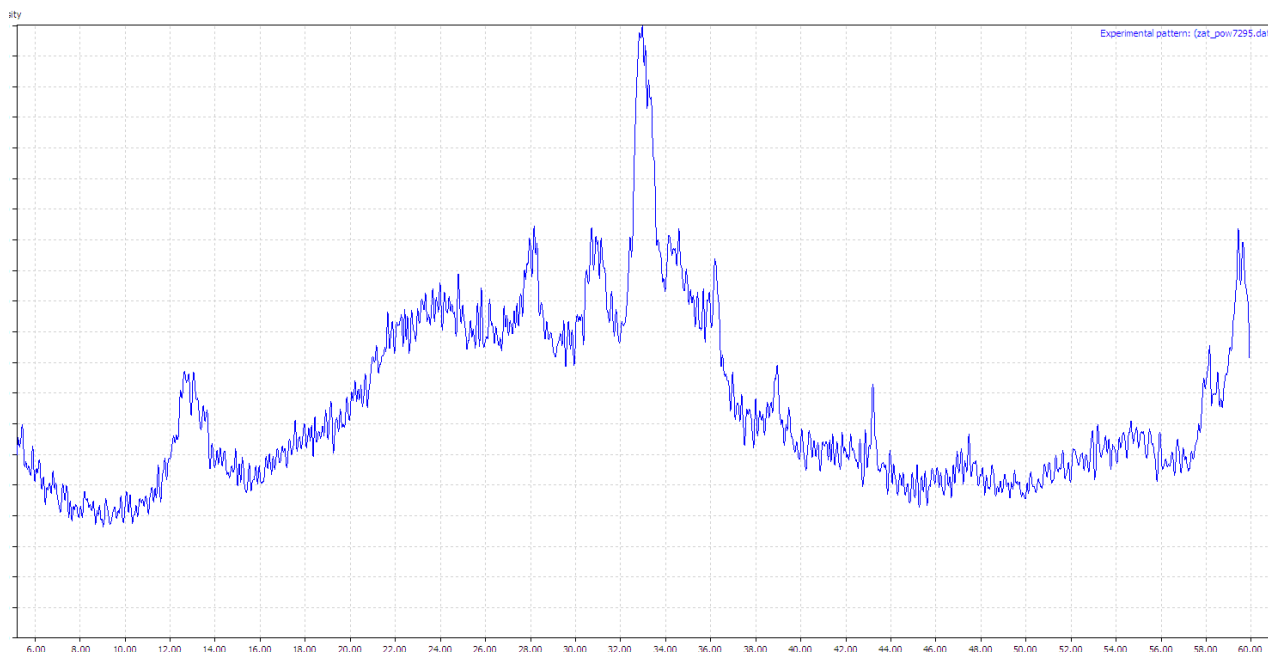


Рис. 3.17 РФА висолених комплексів наночастинок Zn з карбамідом

Основні піки на діаграмі: Пік $\sim 31.8^\circ$ (2θ) відповідає кристалографічній площині (100), є одним із головних рефлексів для гексагональної вюрцитової структури ZnO, $\sim 34.4^\circ$ (2θ) та $\sim 36.3^\circ$ (2θ) та формують характерний набір для гексагональної фази ZnO (вюрцит). Ширина піків свідчить про нанорозмірність, оскільки піки мають ширину на піввисоті (FWHM), що значно більша, ніж у звичайних порошках. Це свідчить про дуже малий розмір кристалітів. Розмір можна розрахувати за формулою Дебая-Шерера [149]:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (3.6)$$

де d - середній розмір кристалітів (в нанометрах або ангстремах); K - коефіцієнт форми (константа Шерера): зазвичай 0.89–0.94, типово 0.9; λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання (в Å або нм): для Zn K α складає 0.15406 нм; β - ширина піку на піввисоті (FWHM) в радіанах (не в градусах); θ - половина кута дифракції у радіанах.

В даному випадку розмір НЧ Zn оцінюється в межах 10–30 нм, що збігається з даними мікроскопії. Отже, спектр підтверджує, що зразок мікрочастинок представлений гексагональною структурою, типовою до ZnO. Широкі ж піки

свідчать про нанорозмірність частинок. Наявність незначного шуму може вказувати на наявність стабілізатора.

Наступним розглянемо РФА НЧ Fe, дані наведені на рис. 3.18

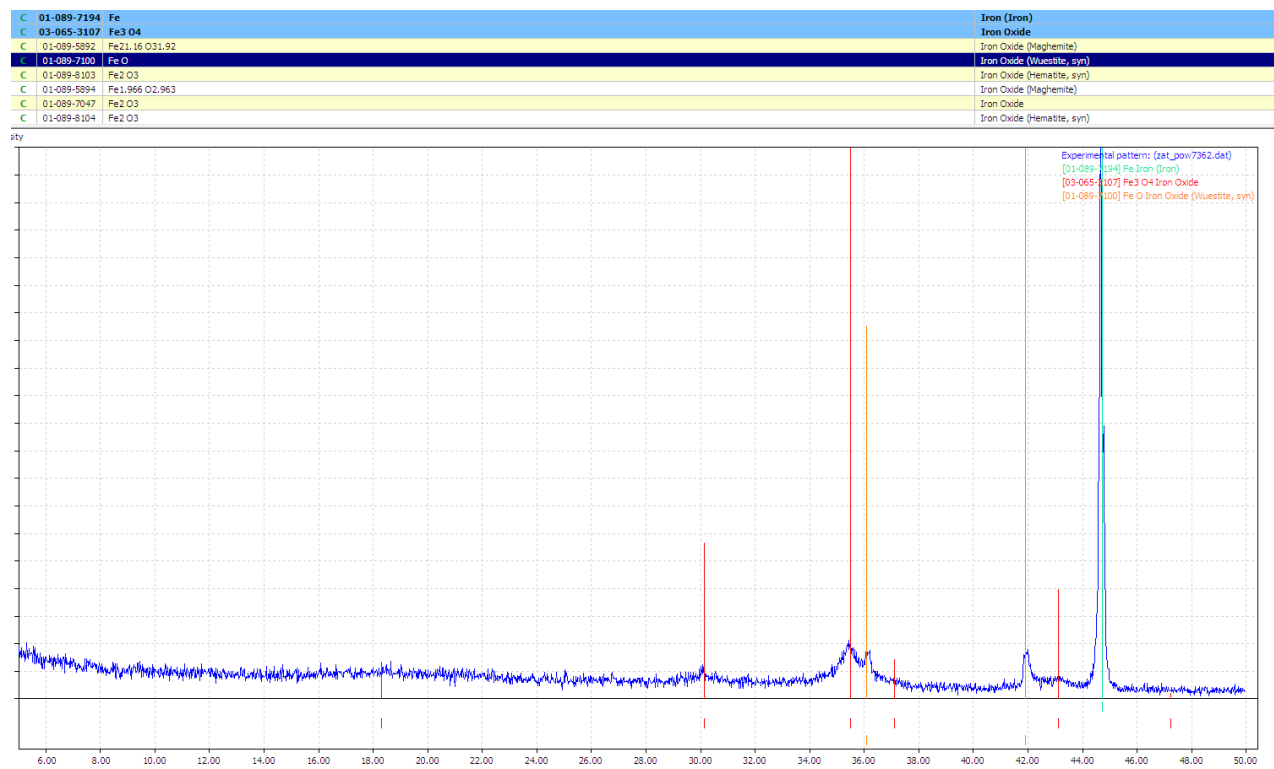


Рис. 3.18 РФА висолених частинок Fe.

На основі рентгенофазового аналізу (РФА), основною фазою зразка є металеве залізо (Fe), з інтенсивним піком на $44,5^\circ 2\theta$. Однак наявність піків на $33,5^\circ 2\theta$ (Fe₂O₃, гематит) та $35,5^\circ 2\theta$ (Fe₃O₄, магнетит) вказує на часткове окиснення заліза в зразку, ймовірно, через контакт з киснем, який продукується в процесі електроерозії металів у деіонізованій воді, що використовувалась для водного синтезу наночастинок.

Також розглянемо результати РФА висолених розчинів наночастинок Fe з карбамідом та їх склад на рис. 3.19.

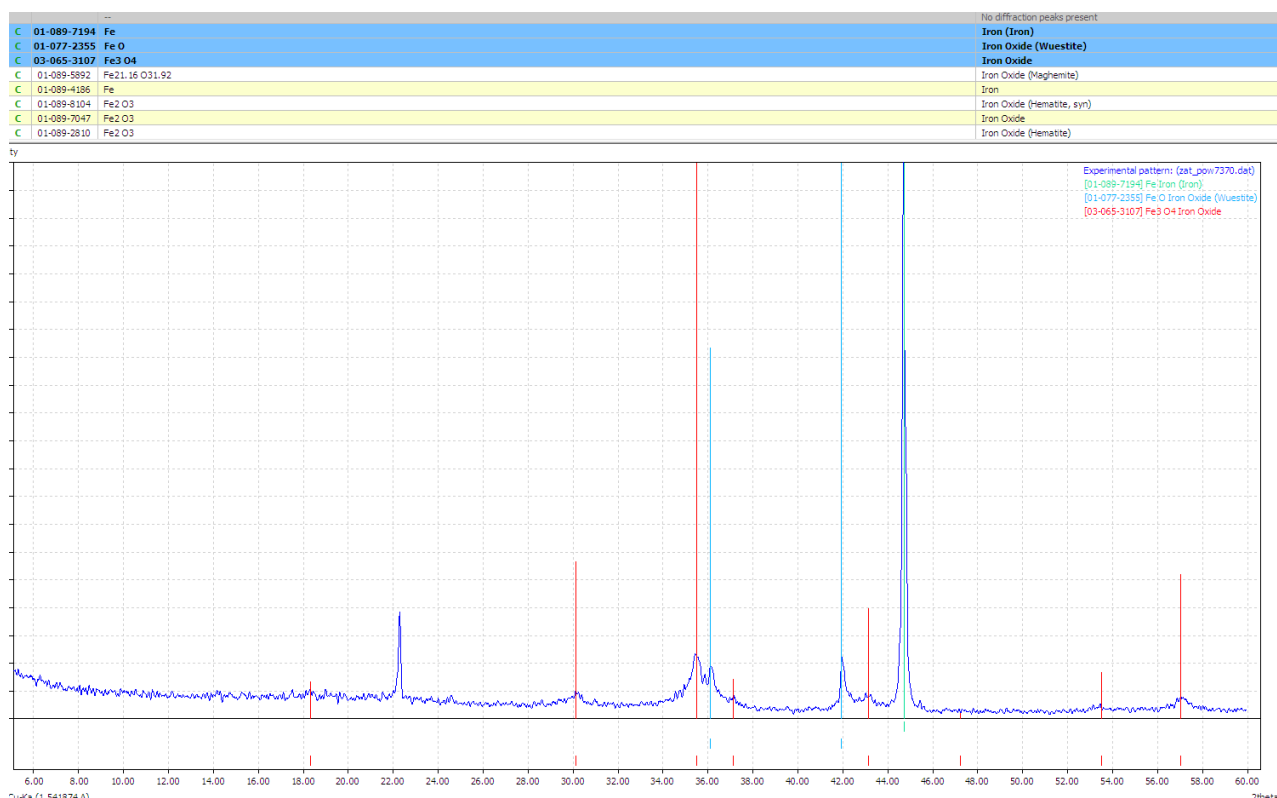


Рис. 3.19 РФА висолених комплексів наночастинок Fe з карбамідом

Рентгенофазова дифрактограма зразка свідчить, що основним компонентом є металічне залізо (Fe) з характерним піком при $44,7^\circ 2\theta$. Спостерігаються також дифракційні піки, які свідчать про присутність оксидів заліза: вюститу (FeO), магнетиту (Fe_3O_4) і гематиту (Fe_2O_3), що вказує на часткове окиснення зразка. Видно пік органічної речовини, імовірно карбаміду, близько $22,5^\circ$, що свідчить про його наявність у координаційній оболонці комплексу.

3.1.6 ІЧ-спектроскопія висолених водних суспензій Cu, Zn, Fe та їх карбамідних комплексів.

Оскільки електроерозійний синтез передбачає отримання наночастинок у водному розчині, наступним етапом було вимірювання ІЧ спектрів осаджених наночастинок для оцінки ступеня їх окиснення. Результати наведені на рис. 3.20.

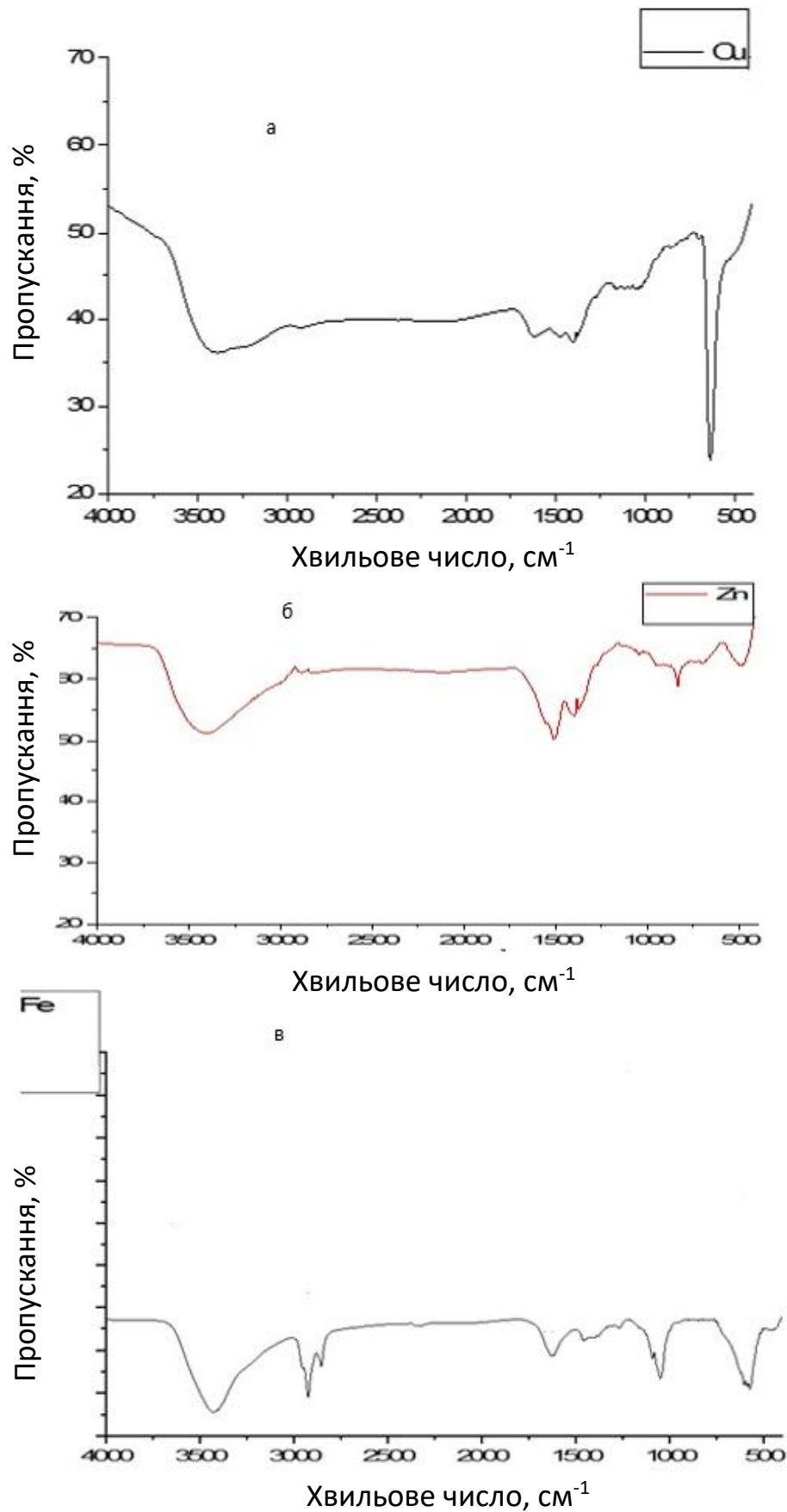


Рис. 3.20 ІЧ спектри наночастинок металів: а – Cu, б – Zn, в – Fe

Дослідження наночастинок міді, цинку та заліза, виділених із водних розчинів, методом ІЧ-спектроскопії показало наявність характерних смуг

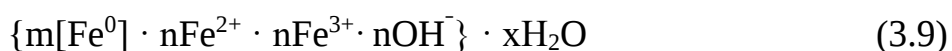
поглинання [170] в діапазоні 3550–3100 cm^{-1} , що відповідають симетричним і асиметричним валентним коливанням О–Н-груп молекул води. Деформаційні коливання цих груп фіксуються в області 1600–1500 cm^{-1} . У діапазоні 800–500 cm^{-1} спостерігаються смуги поглинання, які асоціюються з валентними коливаннями метал-оксидних зв'язків Cu–O і Zn–O і Fe–O.

Наявність слабких відображень у діапазоні 3000–2900 cm^{-1} свідчить про коливання гідроксильних груп.

На основі зміщення асиметричних валентних коливань О–Н-груп від еталонного значення - 3600 cm^{-1} для ізолюваного зв'язку [170], було обчислено енергію водневих зв'язків у гідратованих наночастинках. Вона виявилася невеликою й становила приблизно 14,5 кДж/моль для наночастинок Cu, Zn, Fe.

Водночас, якщо брати до уваги оцінки енергії окремого водневого зв'язку за методикою Беллами [170], розрахункова кількість Н-зв'язків на одну молекулу речовини складає близько 10–15. При аналізі коливань груп ОН у зоні близько 3000 cm^{-1} енергія зв'язку зростає до 43,6 кДж/моль.

Таким чином, результати ІЧ-спектроскопічних досліджень дозволяють стверджувати, що отримані у водному середовищі шляхом електроерозійного диспергування наночастинки міді та цинку являють собою золі складу:



Порівнюючи з попередніми ІЧ-спектрами наночастинок металів без стабілізації із спектрами стабілізованих карбамідом НЧ можемо побачити деякі зміни. Дані наведені на рис. 3.21.

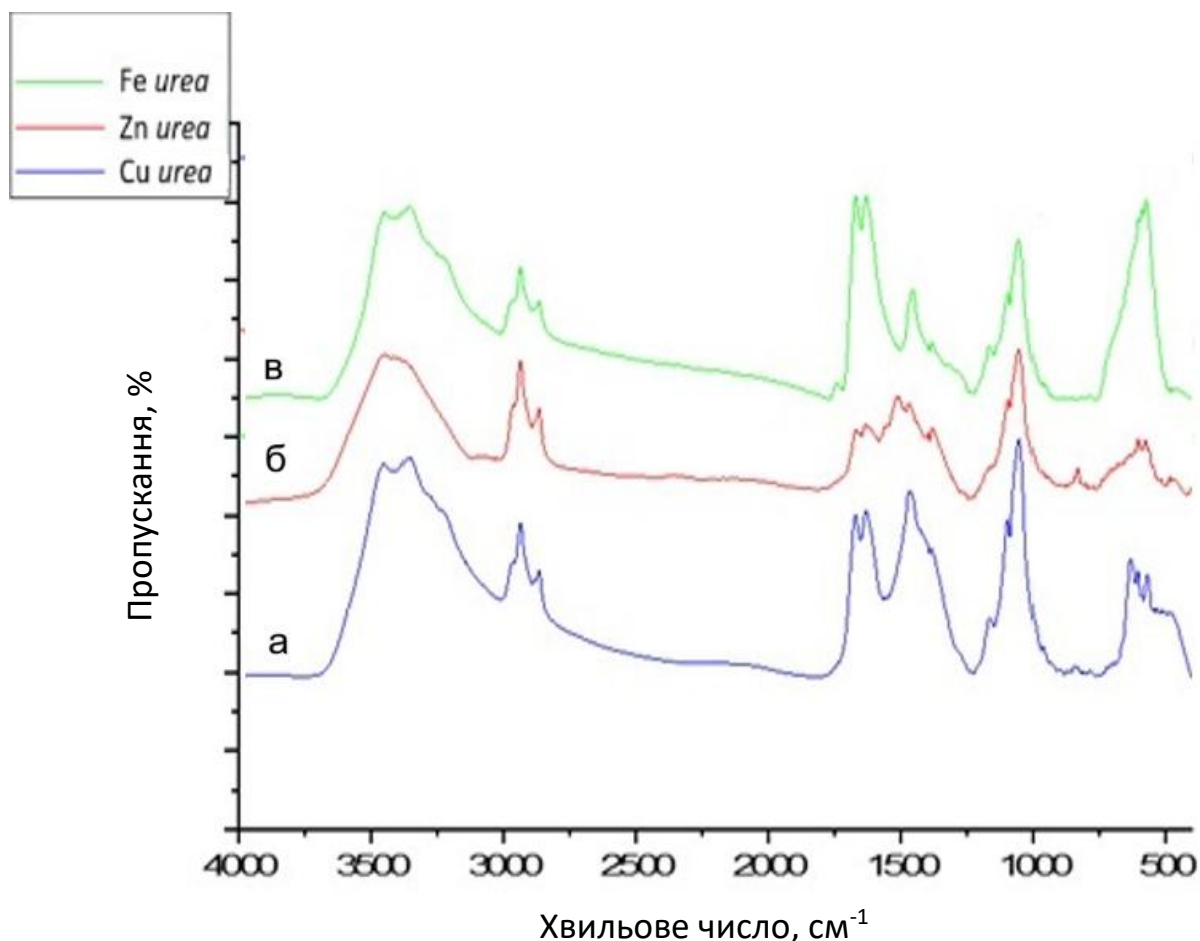


Рис. 3.21 ІЧ спектри стабілізованих карбамідом наночастинок металів: а – Cu, б – Zn, в – Fe.

Широка смуга поглинання $3550\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ — характерна для валентних коливань О–Н-груп води. Також тут можуть перекриватися коливання N–H груп карбаміду, про що свідчать її розщеплення. Спостерігається окрема смуга $3300\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ — вказує на асиметричні валентні коливання N–H карбаміду[170]. Помітна інтенсивна смуга $1700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, яка відповідає коливанням карбонільної групи C=O карбаміду. Зміщення смуги від нормального положення ($\sim 1670\text{ см}^{-1}$) може свідчити про участь C=O-групи в координації з металами. Область $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ є деформаційними коливаннями Н–О–Н груп гідратованої води, а також може бути наслідком накладання з деформаційними коливаннями N–H-груп карбаміду. Інтенсивні смуги $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ — це коливання зв'язків (можливо) взаємодій метал–ліганд. Область $800\text{--}500\text{ см}^{-1}$ — смуги поглинання валентних коливань метал–О і, частково, метал–N (за участі координації азоту карбаміду до Fe, Cu, Zn).

Беручи до уваги все вищенаведене, золі 0,01 М наночастинок Cu/Cu₂O, Zn/ZnO, а також Fe/FeO/Fe₃O₄ в процесі стабілізації 0,1 М водним розчином карбаміду перетворюються у мікрокристаліти координаційних сполук, що дає можливість назвати їх карбамідаквананометал (КАМ) загального складу:



3.1.7 ЕПР висолених водних суспензій Cu, Zn, Fe та їх карбамідних комплексів

Аналіз електронного парамагнітного резонансу (ЕПР або EPR — Electron Paramagnetic Resonance) — це потужний метод дослідження речовин, які містять електрони з неспареними спінами і знаходяться у постійному магнітному полі. Метод ЕПР дозволяє одержувати інформацію про склад комплексних сполук в розчині, про термодинаміку і кінетику реакцій, про спосіб координації ліганда до центрального йону, про будову координаційних сполук і характер зв'язків метал — ліганд.

Електрон має власний спін s і відповідний йому магнітний момент m_s . Якщо речовину поміщати у постійне магнітне поле H , то відбувається взаємодія з магнітним моментом її неспареного електрону. При цьому проекція спіна s на напрям магнітного поля може приймати два значення: $-\frac{1}{2}$ (за напрямом поля) і $+\frac{1}{2}$ (проти напрямку поля). Відповідно у електрона в магнітному полі з'являється два енергетичних рівні, тобто відбувається розщеплення початкового рівня H_0 на H_1 та H_2 з різницею енергії ΔH .

Неспарені електрони всіх парамагнітних частинок речовини розподіляються між двома рівнями за законом Больцмана. ЕПР-спектри для зручності інтерпретації представляють у вигляді першої похідної спектру поглинання.

В наших дослідженнях на рис. 3.22 наведено ЕПР-спектри твердих (висолених) зразків нано-Cu і КАМ-Cu.

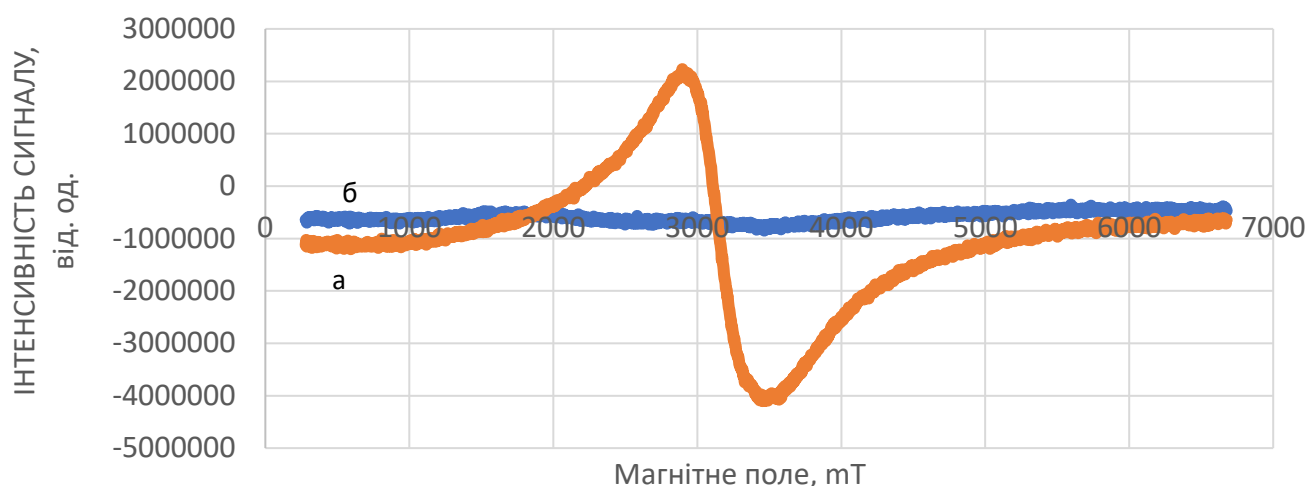


Рис. 3.22 ЕПР наночастинок Cu не стабілізованих (а) та зі стабілізацією $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (б)

За формою спектру ЕПР nano-Cu чітко розрізняються сигнали, які є свідченням існування оксидо-гідратного шару Cu (II) на поверхні наночастинок Cu. Величина g-тензора (2.150) та $\Delta H = 500$ mT порівнянні з відомими, близькими за природою сполуками, вказує, що координаційна сфера Cu(II) складена, як з місткових лігандів (O^{2-} , OH^-), так і монодентатних угруповань.

ЕПР-аналіз стабілізованих карбамідом наночастинок міді показав широкий, розмитий сигнал, характерний для суперпарамагнетичної поведінки. Малий розмір частинок (<50 нм), стабілізованих карбамідом, обумовлює наявність магнітних моментів, що хаотично флюктуують через теплові рухи. Це призводить до згладжування гіпертональної структури та широкого спектрального сигналу, що є типовим проявом суперпарамагнетизму у наночастинках металів.

При введенні карбаміду поверхневий шар НЧ частково модифікується, про що свідчать ідентифіковані в спектрі ЕПР стабілізованих НЧ-Cu двох сигналів з $g = 2.130$ і $g = 2.100$ та $\Delta H \sim 420$ mT та 400 mT. Зміна параметрів та зміщення сигналів в бік сильних магнітних полів може трактувати як проникнення у поверхневий шар молекул карбаміду з диференціацією їх стану та організацією ієрархічно побудованої архітектури стабілізаційного покриття.

Зважаючи, що спорідненість іонів міді (II) та азотовмісних сполук вище ніж у випадку кисневмісних реагентів, еволюція параметрів ЕПР показує, що до

координаційного оточення міді (II) в процесі модифікування залучаються атоми азоту карбаміду.

Розглянемо ЕПР НЧ заліза без стабілізації та із стабілізацією карбамідом, дані наведені на рис. 3.23.

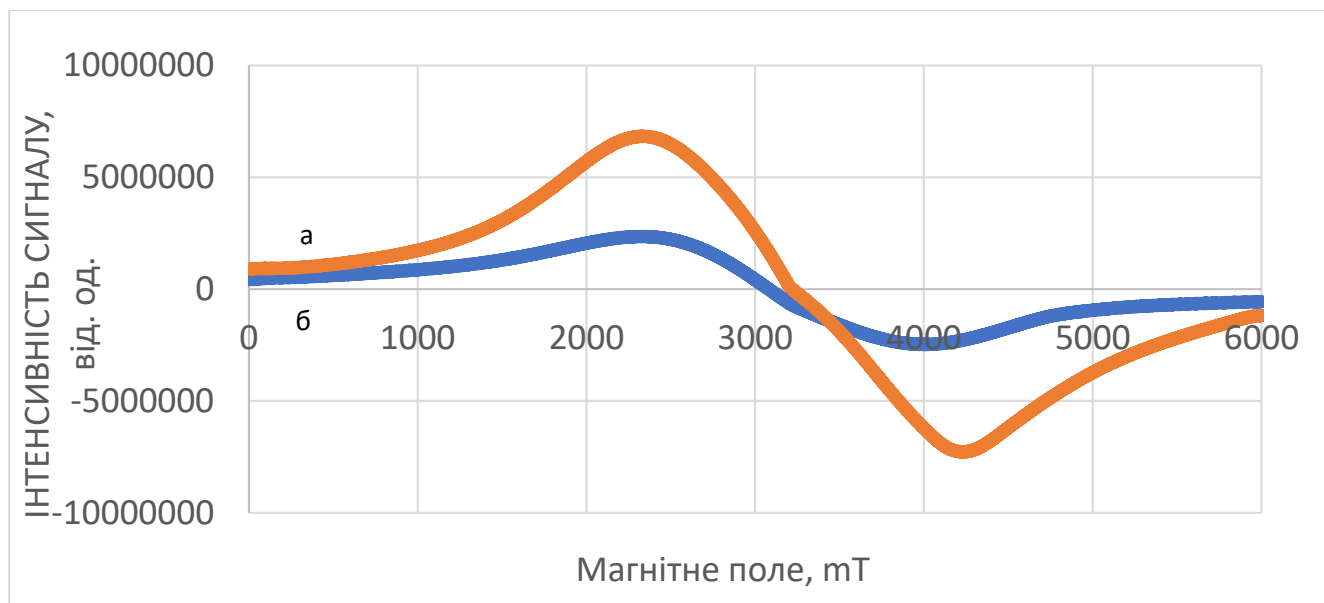


Рис. 3.23 ЕПР наночастинок Fe не стабілізованих (а) та зі стабілізацією $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (б)

У випадку заліза (III), яке входить до складу оксидо-гідроксидного шару наночастинок модифікуюча дія карбаміду призводить до зміни складу та однорідності за функціональною належністю донорного оточення іонів Fe (III). Про це свідчить зміна параметрів ЕПР ΔH (не стабілізованого 1800 mT та стабілізованого – 1500 mT), величина g-тензора майже не змінюється.

Параметри спектрів ЕПР парамагнітних іонів (Cu^{2+} s $1/2$ та Fe^{3+} s $5/2$) чутливі до зміни числа, природи та місця їх розташування в координаційній сфері. Той факт, що лінії мають ізотропну форму, вказує, що відстань між іонами достатня для здійснення обмінних магнітних взаємодій, а швидкість цього обміну ефективна для нівелювання пониженої симетрії поліарусів сформованих атомами донорного оточення.

3.2 Проміжні висновки про можливість синтезу нанодобрив

Отримання стабільних НЧ Cu, Zn, Fe у водних середовищах, одержаних методом електроімпульсної абляції (електроерозійний синтез), із використанням карбаміду як стабілізатора є перспективним. Це відкриває шлях промислового синтезу нанодобрив перехідних металів-мікроелементів у комплексі із сечовиною, як стабілізатором і джерелом азоту для позакореневого живлення рослин. Стабілізовані наночастинки характеризуються малими розмірами (<50 нм), що забезпечує їх потенційну велику поверхневу активність і ефективність для рослин як біологічно активних речовин, фунгіцидів, бактерицидів та антистресантів. Комплексоутворення наночастинок із карбамідом забезпечує підвищену колоїдну стабільність суспензій у межах рН 6–7, що критично важливо для агрономічного застосування.

Результати ІЧ-спектроскопії та ЕПР вказують на слабкі взаємодії між наночастинками і відсутність сильної агрегації, що підвищує біодоступність металів у розчині. За допомогою рентгенофазового аналізу підтверджено формування в основі нанодобрива металічного ядра з мінімальним поверхневим окисненням, що зберігає функціональні властивості наночастинок та дозволяє розкрити всі позитивні сторони таких сполук. Також слід зазначити, що забезпечується повільне і контрольоване вивільнення металів у доступній формі, що підвищує коефіцієнт використання елементів живлення.

Синтезовані наночастинки міді, цинку та заліза, стабілізовані карбамідом, мають значний потенціал для створення високоефективних, екологічно безпечних та мультифункціональних наноагрохімікатів. Їх застосування може суттєво підвищити врожайність сільськогосподарських культур, підвищити стійкість рослин до стресів, зменшити використання агрохімікатів і сприяти розвитку сталого сільського господарства.

РОЗДІЛ 4. АНАЛІТИЧНЕ ОЦІНЮВАННЯ ЯКОСТІ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ ДЛЯ АГРОЕКОЛОГІЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ

4.1 Дослідження гідрохімічних показників природних вод різнорівневого залягання на предмет їх господарського використання

Малі річки та інші поверхневі й підземні водні джерела є основою функціонування річкових басейнових систем, адже формують стік водотоків, є джерелом водопостачання для сільських регіонів і розвитку біорізноманіття. До того ж місцеві поверхневі та підземні водні джерела є надзвичайно чутливими до антропогенного впливу й кліматичних змін, а зміни якісного та кількісного складу води джерел водоспоживання – основний чинник їх використання за цілями, об'єктами, способами та технічними умовами. Тому метою виконаних досліджень була оцінка якості природних вод в південній частині Могилів-Подільського району в басейні малої річки Котлубаївка (права притока р. Дністер).

Об'єкти досліджень – водні об'єкти в південній частині Могилів-Подільського району (рис. 4.1, табл. 4.1), а саме, поверхневі джерела (№1, 3), каптажні джерела, що використовуються для питних потреб глибиною 3 м (№2, 5), ставок (№4), річка Котлубаївка (№6), а також річка Дністер до і після очисних споруд (№7, 8). Всі об'єкти є джерелами водопостачання для аграрного виробництва в досліджуваному регіоні, який в цілому характеризується недостатньою водозабезпеченістю сільського господарства [171].

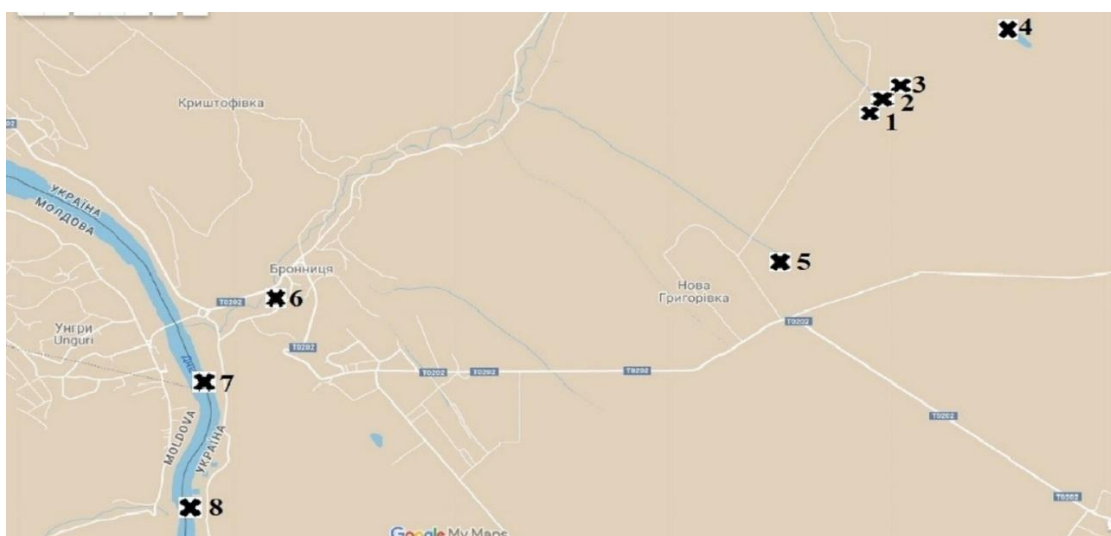


Рис. 4.1 Схематичне зображення точок відбору проб води в районі дослідження

Таблиця 4.1 Характеристика точок відбору проб води

Водні об'єкти	Координати точок відбору проб, висота над рівнем моря
№ 1 - Поверхнєве джерело, використовується місцевими господарствами для оприскування сільськогосподарських площ і поливу, має накопичувальний басейн 10 м ³	48.416509, 27.946925; 206 м
№ 2 - Каптажне джерело глибиною 3 м, використовувалось для питних потреб та напування ВРХ, має накопичувальний басейн місткістю близька 18 м ³	48.418698, 27.946925; 210 м
№ 3 – Поверхнєве джерело, використовується для оприскування і поливу, містить накопичувальний басейн місткістю 7 м ³	48.420692, 27.946228; 215 м
№ 4 – Ставок, використовується для риборозведення і поливу	48.420488, 27.961963; 206 м
№ 5 – Каптажне джерело глибиною 2 м, використовується для питних потреб	48.407162, 27.933393; 213 м
№ 6 – Річка Котлубаївка (Ліва притока Дністра)	48.411774, 27.899355; 78 м
№ 7 – Річка Дністер до очисних споруд м. Могилів-Подільський	48.395314, 27.880756; 56 м
№ 8 – Річка Дністер після очисних споруд м. Могилів-Подільський	48.385218, 27.879106, 55 м

До загальної оцінки щодо змін якості водних об'єктів різнорівневого залягання для їх господарського використання важливими характеристиками є рН (водневий показник) та показник мінералізації (сухого залишку), які відображено на рис. 4.2 і 4.3.

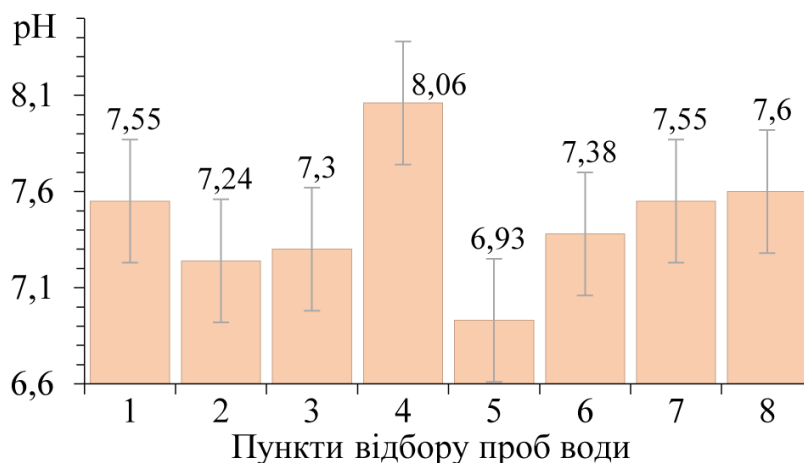


Рис 4.2 Водневий показник проб води у пунктах відбору

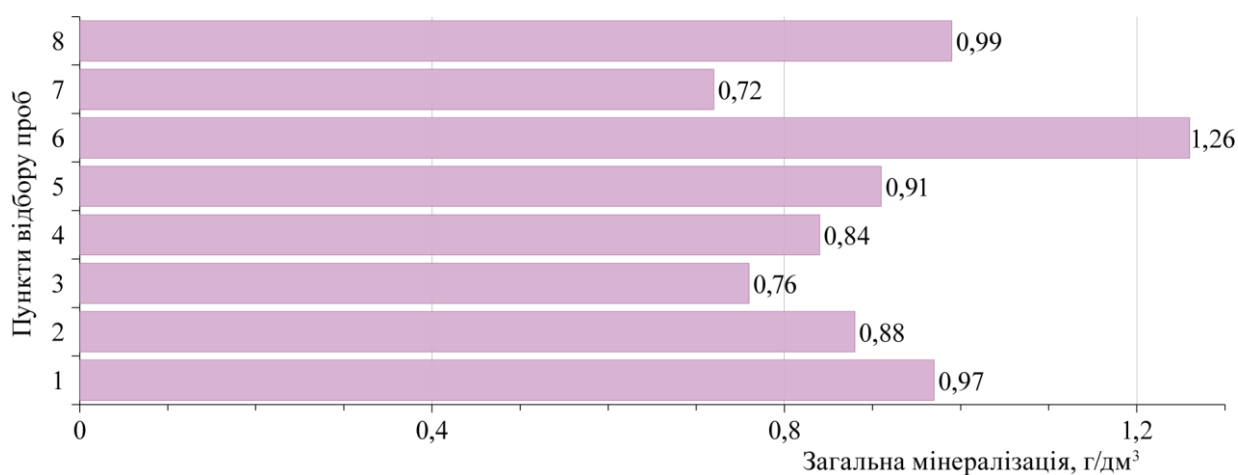


Рис 4.3 Загальна мінералізація проб води у пунктах відбору

Згідно з рис. 4.2 значення рН води в різних пунктах спостережень коливаються від 6,93 до 8,06, що відповідає за "Методикою..." [172] I та II класам – "відмінним", "дуже чистим" і "добрим", "чистим" водам. Згідно з оцінкою якості зрошувальної води за агрономічними критеріями [104] значення величини рН теж відповідають I або II класу.

В той же час зростання рН до 8,06 у воді зі ставка (проба 4), ймовірно пов'язано з інтенсифікацією гідробіологічних процесів у замкнутій водоймі. (Тут і далі мається на увазі проби води, відібраної в певному пункті відбору, в даному випадку – пункті 4).

За показником мінералізації, у відповідності до "Методики..." [172], всі проби, за винятком пункту 6, належать до Прісних олігогалинних вод – Клас якості I, категорія якості – 2. Стосовно проби 6 з р. Котлубаївка, то загальна мінералізація

на рівні 1,26 г/дм³ відповідає солонуватим мезогалинним водам – Клас якості II, категорія якості 3.

В табл. 4.2 представлені результати хімічного складу досліджених проб води, оцінені за базовою та модернізованою класифікацією Альокіна, у відповідності до [173].

Таблиця 4.2 Класифікація вод за критеріями іонного складу

Пункт	Формула Курлова	Класифікація Альокіна	
		Базова	Модернізована [173]
1	$\frac{\text{HCO}_3^- 79 \text{ Cl}^- 15 \text{ SO}_4^{2-} 6}{\text{Ca}^{2+} 43 \text{ Na}^+ 30 \text{ Mg}^{2+} 27}$	C_I^{Ca}	$\text{C}_{\text{Ia}}^{\text{CaNaMg}}$
2	$\frac{\text{HCO}_3^- 84 \text{ SO}_4^{2-} 10 \text{ Cl}^- 6}{\text{Ca}^{2+} 42 \text{ Mg}^{2+} 41 \text{ Na}^+ 17}$	C_I^{CaMg}	$\text{C}_{\text{Ia}}^{\text{CaMg}}$
3	$\frac{\text{HCO}_3^- 83 \text{ SO}_4^{2-} 12 \text{ Cl}^- 5}{\text{Ca}^{2+} 43 \text{ Na}^+ 29 \text{ Mg}^{2+} 28}$	C_I^{Ca}	$\text{C}_{\text{Ia}}^{\text{CaNaMg}}$
4	$\frac{\text{HCO}_3^- 84 \text{ SO}_4^{2-} 10 \text{ Cl}^- 6}{\text{Ca}^{2+} 36 \text{ Na}^+ 36 \text{ Mg}^{2+} 28}$	C_I^{CaNa}	$\text{C}_{\text{Ia}}^{\text{CaNaMg}}$
5	$\frac{\text{HCO}_3^- 84 \text{ SO}_4^{2-} 12 \text{ Cl}^- 4}{\text{Ca}^{2+} 41 \text{ Na}^+ 41 \text{ Mg}^{2+} 18}$	C_I^{CaNa}	$\text{C}_{\text{Ia}}^{\text{CaNa}}$
6	$\frac{\text{HCO}_3^- 84 \text{ SO}_4^{2-} 13 \text{ Cl}^- 3}{\text{Na}^+ 72 \text{ Ca}^{2+} 21 \text{ Mg}^{2+} 7}$	C_I^{Na}	$\text{C}_{\text{Ia}}^{\text{Na}}$
7	$\frac{\text{HCO}_3^- 80 \text{ SO}_4^{2-} 14 \text{ Cl}^- 6}{\text{Ca}^{2+} 43 \text{ Na}^+ 36 \text{ Mg}^{2+} 21}$	C_I^{Ca}	$\text{C}_{\text{Ia}}^{\text{CaNa}}$
8	$\frac{\text{HCO}_3^- 83 \text{ SO}_4^{2-} 12 \text{ Cl}^- 5}{\text{Na}^+ 51 \text{ Ca}^{2+} 33 \text{ Mg}^{2+} 16}$	C_I^{Na}	$\text{C}_{\text{Ia}}^{\text{NaCa}}$

У відповідності до табл. 4.2, всі досліджені проби води належать до I типу вод та гідрокарбонатного класу, в той же час, у відповідності до базової класифікації Альокіна, проби 1, 3, 7 належать до групи кальцію; проби 6 та 8 – натрію, проби 4 та 5 – натрію та кальцію, а проба 2 – кальцію та магнію. Разом з тим, за модифікованою класифікацією Альокіна в інтерпретації Хільчевського та

Курила [173] більшість проб води входять до змішаної групи, а води з пунктів 3 та 4 є водами кальцієво-натрієво-магнієвої групи, що узгоджується з ретроспективними даними [174].

Виходячи із даних іонного складу, розраховано діаграму Роджерса для оцінки придатності джерел води за вмістом солей у зрошуваному рослинництві (рис. 4.4).

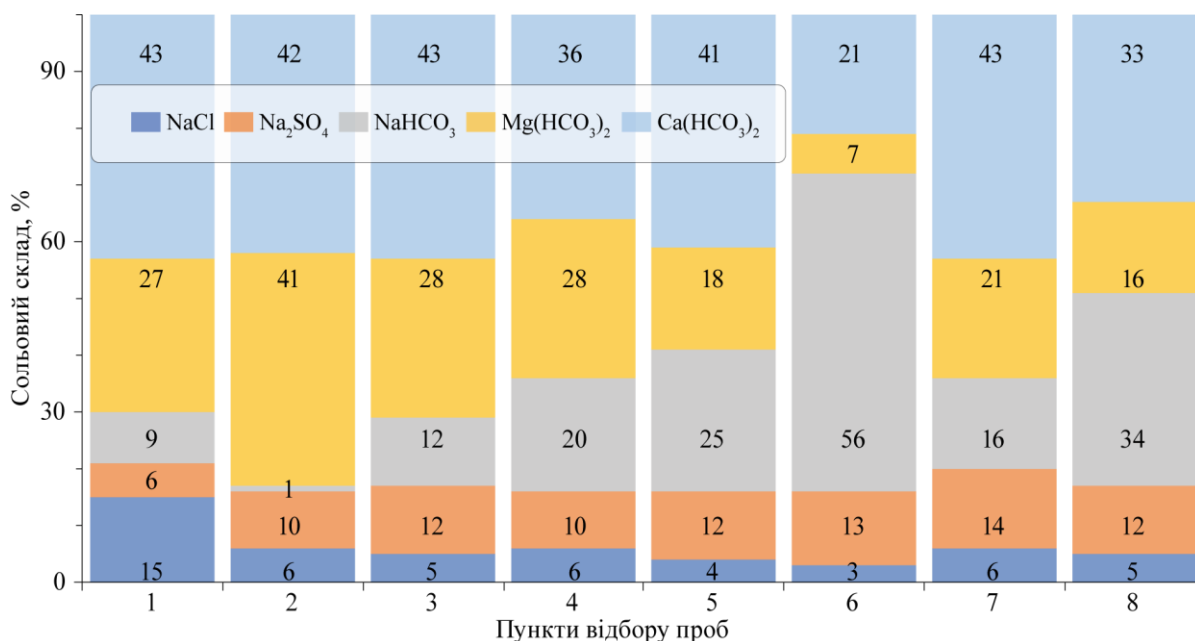


Рис. 4.4 Графічне відображення сольового складу проб води

Як видно з рисунка, вода більшості досліджених джерел підходить для зрошення без обмежень – оскільки містить у своєму складі, в основному, нетоксичні для рослин гідрокарбонати магнію та кальцію, проте в джерелі 6 найбільший вміст складає натрій гідрокарбонат, який за агрономічними критеріями вважається одним з найтоксичніших для рослин [104, 175]. Таким чином, вода з цього джерела може використовуватися для зрошення при обережних підходах.

В табл. 4.3 та 4.4 подано оцінку якості води у пунктах відбору проб (табл. 1) за критеріями забруднення компонентами сольового складу.

Таблиця 4.3 Класифікація олігогалинних вод за критеріями сольового складу

Пункт	Сума іонів			Хлориди			Сульфати		
	С, мг/дм ³	Клас	Категорія якості	С, мг/дм ³	Клас	Категорія якості	С, мг/дм ³	Клас	Категорія якості
1	970	II	3	75,6	III	4	37,92	I	1
2	880	II	3	25,8	II	2	60,96	II	2
3	760	II	3	18,9	I	1	60,96	II	2
4	840	II	3	25,8	II	2	60,96	II	2
5	910	II	3	17,2	I	1	77,28	II	3
6	1260	III	5	17,2	I	1	117,1	III	4
7	720	II	2	18,9	I	1	60,96	II	2
8	990	II	3	16,4	I	1	60,96	II	2

Отже, як видно з табл. 4.3, за показником суми іонів більшість джерел входить до II класу 2–3 категорії якості води, за винятком проби 6, яка належить до III класу та 5 категорії якості. Щодо хлоридів, то проби 3, 5–8 – належать до I класу та 1 категорії. Єдиним джерелом, в якому спостерігається підвищений вміст хлоридів – джерело 1. Ймовірно, це пов'язано з тим, що його масово використовують місцеві фермери для позакореневих обробок садів, і, скоріш за все, залишки хлоридів потрапляють у накопичувальний басейн. В той же час зазначений пункт відбору єдиний, який належить до I класу та 1 категорії за вмістом сульфатів. Річка Котлубаївка (пункт відбору 6) за вмістом сульфатів входить до III класу та 4 категорії. Всі інші джерела належать до II класу та 2 категорії.

В табл. 4.4 подано оцінку якості води за трофо-сапробіологічними критеріями. Слід зазначити, що саме еколого-санітарний блок в Україні є найважливішим. Крім цього, він дає змогу оцінити концентрації неорганічного азоту, а також за кількістю сапрофітних бактерій охарактеризувати санітарний стан водойм.

Таблиця 4.4 Класифікація досліджених проб води за еколого-санітарними критеріями

Пункт	Прозорість			рН			Азот амонійний		
	l, м	Клас	Категорія якості	Ум. од.	Клас	Категорія якості	С, мг/дм ³	Клас	Категорія якості
1	1,2	II	2	7,55	II	2	0,027	I	1
2	0,9	II	3	7,24	I	1	0,014	I	1
3	0,4	III	5	7,3	I	1	0,030	I	1
4	0,3	IV	6	8,06	II	3	0,030	I	1
5	1,2	II	2	6,93	I	1	0,015	I	1
6	0,35	III	5	7,38	I	1	0,048	I	1
7	0,25	IV	6	7,55	II	2	0,045	I	1
8	0,35	III	5	7,6	II	2	0,048	I	1
	Азот нітратний			Перманганатна окисність			Сапрофітні бактерії		
	С, мг/дм ³	Клас	Категорія якості	С, мг/дм ³	Клас	Категорія якості	КУО, тис./см ³	Клас	Категорія якості
1	0,10	I	1	12,88	III	5	7	III	4
2	0,11	I	1	3,20	II	2	<3	II	2
3	0,09	I	1	9,79	III	4	<3	II	2
4	0,13	I	1	27,75	V	7	3	II	2
5	0,09	I	1	1,98	I		<3	II	2
6	0,10	I	1	9,00	III	4	7	III	4
7	0,08	I	1	9,05	III	4	<3	II	2
8	0,14	I	1	9,05	III	4	7	III	4

Отже, як було показано вище, за показником рН вода входить до I–II класу і характеризується як нейтральна або слабколужна. Також, варто звернути увагу, що за показниками як амонійного, так і нітратного азоту всі проби відповідають I класу та 1 категорії якості. В той же час, за показником перманганатної окиснюваності більшість точок відбору проб не відповідають нормативам. Слід відзначити, абсолютно однакові показники перманганатної окиснюваності у пробах 7 та 8, що свідчить про фоновий рівень органічного забруднення р. Дністер.

Крім того, збільшення кількості бактерій групи кишкової палички у воді проб 1, 6, 8 свідчить не лише про антропогенне фекальне забруднення, а й про підвищений вміст органічних речовин, що виникає внаслідок відмирання гідробіонтів, здебільшого фітопланктону та водяних макрофітів.

Разом з тим, усереднені результати за трофо-сапробіологічним (еколого-санітарним) блоком узгоджуються з тенденціями, викладеними в [174].

Серед 15 показників блоку специфічних речовин токсичної дії у відповідності до "Методики..." [172], у роботі використано типові для цього регіону 3 (залізо, мідь та цинк). Ці результати дослідження представлені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 Класифікація досліджених проб води за критеріями вмісту специфічних речовин токсичної дії

Пункт	Мідь			Цинк			Залізо загальне		
	С, мг/дм ³	Клас	Категорія якості	С, мг/дм ³	Клас	Категорія якості	С, мг/дм ³	Клас	Категорія якості
1	25,6	III	5	14,1	II	2	360	III	4
2	14,1	III	5	6,8	I	1	83	II	3
3	27,5	IV	6	3,7	I	1	350	III	4
4	58,1	V	7	2,3	I	1	106	III	4
5	20,1	III	5	4,2	I	1	280	III	4
6	86,7	V	7	3,4	I	1	390	III	4
7	67,1	V	7	3,8	I	1	380	III	4
8	70,0	V	7	3,8	I	1	380	III	4

Отже, як видно з табл. 4.5, серед трьох блоків саме блок специфічних речовин токсичної дії характеризується найбільшими значеннями класу та категорії якості вод. Найбільший внесок у визначення категорії вносять мідь (5–7 категорії) і залізо (3–4 категорії).

Однакова класність та категорійність всіх досліджених вод за вмістом заліза, крім зони антропогенної діяльності, може бути пов'язана з природними чинниками – геохімічними особливостями. В той же час, підвищений вміст міді, ймовірно, пов'язаний зі внесенням великої кількості мідьвмісних фунгіцидних препаратів, які необхідні для нормальної життєдіяльності плодоовочевих культур, і вирощування яких розповсюджено в районі відбору проб.

Оскільки воду оцінювали на предмет екологічної безпеки господарського використання в цілому (орієнтовно), то для трьох рекомендованих блоків показників [172, 176, 177]: сольового складу; еколого-санітарного та блоку специфічних показників токсичної дії визначено (табл. 4.6) відповідні блокові індекси якості води I_1 , I_2 , I_3 . Розрахунки проводили за середніми значеннями окремих інгредієнтів, у порівнянні з нормативними величинами [172, 178], що відповідають середньому номеру категорії якості води блоку. Узагальнену оцінку

якості води отримували обчисленням інтегрального, або екологічного, індексу I_E за формулою: $I_E = \frac{I_1 + I_2 + I_3}{3}$.

Таблиця 4.6 Об'єднана екологічна оцінка проб води за значеннями блокових індексів (I_1 , I_2 , I_3) і величиною інтегрального екологічного індексу (I_E)

Пункт	I_1	I_2	I_3	I_E	Клас якості	Категорія якості	Субкатегорія якості
1	2,67	2,5	3,67	2,95	II	3	3
2	2,33	1,66	3,0	2,33	II	2	2 (3)
3	2,0	2,33	3,67	2,67	II	3	2–3
4	2,33	3,33	3,0	2,89	II	3	3
5	2,33	1,33	3,33	2,33	II	2	2 (3)
6	3,33	2,67	3,0	3,0	II	3	3
7	1,66	2,67	3,0	2,44	II	3	2 (3)
8	2	3	3,0	2,67	II	3	2–3
Середні значення індексів	2,33	2,44	3,24	2,67	II	3	2–3

Отже, як видно з табл. 4.6, найбільший внесок в інтегральний екологічний індекс вносить блок специфічних речовин токсичної дії, зокрема показники вмісту міді та заліза. Разом з тим, незважаючи на це, всі досліджені проби води належать до II класу якості, 2–3 категорії (субкатегорії 2 (3), 2–3, 3(2), 3), що характеризує досліджені проби води, у відповідності до [176] як:

- 2, 5, 7 – "Дуже добрі", "чисті" води з тенденцією наближення до категорії "добрих", "досить чистих";
- 3 та 8 – Води, перехідні за якістю від "дуже добрих", "чистих", до "добрих", "досить чистих";
- 1 та 4 – "Добрі", "досить чисті" води з ухилом до "дуже добрих", "чистих"
- 6 – "Добрі", "досить чисті" води

Такі результати свідчать про те, що досліджені води знаходяться в задовільному стані, але якщо не вживати заходів щодо покращення стану, то якість води буде погіршуватись.

Крім цього, результати досліджень за вмістом міді, заліза загального та чисельності сапрофітних бактерій вказують на те, що, перед подачею споживачам для задоволення господарських потреб, вода потребує очистки та належної підготовки.

4.2 Оцінка екологічної безпеки природних вод для рибогосподарського використання

Проблема оцінювання якості води має ряд особливостей, пов'язаних із мінливістю складу значних її об'ємів, де концентраційні градієнти неоднорідні за багатьма параметрами. В процесі оцінки якості води окремі результати хімічних аналізів не дають однозначної відповіді на питання споживачів щодо придатності води до вимог різних сфер її використання.

Використання інтегральних показників якості зводить до мінімуму обсяг даних і значною мірою спрощує вираз стану якості води. Метою роботи є вивчення сезонних коливань індексу якості води (ІЯВ) вибраних поверхневих джерел води (табл. 4.1) Могилів-Подільського району Вінницької області в басейні р. Котлубаївка (ліва притока р. Дністер), а також р. Дністер до та після очисних споруд КП "Водоканал" м. Могилів-Подільський, як типового району можливого забруднення поверхневих джерел води річок і ставків, придатних для риборозведення, внаслідок інтенсивного ведення сільськогосподарського виробництва.

Результати якості води різних джерел водопостачання у весняний період 2022–2024 року для досліджених точок відбору, наведено у табл. 4.7.

Таблиця 4.7 Показники якості води для виборозведення Могилів-Подільського р-ну у весняні періоди 2022–2024 року

Показник		ГДК [109]	Пункт відбору проб				
			2	4	6	7	8
pH	–	6,5–8,5	6,51±0,73	7,25±0,48	6,64±0,32	6,79±0,97	6,84±0,27
Кисень	мгО/дм³	15,0	8,17±0,39	10,6±0,78	12,74±0,90	12,65±0,2 2	12,87±0,82
Лужність (гідрокарбонати)	мг- екв/дм³	4,9–6,5	9,72±0,43	9,09±1,09	13,68±2,35	7,83±1,88	10,8±3,12
Сульфати	мг/дм³	50–70	60,34±0,5 6	60,35±0,48	115,93±0,1 2	60,35±3,4 2	76,03±0,99
Хлориди		50–70	25,54±1,1 2	25,54±0,41	17,03±0,11	18,02±0,1 4	16,24±0,97
Азот амонійний		1,0	0,02±0,00 4	0,02±0,009	0,08±0,008	0,07±0,00 1	0,32±0,007
Азот нітратний		< 2,0	2,13±0,06	2,57±0,01	1,88±0,01	2,62±0,02	3,71±0,01
Кальцій		50–70	95,04±25	75,24±3,3	57,42±8,7	75,37±2,1 2	79,20±11,1
Магній		30,0	55,84±19	34,45±8,2	13,07±2,23	22,57±4,1	14,45±2,4
Сума натрію і калію		50,0	49,10±21	100,54±11	284,63±66	86,03±18	166,32±21,2
Загальна мінералізація		1000	848,16±4 1	810,86±17	1238,18±10 3	705,6±95	893,46±209
ІЯВ, %			68,16 (Добре)	75,09 (Добре)	67,25 (Добре)	76,28 (Добре)	70,35 (Добре)

З таблиці видно, що стан якості води, як з річок, так і поверхневих джерел, був здебільшого однорідним. Для прикладу, водневий показник (pH) знаходиться у межах нормативних значень. Вміст кисню не перевищує рівень ГДК в усіх пунктах відбору проб.

Вміст азотовмісних сполук у досліджених водах неоднорідний, зокрема вміст амонійного азоту не перевищує рівень ГДК, а рівень нітратів не перевищує критичний вмісту лише у пункті 6, що може вказувати на відсутність ділянок, на яких ведеться інтенсивне господарювання через несприятливий для цього рельєф. У всіх інших точках відбору проб вміст нітратів перевищує нормативи, проте варто зазначити, що це перевищення незначне.

Загальна лужність у досліджених водах мала перевищення дозволеного вмісту у всіх пунктах відбору. У водах із пунктів відбору 6 та 8 спостерігаються підвищений вміст сульфатів, а показники вмісту хлоридів знаходять в межах нормативних значень. Іони кальцію у досліджених водах перевищують показники

ГДК, окрім джерела 6 (річка Котлубаївка). Показники іонів магнію також не перевищували рекомендовані межі за виключенням джерел 2 та 4, що є поверхневими джерелами та мають найвище розташування над рівнем моря та рельєфу. Сума калію та натрію перевищувала нормативні значення у всіх точках відбору, окрім джерела 2, де значення знаходились в межах близьких до рівня ГДК. Мінералізація води становила 705,6–1238 мг/дм³, при цьому її величина збільшується у пункті 6 та перевищує ГДК для риборозведення.

Згідно з результатами досліджень якості води восени 2022–2024 року простежуються певні погіршення стану водних джерел, порівняно з весняними показниками водних об'єктів. Одержані результати досліджень в цьому випадку наведено у табл. 4.8. Водневий показник у пункті 4 перевищує нормативні значення, а мінералізація знаходиться у межах нормативних значень тільки у пунктах 4 та 7, що узгоджується з попередніми дослідженнями [179].

Вміст кисню у воді виступає важливим чинником для риборозведення. Так, спостерігається дефіцит розчиненого кисню у водах із пунктів 2, та 4. Підтвердженням наявності такої проблеми стали знайдені поряд із пунктом відбору 2 мертві рибини. Таким чином, суттєве зменшення концентрації розчиненого кисню у воді, а також зростання органічного забруднення призводить до багатьох небажаних наслідків, в тому числі і до заморів риби.

Значення загальної лужності перевищує дозволений діапазон у всіх пунктах при осінньому відборі проб. Також, спостерігаються перевищення допустимих меж за такими компонентами сольового складу, як сульфати (у пунктах 6, 8), сумарний вміст калію та натрію (у всіх досліджених пунктах). Концентрації іонів кальцію мають незначні перевищення ГДК у пунктах відбору 2, 4, 7, 8, та перевищення вмісту магнію у водах із пунктів 2 та 4.

Таблиця 4.8 Показники якості води для риборозведення Могилів-Подільського р-ну в осінні періоди 2022–2024 року

Показник		ГДК [109]	Пункт відбору проб				
			2	4	6	7	8
pH		6,5–8,5	7,96±0,04	8,86±0,08	8,11±0,04	8,3±0,05	8,36±0,07
Кисень	мгО /дм³	15,0	6,69±0,79	8,67±0,71	10,43±0,90	10,35±0,88	10,53±0,82
Лужність (гідрокарбонати)	мг-екв/дм³	4,9–6,5	11,88±0,14	11,12±0,13	16,7±0,13	9,57±0,13	13,2±0,13
Сульфати	мг/дм³	50–70	61,56±0,99	61,57±0,98	118,27±0,66	61,57±0,23	77,57±0,85
Хлориди		50–70	26,06±3,12	26,06±2,21	17,37±0,89	18,38±0,12	16,56±2,03
Азот амонійний		1,0	0,02±0,001	0,02±0,001	0,08±0,002	0,08±0,002	0,32±0,001
Азот нітратний		< 2,0	2,17±0,05	2,63±0,01	1,92±0,01	2,68±0,02	3,79±0,01
Кальцій		50–70	96,96±12,3	76,76±22,9	58,58±16,5	76,89±18,9	80,80±34,6
Магній		30,0	56,96±0,14	35,15±0,78	13,33±0,23	23,03±0,22	14,75±0,17
Сума натрію і калію		50,0	50,10±5,5	102,58±2,3	290,38±1,8	87,77±3,3	169,68±4,7
Загальна мінералізація		1000	1036,64±55	991,06±10	1513,34±19	862,4±87	1092±20
ІЯВ, %			66,70 (Добре)	66,87 (Добре)	59,86 (Задовільно)	72,88 (Добре)	65,780 (Добре)

Динаміка зміни окремих показників якості води у межах дослідних джерел Могилів-Подільського району згідно з результатами досліджень весняного періоду на прикладі 2022–2024 року наведена на рис. 4.5. На графіку можна простежити зростання показників якісного складу води на ділянці досліджень лівої притоки Дністра р. Котлубаївка. Такі результати можуть свідчити про надходження поллютантів антропогенного походження у води річки в межах селітебних територій.

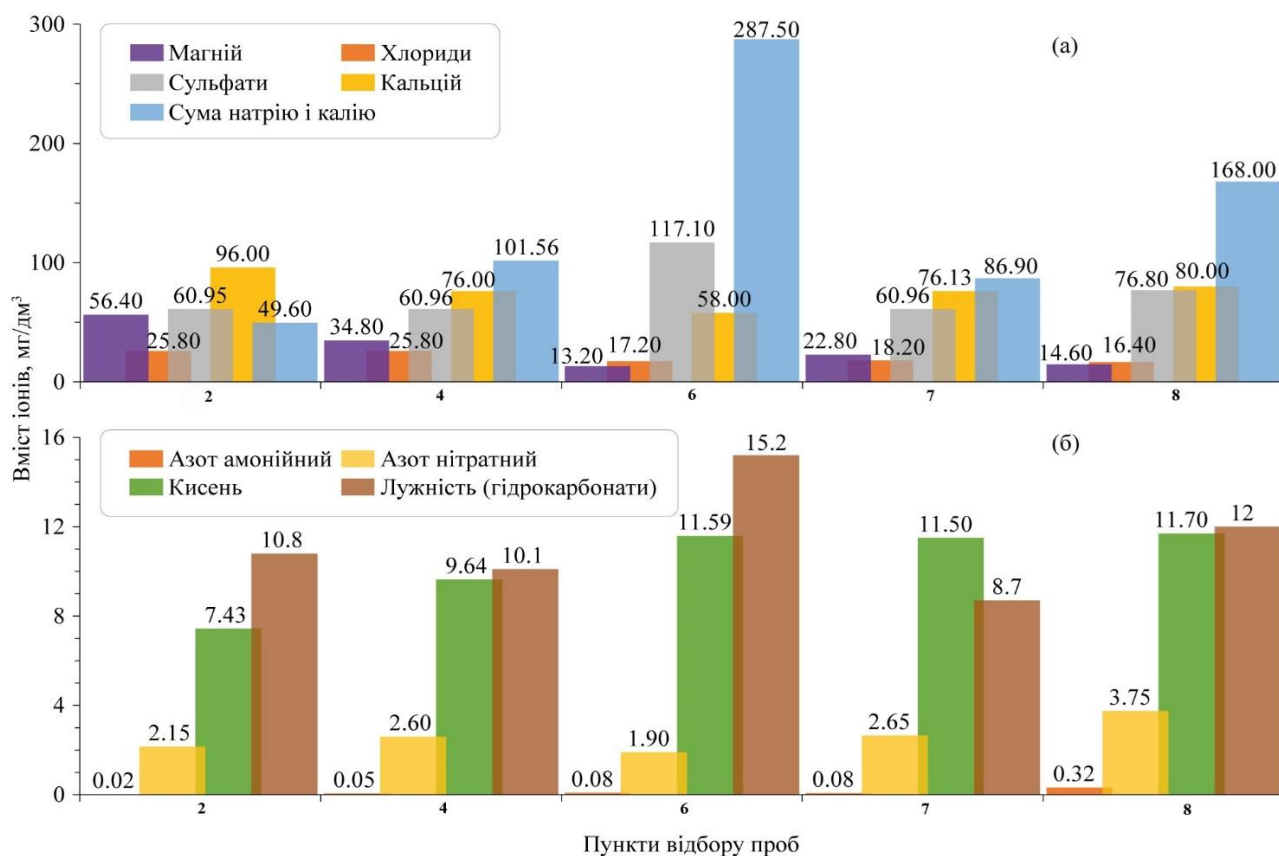


Рис. 4.5 Динаміка зміни окремих показників вмісту Ca, Mg, SO₄, Cl, Na+K (а) та NH₄, NO₃, O₂, HCO₃ (б) досліджених вод Могилів-Подільського району згідно з результатами досліджень весняних періодів 2022–2024 років.

Підтвердженням вищеописаної динаміки є результати обрахунків ІЯВ для риборозведення протягом весняних та осінніх періодів у 2022–2024 роках для досліджених проб води (рис. 4.6). Судячи із величин ІЯВ у весняні періоди для рибогосподарських цілей вода із пунктів відбору проб характеризується як "Добрі", а в осінні періоди вода з пункту 6 характеризується як "Задовільна", решта вод, як "Добрі".

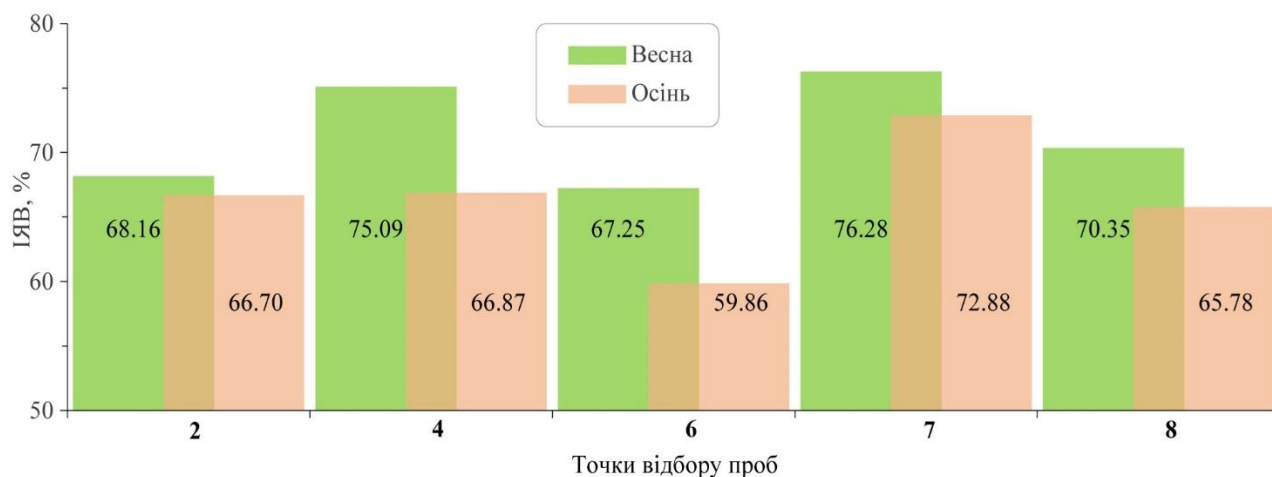


Рис. 4.6 Порівняння динаміки змін ІЯВ для ріборозведення вод Могилів-Подільського району згідно з результатами досліджень весняних та осінніх періодів з 2022 по 2024 роки.

Зважаючи на високі показники загальної мінералізації в осінні періоди, зростання сумарної концентрації натрію і калію, а також перевищення нормативних показників по нітратах та сульфатах, можна припустити розвиток процесів евтрофікації – підтвердженням цього є умовна придатність води пункту 3 для ріборозведення. Таким чином, в осінні періоди прослідковується погіршення якості води для ріборозведення у всіх досліджених пунктах відбору проб. Також, з таблиці видно, що ІЯВ в річці Дністер погіршується після очисних споруд КП "Водоканал", що свідчить про негативний вплив даного об'єкта.

Весняний відбір проб 2022–2024 років характеризує воду із ділянки досліджень як "Добрі", а в осінній період пункт 6 характеризується як "Задовільні", решта пунктів "Добрі" (рис. 4.6). Такий прогрес зумовлено сезонним підвищенням забруднень у досліджених водах.

4.3 Іригаційна оцінка якості природних вод

Для комплексного аналізу досліджуваних джерел для господарського використання впродовж 2022-2024 років використовувались показники рН, загальної мінералізації, температури, що наведені в 4.2 та 4.3.

Також для комплексної оцінки на наступному етапі досліджень якості води для іригаційних потреб було проаналізовано вміст катіонів та аніонів у водних

джерелах. Результати якості води різних джерел водопостачання у весняно-літній період 2022-2024 року для джерел, у яких проводили дослідження, наведено на рис.4.7.

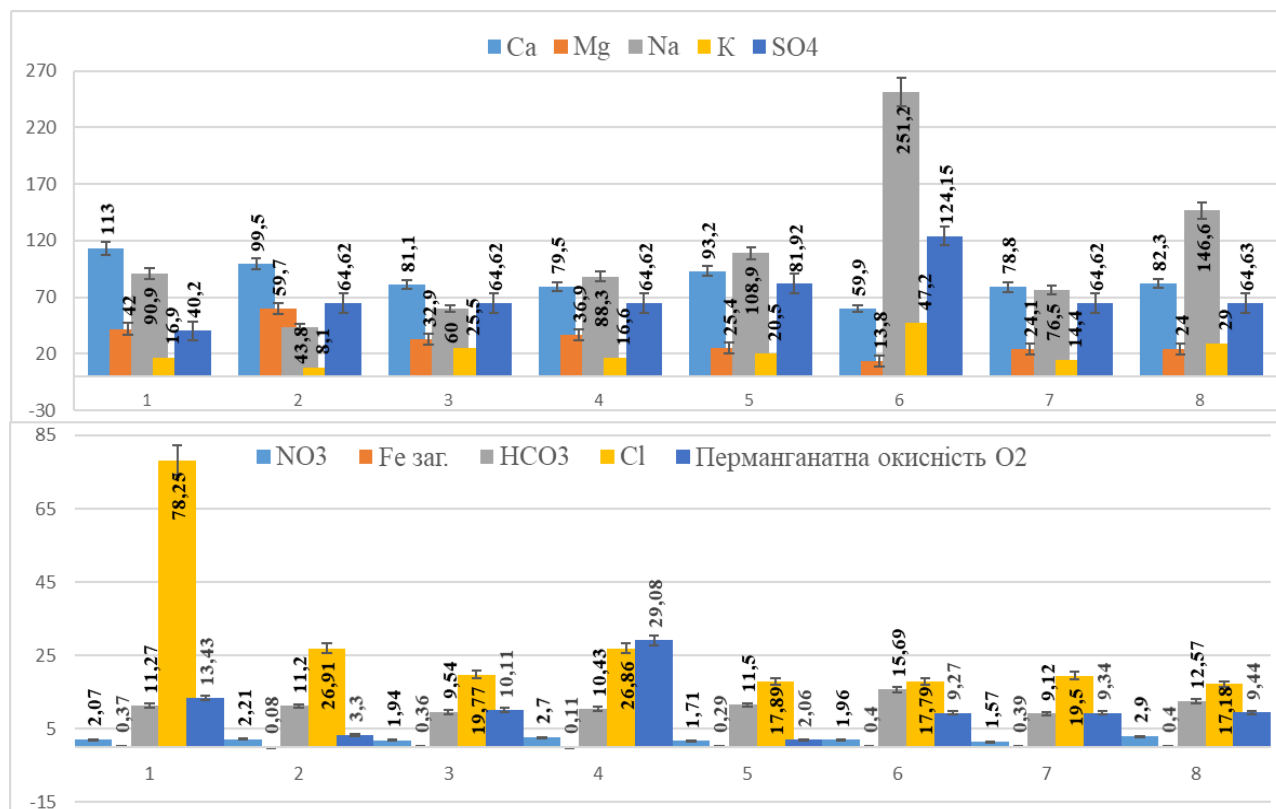


Рис.4.7 Усереднені показники вмісту катіонів та аніонів в досліджуваних джерелах за весняно-літній період 2022-2024 років, мг/дм³

Із наведених даних видно, що хімічний склад води свідчить про різний рівень придатності для зрошення, та складність оцінки за окремими параметрами залежно від вмісту основних катіонів та аніонів. Тому нижче описані підходи до інтегральної оцінки води для потреб зрошення та фертигації.

Зокрема, було проаналізовано вміст важких металів у воді, що несуть небезпеку для людини та можуть накопичуватись в сільськогосподарській продукції. Дані наведені на рис. 4.8

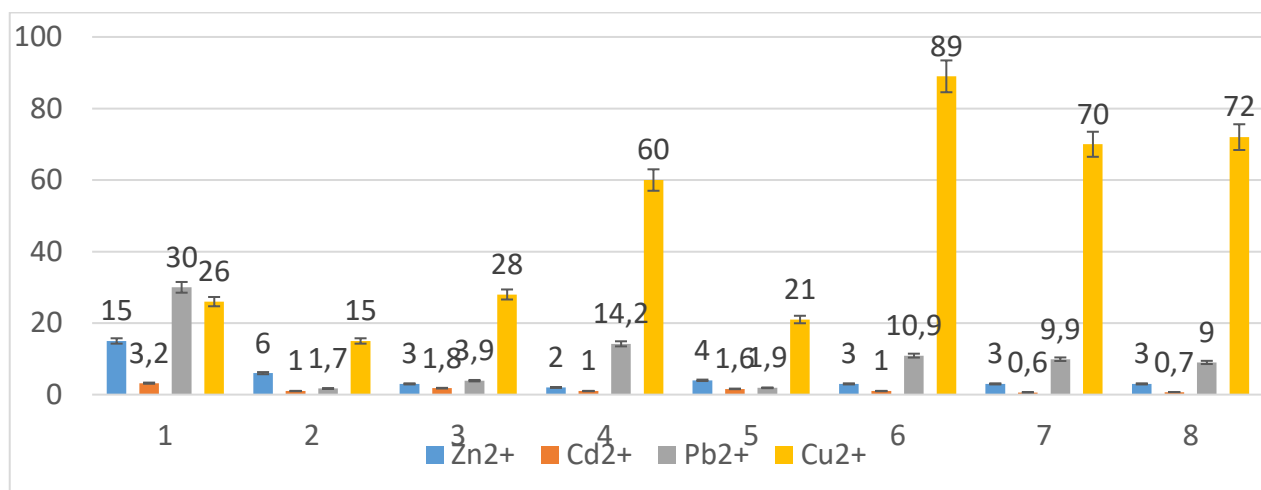


Рис. 4.8 Вміст важких(перехідних) металів у водних джерелах, мг/дм³

Як бачимо найвищий вміст цинку, кадмію та свинцю у джерелі номер 1, що може свідчити про вплив господарської діяльності та хімізації на водний об'єкт. Найвищим вмістом міді характеризувався джерело № 6.

Традиційні способи оцінки якості води базуються на порівнянні експериментально визначених значень параметрів з існуючими рекомендаціями. Проте, інтегральні показники якості води - це такий підхід, що зводить до мінімуму обсяг даних і значною мірою спрощує вираз стану якості води. Основна перевага інтегральної оцінки якості води – ефективне узагальнення окремих критеріїв з метою оцінювання придатності використання води джерела у конкретній галузі.

В іригаційній практиці США та інших країн оцінку якості зрошувальної води оцінюють якість проб за показником натрієво-адсорбційного співвідношення – SAR (Sodium adsorption ratio) [118]. З допомогою даного показника оцінюють ризики осолонцювання ґрунтів. Результати дослідження представлені на рис 4.9.

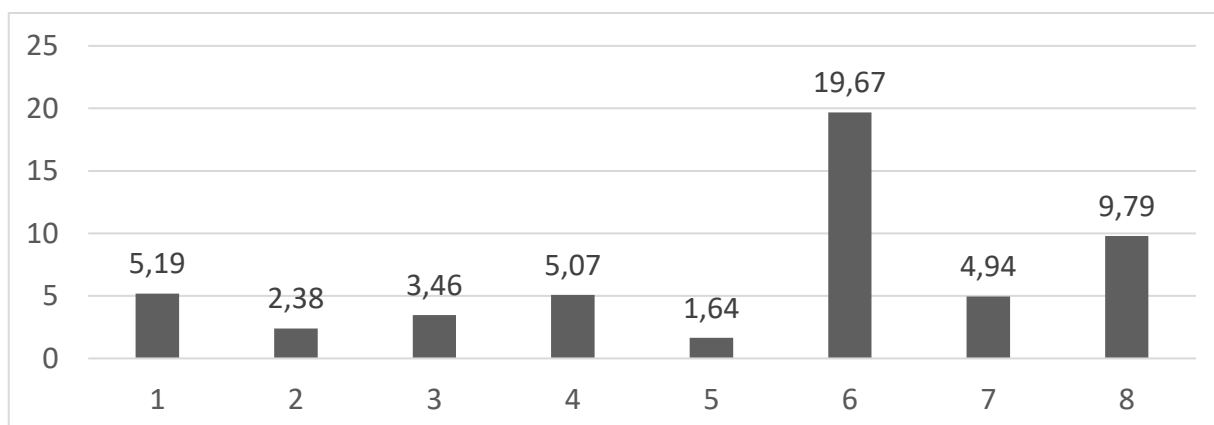


Рис. 4.9 Показник SAR за весняно-літній період 2022-2024 років

Отже, за результатами дослідження проби води № 2 і 5 відносяться до джерел із відмінною водою, що робить їх найперспективнішими для використання на потреби зрошення в даній місцевості ($SAR \leq 3$). Значення SAR джерел № 1, 3, 4, 7 та 8 свідчить про придатність води вказаних проб для іригації. Вода з річки Котлубайвка (№ 6) у відповідності до отриманих результатів не може бути використана для зрошення в місцевих господарствах, оскільки є ризик засолення ґрунтів, і після детального аналізу відсоткового відношення солей можемо зробити висновок, що існує ризик засолення гідрокарбонатом натрію, тому вода із вказаного джерела непридатна для зрошення.

На наступному етапі досліджень було розраховано емпіричний іригаційний коефіцієнт А. Дані наведені на рис. 4.10.

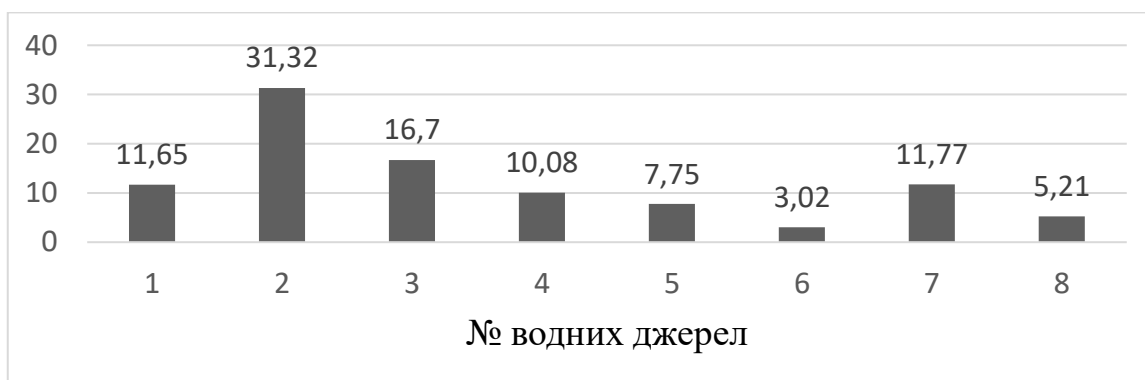


Рис. 4.10 Показники іригаційного коефіцієнта А за весняно-літній період 2022-2024 років

За показниками іригаційного коефіцієнта А всі джерела є придатними для зрошення без обмежень та відносяться за якістю води до категорії «Добра» (джерело № 2) та «Задовільна» (джерела № 1, 3, 4, 5, 7). Виключенням є джерела № 6 та 8 оскільки значення іригаційного коефіцієнта характеризують якість води як «Незадовільна».

Завершальним етапом оцінки якості води для зрошення був розрахунок комплексного індексу якості води, що бере до уваги всі вищевказані підходи до оцінки. Дані розрахунків індексу Харрінгтона наведені на рис. 4.11.

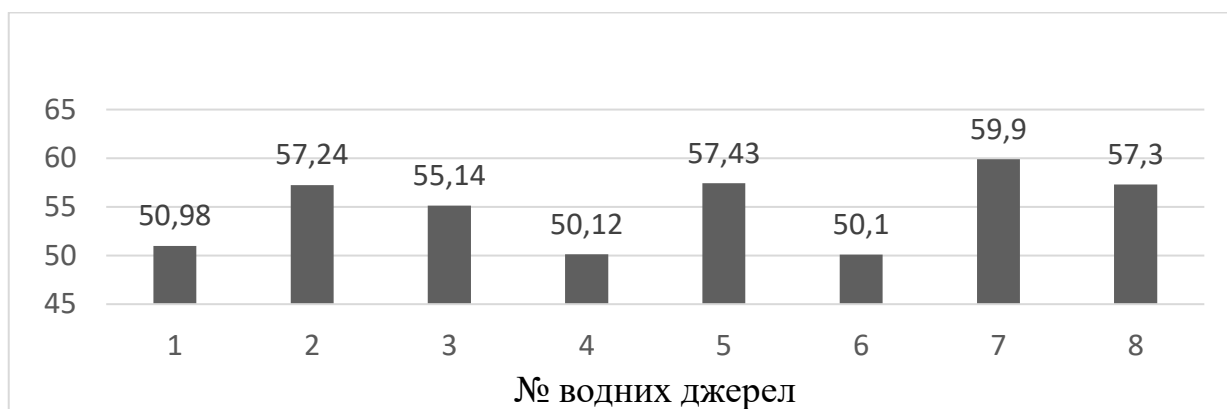


Рис. 4.11. Індекс якості води у (%) для зрошення у весняно-літній період 2022-2024 років

Розрахунки ІЯВ показав що найбільш перспективним джерелом зрошення, з урахуванням основних важливих саме для зрошувальної води параметрів, є джерела № 7 (р. Дністер до очисних споруд), що складає 59,9 % та відносить її до доброї для зрошення води. Альтернативним для зрошення є поверхневі джерела №2 та 5, оскільки їх індекс складає 57,24 та 57,43% відповідно, що є фактично на межі з доброю, проте відносить її до задовільної для зрошення води. Інші джерела також можемо віднести до задовільної якості води, де найнижчим індекс якості води є у джерелі №1, 4, 6 та складає 50%.

4.4 Оцінка екологічної безпеки природних вод для напування тварин

Якість води, що використовується для напування сільськогосподарських тварин і птиці, є одним із критичних чинників, які безпосередньо впливають на здоров'я, продуктивність та добробут тварин. У контексті зростаючих екологічних викликів, інтенсифікації агровиробництва та збільшення навантаження на водні ресурси, постає необхідність у комплексній оцінці придатності води для господарських потреб тваринництва з урахуванням її хімічного, фізико-біологічного складу та токсикологічної безпеки.

У світовій практиці стандарти якості води для тварин не прирівнюються для тих, що призначено для споживання води людиною.

Наразі в Україні, як і в багатьох країнах світу, питання нормування якості води для тварин має фрагментарний характер і часто базується на адаптації норм, розроблених для людини чи зрошення. Натомість фізіолого-біохімічні потреби

різних видів тварин значно відрізняються, а толерантність до окремих домішок (зокрема, мікроелементів, солей, важких металів) — має видові й вікові особливості. Крім того, сучасні дослідження все частіше вказують на необхідність інтегральної оцінки якості води з використанням багатокритеріальних підходів, наприклад, індексу DCWQI (Dairy Cattle Water Quality Index) [180] або функції бажаності Харрінгтона [120], які дозволяють врахувати сукупний ефект впливу кількох параметрів одночасно.

Нижче наведено оцінку якості води вибраних джерел в районі досліджень (табл. 4.1) за розрахованими показниками функції Харрінгтона; нормування для порівняння до СОУ 41.00-37-422:2006 (Стандарт організацій України) Поверхневі і підземні води: Настанови щодо використання для напування тварин та птиці [117].

В розрахунках використано дані по вмісту важких металів, показниках рН, загальної мінералізації та вмісту основних катіонів та аніонів водних джерел, наведених в підрозділі 4.1.

Одержані порівняльні дані інтегральної оцінки якості води для напування тварин наведені на рис 4.12.



Рис. 4.12 Індекс якості води у (%) для напування тварин у період 2022-2024 років

Усі досліджувані джерела води мають достатньо високий рівень якості води, що класифікується як «добре» або «дуже добре» за шкалою бажаності. Зокрема, найвищий індекс (80,68%), що відповідає категорії «дуже добре», було зафіксовано

у джерела №7 (р. Дністер), яке може вважатися еталонним у досліджуваному регіоні. Джерела №4 (79,30%), №5 (79,34%), №3 (77,54%) та №8 (77,05%) мають індекс понад 75%, що вказує на високу придатність води для напування тварин без необхідності додаткової обробки.

Найнижчий показник зафіксовано у джерела №6 — 69,92%, що також класифікується як «добре», однак потребує детальнішого контролю окремих показників, які впливають на зниження інтегральної оцінки.

Загалом, усі джерела відповідають санітарно-токсикологічним вимогам до якості води згідно з вітчизняними нормативами, однак різниця між ними свідчить про вплив локальних гідрохімічних умов.

4.5 Дослідження гідрохімічних показників природних вод місцевих джерел для питних потреб

Для попередньої оцінки водних джерел, що наведені вище, у 2020 році було проаналізовано деякі місцеві джерела водопостачання Могилів-Подільського району, що дозволило оцінити якість питної води для населення. Отже, відомості щодо якості води джерел питного забезпечення для приблизно 3000 осіб (10 % населення Могилів-Подільського району) залишалися невідомими. Проблема посилюється тим, що вказаний район в економічному аспекті є суто аграрним, з переважанням рослинництва, садівництва, овочівництва. Тобто, забруднення джерел водопостачання має першочерговий вплив не тільки на стан здоров'я населення, а й на отримання якісної сільськогосподарської продукції. Отже, порівняльна оцінка якості води дослідженого району є актуальною проблемою, що зумовило проведення вказаного комплексу контролів.

Для оцінки якості води були відібрані проби із сіл Могилів-Подільського району Вінницької області. Проба № 1 – каптажне джерело в селі Григорівка, завглибшки 5 м, джерело розташоване на еталонній ділянці. Рельєф місцевості (невеликий схил) зумовив стікання води з вказаного джерела у відстійники для напування великої рогатої худоби (ВРХ), з цією метою вода використовувалася до початку 2000-х років (координати точки відбору – 48.419680, 27.945274). Проба № 2 – колодязь у селі Садківці, глибиною 8 м, використовується для задоволення

побутових та питних потреб. На відстані 10 м від джерела ростуть багаторічні насадження плодових дерев (координати точки відбору – 48.389731, 27.910490). Проба № 3 – колодязь у селі Бронниця, завглибшки 10 м, використовується для задоволення побутових та питних потреб. До 60-70 років XX століття на місця колодязя була тваринницька ферма (координати точки відбору – 48.396238, 27.906028). Проба № 4 – джерело централізованого водопостачання села Бронниця (координати точки відбору – 48.401054, 27.889304). Аналіз якості води проводився за гідрохімічними показниками згідно ДСТУ7425 : 2014. «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості» [181].

Таблиця 4.9. Середньосезонні гідрохімічні показники якості вод

Назва показника	Одиниці вимірювання	Місце розташування об'єкту та шифр зразку води				Норматив, не більше згідно [181]	
		1	2	3	4	Вода систематизованого питного водопостачання	Вода нецентралізованого питного водопостачання
		каптажне джерело в с. Григорівка	колодязь в с. Садківці	колодязь в с. Бронниця	водопровід с. Бронниця		
Запах	Бали	0	0	0	0	2	1
Смак	Бали	0	0	2	3	2	0
Водневий показник рН	Одиниці	7,06±0,02	7,52±0,01	7,17±0,01	7,63±0,02	6,5-8,5	6,5-8,5
Твердість загальна	мг-екв/дм ³	12,63±0,07	10,98±0,04	16,93±0,1	9,87±0,07	7(10)	1,5-7 7
Твердість тимчасова	мг-екв/дм ³	8,6±0,1	8,05±0,07	8,3±0,1	6,1±0,12	Не визначають	0,5-7 6,5
Кальцій	мг/дм ³	141,26	115,06	201,23	130,26	Не визначають	25-75 130
Магній	мг/дм ³	85,4	67,6	100,3	57,7	Не визначають	10-50 80
Хлориди	мг/дм ³	65,3±0,02	66,0±0,10	71,9±0,13	63,3±0,11	250(350)	150
Нітрати	мг/дм ³	31,7±0,03	96,0±0,04	391,5±0,14	50,4±0,07	50	5
Залізо загальне	мг/дм ³	0,024±0,01	0,057±0,01	0,187±0,01	0,13±0,01	0,2 (1)	Відсутність
Кадмій	мг/дм ³	0,0061±0,0001	0,00012±0,0001	0,06±0,0001	0,0003±0,0001	0,001	Відсутність
Цинк	мг/дм ³	0,132±0,001	0,096±0,001	0,011±0,001	0,120±0,001	1	Відсутність
Свинець	мг/дм ³	0,009±0,0001	0,0224±0,0001	0,014±0,0001	0,0133±0,0001	0,01	Відсутність
Мідь	мг/дм ³	0,0187±0,001	0,0683±0,004	0,013±0,002	0,0711±0,001	1	Відсутність
ХСК	мгО/дм ³	0,64±0,08	2,75±0,07	2,72±0,12	1,44±0,11	5	0,7

Комплексні середньосезонні результати дослідження гідрохімічних показників якості вод різних джерел водопостачання наведені в таблиці 1. На першому етапі досліджень був проведений органолептичний аналіз проб води. Проби характеризувалися відсутністю відчутного запаху, водночас у пробах води, відібраних у селі Бронниці (№ 3 та № 4) відчувався солодкий смак із в'язучим присмаком, що ймовірно пов'язане з перевищенням умісту нітратів. На підставі сукупного масиву показників якості води досліджуваних джерел водопостачання з урахуванням сезонних коливань можна зробити висновок про їхнє комплексне забруднення по всій території (рис. 1), але найбільшу небезпеку становлять високотоксичні полютанти Pb, Cd, нітрати на фоні високої твердості води. Проблема нітратного забруднення полягає в тому, що, з одного боку, нітрати – є основним джерелом азотного живлення рослин, тим часом надлишок нітратів призводить до виникнення метабологемоглобінаемії, канцерогенних новоутворень, імунодепресивної дії, а також зниження стійкості організму до впливу мутагенних і канцерогенних агентів.

У пробі води № 1 встановлено перевищення ГДК умісту нітратів для вживання дітям (ГДК – 10 мг/дм³). У пробі № 2 зафіксовано перевищення ГДК умісту нітратів майже удвічі, що може бути пов'язане з внесенням підвищених норм нітратних форм азотних добрив під багаторічні плодові насадження. Перевищення в 7,84 рази ГДК у пробі номер три зумовлюється як внесенням добрив та засобів хімізації, так і залишковим впливом тваринницької ферми, що розташована на цьому місці. Особливе занепокоєння викликає перевищення вмісту нітратів у 1,02 рази ГДК у пробі № 4, що свідчить про відсутність або недостатню якість очисних споруд джерел централізованого водопостачання в селі Бронниця. Як видно з рисунку 2, усі проби води мали високу загальну твердість, яка значно перевищує нормативи. За співвідношенням різних видів твердості переважала складова тимчасової твердості, яка у всіх пробах (за виключенням проби № 4) перевищувала гранично допустимі концентрації. Окрім того, усі проби води не відповідали оптимальному значенню вмісту кальцію (25-75 мг/дм³) та магнію (10-50 мг/дм³) у питній воді згідно з ДСТУ 7425 : 2014, що впливало на погіршення

органолептичних властивостей, надаючи воді терпкого в'язучого смаку, а також спричинювало відкладання шлаків та накипу в розподільній системі водопостачання. Методом інверсійної хронопотенціометрії у вказаних пробах води було досліджено середньосезонну динаміку вмісту міді, цинку, свиню та кадмію. Як видно з таблиці 1, перевищення вмісту кадмію зафіксовано в пробах із джерела № 1 та № 3, що спричинене внесенням під плодові дерева фосфорних добрив та фунгіцидів, які містять вказаний метал. Згідно із результатами дослідження, спостерігається незначне перевищення вмісту свинцю в пробах № 2, № 3 та № 4, що пов'язано з безпосереднім розташуванням автомагістралі біля відібраних проб. Водночас особливе занепокоєння викликає майже однакова концентрацію свинцю в пробі № 3 (колодязь) та пробі № 4 (водопровідна вода), що свідчить про відсутність або недостатню якість очисних споруд джерел централізованого водопостачання в селі Бронниця. Сучасні методи інтегральної оцінки якості поверхневих та підґрунтових вод базуються як на використанні класифікацій якості води за певними критеріями, так і на основі комплексного показника. Отже, наступним етапом дослідження була оцінка якості води за комплексним показником – індексом забрудненості води (далі ІЗВ) [120,182] – найдоступнішим методом комплексної оцінки забрудненості водних об'єктів, який базується на показниках хімічного складу води. Результати розрахунків ІЗВ та аналіз чистоти води з досліджуваних джерел на основі отриманих даних наведено в таблиці 4.10.

Таблиця 4.10 Індекс забруднення води та категорії її чистоти

Номер проби	Місце розташування джерела води	ІЗВ	Характеристика якості води	Клас якості води
1	Каптажне джерело с. Григорівка	1,32	Помірно забруднена	III
2	Колодязь с. Садківці	1,02	Помірно забруднена	III
3	Колодязь Бронниця	9,19	Дуже брудна	IV
4	Водопровід Бронниця	0,69	Чиста	II

Отже, за величиною ІЗВ, вода з джерел № 1 та № 2 належать до третього класу чистоти. Води вказаних джерел перебувають під значним антропоїчним впливом, рівень якого близький до межі стійкості екосистем. Колодязна вода із села Бронниця згідно з розрахунками належить до категорії дуже брудної й не може бути використана для задоволення питних і побутових потреб. Якщо оцінювати якість водопровідної води, то за значенням ІЗВ ця вода належить до другого класу чистоти. Також на рис. 4.13 наведено оцінку джерел для питних потреб за функцією Харрінгтона.



Рис. 4.13 Індекс якості води у (%) для питних потреб для населення

Як видно з діаграми, оцінка джерел за інтегральним показником, а саме індексом Харрінгтона показала, що усі чотири значення потрапляють у категорію "Задовільно". Найбільш придатним для задоволення питних потреб виявилось джерело № 4(Водопровід с. Бронниця), що свідчить про відсутність альтернативи для населення.

4.6 Висновки до розділу 4

За результатами досліджень комплексу хіміко-аналітичних досліджень якості води проведено оцінку водних об'єктів. За блоковими індексами сольового складу, еколого-санітарних та специфічних показників токсичної дії – всі досліджені проби води належать до II класу якості, 2–3 категорії (субкатегорії 2 (3), 2–3, 3(2), 3), що характеризуються в діапазоні від "дуже добрі", "чисті" до "добрі", "досить чисті".

Серед забруднювачів води основний внесок у погіршенні її якості і безпеки використання вносять підвищений вміст $\text{Fe}_{\text{заг.}}$, Cu^{2+} , *E. coli*. При цьому забруднення води залізом слід розглядати, як природний фактор, вміст міді як можливий антропоічний вплив, а мікробіологічне забруднення *E. coli* – як техногенний вплив.

Одержані результати досліджень свідчать, що більшість джерел придатна до використання, проте вода р. Котлубаївки має обмеження для зрошення та позакореневих обробок рослин, що пов'язане з високим вмістом NaHCO_3 (видно з діаграми Роджерса). Також обмежено придатні поверхневе джерело 1 місткістю 10 м³, річки Котлубаївка та Дністера нижче очисних споруд "КП Водоканал" м. Могилів-Подільський, що зумовлене збільшенням кількості бактерій групи кишкової палички. Вода із зазначених джерел перед подачею споживачам потребує очищення та належної підготовки для задоволення господарських потреб.

Проаналізовано придатність поверхневих вод Могилів-Подільського району для риборозведення. Розраховано індекс якості води, який дозволяє визначити придатні для риборозведення пункти. Встановлено, що ІЯВ у весняних відборах вод вищий (67–76%) і якість води "Добра" для розведення і вирощування риби. У пробах осіннього відбору якість води дещо знижується до ІЯВ 65,7–72,9% (вода "Добра") і лише для р. Котлубаївка ІЯВ 59,8% – вода якості "Задовільна". Зниження якості води для риборозведення зумовлено збільшенням таких гідрохімічних показників як загальна мінералізація, лужність, вміст сульфатів, нітратів. Дослідження закономірних змін у якості водних об'єктів за гідрохімічними показниками складу води демонструє відповідні обмеження для рибогосподарської діяльності за територіальним і сезонним факторами.

На основі отриманих даних дослідження за період 2022–2024 років було проведено комплексну оцінку якості місцевих водних джерел для зрошення та фертигації із застосуванням як традиційних хімічних показників, так і інтегральних методик оцінювання. Проаналізовані проби води виявили суттєву варіабельність у концентраціях основних катіонів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), аніонів (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^-), а також фізико-хімічних властивостей (рН, температура, мінералізація, перманганатна окиснюваність). Значну увагу було приділено також вмісту важких

металів (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+}), що є критично важливими для визначення придатності води до сільськогосподарського використання.

Результати аналізу SAR (коефіцієнта адсорбції натрію) показали, що джерела №2 та №5 мають відмінну якість ($\text{SAR} \leq 3$), що вказує на мінімальний ризик засолення ґрунту та підтверджує їхній високий потенціал для зрошення. Інші джерела (№1, 3, 4, 7 та 8) класифіковані як придатні до використання з певними обмеженнями. Водночас вода з джерела №6 (річка Котлубаївка) визнана непридатною через надмірний вміст натрію, що створює високий ризик натрій-бікарбонатного засолення та подальшої деградації ґрунтів.

Оцінка за емпіричним коефіцієнтом зрошення А виявила, що більшість джерел потрапляють до категорій «Добра» або «Задовільна», за винятком джерел №6 та №8, які були віднесені до категорії «Незадовільна» через надмірні рівні Na^+ , Cl^- та SO_4^{2-} . Ці результати підкреслюють важливість катіонно-аніонного балансу при оцінюванні якості води для зрошення, особливо у контексті засоленості та довгострокового збереження ґрунтової родючості.

Інтегральний індекс якості води (WQI), розрахований за допомогою функції бажаності Харрінгтона, об'єднав усі досліджувані хімічні параметри в єдиний синтетичний показник придатності. Найвищий індекс WQI було зафіксовано для джерела №7 (річка Дністер вище очисних споруд) — 59,9 %, що відповідає категорії «Добре». Джерела №2 та №5 отримали значення 57,24 % та 57,43 % відповідно, що дозволяє віднести їх до верхньої межі категорії «Задовільно» та розглядати як потенційно придатні для сталого зрошення.

Загалом результати дослідження свідчать, що хоча кілька джерел відповідають мінімальним вимогам щодо якості води для зрошення, лише окремі з них можна вважати оптимальними без необхідності попереднього очищення. тримані результати формують наукове підґрунтя для прийняття обґрунтованих рішень у сфері планування зрошення, проектування систем фертигації та мінімізації екологічних ризиків у Могилів-Подільському районі та подібних регіонах.

РОЗДІЛ 5. ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕЧНІСТЬ НАНОМАТЕРІАЛІВ В АГРОЕКОСИСТЕМІ. ЯКІСТЬ ВОДИ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА ЗАСТОСУВАННЯ СИНТЕЗОВАНИХ НАНОДОБРІВ.

5.1 Оцінка якості води для господарських потреб за впливом на приготування і застосування карбамідаквананометалів.

Вода є ключовим компонентом у багатьох технологічних процесах сільського господарства, зокрема у годівлі, напуванні тварин, фертигації та підготовці робочих розчинів із мікроелементами для позакореневого нанесення для підживлення, стимулювання чи захисту від фітопатогенів. Якість води набуває особливого значення при застосуванні карбамідаквананометалів — координаційних сполук, у складі яких містяться іони мікроелементів (Cu, Zn, Fe), координаційно зв'язані з карбамідом і молекулами води. Стабільність, біодоступність і ефективність цих комплексів значною мірою визначаються хімічним складом водного середовища, в якому вони застосовуються.

Критичні параметри води, що впливають на властивості карбамідаквананометалів:

1. Реакція середовища (pH). Комплекси з карбамідом стабільні у слабо-кислому або нейтральному середовищі (pH 6,0–7,5). При зниженні pH зростає ступінь протонування карбаміду, що знижує його здатність до координації. У лужному середовищі (pH > 8) можливий гідроліз метал-іонів і утворення нерозчинних гідроксидів ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$), що може призводити до втрати активної форми препарату.
2. Мінералізація (вміст солей). Висока електропровідність води ($\text{EC} > 1000$ мкСм/см) свідчить про підвищену іонну силу, що може спричиняти зниження стабільності комплексів через іонний обмін або утворення конкурентних сполук з мінеральними аніонами (наприклад, SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^-).
3. Підвищена твердість (жорсткість) води (вміст Ca^{2+} , Mg^{2+}). Іони кальцію і магнію можуть конкурувати з мікроелементами за ліганди, або утворювати осади з карбамідом чи металами, що знижує ефективність карбамідного комплексу.

4. Окисно-відновний потенціал. Особливо критичний для Fe^{2+} і Cu^+ комплексів. У воді з високим окисним потенціалом можливе окиснення $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ або $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, що змінює координаційне середовище й активність сполуки.
5. Органічні домішки. Гумінові та фульвокислоти, які містяться у воді природного походження, можуть утворювати стабільні природні комплекси з іонами металів, конкуруючи з карбамідом у координаційній сфері.
6. Температура та освітлення. Високі температури та ультрафіолетове опромінення сприяють фотолізу або термолізу комплексів, особливо з Fe та Cu, що знижує їх стабільність у робочому розчині.

Якість води є вирішальним фактором для застосування карбамід-металічних комплексів у господарській практиці. Використання інтегральних підходів до оцінки води дозволяє комплексно врахувати множинні впливи і приймати обґрунтовані рішення щодо доцільності її використання або потреби в попередній підготовці.

Для оцінки води з точки зору її придатності до змішування з карбамідкванометалами доцільно використовувати інтегральні методи, такі як функція бажаності Харрінгтона, що дозволяє перетворити фізико-хімічні параметри води у числові показники бажаності та отримати загальний індекс якості. Даний підхід описаний у розділі 4 та дозволив комплексно оцінити джерела водопостачання для різних потреб. Зважаючи на використання КАМ для позакореневої обробки нами у дослідженнях було проаналізовано зразки води з різних джерел Могилів-Подільського району Вінницької області. Розраховано часткові та узагальнені індекси бажаності для кожного джерела. Виходячи з наведеного вище нами для позакореневих обробок наноаквакомплексами було обрано джерело № 2. Це пов'язано із близькістю даного джерела до оброблюваних ділянок та віднесенню за комплексною оцінкою до перспективних для даної місцевості. В той же час перед широкомасштабним впровадженням даних сполук у технологію вирощування культур необхідно провести комплексний екотоксикологічний контроль з метою оцінки безпечності досліджуваних сполук

на компоненти агроєкосистеми, що і обумовило подальші дослідження викладені в даному розділі.

5.2 Лабораторні дослідження цитотоксичності карбамідаквананометалів.

Незважаючи на значну кількість публікацій, присвячених нанотехнологіям загалом та практичному впровадженню наночастинок (НЧ), зокрема, дослідження щодо впливу нанодобрив і нанопестицидів на довкілля та здоров'я людини є обмеженими.

В той же час, доведено, що наноматеріали розміром від 1 до 100 нм зазвичай мають вищу токсичність порівняно з йонними формами. Їх шкідливість зумовлена низкою чинників, таких як розмір, форма, співвідношення площі поверхні до об'єму, стабільність, хімічний склад тощо. Отже, оцінка наноматеріалів як потенційних аграрних препаратів має здійснюватися з урахуванням їх екотоксикологічного впливу, з метою запобігання довгостроковим ризикам.

Одним із найбільш універсальних та надійних методів визначення токсичності нових хімічних речовин, зокрема синтезованих сполук, є методи біотестування. Це комплекс лабораторних досліджень, у яких живі організми (тест-об'єкти) піддаються дії досліджуваної речовини з метою оцінки її шкідливості або безпечності.

Серед рослинних біотестів великого розповсюдження набув тест на коренях *Allium cepa* для прогнозування токсичних впливів хімічних речовин і наноматеріалів. Перевагами використання вказаного тест-об'єкту є висока чутливість, доступність та екологічна релевантність [183]

Allium-тест визнаний ефективним та стандартним методом для скринінгу хімічних речовин і моніторингу їх генотоксичності Міжнародною програмою з хімічної безпеки (IPCS, BOO3) та Програмою ООН з охорони довкілля (UNEP). Таким чином, наведені аргументи обґрунтовують необхідність і доцільність проведення комплексу досліджень щодо оцінки фітотоксичності КАМ із використанням *Allium*-тесту. Результати дослідження представлені на рис. 5.1

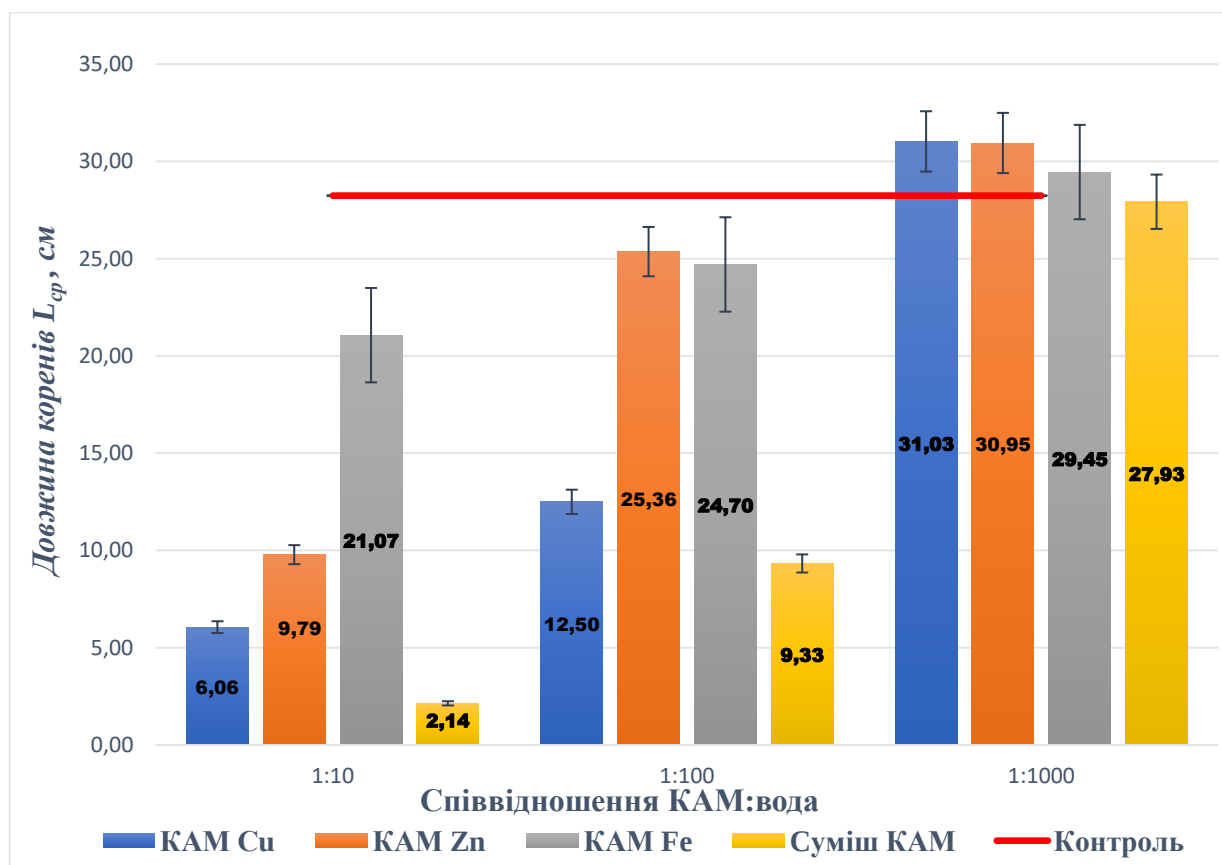


Рис 5.1 Довжина коренів *A. cepa* за впливу різних концентрацій карбамідаквананометалів

Отже, результати біотестування виявили чітку залежність між довжиною кореневої системи цибулі та розведенням досліджуваних препаратів. Ця залежність простежувалась у всіх експериментальних варіантах — незалежно від того, який перехідний метал лежав в основі КАМ. Водночас характер дії препаратів суттєво відрізнявся залежно від ступеня розведення.

На рівні розведення 1:10 було зафіксовано виражену фітотоксичну дію усіх досліджуваних препаратів. Найнижчий показник довжини кореня спостерігався у варіанті із сумішшю карбамідаквананометалів (2,14 мм), що свідчить про ймовірний синергічний токсичний ефект. Мідь (6,06 мм) та цинк (9,79 мм) також спричинили сильне пригнічення росту. Відносно найменшу токсичність на цьому рівні розведення виявило залізо (21,07 мм), хоча його дія залишалася істотно нижчою за контрольний показник (28,24 мм).

При розведенні 1:100 ступінь фітотоксичної дії значно зменшився. Залізо (24,70 мм) і цинк (25,36 мм) майже досягли контрольних значень, тоді як мідь (12,50 мм) продовжувала демонструвати помірну токсичність. Суміш

карбамідаквананометалів у цьому варіанті проявляла багато сильнішу фітотоксичну дію (9,33 мм), ніж окремі метали, що підтвердило гіпотезу про синергічну дію компонентів.

На рівні розведення 1:1000 було виявлено потенційно стимулюючий ефект: мідь (31,03 мм) і цинк (30,95 мм) значно перевищили контрольні значення, що може свідчити про роль вказаних металів як кофакторів ферментативних систем, залучених до ростових процесів. Залізо (29,45 мм) також проявило слабе стимулювання кореневої системи цибулі. Щодо суміші карбамідаквананометалів, то, попри помітне зменшення токсичності, середній показник довжини коренів (27,93 мм) залишався нижчим, ніж у контрольній групі, що свідчить про комбіновану дію металів навіть у дуже низьких концентраціях.

Для кількісної оцінки фітотоксичної дії застосовували показник ФЕ (Фітотоксичний Ефект) у модифікації А. Горової [184]. Даний показник розраховувався на основі відсоткового зменшення довжини кореня дослідного варіанту порівняно з контролем, що дозволяло отримати уніфіковану кількісну характеристику токсичного впливу. Результати класифікувалися за п'ятьма рангами токсичності відповідно до значення ФЕ (%), що дозволило стандартизовано оцінити ступінь фітотоксичності кожного з досліджуваних розчинів:

- середній рівень токсичності – пригнічення росту 20-40%;
- підвищений рівень токсичності – пригнічення росту на 40-60%;
- високий рівень токсичності – пригнічення росту коренів на 60-80%;
- максимальний рівень токсичності – пригнічення росту коренів на 80-100%.

Отже, токсикометричні параметри результатів Allium-тесту наведені в таблиці 5.1.

Згідно з даними таблиці, найвищий рівень токсичності серед усіх варіантів експерименту був зафіксований для суміші КАМ у розведенні 1:10. Даний варіант спричинив зниження довжини кореневої системи до 2,14 мм при токсичному ефекті на рівні 92,52 %, що класифікується як максимальний токсичний вплив. Це свідчить про категоричну непридатність таких концентрацій для використання в

органічному землеробстві, оскільки вони несумісні з нормальними умовами росту рослин.

Табл 5.1 Вплив карбамідаквананометалів на ростові процеси коренів *A. сера*

Варіант	Співвідношення у розчині 0,01 М КАМ:вода, мг/дм ³	Довжина коренів, L_{cp} , мм	ΦE , %	Рівень токсичності
контроль	H ₂ O	28,24±2,55	-	-
КАМ Cu	1:10	6,06±0,91	78,84	високий
	1:100	12,50±2,49	56,375	підвищений
	1:1000	31,03±5,37	+8,30	відсутній (приріст)
КАМ Zn	1:10	9,79±3,44	65,84	високий
	1:100	25,36±2,85	11,47	слабкий
	1:1000	30,95±9,6	+8,02	відсутній (приріст)
КАМ Fe	1:10	21,07±5,17	26,46	середній
	1:100	24,70±3,52	13,77	слабкий
	1:1000	29,45±4,07	+2,80	відсутній (приріст)
Суміш КАМ	1:10	2,14±0,83	92,52	максимальний
	1:100	9,33±2,30	67,42	високий
	1:1000	27,93±3,04	2,52	слабкий

Крім того, високий рівень фітотоксичності був виявлений і у варіантах внесення суміші у розведенні 1:100 (ефект – 67,42 %, довжина кореня – 9,33 мм) та Cu у розведенні 1:10 (ефект – 78,84 %, довжина кореня – 6,06 мм). Це обмежує можливість практичного застосування КАМ на основі міді та їхніх комбінацій у високих концентраціях.

У той же час, препарати на основі аквазолів заліза (Fe) продемонстрували найменшу токсичність на всіх рівнях розведення в порівнянні з іншими металами, зокрема при розведенні 1:1000 стимулюючий ефект склав 2,80 %, а довжина кореня – 29,45 мм, що переважає рівень контролю. Такий результат імовірно пов'язаний із високою біодоступністю заліза та його активним залученням у метаболічні процеси рослин, включно з фотосинтезом та диханням.

Усі варіанти із розведенням 1:1000 (для Cu, Zn, Fe та суміші) не виявили фітотоксичного ефекту. В той же час, в окремих випадках (Cu – 31,03 мм; Zn – 30,95

мм) спостерігався позитивний ефект на ріст коренів, що може свідчити про стимуляцію ростових процесів завдяки дії металів як кофакторів ферментативних систем. Для суміші це підкреслює доцільність використання саме розведення 1:1000 КАМ як екологічно безпечних мікроелементних препаратів.

5.3 Комплексні аналітичні дослідження ефективності застосування водних суспензій Cu, Zn, Fe, та їх карбамідних комплексів для позакореневого нанесення.

Доведено, що карбоксилати біогенних металів, синтезовані з використанням технології електроімпульсної абляції, демонструють виражену антимікробну активність, що відкриває перспективи у розробленні препаратів для позакореневого внесення [185]

На сьогодні в сільськогосподарській практиці відсутні офіційно зареєстровані препарати, спеціалізовані на боротьбі з фітопатогенними бактеріями [186]. Проте, дослідження у даному напрямку активно тривають. Одним із перспективних векторів є вивчення бактерицидної активності хімічних сполук, що вже застосовуються в рослинництві як пестициди широкого спектру дії.

У контексті вдосконалення систем інтегрованого захисту рослин від бактеріальних інфекцій проводяться дослідження чутливості як колекційних, так і новоізолюваних штамів фітопатогенних бактерій до існуючих агрохімічних препаратів. Це дозволяє здійснити обґрунтоване порівняння з новосинтезованими препаратами, що розробляються як екологічно безпечна альтернатива для боротьби з бактеріозами у агроєкосистемах.

У той же час, для всебічної оцінки антибактеріальної активності мікроелементів Cu, Zn, Fe та їхніх карбамідних комплексів, було необхідно здійснити скринінг дії препаратів, які вже представлені на ринку (в тому числі синтезованих за технологією електроімпульсної абляції), на широкий спектр фітопатогенних мікроорганізмів). Це дозволило ідентифікувати ті штами патогенів, які виявляють підвищену стійкість до пестицидів, що вже комерційно використовуються у сільському господарстві, і тим самим обґрунтувати доцільність подальших досліджень щодо ефективності нових мікроелементних засобів.

У даному дослідженні як модельна культура була обрана соя (*Glycine max*), яка є надзвичайно чутливою до бактеріозів. Для скринінгу ефективності було застосовано препарати «Добродій Комфорт» та «Добродій Комфорт-Мідь», створені на основі наночастинок металів, отриманих шляхом електроімпульсної абляції у воді, що мінімізує екологічне навантаження на агроценози та препарати, які зазвичай застосовуються за вирощування сої: Ранкона, Максим XL, Ридоміл-Голд і Пропульс. Перелік збудників, вибраних для аналізу представлено в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 Перелік фітопатогенних бактерій, взятих для аналізу

Збудник	Хвороба сої
<i>Pseudomonas savastanoi</i> pv. <i>glycinea</i>	Кутаста плямистість листя сої
<i>Pantoea agglomerans</i>	Бактеріальна смугастість стебла сої
<i>Curtobacterium flaccumfaciens</i> pv. <i>flaccumfaciens</i>	Іржаво-бура плямистість сої
<i>Xanthomonas axonopodis</i> pv. <i>glycines</i>	Пустульний бактеріоз
<i>Xanthomonas fuscans</i> subsp. <i>fuscans</i>	Чорна дрібна плямистість

Результати дослідження щодо визначення дії дослідних препаративних форм у нативному стані на фітопатогенні бактерії (d-мм) представлені в таблиці 5.3:

Таблиця 5.3 Чутливість бактеріальних збудників хвороб сої до препаратів фунгіцидної дії

Препарати / Збудники, штами	<i>Pseudomonas savastanoi</i> pv. <i>glycinea</i> IMB B-9190	<i>Pantoea agglomerans</i> IMB B-8490	<i>Curtobacterium flaccumfaciens</i> pv. <i>flaccumfaciens</i> IMB B-9249	<i>Xanthomonas axonopodis</i> pv. <i>glycines</i> IMB B-9192	<i>Xanthomonas fuscans</i> subsp. <i>fuscans</i> IMB B-9283
Ридоміл-Голд	15 б/ц	15 б/ц	45 б/ц	35 б/ц	35 б/ц
Максим XL	0	0	15 б/ц	30 б/ц	30 б/ц
Пропульс	0	0	0	35 б/ц	35 б/ц
Ранкона	0	0	0	35 б/ц	35 б/ц
Добродій Комфорт-Мідь	0	35 б/ц	45 б/ц	50 б/ц	50 б/ц
Добродій Комфорт	0	35 б/ц	45 б/ц	50 б/ц	50 б/ц

Отже, результати дослідження засвідчили відсутність антибактеріальної активності препарату «Пропульс» щодо всіх досліджених штамів фітопатогенних бактерій. Аналогічно, збудники кутастої плямистості листя сої (*Xanthomonas axonopodis* pv. *glycines*) та бактеріальної смугастості стебла сої (*Xanthomonas fuscans* subsp. *fuscans*) виявили повну резистентність до фунгіцидів «Ранкона» та «Максим XL».

У випадку *Curtobacterium flaccumfaciens* pv. *flaccumfaciens* спостерігалася резистентність до «Ранкона» та лише незначна чутливість до «Максим XL», що свідчить про обмежену ефективність зазначених засобів щодо цього патогену. Єдиним препаратом, який продемонстрував виражену бактерицидну активність щодо всіх досліджених бактеріальних штамів у рекомендованій дозі, був «Ридоміл-Голд», діючими речовинами якого є металаксил та манкоцеб. Це узгоджується з наявними літературними даними щодо широкого спектра дії зазначених сполук.

Особливої уваги заслуговують результати, що свідчать про високу чутливість жовтопігментних фітопатогенів (зокрема *Xanthomonas* spp. і *Curtobacterium flaccumfaciens*) до мікроелементних препаратів нового покоління — «Добродій Комфорт» та «Добродій Комфорт-Мідь», отриманих методом електроімпульсної абляції, що свідчить про те, що вказаний метод нанотехнологічного синтезу є успішним для розробки препаратів з антибактеріальними властивостями. У той же час збудник кутастої плямистості сої (*Pseudomonas savastanoi* pv. *glycinea*) виявився резистентним до зазначених композицій, що підтверджує дані літератури щодо високого рівня природної стійкості представників роду *Pseudomonas* навіть до препаратів на основі іонів міді.

Таким чином, результати лабораторних досліджень засвідчують потенційну ефективність застосування препаратів, отриманих за допомогою електроімпульсної абляції. Водночас, у природних умовах на біологічну активність зазначених засобів може впливати широкий спектр біотичних та абіотичних чинників, що, у свою чергу, здатне знижувати або модифікувати їхню дію. Отже, наступний етап скринінгових досліджень полягав у оцінюванні впливу препаратів,

одержаних методом електроімпульсної абляції, на основні фітопатогенні бактерії сої в умовах штучного зараження *in vivo*.

Польові дослідження проводили у Могилів-Подільській ОТГ Вінницької області на базі ФГ «Трипілля». Ґрунт темно-сірий опідзолений, крупнопилуватий, легкосуглинковий. Попередник сої – чорний пар. Агротехніка вирощування сої – загальноприйнята. Норма висіву – 450 тис. схожих насінин на 1 га, спосіб сівби – широкорядний, з шириною міжрядь – 45 см. Сорт сої – «Страйв» та «Драйтон»,

У дослідженнях використано збудники кутастої плямистості (*Pseudomonas savastanoi* pv. *glycinea* УКМ В-9190) та пустульного бактеріозу (*Xanthomonas axonopodis* pv. *glycineaes* УКМ В-9192) сої звичайної, які знаходяться в Українській колекції мікроорганізмів (УКМ) Інституту мікробіології і вірусології ім. Заболотного НАН України, у відділі фітопатогенних бактерій. Для інокуляції рослин сої звичайної використовували суспензію одно-дводобових культур бактерій, зі щільністю за стандартом мутності 1×10^9 КУО в мл очищеної водогінної води, яку наносили на поверхню листків з подальшим потрійним пораненням голкою або вводили в стебла та боби рослин шляхом ін'єкції шприцом. Для польового досліду використано схему за варіантами:

- 1) Рослини за протруювання препаратами Комфорт (витрата – 250 мл/т насіння), отриманими за технологією електроімпульсної абляції+ Органо-мінеральне добриво «Добродій» (витрата 2,4 л/т насіння).
- 2) Рослини без попереднього протруювання.

Дві позакореневі обробки проводили наступним чином: першу позакореневу обробку здійснювали (відповідними концентраціями препаратів) до штучного зараження рослин, другу – через 14 днів після інокуляції бактеріальними фітопатогенами. Штучне інфікування відбувалося на початку формування бобів. В умовах природного зараження враховували поширення хвороби за кількістю уражених рослин та розвиток хвороби за 5-бальною шкалою (від 0 до 4 балів). Симптоматика рослин у відповідних балах подана у таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 Градації (по балах) ступеню розвитку штучного ураження

Бали	Симптоми
0	Немає ураження, сліди від уколу
1	Початок ураження, невеличкі некротичні плями/смуги
2	Розвиток ураження, некротичні плями збільшуються
3	Досить високий ступінь ураження
4	Високий ступінь розвитку ураження: збільшення в розмірі і розповсюдження некротичних плям/смуг, можливо повне відмирання уражених частин

Результати дослідження представлені в таблиці 5.5:

Таблиця 5.5 Результати штучного ураження бактеріальними патогенами сої за попереднього протруєння сумішшю досліджуваних препаратів порівняно із контролем

Варіант обробки рослин та сортів	P. savastanoi pv. glycinea (шт. 9190)						X. axonopodis pv.glycines (шт. 9192)					
	Листки			Стебла/ боби			Листки			Стебла/ боби		
	День обліку											
		14	30		14	30		14	30	7	14	30
Насіння попередньо протруєне сумішшю досліджуваних препаратів												
«Драйтон»	1,6	2,2	2,2	-	1,8/ 2,2	2,4/ 2,6	0,6	0,4	1,8	-	2,2/ 2,2	2,8/ 2,6
«Страйв»	0	1,8	2,0	-	1,0	2,4	0	0	0	-	0	2,2
Без обробки												
«Драйтон»	1,6	2,8	3,4	0	3,2/ 1,8	4/3, 6	1,0	1,4	2,4	0	2,4/ 2,4	2,2/ 2,2
«Страйв»	1,0	1,8	3,2	-	2,6	2,8	0	0,6	0,8	-	1,8	2,0

Примітки: «цифрова позначка» – рівень зараження рослини (середнє арифметичне значення усіх ділянок), «0» – відсутність зараження, слід від ін'єкції, «n/y» – n – оцінка ураження стебла, а y – оцінка ураження бобів, «-» – дані відсутні.

Результати польових досліджень зі штучного зараження фітопатогенними бактеріями сої свідчать, перш за все, про позитивні наслідки застосування

дослідних мікроелементних композицій. Як видно з отриманих результатів, традиційна обробка насіння саме дослідними препаратами виявляє позитивну тенденцію до стійкості рослин щодо основних збудників бактеріальних хвороб сої (збудника кутастої плямистості та збудника пустульного бактеріозу).

Відносно фітопатогенної активності досліджених мікроорганізмів, відзначимо слабше її проявлення у бактерій *Xanthomonas axonopodis* pv. *glycines* (шт. 9192) порівняно із *P. savastanoi* pv. *glycinea* (шт. 9190), що узгоджується з літературними даними (Griffin et al., 2017, Baltrus et al, 2017).

Таким чином, розробка екологічно безпечних засобів захисту рослин, здатних ефективно інгібувати ріст та розвиток патогенів роду *Pseudomonas*, є одним із пріоритетних напрямів сучасних агронанотехнологій. З огляду на високу адаптивність та природну резистентність псевдомонад до більшості традиційних хімічних препаратів, зокрема фунгіцидів та бактерицидів, актуальним завданням є створення нових формул біоцидів на основі наноматеріалів та мікроелементних композицій, які поєднують високу біологічну активність із низьким екотоксикологічним навантаженням.

Отже, виходячи із вищенаведеного, на наступному етапі в лабораторних умовах оцінено дію суміші наноаквахелатів водних розчинів Cu, Zn, Fe на збудники бактеріальних хвороб *Pseudomonas* та фунгіцидну дію на основні збудники хвороб плодових *V. inaequalis*, *A. alternata*, *M. Fructigena*. Результати наведено в таблиці 5.6 та 5.7.

Табл. 5.6 Вплив нативної суміші водних розчинів наноаквахелатів Cu, Zn, Fe на фітопатогенні бактерії (лабораторні дослідження проведено на базі лабораторії Інституту мікробіології та вірусології у 2022 р.)

Збудники хвороб	Діаметр зони затримки росту, мм
Бактеріальний некроз яблуні <i>Pseudomonas syringae</i> pv. <i>syringae</i> IMB B-8565	$20 \pm 3,0$
Кута́ста плямистість сої <i>Pseudomonas savastanoi</i> pv. <i>glycinea</i> , 9190.	$16 \pm 1,4$
Базальний бактеріоз пшениці <i>Pseudomonas syr. atrofaciens</i> , 9289	$22,5 \pm 1,2$
Бактеріоз плодових <i>Pseudomonas syringae</i> pv. <i>syringae</i> IMB B-8251	$17,5 \pm 2,6$
Бактеріоз персика <i>Pseudomonas syringae</i> pv. <i>syringae</i> IMB B-8522	$27,5 \pm 2,2$
Бактеріоз соняшника <i>Pseudomonas viridiflava</i> 8868	$23 \pm 1,3$

Суміш наноаквахелатів Cu, Zn, Fe має інгібуючий ефект на зростання фітопатогенних бактерій, що викликають різні бактеріальні захворювання рослин. Найбільш виражену ефективність показав збудник бактеріозу персика, а також показники для бактеріозу соняшника та пшениці. Хоча для деяких бактерій, таких як *Pseudomonas savastanoi* (кута́ста плямистість сої) ефект був менш виражений, загалом суміш виявилася ефективною у стримуванні росту патогенів. Ці результати вказують на перспективність використання наноаквахелатів для боротьби з бактеріальними інфекціями рослин викликаними родом бактерій *Pseudomonas*, зокрема в аграрному секторі для підвищення урожайності та покращення стану культур.

Наступним етапом підготовки до впровадження карбамідаквананометалів для позакореневого нанесення була оцінка фунгіцидного впливу на грибні фітопатогени плодових культур. Дані наведені у таблиці 5.7.

Таблиця 5.7. Вплив нативної суміші водних розчинів наноаквахелатів Cu, Zn, Fe на фітопатогенні мікроміцети (лабораторні дослідження проведено на базі лабораторії Інституту захисту рослин НААН у 2022 р.)

	Діаметр зони затримки росту грибів, мм					
	<i>V. inaequalis</i> (парша яблуні)		<i>A. alternata</i> (альтернаріоз)		<i>M. fructigena</i> (моніліальна гниль)	
	4-та доба	7-ма доба	4-та доба	7-ма доба	4-та доба	7-ма доба
Суміш карбамідакванано-металів Cu, Zn, Fe	15 ± 1,5	10 ± 2,37	35 ± 3,61	13 ± 1,0	>50 (повна відсутність росту)	0

В умовах *in vitro* суміш наноаквахелатів металів Cu, Zn, Fe інгібувала ріст усіх випробуваних фітопатогенних мікроміцетів протягом перших чотирьох діб досліджу. Зона затримки росту для *V. inaequalis* становила 15 ± 1,5 мм, для *A. alternata* – 35 ± 3,61 мм; найвищу фунгіцидну дію досліджуваній препарат проявив відносно *M. fructigena* (зафіксовано 100% затримку росту патогену), але в подальшому зони інгібування росту навколо дисків заростали грибами, і через 7 діб лише на варіанті з *A. alternata* спостерігалось незначне пригнічення росту гриба (13 мм).

Таким чином, лабораторними дослідженнями підтверджено, що суміш водних розчинів наноаквахелатів металів Cu, Zn, Fe має фунгіцидну та бактерицидну дію проти збудників хвороб яблуні і може застосовуватися як альтернатива хімічним пестицидам.

Наступним етапом було проведено позакореневу обробку яблуні сорту Чемпіон. Досліджувані варіанти обробок наведено у розділі 2. З метою оцінки впливу наночастинок на фізіолого-біохімічні показники рослин нами було проаналізовано вміст хлорофілів і каротиноїдів в листках яблуні після листової обробки. Також, щоб оцінити статистичну достовірність отриманих даних було проведено дисперсійний аналіз (ANOVA) для інтерпретації та розраховано критерій значущості (рівень p-value). Результати проведених досліджень наведені в таблиці 5.8.

Хлорофіл *a* є основним пігментом фотосинтетичних систем рослин, що відповідає за перетворення світлової енергії. Відомо [187], що листки більшості вищих рослин містять Chl *a* вдвічі більше, ніж Chl *b*, що і ми спостерігали в наших дослідженнях. Чим вищий уміст Chl *b* у листках рослин, тим вищим є їх адаптивний потенціал та стабільніша пігментна система.

Аналізуючи таблицю 1 видно, що вміст Chl *a* коливався щорічно (що ймовірно, пов'язано з абіотичними факторами), відмічали тенденцію до його зростання у варіантах із застосуванням стабілізованих наночастинок, порівняно з контролем. Найвищі значення фіксувалися у варіантах 4 та 5, що свідчить про ефективність обробки. Збільшення концентрації КАМ не показало збільшення показника, що вказує на недоцільність обробок підвищеними дозами. Відмічали також зниження вмісту Chl *a* у варіантах з обробкою сульфатами (варіант 2), що узгоджується із даними літератури щодо їх токсичності для листків [188]. Обробка нестабілізованими наночастинами не мала впливу на фотосинтетичний апарат рослин, що свідчило про їхню меншу ефективність порівняно зі стабілізованими аналогами.

Табл.5.8 Вміст хлорофілу *a* і *b* та каротиноїдів (мг/г) в листках яблуні сорту Чемпіон на середньорослій підщепі за позакоренових обробок. 2022-2024 роки

Варіанти дослідів	Chl <i>a</i>			Chl <i>b</i>			Car			Chl <i>a</i> /Chl <i>b</i>			Sum Chl <i>a</i> + <i>b</i> /Car		
	2022	2023	2024	2022	2023	2024	2022	2023	2024	2022	2023	2024	2022	2023	2024
1	5,96± 1,03	5,30± 0,13	4,46± 0,94	1,37± 0,14	1,30± 0,14	1,23± 0,17	1,93± 0,40	2,00± 0,13	1,51± 0,31	4,35± 1,29	4,07± 0,53	3,63± 0,67	3,79± 0,47	3,30± 0,21	3,76± 0,16
2	5,86± 1,50	5,20± 0,69	4,23± 1,69	1,28± 0,07	1,30± 0,08	1,18± 0,64	1,95± 0,04	2,00± 0,12	1,42± 0,78	4,57± 1,05*	4,0± 0,64	3,6± 0,57	3,66± 0,77	3,25± 0,12	3,8± 0,11
3	6,04± 0,56*	5,10± 0,79	4,82± 0,42*	1,37± 0,30	1,70± 0,8*	1,15± 0,34	2,08± 0,13*	2,00± 0,17	1,68± 0,55*	4,40± 0,51	3,0± 0,34*	4,19± 0,23*	3,5± 0,30	3,40± 0,62	3,55± 0,14
4	6,51± 0,88**	5,30± 0,13	7,10± 0,96**	1,67± 0,32**	1,30± 0,19	2,14± 0,32**	2,06± 0,20*	2,10± 0,06*	1,73± 0,34*	3,89± 0,42*	4,10± 0,53	3,31± 0,46	3,97± 0,14*	3,14± 0,12	5,34± 0,04**
5	6,10± 1,43*	5,10± 0,79	7,29± 1,39**	1,45± 0,21*	1,80± 1,39*	2,03± 0,29**	2,11± 0,41*	2,10± 0,17*	1,57± 0,50*	4,20± 0,28	2,83± 0,94*	3,59± 0,20	3,57± 0,08	3,28± 0,60	5,93± 0,11**
6	6,49± 1,24**	5,30± 0,75*	5,12± 1,08*	1,80± 0,29**	1,40± 0,45	1,34± 0,53*	2,14± 0,29*	2,10± 0,26*	1,92± 0,89*	3,6± 0,60*	3,78± 0,84*	3,82± 0,46*	3,87± 0,50*	3,20± 0,16	3,36± 0,12*

Тут і далі: позначення статистичної значущості: * ($p < 0,05$) – слабка статистична значущість; ** ($p < 0,01$) – помітна статистична значущість

Збільшення чи зменшення співвідношення $\text{Chl } a/\text{Chl } b$ є показником ефективності фотосинтетичного апарату [189]. Стабільні значення $\text{Chl } a/\text{Chl } b$ ($\sim 3,6\text{--}3,8$) спостерігалися у варіанті 6 (КАМ 600 мл/га), що свідчить про баланс фотосинтетичних процесів. Варіант 5 (КАМ 400 мл/га) у 2023 році мав низьке значення (2,83), що може бути пов'язано з впливом стрес-факторів (посуха та висока врожайність). Варіант 3 (НЧ, 400 мл/га) не продемонстрували значного впливу, що означає окислення та недоступність металів для рослин та потребу у їх стабілізації.

Зниження $\text{Sum Chl } a+b/\text{Car}$ вказує на фотострес, недостатню фотосинтетичну активність або деградацію хлорофілу [189]. Саме такий ефект спостерігали у контрольному варіанті та при обробці сульфатами. Підвищення $\text{Sum Chl } a+b/\text{Car}$ було у варіантах з обробкою 4 та 5 (КАМ 200 та 400 мл/га), що означає оптимальний баланс між захистом хлорофілів і фотосинтетичною активністю. Обробки нестабілізованими наночастинками незначно вплинули на даний показник. Застосування нестабілізованих наночастинок (варіант 3) не призвело до суттєвих змін у співвідношенні $\text{Chl } a/\text{Chl } b$, що свідчить про обмежену доступність металів для рослин, а також необхідність їх стабілізації для підвищення ефективності засвоєння.

На наступному етапі наших досліджень було визначено вплив позакоренових обробок на якість отриманого урожаю яблук. Отже, у таблиці 5.9 представлено результати досліджень основних якісних показників плодів яблуні. Отримані результати свідчать, про домінування низькомолекулярних сполук (СРР, в т.ч. цукрів) у захисній відповіді плодів яблуні до стресових факторів, а саме високих температур, посухи та ін. Визначено, що вміст СРР, цукрів і ЦКІ значно залежать від обробки ($p < 0,05$). Проте, титровані кислоти демонструють статистично значуще покращення у варіантах з обробкою сульфатами, а також нестабілізованими наночастинками перехідних металів ($p < 0,01$).

Таблиця 5.9 Оцінка вмісту сухих розчинних речовин, цукрів, титрованих кислот у плодах яблуні сорту Чемпіон у 2022-2024 роках

Варі- анти	СРР, °Brix			Цукри, %			Титровані кислоти, %			ЦКІ		
	2022	2023	2024	2022	2023	2024	2022	2023	2024	2022	2023	2024
1	15,46± 0,06	12,83± 1,17	14,65± 0,17	9,89± 0,73	8,7± 0,69	9,23± 0,96	0,33± 0,04	0,32± 0,02	0,31± 0,03	29,96± 2,01	27,18± 3,84	29,77± 4,06
2	14,26± 1,05*	14,25± 2,01*	14,05± 0,51*	9,14± 0,25*	9,52± 0,68*	9,63± 1,01	0,22± 0,03**	0,24± 0,02**	0,20± 0,04**	19,04± 3,00**	22,13± 2,67*	20,06± 5,91**
3	13,50± 2,26*	14,83± 1,17*	15,05± 0,16*	9,65± 0,57	10,66± 0,92*	10,87± 0,28*	0,25± 0,05*	0,24± 0,02**	0,18± 0,01**	27,57± 4,17	23,68± 4,1*	28,6± 3,05
4	16,13± 1,45**	16,4± 0,45**	16,49± 0,07**	11,30± 0,68**	11,21± 0,40**	10,98± 0,62**	0,32± 0,01	0,32± 0,01	0,35± 0,02*	35,31± 1,18**	35,03± 0,30**	31,37± 2,57*
5	16,90± 1,87**	15,75± 0,51**	16,53± 0,02**	11,13± 0,73**	10,55± 0,92**	10,94± 0,23**	0,36± 0,03*	0,34± 0,02*	0,35± 0,03*	30,91± 2,83	31,02± 2,48	31,25± 3,47
6	16,33± 0,32**	15,0± 0,56 *	16,1± 0,22**	10,45± 0,59*	10,58± 0,49**	11,2± 0,37**	0,26± 0,03*	0,27± 0,02*	0,25± 0,01*	29,02± 2,99	28,59± 2,41	32,0± 1,69*

Варіант 4 (КАМ 200 мл/га) виявився найефективнішим варіантом для підвищення вмісту сухих розчинних речовин, цукрів і поліпшення смаку (найвищий ЦКІ). Варіант 5 (КАМ 400 мл/га) теж суттєво впливав на покращення сухих розчинних речовин. Сульфати Cu, Zn, Fe – найгірший варіант: знижують вміст сухих розчинних речовин, зменшують вміст цукрів і погіршують ЦКІ (смакові якості). Вміст титрованих кислот майже не залежать від обробки, за виключенням варіанту з сульфатами металів, що достовірно їх знижував, а варіант 5 (з КАМ 400 мл/га) показав найбільше зростання. Отже, застосування КАМ у дозі 200 мл/га є найбільш економічно та екологічно оптимальним рішенням для покращення якості плодів.

Наступним етапом досліджень було визначення вмісту важких металів, оскільки використовувались наночастинки Cu і Zn, які потенційно можуть накопичуватись у плодах, а також рослини можуть накопичувати токсичні елементи Pb^{2+} і Cd^{2+} із ґрунту внаслідок інтенсифікації роботи кореневої системи. Одержані результати відображено на рис 5.2 та рис 5.3.

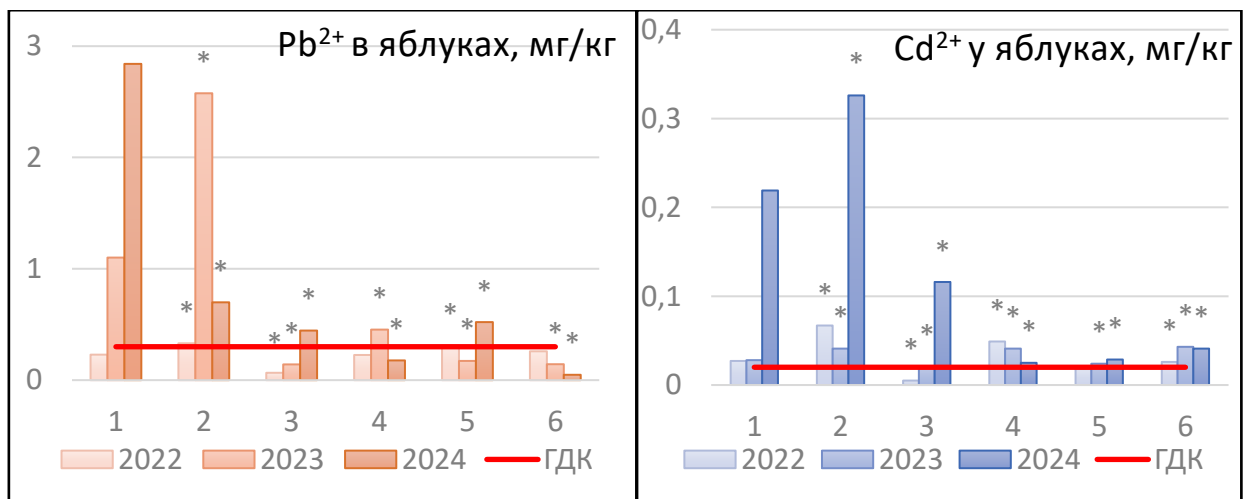


Рис. 5.2 Вміст Pb^{2+} , Cd^{2+} у плодах яблуні Чемпіон за позакореневої обробки.

Необхідність контролю вмісту важких металів в харчовій продукції розглядається з позицій їх необхідності для організму або їх токсичності.

Свинець (Pb) належить до важких металів, маючи здатність накопичуватися в харчових продуктах і виступає хімічним аналогом та конкурентом заліза (Fe), цинку (Zn) і кальцію (Ca) в організмі людини, що призводить до негативних наслідків для здоров'я. Негативний вплив свинцю (Pb) зумовлений його здатністю накопичуватися та конкурувати із зазначеними елементами, а також складністю його виведення, що ускладнює нейтралізацію токсичної дії. [190]. На рисунку 5.2 видно, що у 2023 та 2024 році варіант плодів оброблених сульфатами та контроль значно переважали показники ГДК за вмістом Pb^{2+} . Інші варіанти обробки незначно відрізнялись, або були близькі до рівня ГДК. Максимальний вміст Pb^{2+} в контролі спостерігався у 2024 році (2,8 мг/кг), що перевищує ГДК у ~9,4 разів. Ймовірна причина – накопичення свинцю в ґрунті, що переходить у плоди без застосування ефективних засобів зв'язування або зниження його біодоступності.

Щодо вмісту Кадмію (Cd) ВООЗ має застереження, оскільки перехідний метал є канцерогенним для людини і його вміст у плодах регламентується згідно нормативів Європейського Союзу 0,05 мг/кг [191]. Тенденції ЄС звертають увагу на забезпечення якомога меншого впливу кадмію на людей через його шкідливі фізіологічні ефекти [31]. У наших дослідях (рис. 5.2) вміст кадмію в плодах яблуні мав значні перевищення у 2024 році в контролі та у варіантах з обробкою яблуні сумішшю сульфатів металів. Варіант 6 (обробка стабілізованими наночастинками Cu, Zn, Fe у концентрації 600 мл/га) сприяв зниженню акумуляції Cd^{2+} у плодах. Натомість у контрольному варіанті та за обробки сульфатами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} спостерігалось зростання накопичення Cd^{2+} у яблуках. Отже, отримані результати свідчать про здатність стабілізованих наночастинок знижувати вміст Cd^{2+} , що узгоджується з даними наукової літератури [191].

Також було досліджено вміст Cu^{2+} і Zn^{2+} , щоб виявити чи накопичуються дані метали в плодах при позакореновому внесенні наночастинок та сульфатів порівняно з контролем (рис. 5.3).

Мідь (Cu) є металом, який широко застосовується в сільському господарстві і який необхідно контролювати. Для оцінки ризику для здоров'я в ЄС використовується рекомендація Європейського агентства з безпеки харчових продуктів (EFSA) щодо допустимого споживання Cu: 0,15 мг/кг маси тіла на добу [192]. В Україні вміст міді в плодах регламентується згідно [193] та не має перевищувати 5 мг/кг.

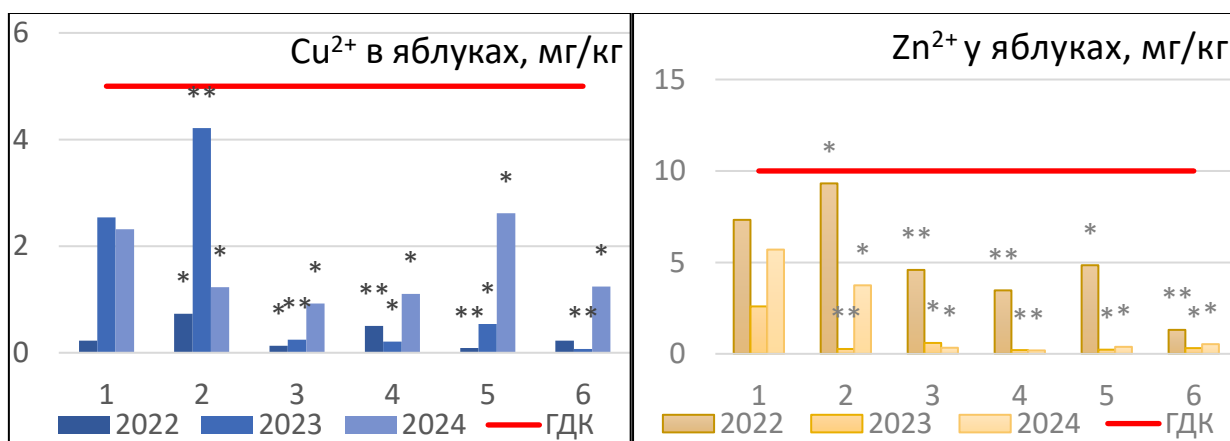


Рис. 5.3 Вміст Cu, Zn у плодах яблуні Чемпіон за позакореневої обробки.

Концентрація Cu у зразках не перевищували ГДК за роки досліджень, проте були близькі до порогових концентрацій у 2023 році при обробці сульфатами. Зниження вмісту Cu у 2022 та 2023 рр. спостерігали порівняно з контролем у варіантах 5 та 6 (з обробкою нестабілізованими НЧ у воді 400 мл та КАМ у концентрації 600 мл/га).

Цинк (Zn) є життєво необхідним мікроелементом, який відіграє важливу роль у багатьох процесах в організмі людини, та у міжнародних рекомендаціях (ВООЗ) не вважається високотоксичним металом (споживання до 40 мг/добу). В Україні вміст у плодах регламентується згідно [193]. Згідно з рис. 5.3 обробка сульфатами Zn^{2+} призвела до максимального накопичення цинку у

плодах, на рівні близькому до ГДК. Використання не стабілізованих НЧ у воді та КАМ у всіх варіантах значно зменшило рівень цинку в плодах. Варіант 6 з концентрацією 600 мл/га КАМ (Cu, Zn, Fe) був найбільш ефективним для зниження Zn^{2+} у яблуках.

Паралельним етапом була оцінка впливу різних схем захисту на розвиток парші яблук, яку проводили на насадженнях яблуні сорту Чемпіон у Вінницькій області в 2022-2024 рр. Обробки виконували по фазах розвитку яблуні та згідно із фітосанітарними прогнозами поширення хвороб. Польовий — вивчали 2 схеми захисту насаджень від парші яблунь. 1 — хімічна, базувалася на використанні пестицидів хімічного походження: Нордокс 75 (оксид міді, 860 г/кг, еквівалент 750 г/кг Cu), Делан (дитіанон, 700 г/кг), Флінт Стар 520 SC (піриметаніл, 400 г/л + трифлорісторбін, 120 г/л), Малахіт (дитіанон, 250 г/л + піриметаніл, 250 г/л), Скор 250 ЕС (дифеноконазол, 250 г/л), Топсін-М 500 (тіофанат-метил, 500 г/л). 2 — удосконалена, що включала обробки хімічними засобами захисту Нордокс 75, Хорус 75 WG (ципродиніл, 750 г/кг) для нівелювання шкодочинності парші до та під час цвітіння. Для наступних обробок застосовували суміші наноаквахелатів Cu, Zn, Fe (0,1; 0,2; 0,3 л на 600 л води/га) у фазі ВВСН 56, 72—74, 75, а також за 2—3 тижні до стиглості плодів ВВСН 81—87. Контролем слугували обробки водою. Результати дослідження дії різних схем захисту наведено в таблиці 5.10.

Табл. 5.10 Ефективність досліджуваних схем захисту за обприскування насаджень проти парші яблуні сорту Чемпіон, 2022-2024 р.р.

Фаза розвитку яблуні	Схема захисту	Варіанти	Норма витрат и +кг/га, л/га	Розвиток парші на листі в роки досліджень, %			Ефективність препаратів, %		
				2022	2023	2024	2022	2023	2024
ВВСН 10-19 Стадія мишачого вушка - перші листки повністю розгорнуті	Контроль	Обробка водою	-	2,7	5,3	7,1	0	0	0
	Хімічна схема захисту	Нордокс 75	1,5	2,1	3,8	4,2	95	92	91
	Удосконалена схема захисту	Нордокс 75, ВГ	1,5	2,3	3,4	4,1	94	90	89
НІР	-	-	-	0,51	0,16	0,88	-	-	-
ВВСН 56 Стадія зеленого бутона: окремі квіти відокремлюються (ще закриті)	Контроль	Вода	-	5,9	9,2	10,1	0	0	0
	Хімічна схема захисту	Делан	0,5	2,1	3,2	4,5	87	92	88
	Удосконалена схема захисту	Суміш наноаквахелатів металів Cu, Zn, Fe	0,1	3,5	6,7	7,1	47	55	57
			0,2	3,3	6,2	7,2	54	66	58
			0,3	3,0	6,7	7,2	52	69	55
НІР	-	-	-	0,22	0,47	0,66	-	-	-
ВВСН 57 Стадія рожевого бутона	Контроль	Вода	-	10,7	22,9	25,2	0	0	0
	Хімічна схема захисту	Флінт Стар 520 SC	0,5	3,5	3,9	5,3	91	88	-
	Удосконалена схема захисту	Хорус 75 WG	0,2	7,1	8,3	8,7	80	73	55
НІР	-	-	-	0,35	0,65	-	-	-	-
ВВСН 72-74	Контроль	Вода	-	15,2	25	27,3	0	0	0

Фаза розвитку яблуні	Схема захисту	Варіанти	Норма витрат и +кг/га, л/га	Розвиток парші на листі в роки досліджень, %			Ефективність препаратів, %		
				2022	2023	2024	2022	2023	2024
Діаметр плодів 20 мм - Діаметр плодів до 40 мм	Хімічна схема захисту	Малахіт	1,5	5,7	6,3	7,7	92	95	90
	Удосконал ена схема захисту	Суміш наноаквахела тів металів Cu, Zn, Fe	0,1	7,8	16,6	15,3	42	51	55
			0,2	7,1	14,2	14,8	52	48	63
			0,3	7,2	14,9	13,2	57	60	58
НІР	-	-	-	0,90	1,30	0,23	-	-	-
ВВСН 75	Контроль	Вода	-	17,4	26,5	28,1	0	0	-
Плоди приблизно половини кінцевого розміру	Хімічна схема захисту	Скор 250 ЕС	0,2	8,2	11,2	10,1	89	64	-
	Удосконал ена схема захисту	Суміш наноаквахела тів металів Cu, Zn, Fe	0,1	12,1	21,3	20,1	43	54	60
			0,2	11,4	19,2	19,9	56	67	62
			0,3	11,1	18,5	21,3	55	63	70
НІР	-	-	-	2,22	1,14	3,18	-	-	-
ВВСН 81-87	Контроль	Вода	-	17,2	28,7	28,3	0	0	0
Плоди придатні для збирання	Хімічна схема захисту	Топсін-М 500	1,5	10,8	14,4	12,1	93	91	85
	Удосконал ена схема захисту	Суміш наноаквахела тів металів Cu, Zn, Fe	0,1	13,2	22,5	20,5	49	55	66
			0,2	12,3	19,1	20,3	56	71	75
			0,3	12,1	20,1	20,2	62	73	68
НІР	-	-	-	2,00	1,90	3,16	-	-	-

Відповідно до показників НІР, хімічна і удосконалена схеми захисту достовірно відрізняються від контролю (обробка водою). Разом з тим,

незважаючи на те, що удосконалена схема пригнічує розвиток парші, хімічна схема захисту є достовірно ефективнішою.

Оцінюючи різні концентрації суміші наноаквахелатів металів Cu, Zn, Fe, слід зазначити, що достовірна різниця спостерігалась у 2022 р. на стадії зеленого бутона, а в 2023 р. та 2024 р. на стадії плодів приблизно половини кінцевого розміру та на стадії придатних для збору плодів. Ці періоди характеризувались відсутністю опадів, що дозволяє зробити висновок про вплив вологи на ефективність використання суміші досліджуваних препаратів. Результати засвідчують, що наноаквахелати металів Cu, Zn, Fe забезпечили ефективність в межах 42-73%. За мінімальної кількості опадів суміш доцільно застосовувати у нормі витрати 0,2-0,3 л/га проти парші яблуні.

Найбільшу ефективність проти збудника парші яблуні проявили комбінований препарат Малахіт к.с. (92-95%), що має як контактну, так і системну дію, а також системний препарат Флінт Стар к.с. (88-91%). Ефективність препарату Скор к.е. на 2-й рік досліджень знижувалась (64%), що пов'язано з виникненням резистентності у збудника парші (оскільки застосовували в схемі захисту до закладання досліду), як і до інших системних фунгіцидів [194, 195].

Незважаючи на те, що удосконалена схема показала нижчу ефективність, застосування наноаквахелатів є перспективним напрямом в органічних технологіях вирощування, а також в сировинних садах, що в нинішніх реаліях є все більш актуальними [196]. На відміну від традиційних хімічних схем, що часто передбачають використання фунгіцидів на основі хімічних сполук 2 та 3 класу небезпеки, карбамідаквананометали демонструють значно нижчу токсичність щодо навколишнього середовища і живих організмів.

У таблиці 5.11 наведено аналіз урожайності насаджень та товарної якості плодів сорту Чемпіон. Варто зазначити, що урожайність, середня маса та товарна якість плодів у варіантах з різними концентраціями наноаквахелатів

перехідних металів достовірно не відрізнялась між собою, тому вартість удосконаленої схеми захисту розраховано для варіанту препарату 0,3 л/га.

Виявлено позитивну тенденцію впливу схеми позакореневого підживлення біогенними металами Cu, Zn, Fe на урожайність яблуні, а також на показники товарної якості плодів –підвищення врожайності на 46,6% у 2022 р., 106% у 2023 р. та 82,6 у 2024 р. В той же час, застосування хімічної схеми захисту забезпечило отримання приросту врожаю яблуні на рівні 9-14,3% порівняно з удосконаленою та на 60-136% відповідно до контролю, що свідчить про доцільність проведення обробок. У 2024 році спостерігається значне зниження урожайності для всіх варіантів, що є результатом несприятливих погодних умов, а саме заморозків під час та після цвітіння.

Таблиця 5.11 Господарська та економічна ефективність досліджуваних схем захисту в Могилів-Подільському р-ні Вінницької обл. за 2022-2024 рр., сорт яблуні Чемпіон

Показники урожайності та якості плодів	2022 р.			2023 р.			2024 р.		
	Контроль	Хімічна схема захисту	Удосконалена схема захисту	Контроль	Хімічна схема захисту	Удосконалена схема захисту	Контроль	Хімічна схема захисту	Удосконалена схема захисту
Загальна урожайність, т/га	19,5	31,2	28,6	15,8	37,4	32,7	2,3	4,8	4,2
Товарність плодів, %	15	88	72	11	72	65	6	81	75
Середня маса плодів, г	138	151	167	122	155	134	143	183	188
Збережений врожай, т/га	-	11,7	9,1	-	21,6	16,9	-	2,5	1,9

Вартість схеми захисту від парші, грн/га	-	9080	3870	-	10036	4660	-	11240	4660
Вартість продукції за цінами реалізації, грн/га	8970 0	23460 0	19670 0	70150	257310	21582 0	9752	51048	29400

Також, за удосконаленої схеми середня маса плодів у 2022 р. перевищувала параметри, отримані за хімічної схеми захисту та у контролі на 10,5% та 21%, а у 2024 на 2,3% та 31,4% відповідно. Проте, стимулююча дія та вплив на зростання кількості зав'язі у посушливий 2023 р. вплинув на зменшення розміру плодів при зниженні показника урожайності.

Варто зазначити, що вартість хімічної схеми захисту від парші, становлячи 9080 грн/га у 2022 р., 10036 грн/га у 2023 р. та 11240 у 2024 р., забезпечила збереженість врожаю на рівні 11,7 т/га у 2022 р., 21,6 т/га у 2023 р. та 2,5 т у 2024 р. відповідно. Вартість удосконаленої схеми становила 3780 грн/га у 2022 р. і 4660 грн/га в 2023 р. та 2024 р., що забезпечило збереження 9,1 т/га у 2022 р., 16,9 т/га у 2023 р. та 1,9 т у 2024 р.

Порівнюючи показники урожайності та вартість продукції за цінами реалізації хімічної та удосконаленої схем захисту від парші яблуні у порівнянні з контролем, можемо зробити висновок, що застосування карбамідаквананометалів є економічно доцільним для отримання більшої сумарної вартості продукції, оскільки врожайність та товарність плодів мають значний вплив на її формування.

5.4 Висновки до Розділу 5

Для оцінки придатності для позакореневого внесення було проведено лабораторні дослідження цитотоксичності карбамідаквананометалів. Випробування на фітотоксичність показали, що наноконплекси металів Cu, Zn

у концентрації 1:10 можуть мати високу токсичність. Також була зафіксована максимальна токсичність для суміші карбамідакванометалів 1:10 (ФЕ = 92,52%), що є непридатним для використання у сільському господарстві. Оптимальною концентрацією для суміші наноаквакомплексів металів було співвідношення 1:1000, тому цю концентрацію вибрано для подальших досліджень із позакореневої обробки.

Лабораторні дослідження показали, що суміш наноаквакомплексів демонструє інгібуючий ефект на бактеріальні збудники таких хвороб, як бактеріальний некроз яблуні та базальний бактеріоз пшениці, з найбільш вираженою активністю щодо бактеріозу персика (діаметр зони затримки росту – $27,5 \pm 2,2$ мм). Відносно фітопатогенів, таких як *V. inaequalis* та *M. fructigena*, суміш також показала фунгіцидну активність, з повною відсутністю росту патогену *Monilia* на 7-й день.

Збільшення концентрації *Chl a* в листках відзначено у варіантах із застосуванням стабілізованих наночастинок, з найвищими значеннями у варіантах КАМ 200 мл/га та КАМ 400 мл/га. Застосування карбамідаквананометалів позитивно вплинуло на підвищення розміру та товарної якості плодів яблуні. Зростання урожайності склало 46,6% у 2022 році, 106% у 2023 році та 82,6 у 2024 р. Отримані результати свідчать також про здатність стабілізованих наночастинок покращувати якість плодів та знижувати вміст Pb^{2+} і Cd^{2+} .

За результатами досліджень, найбільш економічно ефективним для підвищення якості плодів є застосування КАМ 200 мл/га, що забезпечує покращення смакових якостей та товарності плодів. Використання суміші наноаквахелатів металів Cu, Zn, Fe в.р. в удосконаленій схемі захисту насаджень яблуні від парші забезпечило ефективність 48-73% за норм витрати 0,2-0,3 л/га.

Незважаючи на те, що удосконалена схема захисту виявилась менш ефективною проти парші в порівнянні з хімічною, проте її застосування характеризується меншим пестицидним навантаженням на довкілля, вищою екологічною безпечністю та придатністю для використання в органічних технологіях вирощування.

ВИСНОВКИ

Дослідження обґрунтовує ефективність застосування наноаквакомплексів перехідних металів, стабілізованих карбамідом, як інноваційного та екологічно безпечного інструменту сталого агровиробництва. Синтезовано наночастинки міді, цинку та заліза у вигляді 0,01 М водних золів з використанням 0,1М розчину карбаміду як нейтрального стабілізатора.

1. Встановлено оптимальне співвідношення розчинів метал/ліганд (3:7), що забезпечує колоїдну стабільність у середовищі. Проведено рентгенофазовий аналіз висолених стабілізованих та нестабілізованих золів, який виявив наявність нативних металів Cu^0 , Zn^0 , Fe^0 та оксидів (Cu_2O , ZnO , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), що вказує на часткове окиснення НЧ в середовищі.

2. Встановлено розмір частинок у межах 30–50 нм, що відповідає діапазону високої біологічної активності. Проте відмічено через 48-72 години утворення агрегатів 8-9 мікрометрів для нативних нестабілізованих золів міді і заліза та 40-50 мікрометрів для золів цинку, що свідчить про їх швидку агрегацію. Розмір агрегатів у стабілізованих розчинах наночастинок складав для Cu 900-1000 нм, для Zn 80-120 нм а для Fe були присутні 2 піки: 400-500 нм та 1400-1500 нм. Отримані дані свідчать про зниження агрегації при стабілізації карбамідом, проте це зумовлює необхідність їх використання протягом 48-72 годин після синтезу для досягнення максимальної ефективності.

3. Підтверджено відсутність фітотоксичності 0,01 м золів карбамідаквананометалів (КАМ) у розведенні з водою 1:1000 для *Allium* сера L., а також стимулюючий ефект на ріст коренів (+ 2,8% для КАМ Fe, +8,3% для КАМ Cu, +8,02 для КАМ Zn). Виявлено фунгістатичну та бактеріостатичну активність нанокомплексів проти бактерій роду

Pseudomonas, а також на збудники грибних хвороб *Venturia inaequalis*, *Alternaria alternata*, *Monilinia fructigena*. Доведено доцільність застосування карбамідаквананометалів як альтернативи хімічним пестицидам.

4. Комплексна хіміко-аналітична оцінка якості поверхневих вод Могилів-Подільського району, проведена за період 2022–2024 рр., виявила значну варіабельність за сольовим складом, токсикологічними та мікробіологічними показниками. За інтегральними індексами якості більшість джерел класифіковано як «дуже добрі» або «добрі» (II клас, 2–3 категорії), однак в окремих випадках виявлено перевищення за вмістом $\text{Fe}_{\text{заг.}}$, Cu^{2+} та *E. coli*. Аналіз придатності для зрошення та фертигації на основі SAR, емпіричного коефіцієнта зрошення A та індекс Харрінгтона показав, що лише джерела № 2, 5 і 7 відповідають вимогам сталого водокористування, тоді як вода з р. Котлубаївки (джерело №6) потребує обмежень через надмірний вміст NaHCO_3 і загрозу натрієвого засолення ґрунтів. Виявлені сезонні коливання індексу якості води (ІЯВ) підтверджують необхідність адаптивного підходу до водокористування в аграрних системах регіону. Зроблено висновок про необхідність контролю якості води, особливо при використанні НЧ, оскільки параметри якості води впливають на стабільність та доступність нанопестицидів.

5. У дрібноділянкових дослідах на яблуні доведено, що збільшення концентрації *Chl a* в листках відзначено у варіантах із застосуванням стабілізованих наночастинок, з найвищими значеннями у варіантах КАМ 200 мл/га та КАМ 400 мл/га. Упродовж трьох років досліджень було зафіксовано істотне зростання урожайності яблуні: на 46,6% у 2022 році, 106% у 2023 році та 82,6% у 2024 році порівняно з контролем без обробки. Одержані дані також підтверджують, що застосування стабілізованих наночастинок сприяє покращенню якості плодів. За результатами експериментів, найбільш економічно обґрунтованим варіантом є використання

карбамідаквананометалів (КАМ) у дозі 200 мл/га, що забезпечує покращення смакових властивостей та товарного вигляду продукції.

6. Застосування суміші наноаквахелатів металів Cu, Zn та Fe у складі удосконаленої схеми захисту садів від парші забезпечило ефективність у межах 48–73% при нормі витрати 0,2–0,3 л/га. Хоча удосконалена схема виявилася менш дієвою проти збудника парші порівняно з традиційною хімічною схемою, вона має низку переваг: зниження пестицидного навантаження, вища екологічна безпека та відповідність вимогам органічного землеробства, що робить її доцільною сучасних агротехнологій. Проведене вимірювання вмісту важких металів у плодах (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}), зафіксовано відсутність накопичення Cu^{2+} і Zn^{2+} у плодах при листковому обприскуванні, а також зниження вмісту Cd^{2+} та Pb^{2+} , що свідчить про їх екологічну безпечність.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. United Nations Conference on Environment and Development (Earth Summit), Rio de Janeiro, 1992. Режим доступу: <https://www.un.org/en/conferences/environment/rio1992>
2. План реалізації Всесвітнього саміту зі сталого розвитку. Всесвітній саміт зі сталого розвитку, 26 серпня-4 вересня 2002 р., Йоганнесбург. Режим доступу: <http://www.un-documents.net/jburgpln.htm>
3. Sustainable Development Goals. Режим доступу: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/>
4. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2021 році. Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України. 2021. 514 с. Режим доступу: <https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2023/01/Natsdopovid-2021-n.pdf>
5. Цілі сталого розвитку Україна 2020. Моніторинговий звіт. 92 с. Режим доступу: <https://www.unicef.org/ukraine/media/11481/file/SDG%20Ukraine%20Monitoring%20Report%202020%20ukr.pdf>
6. Шмандій, В. М., Клименко, М. О., Голік, Ю. С., Прищепа, А. М., Бахарев, В. С., і Харламова, О. В. Екологічна безпека: Підручник. Олді-плюс, 2013.
7. Молдаван, Любов. "Парадигма сталого розвитку аграрного сектора в контексті теорії ноосфери Вернадського ВІ." (2023).
8. Фурдичко, О. І., et al. "Екологія агросфери: підручник." (2022).
9. Власюк, Петр Антипович. *Биологические элементы в жизнедеятельности растений*. Наукова думка, 1969.
10. Власюк, П. А. "Мікроелементи та продуктивність рослин і тварин." *К., «Знання»* (1972): 1-48.

11. Kabata-Pendias, Alina. *Trace Elements in Soils and Plants*. 4th ed., CRC Press, 2010. <https://doi.org/10.1201/b10158>.
12. Kabata-Pendias, Alina, and Barbara Szeke. *Trace elements in abiotic and biotic environments*. Taylor & Francis, 2015. Режим доступа: <https://www.taylorfrancis.com/reader/read-online/f810a403-d627-40d2-9efe-aa1371d3277e/book/epub?context=ubx>
13. Яцимирский, Константин Борисович. *Введение в бионеорганическую химию*. Наукова думка, 1976.
14. Shahrekizad, M., A. G. Ahangar, and N. Mir. "EDTA-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles: A Novel Biocompatible Fertilizer for Improving Agronomic Traits of Sunflower (*Helianthus annuus*)."
Journal of Nanostructures, vol. 5, 2015, pp. 117–127.
15. Yu, Manli, et al. "Development of Functionalized Abamectin Poly(lactic acid) Nanoparticles with Regulatable Adhesion to Enhance Foliar Retention." *RSC Advances*, vol. 7, no. 19, 2017, pp. 11271–11280.
16. Kolencik, M., et al. "Foliar Application of Low Concentrations of Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles to the Common Sunflower under Field Conditions." *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, 2020, article 1619.
17. Jurkow, R., et al. "Impact of Foliar Application of Some Metal Nanoparticles on Antioxidant System in Oakleaf Lettuce Seedlings." *BMC Plant Biology*, vol. 20, no. 1, 2020, article 290.
18. Wu, J., et al. "Foliar Versus Root Exposure of AgNPs to Lettuce: Phytotoxicity, Antioxidant Responses and Internal Translocation." *Environmental Pollution*, vol. 261, 2020, article 114117.
19. El Amerany, F., et al. "Foliar Application of Chitosan Increases Tomato Growth and Influences Mycorrhization and Expression of Endochitinase-Encoding Genes." *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, no. 2, 2020, article 1–18.

20. Zhao, L., et al. "Nano-Biotechnology in Agriculture: Use of Nanomaterials to Promote Plant Growth and Stress Tolerance." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 68, no. 7, 2020, pp. 1935–1947.
21. Malandrakis, A. A., N. Kavroulakis, and C. V. Chrysikopoulos. "Use of Copper, Silver and Zinc Nanoparticles Against Foliar and Soil-Borne Plant Pathogens." *Science of the Total Environment*, vol. 670, 2019, pp. 292–299.
22. Zahedi, S. M., M. Karimi, and J. A. Teixeira da Silva. "The Use of Nanotechnology to Increase Quality and Yield of Fruit Crops." *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 100, no. 1, 2020, pp. 25–31.
23. Lew, T. T. S., et al. "The Emergence of Plant Nanobionics and Living Plants as Technology." *Advanced Materials Technologies*, vol. 5, no. 3, 2019, article 1900657.
24. Wang, J. W., et al. "Nanoparticle-Mediated Genetic Engineering of Plants." *Molecular Plant*, vol. 12, no. 8, 2019, pp. 1037–1040.
25. Xie, C., et al. "Effects of Foliar Applications of Ceria Nanoparticles and CeCl_3 on Common Bean (*Phaseolus vulgaris*)." *Environmental Pollution*, vol. 250, 2019, pp. 530–536.
26. Natasha, et al. "Risk Assessment and Biophysiochemical Responses of Spinach to Foliar Application of Lead Oxide Nanoparticles: A Multivariate Analysis." *Chemosphere*, vol. 245, 2020, article 125605.
27. Garcia-Lopez, J. I., et al. "Foliar Application of Zinc Oxide Nanoparticles and Zinc Sulfate Boosts the Content of Bioactive Compounds in Habanero Peppers." *Plants*, vol. 8, no. 8, 2019, article 254.
28. Lowry, G. V., A. Avellan, and L. M. Gilbertson. "Opportunities and Challenges for Nanotechnology in the Agri-Tech Revolution." *Nature Nanotechnology*, vol. 14, no. 6, 2019, pp. 517–522.

29. Elsheery, N. I., et al. "Foliar Application of Nanoparticles Mitigates the Chilling Effect on Photosynthesis and Photoprotection in Sugarcane." *Plant Physiology and Biochemistry*, vol. 149, 2020, pp. 50–60.
30. Ogunkunle, C. O., et al. "Cadmium Toxicity in Cowpea Plant: Effect of Foliar Intervention of Nano-TiO₂ on Tissue Cd Bioaccumulation, Stress Enzymes and Potential Dietary Health Risk." *Journal of Biotechnology*, vol. 310, 2020, pp. 54–61.
31. Faizan, M., A. Faraz, A. R. Mir, and S. Hayat. "Role of Zinc Oxide Nanoparticles in Countering Negative Effects Generated by Cadmium in *Lycopersicon esculentum*." *Journal of Plant Growth Regulation*, 2020. DOI or volume/page info can be added if known.
32. Gao, M., et al. "Effects of Foliar Application of Graphene Oxide on Cadmium Uptake by Lettuce." *Journal of Hazardous Materials*, vol. 398, 2020, article 122859.
33. Ei, H. H., et al. "Impact of Selenium, Zinc and Their Interaction on Key Enzymes, Grain Yield, Selenium, Zinc Concentrations, and Seedling Vigor of Biofortified Rice." *Environmental Science and Pollution Research International*, vol. 27, no. 14, 2020, pp. 16940–16949.
34. Alshaal, T., and H. El-Ramady. "Foliar Application: From Plant Nutrition to Biofortification." *Environment, Biodiversity and Soil Security*, vol. 1, 2017, pp. 71–83.
35. Ullah, H., et al. "In Vivo Phytotoxicity, Uptake, and Translocation of PbS Nanoparticles in Maize (*Zea mays* L.) Plants." *Science of the Total Environment*, vol. 737, 2020, article 139558.
36. Avellan, Astrid, et al. "Nanoparticle size and coating chemistry control foliar uptake pathways, translocation, and leaf-to-rhizosphere transport in wheat." *ACS nano* 13.5 (2019): 5291-5305.

37. Natasha, et al. "Foliar uptake of arsenic nanoparticles by spinach: an assessment of physiological and human health risk implications." *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2019): 20121-20131.
38. Lian, Jiapan, et al. "Foliar spray of TiO₂ nanoparticles prevails over root application in reducing Cd accumulation and mitigating Cd-induced phytotoxicity in maize (*Zea mays* L.)." *Chemosphere* 239 (2020): 124794.
39. Milewska-Hendel, Anna, et al. "The development of a hairless phenotype in barley roots treated with gold nanoparticles is accompanied by changes in the symplasmic communication." *Scientific reports* 9.1 (2019): 4724.
40. López-Luna, Jaime, et al. "Phytotoxicity and upper localization of Ag@ CoFe₂ O₄ nanoparticles in wheat plants." *Environmental Science and Pollution Research* 27 (2020): 1923-1940.
41. Liu, Yinglin, et al. "Photosynthetic response mechanisms in typical C₃ and C₄ plants upon La₂ O₃ nanoparticle exposure." *Environmental Science: Nano* 7.1 (2020): 81-92.
42. Shelake, Rahul Mahadev, Dibyajyoti Pramanik, and Jae-Yean Kim. "Exploration of plant-microbe interactions for sustainable agriculture in CRISPR era." *Microorganisms* 7.8 (2019): 269.
43. Spielman-Sun, Eleanor, et al. "Nanoparticle surface charge influences translocation and leaf distribution in vascular plants with contrasting anatomy." *Environmental Science: Nano* 6.8 (2019): 2508-2519.
44. Hu, Peiguang, et al. "Nanoparticle charge and size control foliar delivery efficiency to plant cells and organelles." *ACS nano* 14.7 (2020): 7970-7986.
45. Adisa, Ishaq O., et al. "Nutritional status of tomato (*Solanum lycopersicum*) fruit grown in *Fusarium*-infested soil: Impact of cerium oxide nanoparticles." *Journal of agricultural and food chemistry* 68.7 (2020): 1986-1997.

46. Wu, Yun, et al. "Contrasting effects of iron plaque on the bioavailability of metallic and sulfidized silver nanoparticles to rice." *Environmental pollution* 260 (2020): 113969.
47. Tighe-Neira, Ricardo, et al. "Metallic nanoparticles influence the structure and function of the photosynthetic apparatus in plants." *Plant Physiology and Biochemistry* 130 (2018): 408-417.
48. Xiong, Tiantian, et al. "Airborne foliar transfer of particular metals in *Lactuca sativa* L.: translocation, phytotoxicity, and bioaccessibility." *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2019): 20064-20078.
49. Ma, Chuanxin, et al. "Uptake of engineered nanoparticles by food crops: characterization, mechanisms, and implications." *Annual review of food science and technology* 9.1 (2018): 129-153.
50. Карнаухов О.І., Мельничук Д.О., Чеботько К.О., Копілевич В.А. Загальна і біонеорганічна хімія: Підручник. – К.: Фенікс, 2001. – 578 с.
51. Копілевич В.А. Неорганічна і біонеорганічна хімія. Вибрані розділи курсу для навчання за спеціальністю «Екологія»: Підручник. – К.: ЦП «Компринт», 2017. – 607 с.
52. Коттон Ф. Основы неорганической химии. / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М. : Мир, 1979. – 680 с.
53. Wang, Xuefang, et al. "Mercury is a transition metal: the first experimental evidence for HgF₄." *Angewandte Chemie International Edition* 46.44 (2007): 8371-8375.
54. Функціональні нанобіоматеріали для потреб сільського господарства / В. А. Копілевич, В.І. Максін, В. Г. Каплуненко, М. В. Косінов // Науковий вісник Національного аграрного університету. – 2008. – Вип. 130. – С. 349–354.

55. Чекман, І. С., and А. М. Дорошенко. "Взаємодія наночастинок оксиду заліза з клітиною та компонентами біомембрани." *Український медичний часопис* 1 (2012): 31-37.
56. Khan, Zesmin, and Hrishikesh Upadhyaya. "Impact of nanoparticles on abiotic stress responses in plants: an overview." *Nanomaterials in plants, algae and microorganisms* (2019): 305-322.
57. Терещіленко К.В., Огінко В.М. Нанохімія та нанотехнології: Навч. посібник. – К.: ЦП «Компринт», 2020. – 145 с.
58. Нанотехнологія у ветеринарній медицині / [В. Б. Борисевич, Б. В. Борисевич, В. Г. Каплуненко та ін.]. – К. : ТОВ "Наноматеріали і нанотехнології", 2009. – 232 с.
59. Чекман І. С. Нанофармакологія / І. С. Чекман.– К. : Задруга, 2011.– 424 с.
60. Bréchnignac C. Nanomaterials and Nanochemistry / C. Bréchnignac, P. Houdy, M. Lahmani. – Berlin : Springer, 2007. – 748 p.
61. Aono, Shigeo, et al. "Growth of nanophase particles in free-molecular regime and its dependence on medium-gas pressure." *Surface Review and Letters* 3.01 (1996): 45-47.
62. Lewis, Gilbert Newton, and Merle Randall. *Thermodynamics*. Courier Dover Publications, 2020.
63. Pearson, Ralph G. "Hard and soft acids and bases." *Journal of the American Chemical society* 85.22 (1963): 3533-3539.
64. Jing, Lihong, et al. "Aqueous based semiconductor nanocrystals." *Chemical reviews* 116.18 (2016): 10623-10730.
65. Murray, Christopher B., Cherie R. Kagan, and Mounqi G. Bawendi. "Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies." *Annual review of materials science* 30.1 (2000): 545-610.

66. Rao, Chintamani Nagesa Ramachandra, Achim Müller, and Anthony K. Cheetham, eds. *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications*. John Wiley & Sons, 2006.
67. de Mello Donegá, Celso. "Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals." *Chemical Society Reviews* 40.3 (2011): 1512-1546.
68. Fang, Zheng, et al. "Synthesis of highly stable dihydrolipoic acid capped water-soluble CdTe nanocrystals." *Nanotechnology* 19.23 (2008): 235603.
69. Jeong, Sohee, et al. "Effect of the thiol–thiolate equilibrium on the photophysical properties of aqueous CdSe/ZnS nanocrystal quantum dots." *Journal of the American Chemical Society* 127.29 (2005): 10126-10127.
70. Gaponik, Nikolai, et al. "Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes." *The Journal of Physical Chemistry B* 106.29 (2002): 7177-7185.
71. Khairy, Toka, et al. "Antibacterial activity of green synthesized copper oxide nanoparticles against multidrug-resistant bacteria." *Scientific Reports* 14.1 (2024): 25020.
72. Pariona, Nicolaza, et al. "Shape-dependent antifungal activity of ZnO particles against phytopathogenic fungi." *Applied Nanoscience* 10 (2020): 435-443.
73. Harishchandra, Baraiya Divyeksha, et al. "Copper nanoparticles: a review on synthesis, characterization and applications." *Asian Pacific journal of cancer biology* 5.4 (2020): 201-210.
74. Raj, AS Aiswarya, G. Madhu, and V. Biju. "Nanostructured CuO with antiferromagnetic core and weakly ferromagnetic shell." *Journal of Solid State Chemistry* 278 (2019): 120911.
75. Xu, Leilei, et al. "CO oxidation over the Cu₂O/CuO hollow sphere heterojunction catalysts with enhanced low-temperature activities." *International Journal of Hydrogen Energy* 48.64 (2023): 24845-24859.

76. Kumar, Sandeep, et al. "Nanoscale zerovalent copper (nZVC) catalyzed environmental remediation of organic and inorganic contaminants: A review." *Heliyon* 8.8 (2022).
77. Leitner, Jindřich, et al. "The effect of nanosizing on the oxidation of partially oxidized copper nanoparticles." *Materials* 13.12 (2020): 2878.
78. Baabu, Priyannth Ramasami Sundhar, et al. "Iron oxide nanoparticles: a review on the province of its compounds, properties and biological applications." *Materials* 16.1 (2022): 59.
79. Huber, Dale L. "Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles." *Small* 1.5 (2005): 482-501.
80. Iconaru, Simona Liliana, et al. "Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles as adsorbents for As and Cu removal." *Applied Clay Science* 134 (2016): 128-135.
81. Vystavel, T., Palasantzas, G., Koch, S. & De Hosson, J. T. M. Nanosized iron clusters investigated with in situ transmission electron microscopy. *Applied physics letters* 82, 197–199 (2003).
82. Pereira, M. C., L. C. A. Oliveira, and E. Murad. "Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions—a review." *Clay minerals* 47.3 (2012): 285-302.
83. Flemban, Tahani H. "Synthesis, characterization, and analysis of zinc oxide nanoparticles using varying pulsed laser ablation energies in liquid." *Journal of Experimental Nanoscience* 18.1 (2023): 2175817.
84. Nikoobakht, Babak, et al. "Scalable synthesis and device integration of self-registered one-dimensional zinc oxide nanostructures and related materials." *Chemical Society Reviews* 42.1 (2013): 342-365.].
85. Khan, Anwar Ul Haq, et al. "Changes in the Aggregation Behaviour of Zinc Oxide Nanoparticles Influenced by Perfluorooctanoic Acid, Salts, and Humic Acid in Simulated Waters." *Toxics* 12.8 (2024): 602.
86. Su, Chengpeng, et al. "Copper-based nanomaterials: Opportunities for sustainable agriculture." *Science of The Total Environment* (2024): 171948.

87. Perfilieva, A. I., et al. "Diversity of copper-containing nanoparticles and their influence on plant growth and development." *Plant Physiology and Biochemistry* (2025): 109575.
88. Jorge, Gardea-Torresdey. "Aggregation, Dissolution, and Transformation of Copper Nanoparticles in Natural Waters." (2015).
89. Sebesta, M., et al. "Dissolution and stability of different nanoparticles of ZnO in water." *Student Scientific Conference PriF UK 2017. Proceedings of reviewed contributions*. No. INIS-SK--2017-035. 2017.
90. Кравченко О.О. Особливості дії наноаквацитратів перехідних металів на гідробіонтів різних трофічних рівнів //Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата біологічних наук. – Київ, 2015. – 190 с.
91. Julich, Dorit, and Stefan Gäth. "Sorption behavior of copper nanoparticles in soils compared to copper ions." *Geoderma* 235 (2014): 127-132.
92. Collins, Daniel, et al. "Assessing the impact of copper and zinc oxide nanoparticles on soil: a field study." (2012): e42663.
93. Klaine, Stephen J., et al. "Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects." *Environmental toxicology and chemistry* 27.9 (2008): 1825-1851
94. Li, Jinxiang, et al. "Characterization methods of zerovalent iron for water treatment and remediation." *Water Research* 148 (2019): 70-85.
95. Petosa, Adamo R., et al. "Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: role of physicochemical interactions." *Environmental science & technology* 44.17 (2010): 6532-6549.
96. Lei, Cheng, et al. "Toxicity of iron-based nanoparticles to green algae: Effects of particle size, crystal phase, oxidation state and environmental aging." *Environmental Pollution* 218 (2016): 505-512.

97. Патент України № 82816. C02F 9/00. Спосіб очищення забрудненої води електроерозійною коагуляцією /Д.О. Мельничук, В.А. Копілевич, В. Г. Каплуненко, М. В. Косінов, Д.В. Поляков. - Опубл. Бюл. №9 від. 12.05.2008 р.
98. Tao, Zongxin, et al. "Iron oxide nanoparticles in the soil environment: Adsorption, transformation, and environmental risk." *Journal of Hazardous Materials* 459 (2023): 132107.
99. Demangeat, Edwige, et al. "Investigating the remediation potential of iron oxide nanoparticles in Cu-polluted soil–plant systems: coupled geochemical, geophysical and biological approaches." *Nanoscale Advances* 3.7 (2021): 2017-2029
100. Ghasemi, Ensieh, Akbar Heydari, and Mika Sillanpää. "Superparamagnetic Fe₃O₄@ EDTA nanoparticles as an efficient adsorbent for simultaneous removal of Ag (I), Hg (II), Mn (II), Zn (II), Pb (II) and Cd (II) from water and soil environmental samples." *Microchemical Journal* 131 (2017): 51-56.
101. Hui, Cai, et al. "Interactions of iron-based nanoparticles with soil dissolved organic matter: adsorption, aging, and effects on hexavalent chromium removal." *Journal of hazardous materials* 406 (2021): 124650.
102. Drechsel, Pay, et al. "Water quality in agriculture: Risks and risk mitigation." (2023)
103. Вожегова, Р., and С. Коковіхін. "Зрошуване землеробство—гарант продовольчої безпеки України в умовах змін клімату." *Вісник аграрної науки* 96.11 (2018): 28-34.
104. ДСТУ 2730:2015 Захист довкілля. Якість природної води для зрошення. Агрономічні критерії
105. Ranu Sinha, Poolad Karimi, Lorenzo Rosa, Ragettli Silvan. *The Future of Irrigation in Ukraine*. Washington, D.C. : World Bank Group. 2024. <http://documents.worldbank.org/curated/en/099062524074575405>

106. Breś, W., Kleiber, T., Trelka, T. Quality of water used for drip irrigation and fertigation of horticultural plants. *Folia Horticulturae*. 2010. 22. 10.2478/fhort-2013-0161.
107. Ávalos-Sánchez, E., López-Martínez, A., Molina-Aiz, F. D., Reca, J., Marín-Membrive, P., & Valera-Martínez, D. L. Effect of Different Substrates, and Irrigation with Water with Different Saline Concentrations, on the Development of Tomato Fungal Diseases in an Almería-Type Greenhouse. *Agronomy*. 2022. 12(5), 1050. <https://doi.org/10.3390/agronomy12051050>.
108. Bauder, Troy Allen, et al. Irrigation water quality criteria. Fort Collins: Colorado State University Extension, 2011.
109. СОУ 05.01-37-385:2006. Вода рибогосподарських підприємств. Загальні вимоги та норми. Київ: Міністерство аграрної політики України, 2006, 14 с.
110. Jamei Mehdi, Ali Mumtaz, Karbasi Masoud et al. Monthly sodium adsorption ratio forecasting in rivers using a dual interpretable glass-box complementary intelligent system: Hybridization of ensemble TVF-EMD-VMD, Boruta-SHAP, and eXplainable GPR. *Expert Systems with Applications*. 2024. Vol. 237, part B. 121512. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2023.121512>.
111. Granberry D.M., Harrison K.A., Kelley W. T. Drip Chemigation: Injecting Fertilizer, Acid and Chlorine. *Bulletin University of Georgia Extension*. 2023. 1130. 1-12.
112. Vaghar, Mohammad Saeed, et al. "Foliar application of iron, zinc, and manganese nano-chelates improves physiological indicators and soybean yield under water deficit stress." *Journal of Plant Nutrition* 43.18 (2020): 2740-2756.
113. Shehzad, Muhammad Asif, et al. "Foliar boron spray for improved yield, oil quality and water use efficiency in water stressed sunflower." *Sains Malaysiana* 45.10 (2016): 1497-1507.
114. Ongley, Edwin D. Control of water pollution from agriculture. Vol. 55. Food & Agriculture Org., 1996.; Mateo-Sagasta, J., S. Marjani Zadeh, and H. Turrall.

"More people, more food... worse water?-Water Pollution from Agriculture: a global review." (2018).

115. Singh, Ajay. "A review of wastewater irrigation: Environmental implications." *Resources, Conservation and Recycling* 168 (2021): 105454.

116. Ayers, Robert S., and Dennis W. Westcot. *Water quality for agriculture*. Vol. 29. Rome: Food and agriculture organization of the United Nations, 1985.

117. СОУ 41.00-37-422:2006 Води поверхневі та підземні. Настанови щодо використання у тваринництві та птахівництві. – К.: Мінагрополітики України, 2006. – 26 с.

118. Pusatli, O. Tolga, M. Zeki Camur, and Hasan Yazicigil. "Susceptibility indexing method for irrigation water management planning: applications to K. Menderes river basin, Turkey." *Journal of environmental management* 90.1 (2009): 341-347.

119. KK, TANJI. "Agricultural salinity assessment and management." *American Society of Civil Engineers*. Vol. 54. 1990.

120. Voitenko, Larissa, and Andrii Voitenko. "Integrated assessment of irrigation water quality based on Harrington's desirability function." *International Journal of Agriculture Environment and Food Sciences* 1.1 (2017): 55-58.

121. Кирнасівська, Н. В., and О. Г. Шелестюк. "Агрокліматична оцінка біокліматичного потенціалу Вінницької області в умовах змін клімату." *Екологічні науки* 3 (48) (2023): 71-77.

122. Інтерактивна карта ґрунтів України. Режим доступу: <https://geomap.land.kiev.ua/soil.html>

123. Шевчук, В. М., and Х. В. Бурштинська. "Методика моніторингу рік на урбанізованих територіях." *Геодезія, картографія і аерофотознімання*.—Львів (2011): 73-82.

124. Інститут водних проблем і меліорації НААН. Режим доступу: <https://igim.org.ua/>

125. Вінницький обласний гідрометеоцентр. Режим доступу:
<https://meteo.vn.ua>
126. Укргідрометцентр. Режим доступу:
<https://meteopost.com/weather/climate/>
127. ДСТУ EN ISO 5667-6:2022 Якість води. Відбирання проб. Частина 6. Настанови щодо відбирання проб із річок і струмків (EN ISO 5667-6:2016, IDT; ISO 5667-6:2014, IDT)
128. ДСТУ ISO 5667-4:2003 Якість води. Відбирання проб. Частина 4. Настанови щодо відбирання проб із природних та штучних озер.
129. ДСТУ ISO 5667-11:2005 Якість води. Відбирання проб. Частина 11. Настанови щодо відбирання проб підземних вод.
130. Методика виконання вимірювання масової концентрації свинцю, міді цинку та кадмію у воді методом інверсійної хронопотенціометрії / В.А. Копілевич, І. В. Суровцев, В. М. Галімова, К. Г. Козак // Свідоцтво про атестацію МВВ: МВВ 081/36-0790-11. - К.: ДП "Укрметртестстандарт», 27.12.2011.
131. Методика виконання вимірювання рухомих форм важких металів та токсичних елементів (Pb, Cu, Zn, Cd, Hg, As, Ni, Co) у ґрунтах методом інверсійної хронопотенціометрії /В.А. Копілевич, І. В. Суровцев, В. М. Галімова, К. Г. Козак // Свідоцтво про атестацію МВВ 081/36-0833-12. - К.: ДП "Укрметртестстандарт», 26.12.2012
132. Niedner-Schatteburg, Gereon, and Manfred M. Kappes. "Advancing Inorganic Coordination Chemistry by Spectroscopy of Isolated Molecules: Methods and Applications." *Chemistry–A European Journal* 27.61 (2021): 15028-15043. DOI: 10.1002/chem.202102815].
133. Babick, Frank. "Dynamic light scattering (DLS)." *Characterization of nanoparticles*. Elsevier, 2020. 137-172.

134. Leong, Fong Yew, et al. "Dynamics of a nanodroplet under a transmission electron microscope." *Physics of Fluids* 26.1 (2014).
135. Li, Jian. "Advanced techniques in TEM specimen preparation." *The transmission electron microscope* (2012): 69-84.
136. Russell, J. D., and A. R. Fraser. "Infrared methods." *Clay Mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1994. 11-67.
137. Epp, J. "X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization." *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. Woodhead Publishing, 2016. 81-124.
138. Ібрагімова Е. Е. Екологічна оцінка дії техногенних хімічних забруднень на цитогенетичні показники вищих рослин в умовах Криму : автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. біол. Наук : спец. 03.00.16 "Екологія" / Е. Е. Ібрагімова. – К., 2008. – 20 с.
139. World Health Organization monographs on selected medicinal plants / [edit. Dr Xiaorui Zhang]. — Geneva : WHO, 1999. — Т. 1. – 295 p.
140. Malandrakis, A. A.; Kavroulakis, N.; Chrysikopoulos, C. V. Use of copper, silver and zinc nanoparticles against foliar and soil-borne plant pathogens. *Sci Total Environ* 2019, 670, 292-299. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.210>
141. Wrolstad, Ronald E., et al. *Handbook of food analytical chemistry: pigments, colorants, flavors, texture, and bioactive food components*. 2005.
142. ДСТУ 4957:2008 Продукти перероблення фруктів та овочів. Методи визначення титрованої кислотності
143. ДСТУ 4954:2008 Продукти перероблення фруктів та овочів. Методи визначання цукрів
144. ДСТУ ISO 2173:2007 Продукти з фруктів та овочів. Визначення розчинних сухих речовин рефрактометричним методом (ISO 2173:2003, IDT)

145. Montgomery, D. C. Design and Analysis of Experiments. 10th Edition. John Wiley & Sons. 2019.
146. Патент України № 87055 C02F 1/46. Установка для очищення забрудненої води електроерозійною коагуляцією /Д.О. Мельничук, В.А. Копілевич, В. Г. Каплуненко, М. В. Косінов, Д.В. Поляков, М.Г. Чаусов, В.П. Ярославський. - Оpubл. Бюл. №11 від. 10.06.2009 р.
147. Патент України № 104062. Аналого-цифровий електрохімічних пристрій для вимірювання параметрів розчинів / В.А. Копілевич, І.В. Суровцев, В.М. Галімова, І.А. Мартинов, О.В. Бабак. – Оpubл. Бюл. №24 від 25.12.2013 р.
148. Патент України № 111689. Пристрій для вимірювання параметрів водних розчинів / В.А. Копілевич, І.В. Суровцев, В.М. Галімова – Оpubл. Бюл. №10 від 25.05.2016 р.
149. Н.Б. Данілевська, М.В. Мороз, М.Ю. Новоселецький, Б.П. Рудик. Вплив технологічних режимів на фізичні властивості нанокристалів оксиду цинку, отриманих електролітичним методом. ЖФД, 20 (3), 3601 (2016).
150. Ayenew, Birara Melku, et al. "A review on the production of Nanofertilizers and its application in Agriculture." *Heliyon* (2025). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e41243>.
151. Gökmen, Gökhan Gurur, et al. "Zinc oxide nanomaterials: Safeguarding food quality and sustainability." *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 23.6 (2024): e70051.
152. Nano fertilizers for Precision Agriculture: Enhancing Nutrient Efficiency and Sustainability. In: Farming for the Future: Smart Agriculture Innovations. Editors; Santos D.T., Sahoo B.B., Maitra S. et al. Renu Publishers, New Deli. 2023. P. 257-272.

153. Hossain, Akbar, et al. "Application of nanomaterials to ensure quality and nutritional safety of food." *Journal of nanomaterials* 2021.1 (2021): 9336082. doi.org/10.1155/2021/9336082.
154. Dimkpa, Christian O., and Prem S. Bindraban. "Nanofertilizers: new products for the industry?." *Journal of agricultural and food chemistry* 66.26 (2017): 6462-6473.
155. Dash, Swati, and Anil Shukla. "Nano micronutrient fertilizers." *Encyclopedia of green materials*. Singapore: Springer Nature Singapore, 2024. 1405-1412.
156. Avila-Quezada, Graciela Dolores, et al. "Strategic applications of nanofertilizers for sustainable agriculture: Benefits and bottlenecks." *Nanotechnology Reviews* 11.1 (2022): 2123-2140. DOI: <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0126>.
157. Ibrahim, Omar B. "Complexes of urea with Mn (II), Fe (III), Co (II), and Cu (II) metal ions." *Advances in applied science research* 3.6 (2012): 18.
158. Tavallali, Vahid, et al. "Iron-urea nano-complex improves bioactive compounds in essential oils of *Ocimum basilicum* L." *Scientia Horticulturae* 265 (2020): 109222. DOI: 109222. 10.1016/j.scienta.2020.109222.
159. Kryatov, Sergey V., et al. "A dinuclear iron (iii) complex with a bridging urea anion: implications for the urease mechanismElectronic supplementary information (ESI) available: selected data for 2 kinetic data and rotatable 3-D crystal structure diagram in CHIME format. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b0/b000286k>." *Chemical Communications* 11 (2000): 921-922.
160. Jumaniyazova M., Azizov T. Coordination compounds of copper, cobalt and nickel formates with formamide and carbamide. Chemistry and chemical engineering. 2020.18. DOI: 10.70189/1992-9498.1263.
161. Jafari Eskandari M., Gostariani R., Asadi Asadabad, M. Transmission Electron Microscopy of Nanomaterials. 2020. Intech Open. DOI: 10.5772/intechopen.92212

162. Salavati-Niasari M., Davar F., Mir N. Synthesis and Characterization of Metallic Copper Nanoparticles via Thermal Decomposition. *Polyhedron*. 2008. 27, 3514-3518.
163. Khan M.U., Ullah H., Hone, S., Talib Z., Abbas M., Umar A, Ahmad T., Sohail J., Sohail A., Makgopa K., et al. Metal Nanoparticles: Synthesis Approach, Types and Applications. A Mini Review. *Nano-Horizons*. 2023, 2, 1-21.
164. Поплавко Ю. М. Фізика твердого тіла : підручник. В 2-х томах. Київ. КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2017. Том 1: Структура, квазічастинки, метали, магнетики. 415 с.
165. Cândido M.A., Rost N.C.V., Ferreira V.R., Raniero L. Synthesis of iron oxide nanoparticles stabilized with sodium citrate and TMAOH. *Research, Society and Development*. 2022. Vol. 11, No 16, e139111637698.
166. Béres K.A., Homonnay Z., Kótai L. Hexakis(urea-O)iron Complex Salts as a Versatile Material Family: Overview of Their Properties and Application *ACS Omega*. 2024. Vol. 9, No 10. 11148-11167.
167. Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization: Nagarajan R., Hatton T.A (Eds.) *ACS Symposium Series*. 996. Washington, DC : American Chemical Society. New York : Oxford University Press, 2008. 449 p.
168. Martell, Arthur E., and Robert D. Hancock. *Metal complexes in aqueous solutions*. Springer Science & Business Media, 2013.
169. Bora, Debajeet K. "Fe²⁺/Fe³⁺ Sites Control Dicarboxylic Acid Adsorption on Iron Oxide Nanoparticle Surfaces for Photocatalytic Application Studied by Operando ATR-FTIR Spectroscopy." *Catalysis Letters* 154.5 (2024): 2171-2181.
170. Abidi, Noureddine. *FTIR Microspectroscopy*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2021.
171. Яцик А.В. Водогосподарська екологія: у 4 т., 7 кн. – К.: Генеза, 2024. – Т.3, кн. 5. – 496 с.

172. Романенко, В.Д., Жукинський, В.М., Оксіюк, О.П., Яцик, А.В., Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями, Київ: Символ-Т, 1998, 28 с.
173. Хильчевский, В.К., Курило, С.М., Исследование трансформации химического состава поверхностных вод с использованием модернизированной классификации Алекина, Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія, 2020, 6 с. <https://doi.org/10.17721/2306-5680.2020.1.1>.
174. Хільчевський, В.К., Гончар, О.М., Забокрицька, М.Р., Кравчинський, Р.Л., Сташук, В.А., Чунарьов, О.В. Гідрохімічний режим та якість поверхневих вод басейну Дністра на території України, Київ: Ніка-Центр, 2013, 256 с.
175. Сніжко, С.І., Оцінка та прогнозування якості природних вод: підручник. Київ: Ніка-Центр, 2001, 264 с.
176. Яцик, А.В., Жукинський, В.М., Чернявська, А.П., Єзловська, І.С., Досвід використання «Методики екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями» (пояснення, застереження, приклади), Київ: Оріяни, 2006, 59 с.
177. Екологічна оцінка якості поверхневих вод суші та естуаріїв України: Методика, КНД 211.1.4.010-94, Київ: Основа, 1994, 37 с.
178. Санітарно-вірусологічний контроль водних об'єктів: МВ 10.2.1 – 145-2007. (Методичні вказівки), Затв. наказом МОЗ України від 30.05.2007 р. № 284, Київ: МОЗ України, 2007.
179. Дністер (річка) – Велика Українська Енциклопедія. Режим доступу: [https://vue.gov.ua/%D0%94%D0%BD%D1%96%D1%81%D1%82%D0%B5%D1%80_\(%D1%80%D1%96%D1%87%D0%BA%D0%B0\)](https://vue.gov.ua/%D0%94%D0%BD%D1%96%D1%81%D1%82%D0%B5%D1%80_(%D1%80%D1%96%D1%87%D0%BA%D0%B0)).
180. Gharibi, Hamed, et al. "Development of a dairy cattle drinking water quality index (DCWQI) based on fuzzy inference systems." *Ecological Indicators* 20 (2012): 228-237.
181. ДСТУ 7525:2014 Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості

182. Dudnik, S. V., and M. Yu Yevtushenko. "Vodna toksykologhiia: osnovni teoretychni polozhennia ta yikhnie praktychne zastosuvannia [Water toxicology: basic theoretical positions and their practical application]." *Kyiv, View of the Ukrainian Phytosociological Center (in Ukrainian)* (2013).
183. Pakrashi, Sunandan, et al. "In vivo genotoxicity assessment of titanium dioxide nanoparticles by *Allium cepa* root tip assay at high exposure concentrations." *PloS one* 9.2 (2014): e87789.
184. Gorova, A., and S. Kulina. "Оцінка токсичності ґрунтів червоноградського гірничопромислового району за допомогою ростового тесту." *Вісник Львівського університету. Серія біологічна* 48 (2008).
185. Новицька, Н. В., М. Ю. Пилипчук, and О. В. Ситар. "Врожайність як інтегральний показник ефективності застосування нанометалів у технології вирощування сої." *Scientific Progress & Innovations* 4 (2013): 32-36.
186. Буценко, Л. М., and Т. П. Пирог. "Біотехнологічні методи захисту рослин: підручник." Київ: Ліра-К (2018).
187. Andrusyk, Iu Iu, and O. I. Kytaiev. "Strukturno-funktsionalnyi stan lystkiv malyny zalezhno vid adaptyvnosti do hruntovykh umov [Structural and functional state of raspberry leaves depending on adaptability to soil conditions]." (2007): 255-260.
188. Zhang, Qin, et al. "Copper sulfate-induced stress in Spinach: Metabolic pathway disruption and plant response." *Scientia Horticulturae* 337 (2024): 113575.
189. Wang, Zhibo, et al. "Effects of drought stress on photosynthesis and photosynthetic electron transport chain in young apple tree leaves." *Biology open* 7.11 (2018): bio035279.
190. Regulation (EU) 2021/1323, amending maximum levels for lead in certain foodstuffs.

191. Altweiq, Abdelmnim, and Ahmad Alkhawaldeh. "The determination of some heavy metals in different selected diets." *Eurasian Journal of Analytical Chemistry* 14.4 (2019).
192. EFSA NDA Panel (EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies), 2015. Scientific Opinion on Dietary Reference Values for copper. *EFSA Journal* 2015; 13 (10):4253, 51 pp. DOI:10.2903/j.efsa.2015.4253
193. Наказ МОЗ України № 368 від 13.05.2013. Офіційне джерело режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0774-13>
194. Скорейко, А. М. "Захист яблуні від парші у Західному Лісостепу України." *Захист і карантин рослин* (2017): 151-155.
195. Kareem, Kh A., Z. O. O. Alojany, and A. S. A. Al-Janabi. "Marine algae extracts, and nano fertilizer with zinc and copper effects on growth, and macro-and micronutrients composition of apple trees." (2022): 389-396.
196. Кондратенко Т.Є., Барабаш Л.О., Кондратенко П.В. Стан і перспективи виробництва яблук у сировинних садах України. *Садівництво: міжвідомчий тематичний науковий збірник*. Київ. (2023). 78. С. 144-160

Додаток А

метрологічна характеристика методик вимірювання

«Вимірювальна лабораторія якості води питної, природної, стічної»
Національного університету біоресурсів і природокористування

Із декларації вимірювальних можливостей

Назва об'єкту вимірювань	Позначення та назва методики вимірювань	Показники, що оцінюються	Фізичні величини, що вимірюються	Діапазон вимірювань	Характеристики похибок або невизначеність вимірювань
1	2	3	4	5	6
Вода питна	ГОСТ 3351-74 Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности, мутности	Запах	умовні одиниці	від 1 до 5 балів	$\Delta = \pm 1$ бал
		Смак та присмак		від 1 до 5 балів	$\Delta = \pm 1$ бал
		Забарвленість	градуси	від 2 до 10 град від 10 до 50 град	$\delta = \pm 50 \%$ $\delta = \pm 20 \%$
		Каламутність	концентрація	від 0,2 до 0,7 мг/дм ³	$\delta = \pm 25 \%$
				від 0,7 до 7,0 мг/дм ³	$\delta = \pm 20 \%$
	ДСТУ 4077-2001 Якість води. Визначення рН (ISO 10523:1994, MOD)	Водневий показник	активність іонів водню	від 3 до 10 рН	$\Delta = \pm 0,2$ рН

Назва об'єкту вимірювань	Позначення та назва методики вимірювань	Показники, що оцінюються	Фізичні величини, що вимірюються	Діапазон вимірювань	Характеристики похибок або невизначеність вимірювань
Вода питна	ГОСТ 4011-72 Вода питьевая. Методы определения общего железа	Вміст заліза загального	масова концентрація	від 0,03 до 0,15 мг/дм ³ від 0,15 до 1,0 мг/дм ³	$\delta = \pm 30\%$ $\delta = \pm 25 \%$
	ДСТУ ISO 6059:2003 Якість води. Визначання сумарного вмісту кальцію та магнію. Титриметричний метод із застосуванням етилендіамінтетраоцтової кислоти (ISO 6059:1984, IDT)	Сумарний вміст кальцію і магнію	молярна концентрація	від 0,05 ммоль/дм ³	$\Delta = \pm 0,04$ ммоль/ дм ³
	ГОСТ 4388-72 Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди	Вміст міді	масова концентрація	від 0,005 до 0,05 мг/дм ³ від 0,05 до 0,5 мг/дм ³ від 0,5 до 2,5 мг/дм ³	$\delta = \pm 40 \%$ $\delta = \pm 30 \%$ $\delta = \pm 25 \%$

Назва об'єкту вимірювань	Позначення та назва методики вимірювань	Показники, що оцінюються	Фізичні величини, що вимірюються	Діапазон вимірювань	Характеристики похибок або невизначеність вимірювань
	ГОСТ 4389-72 Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов	Вміст сульфатів		від 4 до 100 мг/дм ³ від 100 до 500 мг/дм ³	$\delta = \pm 15 \%$ $\delta = \pm 10 \%$
	ГОСТ 18164-72 Вода питьевая. Метод определения сухого остатка	Вміст сухого залишку		від 50 до 1000 мг/дм ³	$\delta = \pm 10 \%$
	ДСТУ ISO 9297:2007 Якість води. Визначення хлоридів. Титрування нітратом срібла із застосуванням хромату як індикатора (метод Мора) (ISO 9297:1989, IDT)	Вміст хлоридів		від 5,0 до 350,0 мг/дм ³	$\delta = \pm 15 \%$
	ГОСТ 4192-82 Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ	Вміст аміаку та йонів амонію		від 0,01 до 10 мг/дм ³ від 10 мг/дм ³	$\delta = \pm (30-20) \%$ $\delta = \pm 15 \%$
	МВВ № 081/12-1023-16 Методика вимірювання масової концентрації	Вміст амонію	масова концентрація	від 0,18 до 1800 мг/дм ³	$\delta = \pm 40 \%$

Назва об'єкту вимірювань	Позначення та назва методики вимірювань	Показники, що оцінюються	Фізичні величини, що вимірюються	Діапазон вимірювань	Характеристики похибок або невизначеність вимірювань
	фтору, амонію та нітратів методом хронопотенціометричної іонометрії	Вміст фтору Вміст нітратів		від 0,19 до 1900 мг/дм ³ від 0,62 до 6200 мг/дм ³	$\delta = \pm 40 \%$ $\delta = \pm 40 \%$
	ГОСТ 18826-73. Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов	Вміст нітратів (за NO ₃ ⁻)		Від 0,5 до 10,0 мг/дм ³	$\Delta = \pm 0,1$ мг/дм ³
	ГОСТ 4192-82 Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ	Вміст нітритів (за NO ₂ ⁻)		від 0,003 мг/дм ³	$\delta = \pm 25 \%$
	ДСТУ ISO 6060:2003 Якість води. Визначання хімічної потреби в кисні (ISO 6060:1989, IDT)	Хімічне споживання кисню		від 30 до 700 мг О/дм ³	$\delta = \pm (30-15) \%$
	ДСТУ ISO 9963-1:2007 Якість води. Визначення лужності. Частина 1.	Загальна лужність	молярна концентрація	від 0,1 до 20 ммоль/дм ³	$\delta = \pm 0,02$ ммоль/дм ³

Назва об'єкту вимірювань	Позначення та назва методики вимірювань	Показники, що оцінюються	Фізичні величини, що вимірюються	Діапазон вимірювань	Характеристики похибок або невизначеність вимірювань
	Визначення загальної та часткової лужності				
	ДСТУ ISO 6058:2003 Якість води. Визначення кальцію. Титриметричний метод із застосуванням етилендіамінтетраоцтової кислоти	Вміст кальцію	масова концентрація	від 1 до 500 мг/дм ³	$\delta = \pm (30-20) \%$
	ДСТУ ISO 6059:2003 Якість води. Визначення сумарного вмісту кальцію та магнію. Титриметричний метод із застосуванням етилендіамінтетраоцтової кислоти	Вміст магнію		від 2 до 100 мг/дм ³	$\Delta = \pm 0,04$ ммоль/дм ³ $\delta = \pm 15 \%$

Назва об'єкту вимірювань	Позначення та назва методики вимірювань	Показники, що оцінюються	Фізичні величини,	Діапазон вимірювань	Характеристики похибок або невизначеність
--------------------------------	--	--------------------------------	----------------------	------------------------	---

			що вимірюються		вимірювань
Вода питна	МВВ 081/36-1012-15 Методика виконання вимірювання масової концентрації калію, натрію та кальцію у воді методом хронопотенціометричної іонометрії	Вміст калію Вміст натрію Вміст кальцію	масова концентрація	від 0,39 до 3900 мг/дм ³ від 2,3 до 2300 мг/дм ³ від 0,41 до 4100 мг/дм ³	$\delta = \pm 40 \%$ $\delta = \pm 40 \%$ $\delta = \pm 40 \%$
	МВВ 081/36-0935-14 Методика виконання вимірювання масової концентрації токсичних елементів (Se, Mn, Cr, I, Fe) у воді методом інверсійної хронопотенціометрії	Вміст йоду Вміст селену Вміст марганцю Вміст хрому Вміст заліза		від 0,0025 до 0,25 мг/дм ³ від 0,0056 до 0,556 мг/дм ³ від 0,025 до 2,5 мг/дм ³ від 0,025 до 2,5 мг/дм ³ від 0,025 до 2,5 мг/дм ³	$\delta = \pm 30 \%$ $\delta = \pm 30 \%$ $\delta = \pm 30 \%$ $\delta = \pm 30 \%$ $\delta = \pm 30 \%$
	МВВ 081/36-0790-2011 Методика виконання вимірювання масової	Вміст свинцю Вміст міді		від 0,025 до 250 мкг/дм ³	$\delta = \pm 20 \%$

	концентрації свинцю, міді, цинку та кадмію у воді методом інверсійної хронопотенціометрії	Вміст цинку Вміст кадмію		від 0,025 до 250 мкг/дм ³	$\delta = \pm 20 \%$
				від 0,5 до 500 мкг/дм ³	$\delta = \pm 20 \%$
				від 0,5 до 500 мкг/дм ³	$\delta = \pm 20 \%$

Природні і стічні води	КНД 211.1.4.021-95 Методика визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах	Хімічне споживання кисню	Масова концентрація кисню	від 5 до 10000 мг О ₂ /дм ³	$\Delta = \pm (0,7-800)$ мг О ₂ /дм ³
	КНД 211.1.4.042-95 Методика гравіметричного визначення сухого залишку (розчинних речовин) в природних і стічних водах	Вміст сухого залишку	Масова концентрація	від 5 до 250 мг/дм ³ від 250 до 1000 мг/дм ³	$\Delta = (5-12,5)$ мг/дм ³ $\Delta = (12,5-50)$ мг/дм ³
	КНД 211.1.4.039-95 Методика гравіметричного визначення завислих (суспендованих) речовин в природних і стічних водах	Вміст завислих речовин		від 50 до 500 мг/дм ³	$\delta = \pm 10 \%$

	МВВ 081/36-0935-14 Методика виконання вимірювання масової концентрації токсичних елементів (Se, Mn, Cr, I, Fe) у воді методом інверсійної хронопотенціометрії	Вміст йоду Вміст селену Вміст марганцю Вміст хрому Вміст заліза		від 0,0025 до 0,25 мг/дм ³ від 0,0056 до 0,556 мг/дм ³ від 0,025 до 2,5 мг/дм ³ від 0,025 до 2,5 мг/дм ³ від 0,025 до 2,5 мг/дм ³	$\delta = \pm 30 \%$ $\delta = \pm 30 \%$ $\delta = \pm 30 \%$ $\delta = \pm 30 \%$ $\delta = \pm 30 \%$
--	---	---	--	--	--

Назва об'єкту вимірювань	Позначення та назва методики вимірювань	Показники, що оцінюються	Фізичні величини, що вимірюються	Діапазон вимірювань	Характеристики похибок або невизначеність вимірювань
Природні і стічні води	МВВ 081/36-0790-2011 Методика виконання вимірювання масової концентрації свинцю, міді, цинку та кадмію у воді методом інверсійної хронопотенціометрії	Вміст свинцю Вміст міді Вміст цинку Вміст кадмію		від 0,025 до 250 мкг/дм ³	$\delta = \pm 20 \%$ $\delta = \pm 20 \%$ $\delta = \pm 20 \%$ $\delta = \pm 20 \%$

Назва об'єкту вимірювань	Позначення та назва методики вимірювань	Показники, що оцінюються	Фізичні величини, що вимірюються	Діапазон вимірювань	Характеристики похибок або невизначеність вимірювань
				від 0,025 до 250 мкг/дм ³	
				від 0,5 до 500 мкг/дм ³	
				від 0,5 до 500 мкг/дм ³	
	КНД 211.1.4.034-95 Методика фотометричного визначення загального заліза з ортофенантроліном в поверхневих і стічних водах	Вміст заліза		від 0,1 до 100 мг/дм ³	$\Delta = \pm (0,018-0,14) \text{ мг/дм}^3$
	КНД 211.1.4.037-95 Методика меркуриметричного визначення хлоридів в поверхневих та стічних водах	Вміст хлоридів		від 15 до 100 мг/дм ³	$\delta = \pm 15 \%$

Назва об'єкту вимірювань	Позначення та назва методики вимірювань	Показники, що оцінюються	Фізичні величини, що вимірюються	Діапазон вимірювань	Характеристики похибок або невизначеність вимірювань
	КНД 211.1.4.030-95 Методика фотометричного визначення амонію з реактивом Несслера	Вміст азоту амонійного		від 0,05 до 0,4 мг/дм ³ від 0,4 до 10,0 мг/дм ³	$\delta = \pm 25 \%$ $\delta = \pm 20 \%$
	КНД 211.1.4.023-95 Методика фотометричного визначення нітрит- іонів з реактивом Грісса в поверхневих та очищених стічних водах	Вміст азоту нітритного		від 0,03 до 0,40 мг/дм ³ від 3,0 до 10 мг/дм ³	$\Delta = \pm (0,01-0,10)$ мг/дм ³ ; $\Delta = \pm (0,6-2,0)$ мг/дм ³
	КНД 211.1.4.036-95 Методика фотометричного визначення нітратів з саліциловою кислотою у поверхневих та біологічно очищених водах	Вміст нітратного азоту		від 10 до 100 мг/дм ³	$\delta = \pm 25 \%$