

Comprehensive Analytical Studies on the Efficiency of Foliar Application of Nanofertilizers

V. Chobotar, V. Kopilevich, O. Kravchenko*

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Heroyiv Oborony st., 15, Kyiv, 03041, Ukraine;
*e-mail: olha_kravchenko@nubip.edu.ua

Received: February 25, 2025; Accepted: May 12, 2025

DOI: 10.17721/moca.2025.82-89

The study investigated the effects of foliar-applied nano fertilizers containing nanoparticles (NPs) of Cu, Zn, and Fe, in both non-complexed form and as urea-aqua nanometal complexes (UAM), on physiological and biochemical parameters of Champion apple trees planted in 2016. Metal sulfates served as controls. Foliar applications were performed four times during the growing season, with leaves sampled in mid-July, shortly after full development. Photosynthetic activity, fruit quality, and heavy metal content were assessed. Metal concentrations in nanomaterials were quantified by iodometric and complexometric methods. Chlorophylls a, b, and carotenoids were measured colorimetrically, soluble solids content (SSC) refractometrically, and sugars and titratable acids titrimetrically. The sugar-acid index (SAI) was calculated accordingly. Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} in apples were determined by inversion chronopotentiometry. UAM applications (200 and 400 ml/ha) enhanced chlorophyll a and b concentrations, increased SSC by 1.45–3.57%, and improved fruit quality (SAI increased by 1.48–7.85 units). Conversely, treatments with Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Fe^{2+} sulfates negatively affected photosynthetic pigments and apple quality. Importantly, UAM treatments reduced Cd^{2+} and Pb^{2+} accumulation in apples, whereas sulfate treatments increased these toxic elements to or above maximum permissible concentrations (MPC). Thus, foliar application of Cu, Zn, and Fe UAM (200 and 400 ml/ha) optimizes mineral nutrition, enhances photosynthesis, improves apple quality, and reduces contamination by toxic heavy metals compared to sulfate fertilizers.

Keywords: nanoparticles, complex formation, photosynthetic activity, fruit quality parameters, heavy metals, transition metals

Комплексні аналітичні дослідження ефективності фоліарного внесення нанодобрих

В. Чоботар, В. Копілевич, О. Кравченко*

Національний університет біоресурсів і природокористування України, вул. Героїв Оборони, 15, Київ, 03042, Україна; *e-mail: olha_kravchenko@nubip.edu.ua

Надійшла: 25 лютого 2025 р.; Прийнята: 12 травня 2025 р

DOI: 10.17721/moca.2025.82-89

Досліджено ефективність фоліарного внесення нанодобрих на основі наночастинок (НЧ) Cu, Zn, Fe у нестабілізованій формі та у вигляді комплексів карбамідаквананометалів (КАМ) на фізіолого-біохімічні показники яблуні сорту Чемпіон (2016 року садіння). Порівнювали вплив досліджуваних сполук з розчинами сульфатів відповідних металів, які застосовували чотириразово впродовж сезону. Вибір зразків листків проводили через 10–14 днів після внесення наночастинок у середині липня, коли листки були повністю сформовані, але ще не старіли. Вивчали вплив обробок на фотосинтетичну активність, якість плодів і вміст важких металів. Вміст металів у наноматеріалах визначали йодометричним та комплексонометричним методами. Вміст хлорофілів a, b і каротиноїдів вимірювали колориметрично, сухих розчинних речовин (СРР) – рефрактометрично, цукрів та титрованих кислот – титриметрично. Цукрово-кислотний індекс (ЦКІ) розраховували за відповідними співвідношеннями, а вміст Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} в яблуках визначали методом інверсійної хронопотенціометрії. Застосування КАМ (200 та 400 мл/га) сприяло підвищенню рівня хлорофілів a та b, збільшенню СРР (на 1,45–3,57 %), покращенню органолептичних показників яблук і зростанню ЦКІ на 1,48–7,85 одиниць. Навпаки, внесення сульфатів Cu^{2+} , Zn^{2+} і Fe^{2+} знижувало вміст фотосинтетичних пігментів і погіршувало якість плодів. Внесення КАМ зменшувало накопичення токсичних Cd^{2+} та Pb^{2+} у яблуках, тоді як застосування сульфатів сприяло перевищенню гранично допустимих концентрацій. Таким чином, фоліарні внесення КАМ Cu, Zn, Fe забезпечують покращення живлення, фотосинтезу, якості плодів та безпечність продукції.

Ключові слова: наночастинок, комплексоутворення, фотосинтетична активність, показники якості плодів, важкі метали, перехідні метали

Вступ

Одним із пріоритетних завдань нанотехнологій є синтез сполук, які характеризуються високим рівнем біодоступності, екологічної безпечності та доступної вартості для практичного використання як функціональних нанобіоматеріалів.

Останні дослідження свідчать про ефективність застосування синтетичних наночастинок (НЧ) у агропромисловості як нанопестицидів для профілактики захворювань та контролю шкідників рослин [1]. Наноматеріали з органічним компонентом можуть слугувати носіями поживних елементів (наприклад, заліза, магнію) для швидкої корекції дефіциту біогенних речовин у рослинах [2].

У рослинних тканинах поглинання нанорозмірних форм металів відбувається переважно через пори, тріщини, кутикули або шляхом адсорбції епідермальними клітинами [3]. Крім того, НЧ здатні проникати крізь кореневі тканини, зони бічного росту кореневої системи, а також крізь пошкоджені ділянки коренів [4].

Показано, що ефективність засвоєння та транспортування НЧ залежить від багатьох чинників, основні з яких – морфологічні особливості, фізико-хімічні параметри наноматеріалів, а також абіотичні умови. Для підвищення доступності та оптимізації проникнення НЧ застосовують методи модифікації їхньої поверхні, зокрема покриття специфічними агентами або використання технологій інкапсуляції. Вказані підходи дозволяють змінювати адгезійні властивості сполук, регулювати їхню ліпофільність або гідрофільність, що сприяє покращенню проникнення через листову поверхню [5].

Наночастинки металів, таких як мідь, цинк і залізо, на відміну від їхніх солей, потенційно менш токсичні (наночастинки міді в 7 разів, цинку в 30 разів, а заліза в 40 разів менш токсичні, ніж відповідні сульфати) [6]. Вони споживаються поступово, а їхні іонні форми швидко включаються в біохімічні реакції [7].

Одним із перспективних методів синтезу функціональних нанобіоматеріалів є водний синтез колоїдних наночастинок, завдяки можливості використання більш екологічно чистих матеріалів, потенційно кращій придатності до промислового застосування та економічній ефективності. Найпоширеніші два основних способи одержання нанорозмірних частинок металів: хімічний та фізичний [8]. За можливостями промислового виробництва наноматеріалів в Україні нині переважають фізичні нанотехнології, які базуються на електронно-імпульсних та плазменних технологіях електроерозії металів [9]. Хімізм водного синтезу металів має перспективи завдяки значно більшому вибору функціональних можливостей для агентів, що покривають поверхню частинок. Наприклад, колоїдні наночастинки металів у воді є сумісними з різними органічними молекулами, такими як амінокислоти, нуклеотиди,

нуклеїнові кислоти та білки, що робить їх перспективними для використання в сільському господарстві як добрив, пестицидів, біологічно активних сполук для фоліарного нанесення, обробки насіння чи кореневого внесення.

Дослідження показали, що позакореневе підживлення рослин НЧ ZnO сприяло зниженню їхньої токсичності, забезпечуючи більш контрольоване та безпечне засвоєння мікроелементів [10]. В роботі [11], фоліарна обробка сферичними частками ZnO розміром 2-64 нм ефективно знижувала поглинання Cd і Pb проростками Левкени сизої (*Leucaena leucocephala*) внаслідок посилення ферментної антиоксидантної активності. Дослідження авторів роботи [12] продемонструвало, що НЧ ZnO (розмір 20–30 нм) при позакореновому внесенні сприяли підвищенню стійкості пшениці (*Triticum aestivum* L.) до токсичної дії важких металів за рахунок зниження поглинання Cd (на 30–77%) і одночасному накопиченню Zn в зернах.

Проте варто зазначити, що НЧ можуть забруднювати навколишнє середовище [13]. Висока реактивність наночастинок зумовлює їхню потенційну токсичність, що може спричиняти забруднення агроєкосистем [14]. Позакореневе внесення НЧ стимулює поглинання та накопичення токсичних речовин у рослинах, що, у свою чергу, може мати негативні наслідки на наступних поколіннях [15]. Тому подальші дослідження мають бути спрямовані на вивчення особливостей застосування нанодобрив та нанопестицидів, оцінку можливих ризиків та розробку ефективних стратегій мінімізації їхнього негативного впливу, що є ключовими передумовами для екологічно безпечного використання у сільському господарстві.

Серед метою даного дослідження було комплексне аналітичне оцінювання і підбір методів дослідження нанодобрив при фоліарному внесенні, зокрема їхнього впливу на показники розвитку рослин, хімічний склад та якість продукції, а також на параметри екологічної безпечності вирощених плодів.

Матеріали і методи дослідження

Для позакореневої обробки використовували зразки колоїдних водних розчинів наночастинок Cu, Zn, Fe, одержані за допомогою ерозійно-вибухової нанотехнології. Ця технологія базується на фізичному явищі самоконцентрації енергії в локальних мікрооб'ємах провідника, який поміщений в пружне діелектричне кавітуюче середовище і знаходиться в електричному ланцюзі з розрядними проміжками [9] (зразки для досліджень надано Каплуненко В.Г., ТОВ «Наноматеріали і нанотехнології»).

Об'єктом дослідження слугували золі 0.01 М наночастинок Cu/Cu₂O, Zn/ZnO, а також Fe/FeO/Fe₃O₄, не стабілізовані та стабілізовані в 0.1 М

водному розчині карбаміду, що дає можливість назвати їх карбамідаквананометал (KAM) з структурою $[\text{Met}(\text{ur})_n(\text{H}_2\text{O})_m]$. Встановлено, що НЧ металів аморфні, середній розмір частинок в суспензії коливається в межах 5–25 нм для Zn, 10–60 нм для Cu і Fe. Форма частинок для металів близька до сферичної.

Агрохімічні дослідження проводились у 2022–2024 роках у Могилів-Подільському районі Вінницької області на базі фермерського господарства «Трипілья» на сорті яблунь Чемпіон, щеплених на підщепі ММ 106. Ґрунт темно-сірий, опідзолений, легкосуглинковий на карбонатному лесі, утримуваний під торф'яним паром. Ділянки не зрошують. Щорічно повторність варіантів була трикратною.

Розприскування препаратів по листу проводили 4 рази за сезон протягом вегетаційного періоду. Перша обробка у стадію зеленого бутону; 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 рекомендованого дозування металів [16]. Дозування наночастинок металів у варіантах 3–6 (схема досліду) зменшували у 7–20 разів із урахуванням їх можливої меншої біологічної активності [7], зокрема у формі KAM.

Схема досліду:

Варіанти досліду

№1. Контроль (фон) – обробка рослин дистильованою водою, 5 л H_2O / 10 дерев (100 m^2).

№2. 5 л H_2O + 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 m^2).

№3. 5 л H_2O + 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 m^2).

№4. 5 л H_2O + 2 мл розчинів KAM Cu, Zn, Fe із розрахунку на вміст: Cu – 0,013 г, Zn – 0,013 г, Fe – 0,011 г на 10 дерев (100 m^2).

№5. 5 л H_2O + 4 мл розчинів KAM Cu, Zn, Fe із розрахунку на вміст: Cu – 0,025 г, Zn – 0,026 г, Fe – 0,022 г на 10 дерев (100 m^2).

№6. 5 л H_2O + 6 мл розчинів KAM Cu, Zn, Fe із розрахунку на вміст: Cu – 0,038 г, Zn – 0,039 г, Fe – 0,033 г на 10 дерев (100 m^2).

Обліки та спостереження виконували згідно із загальноприйнятими методиками [16]. Відбір зразків листя здійснювали через 10–14 днів після обробки наночастинами в середині липня, коли листки вже сформувалися, але ще не почали старіти. Кількісні експериментальні вимірювання виконували за схемою (рис. S1).

Пробопідготовка. Для вимірювання вмісту Cu, Zn, Fe у наноматеріалах зразки у формі аквазолей розчиняли, додаючи 2 мл HNO_3 (65%), взяті у об'ємному співвідношенні 100:2, нагрівали

до 80–100°C (до прозорого розчину), з наступним упарюванням розчину до стану вологого залишку. Далі розчиняли дистильованою водою аліквотою 50 мл.

Для вимірювання вмісту хлорофілів і каротиноїдів у рослинному матеріалі пігменти екстрагували, розтираючи сировину (листя) з етиловим спиртом в умовах максимального затінення, після чого центрифугували при 5000 об/хв. протягом 10 хвилин. Усі процедури екстракції проводили в умовах слабкого світла, щоб уникнути деградації пігментів [17]. Всі вимірювання проводили на спектрофотометрі Optizen Pop (Республіка Корея). Оптичну густину екстракту визначали за довжини хвиль 665 та 649 нм, які відповідають максимумам поглинання хлорофілів *a* і *b* та каротиноїдів (Car) в екстрагенті, використовуючи екстрагент як розчин для порівняння. Результати були перераховані та виражені в мг/г сухої маси. Вимірювали також суму хлорофілів *a* та *b* (Chl *a+b*), співвідношення вмісту хлорофілу *a* до хлорофілу *b* (Chl *a/b*), співвідношення суми хлорофілів *a+b* до каротиноїдів (Sum Chl/ Car).

Для вимірювання вмісту сухих розчинних речовин (CPP) в плодах із них вичавлювали сік, фільтрували та аналізували рефрактометром ATCRZ 113 [19].

Для вимірювання кислотності плодів готували розчини зразків: гомогенізували плоди яблук у пюре і відважували 25 г на лабораторних вагах та додавали 50 мл гарячої води; ретельно перемішували до отримання однорідної суспензії; нагрівали колбу з вмістом на водяній бані протягом 5 хв за температури 80°C; вміст колби розбавляли і кількісно переносили в мірну колбу місткістю 250 мл, доводили водою до мітки, ретельно перемішували і фільтрували. У колбу для титрування вносили піпеткою підготовлену пробу для аналізу об'ємом 50,0 мл. Додавали у склянку кілька крапель розчину фенолфталеїну, а далі виконували титрування з бюретки розчином 0,1 М гідроксиду натрію до появи голубого забарвлення, яке не зникає протягом 30 с; фіксували кількість лугу, яка витрачена на титрування та розраховували титровану кислотність T , за формулою:

$$T = \frac{250}{m} \cdot V_1 \cdot c \cdot \frac{1}{V}$$

де m – маса наважки фруктового пюре, г; V_1 – об'єм гідроксиду натрію, який витрачено на титрування, мл; V – об'єм проби для аналізу, мл; c – точна концентрація гідроксиду натрію.

Для визначення кислотності у % (в перерахунку на яблучну кислоту), отриманий результат множили на 0,067 (коефіцієнт для яблучної кислоти).

Для визначення вмісту цукрів 50 г подрібнених яблук заливали гарячою водою (80°C, 100 мл),

запишали на 10 хв для екстракції цукрів, охолоджували, фільтрували крізь фільтрувальний папір і доводили об'єм до 250 мл дистильованою водою. Готували розчин Фелінга А: 34.639 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчиняли у 500 мл дистильованої води. Для приготування розчину Фелінга В 173 г сегнетової солі і 173 г NaOH розчиняли у 500 мл води. У конічну колбу додавали 10 мл розчину Фелінга А та 10 мл розчину Фелінга В, 40 мл дистильованої води та кип'ятили 2 хв на водяній бані. Далі титрували розчин Фелінга екстрактом яблук до знебарвлення та випадіння червоного осаду. Масову частку цукрів (С, %) розраховували за формулою:

$$C = \frac{V \cdot K}{m} \cdot 100\%$$

де V – об'єм титрованого соку (мл); K – коефіцієнт перерахунку для конкретного розчину Фелінга, m – маса проби (г).

Цукрово-кислотний коефіцієнт розраховували згідно [20, 21] шляхом ділення вмісту цукрів на вміст титрованих кислот.

Вміст металів у плодах визначали методом інверсійної хронопотенціометрії за стандартизованими методиками [23]. Для цього плоди подрібнювали, відбирали наважку 2 г та попередньо підсушували за температури 60–80°C для запобігання прилипання та підгоряння під час мінералізації. Далі проби переносили в термостійкі чашки та мінералізували в муфельній печі. Початкова температура становила 250°C та поступово зростала через кожні 30 хв на 50°C до досягнення кінцевої температури мінералізації 450°C. Тривалість мінералізації складала в середньому 5 годин до набуття пробами сірого кольору. Для повної мінералізації органічних сполук мінералізатор розчиняли у 2 мл концентрованої HNO_3 ($\rho = 1.84$ г/мл) і випаровували на водяній бані досуха (якщо осад темний, то таку обробку повторювали). До залишку додавали 0.5 мл 30% H_2O_2 та 1 мл концентрованої HNO_3 і випаровували на водяній бані до вологих солей. Для видалення парів кислоти додавали до залишку 10 мл бідистильованої води і випаровували на водяній бані до вологих солей та охолоджували. Після охолодження сухий залишок розчиняли у 15–20 мл 2 М HCl і кількісно переносили у мірну колбу місткістю 25 мл. Розчин доводили до мітки 2 М HCl.

Для визначення масової концентрації свинцю та міді 10 мл мінералізатора переносили у сухий електролізер і визначали масову концентрацію металу за допомогою аналізатора M-XA1000-5. Для визначення масової концентрації цинку та кадмію до 5 мл мінералізатора додавали 5 мл 4 М розчину амоній гідроксиду.

Масову концентрацію цинку, кадмію, свинцю та міді розраховували за рівнянням [22, 23]:

$$C = k \cdot m \cdot \frac{\tau_n - \tau_\phi}{\tau_d - \tau_n},$$

де C – концентрація елементу, г/л; k – коефіцієнт нормування, 1/л; m – маса добавки, г; τ_n – час інверсії проби; τ_ϕ – час інверсії фонового розчину; τ_d – час інверсії проби із добавкою.

Коефіцієнт нормування [22, 23] визначався за рівнянням:

$$k = \frac{V_m}{V_0 \cdot V_n}$$

де V_m – загальний об'єм мінерала лізату, л; V_0 – об'єм мінералізатора, взятий для аналізу елемента, л; V_n – об'єм проби водного об'єкту, л.

Статистичну обробку результатів досліджень проведено методом дисперсійного аналізу ANOVA [24]. Для розрахунків використовували пакети програм Statistica, Microsoft Excel-365.

Результати та їх обговорення

Дані джерел літератури свідчать, що застосування наночастинок у водному розчині буде мати ряд переваг, зокрема, вода в гідратних оболонках їх золів може заміщуватися молекулами різних органічних сполук, в т.ч. карбоновими кислотами, амінокислотами, білками органічного походження тощо. Тому нами було синтезовано наночастинок, що синтезовані методом електроімпульсної абляції [9], в надлишку калієміду. Отримані таким способом матеріали мають можливість проникати крізь мембрани клітин і «розкриватися», що забезпечує ефективну біодоставку всередині рослинних об'єктів.

З метою оцінки впливу наночастинок на фізіологіко-біохімічні показники рослин нами було проаналізовано вміст хлорофілів і каротиноїдів у листі яблуні після листової обробки. Статистичну достовірність отриманих даних оцінювали за допомогою дисперсійного аналізу (ANOVA) та розраховували критерій значущості (рівень p-value). Результати проведених досліджень наведено в Таблиці S1.

Хлорофіл а – основний пігмент фотосинтетичних систем рослин, відповідальний за перетворення світлової енергії. Відомо [25], що листя більшості вищих рослин містить приблизно вдвічі більше хлорофілу а порівняно з хлорофілом b, що підтверджується результатами наших досліджень. Вищий вміст хлорофілу b у листі рослин корелює з їхнім адаптивним потенціалом і забезпечує стабільність пігментної системи.

Аналіз даних, наведених у Таблиці S1, свідчить про щорічні коливання вмісту хлорофілу а, що, ймовірно, зумовлено впливом абіотичних факторів. Водночас спостерігалася тенденція 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. В той же час збільшення концентрації КАМ не призводило до підвищення вказаного показника, що обумовлює недоцільність збільшення дози. Відмічали також зниження вмісту Chl *a* у варіантах з обробкою сульфатами (варіант 2), що узгоджується із даними літератури щодо їх токсичності для листків [26]. Обробка нестабілізованими наночастинами не мала впливу на фотосинтетичний апарат рослин, що свідчило про їхню меншу ефективність порівняно зі стабілізованими аналогами.

Зміна співвідношення Chl *a*/Chl *b* є показником ефективності функціонування фотосинтетичного апарату [28]. Стабільні значення цього показника (~3.6–3.8) спостерігалися у варіанті 6 (КАМ, 600 мл/га), що свідчить про оптимальний баланс фотосинтетичних процесів. У 2023 році у варіанті 5 (КАМ, 400 мл/га) спостерігалось знижене значення співвідношення (2.83), що може бути зумовлено впливом стресових факторів, зокрема посухи та високої врожайності.

Водночас застосування нестабілізованих наночастинок (варіант 3) не спричинило суттєвих змін у співвідношенні Chl *a*/Chl *b*, що може свідчити про обмежену доступність металів для рослин, а також підкреслює необхідність їх стабілізації для підвищення ефективності засвоєння.

Зниження співвідношення Sum Chl *a*+*b*/Car свідчить про розвиток фотостресу, недостатню фотосинтетичну активність або деградацію хлорофілу [28]. Такий ефект спостерігався у контрольному варіанті та за обробки сульфатами. Натомість підвищення цього показника у варіантах 4 та 5 (КАМ, 200 і 400 мл/га) вказує на оптимальний баланс між захистом хлорофілів і фотосинтетичною активністю. Обробки нестабілізованими нано-

частинками незначно вплинули на даний показник.

Наступним етапом наших досліджень було визначення впливу позакоренових обробок і на якість отриманого урожаю яблук. Показники урожайності та товарності, а також вплив препаратів на ураженість основними збудниками хвороб яблуні було раніше нами висвітлено у [29]. Отже, у Таблиці S2 представлено результати досліджень основних якісних показників плодів яблуні.

Отримані результати вказують на домінування низькомолекулярних сполук (СРР, зокрема цукрів) у захисній реакції плодів яблуні на стресові чинники, такі як висока температура, посуха тощо. Встановлено, що вміст СРР, цукрів та ЦКІ має значну залежність від виду обробки ($p < 0.05$). Водночас титровані кислоти демонстрували статистично значуще зростання у варіантах з обробкою сульфатами та нестабілізованими наночастинами перехідних металів ($p < 0.01$).

Варіант 4 (КАМ 200 мл/га) виявився найефективнішим 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. Водночас обробка сульфатами Cu, Zn, Fe призводила до зниження вмісту сухих розчинних речовин, цукрів і погіршення смакових якостей.

Таким чином, можемо зробити висновок, що застосування КАМ у дозі 200 мл/га є найбільш економічно та екологічно оптимальним рішенням для покращення якості плодів.

Необхідність контролю вмісту важких металів випливає з огляду на їх необхідність для організму або їх токсичність, оскільки рослини можуть поглинати та накопичувати токсичні елементи, зокрема Pb^{2+} і Cd^{2+} , із ґрунту внаслідок інтенсифікації роботи кореневої системи. Одержані результати відображено на Рис. 1.



Рис. 1. Вміст Pb^{2+} і Cd^{2+} у плодах яблуні Чемпіон за позакореневої обробки.

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. Токсичний вплив свинцю (Pb) зумовлений його здатністю накопичуватися та конкурувати із зазначеними елементами, а також складністю його виведення, що ускладнює нейтралізацію дії [28]. З Рисунку 2 видно, що у 2023 та 2024 році варіанти із обробкою сульфатами та контроль значно перевищали показники ГДК за вмістом Pb^{2+} . Інші варіанти не перевищували або були близькі до рівня ГДК. Максимальний вміст Pb^{2+} в контролі спостерігався у 2024 році (2.8 мг/кг), що перевищує допустимі концентрації у ~9,4 раза. Ймовірна причина – накопичення свинцю в ґрунті, з наступним переходом його у плоди без застосування ефективних засобів зв'язування або зниження його біодоступності.

Вміст кадмію (Cd) є об'єктом особливої уваги ВООЗ, оскільки цей переходний метал класифікується як канцерогенний для людини. Його концентрація у плодах регламентується нормативами Європейського Союзу, яка не повинна перевищувати 0,05 мг/кг [31, 32]. У наших дослідках (Рис. 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 мг/га) сприяв зниженню акумуляції Cd^{2+} у плодах. Натомість у контрольному варіанті та за обробки сульфатами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} спостерігалось

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 [33]. В Україні вміст міді в плодах регламентується згідно [34] та не має перевищувати 5 мг/кг. Концентрації металу у зразках не перевищували ГДК за весь період досліджень, проте були близькі до порогових концентрацій у 2023 році за обробки і сульфатами. Зниження вмісту 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 мг/га).

Цинк (Zn) – життєво важливий мікроелемент, який відіграє важливу роль у багатьох процесах в організмі людини та у міжнародних рекомендаціях (ВООЗ) не вважається високотоксичним металом (допустиме споживання до 40 мг/добу). В Україні вміст у плодах регламентується згідно [34]. З Рис.2 видно, що обробка сульфатами Zn^{2+} призвела до максимального накопичення металу у плодах, на рівні близькому до ГДК. Використання не стабілізованих НЧ у воді та КАМ у всіх варіантах значно зменшило рівень металу в плодах. Зокрема, варіант 6 був найбільш ефективним для зниження вмісту Zn^{2+} у яблуках.

Висновки. Проведено дослідження ефективності нанодобрих для позакореневого живлення яблуні за показниками розвитку рослини та якості плодів з використанням доступних аналітичних методів і методик вимірювання концентрацій металів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} методом вільно-іонної хронопотенціометрії, вмісту хлорофілу $a+b$, сухих розчинних речовин, цукрів і титрованих кислот за стандартизованими методиками. Підтверджено пріоритетну перспективність використання наноматеріалів у формі комплексів карбамідакванометалів Cu, Zn, Fe у порівнянні з сульфатами і гідратованими наноформами Cu, Zn, Fe без стабілізації карбамідом, що виявляється у покращенні розвитку і продуктивності рослин та зменшенні накопичення токсичних елементів Pb^{2+} і Cd^{2+} в плодах.



Рис. 2. Вміст Cu^{2+} і Zn^{2+} у плодах яблуні Чемпіон за позакореневої обробки.

Література

- Mishra, S.; Singh, B.R.; Naqvi, A.H.; Singh, H.B. Potential of biosynthesized silver nanoparticles using *Stenotrophomonas* sp. BHU-S7 (MTCC 5978) for management of soil-borne and foliar phytopathogens. *Sci. Rep.* 2017, 7, 45154. <https://doi.org/10.1038/srep45154>
- Karny, A.; Zinger, A.; Kajal, A.; Shainsky-Roitman, J.; Schroeder, A. Therapeutic nanoparticles penetrate leaves and deliver nutrients to agricultural crops. *Sci. Rep.* 2018, 8, 7529. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25197-4>
- Zahedi, S.M.; Kamal, M.; Teixeira da Silva, J. A. The use of nanotechnology to increase quality and yield of fruit crops. *J. Sci. Food Agric.* 2020, 100 (1), 25–31. <https://doi.org/10.1002/jsf.10004>
- Milewska-Hendel, A.; Witek, W.; Rypień, A.; Zubko, M.; Baranski, R.; Stróż, D.; Kurczyńska, E.U. The development of a hairless phenotype in barley roots treated with gold nanoparticles is accompanied by changes in the symplasmic communication. *Sci. Rep.* 2019, 9, 4724. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41164-7>
- Avellan, A.; Yun, J.; Zhang, Y.; Spielman, Sun, E.; Unrine, J. M.; Thieme, J.; Li, J.; Lombi, E.; Bland, G.; Lowry, G.V. Nanoparticle Size and Coating Control Foliar Uptake Pathways, Translocation, and Leaf-to-Rhizosphere Transport in Wheat. *ACS Nano* 2019, 13 (5), 5291–5305. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09781>
- Zhao, L.; Lu, L.; Wang, A.; Zhang, H.; Huang, M.; Wu, H.; Xing, B.; Wang, Z.; Ji, R. Nano-Biotechnology in Agriculture: Use of Nanomaterials to Promote Plant Growth and Stress Tolerance. *J. Agric. Food Chem.* 2020, 68 (7), 1935–1947. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b06615>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.210>
- Jing, L.; Kershaw, S.V.; Li, Y.; Huang, X.; Li, Y.; Rogach, A.L.; Gao, M. Aqueous based semiconductor nanocrystals. *Chem. Rev.* 2016, 116, 18. 10623–10730. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00041>
- Kosinov, M.V.; Kaplunenko, V.H. Process for the preparation of nanometal aquachelates blast erosion nanotechnology for the preparation of nanometal aquachelates. Patent 29856, Ukraine, MPK2006. C07F 19/00, C12N 1/20. 25.01.2008, Bju1 2.
- Faizan, M.; Faraz, A.; Mir, A.R.; Hayat, S. Role of Zinc Oxide Nanoparticles in Countering Negative Effects Generated by Cadmium in *Lycopersicon esculentum*. *J. Plant Growth Regul.* 2021, 40, 101–115. <https://doi.org/10.1007/s00344-019-10059-2>
- Venkatachalam, P.; Jayaraj, M.; Manikandan, R.; Geetha, N.; Rene, E. R.; Sharma, N. C.; Sahi, S.V. Zinc oxide nanoparticles (ZnONPs) alleviate heavy metal-induced toxicity in *Leucaena leucocephala* seedlings: A physiochemical analysis. *Plant Physiol. Biochem.* 2017, 110, 59–69. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.08.022>
- Hussain, A.; Ali, S.; Rizwan, M.; Zia ur Rehman, M.; Javed, M. R.; Imran, M.; Chatha, S.A.S.; Nazir, R. Zinc oxide nanoparticles alter the wheat physiological response and reduce the cadmium uptake by plants. *Environ. Pollut.* 2018, 242, Part B, 1518–1526. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.036>
- Li, C.C.; Dang, F.; Li, M.; Zhu, M.; Zhong, H.; Hintelmann, H.; Zhou, D. M. Effects of exposure pathways on the accumulation and phytotoxicity of silver nanoparticles in soybean and rice. *Nanotoxicology* 2017, 11 (5), 699–709. <https://doi.org/10.1080/17435390.2017.1344740>
- Ma, Y.; Yao, Y.; Yang, J.; He, X.; Ding, Y.; Zhang, P.; Zhang, J.; Wang, G.; Xie, C.; Luo, W.; Zhang, J.; Zheng, L.; Chai, Z.; Zhao, Y.; Zhang, Z. Trophic Transfer and Transformation of CeO₂ Nanoparticles along a Terrestrial Food Chain: Influence of Exposure Routes. *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52 (14), 7921–7927. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00596>
- Raliya, R.; Nair, R.; Chavalmane, S.; Wang, W.-N.; Biswas, P. Mechanistic evaluation of translocation and physiological impact of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles on the tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plant. *Metallomics* 2015, (12), 1–39. <https://doi.org/10.1039/c5mt00168d>
- Kondratenko, T.Ye. Sorty yabluni dlia vyshchynnykh i amatorskykh sadiv Ukrainy. Kyiv, Minuscript – ASV, 2010, 131–139. (In Ukrainian)
- Alemasova, A.S.; Zaitsev, V.M.; Yenalieva, N.D.; Shchepina, N.D.; Hozhdzinskyi, S.M. *Analitichna khimiia: pidruchnyk dlia vyshchykh navchalnykh zakladiv*. Ed. by V.M. Zaitsev. Donetsk, Nodnik, 2010, 417 p. (In Ukrainian)
- Wrolstad, R.E.; Acree, T.E.; Decker, E.A.; Penner, M.H.; Reid, D.S.; Schwartz, S.J.; Shoemaker, C.F.; Smith, D.M.; Sporns, P. Handbook of food analytical chemistry: pigments, colorants, flavors, texture, and bioactive food components. A John Wiley & Sons, Inc., Publication, Hoboken, New Jersey, 2004, 624 p.
- DSTU 9921:2007 Produkty z fruktiv ta ovochiv. Vyznachennia vyshchynnykh sukhykh rehovyn refraktometrychnymy metodamy (ISO 2173:2003, IDT). Chynnyi vid 2009-07-01. Kyiv, Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2010, IV, 7 p. (In Ukrainian)
- DSTU 4957:2008 Produkty pereroblennia fruktiv ta ovochiv. Metody vyznachennia tytrovanoï kyslotnosti. Chynnyi vid 2009-07-01. Kyiv, Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2009, III, 10 p. (In Ukrainian)
- DSTU 4954:2008. Produkty pereroblennia fruktiv ta ovochiv. Metody vyznachennia tsukriv. Chynnyi vid 2009-01-01. Kyiv, Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2009, III, 17 p. (In Ukrainian)
- Karnauhov, O.I.; Polumbryk, O.M.; Beznis, A.T.; Surovcev, I.V. Inversiiino-khronopotentsiometrychne vyznachennia vazhkykh metaliv v ob'ektlakh

navkolyshnoho seredovyscha. Nauk.-metodych. rozrobka. Kyiv, UHUP, 1997, 88 p. (In Ukrainian)

23. MVV 081/36-0790-11. Metodyka vykonannya vymyruvannia masovoi kontsentratsii svyntsiu, midi, tsynku ta kadmiu u vodi metodom inversiinoi khronopotentsiometrii. Rozrobnyky: V.A. Kopilevych, I.V. Surovtsev, V.M. Halimova, K.H. Kozak. Kyiv, NUBiP, 2011, 21 p. (In Ukrainian)

24. Montgomery, D.C. Design and Analysis of Experiments. 10th Edition. John Wiley & Sons, Inc. 2019, 688 p.

25. Andrusyk, Yurii, Kytaiiev, O.I. Strukturno-funktsionalnyi stan lyubkiv malyny zalezno vid adaptyvnosti do gruntovykh umov. Sadivnytstvo: mizhvid. temat. nauk. zb. Kyiv, SPD „Zhyteliev S.I.”, 2007, Vyp. 60, 258–263. (In Ukrainian)

26. Zhang, Q.; Waheed, A.; Aili, A.; Xu, H.; Kuerban, A.; Muhammad, M.; Ali, S. Copper sulfate-induced stress in Spinach: Metabolic pathway disruption and plant response. *Sci. Hort.* 2024, 337, 113575. <https://doi.org/10.1016/j.scient.2024.113575>

27. Cazzonelli, C.I. Carotenoids in nature: insights from plants and beyond. *Funct. Plant Biol.* 2011, 38(11), 833–847. <https://doi.org/10.1071/FP11102>

28. Wang, Z.; Li, G.; Sun, H.; Ma, L.; Yang, Y.; Zhao, Z.; Gao, H.; Mei, L. Effects of drought stress on photosynthesis and photosynthetic electron transport chain in young apple tree leaves. *Biol. Open* 2018, 7(11), bio035279. <https://doi.org/10.1242/bio.035279>

29. Chobotar, V.; Kravchenko, O.; Tkalenko, H. Effectiveness of nanoaquachelates of transition metals against scab in industrial apple plantations. *Quarantine and Plant Protection*, 2024, 4, 29–35. (In Ukrainian). <https://doi.org/10.36495/2312-0614.2024.4.29-35>

30. Gimba, C.E.; Abechi, S.E.; Abbas, N.S. Studies on Physicochemical Properties, Trace Mineral and Heavy Metal Contents of Common Energy Drinks. *Int. J. Adv. Res.* 2014, 2 (8), 131–138.

31. European Commission 2021. Commission Regulation No 2021/1323 of 10 August 2021 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of cadmium in certain foodstuffs. *Official Journal of the European Union*. 2021, L288, 13–18.

32. Altweliq, A.; Alkhawaldeh, A. The determination of some heavy metals in different selected diets. *Eurasian J. Anal. Chem.* 2019, 14(4), 7–18.

33. 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. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4253>

34. Pro zatverdzhennia Derzhavnykh hihienichnykh pravyl i norm «Rehlament maksimalnykh rivniv okremykh zabrudniuiuchykh rehovyn u kharchovykh produktakh». Nakaz MOZ Ukrainy № 368 vid 13.05.2013. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0774-13>. (In Ukrainian).