

**КАБІНЕТ МІНІСТРІВ УКРАЇНИ**  
**Національний університет біоресурсів і природокористування України**

**ЛОПАТЬКО КОСТЯНТИН ГЕОРГІЙОВИЧ**

УДК 536:664:621.762

**ОБГРУНТУВАННЯ ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСНОВ  
БІОЛОГІЧНОЇ ФУНКЦІОНАЛЬНОСТІ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ**

**03.00.20 – біотехнологія**

**Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук**

**Київ – 2015**

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті біоресурсів і природокористування України Кабінету Міністрів України

Науковий консультант доктор біологічних наук,  
професор, академік НААН України  
**Мельничук Максим Дмитрович**,  
віце-президент НААН України

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор  
**Капрельянець Леонід Вікторович**,  
Одеська національна академія харчових технологій,  
проректор з наукової роботи та міжнародних зв'язків

доктор технічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Циганков Сергій Петрович**,  
Інститут харчової біотехнології  
та геноміки НАН України,  
заступник директора з наукової роботи, завідувач  
відділом біотехнології поновлювальної сировини  
та альтернативного палива

доктор технічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Таширев Олександр Борисович**,  
Інститут мікробіології і вірусології  
ім. Д. К. Заболотного НАН України,  
завідувач відділом біології екстремофільних  
мікроорганізмів

Захист відбудеться «11» червня 2015 року о 10<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.004.06 у Національному університеті біоресурсів і природокористування України за адресою: 03041, м. Київ – 41, вул. Генерала Родимцева, 19, навчальний корпус № 1, кімната 97

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного університету біоресурсів і природокористування України за адресою: 03041, м. Київ – 41, вул. Героїв Оборони, 13, навчальний корпус № 4, кімната 41а

Автореферат розісланий 8 травня 2015 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради

О.А. Марус

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Екологічна і біологічна безпека у сучасному виробництві з кожним роком стає все більш актуальною, особливо у базових галузях АПК. Сьогодні, на фоні світової продовольчої кризи існує дефіцит хімічно незабрудненої поллютантами різної природи первинної рослинної продукції, яка постійно посилюється із підвищенням антропогенного навантаження. Надмірне і неконтрольоване застосування гостротоксичних хімікатів та антибіотиків у виробничих процесах, спричиняє включення їх у біогеохімічні цикли, що має несприятливий вплив на подальше погіршення екосистем. Застосування органічного землеробства частково зумовлює покращення екологічного стану довкілля, однак, на жаль, не вирішує проблем повного забезпечення рослинного і тваринного організмів мінеральними компонентами живлення. У зв'язку з цим надзвичайно важливим є пошук нових препаративних форм, що містять мікроелементи і які можуть стати основою для створення ефективних і безпечних препаратів в органічному землеробстві, рослинництві та тваринництві [Коваленко, 2006]. Не випадково, останнім часом значна увага у фундаментальних наукових дослідженнях приділяється речовинам, які містять поживні елементи у нанорозмірному стані, а також їх застосуванню на принципово новому технологічному рівні [Арсентьєва, 2004; Борисевич, 2009; Глущенко, 2010].

Традиційно підтримання високої стабільності і продуктивності рослин здійснюється завдяки застосуванню хімічного їх захисту від шкідників і збудників інфекційних захворювань, коли фактично разом з проблемою «зникають» і природі захисні комплекси та імунітет живих організмів [Вайнберг, 2009]. Тому, використання більш раціонального методу боротьби з патогенними мікроорганізмами є застосування препаратів, які індукують захисні реакції, що може бути основою для створення принципово новітніх засобів захисту рослин. Розробка заходів з оптимізації фітосанітарного стану агроценозів і вдосконалення системи захисту зернових культур із застосуванням біологічно активних речовин на сьогоднішній день залишаються вкрай актуальними. Отже, обґрунтування і удосконалення існуючих, розробка новітніх способів отримання ефективних та екологічно безпечних наноматеріалів для застосування у біотехнологіях дозволить зменшити надмірне хімічне навантаження на довкілля шляхом використання нанобіопрепаратів у виробничих процесах з вирощування рослинної продукції і тваринництві.

Для прогнозування ймовірних хіміко-біологічних ефектів взаємодії наночастинок з біологічними структурами (мембрани, клітини, органели) на атомарно-молекулярному рівні, необхідно детальніше вивчення явищ, що супроводжують синтез нанооб'єктів, їх фізичних властивостей і структурно-фазового складу наноматеріалів та фізико-хімічних властивостей систем, які є носіями таких частинок. Ігнорування комплексного підходу у вивченні потенційної біологічної функціональності дисперсного стану речовини обмежує подібні дослідження і робить їх непридатними для подібного прогнозування. Тому вивчення механізмів утворення і фізико-технологічного

стану наночастинок, отримання відповідної препаративної форми наноматеріалів і можливості тривалого зберігання наряду із вивченням хіміко-біологічної активності, токсичності та впливу на фізіологічні процеси є надзвичайно актуальними.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Представлена дисертація є результатом науково-дослідних робіт, що виконували в Національному університеті біоресурсів і природокористування України. Частина досліджень проведено у Національному університеті харчових технологій, Київському національному університеті імені Тараса Шевченка, Інституті ветеринарної медицини НААН, Інституті фізіології рослин та генетики НАН України, в межах тематик: «Розробка технології отримання нано- і ультрадисперсних матеріалів (колоїдних розчинів) – біологічних стимуляторів в аграрному виробництві» номер державної реєстрації – (0108U001871); «Розробка теорії підвищення стійкості рослин в онтогенезі до біотичних та абіотичних факторів на основі застосування нанорозмірних біогенних металів номер державної реєстрації – (0108U001975); «Дослідження фізико-хімічних і біологічних механізмів впливу наночастинок металів з метою корекції контамінації харчових продуктів» номер державної реєстрації – (0108U11258); «Дослідження комбінованого впливу електророзрядних технологій на зміни контамінуючої мікрофлори рідких харчових продуктів» номер державної реєстрації – (0111U001049); «Електроіскровий підводний синтез вуглецевих наноструктур та акусто-електромагнітна активація утворених водних дисперсій у застосуваннях в наномодифікації стоматологічних композитів» номер державної реєстрації – (0113U002966); «Технологія використання нанопрепаратів, як засобів екологізації адаптивного рослинництва» наночастинок металів у технологіях вирощування зернових культур» номер державної реєстрації – (0111U008765); «Вивчити механізми та закономірності взаємодії наночастинок металів з субстанціями дезінфікуючих засобів, обґрунтувати концепцію підвищення їх ефективності та безпечності» номер державної реєстрації – (0111U000460).

**Мета та задачі досліджень.** Метою досліджень є підвищення ефективності синтезованих металомістких водних дисперсій нанооб'єктів та обґрунтування їхньої біологічної функціональності для застосування у біотехнологіях.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- дослідити закономірності утворення наночастинок металів у процесі об'ємної електроіскрової обробки шару струмопровідних гранул у воді;
- з'ясувати імовірні шляхи дисипації енергії розряду та уточнити феноменологічну модель утворення наночастинок металів в процесі електроіскрового диспергування струмопровідного шару гранул у воді;
- встановити зв'язки між електрофізичними параметрами процесу електроіскрової обробки, морфологічними показниками продуктів ерозії структурно-фазовим складом наночастинок металів та їхньої біологічної ефективності;

- дослідити агрегативну і кінетичну стійкість колоїдних розчинів металів залежно від умов синтезу і встановити зв'язок між фізичними характеристиками колоїдних систем та їхньої біологічної ефективності;
- провести токсикологічні, мікробіологічні і біологічні випробування наноматеріалів на тест-об'єктах флори та фауни;
- здійснити дослідно-промислову перевірку біологічної функціональності препаратів на основі наночастинок біогенних металів;
- розробити методологічні основи біотехнології використання колоїдної форми мікроелементів у сільському господарстві отриманих авторським колективом наноматеріалів.

*Об'єкт дослідження* – фізико-хімічні процеси електроіскрового синтезу наночастинок і колоїдних розчинів біогенних металів та їхня біологічна функціональність.

*Предмет дослідження* – встановлення зв'язків між електрофізичними параметрами процесу електроіскрової обробки шару металевих гранул, морфологією і структурно-фазовим складом дисперсної фази, фізико-технологічними властивостями колоїдних розчинів та їхньою біологічною функціональністю.

**Методи дослідження.** Для вивчення основних закономірностей процесу утворення нанорозмірних частинок металів використовували: фізичне моделювання системи струмопровідного шару у воді із заданою електропровідністю та синхронну реєстрацію електричних параметрів; оптичну емісійну спектроскопію плазмового каналу для визначення температури в зоні розряду; електронну трансмісійну, растрову та атомно-силову мікроскопію, рентгенівську фотоелектронну спектроскопію, рентгеноструктурний і мікрорентгеноспектральний аналізи, диференційну термокалориметрію для вивчення морфології, будови та структурно-фазового складу наноматеріалів; седиментаційний аналіз, УФ–спектроскопію, атомно-абсорбційну спектрофотометрію, електрофоретичні дослідження, вимірювання електрокінетичного потенціалу та кондуктометричні вимірювання, іон-селективну потенціометрію для визначення будови та фізичних характеристик колоїдних розчинів металів; мікробіологічні дослідження отриманих препаратів на штамах мікроорганізмів; визначення гемолітичної дії наночастинок, гострої і хронічної токсичності на піддослідних тваринах; біохімічні дослідження і вимірювання індукції флуоресценції для аналізу біологічних маркерів; дослідження фітотоксичності і фізіологічної дії на тест-культурах за умов моделювання порушеного мінерального живлення; лабораторні, вегетаційні і польові випробування отриманих колоїдних розчинів металів за вирощування сільськогосподарських культур на прикладі пшениці озимої (*Triticum aestivum* L.).

**Наукова новизна одержаних результатів** базується на встановленні фізико-технологічних параметрів підводного електроіскрового синтезу наночастинок металів і їх колоїдних розчинів, які визначають подальшу біологічну функціональність отриманих матеріалів:

- вперше експериментально показано, що за умов реалізації підводного електроіскрового процесу в режимі виникнення імпульсного плазмового каналу

створюються нерівноважні умови синтезу частинок за рахунок короткотривалості розряду і значних градієнтів температур, що обумовлює полікристалічний характер їх будови, утворення метастабільної фази (гама-заліза), зміну параметрів кристалічних решіток металеві та оксидної фаз. На прикладі наночастинок альфа-заліза визначено, що характерний розмір джерела дислокацій Франка-Ріда знаходиться у діапазоні 2 нм і утворення дислокацій можливо у нанорозмірних об'єктах розмірами від 2 нм;

- вперше експериментально встановлено, що шляхом оптимізації основних фізико-технологічних параметрів процесу підводного електроіскрового розряду досягається дисперсно-ізолюваний стан твердої фази і утворення колоїдних систем із задовільною агрегативною стабільністю, яка пов'язана із біологічною функціональністю колоїдних розчинів біогенних металів;

- удосконалено модель будови колоїдної міцели, яка утворена у процесі підводного електроіскрового розряду у воді на основі аналізу кінетики процесу, встановлені закономірності синтезу колоїдних систем та фізичних досліджень дисперсної фази;

- показано, що колоїдна форма металів, яка отримана електроіскровим диспергуванням струмопровідного шару у воді, активно впливає на фізіологічні процеси рослин шляхом активації ферментів стійкості рослин, роботу фотосинтетичного апарату, нормалізацію обмінних процесів. Показано ймовірний механізм біологічної дії наночастинок металів, їх метаболізм, біологічну трансформацію та транслокацію.

- обґрунтовано потенціальний біотехнологічний спектр використання, біологічні властивості і токсичність наночастинок, як комплексну характеристику нанооб'єктів, які є відображенням природи основного процесу синтезу, його параметрів, хімічного, структурно-фазового складу твердої фази її поверхні, розмірів та концентрації дисперсної фази у дисперсійному середовищі, тривалості взаємодії з біологічним об'єктом;

- з'ясовано дозо-залежні ефекти і концентрації колоїдної форми металів, які не токсичні для рослини і теплокровних тварин, не накопичуються у біологічному організмі та відзначаються господарсько-цінним фізіологічним ефектом.

*Набули подальшого розвитку:*

- питання закономірностей формування дисперсної фази у процесі підводного електроіскрового розряду між струмопровідними гранулами і запропоновано феноменологічну модель утворення продуктів ерозії гранул із широким спектром дисперсності (від 4 нм до 100 мкм), структурно-фазового складу, питомої поверхні та морфології частинок металів;

- питання біологічної функціональності нанорозмірних об'єктів у колоїдній формі як елементів мінерального живлення, що дозволяє забезпечувати їх біологічну доступність і пролонгований ефект завдяки будові частинок і поступовому розчиненню у клітинному просторі і може бути використана за умов порушеного або недостатнього мінерального живлення рослин в умовах карбонатного та сольового стресів, коли інші форми мінерального живлення фізіологічно недоступні або лімітовані.

**Практичне значення одержаних результатів.** Впроваджено біотехнологію використання колоїдної форми мікроелементів за умов вирощування пшениці озимої, що дозволяє зменшити собівартість одиниці продукції до 30 % за рахунок корекції норм внесення мінеральних добрив і підвищити урожайність на 15–20 % за рахунок кращого засвоювання основних добрив та покращення фітосанітарного стану посівів в цілому.

За результатами токсикологічних досліджень колоїдних розчинів на білих мишах встановлено гранично безпечні концентрації для теплокровних. Встановлено границю гострої токсичності колоїдних розчинів і препаратів на їх основі за внутрішньо-шлункового введення: аргіциду (ТУ У24.2-05510830-003:2012)  $LD_{50}$  – 6042,86 мг/кг, сріблобензу (ТУ У24.2-05510830-004:2010)  $LD_{50}$  – 6000 мг/кг, срібло-мідного колоїдного розчину (ТУ У24.2-05510830-003:2010)  $LD_{50}$  – 15000 мг/кг маси тіла тварин, що відповідає IV класу згідно загальноприйнятої класифікації хімічних речовин за ступенем небезпечності.

**Особистий внесок здобувача.** Загальна концепція роботи і основні наукові положення сформульовано автором самостійно і обговорено з науковим консультантом доктором біологічних наук, академіком НААН М. Д. Мельничуком та колегами за напрямом досліджень. Автор брав безпосередню участь у підготовці та проведенні більшості експериментальних досліджень, результати яких покладено в основу дисертації. У роботах, що опубліковані у співавторстві, внесок здобувача є значним на стадії формулювання задач дослідження, вибору методів дослідження, обговорення результатів експериментів, інтерпретації та узагальнення експериментальних даних, формулювання висновків.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати досліджень, що включені до дисертації, оприлюднено і доповідались на міжнародних наукових та науково-практичних конференціях: «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития» (м. Одеса, 2008); XI International Conference «Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials», «Hydrogen Influence on Creation of Metallic Nanoparticles» (Yalta – Ukraine, 2009); «Электрические контакты и электроды» (м. Кацевелі 2009, 2011, 2013); «Сучасні проблеми технології конструкційних матеріалів і матеріалознавства», (м. Харків, 2009); «Сучасні проблеми трибології» (м. Київ, 2010), «Инженерные системы» (Россия, г. Москва, 2010, 2011); «9<sup>th</sup> international symposium «materials and metallurgy (SHMD, 2010)» (Šibenik, Croatia, 2010), France–Ukraine bilateral seminar, (Kiev, Ukraine, 2010); «X International Conference on Nanostructured Materials NANO 2010» (Roma, Italy, 2010); «Современные проблемы молекулярной биофизики» (г. С.-Петербург, Россия, 2011); «Досягнення і проблеми генетики, селекції та біотехнології» (Київ - Алушта, 2012.); «Современная микология в России» (Россия, г. Москва, 2012); «VII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology» (Minsk, Belarus, 2012); «XXV. Didmattech 2012» (Komarno, J.Selye University, Slovakia, 2012); «VIII, IX Міжнародна конференція «Електроніка та прикладна фізика» (м. Київ, 2012, 2013); «Наукові, прикладні та освітні аспекти фізіології, генетики, біотехнології рослин та мікроорганізмів» (м. Київ, 2012); «Microbial biotechnology: topicality and future» (Kiev, Ukraine, 2012); «Photonic Metrology

11-th international Conference on Optical Technologies for Sensing and Measurement» (Potsdam, Germany, 2013); «Химия, Био- и Нанотехнологии» (Крим, Україна, 2013); «XXXI International Conference on Phenomena in Ionized Gases» (Granada, Spain, 2013); «Nanotechnology and Nanomaterials NANO 2013» (Bukovel, Ukraine, 2013); «XX<sup>th</sup> Symposium on Physics of Switching Arc», (Brno, Czech Republic, 2013); «Проблемы микологии и фитопатологии в XXI веке» (Россия, г. Санкт-Петербург, 2013); «High-Tech Plasma Processes Conference» (Toulouse, France, 2014); «Nano- and micro-sized structures in plasmas» (Kharkiv, Ukraine, 2014).

**Публікації.** Основні наукові положення і зміст дисертаційної роботи викладено у 19 статтях, що розміщені у наукових фахових виданнях України, 8 – у інших виданнях, 9 статтях у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз, 17 патентах на корисну модель, 22 матеріалах та тезах доповідей міжнародних наукових конференціях, 3 науково-практичних рекомендаціях.

**Структура і обсяг дисертації.** Робота поєднує сім розділів, викладена на 285 сторінках основного тексту, містить 144 рисунки, 35 таблиць, перелік посилань налічує 323 джерела та додатки.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі проведено аналіз токсикологічної оцінки нанооб'єктів. Проаналізовано відомі методи і способи отримання наноматеріалів. За останні 10–15 років запропоновано та реалізовано значну кількість технологічних підходів у отриманні речовини у нанорозмірному стані, кожен з яких має власну природу основного процесу, внаслідок якого відбувається синтез наноматеріалів (Мовчан Б., Кістерська Л., Афтанділянц Е., Кущевська Н., Коваленко Л., Гричанюк М., Каплуненко В., Максін В.). Різноманітність фізичних і хімічних методів та їх модифікацій пояснюється пошуком найефективнішого способу отримання наноматеріалів для вирішення тієї чи іншої науково-технічної проблеми. Однак, маючи свої переваги і недоліки, на сьогоднішній день ні один із способів не може бути виділений як універсальний, особливо з огляду на майбутню галузь застосування, зокрема біотехнологію. Разом з тим, отримання нанорозмірних матеріалів із заданими параметрами для біологічного застосування залишається складною проблемою. Отримання наноматеріалів у вигляді порошку (плазмохімічний метод, електронно-променевий, термічне розкладення і відновлення) неминуче призводить до консолідації дисперсної фази та практично унеможливорює проведення корекції мікроелементів у технологіях їх використання. Вибір різноманітних речовин як носіїв наночастинок робить матеріали біологічно недоступними і не засвоюваними рослинами, а у ряді випадків, спричиняє отруєння організмів. Нами було проведено критичний аналіз можливостей існуючих способів щодо отримання біологічно прийнятної форми носія наночастинок металів та перспективи їх застосування у біотехнологіях. Показано, що метод електроіскрового диспергування струмопровідних матеріалів є одним з найперспективніших для одержання наночастинок і

найповніше відповідає поставленій меті – отримання біофункціональних нанорозмірних матеріалів у вигляді колоїдних розчинів металів. Електроіскрові технології синтезу наноструктурних металів і сплавів на сьогоднішній день є одними з найефективнішими, можуть задовольняти вимоги поставленої наукової та прикладної задачі. Завдяки вагомому внеску вчених: Б. Лазаренко, Н. Лазаренко, В. Ушакова, К. Намітокова, К. Наугольних, А. Berkowitz, А. Щерби, Г. Гулого, В. Буракова у дослідження фізичних явищ процесу і встановлення взаємозв'язків між електрофізичними параметрами та ерозією металів, електроіскрова обробка та процеси, які побудовані на їх основі виділена в самостійний технологічний процес.

У роботах [Богословська, 2002; Арсентьева, 2004; Oberdörster, 2005; Ільїна, 2007; Кістерська, 2009; Борисевич, 2009; Глущенко, 2010], досліджено біологічну дію нанооб'єктів та показано, що у переважній більшості ефективність впливу або токсичність пов'язана із розмірами наночастинок та практично не береться до уваги їх структурно-фазовий склад, кристалічна будова, розміри областей когерентного розсіювання, дислокаційний характер будови наночастинок, присутність оксидної фази на поверхні частинки та рівень окиснення. Крім того, застосування наноматеріалів у колоїдній формі вимагає проведення атестації фізичних властивостей самих розчинів, насамперед величини і зміни їх електрокінетичного потенціалу під впливом хімічних та фізичних чинників, що практично не представлено у наявних роботах. Тому, не дивлячись на привабливість самої ідеї застосування наноматеріалів у біотехнологіях, ці матеріали потребують всебічного вивчення для мінімізації ризиків та несприятливих наслідків їх використання.



Рис. 1. Загальна схема оцінки зв'язку між біологічною функціональністю наночастинок металів та умовами їх синтезу

У другому розділі викладено загальну наукову концепцію роботи, розглянуто передумови біологічної функціональності нанорозмірних об'єктів та запропоновано критерії їх оцінки. Наявність зворотного зв'язку під час проведення досліджень дозволило оцінити внесок параметрів синтезу на варіабельність біологічних властивостей дисперсної фази залежно від її будови, структурно-фазового складу, концентрації частинок у дисперсійному середовищі та агрегатного стану колоїдів металів (рис. 1). На підставі отриманих

статистичних результатів проводилась оцінка біологічної функціональності отриманих матеріалів.

**У третьому розділі** наведено методика і результати проведення електроіскрового диспергування у воді гранул наступних металів: заліза, міді, марганцю, цинку, срібла та молібдену. Реалізацію низьковольтних іскрових розрядів здійснювали на технологічній установці, до складу якої входять генератор імпульсів, блок керування, розрядна камера, вимірювальні та допоміжні пристрої. Тривалість розрядних імпульсів залежно від технічних характеристик використаної елементної бази та забезпечених технологічних умов процесу, змінювалась від кількох одиниць мікросекунд (для транзисторної схеми генератору) до мілісекунд [Shcherba, 2005]. Як струмопровідне середовище для вивчення процесу синтезу наночастинок металів та отримання колоїдів відповідних металів, використовували деіонізовану воду з початковою електропровідністю ( $\sigma$ ) на рівні 0,001 мС/см. Подача напруги на основні електроди викликає проходження струму по ланцюгу вільно покладених гранул у режимі стохастичної комутації. Використання низьких напруг і малих міжелектродних проміжків дозволяло забезпечувати режими, коли до 85% накопиченої енергії на конденсаторі витрачається на локальний розігрів поверхні електродів. Дослідження впливу параметрів процесу на дисперсність і морфологію продуктів ерозії металевих гранул за утворення локальних електроіскрових розрядів, проводили під час варіювання електричних параметрів розрядного контуру – напруги зарядки конденсатору ( $U_0$ ), ємності конденсатору ( $C$ ), параметрів реакційної камери – опору шару гранул ( $R_{pk}$ ) та електропровідності робочого середовища ( $\sigma$ ).

Фізичне моделювання процесу утворення локальних електроіскрових розрядів в системі струмопровідного шару для вивчення явища електричної ерозії здійснювали з урахуванням особливостей зміни еквівалентного електричного опору навантаження протягом одного імпульсу та еквівалентної схеми заміщення розрядного контуру. Для визначення температури, яку створювали в зоні розрядів між окремими гранулами, проводили діагностику плазми за допомогою оптичної емісійної спектроскопії електроіскрового розряду з використанням методу діаграм Больцмана, що базується на вимірюванні лінійчастих спектрів випромінювання [Веклич, 2012]. Реєстрацію інтенсивності ліній, що випромінюються окремим елементом, виконували з урахуванням специфіки проведення експерименту організації підводного розряду, а саме: його імпульсного характеру та короткої тривалості, одночасної множини точкових мікророзрядів у просторі. Показано, що можлива зміна оптичної прозорості колоїдного розчину і стінок розрядної камери не впливає на одержані значення температури, оскільки всі спектральні лінії реєструються одночасно і зміна абсолютних значень їх інтенсивності не призводить до зміни кута нахилу прямої на діаграмі Больцмана. Спектроскопія плазмового каналу дозволила встановити, що процес електричної ерозії поверхонь металевих гранул супроводжується достатньо високими температурами (7500–9000 °K), які для досліджуваних металів перевищують температуру плавлення і випаровування. Показано, що залежно від параметрів розрядного контуру для усіх металів спостерігається утворення певної кількості мікрофракції,

яка є результатом плавлення з наступної кристалізацією, що підтверджує характерна форма таких частинок (рис. 2).

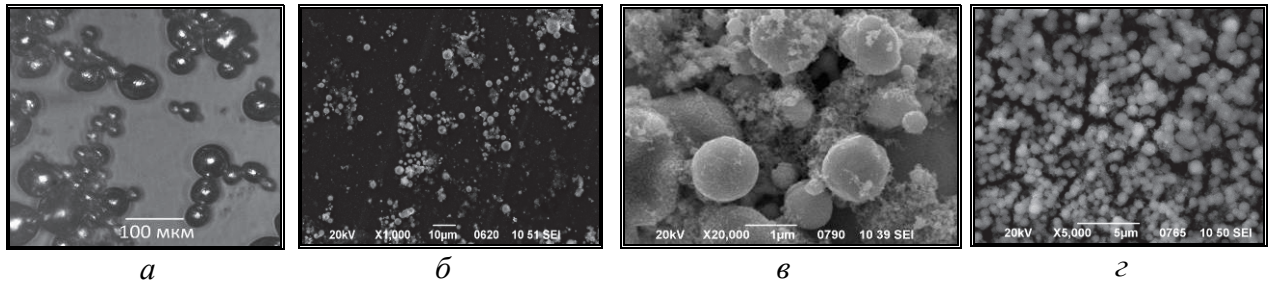


Рис. 2. Мікрофракція металів: а, б– міді, в– срібла, г– заліза

У результаті іскроерозійного процесу відбувається утворення ще однієї фракції, морфологія якої помітно відрізняється, яка і є характерною для металургійних процесів з низьким тиском за умов формування твердої фази в результаті випаровування із наступною конденсацією (рис. 3).

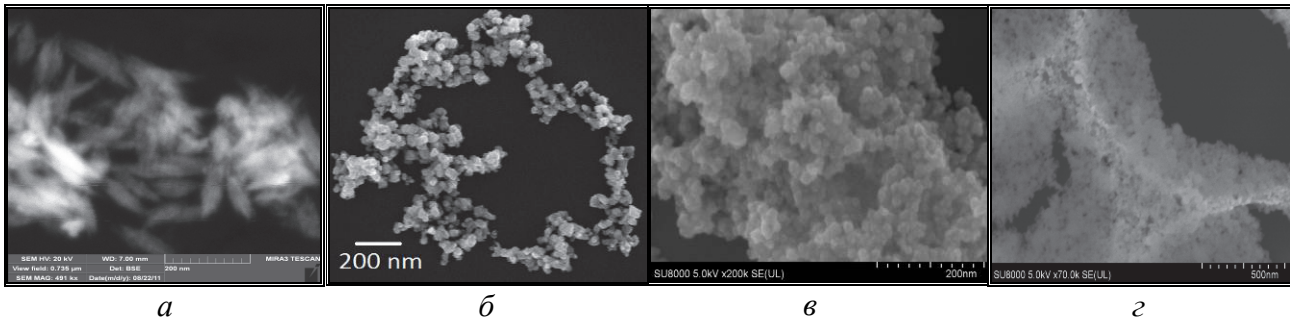


Рис. 3. Колоїдна фракція металів: а– міді, б– срібла, в– заліза, г– марганцю

Виявлено, що із збільшенням енергії, що вводиться у канал, відповідно збільшується і частина розплавленого металу, про що свідчить підвищення кількості мікрофракції, з якої вона складається. Металографічний аналіз гранул після іскроерозійної обробки показав, що частина металу, яка може бути переведена у рідкий стан, не завжди покидає поверхню. Із збільшенням накопиченої енергії на конденсаторі ця закономірність стає більш очевидною (рис. 4) і для евакуації розплавленої частини металу повинен виконуватись ряд додаткових вимог. Так, для випаровування металу необхідно падіння тиску в

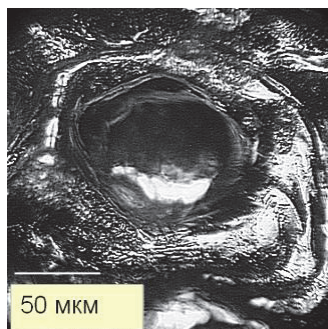


Рис. 4. Закристалізована частина розплавленого металу (мідь) у кратері

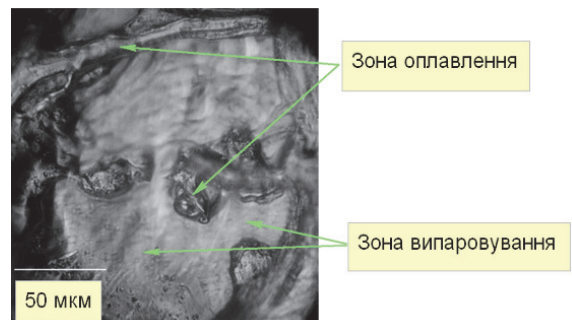
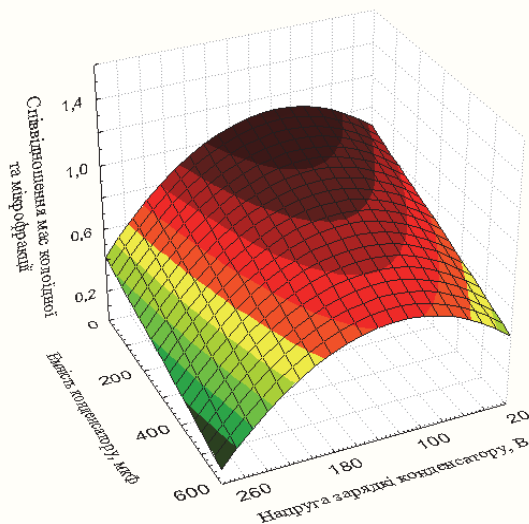


Рис. 5. Вигляд «очищеного» іскроерозійного кратеру

каналі розряду, яке відбувається на стадії його розширення, що спричиняє об'ємне закипання розплавленої частини металу та випаровування в утворений канал [Лазоренко, 1962]. Водночас іскроерозійний кратер практично повністю звільняється від перегрітого металу (рис. 5). Експериментально доведено, що для кожного металу існують особливості руйнування, які пов'язані, у першу чергу, з природою самого металу, його теплофізичними характеристиками, особливостями плавлення і випаровування, величиною тиску насиченого пару, питомим опором, наявністю оксидної плівки та, її величиною, характером утворюваного мікропрофілю в наслідок електричної ерозії поверхні тощо. Експериментально встановлено, що між значеннями параметрів розрядного контуру та максимальною кількістю ультрадисперсної фракції існує взаємоузгоджений зв'язок (рис. 6). Показано, що розподіл колоїдної фракції металів за розмірами відповідає параметрам обробки і для кожного з досліджуваних металів знаходиться у відповідному діапазоні. Присутність частинок (або їх агрегатів), які виходять за діапазон 1–100 нм за умов збільшення енерговведення у канал розряду, характерно для всіх металів. Отримані дані для інших металів (залізо, цинк, марганець, молібден, срібло) підтверджують загальний характер іскроерозійних процесів навіть за суттєвої різниці їх температур плавлення та випаровування. Для цинку і міді, температура плавлення яких є нижчою за залізо, діапазон напруг, коли масова частка обох фракцій приблизно однакова, становить 30–40 В. Підвищення діючих значень напруги до 60–80 В не спричиняє помітні зміни співвідношення масової частки продуктів ерозії за електроіскрового диспергування металів із більшою температурою плавлення (залізо, марганець, молібден, кобальт та інші тугоплавкі метали). Однак, суттєве зменшення частки колоїдної фракції відслідковується за умов підвищення напруги зарядки конденсатора від 120 до 240 В та ємності конденсатора більше 500 мкФ.



$$m/M = 0,775 + 0,0059 \cdot x - 0,0007 \cdot y - 2,5489E-5 \cdot x^2 + 7,5579E-7 \cdot x \cdot y - 1,1521E-7 \cdot y^2$$

Рис. 6. Співвідношення маси колоїдної фракції до мікрофракції залежно від параметрів розрядного контуру (отримано на гранулах заліза)

Результати оптичної та електронної мікроскопії продуктів ерозії металевих гранул показують, що збільшення ємності  $C$  конденсатора вище 1000 мкФ не тільки підвищує загальну енергію процесу руйнування, але й суттєво подовжує тривалість розряду (до мілісекундного діапазону), що разом із збільшенням напруги зарядки  $U_0$  зумовлює переважно плавлення поверхонь гранул і утворення мікрофракції з розмірами частинок до 10 мкм та вище. Встановлено, що одним із каналів регулювання масової

частки дисперсних частинок металів, які складають колоїдну фракцію, слід розглядати параметри розрядного контуру. Аналіз кривих розподілу частинок металів за розмірами засвідчує специфічність синтезу дисперсної фази для кожного металу (рис. 7).

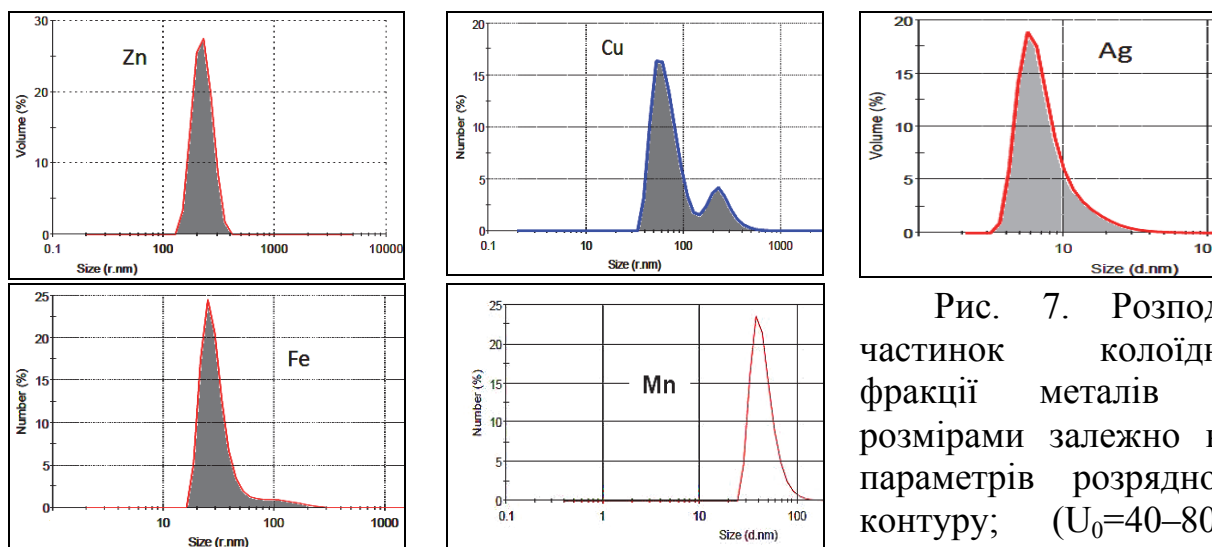


Рис. 7. Розподіл частинок колоїдної фракції металів за розмірами залежно від параметрів розрядного контуру; ( $U_0=40-80\text{В}$ ;  $C=80-120\text{ мкФ}$ )

На відміну від даних по залізу і марганцю, мідь і срібло, мають близькі значення за температурами агрегатних перетворень, теплоємності, теплопровідності та електропровідності, однак не мають відповідної кореляції за розмірами колоїдної фракції, що утворюється.

Нами з'ясовано, що оптимальні з точки зору розмірів частинок, параметри розрядного контуру для кожного металу змінюються з урахуванням його фізичних і теплофізичних характеристик. Легкоплавкий цинк, електроіскрове диспергування якого може здійснюватись за умов гранично низьких напруг зарядки конденсатору (до 20–30 В), не забезпечує отримання фракції у діапазоні 10–100 нм, а збільшення напруги до 60–80 В (не враховуючи процеси коагуляції і агрегації утворених частинок) спричиняє різке підвищення середнього розміру частинок до мікрометрового діапазону.

Експериментально встановлено закономірності утворення і розвитку іскрових розрядів. Так, не дивлячись на потенційно значну кількість місць виникнення розрядів, реальна їх кількість визначається, у першу чергу, параметрами навантаження. Монотонне підвищення ємності і напруги зарядки конденсатору не тільки не збільшує кількість розрядів, а й навпаки, помітно зменшує. Як результат, накопичена енергія реалізується на обмеженому числі розрядних каналів, що значно збільшує зону термічного впливу і фактично змінює феноменологію процесу. Проведені дослідження впливу електрофізичних параметрів на кінетику утворення дисперсних і ультрадисперсних фракцій металу показують, що крім основних параметрів розрядного ланцюга, безпосередньо впливають на ймовірний маршрут перерозподілу енергії параметри струмопровідного шару, а саме – геометрія і стан поверхні, метал гранул (теплофізичні характеристики) та опір шару гранул. Небажаним режимом є випадок, коли на всій ділянці проходження

струму виникає активний опір та внаслідок Джоуль-Ленцьова нагріву енергія конденсатора ( $W_C$ ) трансформується у теплоту нагрівання робочого середовища ( $Q_t$ ). Регулярними складовими процесу, але не визначальними у загальному тепловому балансі, є омічні втрати контуру ( $W_r$ ) та енергія іонізації міжелектродного проміжку ( $W_i$ ). Безпосередній внесок в утворення дисперсної фази вносить тепла енергія каналу ( $W_E$ ), яка витрачається на плавлення металу локальних ділянок поверхні гранул та його випаровування. Одночасно частина введеної в канал енергії використовується на його випромінювання ( $W_j$ ), розширення ( $W_e$ ) і генерацію ударної хвилі ( $W_w$ ). Якщо знехтувати омічними втратами розрядного контуру ( $W_r$ ), омічним нагріванням контактів ( $W_R$ ) та прийняти, що енергія іонізації міжелектродного проміжку  $W_i$  не вимагає суттєвих втрат, із збільшенням енергії, яка накопичена ємкісним елементом ( $W_C$ ), збільшуються частка енергії, що вводиться у розрядний канал ( $W_k$ ).

Експериментальний матеріал дозволяє побудувати феноменологічну модель імпульсного підводного електричного розряду, яка включає наступні стадії: його ініціювання, утворення плазмового каналу, введення енергії у плазмовий канал розряду і його розширення, генерацію гідродинамічних процесів (ударних хвиль) стінкою каналу, що розширюється, перерозподіл теплової енергії між катодом та анодом. Багатоспрямовану і узгоджену послідовність перетворення енергії ємкісного накопичувача у теплову енергію, енергію випромінювання і механічну енергію плазмового каналу можна проілюструвати наступною схемою (рис. 8), яка узагальнює характер фізичних процесів, що відбуваються, або можуть відбуватись в реакційній камері внаслідок підводу енергії від генератора розрядних імпульсів.

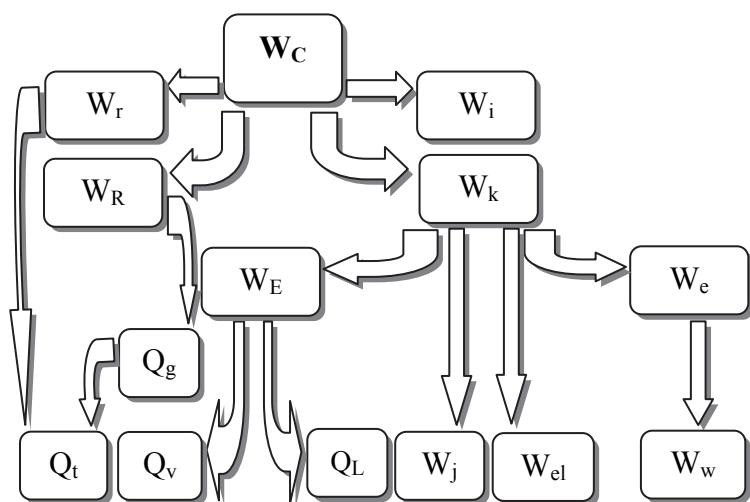


Рис. 8. Схема перетворення енергії електроіскрового розряду та фізичні процеси, що його супроводжують; де:  $W_C$  – енергія, що накопичена ємкісним елементом;  $W_i$  – енергія іонізації міжелектродного проміжку;  $W_r$  – омічні втрати контуру;  $W_R$  – омічне нагрівання контактів;  $Q_g$  – теплота об'ємного нагрівання

контактів;  $Q_t$  – теплота нагрівання робочого середовища;  $W_k$  – енергія, що введена у плазмовий канал розряду;  $W_{el}$  – енергія, що витрачається на електроліз;  $W_j$  – енергія, що витрачається на випромінювання каналу;  $W_E$  – енергія, що витрачається на ерозію електродів;  $Q_L$  – теплота плавлення поверхні гранул;  $Q_v$  – теплота випаровування рідкого металу гранул;  $W_e$  – енергія, що витрачається на розширення каналу;  $W_w$  – енергія, що витрачається на генерацію ударної хвилі

Встановлені нами закономірності електроіскрового процесу дають підстави розглядати уточнену фізичну модель утворення частинок дисперсної фази, яка найповніше відображає механізм утворення дисперсного стану речовини під дією високих температур та у малі проміжки часу, а саме:

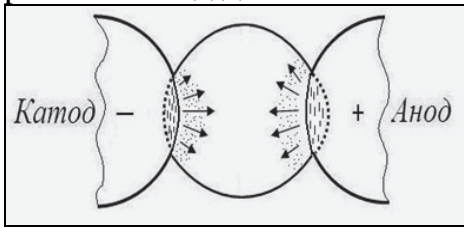


Рис. 9. Фаза плавлення поверхні електродів

плазмового каналу  $r_{min}$ . Максимальна температура газу у каналі підвищується до  $T=7 \times 10^3 - 8 \times 10^3$  °C і зумовлює інтенсивний локальний розігрів а плавлення поверхонь гранул з утворенням рідкої ванни (рис. 9);

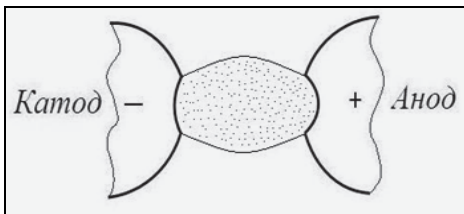


Рис. 10. Фаза випаровування рідкої ванни припиненням розряду, термолізацією плазми і поступовим охолодженням всього реакційного об'єму;

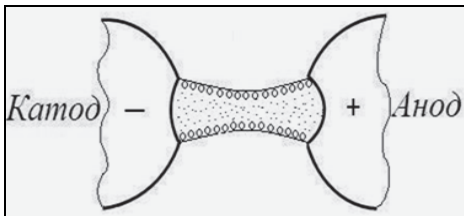


Рис. 11. Фаза конденсації парів металу

водою, що спричиняє швидке охолодження наночастинок металу. Наслідками електричної ерозії гранул є утворення крапельної мікрофракції металу (1–100 мкм), яка була сформована в результаті плавлення обмеженої зони поверхні і нанорозмірної фракції (10–100 нм), що є результатом перетворення рідини в пару з подальшою конденсацією.

Показано закономірності утворення дисперсної фази металів у процесі підводного електричного розряду методами оптичної емісійної спектроскопії, електронної та оптичної мікроскопії. Запропоновано фізичну модель утворення дисперсної фази у підводному розряді, яка ґрунтується на аналізі ймовірних каналів дисипації енергії, введеної у розрядний контур. Отримані дані свідчать, що оптимальним напрямком дисипації енергії для утворення нанорозмірної фракції є трансформація переважної частини енергії розрядного каналу у

- у момент утворення наскрізного каналу провідності, енергія, яка накопичена у конденсаторі (не враховуючи попередню іонізацію міжелектродного проміжку, розігрів анода і часткові омичні втрати), вводиться у плазмовий канал. Лавиноподібне підвищення струму до максимального значення  $I_{max}$  досягається за мінімального значення опору

- інтенсивне розширення каналу обумовлює зниження в ньому тиску до значень, які менші за атмосферний. У цей момент, частина розплавленого металу у вигляді дрібних крапель евакуюється з лунки, а інша – переходить у пароподібний стан і заповнює утворений об'єм каналу та іонізується (рис. 10). Подальше зниження напруги супроводжується

- створюються умови для гетерогенної конденсації парів металу на внутрішній поверхні стінки каналу, де найвірогідніші процеси кристалізації твердої фази (рис. 11) за рахунок активного тепловідведення з утворенням зародків відповідної форми і розмірів. Процес закінчується руйнуванням газового проміжку і миттєвим заповненням його

теплову з подальшими послідовними агрегатними перетвореннями: тверда - рідка - парова - тверда фази.

У четвертому розділі наведено результати фізичних методів дослідження і показано зв'язок між умовами синтезу і структурно-фазовим складом отриманої дисперсної фази. Так, параметри розрядного контуру, які є головними чинниками електроіскрового процесу, змінюють не тільки гранулометричний склад продуктів ерозії. Суттєвих перебудов зазнає фазовий склад отриманих матеріалів (табл. 1). Зменшення ємності конденсатора до 25 мкФ і нижче не тільки зменшує енергію розряду, коли випаровування практично не відбувається. Під час коротких імпульсів мікросекундного (1–5 мкс) і субмікросекундного діапазону, феноменологія процесу набуває якісно іншого характеру, про що свідчать і морфологічні показники та рентгеноструктурний аналіз продуктів ерозії. Утворення нанорозмірної фракції не спостерігається, а відбувається практично повне окиснення металеві фази. За одночасного зменшення енерговнеску у канал розряду не забезпечуються умови випаровування розігрітої порції металу.

Таблиця 1

**Фазовий склад та розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) залізних частинок**

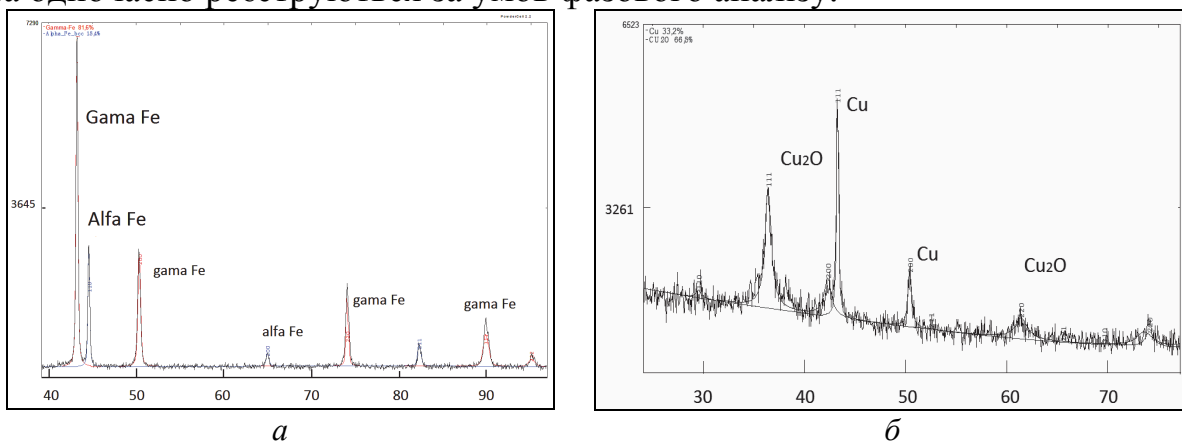
Режим	Параметри обробки			Фазовий склад колоїдних частинок							
	U, В	C, мкФ	$\tau$ , мкс	$\alpha$ -Fe		$\gamma$ -Fe		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		FeO	
				D <sub>ОКР</sub> , нм	Мас., %	D <sub>ОКР</sub> , нм	Мас., %	D <sub>ОКР</sub> , нм	Мас., %	D <sub>ОКР</sub> , нм	Мас., %
1	280	220	0.5	33	22	–	–	48	74	–	4
2	270	220	1	54	40	–	–	59	60	–	–
3*	270	220	1	–	3	–	–	–	–	–	97
4	60	50	25	25	18,42	12	81,58	–	–	–	–
5	60	100	35	39	25,3	15	63,46	1	11,24	–	–
6	80	50	25	27	31,17	13	56,13	3	8,7	5	4
7	80	100	35	42	47,5	21	44,5	7	8	–	–
8	100	150	35	57	41,8	–	–	12	42,46	6	15,74
9	100	200	50	67	34,3	–	–	27	49,14	8	16,56
10	150	300	55	72	28,5	–	–	29	61,4	7	10,1
11	150	500	70	74	17,56	–	–	28	77,34	7	5,1

Режими 1, 2, 3\* – отримані на транзисторній схемі генератора;

3\* – рентгеноструктурний аналіз проводили після 35 добового витримування

Реєстрація більшої кількості оксидів на дисперсних частинках заліза, міді, марганцю і цинку по відношенню до їх макро- і мікро- фаз може свідчити про ймовірно більшу швидкість окиснення поверхні зі зменшенням розмірів наночастинок. Параметри енерговведення в канал розряду суттєво змінюють перерозподіл оксидних фаз. Так, у разі значеннь напруги зарядки конденсатору від 150 В та ємності більше за 500 мкФ може відбуватись практично повне окиснення металеві фази заліза, марганцю, міді та цинку. Незначна тривалість одного імпульсу (50–100 мкс) у поєднанні з високою швидкістю охолодження

( $8 \times 10^3 - 10 \times 10^3$  °C/c) спричиняє нерівноважний і складний структурно-фазовий склад синтезованих частинок металів. На прикладі заліза (рис. 12, а) показано, що фазовий склад корелює з умовами, визначальними параметрами синтезу і змінюється у широкому діапазоні. Принаймні, дві поліморфні модифікації заліза одночасно реєструються за умов фазового аналізу.



Кут відбиття  $2\theta$ , град

Рис. 12. Дифрактограми порошоків заліза (а) та міді (б)

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу мікрочастинок і частинок колоїдної фракції частково підтверджують припущення щодо здебільшого фізичної природи утворених кисеньвмістних поверхонь. Співвідношення металу і кисню, у перерахунку на атомарний вміст, не відповідає стехіометричному вмісту цих елементів у визначених оксидних фазах. Крім того, поверхня срібла за даними мікрорентгеноспектрального аналізу містить від 5 до 20 % кисню, який взагалі не утворює оксидної фази за даними рентгеноструктурного аналізу, що дає підстави вважати кисень на поверхні срібла виключно як адсорбат. Рентгенівською фотоелектронною спектроскопією (РФЕС) встановлено наявність кисню на поверхні наночастинок срібла, який не входить до складу оксиду і реєструється від адсорбованих поверхнею атомів й молекул кисню, води та гідроксильної групи *ОН*, що підтверджується незмінністю форми і ширини  $O_{1s}$  ліній (рис. 13, б).

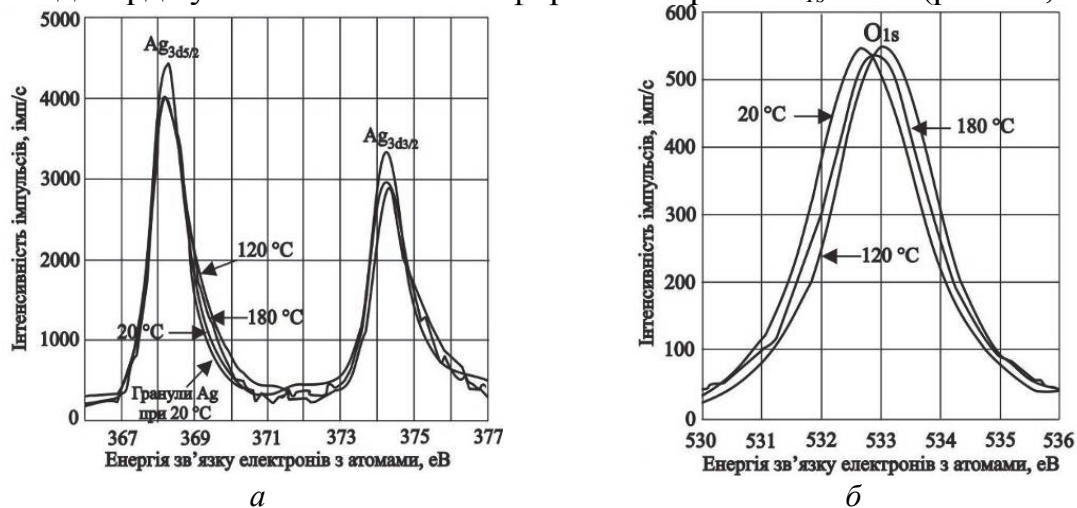


Рис. 13. РФЕС-спектри поверхні наночастинок срібла:  
а – суміщені лінії  $Ag_{3d-5/2}$  та  $Ag_{3d-3/2}$ ; б – суміщені лінії кисню  $O_{1s}$

Таким чином, наявний кисень тільки частково відноситься до оксидної фази металевих частинок. Подальше збільшення концентрації кисню на поверхні, незалежно від його походження, відбувається внаслідок незкомпенсованості сил міжмолекулярної взаємодії, що є характерною властивістю поверхні нанорозмірних об'єктів.

Аналіз РФЕС–спектрів показує зростання пікової інтенсивності  $Ag_{3d-5/2}$  – і  $Ag_{3d-3/2}$  після прогріву до 120 і 180 °С (рис. 13, а). Водночас, енергетичні положення піків цих ліній не змінюються і відповідають спектрам від масивного стану. Таким чином, наночастинки срібла не містять окремої оксидної фази, разом з тим не виключається взаємодія поверхневих атомів з адсорбатами ( $H_2O$ ,  $OH$ ,  $O$ ,  $O_2$ ), що містять кисень.

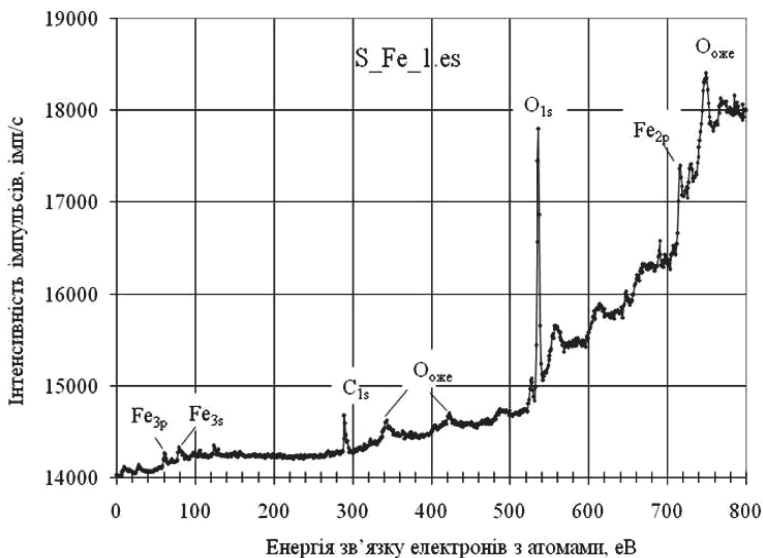


Рис. 14. Лінія  $Fe_{2p}$  фотоелектронного спектра від поверхні наночастинок заліза

наявність на поверхні наночастинок заліза кисневмісних сорбатів, які не реагують із залізом.

Дослідження тонкої структури наночастинок металів за допомогою трансмісійної мікроскопії показує, що нанорозмірні об'єкти, які отримано електроіскровим диспергуванням, мають характерну полікристалічну будову з велико- та малокутовими границями, наявними субзернами та областями когерентного розсіювання рентгенівських променів (ОКР). Встановлено, що будова наночастинок залежить від співвідношення розмірів нанооб'єктів ( $D_{нч}$ ) і субзерен ( $D_{ОКР}$ ). Схема і структури наночастинок, які отримано електроіскровою обробкою і складаються з монокристалів, субзерен і зерен з субзерна, наведено на рис. 15. Показано, що у разі, коли  $D_{нч} \approx D_{ОКР}$  формуються монокристалічні наночастинки. При  $D_{нч} > D_{ОКР}$  спостерігається субзеренна будова наночастинок. Разом з тим, найтипівішим є випадок, коли  $D_{нч} \gg D_{ОКР}$  і наночастинки складаються з зерен та субзерен (рис. 15, б), що підтверджується характерними електронограмами подібних полікристалічних об'єктів.

Аналіз наночасток  $\alpha$ -Fe, які отримано у процесі електроіскрової обробки залізних гранул у воді, методом високороздільної мікроскопії (HRTEM), вказує на наявні джерела Франка-Ріда з характерних розміром  $\approx 2$  нм. Це свідчить, що

Дослідження поверхні наночастинок заліза, що містять 18  $\alpha$ -Fe та 82%  $\gamma$ -Fe із розмірами від 15 до 60 нм, показали, що найбільш інтенсивний спектр спостерігається від кисню (рис. 14), що підтверджує зв'язаний стан кисню на поверхні наночастинок заліза. Виявлене збільшення енергії зв'язку  $Fe_{2p-3/2}$  електронів характеризує збільшення рівня окиснення поверхні або перенесення електронів від заліза до кисню і свідчить про

утворення і розмноження дислокацій за механізмом Франка-Ріда можливо навіть у наноб'єктах розмірами менших за 20 нм, а значить, практично у більшості промислових наноматеріалів. Крім того, підвищення вмісту дислокацій у наноб'єктах супроводжується спотворенням кристалографічних площин, множинним порушенням трансляційної симетрії кристалу та появі таких характерних явищ, як двійникування кристалу. Можна висловити припущення, що утворення дефектів відбувається протягом формування частинок і залежно від умов їх синтезу, зростання кількості точкових або лінійних дефектів може суттєво підвищувати щільність дислокацій, коли не відбуваються процеси полігонізації та анігіляції дислокаційних утворень.

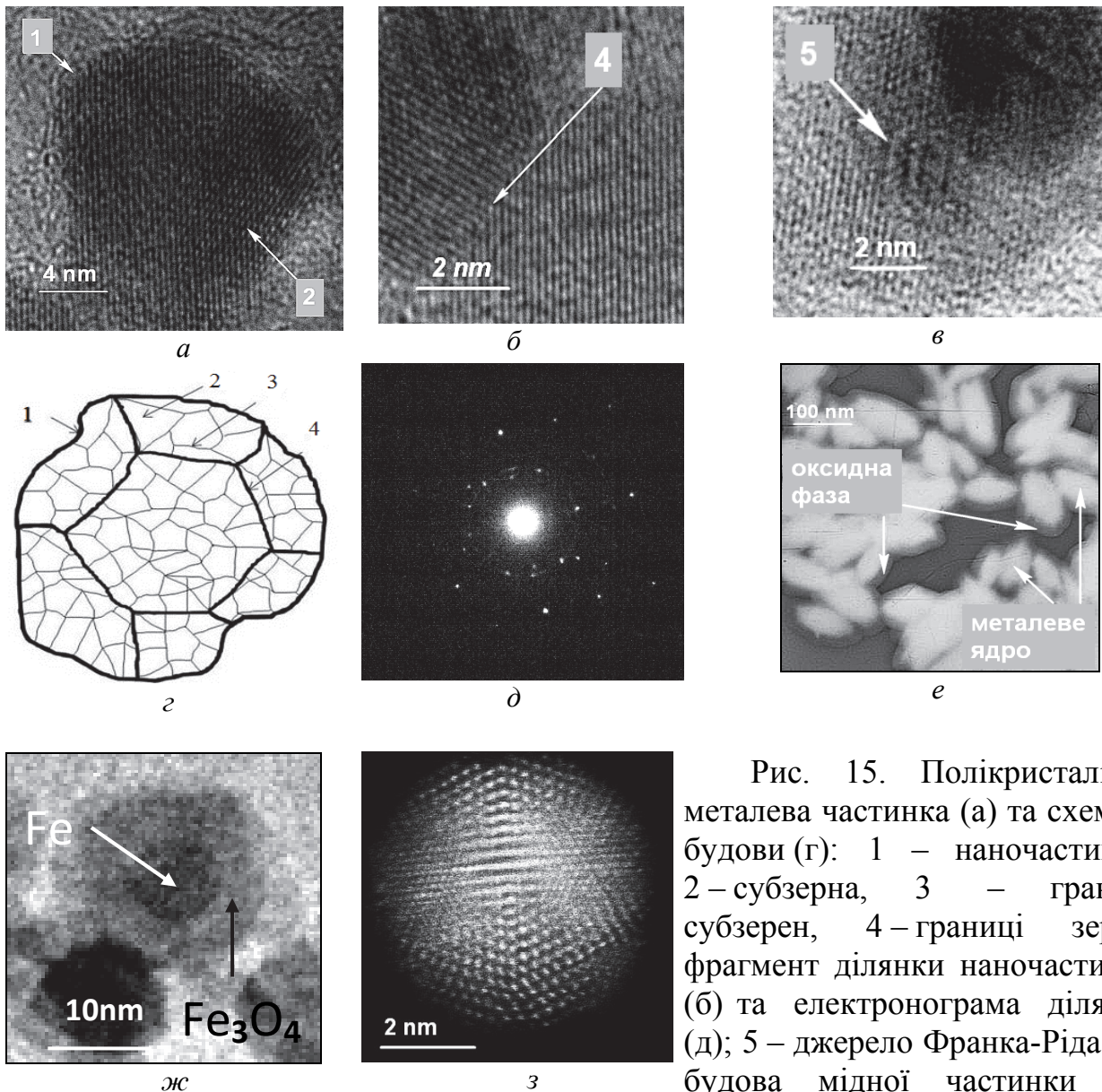


Рис. 15. Полікристалічна металева частинка (а) та схема її будови (г): 1 – наночастинка, 2 – субзерна, 3 – границі субзерен, 4 – границі зерен; фрагмент ділянки наночастинки (б) та електронорама ділянки (д); 5 – джерело Франка-Ріда (в); будова мідної частинки (е), залізної частинки (ж) та срібної частинки (з)

У п'ятому розділі розглянуто кінетику утворення колоїдів металів у процесі електроіскрового диспергування металевих гранул у воді. Вода

розглядається не тільки як дисперсійне середовище для синтезованої дисперсної фази, а й активний учасник процесу формування структурно-фазового складу наночастинок, будови міцели, електрокінетичного потенціалу, що визначає подальшу функціональність колоїдних систем. Формування колоїдної системи із характерними властивостями і внутрішньою будовою є результатом складних явищ і перетворень, які відбуваються у суттєво нерівноважних умовах. Короткотривалість розрядів і великі градієнти температур обумовлюють значну інтенсивність та специфічний характер процесів формування дисперсної фази. Крім того, утворення гетерогенних дисперсно-ізолюваних систем із задовільною агрегативною і кінетичною стійкістю обумовлене не тільки розмірними параметрами синтезованої твердої фази, а і її структурно-фазовим складом та кінетикою поверхневих явищ.

Досліджено динаміку зміни найважливішого параметра, що характеризує агрегативну стійкість колоїдної системи та її функціональність – електрокінетичного потенціалу ( $\zeta$ -потенціал), який вимірювали методом динамічного зворотного розсіювання. Отримані результати свідчать про якісний склад адсорбційного шару, який разом із агрегатом (металевою фазою), утворює колоїдну частинку із відповідною величиною електрокінетичного потенціалу. Показано, що величина і знак електрокінетичного потенціалу є чутливими характеристиками колоїдних систем і його значення для металів різняться за знаком та величиною. Встановлено, що срібло у всьому діапазоні режимів отримання набуває від'ємного заряду, який практично не змінюється протягом тривалого часу. Для металів зі змінною валентністю (залізо, марганець та мідь) з часом відслідковується перезарядка, що супроводжується зміною знака  $\zeta$ -потенціалу на протилежний. Показано, що активація даного процесу відбувається під впливом фізичних чинників (температура, тиск або обробка ультразвуком). З'ясовано, що на величину  $\zeta$ -потенціалу безпосередньо впливають параметри процесу і його тривалість (рис. 16). За узгоджених параметрів процесу, коли досягається найвища дисперсність (для кожного металу окремо), встановлено, що концентрація дисперсної фази і електрокінетичний потенціал є функцією часу електроіскрового диспергування.

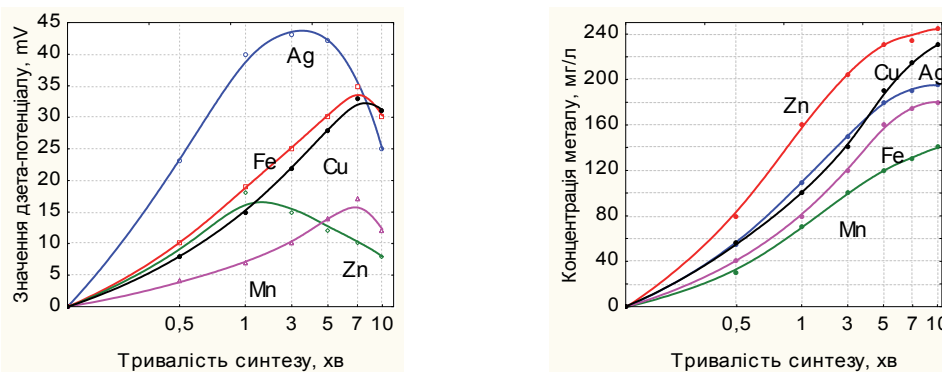


Рис. 16. Зміна  $\zeta$ -потенціалу і концентрації дисперсної фази у часі

Експериментально визначено, що для кожного металу існує область оптимального часу ведення синтезу колоїду, коли досягається відповідний рівень концентрації дисперсної фази. Збільшення часу синтезу зумовлює

поступове руйнування колоїдної системи в результаті цілого ряду причин – досягнення порогового значення концентрації, поступове нагрівання колоїду, динамічних змін параметрів розрядного ланцюга, які супроводжуються падінням значень електрокінетичного потенціалу. Встановлено, що цей параметр не є статичною величиною і протягом певного часу відбувається його поступове зменшення, що може супроводжуватись руйнуванням колоїдної системи за умов досягнення критичних значень  $\zeta$ -потенціалу.

Враховуючи особливості імпульсного іскроерозійного процесу у воді і спираючись на загальноприйняту теорію будови подвійного електричного шару (ПЕШ), запропоновано модель утворення частинки твердої фази і будову колоїдної міцели, які є результатом фізичних процесів, що відбуваються у надкороткий час існування електричного імпульсу. Так, поверхня каналу являє собою зону найінтенсивнішого тепловідводу, де найвірогідніше проходить утворення нової фази шляхом конденсації пару. Ймовірно, сформовані кристали отримують негативний заряд за рахунок електронів, які під дією амбіполярної дифузії дрейфують на периферію каналу розряду. Процес адсорбції на поверхні утвореної частинки позитивних іонів призводить до формування адсорбційного шару потенціалвизначальних іонів (шар Штерна), та адсорбційного шару протиіонів (шару Гельмгольца) з негативним зарядом (рис. 17). Таким чином, до кінця розряду відбувається формування ядра міцели і частини подвійного електричного шару. Зникнення газового простору та потрапляння утвореної твердої фази у воду зумовлює появу дифузійного шару (шару Гуї). У відповідності до теорії ПЕШ, величина дифузійного шару буде

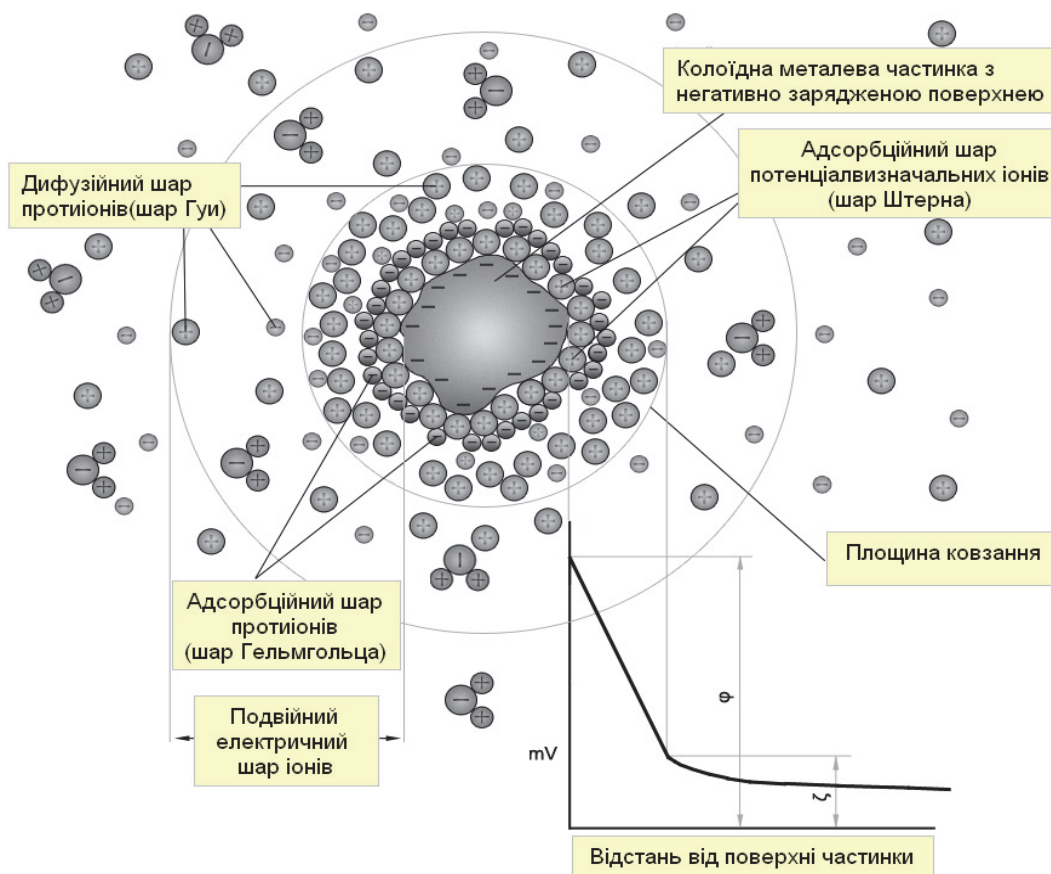


Рис. 17. Будова міцели іскроерозійної частинки

визначатись концентрацією іонів у розчині, ступенем їх гідратації і швидкістю настання динамічної рівноваги процесу адсорбції–десорбції, у якому беруть участь протиіони адсорбційного та дифузійного шарів. Дана стадія утворення колоїдної системи закінчується у разі, коли міцела в цілому набуває електронейтральність.

Встановлено, що нативні колоїдні розчини металів не мають помітної електропровідності, яка характеризує присутність носіїв струму, що принципово відрізняє їх від істинних розчинів, де присутні катіони металу. Оскільки заряд колоїдних частинок можна вважати скомпенсованим, їх електрофоретична рухомість у прикладеному електричному полі має іншу природу і не пов'язана з вільними носіями струму. Тому зміна, а точніше, збільшення електропровідності (рис. 18) свідчить про розчинення частинок, що з часом може руйнувати колоїдну систему або перехід у істинний розчин.

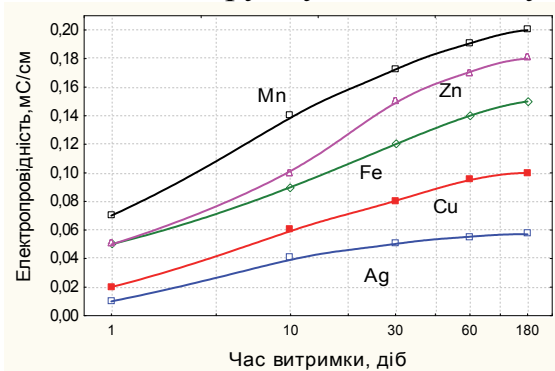


Рис. 18. Зміна електропровідності колоїдів металів протягом часу

Під час взаємодії колоїдів з електролітами відбуваються помітні зміни їх будови та властивостей. Зміна рН середовища має специфічний вплив на фізичні властивості колоїдів різних металів. Аналіз потенціометричних вимірювань за умов взаємодії з  $HCl$  і зміни інших фізичних параметрів колоїду срібла показують, що за концентрації кислоти 0,05 М і 0,1 М відбуваються зміни електрокінетичного потенціалу та збільшення гідродинамічного радіуса частинки (табл. 2).

Таблиця 2

### Зміна фізичних параметрів колоїду срібла під час взаємодії з $HCl$

Розчин і вагова концентрація металу	Концентрація іонів срібла, моль/л	$\zeta$ -потенціал, mV	Гідродинамічний радіус, нм	Електропровідність, mS/cm
Колоїд Ag 100 мг/л	$1,5 \times 10^{-5}$	-39,5	60,2	0,017
Колоїд Ag 1 мг/л	$4,5 \times 10^{-6}$	-19,3	105,35	0,0014
0,05M $HCl$ у колоїді Ag 100 мг/л	0	-40,1	74,5	0,521
0,1M $HCl$ у колоїді Ag 100 мг/л	0	-31,8	81,24	0,970

Дослідження фізико-біологічних властивостей водних дисперсій наночастинок металів підтверджують наявну кореляцію між структурно-фазовим складом, який є функцією основних параметрів і умов синтезу колоїдних частинок металів та їх біологічною функціональністю. Наявність щільної пасивуючої плівки на поверхні твердої фази і утворення гідратної оболонки, які ймовірно, відповідають за стабільність колоїдної системи, не завжди дозволяють реалізувати очікувану високу біологічну активність

наночастинок. Одним із можливих способів інтенсифікації взаємодії дисперсної фази з іншими об'єктами розглядається ультразвукова обробка, яка сприяє гомогенізації отриманих суспензій, подрібнюючи агломерати і впливає на подвійний електричний шар міцели та гідратну оболонку, що її оточує.

У шостому розділі наведено результати порівняння токсичності металів у формі нанорозмірних частинок та іонної (сульфатів, хлоридів, нітратів), як первинних форм речовин, що дозволило встановити дозозалежні ефекти і концентрації металів, які можуть бути використані без загрози для рослини. Для проведення порівняльного аналізу концентрацію металу у солі вирівнювали за ваговою концентрацією металу у відповідному колоїді. Як тестові культури на модельних дослідах використовували крес-салат (*Lepidium sativum* L.) та пшеницю озиму (*Triticum aestivum* L.) з урахуванням фізіологічних особливостей культур. Критерієм токсичності розчинів слугувала їх здатність інгібувати (послаблювати) проростання насіння або пригнічувати ріст та розвиток рослин. Пророщування насіння проводили у чашках Петрі на відповідному фоні (розчини солей та колоїдів металів). Використання колоїдних розчинів із концентрацією металів 100 мг/л на крес-салаті на другу добу показало їх здатність послаблювати розвиток корінців порівняно з контролем на 20-30%. Водночас, сольова форма виявилась у кілька разів токсичнішою від колоїдів і суттєво подавляла їх розвиток (за виключенням сульфату цинку).

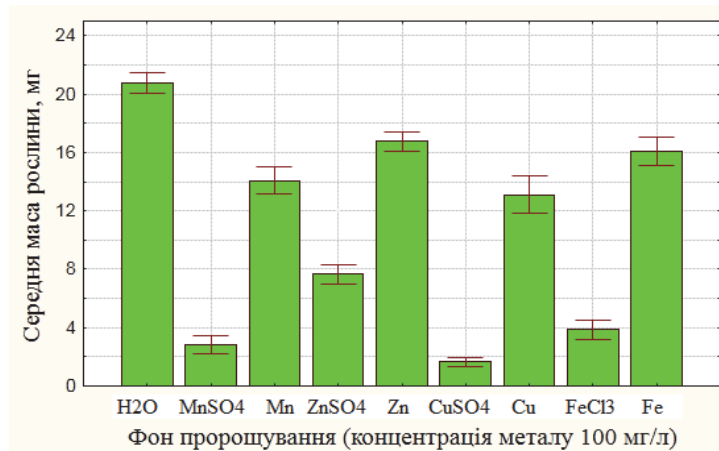


Рис. 19. Зміна вегетативної маси проростків салату (*Lepidium sativum* L.) за дією іонної і колоїдної форми металів (п'ята доба)

Визначення середньої маси проростків (рис. 19) свідчить про високу токсичність солей металів у даному діапазоні концентрацій порівняно з колоїдними розчинами. Токсичність сольової форми металів була у кілька разів вищою порівняно з колоїдною формою (рис. 19). Зменшення концентрації розчинів до 50 мг/л зумовлювало послаблення токсичної дії, разом з тим залишалась загальна тенденція інгібування ростових процесів. Стимулювання, тобто перехід у "біотичну зону" впливу, починалось за концентраціях

колоїдних розчинів 1-3 мг/л, тоді як розчини солей, особливо марганцю та міді у еквівалентних концентраціях, залишали певну токсичність. Окремим питанням розглядається токсичність колоїдної форми срібла, яка за рівнем токсичності знаходиться поряд з кадмієм та ртуттю. Особливу увагу привертає факт біотичності срібла при тому, що його біологічні функції не встановлено. Як і очікувалось, сольова форма срібла виявляє надвисоку токсичність відносно тест-об'єктів і, у тому числі, насіння пшениці. Навіть за відносно невисоких

концентрацій ( $C_{AgNO_3}=10^{-4}\%$ ), нітрат срібла практично повністю гальмував ростові процеси, а частина насінневого матеріалу мала ознаки загибелі (рис. 20, в). Проте, колоїдна форма срібла у еквівалентних концентраціях не мала інгібуючої дії, а навпаки, виявляла стимулювання ростових процесів на корінці і стебла паростків пшениці (рис. 20, а). Подібний стимулюючий ефект зафіксовано практично в усіх вегетаційних дослідах, де проводили оцінку морфологічних показників вегетуючих рослин. Колоїд срібла як самостійно, так і в комбінації із залізом постійно демонстрував стимуляцію ростових процесів досліджуваних культур. Проте, спільно з цинком і, особливо, з міддю виявляв гальмувальну дію, що необхідно врахувати під час використання на культурних рослинах.



Рис. 20. Вплив колоїдної (б) та іонної (в) форми срібла на проростання насіння пшениці за вирівняних концентраціях по металу (1 мг/л); (а) – контроль (вода)

Питання імовірної біологічної функціональності нанорозмірних об'єктів розглядається не тільки у зв'язку із препаративною формою елементів, а і з будовою наночастинок металів. Окрім не завжди однорідного розподілу частинок за розмірами і, відповідно, методу реалізації та умовам синтезу, частинки металів мають складний структурно-фазовий склад, що, певною мірою, буде впливати на їх біологічну активність. Характерні за складом частинки (у колоїдній формі) було використано у вегетаційних дослідах під час вирощування рослин пшениці. Досліджували властивості розчинів залізу і міді, дисперсна фаза яких відрізнялась за вмістом металу та оксидної фази. Не використовуючи передпосівну обробку насіння, через 12 діб після висаджування насіння рослини обробляли  $10^{-4}\%$  розчинами методом обприскування у стадії двох повністю сформованих листків. Через 7 діб після обробки маса рослин пшениці змінювалась залежно від фазового складу частинок у розчині. Найбільший приріст маси мали рослини, які були оброблені розчинами міді та заліза, у складі яких переважала металева фаза. Наявність значної кількості двохвалентного оксиду міді  $CuO$  зменшувало біологічну ефективність частинок міді порівняно з тим, де оксидна фаза складалась тільки з одновалентного оксиду  $Cu_2O$ . Аналогічний результат спостерігали на вегетаційних дослідах з частинками заліза. Так, залізо із сильно окисненою поверхнею (до 80%), оксидна фаза якої складалась зі сполук  $Fe_3O_4$  та  $FeO$ , не

забезпечувало стимуляції росту пагона рослин. У подальшому розвитку рослин (11 діб після обробки) залишалась загальна тенденція у зміні вегетативної маси. Результати проведених досліджень наведено у таблиці 3. Отримані закономірності впливу підтверджують припущення, що біологічна функціональність нанорозмірних об'єктів пов'язана не тільки із розмірним чинником.

Таблиця 3

**Зміна вегетативної маси рослин пшениці озимої сорту Національна залежно від фазового складу дисперсної фази та кратності обробки**

Фазовий склад дисперсної фази	Середня маса надземної частини однієї рослини, мг	
	7 діб після обробки	11 діб після обробки
Контроль (вода)	275±5	294±4
Cu (металева фаза 34,5%), окс. фаза (Cu <sub>2</sub> O 65,5 %)	298±4	337±5
Cu (металева фаза 30 %), окс. фаза (Cu <sub>2</sub> O 10%, CuO 60%)	272±4	292±6
Cu (метал. фаза 41 %), окс. фаза (Cu <sub>2</sub> O 19,5 % CuO 39,5 %)	285±6	311±6
Fe (металева фаза α + γ), оксидна фаза (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) до 15%	315±6	342±7
Fe (металева фаза α), окс. фаза (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + FeO) до 80 %	270±5	293±5
Fe (металева фаза α + γ), окс. фаза (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + FeO) до 60 %	283±5	327±6

Встановлення ймовірних механізмів дії наночастинок металів і їхньої біологічної трансформації за умов взаємодії з біологічними об'єктами вивчали на культурі мікроміцетів роду *Alternaria alternata*.



Рис. 21. Взаємодія наночастинок марганцю з клітинами мікроміцетів *Alternaria alternata*

Показано, що penetрація у мембрану одноклітинного організму (рис. 21) з наступним проникненням та розчиненням свідчить про вірогідність участі частинок біогенних металів у метаболізмі речовин. Збільшення часу експозиції дії частинок на клітини до 19 год. викликало накопичення твердої фази на поверхні мембрани та кількості частинок, що проникають у клітини і які, відповідно до зменшення їх середнього розміру, поступово

розчинялись. Розчинення у клітинному або позаклітинному просторі, у першу чергу, зазнають частинки металів з біологічною функцією і відповідним структурно-фазовим складом та морфологією. Таке припущення підтверджується загальновідомим явищем, як біологічна корозія металів. Крім

того, це пояснює практично відсутність деструкції матеріалів, які не являють фізіологічної цінності для біологічних об'єктів або знаходяться у біологічно неприйнятній формі (вуглецеві нанотрубки, природні і синтетичні полімери, складні мінерали, хромонікелеві сталі) і під час потрапляння в організм спричиняють хронічну токсичність та патологію органів-мішеней.

Для розробки заходів покращення фітосанітарного стану агроценозів і вдосконалення існуючої системи захисту зернових культур із застосуванням речовин, які містять наночастинки, було проведено мікробіологічні дослідження впливу колоїдних розчинів металів, які проявляють фунгіцидні та бактерицидні властивості. Проведення морфо-культуральної ідентифікації мікроорганізмів на зразках ураженої пшениці озимої, дозволило виділити шість домінуючих морфотипів збудників хвороб із характерними ознаками грибною інфекції, які є поширеними фітопатогенами для багатьох сільськогосподарських культур – *Penicillium sp.*, *Alternaria alternata*, *Botrytis cinerea*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Nigrospora*. Для встановлення особливостей фунгіцидного впливу розчинів міді, яка має складний структурно-фазовий склад і дисперсна фаза якої складається з одно- та двухвалентних оксидів, використано розчини міді з наступними характеристиками дисперсної фази: варіант №1  $Cu$ –металева фаза до 40 %, оксидна фаза  $Cu_2O$  – 60, варіант №2  $Cu$ –металева фаза – 40 %, оксидна фаза  $Cu_2O$  не більше 5 та оксидна фаза  $CuO$  більше 50 %. Середні розміри частинок дисперсної фази в обох розчинах знаходились у діапазоні 80–120 нм.

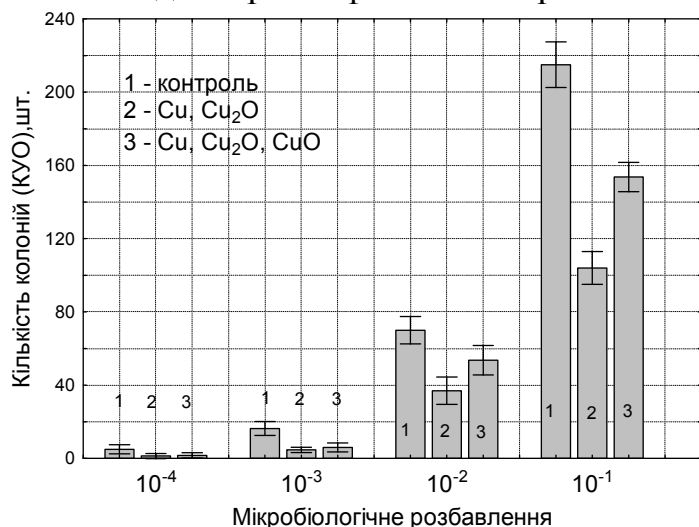


Рис. 22. Фунгіцидна ефективність (на культурі *Botrytis cinerea*) колоїдного розчину  $Cu$  різним фазовим складом залежності від мікробіологічного розбавлення

функціональності) за умов утворення вищих оксидів (сильно окисненої поверхні металевої фази) неодноразово підтверджувалось різними біологічними тестами. Виявлено загальну тенденцію, коли збільшення оксидної фази уповільнює біологічну активність металевих нанорозмірних об'єктів, що може бути пов'язано із зменшенням швидкості їх розчинення. Таким чином, колоїдний розчин міді, частинки якого, ймовірно, генерують у середовище іони

Результати мікробіологічних досліджень показують, що більший фунгіцидний вплив на мікроміцети (*Botrytis cinerea*) чинить розчин, де мідь менш окиснена і за вмістом оксидної фази переважає одновалентний оксид  $Cu_2O$  (рис. 22). Враховуючи, що вміст металевої міді в обох варіантах однаковий, можна припустити, що утворення двухвалентних оксидів  $CuO$ , тобто збільшення ступеня її окиснення, зменшує біологічну активність і біоцидну дію частинок дисперсної фази. Факт зменшення біологічної активності (біологічної

міді ( $Cu^+$ ), виявляє фунгіцидний ефект, сприяє зниженню кількості колоній і забезпечує ефективність його застосування. Навіть за початкового мікробіологічного розбавлення ( $10^{-1}$ ), колоїдний розчин міді до 50 % знижував кількість життєздатних клітин фітопатогенних мікроорганізмів.

Враховуючи, що рослини потребують захисту не тільки від бактеріальних і грибних інфекцій, актуальними залишаються питання створення ефективних і екологічно безпечних препаратів, що містять мікроелементи у біологічно доступній формі для умов виникнення функціональних захворювань, які обумовлені недоступністю мікроелементів. У зв'язку з цим, було вивчено можливість застосування колоїдів металів для поліпшення стану рослин, що вирощують на карбонатних ґрунтах і в умовах засолення, коли має місце порушення мінерального живлення. Як тест-культуру використовували люпин жовтий (*Flavo lupini*). Отримані дані (рис. 23) свідчать, що на варіанті, де проводили обробку рослин колоїдом заліза, вже через добу відбувалось достовірне зменшення активності ферменту, що побічно свідчить про надходження в рослину заліза та стабілізацію стану обмінних процесів. У цей час вже виявилось точкове позеленіння листків у рослин. На варіанті із залізним купоросом через добу після обробки достовірних змін не виявлено. Впродовж дослідження на контрольному варіанті в міру розвитку рослини карбонатний хлороз прогресував – продовжував зменшуватись вміст хлорофілу (з 0,77 мг/г сирової маси речовини на початку досвіду до 0,67 мг/г сирової маси через 14 діб після обробок) і збільшувалася активність супероксиддисмутази (СОД).

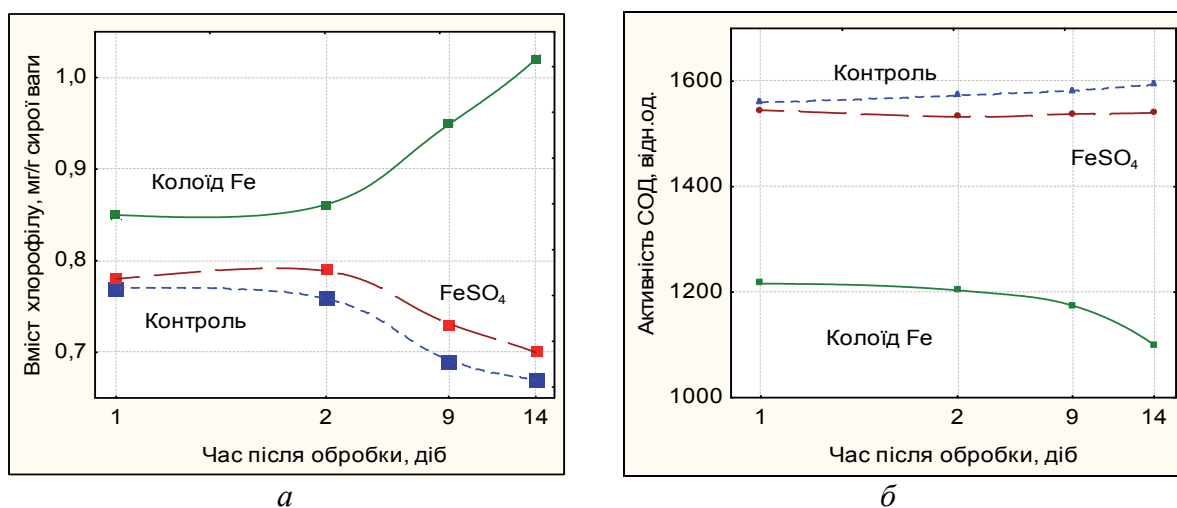


Рис. 23. Динаміка зміни вмісту хлорофілу (а) і активності супероксиддисмутази (б) залежно від варіанта обробки рослин люпину жовтого (*Flavo lupini*)

На варіанті, де рослини одноразово обробляли 0,5 %-ним залізним купоросом, достовірного збільшення вмісту хлорофіла не спостерігали, що свідчить про недостатність однократної обробки залізним купоросом для поліпшення стану рослин за умов даного захворювання. На варіанті, де рослини обприскували 0,0001 %-ним колоїдним розчином заліза, достовірне збільшення вмісту хлорофіла відбувалося протягом усього дослідження, що свідчить про

активність засвоєння необхідного металу і стабілізації обмінних процесів у рослині. Активність супероксиддисмутази зменшувалась протягом всього досліджу і через 14 діб, яка після обробки становила 1100 відн. од. порівняно з 1596 відн. од. на контролі. Таким чином, стан антиоксидантної системи рослини повертається до оптимального в результаті надходження і засвоєння рослинами необхідного поживного елементу, що свідчить про пролонговану дію препарату, навіть після одноразової обробки. Позакоренева обробка колоїдними розчинами металів (*Fe*, *Zn*) значно стимулює розвиток кореневої системи на карбонатних ґрунтах, де рослини відчувають нестачу багатьох необхідних для оптимального розвитку елементів мінерального живлення. Найбільшу масу коренів забезпечила обробка *Fe* (понад 30 % від контрольного варіанту). Крім того, у рамках проведення даного досліджу визначали індукцію флуоресценції хлорофілу (ІФХ), результати аналізу якої є найбільш інформативними за умов вивчення впливу абіотичних та біотичних чинників на фотосинтетичний апарат рослин. Як показали результати досліджень, обробка рослин колоїдними розчинами спричинила зміни у фотосинтетичному апараті, які багато в чому обумовлені металом, що входить у склад розчину, часом після обробки та рівнем ураження карбонатним хлорозом. Результати вимірювання ІФХ свідчать, що у рослин, уражених карбонатним хлорозом, зменшується показник продуктивності фотосинтезу. Показано, що ураження рослин карбонатним хлорозом зумовлює порушення у роботі фотосинтетичного апарату рослин за рахунок збільшення рівня фонової і максимальної флуоресценцій, що призводить до зменшення маси надземної частини та корінців. Зафіксовані зміни у роботі фотосинтетичного апарату, що були зумовлені колоїдними розчинами металів та пов'язані із підвищенням продуктивності фотосинтезу. Водночас, обробка колоїдами викликала позитивну реакцію та збільшення вегетативної маси рослин. Вивчення впливу колоїдної форми металів за умов моделювання сольового стресу проводили на тест-культурі салату (*Lepidium sativum* L.).

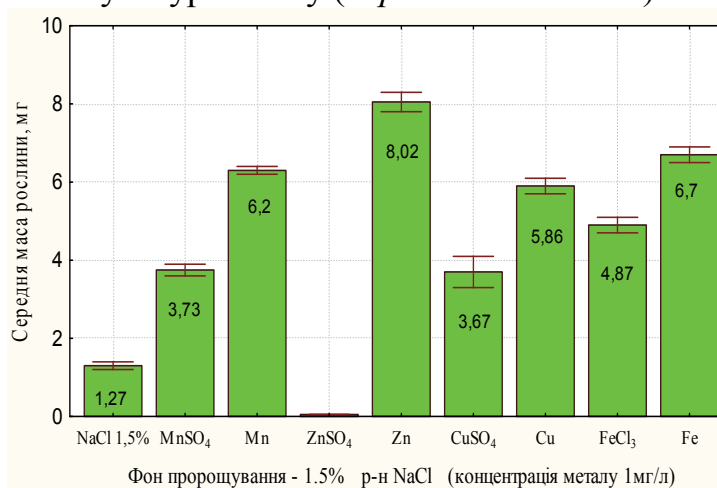


Рис. 24. Вплив обробки на середню масу рослин (*Lepidium sativum* L.) на п'яту добу проростання в умовах сольового стресу

Колоїдна форма металів виявились біологічно активнішою при вирощуванні рослин в умовах сольового стресу порівняно з іонною (сольовою) формою. Найвищу ефективність в умовах засолення виявив колоїд цинку (рис. 24). Ймовірні механізми інгібування або повного блокування, які мають місце за умов вирощування рослин на ґрунтах з підвищеною концентрацією хлориду натрію, пов'язують з порушенням роботи ферментних та гормональних систем і, у першу чергу, синтезом ауксину. Так, у присутності

надлишку катіонів натрію і аніонів хлору, дія катіонів цинку (розчину сульфату цинку) повністю блокується іонами розчину хлориду натрію. Це спричиняє припинення проростання та розвиток проростків крес-салату на п'яту добу досліду. Застосування колоїдної форми металів в умовах засолення дозволяє зробити ці метали біологічно функціональними для рослин, що є неможливим під час використання їх солей в силу низької доступності сольової форми марганцю, цинку, міді та заліза. У дослідах, де використовувалась колоїдна форма, відмічено збільшення вегетативної маси у 1,5–2 рази, що свідчить про біологічну доступність мікроелементів в умовах сольового стресу. Враховуючи, що колоїдна форма речовини передбачає наявність дисперсної фази у нерозчинному вигляді, можна припустити, що колоїдні частинки металу за умов контакту з поверхнею біологічного об'єкту сорбуються нею разом із розчином або самостійно, маючи необхідні для проникнення власні розміри. У такому випадку їх подальша транслокація і біологічна трансформація у рослинному організмі буде визначатись їх фізичними властивостями і здатністю брати участь у процесах метаболізму. Таким чином, нанорозмірний об'єкт, який здатний до розчинення, може розглядатись носієм необхідних катіонів, що генеруються поступово (навіть, за необхідності) і не виявляти токсичну дію на організм. Ефективність впливу колоїдної субстанції полягає у збільшенні доступності необхідних рослинні елементів і активного включення у біохімічні процеси.

У сьомому розділі наведено результати п'ятирічних польових випробувань колоїдних розчинів металів. Програмою польових досліджень передбачалась перевірка біотехнологічних принципів використання колоїдної форми металів у технології вирощування пшениці озимої (рис. 25) та вивчення

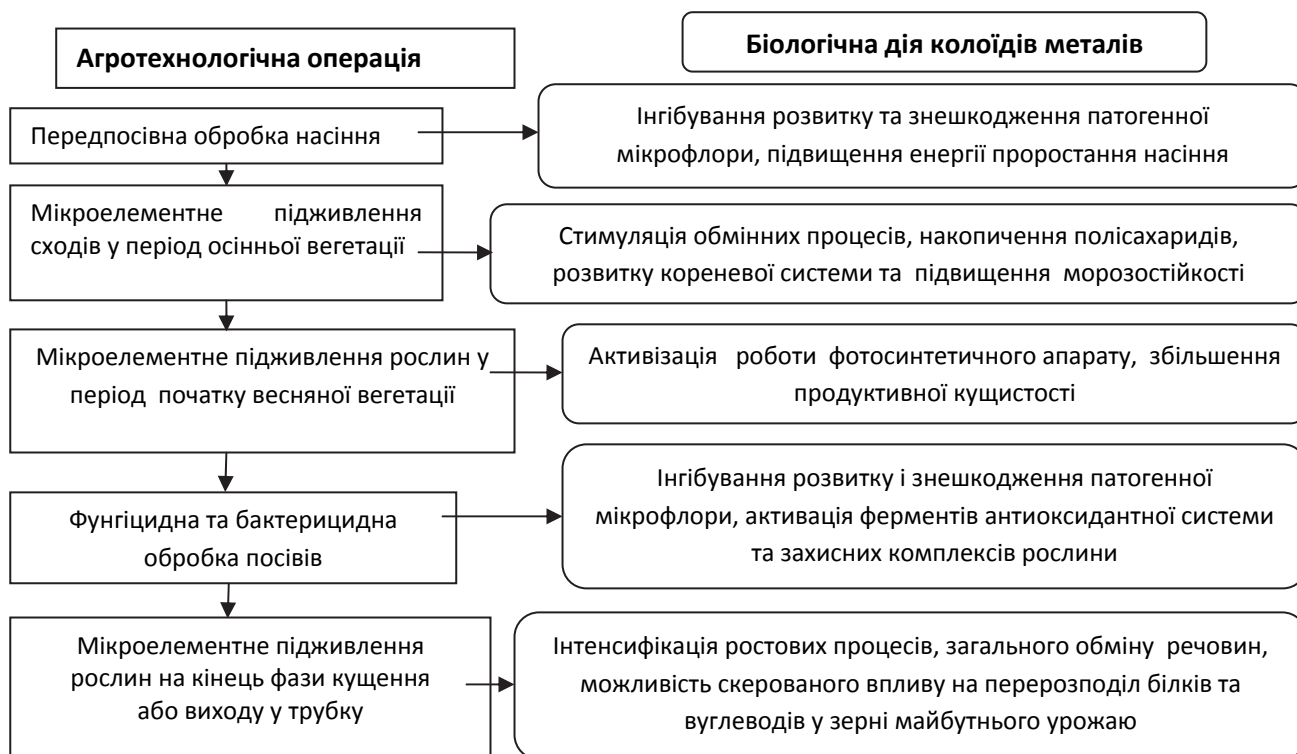


Рис. 25. Біотехнологія використання біологічно-активних частинок металів у колоїдній формі під час вирощуванні пшениці озимої

її впливу на ростові процеси, розвиток, урожайність та якість зерна, які виконували у наукових лабораторіях кафедр рослинництва та кормовиробництва НУБіП України у стаціонарній сівозміні ВП НУБіП України «Агрономічна дослідна станція» у період 2008–2012 років. Фенологічні спостереження і порівняльний аналіз варіантів здійснювали протягом вегетаційного періоду.

Польовими дослідями показано, що розвиток сходів залежно від рівня живлення, передпосівної обробки насіння (за норми витрат 30–50 мг/т) і обробки вегетуючих рослин (за норми витрат 300–400 мг/га), відбувався з помітною різницею в інтенсивності ростових процесів. На кінець осінньої вегетації спостерігали суттєві відмінності у розвитку конуса наростання. На контрольному варіанті пшениця озима знаходилась на II етапі органогенезу, довжина конуса наростання становила 0,37–0,45 мм. Лише за внесення  $N_{30}P_{120}K_{120}$  і  $N_{30}P_{150}K_{150}$  у рослин відбувся перехід до III етапу органогенезу за довжини конусу наростання 0,50–0,51 мм (рис. 26).

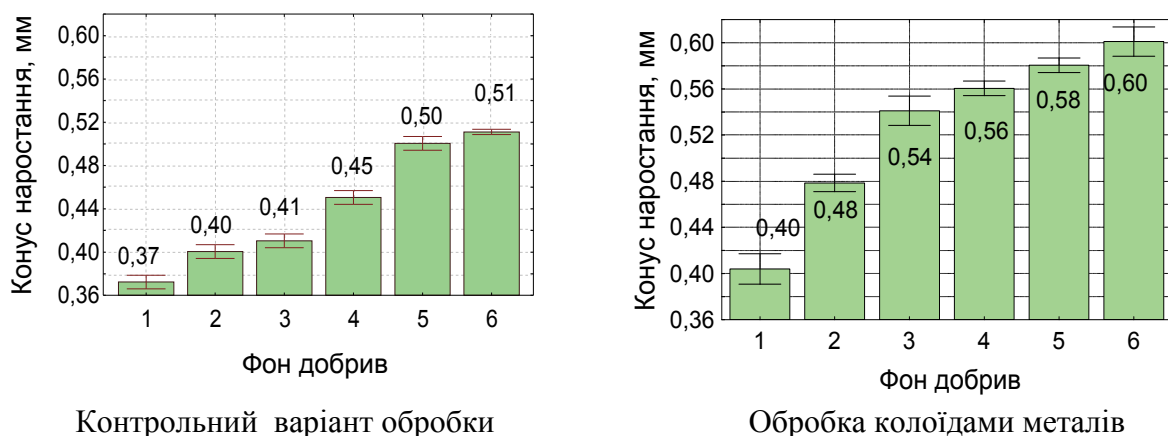


Рис. 26. Довжина конуса наростання головного пагона рослин пшениці озимої на кінець осінньої вегетації залежно від удобрення і передпосівної обробки насіння, мм (середнє за 2010–2012 рр.): 1 – без добрив; 2 –  $N_{30}P_{30}K_{30}$ ; 3 –  $N_{30}P_{60}K_{60}$ ; 4 –  $N_{30}P_{90}K_{90}$ ; 5 –  $N_{30}P_{120}K_{120}$ ; 6 –  $N_{30}P_{150}K_{150}$

На початок весняної вегетації рослини на дослідному варіанті мали більшу здатність протистояти несприятливим чинникам зимового періоду і активно відновлювали ростові процеси за умов досягнення плюсових середньодобових температур (рис. 27). Польові випробування і аналіз вегетативного росту, який є наочною характеристикою ефективності використаної схеми обробки посівів, показує, що обробка рослин колоїдними розчинами за схемою – «передпосівна обробка + дворазова обробка по вегетації» спричиняє збільшення листостеблової маси за рахунок повнішого засвоєння основних добрив (рис. 28). Динаміка наростання вегетативної маси, а також її добовий приріст, проводився за основними етапами органогенезу. Істотні прирости вегетативної маси спостерігались, починаючи з VI етапу органогенезу і максимального значення ці показники досягли на VIII етапі.

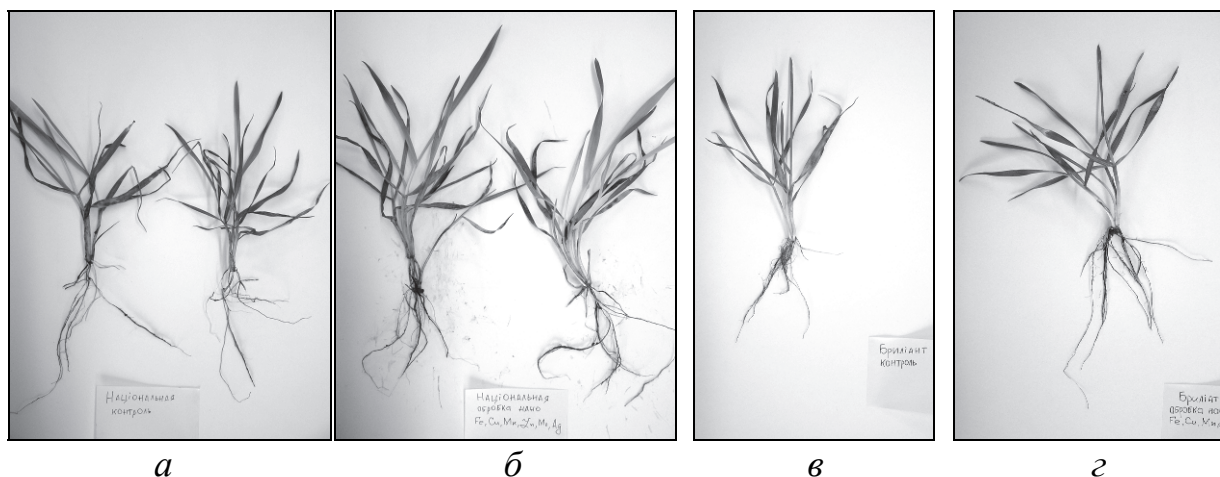


Рис. 27. Рослини пшениці озимої сортів Національна (а, б) та Бриліант (в, г) у період відновлення весняної вегетації (2011р.): (а) – контроль, (б) – передпосівна і одноразова обробка колоїдами металів по вегетації, (в) – контроль, (г) – передпосівна і одноразова обробка колоїдами металів по вегетації

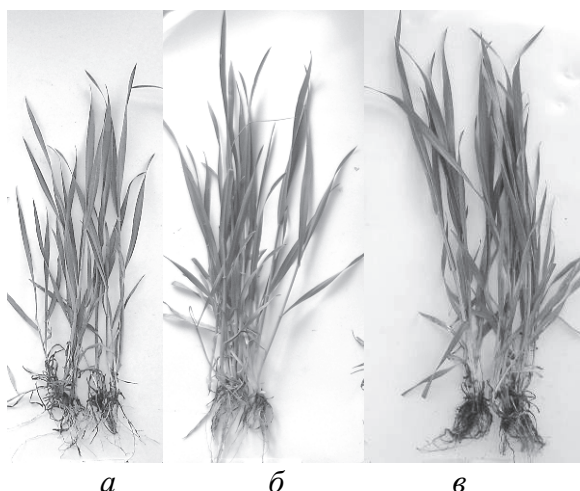


Рис. 28. Стан рослин пшениці озимої під кінець фази кущення: (а) – контроль; (б) – передпосівна обробка);(в) – передпосівна обробка + дворазова обробка по вегетації

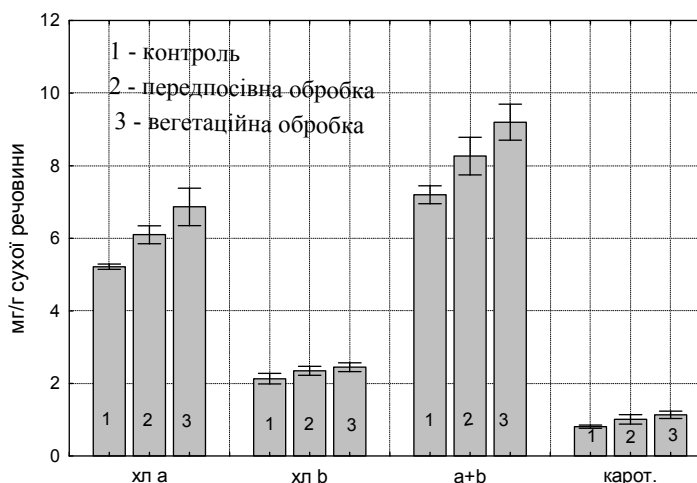


Рис. 29. Вміст фотосинтетичних пігментів у листках пшениці озимої сорту Національна за дії колоїдів металів

Фізіологічний стан рослин оцінювали за характеристикою фотоасиміляційних компонентів (рис. 29). Вміст фотосинтетичних пігментів у листках варіював залежно від сорту та способу обробки. Так, збільшення вмісту хлорофілу *a* найбільш активно відбувалось після обробки вегетуючих рослин, тоді як кількість хлорофілу *b* та каротиноїдів змінювалась менш інтенсивно. Збільшення вмісту фотосинтетичних пігментів у рослин свідчить про стимуляцію електрон-транспортних процесів та підвищення ефективності фотосинтезу. Інтенсивність синтезу запасних речовин була передумовою для формування і розвитку адаптаційних процесів впродовж онтогенезу та збільшення продуктивності пшениці. Так, статистична обробка даних отриманих урожаїв на сортах

Національна і Бриліант вказує (табл. 4), що використання колоїдних розчинів металів на етапах розвитку рослин пшениці озимої забезпечує найповнішу реалізацію генетичного потенціалу сорту та отримання підвищених врожайів і порівняно з базовою технологією. Аналіз отриманих результатів показує, що за рахунок кращого засвоювання мінеральних добрив дози внесення основних добрив можуть бути зменшені на 20–30 % із збереженням рівня урожайності. Навіть у несприятливий 2010 рік використання колоїдів металів забезпечило урожайність сорту Бриліант 5,1 т/га на фоні добрив  $N_{90}P_{90}K_{90}$ , у той час, коли за базовою технологією цей показник не перевищив 4,8 т/га за значно більшої кількості міндобрив ( $N_{120}P_{120}K_{120}$ ).

Таблиця 4

**Середня урожайність пшениці озимої (сортів Національна та Бриліант) у період 2008–2012 рр. за різних схем вирощування**

Схема вирощування і варіант удобрення	Урожайність, т/га
<b>Сорт Національна</b>	
Існуюча технологія $N_{90}P_{90}K_{90}$	5,22
Існуюча технологія $N_{120}P_{120}K_{120}$	5,7
Обробка колоїдними розчинами $N_{90}P_{90}K_{90}$	5,64
Обробка колоїдними розчинами $N_{120}P_{120}K_{120}$	6,52
<b>Сорт Бриліант</b>	
Існуюча технологія $N_{90}P_{90}K_{90}$	4,5
Існуюча технологія $N_{120}P_{120}K_{120}$	5,26
Обробка колоїдними розчинами $N_{90}P_{90}K_{90}$	5,23
Обробка колоїдними розчинами $N_{120}P_{120}K_{120}$	6,43

Оскільки, одне з ключових питань можливого використання наноматеріалів пов'язано з імовірним їх накопиченням у рослинах, проводився аналіз на залишковий вміст у зерні використаних металів. Результати аналізів показали, що у зерні, яке отримано з рослин за різних варіантів обробки, накопичення металів не відбувається. Більше того, вміст міді, заліза, срібла і марганцю на варіантах обробки колоїдними розчинами наночастинок металів зменшився порівняно з контрольним варіантом (табл. 5). Лише кількість цинку збільшилась у сорту Національна на 0,39 мг/кг сорту, а Бриліанту на – 4,58 мг/кг, кінцева концентрація якого не перевищувала вимоги ДСТУ 3768:2010 на залишковий вміст металів у зерні пшениці, яку використовують на продовольчі потреби.

Таблиця 5

**Залишковий вміст металів у зерні пшениці озимої урожаю 2010 р., мг/кг**

Сорт	Мідь	Залізо	Срібло	Марганець	Цинк
<b>Контроль</b>					
Національна	3,98±0,08	48,52±1,62	2,82±0,15	42,86±1,74	23,50±0,34
Бриліант	3,99±0,01	57,00±4,10	2,07±0,03	26,08±0,56	18,71±0,54
<b>Передпосівна обробка + кушення + вихід у трубку + колосіння</b>					
Національна	3,91±0,12	50,78±1,94	2,36±0,05	36,28±0,73	23,89±0,45
Бриліант	3,78±0,11	53,09±0,95	1,77±0,14	23,93±0,71	23,29±0,93

Отримані дані польових випробувань колоїдної форми біогенних металів у технології вирощування пшениці озимої підтверджують підвищення стійкості рослин до несприятливих умов вегетації і збудників хвороб, яка за рахунок системної дії препарату забезпечує підвищення продуктивності культури. Колоїди металів володіють фунгіцидною і бактеріцидною дією, здатністю індикувати антиоксидантний захист біологічних органів, а тому їх можна розглядати як альтернативу високотоксичним агрохімічним препаратам. Враховуючи, що пшениця озима має вирішальний вплив на продовольчу безпеку країни, використання колоїдної форми мікроелементів може бути важливим елементом економічно вигідної та екологічно безпечної біотехнології вирощування, адаптивної до умов різних регіонів України та інших країн, а отже, стати одним із напрямків стабілізації виробництва зерна.

Проведені дослідження з визначення фізико-технологічних основ біологічної функціональності наночастинок біогенних металів підтверджують можливість керованого впливу на фізико-хімічні і біологічні характеристики матеріалів та отримання біологічно сумісних та ефективних форм для біотехнологічного призначення. Так, встановлено позитивний вплив наночастинок на розвиток симбіотичних мікроорганізмів (*Ulocladium sp.* і *Trichoderma v.*), які широко застосовують в якості біологічних агентів для контролю збудників захворювань рослин та забезпечують конкурентоздатність відносно до існуючої мікрофлори, зокрема до фітопатогенів. Отримані результати мікробіологічних і біохімічних досліджень можуть бути використані під час розробки препаратів, які за рахунок підбору складу і концентрацій були б здатні скеровано впливати на існуючі агробіоценози та фактично виступати регуляторами системи захисту рослин.

Однією з головних умов біологічної функціональності слід вважати здатність твердої фази до розчинення. За рахунок поступового розчинення, наночастинки металів, які є основою колоїдних розчинів, мають пролонгований ефект впливу на рослини, стимулюють їх структурно-функціональну саморегуляцію та підвищують спроможність рослин адаптуватись до складних умов вегетації. Численні експериментальні дані з вивчення біологічного впливу колоїдів металів покладено в основу розробки технології отримання наночастинок біогенних металів електроіскровим методом, яка може знайти широке застосування у біології та медицині. Встановлена біологічна характеристика нанорозмірних об'єктів, що проявляється навіть за наднизьких концентрацій твердої фази, свідчить на користь актуальності і перспективності використання препаратів на основі колоїдної форми мікроелементів, які не несуть загрози агрофону, активно впливають на фізіологічні процеси рослин, особливо в умовах недостатнього мінерального живлення, забезпечують господарсько-цінний ефект та є основою для використання наночастинок у біотехнології. Важливість проведених досліджень підтверджується сучасними світовими тенденціями використання наноматеріалів оскільки стратегічним напрямом застосування наноматеріалів та препаратів на їх основі розглядається саме у аграрної галузі.

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі узагальнено експериментальні дані і теоретичні положення актуальної науково-практичної проблеми – використання нанорозмірних біогенних металів у формі колоїдних розчинів біотехнологічного призначення. У результаті проведених досліджень сформульовано наступні висновки:

1. В результаті реалізації підводного електроіскрового розряду між струмопровідними гранулами залежно від параметрів розрядного контуру відбувається формування дисперсної фази, яка знаходиться у двох розмірних діапазонах – мікро- та нанодіапазоні. Мікрофракція, яка є результатом плавлення поверхні металевих гранул з наступною кристалізацією, внаслідок великих розмірів (10–100 мкм), не може бути використана як ефективна форма мікроелементів на біологічних об'єктах. Нанофракція, яка є результатом плавлення та випаровування з наступною конденсацією парової фази із середніми розмірами у діапазоні 10–150 нм та відповідним структурно-фазовим складом твердої фази, має ознаки біологічної функціональності і може бути використана у біотехнологіях, зокрема в технологіях вирощування рослинної продукції.

2. Запропоновано узагальнену теоретичну модель, яка визначає біологічну ефективність металевих частинок, яка експериментально підтверджена вегетаційними та польовими дослідями. Відповідно до неї, із збільшенням розмірів наночастинок або утворенням їх агрегатів, а також зі збільшенням ступеня окиснення металевої фази (утворення оксидів  $\text{CuO}$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;  $\text{MnO}_2$ ) і кількості оксидних фаз на поверхні частинок їх біологічна активність уповільнюється.

3. Дослідженнями на тест-культурах доведено, що колоїдна форма металів є ефективною за умов порушеного мінерального живлення рослин в умовах карбонатного і сольового стресів, коли іонна форма мінерального живлення для окремих металів (цинк, залізо) є фізіологічно недоступною. За рахунок поступового біологічного розчинення колоїдних частинок металів у клітинному просторі досягається пролонгований ефект. Крім того, колоїди металів за однакових концентрацій порівняно з їх солями викликають меншу фітотоксичну дію на рослини у 1,3–6 разів у діапазоні концентрацій 1–100 мг/л.

4. Доведено, що нативні колоїдні розчини металів із концентрацією металевої фази близько 150–200 мг/л (Пат. №38459, Маточний колоїдний розчин металів), не можуть бути використані у первісному стані без попереднього розведення до фізіологічно обґрунтованої концентрації робочого розчину, що відповідає концентрації 1–10 мг/л. Крім того, колоїдні розчини металів ефективно проявляють біологічну дію за значень електрокінетичного потенціалу нижче 30–40 mV.

5. Доведено ефективність покращення фітосанітарного стану агроценозів за рахунок використання фунгіцидних і бактерицидних властивостей міді, срібла і цинку, що дозволило у польових умовах у 2,5–3 рази знизити рівень ураженості рослин пшениці озимої септориозом за норм витрат діючої речовини не більше 20–30 мкг/м<sup>2</sup>.

6. Передпосівна обробка насіння пшениці колоїдними розчинами металів (мідь –2 мг, срібло –1 мг, залізо –10 мг, марганець –15 мг, цинк –1 мг, молібден –2 мг на 10 л води на 1 т насіння) і дво-триразова по вегетації розчинами марганцю, цинку, заліза, молібдену та міді з концентрацією металевої фази 50–200 мг/л (за норми витрат 1–3 л/га) забезпечує підвищення урожайності на 15–20 %. За рахунок більш ефективного використання основних мінеральних добрив можуть бути скориговані дози їх внесення (зменшені на 20–30 % без втрат урожаю). Крім того, вплив колоїдів металів на показники якості озимої пшениці супроводжується господарсько-цінним фізіологічним ефектом – підвищенням вмісту клейковини у зерні.

7. Визначення залишкового вмісту металів у зерні пшениці, що оброблялась за схемою – «передпосівна обробка насіння + триразова обробка по вегетації» вказує, що накопичення металів, які входили до складу робочих колоїдів, не відбувається, натомість існує тенденція до їх зменшення, зокрема марганцю та срібла. Крім того, суміш колоїдів металів не впливає на якісний склад запасних білків зернівок пшениці і, загалом, не сприяє мінливості генотипу культури.

8. Використання діючої речовини у колоїдній формі дозволяє зменшити її кількість у 10–100 разів порівняно із сольовою формою під час вирощування рослинної продукції. Можливість застосування наднизьких концентрацій елементів мінерального живлення за рахунок біологічної функціональності колоїдної форми металів є передумовою збереження збалансованого розвитку екосистем.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Статті у наукових виданнях України*

1. Щерба А. А. Развитие систем получения ультрадисперсных искроэрозионных порошков: влияние вибрации на параметры разрядных импульсов и характеристики продукции / [А. А. Щерба, С. Н. Захарченко, С. А. Яцюк, **К. Г. Лопатько**, Е. Г. Афтандиянц, В. А. Святненко] // Технічна електродинаміка. Проблеми сучасної електротехніки. – 2008. – Ч. 4. – С. 107–112. (*Дисертант обґрунтував експериментальну схему проведення вібраційної обробки*).

2. Щерба А. А. Анализ методов повышения эффективности электроэрозионной коагуляции при очистке водных сред /А. А. Щерба, С. Н. Захарченко, **К. Г. Лопатько** [и др.] // Технічна електродинаміка. Силова електроніка та енергоефективність. – 2008. – Ч.2. – С. 120–125. (*Дисертант приймав участь у формулюванні задач і аналізі результатів*).

3. Щерба А. А. Применение объемного электроискрового диспергирования для получения седиментационно устойчивых гидрозолей биологически активных металлов / [А. А. Щерба, С. Н. Захарченко, **К. Г. Лопатько**, Е. Г. Афтандиянц ] // Пр. Ін-ту електродинаміки НАН України: Зб. наук. пр. – Київ: ІЕД НАНУ. – 2009. – № 22. – С. 74–79. (*Дисертантом обґрунтовано умови отримання седиментаційно стійких гідрозолей*).

4. Щерба А. А. Разрядно-импульсные системы производства нанокolloидных растворов биологически активных металлов методом ОЭИД / [А. А. Щерба, С. Н. Захарченко, **К. Г. Лопатько**, Н. И. Шевченко, Н. А. Ломко] // Труды ин-та электродинамики НАН Украины. – 2010. – № 26. – С. 152–160. *(Дисертантом обґрунтовано умови біологічної активності колоїдів металів).*

5. Лопатько К. Г. Структура та властивості наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою міді та срібла / **К. Г. Лопатько**, Є. Г. Афтанділянц, Я. В. Зауличний, М. В. Карпець // Металознавство та обробка металів. – 2009. – № 3. – С. 57–62. *(Дисертантом обґрунтовано режими синтезу наночастинок).*

6. Лопатько К. Г. Аналіз поверхні наночастинок методом рентгенівської фото-електронної спектроскопії / **К. Г. Лопатько**, Є. Г. Афтанділянц, Я. В. Зауличний, М. В. Карпець // Металознавство та обробка металів. – 2009. – № 4. – С. 46–50. *(Дисертантом сформульовані задачі досліджень та отриманно експериментальні зразки наночастинок).*

7. Лопатько К. Г. Синтез ультра и наноразмерных частиц биогенных металлов методом объемного электроискрового дисперирования / **К. Г. Лопатько**, Е. Г. Афтандиянц, А. А. Щерба, С. Н. Захарченко [и др.] // Вісник ХНТУ сільського господарства. Харків, – 2010. – Вип. 96. – С. 25–35. *(Дисертантом обґрунтовано умови і параметри електроіскрової обробки металевих гранул).*

8. Лопатько К. Г. Особливості формування наночастинок при електроіскровій обробці заліза / **К. Г. Лопатько**, Є. Г. Афтанділянц, Я. В. Зауличний, М. В. Карпець // Металознавство та обробка металів. – 2010. – № 4. – С. 35–41. *(Дисертантом запропоновано механізми утворення пасивуючих шарів на наночастинках).*

9. Лопатько К. Г. Получение и применение наночастиц, содержащих медь и серебро / **К. Г. Лопатько**, Е. Г. Афтандиянц, Я. В. Зауличный, М. В. Карпец // Электрические контакты и электроды: Труды Ин-та проблем материаловедения НАН Украины. – Киев. – 2010. – С. 232–243. *(Дисертантом отримано дослідні зразки частинок металів, обговорено експериментальні дані та висновки).*

10. Лопатько К. Г. Структура и фазовые превращения наночастиц, полученных электроискровой обработкой гранул железа / **К. Г. Лопатько**, Е. Г. Афтандиянц [и др.] // Электрические контакты и электроды: Труды Ин-та проблем материаловедения НАН Украины. – Киев. – 2012. – С. 125–140. *(Дисертантом обрано методи атестації частинок металів і обговорено експериментальні дані).*

11. Коваленко В. Л. Оцінка токсичності бактерицидних засобів на клітинних культурах свинячого походження СНЕВ, ПТП / В. Л. Коваленко, В. І. Білоконь, **К. Г. Лопатько**, Г. В. Пономаренко // Проблеми зооінженерії та ветеринарної медицини. Збірник наукових праць. – Вип 22. – Ч. 2. – Т. 1. Ветеринарні науки. – Харків. – 2010. – С.114–118. *(Дисертантом оптимізовано параметри синтезу частинок металів та обґрунтовано схему проведення токсикологічних досліджень).*

12. Лопатько К. Г. Вплив наночастинок, отриманих при електроіскровій обробці заліза, на структуру сталі 45Л / **К. Г. Лопатько**, Є. Г. Афтанділянц, О. В. Зазимко, А. В. Поліщук, С. М. Перегиняк / Науковий вісник НУБіП України. – Київ. – 2010. – Вип. 144, – Ч. 1. – С. 196–203. *(Дисертантом проведено металографічні дослідження зразків литої сталі).*

13. Лопатько К. Г. Застосування наночастинок металів – екологічно безпечна технологія вирощування пшениці озимої / **К. Г. Лопатько**, Є. Г. Афтанділянц, О. В. Зазимко, С. М. Каленська [та ін.] // Науковий вісник НУБіП України. Сер. «Біологія, біотехнологія, екологія» – Київ. – 2011. – Вип. 158. – С. 119–125. *(Дисертант приймав безпосередню участь у плануванні та проведенні польових дослідів).*

14. Олішевський В. В. Дослідження структури і біологічної активності водних розчинів наночастинок металів / В. В. Олішевський, **К. Г. Лопатько**, Ю. О. Дашковський, Є. Г. Афтанділянц [та ін.] // *Ukrainica Bioorganica Acta*. – 2011. № 2 – С. 29-37. *(Дисертантом оптимізовано параметри синтезу частинок металів, обґрунтовано схему проведення біологічних досліджень і обговорено висновки).*

15. Скороход Т. А. Визначення кількості наночастинок у полідисперсних колоїдних системах / Т. А. Скороход, **К. Г. Лопатько**, Є. Г. Афтанділянц, Ю. Б. Гнучій // НУБіП України. Сер. «Техніка та енергетика АПК» – Вип. 166. – Ч. 3. – 2011. – С. 229–234. *(Дисертантом запропоновано модель полідисперсної системи).*

16. Каленська С. М. Ефективність застосування біогенних металів та біоактивних препаратів при вирощуванні сої / С. М. Каленська, **К. Г. Лопатько**, Н. В. Новицька [та ін.] // «Наукові доповіді НУБіП», 2011-5 (27) Режим доступу: [http://www.nbu.gov.ua/e-journals/Nd/2011\\_5/11ksm.pdf](http://www.nbu.gov.ua/e-journals/Nd/2011_5/11ksm.pdf). *(Дисертантом отримано дослідні зразки колоїдів металів, обґрунтовано схему проведення агробіологічних досліджень і обговорено висновки).*

17. Таран Н. Ю. Вплив неіонного колоїдного розчину наночастинок біогенних металів на вміст елементів металів у рослинних тканинах / Н. Ю. Таран, Л. М. Бацманова, **К. Г. Лопатько**, А. О. Мелешко, Є. О. Конотоп // Біофізика наноматеріалів // *Фізика живого*, Т.19. – № 2. – 2011. – С. 9–12. *(Дисертант прийняв участь у плануванні і обговоренні експериментів).*

18. Таран Н. Ю. Технологія екологічно безпечного використання нанопрепаратів у адаптивному рослинництві / Н. Ю. Таран, Л. М. Бацманова, **К. Г. Лопатько**, С. М. Каленська // Медико-біологічне застосування // *Фізика живого*, Т.19. – № 2. – 2011. – С. 54–58. *(Дисертантом обґрунтовано схему використання препаратів і проведення агробіологічних досліджень).*

19. Логінова І. В. Порівняльна оцінка ефективності позакореневого підживлення кукурудзи різними цинковими добривами / І. В. Логінова, **К. Г. Лопатько** // Збірник наукових праць Подільського ДАТУ. – Вип. 20. – 2012. – С. 29–33. *(Дисертантом отримано дослідні зразки колоїдів металів, обґрунтовано схему проведення агробіологічних досліджень і обговорено висновки).*

20. Лопатько К. Г. Фізичне моделювання процесу утворення наночастинок металів при електроіскровій обробці / **К. Г. Лопатько** // Науковий вісник НУБіП України. Сер. «Техніка та енергетика АПК». – Вип. 174. – Ч. 2. – 2012. – С. 132–139.

21. Лопатько К. Г. Аналіз структури та біологічної функціональності нанодисперсних біогенних металів / **К. Г. Лопатько** // Науковий вісник НУБіП України. Сер. «Техніка та енергетика АПК». – Вип. 166. – Ч. 2. – 2011. – С. 135–148.

22. Верченко Л.М. Перший досвід застосування реагенту в нанорозмірному стані для додаткового очищення дифузійного соку в бурякоцукровому виробництві / Л. М. Верченко, А. І. Маринін, **К. Г. Лопатько** // Техніка і технологія // Цукор України № 12 (84). – 2012. – С. 11–16. *(Дисертантом обгрунтовано параметри отримання колоїдів алюмінію і схему коагуляційного очищення дифузійного соку).*

23. Лопатько К. Г. Нанотехнології в цукровій промисловості / **К. Г. Лопатько**, С. В. Ткаченко, В. В. Олішевський [та ін.] // Науковий вісник НУБіП України, Сер. «Техніка та енергетика АПК». – Вип. 170. – Ч. 1. – 2012. – С. 361–366. *(Дисертантом запропоновано схему і методи проведення досліджень та обговорено висновки).*

24. Лопатько К. Г. Синтез металевих наночастинок в плазмі електричного розряду у воді / **К. Г. Лопатько**, Є. Г. Афтанділянц, А. М. Веклич [та ін.] // Вісник КНУ ім. Т. Шевченка. Серія. Фізико-математичні науки. – Вип. 1. – 2013. – С. 161–168. *(Дисертантом проведено експерименти з іскроерозійної обробки металу і розроблено фізичну модель утворення частинки металу у плазмі розряду).*

25. Лопатько К. Г. Вивчення бактерицидної дії колоїдних частинок срібла, отриманих електроіскровим методом / **К. Г. Лопатько**, Е. Г. Афтанділянц, В. Г. Мирончук [та ін.] // Одеська національна академія харчових технологій. Наукові праці. – Вип. 43, Т.2. – 2013. – С. 151–154. *(Дисертантом отримано дослідні зразки колоїдів металів, обгрунтовано схему проведення біологічних досліджень і обговорено висновки).*

26. Lopatko K. Application of colloidal forms of trace elements in the disturb mineral nutrition of plants / **K. Lopatko**, M. Melnychuk, V. Trach [et al] // International Scientific Electronic Journal. Earth bioresources and environmental biosafety. – №4, – 2013. Режим доступу:

<http://gchera-ejournal.nubip.edu.ua/index.php/ebql/article/view/125/91>).

*(Дисертантом розроблено концепцію використання колоїдної форми мікроелементів для біологічних об'єктів і сформульовано основні висновки).*

27. Афтанділянц Е. Г. Фазовые превращения в наночастицах, полученных электроискровой обработкой металлических гранул / Е. Г. Афтанділянц, **К. Г. Лопатько**, Я. В. Зауличный, М. В. Карпец, А. А. Щерецкий // Электрические контакты и электроды: Труды Ин-та проблем материаловедения НАН Украины. – Киев. – 2014. – С. 112–128. *(Дисертантом проаналізовано механізми та процеси перетворень у наночастичках заліза).*

**Статті у наукових виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз:**

28. Пучкова А. О. Фиксация ДНК на поверхности кремния для создания матрицы при формировании нанопроволок / А. О.Пучкова, П. А.Соколов, **К. Г. Лопатько**, Н. А. Косьяненко // Труды МФТИ. – 2011. Т.3, №2. – С. 43–48. *(Дисертантом отримано дослідні зразки колоїду срібла, обґрунтовано схему проведення досліджень і обговорено висновки).*

29. Титов А. В. Изучение взаимодействия наночастиц серебра с молекулой ДНК в водно-солевом растворе. / А. В. Титов, М. С. Варшавский, **К. Г. Лопатько**, Н. А. Касьяненко /«Современные проблемы молекулярной биофизики» // Вестник СПбГУ. – 2011. – Сер. 4. – Вып. 4. – С. 229–234. *(Дисертантом проведено аналіз експериментальних даних і обговорено висновки).*

30. Лопатько К. Г. Використання біологічних властивостей наночастинок металів при вирощуванні зернових / **К. Г Лопатько** // (MOTROL) Motoryzacja i Energetyka Rolnictwa. – Lublin, 2011. – С. 98–106.

31. Захарченко С. Н. Влияние длительности разрядных импульсов в слое гранул железа на размеры и структурно-фазовое состояние его электроэрозионных частиц / С. Н. Захарченко, И. П. Кондратенко, А. Е. Перекос, В. П. Залуцкий, В. В. Козырский, **К. Г. Лопатько** // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2012. – 6/5, (60). – С. 66–72. *(Дисертантом обґрунтовано параметри обробки гранул, проаналізовано рентгенограми порошків заліза і обговорено висновки).*

32. Lopatko K. Obtaining of metallic nano particles by plasma-erosion electrical discharges in liquid mediums for biological application / **К. Lopatko**, M. Melnichuk, Y. Aftandilyants [et al]. // Annals of Warsaw University of Life Sciences. – № 61. – 2013. – P. 105–115. *(Дисертантом сформульовано задачі досліджень і проведено аналіз результатів експериментів).*

33. Лопатько К.Г. Образование наноразмерной фракции металлов при электроискровой обработке гранул / **К. Г. Лопатько**, В. В. Олишевский, А. И. Маринин, Е. Г. Афтандилианц // Электронная обработка материалов. – 2013. – №6. – С. 80–85. *(Дисертантом розроблено феноменологічну модель утворення наночастинок).*

34. Гончар Е. Н. Повышение эффективности микробно-растительного симбиоза путем создания композиционных биопрепаратов с использованием наночастиц биогенных металлов / Е. Н Гончар, А. В. Щербаков, **К. Г. Лопатько** [и др.] // достижения науки и техники АПК. – №12. – 2013. – С. 30–34. *(Дисертантом отримано дослідні зразки колоїдів металів, запропоновано модель будови колоїдної міцели і обговорено висновки).*

35. Kravchenko Y., The effect of colloidal nanoparticles on plant growth, phytotoxicity and crop yields / Y. Kravchenko, **К. Lopatko**, Y. Aftandilyants, V. Trach / Fertilizer Technology. – 2014. – Vol.1: Synthesis. – P. 689–724. *(Дисертантом запропоновано концепцію використання колоїдної форми мікроелементів для біологічних об'єктів і сформульовано основні висновки).*

36. Taran N. The effect of colloidal solution of molybdenum nanoparticles on the microbial composition in rhizosphere of *Cicer arietinum* L. / N. Taran, O. Gonchar, **K. Lopatko**, L. Batsmanova, M. Patyka, M. Volkogon // Nanoscale Research Letters Springer Open Journal. –2014. – 9 (1):289. Режим доступу: [doi: 10.1186/1556-276X-9-289](https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-289). *(Дисертантом запропоновано схему досліджень, оптимізовано синтез колоїдних частинок молибдену, обговорено результати і висновки).*

#### **Матеріали конференцій:**

37. Лопатько К. Г. Структура наночастинок міді та срібла / **К. Г. Лопатько**, Я. В. Зауличний // Тези доповідей співробітників Технічного ННІ НУБіП України, 13–17 березня, м. Київ, – Київ, 2009. – С. 26–28. *(Дисертантом досліджено зразки частинок міді і срібла, обговорено результати та висновки).*

38. Aftandilyants Y. Hydrogen Influence on Creation of Metallic Nanoparticles / Y. Aftandilyants, **K. Lopatko**, Y. Zaulichnyi // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials, August, 25–31, Kyiv. / Frantsevich Institute for Problems of Materials Science – Kyiv, 2009. – P. 1026–1027. *(Дисертантом оптимізовано синтез колоїдних частинок, обговорено результати і висновки).*

39. Aftandilyants Y. Metallurgical application of nanoparticles / Y. Aftandilyants, **K. Lopatko**, S. Pereginyak // X International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2010) / Universita La Sapienza, September, 13–17. Roma. – Roma, 2010. – P. 84. *(Дисертантом сформульовані задачі досліджень і проведено металографічний аналіз).*

40. Лопатько К. Г. Получение наночастиц на основе железа и их применение для повышения качества стали / **К. Г. Лопатько**, Є. Г. Афтанділянц, С. Н. Перегinyaк, Я. В. Зауличний // Сборник трудов конференции «Инженерные системы – 2010», 6–9 апреля, г. Москва. – 2010. Москва: РУДН. – С. 243–252. *(Дисертантом сформульовані задачі досліджень, проведено металографічний аналіз і сформульовано висновки).*

41. Лопатько К. Г. Структура и фазовые превращения наночастиц, полученных электроискровой обработкой гранул железа / **К. Г. Лопатько**, Є. Г. Афтанділянц, Я. В. Зауличний [та ін.] // Міжнародна конференція «Электрические контакты и электроды». / 19–23 сентября, г. Казивели. / Ін-т проблем матеріалознавства НАНУ. – Киев, 2011. – С. 85 – 86. *(Дисертантом обрано методи атестації частинок металів і обговорено експериментальні дані).*

42. Гончар О. М. Дослідження біологічної активності препаратів наночастинок металів / [О. М. Гончар, Т. І. Тугай, А. В. Тугай, **К. Г. Лопатько**, Є. Г. Афтанділянц, М. В. Патица] // Досягнення і проблеми генетики, селекції та біотехнології. Збірник наукових праць ІХ з'їзду Українського товариства генетиків і селекціонерів ім. М. І. Вавилова, 24–28 вересня, м. Алушта, – Київ, 2012. – Т. 4. – С. 456–461. *(Дисертантом обговорено схему досліджень і експериментальні дані).*

43. Тугай Т. І. Дослідження впливу нанорозчинів металів на рослини та фітопатогенні гриби / Т. І. Тугай, А. В. Тугай, **К. Г. Лопатько** [та ін.] // VIII

International conference daRostim «Microbial biotechnology: topicality and future», November, 19–22 Kyiv. – Kyiv, 2012. – P. 320–321. *(Дисертантом обговорено схему досліджень і експериментальні дані).*

44. Veklich A. N. Nanoparticle generation by plasma-erosion discharge in liquid environment / A. N. Veklich, **K. G. Lopatko**, Y. G. Aftandilyants [et al] // VII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology, Oktober, 23–26 Minsk. – Minsk, – 2012. – V. II. – P. 495–498. *(Дисертантом сформульовано основні задачі досліджень і обговорено експериментальні дані).*

45. Мельничук М. Д. Влияние нанорастворов металлов на активность каталазы фитопатогенных грибов *Botrytis cinerea* и *Alternaria tenuis* / М. Д. Мельничук, Т. И. Тугай, А. В. Тугай, **К. Г. Лопатько** [и др.] // Сборник научных работ 3-го съезда микологов России, 17–19 сентября, г. Москва. – Москва, 2012. – С. 383. *(Дисертантом обговорено схему досліджень і експериментальні дані).*

46. Zazymko O. The nanoparticle influence on deoxidization and steel structure / O. Zazymko, Y. Aftandilyants, **K. Lopatko** // Abstracts of «XXV. Didmattech 2012». September, 17–21, Komarno, / J. Selye University. – Komarno, 2012. – P. 19–20. *(Дисертантом обрано методи атестації частинок металів, проведено металографічний аналіз матеріалів і обговорено експериментальні дані).*

47. Lopatko K. Metallic nanoparticles in plasma-erosion electrical discharges in liquid mediums. Energy relaxation / **K. Lopatko**, M. Melnichuk, Y. Aftandilyants [et al] // VIII International conference «Electronics and applied physics», Oktober, 24–27, Kyiv. / T. Shevchenko National University of Kyiv. – Kyiv, 2012. – P. 166–170. *(Дисертантом обгрунтовано параметри синтезу частинок металів і обговорено експериментальні дані).*

48. Aftandilyants Y. Synthesis of carbon nanostructured colloidal solution by spark dispersion / Y. Aftandilyants, V. Azharonok, V. Boretskij, S. Fesenko, **K. Lopatko** [et al] // IX International conference «Electronics and applied physics» Oktober, 23–26, Kyiv. / National University of Kyiv. – Kyiv, 2013. – P. 120–121. *(Дисертантом розроблено методуку отримання наночастинок графіту і сформульовано висновки).*

49. Sonko R. Effect of colloidal metals on the induced chlorophyll fluorescence at the different lupin state [Електронний ресурс] / R. Sonko, N. Starodub, V. Trach, **K. Lopatko**. International conference «Biophotonics», August 26–31, Riga. – Riga, 2013. – Режим доступу: [doi:10.1117/12.2044748](https://doi.org/10.1117/12.2044748). *(Дисертант безпосередньо приймав участь у експериментальній частині і обговорені отриманих даних).*

50. Лопатько К. Г. Модель процесу утворення наночастинок при електроіскровій обробці металевих гранул / **К. Г. Лопатько**, Е. Г. Афтанділянц, А. Н. Веклич [та ін.] // Міжнародна конференція «Электрические контакты и электроды». 23–27 сентября, м. Казивелі. / Ін-т проблем матеріалознавства НАНУ. – Киев, 2013. – С. 35. *(Дисертанту належить основна ідея роботи).*

51. Teulet Ph. Peculiarities of metal nanoparticles generation by underwater discharges for biological applications [Електронний ресурс] / Ph. Teulet, A. Gleizes, Y. Cressault, **K. Lopatko** [et al] // XXXI-International conference of

phenomena in ionized gases, July, 14–19, Granada. – Granada, 2013. Режим доступу: <http://www.icpig2013.net/buscador/index.html>. (Дисертантом обрано методи атестації частинок металів, запропоновано модель колоїдної міцели і обговорено висновки).

52. Lopatko K. Plasma technologies in modification of textile materials by colloids of metals. / **К. Lopatko**, M. Melnichuk, Y. Aftandilyants [et al] // XXth Symposium on Physics of Switching Arc, September 2–6, Brno. – Brno, 2013, – P. 241–244. (Дисертантом сформульовано методологію застосування частинок металів і обговорено експериментальні дані).

53. Лопатько К. Г. Оцінка фітотоксичності колоїдної форми металів / **К. Г. Лопатько**, М. Д. Мельничук, В. В. Трач [та ін.] // Збірник матеріалів I<sup>ої</sup> Міжнародної конференції «Химия, Био- и Нанотехнологии, Экология и Экономика в Пищевой и Косметической промышленности», 10–13 июня, м. Щьолкіно. – Харків, 2013. – С. 29–33. (Дисертантом запропоновано схему досліджень, обговорено експериментальні дані і висновки).

54. Lopatko K. The influence of metal nanoparticles on plant health / **К. Lopatko**, V. Trach, S. Grinuk [et al] // «Nanotechnology and nanomaterials», August, 25 – September, 1, Bukovel. – Lviv: Eurosvit, 2013. – P. 402. (Дисертант приймав участь в обговоренні отриманих даних).

55. Тугай Т. І. Вплив нанопрепаратів металів на каталазну активність фітопатогенних грибів та оцінка їх токсичності / Т. І. Тугай, **К. Г. Лопатько**, А. В. Тугай [та ін.] // Мікробні біотехнології, біоремедіація // XIII съезд общества микробиологов Украины им. Виноградского, 1–6 октября, г. Ялта. – Киев, 2013. – С. 427. (Дисертант приймав участь в експериментальній частині та обговоренні отриманих даних).

56. Щербаков А. В. Влияние нанорастворов металлов на культурально-морфологические и хозяйственно-ценные свойства штамма *Bacillus subtilis* Ч-13, продуцента биопрепарата / [А. В. Щербаков, Е. Н. Гончар, А. Н. Заплаткин, **К. Г. Лопатько**, В. К. Чеботарь] // Проблемы микологии и фитопатологии в XXI веке: Материалы международной научной конференции, 2–4 октября, г. Санкт-Петербург. – Санкт-Петербург, 2013. – С. 302–304. (Дисертантом обгрунтовано параметри синтезу частинок металів, обговорено експериментальні дані і висновки).

57. Lopatko K. Nanoparticles generation by plasma of electrical spark discharge. Application in biology and metallurgy / **К. Lopatko**, Y. Aftandilyants, A. Veklich [et al] // High-Tech Plasma Processes Conference», June, 22–27, Toulouse. – Toulouse, 2014. – 10 p. (USB flashmob). (Дисертантом запропоновано схему досліджень, методи атестації частинок металів, обговорено експериментальні дані і висновки).

58. Lopatko K. Enrichment of colloidal solutions by nanoparticles in underwater spark discharge / **К. Lopatko**, Y. Aftandilyants, A. Veklich [et al] // International Conference-School on Plasma Physics and Controlled Fusion and The Adjoint Workshop. «Nano - and micro - sized structures in plasmas» September, 15–18, Kharkiv. – Kharkiv, 2014. – P. 181. (Дисертантом обгрунтовано схему використання частинок металів).

**Патенти:**

59. Патент 38458 UA, МПК В22F9/08(2006.01). Спосіб отримання ультрадисперсного порошку / **Лопатько К. Г.**, Афтанділянц Є. Г., Щерба А. А. [та ін.]; заявник Національний аграрний університет. – № u200810315; заявл. 12.08.2008; опубл. 12.01.2009, Бюл. № 1, 2009 р. (*Дисертанту належить ідея, яка покладена в основу патента*).

60. Патент 38461 UA, МПК В22F9/08(2006.01). Пристрій для отримання колоїдних розчинів ультрадисперсних порошоків металів / **Лопатько К. Г.**, Афтанділянц Є. Г., Щерба А. А., Захарченко С. Н., Яцюк С. А.; заявник Національний аграрний університет. – № u200810312; заявл. 12.08.2008; опубл. 12.01.2009, Бюл. № 1, 2009 р. (*Дисертанту належить ідея, яка покладена в основу патента*).

61. Патент 38459 UA, МПК В01J 13/00. Маточний колоїдний розчин металів / **Лопатько К. Г.**, Афтанділянц Є. Г., Каленська С. М., Тонха О. Л.; заявник Національний аграрний університет. – № u200810314; заявл. 12.08.2008; опубл. 12.01.2009, Бюл. № 1, 2009 р. (*Дисертанту належить ідея, яка покладена в основу патента*).

62. Патент 45880 UA, МПК В01J 13/00 В32В 5/16(2006.01). Композиційна наночастинка / **Лопатько К. Г.**, Афтанділянц Є. Г.; заявник Національний університет біоресурсів і природокористування України. – № u200907152; заявл. 09.07.2009; опубл. 25.11.2009, Бюл. № 22, 2009 р. (*Дисертанту належить ідея, яка покладена в основу патента*).

63. Патент 46533 UA, МПК В01J 13/00 В22F 9/14(2006.01), В32В 5/16(2006.01). Спосіб отримання композиційних наночастинок/ **Лопатько К. Г.**, Афтанділянц Є. Г.; заявник Національний університет біоресурсів і природокористування України. – № u200907150; заявл. 09.07.2009; опубл. 25.11.2009, Бюл. № 24, 2009 р. (*Дисертанту належить ідея, яка покладена в основу патента*).

64. Патент 38460 UA, МПК В01J 13/00 Антимаститний препарат із сріблом / **Лопатько К. Г.**, Афтанділянц Є. Г., Соломон В. В., Засекін Д. А.; заявник Національний аграрний університет. – № u200810313; заявл. 12.08.2008; опубл. 12.01.2009, Бюл. № 1, 2009 р. (*Дисертант удосконалив методику отримання колоїдів металів*).

65. Патент 38962 UA, МПК В01J 13/00 Мідний дезінфектант / **Лопатько К. Г.**, Афтанділянц Є. Г., Засекін Д. А., Соломон В. В. [та ін.]; заявник Національний аграрний університет. – № u200811019; заявл. 09.09.2008; опубл. 26.01.2009, Бюл. № 2, 2009 р. (*Дисертант удосконалив методику отримання колоїдів металів*).

66. Патент 38963 UA, МПК А61L 2/22 (2006.01) А61L 9/14 (2006.01) Спосіб дезінфекції / **Лопатько К. Г.**, Афтанділянц Є. Г., Засекін Д. А., Соломон В. В. [та ін.]; заявник Національний аграрний університет. – № u200811020; заявл. 09.09.2008; опубл. 26.01.2009, Бюл. № 2, 2009 р. (*Дисертант удосконалив методику отримання колоїдів металів*).

67. Патент 39997 UA, МПК А61L 2/16 (2006.01) А61L 2/18 (2006.01) Срібний дезінфектант / **Лопатько К. Г.**, Афтанділянц Є. Г., Засекін Д. А.,

Соломон В. В. [та ін.]; заявник Національний університет біоресурсів і природокористування України. – № u200811027; заявл. 09.09.2009; опубл. 25.03.2009, Бюл. № 6, 2009 р. (*Дисертант удосконалив методику отримання колоїдів металів*).

68. 40934 UA, МПК А01К 67/00, А23К 1/00 (2006.01) Спосіб підвищення продуктивності птиці / Засекін Д. А., Соломон В. В., **Лопатько К. Г.**, Афтанділянц Є. Г., Кучерук М. Д.; заявник Національний університет біоресурсів і природокористування України. – № u200814539; заявл. 17.12.2008; опубл. 27.04.2009, Бюл. № 8, 2009 р. (*Дисертант удосконалив методику отримання колоїдів металів*).

69. Патент 44383 UA, МПК С02F 1/50 (2006.01) Спосіб очищення води. / Засекін Д. А., Соломон В. В., **Лопатько К. Г.** [та ін.]; заявник Національний університет біоресурсів і природокористування України. – № u200906254; заявл. 16.06.2009; опубл. 25.09.2009, Бюл. № 18, 2009 р. (*Дисертант розробив схему проведення досліджень*).

70. Патент 46148 UA, МПК А61К 31/498 (2006.01) Антимаститний препарат / Засекін Д. А., Соломон В. В., **Лопатько К. Г.** [та ін.]; заявник Національний університет біоресурсів і природокористування України. – № u200906253; заявл. 16.06.2009; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 23, 2009 р. (*Дисертант розробив схему проведення досліджень*).

71. Патент 51429 UA, МПК С02F 1/50 (2006.01), В22F 9/16 (2006.01), А61L 2/00 Бактерицидний засіб з сріблом та міддю / **Лопатько К. Г.**, Афтанділянц Є. Г., Коваленко В. Л. [та ін.]; заявник Національний університет біоресурсів і природокористування України. – № u2001002109; заявл. 26.02.2010; опубл. 12.07.2010, Бюл. № 13, 2010 р. (*Дисертант запропонував спосіб використання колоїдів металів*).

72. Патент 53252 UA, МПК С02F 1/50 (2006.01), В22F 9/16 (2006.01) Спосіб отримання бактерицидного засобу з сріблом і міддю / **Лопатько К. Г.**, Афтанділянц Є. Г., Коваленко В. Л. [та ін.]; заявник Національний університет біоресурсів і природокористування України. – № u201005108; заявл. 27.04.2010; опубл. 27.09.2010, Бюл. № 18, 2010 р. (*Дисертант удосконалив методику отримання колоїдів металів*).

73. Патент 54751 UA, МПК А61L 2/00 Бактерицидний засіб «Сріблобенз» / **Лопатько К. Г.**, Афтанділянц Є. Г., Коваленко В. Л. [та ін.]; заявник Національний університет біоресурсів і природокористування України. – № u201005107; заявл. 27.04.2010; опубл. 25.11.2010, Бюл. № 22, 2010 р. (*Дисертант запропонував спосіб використання колоїдів металів*).

74. Патент 53837 UA, МПК С02F 1/50 (2006.01), А61L 2/16 (2006.01) Спосіб отримання засобу «Сріблобенз» для дезінфекції об'єктів ветеринарії та медицини / Коваленко В. Л., **Лопатько К. Г.**, Афтанділянц Є. Г. [та ін.]; заявник Інститут ветеринарної медицини української Академії аграрних наук. – № u201002360; заявл. 02.03.2010; опубл. 25.10.2010, Бюл. № 20, 2010 р. (*Дисертант удосконалив методику отримання колоїдів металів*).

75. Патент 87042 UA, МПК А02С 21/00, А01N 25/02 (2006.01), С05D 9/00, В01J 13/00 Застосування колоїдного розчину наночасток молібдену як засобу

регуляції утворення бульбочок на корінні рослин нуту (*Cicer arietinum* L.) / Таран Н. Ю., Гончар О. М., **Лопатько К. Г.** [та ін.]; заявник Київський національний університет імені Тараса Шевченка. – № u201305999; заявл. 14.05.2013; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 2, 2014 р. (*Дисертант запропонував схему використання колоїду молибдену*).

### **Науково-практичні рекомендації**

76. Науково-практичні рекомендації по коригуванню мікробіоценозу травного каналу курчат бройлерів колоїдним розчином срібла. Засєкін Д. А., Кучерук М. Д., **Лопатько К. Г.**, Соломон В. В. – Київ. – 2009. – 10 с. (*Дисертант прийняв участь у розробці схеми досліджень і формулюванні висновків*).

77. Наукове обґрунтування застосування нанорозмірних біогенних металів в системі удобрення польових культур. Каленська С. М., Новицька Н. В., Гончар Л. М., **Лопатько К. Г.** – Київ. – 2012. – 65 с. (*Дисертантом сформульовано методологію застосування колоїдів металів у польових умовах*).

78. Використання наночасток металів у технологіях вирощування зернових культур / Методичні рекомендації / Таран Н. Ю., Бацманова Л. М., Каленський В. П., **Лопатько К. Г.** Київський національний університет ім. Тараса Шевченка. – Київ. – 2012. – 71 с. (*Дисертантом сформульовано методологію застосування колоїдів металів у польових умовах*).

### **АНОТАЦІЯ**

**Лопатько К. Г. Обґрунтування фізико-технологічних основ біологічної функціональності наночастинок металів. – На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю: 03.00.20 – біотехнологія. – Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, 2015.

У дисертаційній роботі проведено дослідження з отримання наночастинок біогенних металів методом об'ємного електроіскрового диспергування, вивчення їх структури та властивостей. Робота присвячена встановленню зв'язків між параметрами синтезу та біологічною функціональністю дисперсної фази колоїдних розчинів біогенних металів. Показана позитивна дія колоїдних розчинів металів на розвиток рослин в умовах порушеного мінерального живлення. Проведено лабораторні, вегетаційні та польові випробування колоїдних розчинів металів, які вказують на їх нетоксичність і пролонговану дію за умов використання в якості засобів захисту рослин та елементів мінерального живлення. Доведено, що колоїдна форма металів є ефективною ті фізіологічно доступною порівняно з іонною формою.

**Ключові слова:** електроіскровий синтез, наночастинок, структурно-фазовий склад, дисперсна фаза, колоїдні розчини, мінеральне живлення, біологічна функціональність.

## АННОТАЦИЯ

**Лопатько К. Г. Обоснование физико-технологических основ биологической функциональности наночастиц металлов. – На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности: 03.00.20 - биотехнология. - Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины, Киев, 2015.

В диссертационной работе исследованы биологические свойства наночастиц металлов, полученных методом электроискрового диспергирования, показана возможность их применения в биотехнологии, проведены исследования по изучению их структуры и свойств. Исследованы закономерности теплового разрушения металлов под действием импульсного плазменного канала с применением оптической эмиссионной спектроскопии и уточнена феноменологическая модель образования дисперсной фазы в процессе подводного электроискрового разряда с формированием коллоидных систем. Работа посвящена установлению причинно-следственных связей между параметрами синтеза и биологической функциональности дисперсной фазы коллоидных растворов металлов. Необходимым условием для прогнозирования биологических свойств синтезированных наноматериалов является их металловедческая аттестация. Проведенная аттестация твердой фазы с применением физических методов анализа высокого разрешения указывает, что металлические частицы при среднем размере 20–50 нм являются поликристаллами с высокой степенью дефектности атомно-кристаллического строения. Фазовый состав твердой фазы изменяется в широком диапазоне в зависимости от параметров процесса и условий синтеза. Химический анализ поверхности (с разрешением 10 атомных слоев) указывает на преимущественное присутствие кислорода и кислородсодержащих молекул в качестве сорбата.

Коллоидная форма металлов, где дисперсионной средой является вода, во-первых, рассматривается как наиболее естественный носитель для минерального питания биологических организмов, во-вторых, обеспечивает длительное дисперсно-изолированное состояние дисперсной фазы при достижении электрокинетического потенциала коллоидного раствора на уровне 40–45 мВ. Вместе с тем, нативные коллоиды с содержанием металла 150–200 мг/л, не могут быть использованы в их первоначальном состоянии без разбавления до физиологически обоснованной концентрации рабочего раствора, что эквивалентно 1–10 мг/л. Кроме того, коллоидные растворы металлов проявляют биологический эффект при значениях электрокинетического потенциала ниже 30–40 мВ.

Установлено, что с увеличением размеров наночастиц или образованием их агрегатов, а также формированием высших оксидов металлов и повышением суммарного количества оксидной фазы на поверхности частиц, их биологическая активность уменьшается. На примере взаимодействия частиц марганца с одноклеточным организмом (микросцисты рода *Alternaria alternata*) показано проникание частиц в клетку и их растворение. Сделано

предположение о возможности подобной биологической деградации только для частиц, имеющих биологическую ценность для организма и биологически доступную форму. Пролонгированное действие коллоидной формы объясняется постепенным растворением твердой фазы в цитоплазме клетки. Полнота и скорость растворения зависит от физиологического состояния организма и условий проведения опыта. Специфичность действия коллоидной формы микроэлементов, вероятно, связана не только с кинетикой ее поступления в клетку и возможностью длительного действия по мере растворения частицы, но и возможностью участия самой частицы в физиологических процессах.

Приведены сравнительные данные по фитотоксичности двух первичных форм вещества – ионной (соли металлов) и коллоидной. Анализ токсичности растворов, которая оценивалась по степени ингибирования прорастания семян и развития тест-культур показывает, что показатель токсичности для солевой формы превышает фитотоксичность коллоидной формы в 1,3–6 раз в диапазоне концентраций 1–100 мг/л.

Показано, что коллоидная форма микроэлементов в условиях нарушенного минерального питания (на грунтах с повышенным содержанием  $CaCO_3$  и  $NaCl$ ) является в 1,5 раза эффективнее солевой формы, что проявляется в нормализации обменных процессов, повышении содержания хлорофилла и вегетативной массы растений. В условиях модельного стресса, обработка растений коллоидами металлов активизирует работу антиоксидантной системы, сопровождаемая повышением активности ферментов класса «оксидоредуктазы». Установлена специфичность действия коллоидов на ферменты данного класса, в зависимости от культуры организма и металлов, что дает возможность развития новых биотехнологических принципов создания препаратов (композиций металлов и микроорганизмов), способных улучшать фитосанитарное состояние агробиоценозов и одновременно обеспечивать потребность растений в минеральной составляющей. Биологическая функциональность коллоидной формы реализуется при минимальных нормах внесения вещества (до 20–30 мкг/м<sup>2</sup>), т.е. по действующему веществу на порядок, а в некоторых случаях, и на порядки меньше в сравнении с традиционными фунгицидами, что является предпосылкой для решения актуальных задач биологической безопасности и экологии.

Микробиологические исследования на штаммах фитопатогенов указывают на бактерицидные и фунгицидные свойства коллоидных растворов серебра, меди, которые способны ингибировать развитие патогенных организмов на 60–95 %, что позволило снизить заболеваемость растений септориозом в 2,5–3 раза при выращивании озимой пшеницы в полевых условиях. Применение биотехнологических принципов использования коллоидной формы металлов в технологии выращивания пшеницы озимой путем предпосевной обработки семян пшеницы коллоидными растворами, 2<sup>x</sup>–3<sup>x</sup> кратной обработки растений в период вегетации, обеспечивает повышение урожайности на 15–20 %. Благодаря более эффективному использованию основных удобрений возможна

коррекция их норм (снижение на 20–30 %) без снижения урожайности и качества товарного зерна.

**Ключевые слова:** электроискровой синтез, наночастицы, структурно-фазовый состав, дисперсная фаза, коллоидные растворы, минеральное питание, биологическая функциональность.

#### ABSTRAKT

**Lopatko K. G. Justification of the physical and technological bases of biological functionality nanoparticles of metals. - Manuscript.**

Dissertation for the degree of doctor of technical sciences, specialty: 03.00.20 – biotechnology. - National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kiev, 2015.

In the dissertation work researches on the preparation of nanoparticles of biogenic metals by volume electro-dispersion, study of their structure and properties. Work is devoted to the establishment of relations between the parameters of the synthesis and biological functionality of the dispersed phase of colloidal solutions of biogenic metals. It is shown positive effect of colloidal solutions of metals on the growth of plants under conditions of impaired mineral nutrition. The laboratory, vegetation and field testing of colloidal solutions of metals, indicating their non-toxicity and prolonged effect when used as plant protection products, and mineral nutrients. It is shown that the colloidal metal form is more effective and physiologically available as compared with ionic forms of the metals.

**Keywords:** spark synthesis of nanoparticles, structural - phase composition of the dispersed phase, colloids, mineral nutrition, biological functionality.



Підписано до друку 28.04.15  
Ум. друк. арк. 2,7  
Наклад 100 прим.

Формат 60x84\16  
Обл.-вид.арк. 2,9  
Зам. № 7375

Віддруковано у редакційно-видавничому відділі НУБіП України  
вул. Героїв Оборони, 15, Київ, 03041  
тел.: 527-81-55



