

УДК 633.11+ 544.77-022.532

DOI: 10.31651/2076-5835-2018-1-2022-1-44-55

Литвин Валентина Анатоліївна

кандидат хімічних наук, доцент

Черкаський національний університет імені Б. Хмельницького

litvin_valentina@ukr.net

ORCID <https://orcid.org/0000-0003-1236-6344>

Запорожець Альона Володимирівна

молодший науковий співробітник

Черкаський національний університет імені Б. Хмельницького

zaporozhets_chem@ukr.net

ORCID <https://orcid.org/0000-0003-2060-5464>

Озівська Інна Олександрівна

молодший науковий співробітник

Черкаський національний університет імені Б. Хмельницького

ozivska@ukr.net

ORCID <https://orcid.org/0000-0003-3825-6354>

НАНОКОМПОЗИТИ СРІБЛА НА ОСНОВІ СИНТЕТИЧНИХ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН ЯК ВИСОКОЕФЕКТИВНІ СТИМУЛЯТОРИ РОСТУ РОСЛИН

Нанобіокомпозиції, що містять срібло та синтетичні гумінові речовини, були синтезовані у реакції відновлення йонів срібла синтетичними гуміновими речовинами, отриманими в лабораторних умовах з кверцетину. Одержані наноконпозиції охарактеризовані методом спектроскопії у видимій області, методом рентгенівської дифракції, ІЧ-спектроскопії та просвічуючої електронної мікроскопії. У роботі вивчена ростостимулююча активність синтетичних гумінових речовин з кверцетину та наноконпозицій срібла на їх основі. Встановлено діапазон діючих концентрацій ($1 \cdot 10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ %) стимуляторів у процесі проростання насіння пшениці. Значний стимулюючий ефект наноконпозицій срібла на основі синтетичних гумінових речовин здійснюють на ріст основного кореня у проростків. Встановлена активність наноконпозицій є передумовою розробки нових високоефективних ростостимулюючих препаратів.

Ключові слова: синтетичні гумінові речовини; наноконпозиції срібла; ростостимулююча активність; пшениця.

Постановка проблеми. Аналіз останніх публікацій

В останні десятиліття науковий інтерес становлять дослідження спрямовані на використання досягнень нанотехнологій у сільському господарстві, зокрема у рослинництві [1, 2]. Суттєвий вплив на урожайність та якість сільськогосподарських культур мають біогенні метали в колоїдному стані (наночастинки). Найбільш поширеними комерційними наноматеріалами є наночастинки срібла [3–5]. На відміну від іонного срібла наночастинки менш токсичні, характеризуються пролонгованою дією і не потребують застосування великих доз для досягнення необхідного біологічного ефекту [6].

Проростання насіння, починаючи з їх набухання і закінчуючи проростанням паростків, є першим етапом росту рослини і має вирішальне значення не тільки для формування сходів, але й для врожайності [7]. Процес проростання є найбільш чутливим етапом онтогенезу вищих рослин. Різноманітні зовнішні та внутрішні фактори можуть впливати на процеси проростання, тому вивчення впливу наночастинок срібла на цій стадії є інформативним для дослідників та агрономів, особливо якщо розглядати рослини, які використовуються людиною для споживання.

Аналіз літературних даних показує, що наночастинки срібла відіграють важливу роль у підвищенні схожості насіння [8, 9] та росту рослин [10-12], підвищують квантову ефективність фотосинтезу та вміст хлорофілу [10, 13], а також сприяють ефективному використанню води та добрив [14]. Передбачається, що наночастинки срібла модифікують структурні компоненти клітинних мембран, макромолекул, впливають на клітинні системи поділу та захисту, а також впливають на фізіологічні та біохімічні процеси рослин шляхом зміни експресії генів [7].

В ряді публікацій показано, що багато біологічно-активних речовин виявляють фізіологічну дію з однаковими ефектами в широкому інтервалі концентрацій, у тому числі й у малих кількостях (10^{-12} М і нижче) [15, 16].

Автори роботи [17] встановили, що розчини наночастинок срібла концентрацією 0.05–2.5 мг/мл значно прискорюють швидкість проростання насіння та посилюють ріст розсади кукурудзи, кавуна та цукіні порівняно з необробленими рослинами. Подібний стимулюючий ефект на проростання насіння *Lolium multiflorum* [18] та *Eruca sativa* [19] здійснюють наноконізити, що містять наночастинки срібла та гуміарабік або полівінілпіролідон при концентраціях 1–40 мг/л. В роботі [20] продемонстрована ефективність використання наночастинок срібла концентрацією 50-100 мг/л при вирощуванні редьки, томатів та капусти.

Діючі концентрації наночастинок срібла зафіксовані до рівня 25-400 ppm [21], при цьому в роботах [17–21] встановлено, що більш високі концентрації наночастинок срібла чинять негативну дію на рослини та мають тенденцію до акумуляції [22].

Незважаючи на відому ростостимулюючу активність препаратів гумінових речовин [23, 24] та наночастинок срібла [17-21], на сьогодні відсутня інформація про вплив на ростові процеси конізитів, що містять у своєму складі наночастинки срібла, інкапсульовані в макромолекули з синтетичних гумінових речовин. Очікується, що такі комбіновані нанопрепарати будуть володіти посиленими та взаємодоповнюючими властивостями металічного ядра та оболонки з синтетичних гумінових речовин.

Мета. Вивчення ростостимулюючої активності наноконізитів срібла на основі синтетичних гумінових речовин, отриманих з кверцетину, та визначення діапазону діючих концентрацій у процесі пророщування насіння пшениці.

Матеріали та методи дослідження

Синтетичні гумінові речовини одержували окисненням кверцетину молекулярним киснем у лужному середовищі за методикою описаною в [25].

Для одержання наночастинок срібла в реакційну посудину вносили 3 мл синтетичних гумінових речовин з кверцетину з концентрацією 9,2 г/л, 2,5 мл 1М розчину натрій гідроксиду, 48 мл дистильованої води та 17 мл 0,01 М аргентум нітрату.

ІЧ-спектри реєстрували на Фур'є-спектрометрі Perkin Elmer Spectrum One у таблетках КВг в діапазоні частот 500-4000 cm^{-1} .

Електронний спектр поглинання водного розчину наноконізиту знімали відносно води в ультрафіолетовій та видимій областях на спектрофотометрі Perkin Elmer Lambda 35 в кварцовій кюветі з товщиною шару 1 см.

Дифрактограми одержаного зразку, що містив наночастинки срібла, знімали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 з використанням залізного аноду ($\lambda_{\text{Fe}} = 0,19360$ нм) в діапазоні кутів $2\theta = 20-120^\circ$. Середній розмір наночастинок срібла визначали за формулою Шеррера, а міжплощинну відстань за формулою Вульфа-Брегга [26]. Ідентифікацію кристалічних фаз здійснювали шляхом зіставлення експериментально отриманих значень міжплощинних відстаней і відносних інтенсивностей із еталонними.

Морфологічні характеристики одержаних наночастинок срібла досліджували на електронному мікроскопі JEM-200A фірми "JEOL" при прискорювальній напрузі 200 кВ. Розмір частинок визначали статистичною обробкою мікрофотографій.

Для дослідження ростостимулюючої активності синтетичних гумінових речовин та нанокompatитів срібла на їх основі готували серію розчинів шляхом розведення з логарифмічним зниженням концентрації від $1 \cdot 10^{-1}$ до $4 \cdot 10^{-16}$ %. Ростостимулююча активність синтетичних гумінових речовин та нанокompatитів срібла на їх основі вивчалася на прикладі пророщування насіння пшениці згідно стандартної процедури [27].

Об'єктом дослідження було насіння пшениці з вологістю 50% сорту «Золотокоса». Відсортоване насіння промивали дистильованою водою і стерилізували 0,01 % розчином KMnO_4 . У кожену чашку Петрі з 5 шарами підкладки з фільтрувального паперу поміщали по 20 штук зерен пшениці та занурювали на 10 годин у водний розчин досліджуваного препарату заданої концентрації, а в контролі – в дистильовану воду, та залишали при кімнатній температурі на шість діб. Щодня визначали число пророслого насіння, а на шостий день – довжину головного коріння. Схожість насіння пшениці (%), обробленого розчинами різних концентрацій синтетичних гумінових речовин та нанокompatитів срібла на їх основі, враховували протягом шести діб. Довжину головного коріння (%) насіння пшениці, що проросло в розчинах різних концентрацій синтетичних гумінових речовин та нанокompatитів срібла на їх основі, вимірювали на шосту добу. Середні показники розраховували виходячи з даних трьох незалежних експериментів, виконаних у трьох паралельних повторностях. Дані контрольного експерименту позначили умовно за 100%.

Результати та їх обговорення

Синтетичні полімерні продукти з властивостями, які моделюють природні гумінові речовини мають ряд переваг над природними матеріалами. По-перше, строгий контроль умов одержання синтетичних гумінових речовин дозволяє одержувати продукт із відтворюваними і контрольованими властивостями, що дозволяє вирішити проблему стандартизації природних гумінових речовин. Крім того, можливість вибору фенольного попередника, з якого отримують синтетичні гумінові речовини, дозволяє впливати на властивості кінцевого продукту. В роботі було використано синтетичні гумінові речовини, отримані окисненням кверцетину молекулярним киснем у лужному середовищі [25].

Склад та фізико-хімічні властивості синтетичних гумінових речовин з кверцетину детально описані у роботі [25]. Нанокompatит срібла на основі синтетичних гумінових речовин одержували відновленням AgNO_3 синтетичними гуміновими речовинами у сильно лужному середовищі [28]. Отримані з високим виходом нанокompatити мають тривалу агрегативну стійкість у розчині і можуть бути виділені в сухому порошкоподібному вигляді, зберігаючи при цьому здатність до повторного розчинення, що дуже важливо для їх подальшого практичного використання.

Формування наночастинок срібла ідентифікували за появою інтенсивної смуги поглинання у видимій області спектру (рис. 1, а), обумовленою колективним збудженням електронів провідності срібла. Оскільки спектр поглинання містить лише один максимум, то можна зробити висновок, що одержані наночастинок мають сферичну форму.

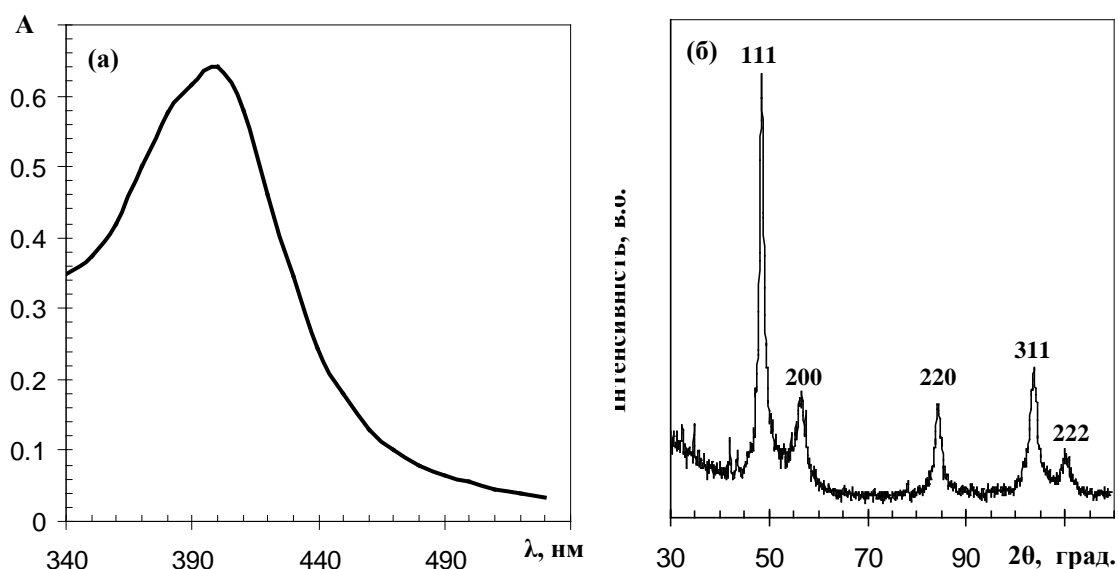


Рис. 1. Спектр поглинання (а) та рентгенівська дифрактограма (б) нанокompatитів срібла у матриці з синтетичних гумінових речовин.

Утворення кристалічних фаз срібла було підтверджено методом рентгенівської дифракції (рис. 1, б). Характерні піки при кутах розсіяння (2θ) близько $48,6^\circ$, $56,8^\circ$, $84,5^\circ$, $104,1^\circ$ і $110,9^\circ$ відповідають (111), (200), (220) і (311) гранецентрованої кубічній структурі металічного срібла. Розраховані значення міжплощинних відстаней кристалічної фази ($a = 0.4086$ нм) добре узгоджуються зі стандартними значеннями нуля валентного срібла. Середній розмір області когерентного розсіювання нанокристалітів срібла в досліджуваному зразку дорівнює 9.6 нм.

Морфологія та розподіл за розмірами срібних наночастинок в нанокompatиті досліджували за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії. Встановлено, що в умовах відновного процесу Ag^+ іонів синтетичними гуміновими речовинами утворюються ізольовані частинки сферичної форми рівномірно розподілені у матриці з синтетичних гумінових речовин (рис. 2). Розміри наночастинок варіювалися в інтервалі від 2 до 20 нм, що добре корелює із усередненими даними рентгеноструктурного аналізу.

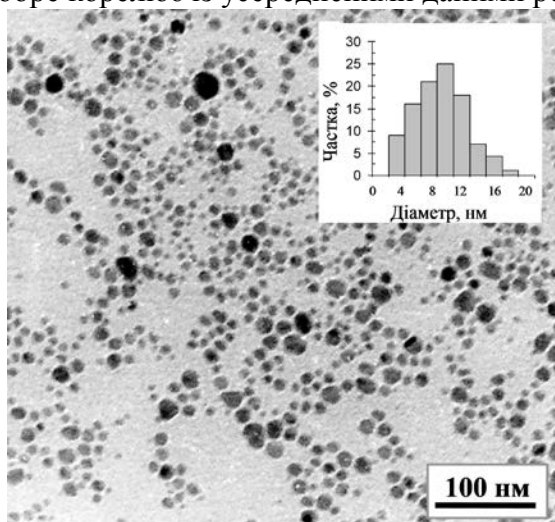


Рис. 2. ПЕМ-зображення нанокompatитів срібла у матриці з синтетичних гумінових речовин.

ІЧ-спектри нанокompatитів срібла (рис. 3), одержаних з використанням синтетичних гумінових речовин, мають смуги поглинання з максимумами близько 3450 см^{-1} , 2920 см^{-1} і 2850 см^{-1} , 1620 см^{-1} , 1390 см^{-1} , $\sim 1000\text{--}1060\text{ см}^{-1}$, які є характерними для синтетичних гумінових речовин. Це підтверджує наявність на поверхні синтезованих наночастинок срібла макромолекул синтетичних гумінових речовин, які забезпечують їх стабілізацію. Деяке зміщення смуг поглинання при 1200 і 1025 см^{-1} до 1157 і 1110 см^{-1} свідчить про участь фенольних та карбоксильних груп синтетичних гумінових речовин в процесах відновлення Ag^+ іонів та стабілізації утворених наночастинок. Таким чином, ІЧ-спектроскопічні дослідження підтвердили, що синтетичні гумінові речовини виконують подвійну функцію: відновника іонів металу та стабілізатора утворюваних наночастинок.

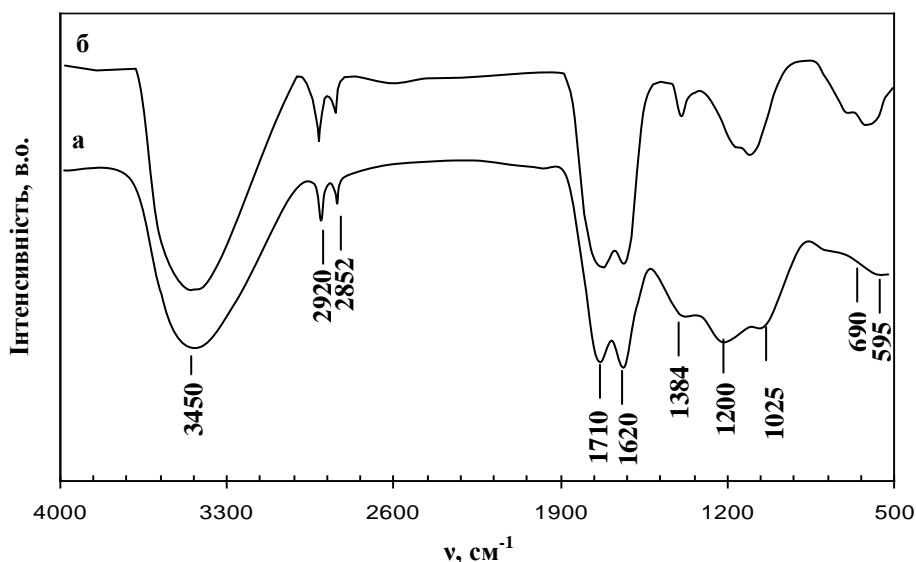


Рис. 3. ІЧ-спектри синтетичних гумінових речовин (а) та наночастинок срібла, одержаних з їх використанням (б).

Стимуляція ростових процесів пшениці, а в підсумку і врожайність цієї культури залежить від особливостей передпосівної обробки насіння. Набухання насіння є важливим етапом, необхідним для активації ферментів, так як сухе насіння містить тільки зв'язану воду. Враховуючи цю особливу значущість процесу набухання, для обробки насіння використовували рівні об'єми та початкові концентрації досліджуваних розчинів. Розчини біостимуляторів, які досліджувалися, готували розведенням з логарифмічним зниженням концентрації від $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-16}\%$. Ростостимулююча активність синтетичних гумінових речовин та нанокompatитів срібла на їх основі вивчалася на прикладі проростання насіння пшениці сорту «Золотокоса» за стандартною процедурою. Встановлено, що досліджувані препарати статистично точно стимулюють схожість насіння та розвиток коренів (Табл. 1, рис. 4, а). Таблиця 1 демонструє абсолютні значення середньої кількості пророслого насіння, обробленого досліджуваними розчинами (9 повторностей), що значно перевищує кількість насіння (104 штук, або 58%), що проросло у контрольному експерименті. Так, схожість насіння, обробленого водними розчинами синтетичних гумінових речовин та нанокompatитів срібла на їх основі, на шосту добу вище, ніж у контролі на 2-40 % залежно від концентрації використаного досліджуваного розчину.

Водні розчини синтетичних гумінових речовин та нанокompatитів срібла на їх основі з концентрацією 10^{-16} – $10^{-1}\%$ також стимулюють ріст головного коріння у проростаючого насіння пшениці (рис. 4, б).

Таблиця 1

Вплив концентрації водних розчинів синтетичних гумінових речовин з кверцетину та нанокompозитів срібла на їх основі на схожість 180 насінин пшениці на шосту добу

Речовина	Синтетичні гумінові речовини з кверцетину		Нанокompозити срібла на основі синтетичних фульвокислот		Контроль (вода)
	Концентрація, %	Схожість, шт	Схожість, %	Схожість, шт	Схожість, %
$1 \cdot 10^{-1}$	120	67	125	69	104 (58%)
$1 \cdot 10^{-2}$	122	68	123	68	
$1 \cdot 10^{-3}$	135	75	140	78	
$1 \cdot 10^{-4}$	158	88	164	91	
$1 \cdot 10^{-5}$	164	91	173	96	
$1 \cdot 10^{-6}$	162	90	176	98	
$1 \cdot 10^{-7}$	168	93	176	98	
$1 \cdot 10^{-8}$	166	92	171	95	
$1 \cdot 10^{-9}$	170	94	175	97	
$1 \cdot 10^{-10}$	165	91	174	97	
$1 \cdot 10^{-11}$	150	83	168	93	
$1 \cdot 10^{-12}$	121	67	125	69	
$1 \cdot 10^{-13}$	110	61	118	66	
$1 \cdot 10^{-14}$	112	62	117	65	
$1 \cdot 10^{-15}$	108	60	116	64	
$1 \cdot 10^{-16}$	106	59	109	60	

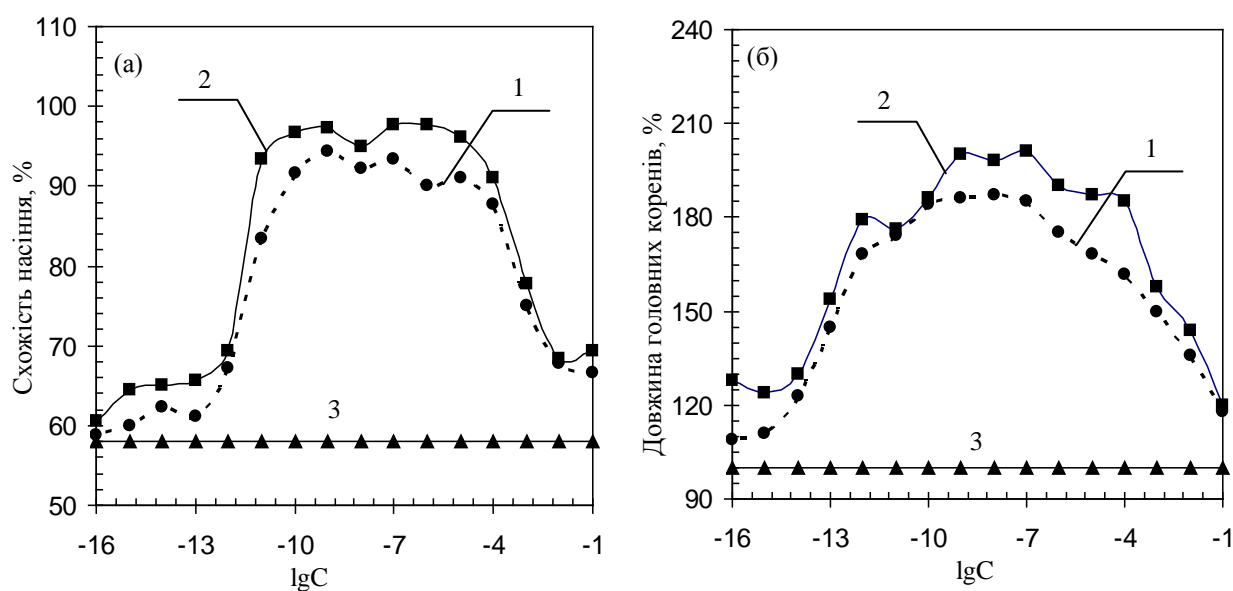


Рис. 4. Схожість насіння пшениці (а) та довжина головного коріння (б) на шосту добу залежно від концентрації ($\lg C$) розчинів синтетичних гумінових речовин (1), нанокompозиту срібла на їх основі (2) та контролю (3) (вода).

Ефект стимулювання росту головного коріння (майже вдвічі на шосту добу проростання насіння) є превалюючим серед показників проростання насіння пшениці і має значну величину: для синтетичних гумінових речовин на 86 %, для нанокompозиту срібла на основі синтетичних гумінових речовин на 100% вище, ніж у контролі. Кращими за впливом на схожість насіння пшениці слід вважати концентрації

ростостимуляторів від $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-10}$ %. Найбільша довжина коренів спостерігається в результаті обробки насіння розчинами $1 \cdot 10^{-4}$ і $4 \cdot 10^{-12}$ з максимальними значеннями для нанокompозиту срібла на основі синтетичних гумінових речовин (рис. 5).

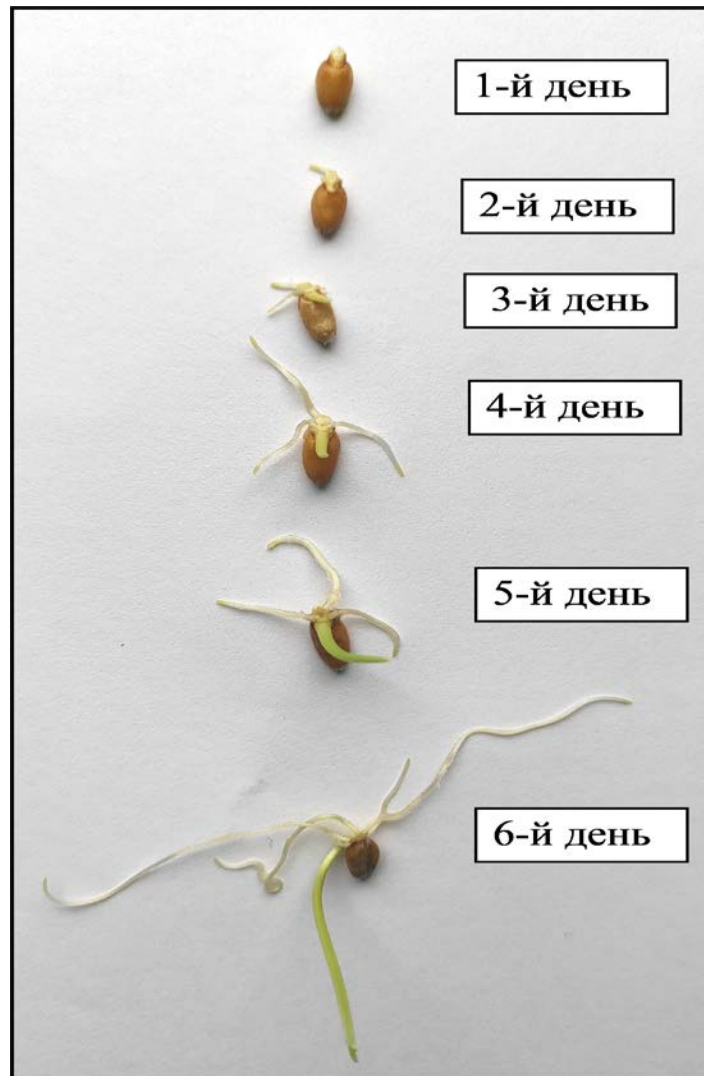


Рис. 5. Вплив нанокompозиту срібла на основі синтетичних гумінових речовин на проростання насіння пшениці та ріст коріння.

Таким чином, водні розчини синтетичних гумінових речовин та нанокompозитів срібла на їх основі в широкому інтервалі концентрацій комплексно впливають на ріст та розвиток насіння пшениці. При цьому активізуються досліджувані ростові процеси: підвищується не тільки схожість насіння (на 2–40 %), але й збільшується довжина головного коріння (на 9–100%) паростків пшениці. Варто відзначити, що синтетичні гумінові речовини та нанокompозити срібла на їх основі більшою мірою активізують ріст коріння, що є важливим для землеробства в посушливих районах. Діапазони діючих концентрацій розчинів досліджуваних препаратів демонструють максимальну сумарну стимулюючу активність (за кількістю пророслого насіння і за довжиною головного коріння порівняно з контролем) при проростанні насіння пшениці для синтетичних гумінових речовин становлять та для нанокompозиту срібла - 10^{-10} – 10^{-4} %. Стимуляція росту коріння нанокompозитами срібла на основі синтетичних гумінових речовин у більшості концентрацій перевищує вплив вихідних гумінових речовин. Для

пояснення ростостимулюючої активності досліджуваних препаратів можна припустити, що вони здійснюють на насіння пшениці комплексний фізіологічний вплив, подібний до такого для добре вивченого препарату гетероауксину. В останньому випадку ростостимулююча активність полягає в тому, що препарат навіть у надмалих концентраціях (10^{-10} %) посилює пересування поживних речовин у бік апікальних меристематичних тканин (у точки зростання стебла та кореня) і цим посилює проростання насіння [29].

При впливі нанокompозиту срібла на основі синтетичних гумінових речовин на проростання насіння виникають досить складні багатofакторні регуляторні взаємозв'язки. Вплив наночастинок на механізми проростання насіння, ймовірно, обумовлений тим, що наночастишки збільшують рівні продукування нітратредуктазних ферментів, а також збільшують активності деяких ферментів (таких, як супероксиддисмутаза, аскорбатпероксидаза, гваяколпероксидаза і каталаза) [30].

Стимулятори росту сприяють збільшенню розчинності стартових резервних речовин та активізації енергетичного обміну. Посилення енергії проростання насіння під впливом наночастинок, можливо, обумовлено і тим, що вони збільшують здатність насіння до поглинання та запасання води [31], стимулюють антиоксидантні системи насіння [14], знижують антиоксидантний стрес шляхом відновлення пероксиду водню, супероксидних радикалів та зменшення вмісту малонового альдегіду. Більш ефективну ростостимулюючу дію нанокompозиту срібла порівняно з вихідними синтетичними гуміновими речовинами можна пояснити відомим фактом стимуляції ростових процесів наночастишками срібла на ранніх етапах онтогенезу, коли виявляється значний вплив цих наночастинок на окисне фосфорилування та фотосинтез [32].

У зв'язку з тим, що наночастишки срібла також мобілізують систему антиоксидантного захисту рослин, обробка насіння нанокompозитом срібла на основі синтетичних гумінових речовин ще інтенсивніше підвищує енергію ростових процесів. До загальновідомого та підтвердженого нами ростостимулюючого ефекту препаратів синтетичних гумінових речовин додається позитивний вплив наночастинок срібла на проростання насіння пшениці, тому нанокompозит срібла на основі синтетичних гумінових речовин можна розглядати як найбільш перспективну форму застосування наночастинок срібла у біологічних стимуляторах росту рослин. Отримані нами дані повністю відповідають результатам фундаментальних досліджень про дію наднизьких концентрацій хімічних сполук на біологічні об'єкти, що обговорюються при вивченні механізмів дії надмалих доз [15, 29].

Висновки

Таким чином, встановлено, що синтезовані нанокompозити срібла на основі синтетичних гумінових речовин виявляють високоефективну ростостимулюючу активність. Діапазони діючих концентрацій досліджуваних препаратів демонструють оптимальну стимулюючу активність для синтетичних гумінових речовин та нанокompозиту срібла на їх основі за кількістю пророслого насіння $1 \cdot 10^{-10}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ %, за довжиною головного коріння порівняно з контролем - $1 \cdot 10^{-12}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ %. Встановлена активність синтетичних гумінових речовин та нанокompозитів срібла на їх основі є передумовою для подальшої розробки високоефективних ростостимулюючих препаратів нового покоління.

Подяки

Робота виконана за фінансової підтримки Міністерства освіти та науки України в рамках наукової роботи молодих вчених «Нанокompозити перехідних металів на основі синтетичних гумінових речовин з функціональними оптичними, магнітними та посиленними терапевтичними властивостями» (№ ДР 0120U100477)

Список використаної літератури

1. Mittal D., Kaur G., Singh P., Yadav K., Ali S.A. Nanoparticle-Based Sustainable Agriculture and Food Science: Recent Advances and Future Outlook. *Front. Nanotechnol.* 2020. Vol. 2. P. 579954.
2. Usman M., Farooq M., Wakeel A., Nawaz A., Cheema S. A., Rehman H., et al. Nanotechnology in agriculture: current status, challenges and future opportunities. *Sci. Total. Environ.* 2020. Vol. 721. P. 137778.
3. Hojjat S. S., Kamyab M. The effect of silver nanoparticle on Fenugreek seed germination under salinity levels. *Russian. Agricult. Sci.* 2017. Vol. 43. P. 61–65.
4. Iqbal M., Raja N. I., Hussain M., Ejaz M., Yasmeen F. Effect of silver nanoparticles on growth of wheat under heat stress. *J. Sci. Technol. Transac. A Sci.* 2019. Vol. 43. P. 387–395.
5. Nath J., Dror I., Landa P., Vanek T., Kaplan-Ashiri I., Berkowitz B. Synthesis and characterization of isotopically-labeled silver, copper and zinc oxide nanoparticles for tracing studies in plants. *Environ. Pollut.* 2018. Vol. 242. P. 1827–1837.
6. Jiang H., Li M., Chang F.Y., Li W., Yin L.V. Physiological analysis of silver nanoparticles and AgNO₃ toxicity to *Spirodela polyrhiza*. *Environ Toxicol Chem.* 2012. Vol. 31 (8). P. 1880–1886.
7. Bewley J.D., Black M. Seeds. Springer (2nd ed.), Boston, 1994. P. 1-33.
8. Barrena R., Casals E., Colon J., Font X., Sanchez A., Puentes V. Evaluation of the ecotoxicity of model nanoparticles. *Chemosphere.* 2009. Vol. 75. P. 850–857.
9. Shelar G.B., Chavan A.M. Myco-synthesis of silver nanoparticles from *Trichoderma harzianum* and its impact on germination status of oil seed. *Biolife.* 2015. Vol. 3. P. 109–113.
10. Sharma P., Bhatt D., Zaidi M.G., Saradhi P.P., Khanna P.K., Arora S. Silver nanoparticle-mediated enhancement in growth and antioxidant status of *Brassica juncea*. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2012. Vol. 167. P. 2225–2233.
11. Kaveh R., Li Y.S., Ranjbar S., Tehrani R., Brueck C.L., Van Aken B. Changes in *Arabidopsis thaliana* gene expression in response to silver nanoparticles and silver ions. *Environ. Sci. Technol.* 2013. Vol. 47. P. 10637–10644.
12. Vannini C., Domingo G., Onelli E., Prinsi B., Marsoni M., Espen L., Bracale M. Morphological and proteomic responses of *Eruca sativa* exposed to silver nanoparticles or silver nitrate. *PLoS One.* 2013. Vol. 8. P. 6875.
13. Hatami M., Ghorbanpour M. Effect of nanosilver on physiological performance of pelargonium plants exposed to dark storage. *J. Hort. Res.* 2013. Vol. 21. P. 15–20.
14. Lu C., Zhang C., Wen J., Wu G., Tao M. Research of the effect of nanometer materials on germination and growth enhancement of *Glycine max* and its mechanism. *Soybean Sci.* 2002. Vol. 21. P. 168–171.
15. Anisimov M.M., Skriptsova A.V., Chaikina E.L., Klykov A.G. Effect of water extracts of seaweeds on the growth of seedling roots of buckwheat. *Int. J. Res. Rev. Appl. Sci.* 2013. Vol. 16. №2. P. 282–287.
16. Zhigacheva I.V., Burlakova E.B., Generozova I.P., Shugaev A.G., Fattahov S.G. Ultra-low doses of melafen affect the energy of mitochondria. *J. Biophys. Structural Biology.* 2010. Vol. 2. № 1. P. 001–008.
17. Almutairi Z.M., Alharbi A. Effect of Silver Nanoparticles on seed germination of crop plants. *Int. J. Biol., Biomol., Agricult., Food Biotechnol. Engineering.* 2015. Vol. 9. № 6. P. 551–555.
18. Yin L., Colman B.P., McGill B.M., Wright J.P., Bernhardt E.S. Effects of silver nanoparticle exposure on germination and early growth of eleven wetland plants. *PLoS One.* 2012. Vol. 7. № 10. P. e47674.
19. Vannini C., Domingo G., Onelli E., Prinsi B., Marsoni M., Espen L. Morphological and proteomic responses of *Eruca sativa* exposed to silver silver nanoparticles or silver nitrate. *PLoS One.* 2013. Vol. 8. № 7. P. e6875.
20. Tymoszuk A. Silver Nanoparticles Effects on In Vitro Germination, Growth, and Biochemical Activity of Tomato, Radish, and Kale Seedlings. *Materials.* 2021. Vol. 14. P. 5340.
21. Geisler-Lee J., Wang Q., Yao Y., Zhang W., Geisler M., Li K. Phytotoxicity, accumulation and transport of silver nanoparticles by *Arabidopsis thaliana*. *Nanotoxicology.* 2013. V. 7. № 3. P. 323–337.
22. Rajput V., Minkina T., Mazarji M., Shende S., Sushkova S., Mandzhieva S., Burachevskaya M., Chaplygin V., Singh A., Jatav H. Accumulation of nanoparticles in the soil-plant systems and their effects on human health. *Annals of agricultural science.* 2020. Vol. 65. №2. P. 137-143.
23. Litvin V.A., Derij S.I., Plakhotniuk L.M., Njoh R.A. Effects of humic substances on seed germination of wheat under the influence of heavy metal. *Cherkasy University Bulletin: Biological Sciences series.* 2020. Vol. 1. P. 42-52.
24. Canellas L. P., Olivares F. L. Physiological responses to humic substances as plant growth promoter. *Chem. biol. technol. agric.* 2014. Vol. 1. No 3. P. 11.
25. Litvin V.A., Njoh R.A. Quercetin as a precursor in the synthesis of analogues of fulvicacids and their antibacterial properties. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2021. No. 2. P. 56-64.
26. Theivasanthi, T., Alagar, M. X-Ray Diffraction Studies of Copper Nanopowder. *Arch. Phys. Res.* 2010. Vol. 1 (2). P. 112-117.
27. Dolmaa G., Bayraa B., Uranrserseg E., Aleksandrova G.P., Lesnichaya M.B., Ganzaya G., Sukhov B.G., Regdel D., Trofimov B.A. Influence of ultra-low doses of some biologically active substances on the germination of wheat seeds. *Pros. Mong. Acad. Scien.* 2015. Vol. 1. P. 77–89.

28. Litvin V.A., Minaev B.F. Spectroscopy study of silver nanoparticles fabrication using synthetic humic substances and their antimicrobial activity. *Spectrochim. Acta, Part A*. 2013. Vol. 108. P. 115–122.
29. Anisimov M.M., Chaikina E.L., Afiyatullof S.S., Zhuravleva O.I., Klykov A.G., Kraskovskaja N.A., Aminin D.L. Decumbenones A–C from marine fungus *Aspergillus sulphureus* as stimulators of the initial stages of development of agricultural plants. *Agricultural Sci.* 2012. Vol. 3. № 8. P. 1019–1022.
30. Lei Z., Mingyu S., Xiao W., Chao L., Chunxiang Q., Liang C. Antioxidant stress is promoted by nano-anatase in spinach chloroplasts under UV-B radiation. *Biol. Trace Elem. Res.* 2008. Vol. 121. P. 69–79.
31. Zheng L., Hong F., Lu S., Liu C. Effect of nano-TiO₂ on strength of naturally aged seeds and growth of spinach. *Biol. Trace. Element. Res.* 2005. Vol. 104. № 1. P. 82–93.
32. Farghaly F.A., Nafady N.A. Green synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of *Rosmarinus officinalis* and its effect on tomato and wheat plants. *J. Agricultural Sci.* 2015. Vol. 7. № 11. P. 1916–1923.

References

1. Mittal, D., Kaur, G., Singh, P., Yadav, K., & Ali, S.A. (2020). Nanoparticle-Based Sustainable Agriculture and Food Science: Recent Advances and Future Outlook. *Frontiers in Nanotechnology*, 2, 1-38.
2. Usman, M., Farooq, M., Wakeel, A., Nawaz, A., Cheema, S. A., Rehman, H., Ashraf, I., & Sanauallah, M. (2020). Nanotechnology in agriculture: current status, challenges and future opportunities. *Science of the Total Environment*, 721, 137778.
3. Hojjat, S.S., & Kamyab, M. (2017). The effect of silver nanoparticle on Fenugreek seed germination under salinity levels. *Russian Agricultural Sciences*, 43, 61–65.
4. Iqbal, M., Raja, N. I., Hussain, M., Ejaz, M., & Yasmeen, F. (2019). Effect of silver nanoparticles on growth of wheat under heat stress. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, 43, 387–395.
5. Nath, J., Dror, I., Landa, P., Vanek, T., Kaplan-Ashiri, I., & Berkowitz, B. (2018). Synthesis and characterization of isotopically-labeled silver, copper and zinc oxide nanoparticles for tracing studies in plants. *Environmental Pollution*, 242, 1827–1837.
6. Jiang, H., Li, M., Chang, F.Y., Li, W., & Yin, L.V. (2012). Physiological analysis of silver nanoparticles and AgNO₃ toxicity to *Spirodela polyrhiza*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(8), 1880–1886.
7. Bewley, J.D., & Black, M. (1994). *Seeds* (2nd ed.). Boston: Springer.
8. Barrena, R., Casals, E., Colon, J., Font, X., Sanchez, A., & Puentes, V. (2009) Evaluation of the ecotoxicity of model nanoparticles. *Chemosphere*, 75, 850–857.
9. Shelar, G.B., & Chavan, A.M. (2015). Myco-synthesis of silver nanoparticles from *Trichoderma harzianum* and its impact on germination status of oil seed. *Bioline*, 3, 109–113.
10. Sharma, P., Bhatt, D., Zaidi, M.G., Saradhi, P.P., Khanna, P.K., & Arora, S. (2012). Silver nanoparticle-mediated enhancement in growth and antioxidant status of *Brassica juncea*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 167, 2225–2233.
11. Kaveh, R., Li, Y.S., Ranjbar, S., Tehrani, R., Brueck, C.L., & Aken, V.B. (2013). Changes in *Arabidopsis thaliana* gene expression in response to silver nanoparticles and silver ions. *Environmental Science & Technology*, 47, 10637–10644.
12. Vannini, C., Domingo, G., Onelli, E., Prinsi, B., Marsoni, M., Espen, L., & Bracale, M. (2013). Morphological and proteomic responses of *Eruca sativa* exposed to silver nanoparticles or silver nitrate. *PLoS One*, 8, 6875.
13. Hatami, M., & Ghorbanpour, M. (2013). Effect of nanosilver on physiological performance of pelargonium plants exposed to dark storage. *Journal of Horticultural Research*, 21, 15–20.
14. Lu, C., Zhang, C., Wen, J., Wu, G., & Tao, M. (2002). Research of the effect of nanometer materials on germination and growth enhancement of *Glycine max* and its mechanism. *Soybean Science*, 21, 168–171.
15. Anisimov, M.M., Skriptsova, A.V., Chaikina, E.L., & Klykov, A.G. (2013). Effect of water extracts of seaweeds on the growth of seedling roots of buckwheat. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*, 16(2), 282–287.
16. Zhigacheva, I.V., Burlakova, E.B., Generozova, I.P., Shugaev, A.G., & Fattahov, S.G. (2010). Ultra-low doses of melafen affect the energy of mitochondria. *Journal of Biophysics and Structural Biology*, 2(1), 001–008.
17. Almutairi, Z.M., & Alharbi, A. (2015). Effect of Silver Nanoparticles on seed germination of crop plants. *International Journal of Biological, Biomolecular, Agricultural, Food and Biotechnological Engineering*, 9(6), 551–555.
18. Yin, L., Colman, B.P., McGill, B.M., Wright, J.P., & Bernhardt, E.S. (2012). Effects of silver nanoparticle exposure on germination and early growth of eleven wetland plants. *PLoS One*, 7(10), e47674.
19. Vannini, C., Domingo, G., Onelli, E., Prinsi, B., Marsoni, M., & Espen, L. (2013). Morphological and proteomic responses of *Eruca sativa* exposed to silver silver nanoparticles or silver nitrate. *PLoS One* 8(7), e6875.
20. Tymoszuk, A. (2021). Silver Nanoparticles Effects on In Vitro Germination, Growth, and Biochemical Activity of Tomato, Radish, and Kale Seedlings. *Materials*, 14, 5340.
21. Geisler-Lee, J., Wang, Q., Yao, Y., Zhang, W., Geisler, M., & Li, K. (2013). Phytotoxicity, accumulation and transport of silver nanoparticles by *Arabidopsis thaliana*. *Nanotoxicology*. 7(3), 323–337.

22. Rajput, V., Minkina, T., Mazarji, M., Shende, S., Sushkova, S., Mandzhiyeva, S., Burachevskaya, M., Chaplygin, V., Singh, A., & Jatav, H. (2020). Accumulation of nanoparticles in the soil-plant systems and their effects on human health. *Annals of agricultural science*, 65(2), 137-143.
23. Litvin, V.A., Derij, S.I., Plakhotniuk, L.M., & Njoh, R.A. (2020). Effects of humic substances on seed germination of wheat under the influence of heavy metal. *Cherkasy University Bulletin: Biological Sciences series*, 1, 42-52.
24. Canellas, L. P., & Olivares, F. L. (2014). Physiological responses to humic substances as plant growth promoter. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 1(3), 11.
25. Litvin, V.A., & Njoh, R.A. (2021). Quercetin as a precursor in the synthesis of analogues of fulvicacids and their antibacterial properties. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2, 56-64.
26. Theivasanthi, T., & Alagar, M. (2010). X-Ray Diffraction Studies of Copper Nanopowder. *Archives of Physics Research*, 1(2), 112-117.
27. Dolmaa, G., Bayraa, B., Uranrserseg, E., Aleksandrova, G.P., Lesnichaya, M.B., Ganzaya, G., Sukhov, B.G., Regdel, D., & Trofimov, B.A. (2015). Influence of ultra-low doses of some biologically active substances on the germination of wheat seeds. *Pros. Mong. Acad. Sci.*, 1, 77-89.
28. Litvin, V.A., & Minaev, B.F. (2013). Spectroscopy study of silver nanoparticles fabrication using synthetic humic substances and their antimicrobial activity. *Spectrochimica Acta, Part A.*, 108, 115-122.
29. Anisimov, M.M., Chaikina, E.L., Afiyatullo, S.S., Zhuravleva, O.I., Klykov, A.G., Kraskovskaja, N.A., & Aminin, D.L. (2012). Decumbenones A-C from marine fungus *Aspergillus sulphureus* as stimulators of the initial stages of development of agricultural plants. *Agricultural Science*, 3(8), 1019-1022.
30. Lei, Z., Mingyu, S., Xiao, W., Chao, L., Chunxiang, Q., & Liang, C. (2008). Antioxidant stress is promoted by nano-anatase in spinach chloroplasts under UV-B radiation. *Biological Trace Element Research*, 121, 69-79.
31. Zheng, L., Hong, F., Lu, S., & Liu, C. (2005). Effect of nano-TiO₂ on strength of naturally aged seeds and growth of spinach. *Biological Trace Element Research*, 104 (1), 82-93.
32. Farghaly, F.A., & Nafady, N.A. (2015). Green synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of *Rosmarinus officinalis* and its effect on tomato and wheat plants. *Journal of Agricultural Science*, 7(11), 1916-1923.

V. A. Litvin, A. V. Zaporozhets, I. O. Ozivska Silver Nanocomposite Based on Synthetic Humic Substances as Highly Efficient Plant Growth Stimulants

Introduction. Nanotechnology have positive impact in improving many sectors of economy including agriculture. Silver nanoparticles (AgNPs) have been implicated nowadays to enhance seed germination, plant growth, improvement of photosynthetic quantum efficiency and as antimicrobial agents to manage plant diseases. Despite the known growth-stimulating activity of preparations of humic substances and silver nanoparticles, there is currently no information on the effect on growth processes of composites containing silver nanoparticles encapsulated in macromolecules from synthetic humic substances. It is expected that such combined nanopreparations have enhanced and complementary properties of a metal core and a shell of humic synthetic substances.

Purpose. The aim of this study was to investigate the growth-stimulating activity of silver nanocomposites based on synthetic humic substances derived from quercetin, and to determine the range of active concentrations in the process of germination of wheat seeds.

Methods. The received silver nanoparticles are characterized by UV-visible spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), FT-IR spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). To study the growth-stimulating activity of synthetic humic substances and silver nanocomposites, a series of solutions was prepared on their basis by dilution with a logarithmic decrease in concentration from $1 \cdot 10^{-1}$ to $4 \cdot 10^{-16}\%$.

Result. Nanobiocomposites containing silver nanoparticles and synthetic humic substances were synthesized in the reaction of reduction of silver ions with synthetic humic substances obtained in laboratory conditions from quercetin. Preference of synthetic humic substances over natural humic substances is determined by a standardization problem resolution due to the strict control of conditions of the HS formation that expands the areas of application of the silver nanoparticles made on their basis. The high crystallinity of nanobiocomposites with fcc phase is evident from XRD patterns. The TEM results show that the silver nanoparticles are spherical in shape with average size about 9.6 nm. The FTIR spectroscopic study confirmed that the synthetic humic substances have ability to perform dual functions of reduction and stabilization of silver nanoparticles. The growth-promoting activity of synthetic humic substances and silver nanocomposites based on them was studied on the example of germination of wheat seeds of the variety "Zolotokosa" according to standard procedures. It is established that aqueous solutions of synthetic humic substances and silver

nanocomposites based on them in a wide range of concentrations have a complex effect on the growth and development of wheat seeds. It is shown that seed germination increases (by 2–40%) and the length of the main root (by 9–100%) of wheat germ increases. It should be noted that synthetic humic substances and silver nanocomposites based on them to a greater extent stimulate root growth, which is important for agriculture in arid areas. The ranges of effective concentrations of solutions of the studied drugs show the maximum total stimulating activity (by the number of germinated seeds and the length of the main root compared to the control) during germination of wheat seeds for synthetic humic substances and for silver nanocomposite - 10^{-10} - 10^{-4} %. Stimulation of root growth by silver nanocomposites based on synthetic humic substances in most concentrations exceeds the effect of the original humic substances.

Originality. *The established activity of synthetic humic substances and silver nanocomposites based on them is a prerequisite for the further development of highly effective growth-stimulating preparations of a new generation.*

Conclusion. *It has been established that silver nanocomposites based on synthetic humic substances exhibit highly effective growth-stimulating activity. The ranges of active concentrations of the studied preparations demonstrate the optimal stimulating activity for synthetic humic substances and silver nanocomposite based on them by the number of germinated seeds $1 \cdot 10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ %, by the length of the main roots compared to the control - $1 \cdot 10^{-12}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ %. The established activity of synthetic humic substances and silver nanocomposites based on them is a prerequisite for the further development of highly effective growth-stimulating preparations of a new generation.*

Key words: *synthetic humic substances; silver nanocomposites; growth-promoting activity; wheat.*

Одержано редакцією 06.03.2022

Прийнято до публікації 18.04.2022