

РЕЦЕНЗІЯ

професора кафедри ботаніки, дендрології та лісової селекції
Національного університету біоресурсів і природокористування України,
доктора біологічних наук, доцента ЛІХАНОВА Артура Федоровича
на дисертацію **ЧОБОТАРЯ В'ячеслава Васильовича**
на тему: «Розробка наноагрохімікатів Cu, Zn, Fe
та оцінка якості води для застосування в агротехнологіях»,
подану на здобуття ступеня доктора філософії
за спеціальністю 102 «Хімія»
галузі знань 10 «Природничі науки»

Актуальність теми дослідження. Дисертація В. В. Чоботаря присвячена актуальній проблемі розроблення екологічно безпечних та ефективних агротехнологій, що є особливо важливим в умовах глобальних кліматичних змін, зростання антропогенного навантаження та посилення екологічних проблем, зокрема у період військових дій. Необхідність адаптації сільського господарства до принципів сталого розвитку та збереження біорізноманіття вимагає створення інноваційних підходів, які б мінімізували токсичний вплив хімічних пестицидів на довкілля. У цьому контексті використання досягнень нанотехнологій для розроблення нанодобрив та нанопестицидів, зокрема наноаквахелатів на основі металів (Cu, Zn, Fe), є перспективним напрямом.

Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій сформульованих у дисертації, їх новизна та практичне значення. Дисертація вирізняється комплексним підходом до дослідження наноагрохімікатів. Автором синтезовано та охарактеризовано наночастинки Cu, Zn, Fe, отримані методом електроерозійного диспергування, які можуть бути застосовані в агровиробництві як агрохімікати, зокрема шляхом порівняння різних методів їх стабілізації в розчині та вивчення взаємозв'язку між розміром, формою та типом ліганду. Важливою частиною дисертації є розроблення методу стабілізації наночастинок у водному розчині за допомогою карбаміду з утворенням мікро- та нанокристалітів координаційних сполук – карбамідаквананометалів (КАМ), проведено дослідження їхньої будови і фізико-хімічних властивостей.

Дисертантом досліджено фізико-хімічні характеристики водних золей наночастинок Cu, Zn, Fe, встановлено їх здатність до комплексоутворення з органічними лігандами, визначено оптимальне співвідношення карбамід/метал для отримання розчинів нанодобрив, придатних для позакореневого живлення рослин.

Робота є новаторською в плані оцінки водних джерел Могилів-Подільського району Вінницької області за інтегральним показником Харрінгтона на предмет її придатності для приготування розчинів нанопрепаратів.

Автором проаналізовано дію стабілізованих наночастинок на різних стадіях росту та розвитку рослин, визначено оптимальні концентрації наноматеріалів для підвищення

урожайності, боротьби з фітопатогенами, що має особливе практичне значення для впровадження нанотехнологій в аграрну сферу.

Наукова обґрунтованість та достовірність результатів підтверджується публікаціями результатів дисертації, зокрема двома публікаціями у виданнях, включених до категорії «А» Переліку наукових фахових видань України та/або проіндексованих у базах даних Scopus та/або Web of Science Core Collection.

Результати, отримані в рамках виконання дисертаційного дослідження, також використовуються при проведенні занять з навчальних дисциплін «Agroecology», «Хімія (неорганічна, аналітична)» для здобувачів спеціальності 201 «Агрономія».

Структура дисертації, повнота викладення основних результатів у наукових публікаціях. Основні положення дисертаційного дослідження викладено у 13 наукових працях, з яких 2 статті у періодичних наукових виданнях, включених до категорії «А» Переліку наукових фахових видань України та/або у закордонних виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus та/або Web of Science Core Collection, 5 статей у наукових виданнях, включених до категорії «Б» Переліку наукових фахових видань України, 6 тез наукових доповідей.

Вступна частина дисертації присвячена обґрунтуванню актуальності та значущості теми дослідження, де розглядаються глобальні виклики для сільського господарства, зокрема зростаюча потреба у підвищенні врожайності культур та мінімізації негативного впливу на довкілля, підкреслюється перспективність використання нанотехнологій для створення агрохімікатів нового покоління, які мають значний потенціал і високу ефективність забезпечення рослин мікроелементами та зменшення пестицидного навантаження на агроєкосистеми.

Автором обґрунтовується необхідність комплексного підходу до застосування нанодобрив, що включає не лише їхню розробку, а й ретельну оцінку якості водних ресурсів, що використовуються в агротехнологіях, оскільки це безпосередньо впливає на стабільність та ефективність нанопрепаратів. У вступі також сформульовано мету та завдання дослідження, окреслено наукову новизну отриманих результатів та їхнє практичне значення для сталого розвитку аграрного сектору.

У **першому розділі** автором проведено всебічний аналіз сучасного стану досліджень у сфері застосування наноматеріалів в аграрному секторі, зокрема для позакореневого підживлення рослин. Визначено зростаючий науковий інтерес до технологій синтезу та практичного використання наночастинок міді, цинку та заліза, які демонструють високу ефективність у підвищенні продуктивності рослин, їх стійкості до стресових факторів та контролю фітопатогенів.

Теоретична цінність розділу полягає в узагальненні унікальних фізико-хімічних властивостей наночастинок, що зумовлюють їхню ефективність. Практична значимість підтверджена аналізом, який свідчить про перспективність застосування нанодобрив в контексті зменшення пестицидного навантаження на агроєкосистеми. Водночас, у розділі акцентується увага на критичних технологічних аспектах, таких як реактивність наночастинок та їхня здатність до агрегації, що вимагає розроблення інтегральних методів хіміко-аналітичного контролю для забезпечення екологічної безпеки їх застосування. Також висвітлюється ключова роль якості води в агротехнологіях, оскільки вона впливає на стабільність, фізіологічну доступність та ефективність добрив і пестицидів.

У **другому розділі** дисертант представив детальний аналіз методів досліджень, які були використані для досягнення поставлених цілей. Значна увага приділена детальному опису та схематичному відображенню приладів, які були використані у дисертації.

У розділі розгорнуто описана агроєкологічна характеристика території, де проводилися польові дослідження, з акцентом на кліматичні, едафічні (грунтові) та гідрологічні умови досліджуваного регіону. Такий підхід забезпечує належне розуміння природно-кліматичних особливостей, які могли впливати на результати експериментів. Автором описано схеми експериментальних досліджень, що забезпечує методологічну базу для проведення подальших експериментів. Окрему увагу приділено оцінці якості місцевих водних джерел, що пов'язано з недостатнім природним зволоженням регіону дослідження.

У **третьому розділі** дисертації викладено результати синтезу наночастинок Cu, Zn, Fe ерозійно-вибуховим методом та проаналізовано їхні фізико-хімічні властивості після стабілізації карбамідом.

Практична цінність розділу полягає у розробленні ефективного підходу до стабілізації наночастинок за допомогою карбаміду, що є ключовим для можливості їхнього зберігання і подальшого практичного застосування. За допомогою спектрофотометричного методу автором встановлено оптимальне співвідношення метал/ліганд (3/7) для стабілізації водних золів наночастинок.

Застосування трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) дозволило визначити розмір синтезованих наночастинок та їхніх комплексів із карбамідом, який у середньому становив 30–50 нм. Рентгенофазовий аналіз (РФА) підтвердив наявність як металів, так і їхніх оксидів на поверхні наночастинок, що свідчить про їхнє часткове окиснення у водному розчині. ІЧ-спектроскопічні дослідження дозволили встановити склад отриманих золів. Методом ЕПР було підтверджено взаємодію карбаміду з поверхневим шаром наночастинок Cu та Fe. Встановлено, що золі наночастинок у процесі стабілізації перетворюються на мікрокристали координаційних сполук, названих карбамідакванано-металами.

У **четвертому розділі** автором проведено аналітичне оцінювання якості природних вод Могилів-Подільського району Вінницької області з метою їх агроекологічного використання. Результати аналізу відібраних проб води засвідчили суттєву варіабельність у концентраціях головних катіонів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) та аніонів (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^-), а також фізико-хімічних характеристик середовища, таких як рН, температура, мінералізація, перманганатна окисність.

Окрему увагу приділено вмісту важких металів (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}), які є критично важливими для оцінки екологічної безпеки та визначення придатності води до сільськогосподарського використання. Дисертантом показано, що більшість водних об'єктів, включаючи річку Дністер, відповідають вимогам для господарського використання, зрошення та позакореневого обприскування сільськогосподарських культур. Це є ключовим практичним результатом для місцевого агропромислового комплексу. Однак, виявлено, що ліва притока річки Дністер не є придатною для цих цілей через підвищений вміст токсичних іонів, зокрема натрію, що може негативно впливати на рослини. Це вказує на необхідність контролю та попередньої очистки води перед використанням.

У розділі також наведено результати аналізу якості місцевих водних джерел, що використовуються для зрошення та фертигації, з урахуванням традиційних хімічних показників та інтегральних методик оцінювання.

У **п'ятому розділі** представлено результати практичного впровадження розроблених карбамідаквананометалів (КАМ) у дрібnodілянкових вегетаційних дослідах, що є найважливішим практичним аспектом роботи. Дисертантом показано, що отримані аквакомплекси перехідних металів ефективно стимулюють ріст рослин та покращують якість продукції. Дослідження підтвердили, що використання мікроконцентрацій наночастинок міді, цинку та заліза сприяє ростовим процесам, покращує абсорбцію поживних речовин та значно збільшує врожайність яблуні порівняно з контролем. Крім кількісних показників, комплекси позитивно вплинули на якість плодів, зокрема на вміст сухих розчинних речовин та цукрів, а також на покращення товарного вигляду та зменшення ураження фітопатогенами.

Важливим аспектом розділу є також дослідження вмісту важких металів у плодах яблуні, що підтвердило безпечність використання нанокомплексів у низьких концентраціях. Водночас, автором зазначено, що високі концентрації можуть мати токсичний ефект на рослини, що вимагає контролю дозування. Загалом, результати цього розділу переконливо демонструють перспективність застосування КАМ у сільському господарстві для підвищення ефективності добрив та стимулювання росту рослин.

Висновки у дисертації В. В. Чоботаря є логічними та структурованими. Вони відображають новизну, узагальнюють результати експериментальної та аналітичної роботи та повністю відповідають меті та поставленим завданням.

Відповідність принципам академічної доброчесності. У роботі не виявлено фактів академічного плагіату, а також фабрикації або фальсифікації. Для всіх представлених публікацій у співавторстві автором дисертації вказано особистий внесок. Анотація висвітлює основний зміст дисертації і не містить положень або ідей, які не наведено в основному тексті.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації:

1. Тема дисертації сформульована занадто широко та охоплює коло проблем, частина з яких не має переконливого зв'язку з програмою основних досліджень.

2. Метою роботи передбачалася зокрема комплексна хіміко-аналітична оцінка природної води в контексті її придатності для приготування розчинів добрив, утім оцінка якості води проводилася також для питних потреб, що виходить далеко за рамки поставленої мети.

3. У вступі предмет досліджень окреслює два широкі кола наукових проблем, що в результаті розмиває основний фокус роботи і негативно впливає на її цілісність. Також пункт, в якому мають бути перелічені основні методи досліджень, представлено формально, що ускладнює уяву про методологічні підходи автора під час ознайомлення з дисертацією.

4. У першому розділі деякі положення наведені у довідниковій формі (наприклад, с. 32), що знижує якість критичного аналізу актуальної інформації, виявлення протиріч та неповноти сучасних теоретичних знань.

5. У розділі «Матеріали і методи», а також в експериментальній частині дисертації не вказано, чи були застосовані апостеріорні (post hoc) критерії після проведення дисперсійного аналізу (ANOVA) для підтвердження статистично достовірної різниці між групами (зокрема для даних, представлених у таблицях 5.8 і 5.9), що є стандартною практикою при інтерпретації результатів дисперсійного аналізу.

6. Наведені у другому розділі описи принципів методів та інфографіка роботи аналітичних приладів, які автор використовував у роботі, на мій погляд, потребують значного скорочення.

7. Варто уточнити методику визначення хлорофілів і каротиноїдів (с. 57), оскільки у тексті надана неповна інформація щодо критеріїв відбору зразків, формул для кількісних обрахунків, не аргументовано вибір способу екстракції пігментів етанолом.

8. Твердження щодо прямої залежності між вмістом Chl *b* та високим адаптивним потенціалом рослин і стабільністю пігментного комплексу є необґрунтованим спрощенням, яке не враховує складності фізіологічних процесів у роботі фотосистем. Для оцінки адаптивного потенціалу рослин та стабільності фотосинтетичного апарату варто враховувати не лише вміст та співвідношення Chl *a* і *b*, але й інші показники (фотосинтетичну активність, зміни у кількості та складі каротиноїдів, антиоксидантний статус тощо).

9. Автором показано, що наночастинки металів окислюються у водному розчині з утворенням оксидів. Було б доцільно більш глибоко проаналізувати кінетику процесу окислення та показати його вплив на стабільність і біологічну активність наночастинок протягом більш тривалого періоду зберігання.

10. Представлений в роботі графік (рис. 3.13) розподілу розмірів наночастинок КАМ Fe у розчині свідчить про бімодальний розподіл розмірів агрегатів, що має важливе значення і потребує більш розгорнутого пояснення.

11. Формат Allium-тесту, який використаний в роботі для визначення токсичної дії наночастинок, є загально прийнятим і активно використовується, водночас для отримання більш надійних результатів бажано використовувати додаткові показники, які враховують цитогенетичні зміни (мітотичний індекс, хромосомні аберації).

12. Деякі формулювання у роботі занадто широкі («закономірності формування», «вплив на ріст і розвиток рослин»). Бажано їх уточнювати, посилаючись на виявлені закономірності або ефекти.

Загальний висновок. Зроблені зауваження і рекомендації не зменшують наукового і практичного значення дисертації. Висновки структуровані та послідовні, вони є логічним підсумком отриманих результатів, відображаючи ключові теоретичні і практичні досягнення. У цілому дисертація Чоботаря В'ячеслава Васильовича на тему: «Розробка наноагрохімікатів Cu, Zn, Fe та оцінка якості води для застосування в агротехнологіях» є завершеною кваліфікаційною науковою працею, що має вагоме теоретичне та практичне значення. За актуальністю, науковою новизною, обґрунтованістю представлених результатів та їх повнотою викладення в опублікованих наукових працях дисертація відповідає вимогам наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12 січня 2017 року «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» і Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 44 від 12 січня 2022 року, а її автор заслуговує на присудження ступеня доктора філософії зі спеціальності 102 «Хімія» галузі знань 10 «Природничі науки».

Рецензент професор кафедри ботаніки, дендрології та лісової селекції Національного університету біоресурсів і природокористування України, доктор біологічних наук, доцент Артур ЛІХАНОВ