

ВІДГУК
офіційного опонента
завідувача проблемної науково-дослідної лабораторії
Національного університету харчових технологій,
кандидата технічних наук, доцента **Андрія МАРИНІНА**
на дисертацію **В'ячеслава ЧОБОТАРЯ** 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. Актуальність дисертаційного дослідження полягає у розробленні наноматеріалів d-металів у формі нанодобрих, які можуть підвищувати продуктивність та стійкість рослин до грибних та бактеріальних патогенів. Окрема увага приділена аналізу водних ресурсів Могилів-Подільського району Вінницької області з метою визначення їх придатності до різних видів водокористування, зокрема для приготування розчинів нанопрепаратів. Отримані результати мають як теоретичну, так і практичну цінність та є актуальними, оскільки спрямовані на зменшення техногенного впливу на агроєкосистеми та сприяють впровадженню безпечних технологій у агропромисловому комплексі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація є складовою таких ініціативних тематик: «Моніторинг якості води різного господарського використання і утилізація осадів забруднених водних об'єктів» (номер державної реєстрації 0121U111595); «Оцінка токсичності наночасток металів методами біотестування» (номер державної реєстрації 0115U003403). Дослідження щодо екологічної безпечності наноматеріалів в агроєкосистемах було проведено в рамках проєкту Horizon ECOTWINS (номер договору 101079308-ECOTWINS-HORIZON-WIDERA-2021-ACCES-03).

Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів не викликають сумніву. Узагальнення та висновки, представлені в дисертації, ґрунтуються на результатах, отриманих автором із використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження. Комплексне застосування рентгенівської дифракції, ІЧ-спектроскопії, ЕПР та трансмісійної електронної мікроскопії, методів динамічного світлорозсіювання та лазерної дифракції забезпечило одержання репрезентативних даних, на основі яких автором сформульовано обґрунтовані наукові висновки.

Новизна отриманих у дисертації результатів. Вперше досліджено фізико-хімічні характеристики водних золей наночастинок Cu, Zn, Fe на предмет придатності їх для позакореневого живлення рослин, та встановлено їх здатність до комплексоутворення з органічними лігандами для стабілізації в розчині.

Визначено оптимальне співвідношення карбамід/метал для утворення розчинів нанодобрих, придатних для позакореневого внесення. Проведено дослідження будови і фізико-хімічних властивостей карбамідаквананометалів.

Проаналізовано дію стабілізованих наночастинок на різних стадіях росту та розвитку рослин, що є ключовим напрямом для впровадження нанотехнологій в аграрну сферу. Визначено концентрації наноматеріалів для позакореневого нанесення з метою стимулювання фотосинтезу, росту урожайності, боротьби з фітопатогенами.

Оцінено водні джерела Могилів-Подільського району Вінницької області за інтегральним показником Харрінгтона для різних видів водокористування, у тому числі на придатність для приготування розчинів нанопрепаратів.

Наукове та практичне значення одержаних результатів. Розроблено стабілізовані карбамідом наночастинок Cu, Zn, Fe у вигляді карбамідаквананометалів та застосовано їх для позакореневого живлення рослин, що продемонструвало високу ефективність у підвищенні врожайності, якості продукції та стійкості до фітопатогенів. Вегетаційні досліді на яблуні показали приріст урожайності, покращення фізіолого-біохімічних показників, зменшення ураження патогенами та підвищення вмісту цукрів і сухих речовин у плодах.

Показано значення якості водних джерел для застосування нанопестицидів. Застосування нанопрепаратів на основі Cu, Zn, Fe у малих дозах (1:1000) підтвердило їхню безпечність для отриманої продукції, людей та навколишнього середовища, що робить ці технології перспективними для широкого впровадження у сталому сільському господарстві, зокрема в умовах екологічно безпечних (органічних) технологій.

Повнота викладення матеріалів дисертації в роботах, опублікованих автором. Основні положення дисертаційного дослідження викладено у 2 статтях 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. Апробація результатів успішна, оскільки представлена у шести тезах доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Структура дисертації та аналіз її змісту. Дисертація В'ячеслава Чоботаря викладена на 190 сторінках тексту і складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаних джерел (196 посилань) та додатку.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дослідження, зокрема потенціал використання наноматеріалів як безпечних агрохімікатів біогенного походження. Визначено зв'язок дисертації з науковими темами та грантовими проєктами, зокрема в межах Horizon ECOTWINS. Чітко окреслено мету та завдання дослідження, наведено формулювання наукової новизни, практичної значущості отриманих результатів, а також подано відомості про їх апробацію та перелік наукових публікацій автора.

Перший розділ «Хіміко-аналітичні дослідження для створення екологічно безпечних агротехнологій» – огляд літератури, що містить 106 джерел, присвячено

перспективному напрямку агротехнологій – використанню наночастинок як добрив із контрольованим вивільненням поживних речовин і нанофунгіцидів для позакореневого внесення. Розглянуто їх потенціал як нанокапсул для таргетованої доставки агрохімікатів. Описано методи синтезу та стабілізації наночастинок перехідних металів (Fe, Zn, Cu), які виконують як життєво важливу, так і потенційно токсичну роль. Обґрунтовано необхідність визначення безпечних доз їх застосування. Наведено підходи до оцінки якості води залежно від напрямку використання. Розділ завершується висновками.

У другому розділі **«Об’єкти, предмет і методики досліджень»** представлено методи та методики аналітичних досліджень, застосованих у дисертації. Значну увагу приділено характеристиці дослідної агротериторії, зокрема опису ґрунтово-кліматичних умов і водних ресурсів. Наведено схематичні зображення принципів вимірювань, які використовувалися під час експериментів. Описано процес отримання колоїдних водних розчинів наночастинок міді, цинку та заліза за допомогою ерозійно-вибухової нанотехнології, а також наведено фізико-хімічні методи, використані для їх аналізу. Детально подано методику оцінки бактерицидних і фунгіцидних властивостей суміші синтезованих наноматеріалів, а також описано особливості дослідження позакореневої дії препаратів на яблуні сорту Чемпіон.

У третьому розділі **«Функціональні наноаквакомплекси перехідних металів Cu, Zn, Fe та їх карбамідних похідних для екологічно безпечних агротехнологій»** представлено результати синтезу наночастинок Cu, Zn та Fe, а також їх характеристику із застосуванням методів: рентгенівської дифракції, ТЕМ, ЕПР, ІЧ-спектроскопії, методами динамічного світорозсіювання та лазерної дифракції. На основі фазового аналізу для системи з міддю встановлено наявність металевої Cu та Cu₂O. У випадку цинковмісної системи основною фазою є ZnO, а для системи з залізом виявлено присутність металевого Fe, гематиту та магнетиту. Окрему увагу приділено фотометричному дослідженню процесів комплексоутворення між наночастинками металів та карбамідом, а також описано процедуру підготовки зразків до фізико-хімічного аналізу. Автором встановлено, що карбамід виконує роль ефективного стабілізатора в умовах нейтрального рН, що значно підвищує перспективність використання синтезованих нанодобрив як джерела мікроелементів і азоту для позакореневого живлення рослин.

У четвертому розділі **«Аналітичне оцінювання якості водних об’єктів для агроекологічного використання»** представлено результати дослідження якості природних вод різної глибини залягання, що використовуються для господарських потреб, зокрема для напування тварин, риборозведення та питного водопостачання. Встановлено, що всі проаналізовані зразки належать до II класу якості вод, а серед основних забруднювачів виокремлено загальне залізо (Fe_{заг.}), іони міді (Cu²⁺) та кишкову паличку (*E. coli*). Автором окреслено перелік джерел води, непридатних або обмежено придатних для зрошення

та позакореневого обробітку рослин, а також визначено, які з них потребують попереднього очищення перед подачею споживачам. Значну увагу приділено аналізу вмісту основних катіонів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) та аніонів (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^-), а також дослідженню фізико-хімічних показників водного середовища – рН, температури, мінералізації та перманганатної окиснюваності. Окремо розглянуто вміст важких металів, зокрема кадмію (Cd^{2+}) і свинцю (Pb^{2+}).

У п'ятому розділі **«Екологічна безпечність наноматеріалів в агроєкосистемі. Якість води та її вплив на застосування синтезованих нанодобрих»** наведено результати оцінки токсичності синтезованих карбамідаквананоматалів за Allium-тестом: встановлено фітотоксичність при розведенні 1:10 та стимулювальний ефект на ріст коренів для мідь- і цинквмісних систем при розведенні 1:1000. Представлено дані скринінгу антимікробної дії нанопрепаратів Cu, Zn, Fe, які виявили фунгіцидні та бактерицидні властивості. Показано позитивний вплив наноматеріалів на розмір і якість плодів яблуні, а також зниження накопичення Cd^{2+} і Pb^{2+} . Доведено, що за низьких концентрацій (1:1000) ці сполуки є екологічно безпечними, що підтверджує їхню доцільність для сталих агротехнологій.

У **висновках** узагальнено наукові результати, які повністю відповідають поставленій меті та завданням дисертаційного дослідження.

У **додатку** наведено метрологічні характеристики методик вимірювання «Вимірювальної лабораторії якості води питної, природної, стічної» Національного університету біоресурсів і природокористування.

Відповідність принципам академічної доброчесності. Автор дотримується принципів академічної доброчесності. Посилання на дослідження інших авторів оформлено належним чином. У дисертації не виявлено ознак академічного плагіату, фабрикації чи фальсифікації.

При ознайомленні з дисертацією виникли такі питання та зауваження:

1. У підрозділі 2.3 варто було б навести діапазон концентрацій зразків вихідних водних суспензій наночастинок Cu, Zn та Fe.

2. У підрозділі 2.9 методики вимірювання необхідно уточнити довжини хвиль лазерів, що використовувалися при використанні методу динамічного світлорозсіювання та лазерної дифракції, модель вимірювання та модель аналізу.

3. При описі позначень формули 2.1, визначення фітотоксичного ефекту, варто вказати одиниці вимірювань.

4. Потребує пояснення, якими критеріями обумовлено вибір дерев яблуні сорту «Чемпіон»? Чому саме цей сорт було обрано?

5. ТЕМ зображення без стабілізації НЧ Cu та Zn представлені з роздільною здатністю 0,2 μm , 100 нм та 50 нм, а НЧ Fe лише 100 нм. Чим обумовлений такий вибір?

6. З табл. 4.7 та 4.8 незрозумілим є представлення результатів досліджень показників якості води для рибозоведення Могилів-Подільського р-ну у весняні періоди 2022–2024 рр. для проб 2, 4, 6, 7, 8 – наведено по конкретному року та усереднене значення? Те ж саме стосується рис. 4.5, 4.6, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12. Рис. 4.8 потребує уточнення періоду дослідження вмісту важких (перехідних) металів у водних джерелах.

7. На с. 122 зроблено посилання на рис. 1, який не представлено у роботі.

8. Необхідне пояснення щодо зміни 8 проб природних вод місцевих джерел для питних потреб (п. 4.1–4.4) на 4 проби (п. 4.5) природних вод різнорівневого залягання на предмет їх господарського використання.

9. У розділі 5 представлено результати досліджень, на рівні розведення 1:1000 було виявлено потенційно стимулюючий ефект: мідь (31,03 мм) і цинк (30,95 мм) значно перевищили контрольні значення, але автор не наводить дослідження з більшим розведенням для можливості порівняння.

10. На с. 29 вказується, що загальний обсяг роботи становить 191 сторінку, але насправді, робота викладена на 190 сторінках.

Висловлені зауваження не є принциповими і не піддають сумніву наукову новизну отриманих дисертантом результатів, практичну цінність роботи і обґрунтованість висновків.

Висновок. Дисертація на тему: «Розробка наноагрохімікатів Cu, Zn, Fe та оцінка якості води для застосування в агротехнологіях» за актуальністю, ступенем новизни та практичним значенням представлених результатів, їх обґрунтованості, повноти викладення в опублікованих наукових працях 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 Чоботар В'ячеслав Васильович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії зі спеціальності 102 «Хімія» галузі знань 10 «Природничі науки».

**Офіційний опонент завідувач проблемної науково-дослідної лабораторії
Національного університету харчових технологій, кандидат технічних наук, доцент
Андрій МАРИНІН**