

ВІДГУК

офіційного опонента

доцента кафедри неорганічної хімії хімічного факультету
Київського національного університету імені Тараса Шевченка,
доктора хімічних наук, старшого дослідника **Наталії СТРУТИНСЬКОЇ**
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. Вирішення питання покращення екологічної безпеки сільського господарства через застосування наноматеріалів, які підвищують продуктивність та стійкість рослин, забезпечують захист від грибних та бактеріальних патогенів є надзвичайно актуальним сьогодні. Не менш важливим є комплексна хіміко-аналітична оцінка якості природної води, що використовується для приготування розчинів добрив, зрошення, напування тварин та інших потреб. Дисертацію присвячено синтезу водних золей наночастинок Cu, Zn, Fe, оцінці їх фунгістатичній і бактеріостатичній активності, екологічній безпечності, що можуть бути застосовані як агрохімікати, а також значну увагу приділено аналізу якості водних джерел Могилів-Подільського району Вінницької області для різних видів водокористування, у тому числі на придатність для приготування розчинів нанопрепаратів. Це визначає дану роботу цінною та наведеною на вирішення актуальних задач, що спрямовані на зниження техногенного навантаження на екосистеми та впровадження безпечних технологій в агропромисловому секторі. Таким чином, робота є актуальною як з теоретичної, так і практичної точки зору.

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 агроекосистемах було проведено в рамках проєкту Horizon ECOTWINS (номер договору 101079308-ECOTWINS-HORIZON-WIDERA-2021-ACCES-03). Дисертація узгоджується з науковим планом науково-дослідного інституту рослинництва та ґрунтознавства агробіологічного факультету Національного університету біоресурсів і природокористування України.

Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів не викликають сумніву. Висновки та узагальнення в дисертації зроблено дисертантом на основі результатів сучасних

фізико-хімічних методів дослідження. Аналіз комплексу результатів рентгенівської дифракції на порошках, ІЧ-спектроскопії, ЕПР та ТЕМ дозволили автору отримати масив даних та сформулювати обґрунтовані висновки.

Новизна отриманих у дисертації результатів дослідження. Вперше вивчено фізико-хімічні характеристики водних золей наночастинок Cu, Zn, Fe на предмет придатності їх для позакореневого живлення рослин. 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, в 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 13 наукових працях, з яких стаття у науковому виданні, включеному до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та/або Web of Science Core Collection, стаття у науковому виданні, включеному до категорії

«А» Переліку наукових фахових видань України, 5 статей у наукових виданнях, включених до категорії «Б» Переліку наукових фахових видань України, 6 тез наукових доповідей.

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

У *вступі* обґрунтовано актуальність обраної тематики дослідження, зокрема перспективи використання наноматеріалів як безпечних агрохімікатів біогенної дії, подано зв'язок роботи з науковими тематиками та грантами в рамках проєкту Horizon ECOTWINS, чітко сформульовано мету й завдання дослідження, сформульовано наукову новизну, практичне значення отриманих результатів, подано інформацію про апробацію результатів дослідження, а також перелік наукових публікацій.

Перший розділ складає 22 сторінки і включає 106 посилань до 2025 року включно. У ньому наводиться інформація про перспективний напрям вирішення важливої проблеми агротехнологій, а саме розроблення та використання наночастинок як нанодобрих з поступовим вивільненням поживних речовин і нанофунгіцидів для позакореневого внесення. Відмічається важливість їх використання як нанокапсул для транспортування та вивільнення гербіцидів та добрив у цільові ділянки рослин. Епізодично розглядаються методи синтезу та стабілізації наночастинок перехідних металів. Відмічено, що перехідні метали, зокрема залізо, цинк і мідь, відіграють подвійну роль як есенціальні ультра- та мікроелементи, що забезпечують нормальне функціонування організмів, так і потенційно токсичних агентів при надмірному накопиченні у гідроекосистемах та ґрунті. Наголошено на важливості досліджень оптимальних доз внесення таких добрив для дієвості та мінімальних доз для зниження впливу на агроєкосистеми. Розглянуто особливості вибору кількісних і якісних індексів якості води в залежності від її призначення – вода для зрошення, риборозведення та рекреаційні потреби. Огляд літератури закінчується висновками.

У *другому розділі* наведено методи і методики аналітичних досліджень, які були використані в роботі. Значної уваги приділено детальному опису характеристик агротериторії досліджень (земля, вода, клімат), схематичному відображенню принципів вимірювання, що здійснені в дисертації. Наведено особливості щодо одержання колоїдних водних розчинів наночастинок Cu, Zn, Fe методом ерозійно-вибухової нанотехнології, а також зазначено фізико-хімічні методи їх характеристикації.

Детально описана методика, за якою здійснено оцінку бактерицидної та фунгіцидної дії суміші розроблених наноматеріалів. Також наведено особливості проведення дослідження позакореневої дії препаратів на дерева яблуні сорту Чемпіон.

У *третьому розділі* представлено результати синтезу наночастинок Cu, Zn, Fe та їх характеристичні методи: рентгенівської дифракції, ІЧ-спектроскопії, ТЕМ та ЕПР. На основі результатів фазового аналізу для Cu-вмісної системи дисертантом встановлено присутність металічної міді та оксиду міді (I), і показано, що додавання карбаміду суттєво не впливає на фазовий склад. Для Zn-вмісної системи домінуючою фазою є оксид цинку, а для Fe-вмісної – металічне залізо, гематит та магнетит. Розглянуто результати фотометричних досліджень комплексоутворення в системі НЧ металу – карбамід, а також детально описано процес підготовки синтезованих зразків до проведення фізико-хімічного аналізу. Автором встановлено важливу роль карбаміду як стабілізатора у межах рН 6–7, що суттєво розширює можливості застосування розроблених нанодобрих перехідних металів-мікроелементів і джерела азоту для позакореневого живлення рослин.

У *четвертому розділі* наведено результати аналізу якості природних вод різнорівневого залягання для господарського використання, у тому числі для напування тварин, риборозведення та для пиття. Відмічається, що всі досліджені проби води належать до II класу якості, а до основних забруднювачів віднесені $\text{Fe}_{\text{заг}}$, Cu^{2+} , *E. coli*. Автором зазначено перелік природних вод, що мають обмеження у використанні для зрошення та позакореневих обробок рослин та відмічено, яку воду слід перед подачею споживачам очищати.

Значну увагу приділено вивченню концентрації катіонів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) та аніонів (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^-), а також фізико-хімічних характеристик середовища – рН, температура, мінералізація, перманганатна окиснюваність. Окрему увагу приділено вмісту важких металів (Cd^{2+} та Pb^{2+}).

У *п'ятому розділі* розглянуто результати дослідження токсичності синтезованих карбамідаквананоматеріалів у *Allium* тестуванні та встановлено їх виражену фітотоксичну дію на рівні розведення 1:10 та позитивний ефект на ріст коренів для мідь і цинк-вмісних систем на рівні розведення 1:1000. Також представлено результати скринінгу дії відомих препаратів, а також водних розчинів наноаквахелатів Cu, Zn, Fe на фітопатогенні бактерії, відмічено фунгіцидну та бактерицидну для синтезованих нанопрепаратів. Автором показано позитивний вплив карбамідаквананометалів на розміри та товарну якість плодів яблуні, а також визначено варіанти, що сприяли зниженню акумуляції Cd^{2+} та Pb^{2+} у плодах. Зазначено, що синтезовані наноконплекси у низьких концентраціях (розведення 1:1000) є безпечними і не виявляють негативного впливу на рослини та навколишнє середовище, що є важливим критерієм для сталих агротехнологій. Вважаю, що у цьому розділі представлено результати, що мають вагоме прикладне значення.

У *висновках* підсумовано 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 повністю 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 1.2 «Методи синтезу та стабілізації наночастинок перехідних металів» слід було б детальніше розглянути існуючі підходи щодо синтезу відомих прототипів наноматеріалів, а також навести перелік відомих стабілізаторів та основні переваги їх використання. Що зумовило вибір застосованого методу синтезу та стабілізатору – карбаміду у роботі?

2. У розділі 2 наведено детальний опис характеристик агротериторії досліджень (земля, вода, клімат), чи були спроби використати ці деталізовані дані при аналізі результатів, що наведено у розділі 5, а саме досліджень впливу розроблених нанопрепаратів на розвиток парші яблук, які проводили на насадженнях яблуні сорту Чемпіон у Вінницькій області в 2022–2024 рр.?

3. На мою думку, у розділі 2 було б доцільніше деталізувати особливості проведення синтезу наноматеріалів та умов процесів їх стабілізації карбамідом, навести перелік використаних матеріалів для синтезу, скоротивши при цьому інформацію про принципи вимірювання методів дослідження та фото приладів.

4. На с. 72 наведено інформацію про відомі методи стабілізації НЧ золів, цю інформацію доцільніше було б подати у підрозділі 1.2, а у підрозділі 3.1.1 порівняти одержані результати щодо стабілізації частинок з відомими прототипами.

5. Чи відрізнялися умови одержання карбамідних комплексів НЧ Cu, Zn, Fe? Який фактор, на думку автора, визначає суттєво відмінні розміри частинок для досліджених перехідних металів?

6. Автором зазначено, що на значення ξ -потенціалу впливає низка факторів, у тому числі і склад системи. Водночас проведено вимірювання лише для вихідних систем та відповідних з карбамідом у одному розрізі співвідношення метал/карбамід. Чи були проведенні вимірювання за різних співвідношень для вибору найбільш оптимального значення для досягнення найвищої стійкості?

7. На основі чого здійснено віднесення рефлексу («піку») близько $22,5^\circ$ (с. 87, с. 91) та «шуму» (с. 90) до наявності у координаційній сфері карбаміду? Яким чином здійснено оцінку ступеня окиснення наночастинок з ІЧ спектрів (с. 91)?

8. На с. 98 зазначено про можливості «...забезпечення повільного і контрольованого вивільнення металів у доступній формі...», про яку форму йдеться?

9. У розділі 4 представлено результати комплексного аналізу якості місцевих водних джерел для зрошення та фертигації та встановлено суттєву варіабельність у концентраціях, як основних катіонів і аніонів, так і фізико-хімічних властивостей (рН, температура, мінералізація, перманганатна окиснювальність). Чи є необхідним проведення аналізу природних вод перед їх використанням для зрошення після застосування розроблених наносистем на предмет передбачення їх неконтрольованої дії? У назві розділу 5 зазначено про «Якість води та її вплив на застосування синтезованих нанодобрих», однак відсутні результати таких досліджень.

10. З чим пов'язаний вибір функцій бажаності Харрінгтона для оцінки якості води на предмет придатності для змішування з карбамідакванометалами?

11. Яким чином здійснено розведення 1:1000, що забезпечувало однорідність досліджуваних суспензій (особливості підготовки дослідних зразків різного ступеня розведення відсутні у розділі 2)?

12. У проведеному тесті на коренях *Allium cepa* зазначається про використання КАМ Cu, КАМ Zn, КАМ Fe, а також суміші КАМ, який склад суміші і на аналізі яких показників він обирався? Що було контролем у цьому дослідженні?

13. Яку характеристику наведено у таблиці 5.3?

14. Як розраховувався показник «підвищення врожайності» на с. 152?

15. У роботі зустрічаються невдалі вислови, такі як «каталізаторні властивості...» с. 35; «...мідь продемонструвала...»; «...стандартну величину, яка гарантує...» с. 85; «...досліджено вміст Cu^{2+} і Zn^{2+} , щоб виявити чи накопичуються дані метали в плодах...» с. 147, а також неточності, такі як: підпис осі на рис. 3.21 с. 94; відсутність таблиці 1 на с. 141, належне оформлення посилання на с. 138 та ін.

Висловлені зауваження не є принциповими і не піддають сумніву наукову новизну отриманих здобувачем 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 доцент кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, доктор хімічних наук, старший дослідник Наталія СТРУТИНСЬКА