

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ КОРАБЛЕБУДУВАННЯ
ІМЕНІ АДМІРАЛА МАКАРОВА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КІБАРОВ ОЛЕГ ІГОРОВИЧ

УДК 632.95

ДИСЕРТАЦІЯ

**ЗНИЖЕННЯ ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТУ ПЕСТИЦИДАМИ НА ОСНОВІ
ВПРОВАДЖЕННЯ БІОТЕХНОЛОГІЧНИХ ЗАХОДІВ**

Спеціальність - 183 Технології захисту навколишнього середовища

Галузь знань - 18 Виробництво та технології

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Кібаров О.І.

Науковий керівник:

Трохименко Ганна Григоріївна, доктор технічних наук , професор

Миколаїв - 2026

АНОТАЦІЯ

Кібаров О.І. Зниження забруднення ґрунту пестицидами на основі впровадження біотехнологічних заходів. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 183 Технології захисту навколишнього середовища (18 Виробництво та технології). - Національний університет кораблебудування ім.адм.Макарова, Миколаїв, 2026.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної науково-прикладної проблеми забруднення ґрунтів залишками гербіцидів в умовах інтенсивного землеробства. У роботі теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено ефективність використання різних фракцій гумінових речовин та мікробних інокулянтів для зниження фітотоксичності ґрунтового середовища та відновлення його біологічної активності.

Перший розділ дисертації присвячено фундаментальному аналізу сучасного стану проблеми забруднення агросфери пестицидами, механізмів їхньої поведінки у навколишньому середовищі та існуючих стратегій мінімізації їхнього негативного впливу. В умовах інтенсифікації сільського господарства, коли світове споживання гербіцидів сягає мільйонів тонн щорічно, питання долі цих речовин у ґрунті набуває першочергового значення. У розділі детально розглядаються фізико - хімічні процеси, що визначають поведінку пестицидів у ґрунтовому профілі. Тематичні праці авторів з усього світу акцентують увагу на тому, що лише незначна частка внесених препаратів (часто менше 1%) досягає цільових об'єктів, тоді як основна маса потрапляє у ґрунт, де піддається складним трансформаціям. Ключовим процесом, що визначає мобільність та біодоступність гербіцидів, є сорбція на ґрунтових колоїдах. Аналіз літературних даних свідчить, що сорбційна здатність ґрунту залежить від вмісту органічного вуглецю, гранулометричного складу та рН середовища. Особливу увагу приділено

явищу «старіння» пестицидів у ґрунті - процесу, при якому молекули ксенобіотиків дифундують у мікропори ґрунтових агрегатів або утворюють міцні комплекси з гумусовими речовинами, стаючи недоступними для мікробіологічної деградації, але зберігаючи потенційну токсичність при зміні умов (наприклад, при підкисленні ґрунту або внесенні фосфорних добрив). Окремий підрозділ присвячено гербіцидам на основі гліфосату, які є найбільш поширеними у світі. Попри поширену думку про їхню екологічну безпечність, сучасні дослідження вказують на накопичення продукту їхнього метаболізму - амінометилфосфонової кислоти (АМРА), яка є більш стійкою та токсичною сполукою. Розглядаються механізми взаємодії гліфосату з іонами металів (хелатування), що може призводити до блокування мікроелементів (Zn, Mn, Fe) у ґрунті та розвитку прихованого голодування рослин. Також перший розділ містить критичний огляд існуючих методів детоксикації ґрунтів, класифікуючи їх на фізичні, хімічні та біологічні.

- *Фізичні методи* (заміна ґрунту, термічна обробка) визнані економічно недоцільними для масштабного агровиробництва.
- *Хімічні методи* (окиснення, вилуговування) часто призводять до вторинного забруднення або руйнування структури ґрунту.
- *Біологічні методи* (біоремедіація, фіторемедіація) визначені як найбільш перспективні. Особливий акцент зроблено на використанні біостимуляторів на основі гумінових речовин (гумати, фульвокислоти) та мікробних препаратів.

Проведено детальний аналіз ринку препаратів на основі гумінових речовин. Розглянуто відмінності у механізмах дії високо-молекулярних гумінових кислот (що діють як стабілізатори структури та сорбенти) та низько-молекулярних фульвокислот (що є активними транспортними агентами). Виявлено наукові прогалини у розумінні того, як саме різні фракції гумусових речовин впливають на міграцію сучасних пестицидів, що і стало основою для формування завдань дисертаційного дослідження. Обґрунтовано необхідність вивчення комбінованої дії гумінових речовин та

специфічних мікроорганізмів - деструкторів для створення комплексних технологій відновлення ґрунтів.

Другий розділ дисертації містить вичерпний опис методологічної бази дослідження, яка була розроблена для забезпечення високої точності, відтворюваності та валідності отриманих результатів. Автор застосував комплексний підхід, що поєднує лабораторне моделювання у контрольованих умовах (мікрокосми), польові випробування у реальних агрокліматичних умовах та передові інструментальні методи аналізу.

Характеристика об'єктів дослідження включає детальний аналіз ґрунтового субстрату, фітоіндикатора та використаних агрохімікатів. В якості модельного субстрату використано Чорнозем південний важкосуглинистий. Вибір цього типу ґрунту є стратегічно важливим, оскільки він є типовим для зони інтенсивного землеробства України (Степ). Високий вміст глинистих мінералів (монтморилоніт, гідрослюда) та гумусу у цьому ґрунті забезпечує високу ємність катіонного обміну, що робить його ідеальним об'єктом для вивчення процесів сорбції та міграції ксенобіотиків. Для біологічної оцінки токсичності ґрунту обрано Суданську траву (*Sorghum bicolor* subsp. *drummondii*). Ця культура характеризується швидким ростом (C4-фотосинтез) та високою чутливістю кореневої системи до хімічних стресорів, що дозволяє фіксувати навіть сублетальні ефекти дії гербіцидів на ранніх стадіях розвитку. Серед агрохімікатів досліджувалися різні формуляції гербіцидів на основі гліфосату, зокрема калійна сіль («Ураган Форте») та ізопропіламінна сіль («Отаман», «Федерал»), що дозволило оцінити вплив хімічної природи катіона на поведінку діючої речовини. В якості ремедіантів використовувалися препарати фульвокислот («БіоФульво»), гумату калію та комплексний мікробно-ферментний деструктор («Деструктор стерні»).

Дизайн експерименту та методологія включали чотири послідовні етапи. Першим етапом став пілотний скринінг для визначення оптимальних концентрацій біостимуляторів та оцінки їх сумісності з широким спектром

гербіцидів. Наступним етапом був лабораторний вегетаційний дослід, який передбачав моделювання токсичного впливу в умовах фітотрону із застосуванням інноваційної схеми дворазового внесення біопрепаратів: профілактичної обробки ґрунту (за 14 діб до посіву) для активації аборигенної мікробіоти та сорбційних процесів, а також терапевтичної обробки вегетуючих рослин. Третій етап охоплював польові дослідження для перевірки ефективності розроблених схем в умовах природної інсоляції, коливань температури та вологості. Завершальним етапом став інструментальний аналіз, що включав рентген-флуоресцентний аналіз (XRF) та ІЧ-спектроскопію (ATR - FTIR). Використання портативного спектрометра Hitachi X - MET8000 дозволило проводити моніторинг вертикальної міграції хімічних елементів у ґрунтових колонках та вперше оцінити вплив фульвокислот на мобілізацію важких металів та макроелементів. Водночас застосування методу порушеного повного внутрішнього відбиття для аналізу ґрунтових витяжок дозволило ідентифікувати молекулярні маркери взаємодії (утворення комплексів, розрив хімічних зв'язків) без руйнування зразка.

У третьому розділі представлено результати серії вегетаційних експериментів, спрямованих на вивчення фізіологічної відповіді рослин-індикаторів на комбіновану дію гербіцидів та біостимуляторів. Цей етап роботи дозволив встановити характер впливу різних фракцій гумусових речовин на виживання та продуктивність рослин в умовах хімічного стресу.

В ході пілотних досліджень було виявлено, що попередня обробка ґрунту препаратом фульвокислот у концентрації 5% забезпечує проростання насіння суданської трави навіть на фоні летальних доз ґрунтових гербіцидів, де у контрольних варіантах спостерігалася повна загибель. Однак, було встановлено нелінійну залежність ефекту від дози: підвищення концентрації до 10% призводило до вторинного пригнічення росту. Це явище пояснюється здатністю фульвокислот у високих концентраціях різко знижувати рН ґрунтового розчину, створюючи кислотний стрес для проростків.

Основний етап досліджень виявив принципові відмінності у дії

досліджуваних препаратів. Гумат калію продемонстрував найвищу протекторну ефективність. У варіантах з його застосуванням (концентрація 1/300) смертність рослин від дії гербіциду «Ураган Форте» знизилася до 33%, тоді як у контролі вона становила 100%. Механізм дії пов'язаний не лише з фізичною сорбцією токсину, але й з прямою фізіологічною стимуляцією рослин за рахунок іонів калію, що сприяють осморегуляції та підтримці тургору клітин. Мікробний інокулянт виявив складну двофазну динаміку. На початковому етапі (8 - 14 доба) високі концентрації препарату викликали тимчасове інгібування росту рослин (на 25 - 50%). Це пояснюється конкуренцією інтродукованих мікроорганізмів (*Bacillus*, *Trichoderma*) з рослинами за доступний азот у ґрунті. Однак, у довгостроковій перспективі (після 18 - ї доби) саме цей варіант забезпечив найінтенсивніше відновлення біомаси, що свідчить про успішний запуск процесів мікробної деградації гліфосату та вивільнення поживних речовин з відмерлої мікробної біомаси. Фульвокислоти проявили амбівалентну дію. Незважаючи на стимуляцію росту у «чистих» умовах, на фоні внесення системних гербіцидів вони показали меншу захисну ефективність (смертність 66%). Це підтверджує гіпотезу про те, що фульвокислоти можуть діяти як «транспортні агенти», полегшуючи проникнення молекул гербіциду через клітинні мембрани рослин, тим самим посилюючи його фітотоксичність на ранніх етапах.

Важливим науковим результатом стало виявлення здатності гуматів калію подовжувати життя рослин на 5 - 7 діб навіть в умовах критичного навантаження (суміш гліфосату та дикамби). Цей часовий лаг має величезне практичне значення, оскільки в польових умовах він дає культурі шанс дочекатися опадів, які знизять концентрацію гербіциду в ґрунтовому розчині, або дозволить рослині активувати власні механізми детоксикації.

Четвертий розділ присвячено дослідженню геохімічних аспектів взаємодії агрохімікатів з ґрунтовим середовищем. Застосування методу рентген - флуоресцентного аналізу (XRF) дозволило вперше детально описати міграцію хімічних елементів у профілі чорнозему під впливом

різних типів гумінових речовин. Центральним результатом цього розділу є експериментальне доведення діаметрально протилежної ролі гумінових та фульвових кислот у процесах ґрунтової міграції. Встановлено, що внесення препарату на основі фульвокислот призводить до інтенсивного вимивання ряду елементів з орного горизонту. Зокрема, зафіксовано різке зниження концентрації цинку (Zn) та заліза (Fe) у середній частині ґрунтової колонки, що свідчить про утворення високорухомих фульватних комплексів, які мігрують у нижні шари. Найбільш вражаючим є виявлений ефект «гіпермобілізації» заліза при спільному внесенні фульвокислот та гліфосату: концентрація розчинного заліза зросла до 21 592 ppm (на 39% вище контролю). Це вказує на синергічну дію фульвокислот та фосфонатних груп гліфосату, що розчиняють ґрунтові мінерали. Цей факт є пересторогою щодо використання фульвокислот на легких піщаних ґрунтах, де існує високий ризик забруднення ґрунтових вод важкими металами.

На противагу фульвокислотам, гумат калію продемонстрував виражений ефект іммобілізації. Внесення цього препарату сприяло формуванню геохімічного бар'єру у верхньому шарі ґрунту (0 - 10 см). Зокрема, зафіксовано зниження концентрації рухомих форм свинцю (Pb) та стабілізацію кальцію. Механізм цього явища полягає у флокуляції ґрунтових колоїдів та утворенні нерозчинних органо - мінеральних комплексів, що фізично «замикають» токсиканти та запобігають їх вертикальній міграції.

Дослідження гуматно-мікробного препарату виявило специфічний тип розподілу елементів - біогенну кумуляцію. Високий вміст мікроелементів (Zn, Mn) у верхньому горизонті пояснюється їх активним поглинанням мікробною біомасою, що бурхливо розвивається в ризосфері. Це створює ефект «живого депо» поживних речовин, які утримуються від вимивання, але залишаються потенційно доступними для рослин після відмирання мікроорганізмів.

Результати цього розділу мають фундаментальне значення для розробки екологічно безпечних регламентів застосування агрохімікатів,

вказуючи на необхідність диференційованого підходу до вибору типу гумінового препарату залежно від типу ґрунту та цілей ремедіації.

П'ятий розділ поєднує результати молекулярного аналізу та біологічних спостережень, розкриваючи механізми взаємодії на рівні хімічних зв'язків. Використання ATR-FTIR спектроскопії дозволило детальніше проаналізувати специфіку ґрунтових процесів у зразках. Аналіз ІЧ-спектрів ацетонових екстрактів ґрунту дозволив ідентифікувати унікальні маркери для різних варіантів обробки. У зразках, оброблених гуматом калію, виявлено спектральні смуги, характерні для складних полімерних структур (ідентифіковані бібліотеками як "Saran Resin" та різні типи адгезивів). Це можна інтерпретувати як доказ утворення надмолекулярних структур, у яких молекули гербіциду та супутніх ПАР фізично захоплюються (інкапсулюються) матрицею гумінових кислот. Цей процес знижує хімічну активність гербіциду та його контактну токсичність для кореневої системи, реалізуючи механізм детоксикації через зв'язування.

У варіантах із застосуванням фульвокислот та мікробних деструкторів зафіксовано появу нових піків, що відповідають карбоновим кислотам, зокрема олеїновій та пеларгоновій. Наявність олеїнової кислоти (компонента мембран бактерій) є прямим індикатором спалаху мікробіологічної активності. Поява пеларгонової кислоти свідчить про гідроліз жирних кислот, що входять до складу ад'ювантів гербіциду. Це є прямим хімічним підтвердженням того, що в цих варіантах відбувається активна біодеградація ксенобіотиків.

Порівняння лабораторних та польових даних виявило важливий ефект гомогенізації посівів. У неконтрольованих умовах відкритого ґрунту, де рослини зазнають температурного та водного стресу, коренева система формується більш розгалуженою, але більш тендітною. Застосування гуматів у цих умовах виявилось критичним фактором, що забезпечив збереження архітектури кореня та однорідність посівів. Також встановлено, що ефективність калійної солі гліфосату в польових умовах є вищою, ніж у

лабораторних, що слід враховувати при плануванні норм внесення.

На основі отриманих даних розроблено та обґрунтовано трирівневу технологічну схему застосування гумінових препаратів. Вона передбачає передпосівне внесення мікробно-гумінових комплексів для глибокої біоремедіації ґрунту, застосування бакових сумішей з гуматом калію для протекції посівів від стресу, а також використання фульвокислот як ад'ювантів для зниження норм гербіцидів, але з суворим контролем дозування для уникнення вимивання елементів.

Заключний шостий розділ дисертації присвячено перевірці економічної доцільності запропонованих наукових рішень. Було використано методику аналізу «витрати-вигоди» (Cost-Benefit Analysis) для розрахунку ефективності впровадження розроблених технологій у виробничих умовах. Розрахунки проведено на прикладі модельного господарства, що вирощує соняшник - культуру, високочутливу до післядії гербіцидів. За базовий сценарій прийнято втрату 25% врожаю внаслідок токсифікації ґрунту.

Результати моделювання демонструють надзвичайно високу ефективність запропонованих заходів. Також економічний розділ враховує непрямі вигоди, зокрема економію на мінеральних добривах. Доведено, що спільне застосування гуматів дозволяє підвищити коефіцієнт засвоєння NPK на 10 - 15%. Розрахункова економія на добривах фактично повністю покриває витрати на закупівлю гумінових препаратів, роблячи технологію «cost-neutral» (безвитратною) для бюджету господарства у середньостроковій перспективі. Порівняльний аналіз з альтернативними методами ремедіації (сорбенти, механічна обробка) підтверджує, що біологічний метод є оптимальним за співвідношенням ціни та якості.

Ключові слова: забруднення ґрунту, біоіндикація, біоремедіація, агроecosистеми, пестициди, полютанти, біодеградація, мікроорганізми - деструктори, фітотести, гумінові речовини, фульвокислоти, токсичність, біостимулятори.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

Статті в фахових наукових виданнях із переліку Міністерства освіти і науки України:

1. Кібаров О. І., Трохименко Г. Г. Аналіз дії препаратів сільськогосподарського призначення для біоремедіації ґрунтів та деградації залишків гербіцидів. // Науково – практичний журнал «Екологічні науки». 2024. № 57. с. 121 - 126. DOI: <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2024.eco.6-57.18>

2. Кібаров О. І., Трохименко Г. Г. Аналіз можливості зниження фіто токсичності гербіцидів за рахунок застосування біостимуляторів на основі фульвокислот. // Збірник наукових праць НУК. 2023. №1 с. 209 - 218. DOI: [https://doi.org/10.15589/znp2023.1\(490\).25](https://doi.org/10.15589/znp2023.1(490).25)

3. Kibarov, O., Trokhymenko, G., Nedoroda, V. The effect of biostimulants and glyphosate on the vertical migration of elements in agricultural soils. // Ukrainian Black Sea Region Agrarian Science. 2025. Vol. 29 No 4 , P. 79 - 88. DOI: <https://doi.org/10.56407/bs.agrarian/4.2025.79>

Статті в наукових періодичних виданнях України, які індексуються наукометричними базами даних Scopus:

4. Kibarov, O., Trokhymenko, G., Nedoroda, V. Research on the effect of humic substances-based preparations in promoting soil biodegradation processes. // Journal Environmental Problems. 2025. Vol. 11, No. 3. P. 237 – 244. DOI: <https://doi.org/10.23939/ep2025.03.237>

Статті в наукових періодичних виданнях інших держав та виданнях, які індексуються наукометричними базами даних Scopus :

5. Nedoroda, V., Trokhymenko, G., Kibarov, O. Analysis of the feasibility of using fertilizers based on fulvic acids in bioremediation of contaminated soil // Soil science annual. 2024. Vol. 75, No. 4 , P. 1 - 6. DOI: <https://doi.org/10.37501/soilsa/195814>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Кібаров О.І., Трохименко Г.Г. Аналіз факторів, які впливають на біодеградацію залишків гербіцидів у ґрунті» // Міжнародна науково-практична конференція за участю молодих науковців «Галузеві проблеми екологічної безпеки». 2024. с. 51 - 54. ХНАДУ, Харків. Режим доступу: <https://dspace.khadi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/0e20fd75-eb76-47c7-a646-1dfbd326af4c/content>

7. Кібаров О.І., Трохименко Г.Г. Дослідження впливу фульвових та гумінових кислот на процеси біодеградації залишків гербіцидів у ґрунті та зменшення їх «фіто – токсичності. // XV Міжнародна науково-технічна конференція «Інновації в суднобудуванні та океанотехніці». 2024. с. 407 – 410. НУК. Миколаїв.

Режим доступу : <https://eir.nuos.edu.ua/handle/123456789/9428>

8. Кібаров О.І., Трохименко Г.Г. Роль фульвових та гумінових кислот у процесах біодеградації залишків пестицидів // Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство.», 2024. с. 57 - 59. Київ. DOI: <https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2023.290912>

9. Трохименко Г.Г., Кібаров О.І. Дослідження можливості зменшення інгібуючого впливу залишків пестицидів на ріст і розвиток рослин за допомогою біопрепаратів // Матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження». 2023. с. 51 - 54. НУК.

Миколаїв. Режим доступу : https://drive.google.com/file/d/1SaTD_tsl_0R31OX9g486oZR6PKyPqzg1/view

10. Кібаров О.І., Трохименко Г.Г. Аналіз рівня забруднення ґрунту пестицидами в Україні та його наслідки // Всеукраїнська науково - практична конференція молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави». 2023. Національний авіаційний університет, Київ. Режим доступу: <http://ecoconf.nau.edu.ua/contacts.html>

11. Кібаров О.І., Трохименко Г.Г. Можливість використання біопрепаратів на основі фульвокислот для зменшення токсичності гербіцидів // VIII Міжнародний молодіжний конгрес «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища . Енергоощадність . Збалансоване природокористування». 2023. с. 90 – 91. Національний університет “Львівська політехніка” Львів. Режим доступу: <https://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2023/feb/29834/zbirnikviiiimizhnarodniymolodizhniykongres02-04032023.pdf>

12. Кібаров О.І., Трохименко Г.Г. Вплив гумусових біопрепаратів на трансформацію гербіцидів у ґрунтовому середовищі та їх фітотоксичний ефект // XVI Міжнародна науково – технічна конференція «Проблеми екології та енергозбереження». 2025. с. 248 - 252. НУК. Миколаїв. Режим доступу: <https://sites.google.com/nuos.edu.ua/nuos-environmental-conference/збірники-тез-конференцій/збірник-тез-конференції-2025>

13. Кібаров О.І., Трохименко Г.Г. Вплив препаратів на основі гумусових речовин на деградацію залишків гербіцидів у ґрунті та зниження їх фіто - токсичності // XVI Міжнародна науково -технічна конференція «Інновації в суднобудуванні та океанотехніці ». 2025. с. 477 – 480. НУК. Миколаїв. Режим доступу: <https://nuos.edu.ua/wp-content/uploads/2025/10/Materiali-konferencii.pdf>

ABSTRACT

Kibarov Oleh. Reducing soil pollution by pesticides through the implementation of biotechnological measures – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Thesis for obtaining the degree of Doctor of Philosophy in specialty 183 Environmental Protection Technologies (18 Production and technologies). - Admiral Makarov National University of Shipbuilding , Mykolaiv , 2026.

The dissertation is dedicated to solving the urgent scientific and applied problem of soil contamination with herbicide residues under intensive farming conditions. The work theoretically substantiates and experimentally confirms the effectiveness of using various fractions of humic substances and microbial inoculants to reduce soil phytotoxicity and restore its biological activity.

The first chapter of the dissertation is devoted to a fundamental analysis of the current state of the problem of agrosphere pollution by pesticides, the mechanisms of their behavior in the environment, and existing strategies for minimizing their negative impact. In the conditions of agricultural intensification, when global consumption of herbicides reaches millions of tons annually, the issue of the fate of these substances in the soil acquires primary importance. The chapter details the physico-chemical processes that determine the behavior of pesticides in the soil profile. Thematic works by authors from around the world emphasize that only an insignificant fraction of applied preparations (often less than 1%) reaches the target objects, while the main mass enters the soil, where it undergoes complex transformations.

The key process determining the mobility and bioavailability of herbicides is sorption on soil colloids. Analysis of literature data indicates that the sorption capacity of the soil depends on the content of organic carbon, particle size distribution, and the pH of the medium. Special attention is paid to the phenomenon of pesticide "aging" in the soil - a process in which xenobiotic molecules diffuse into the micropores of soil aggregates or form strong complexes

with humic substances, becoming inaccessible for microbiological degradation but retaining potential toxicity under changing conditions (for example, during soil acidification or application of phosphorus fertilizers).

A separate subsection is devoted to glyphosate-based herbicides, which are the most common in the world. Despite the widespread opinion about their environmental safety, modern studies point to the accumulation of their metabolism product - aminomethylphosphonic acid (AMPA), which is a more stable and toxic compound. The mechanisms of glyphosate interaction with metal ions (chelation) are considered, which can lead to the blocking of microelements (Zn, Mn, Fe) in the soil and the development of hidden hunger in plants. Also, the first chapter contains a critical review of existing methods of soil detoxification, classifying them into physical, chemical, and biological.

Physical methods (soil replacement, thermal treatment) are recognized as economically unfeasible for large-scale agricultural production. Chemical methods (oxidation, leaching) often lead to secondary pollution or destruction of soil structure. Biological methods (bioremediation, phytoremediation) are defined as the most promising. Special emphasis is placed on the use of biostimulants based on humic substances (humates, fulvic acids) and microbial preparations. A detailed analysis of the market for preparations based on humic substances was conducted. The differences in the mechanisms of action of high-molecular humic acids (acting as structure stabilizers and sorbents) and low-molecular fulvic acids (which are active transport agents) are considered.

A scientific gap was identified in understanding exactly how different fractions of humus substances influence the migration of modern pesticides, which became the basis for forming the tasks of the dissertation research. The necessity of studying the combined action of humic substances and specific destructor microorganisms for creating complex technologies for soil restoration is substantiated.

The second chapter of the dissertation contains an exhaustive description of the methodological base of the research, which was developed to ensure high

accuracy, reproducibility, and validity of the obtained results. The author applied a complex approach combining laboratory modeling in controlled conditions (microcosms), field trials in real agro - climatic conditions, and advanced instrumental methods of analysis. The characteristic of the research objects includes a detailed analysis of the soil substrate, phytoindicator, and used agrochemicals. Southern heavy loam Chernozem was used as a model substrate.

The choice of this soil type is strategically important, as it is typical for the zone of intensive farming in Ukraine (Steppe). The high content of clay minerals (montmorillonite, hydromica) and humus in this soil provides a high cation exchange capacity, making it an ideal object for studying the processes of sorption and migration of xenobiotics.

Sudan grass (*Sorghum bicolor* subsp. *drummondii*) was chosen for the biological assessment of soil toxicity. This culture is characterized by rapid growth (C4 photosynthesis) and high sensitivity of the root system to chemical stressors, which allows fixing even sublethal effects of herbicide action at early stages of development. Among agrochemicals, different formulations of glyphosate-based herbicides were investigated, particularly the potassium salt ("Uragan Forte") and isopropylamine salt ("Otaman", "Federal"), which allowed assessing the influence of the chemical nature of the cation on the behavior of the active substance. Preparations of fulvic acids ("BioFulvo"), potassium humate, and a complex microbial-enzymatic destructor ("Destructor of Stubble") were used as remediants.

The experiment design and methodology included four consecutive stages. The first stage was pilot screening to determine optimal concentrations of biostimulants and assess their compatibility with a wide spectrum of herbicides. The next stage was a laboratory vegetation experiment, which involved modeling toxic influence in phytotron conditions using an innovative scheme of double application of biopreparations: prophylactic soil treatment (14 days before sowing) to activate indigenous microbiota and sorption processes, as well as therapeutic treatment of vegetating plants. The third stage covered field research to verify the effectiveness of the developed schemes in conditions of natural insolation,

temperature fluctuations, and humidity. The final stage was instrumental analysis, which included X - ray fluorescence analysis (XRF) and IR spectroscopy (ATR-FTIR).

The use of the portable spectrometer Hitachi X - MET8000 allowed monitoring the vertical migration of chemical elements in soil columns and, for the first time, assessing the influence of fulvic acids on the mobilization of heavy metals and macroelements. At the same time, the application of the attenuated total reflectance method for the analysis of soil extracts allowed identifying molecular markers of interaction (formation of complexes, breaking of chemical bonds) without destroying the sample.

The third chapter presents the results of a series of vegetation experiments aimed at studying the physiological response of indicator plants to the combined action of herbicides and biostimulants. This stage of work allowed establishing the character of the influence of different fractions of humic substances on the survival and productivity of plants under conditions of chemical stress. In the course of pilot studies, it was revealed that preliminary soil treatment with a fulvic acid preparation at a concentration of 5% ensures the germination of Sudan grass seeds even against the background of lethal doses of soil herbicides, where complete death was observed in control variants. However, a non-linear dependence of the effect on the dose was established: increasing the concentration to 10% led to secondary growth inhibition. This phenomenon is explained by the ability of fulvic acids in high concentrations to sharply reduce the pH of the soil solution, creating acid stress for seedlings.

The main stage of research revealed fundamental differences in the action of the studied preparations. Potassium humate demonstrated the highest protective efficiency. In variants with its application (concentration 1/300), plant mortality from the action of the herbicide "Uragan Forte" decreased to 33%, whereas in the control, it was 100%.

The mechanism of action is related not only to the physical sorption of the toxin but also to direct physiological stimulation of plants due to potassium ions,

which contribute to osmoregulation and maintenance of cell turgor.

The microbial inoculant revealed complex two - phase dynamics. At the initial stage (8 - 14 days), high concentrations of the preparation caused temporary inhibition of plant growth (by 25 - 50%). This is explained by the competition of introduced microorganisms (*Bacillus*, *Trichoderma*) with plants for available nitrogen in the soil. However, in the long term (after the 18th day), this specific variant ensured the most intensive recovery of biomass, testifying to the successful launch of processes of microbial degradation of glyphosate and the release of nutrients from dead microbial biomass. Fulvic acids showed ambivalent action. Despite growth stimulation in "clean" conditions, against the background of systemic herbicide application, they showed lower protective efficiency (mortality 66%). This confirms the hypothesis that fulvic acids can act as "transport agents" (carriers), facilitating the penetration of herbicide molecules through plant cell membranes, thereby enhancing its phytotoxicity at early stages.

An important scientific result was the discovery of the ability of potassium humates to prolong plant life by 5 - 7 days even under conditions of critical load (a mixture of glyphosate and dicamba). This time lag has huge practical significance, as in field conditions it gives the crop a chance to wait for precipitation, which will lower the herbicide concentration in the soil solution, or allow the plant to activate its own detoxification mechanisms.

The fourth chapter is devoted to the study of geochemical aspects of the interaction of agrochemicals with the soil environment. The application of the X-ray fluorescence analysis (XRF) method allowed describing in detail for the first time the migration of chemical elements in the profile of chernozem under the influence of different types of humic substances. The central result of this chapter is the experimental proof of the diametrically opposite role of humic and fulvic acids in soil migration processes. It was established that the application of a preparation based on fulvic acids leads to intensive leaching of a number of elements from the arable horizon. In particular, a sharp decrease in the concentration of zinc (Zn) and iron (Fe) in the middle part of the soil column was

recorded, indicating the formation of highly mobile fulvate complexes that migrate to lower layers. The most striking is the discovered effect of "hypermobilization" of iron with the joint application of fulvic acids and glyphosate: the concentration of soluble iron increased to 21,592 ppm (39% higher than control). This indicates the synergistic action of fulvic acids and phosphonate groups of glyphosate, which dissolve soil minerals. This fact is a warning regarding the use of fulvic acids on light sandy soils, where there is a high risk of groundwater pollution with heavy metals.

In contrast to fulvic acids, potassium humate demonstrated a pronounced immobilization effect. The application of this preparation contributed to the formation of a geochemical barrier in the upper soil layer (0 - 10 cm). In particular, a decrease in the concentration of mobile forms of lead (Pb) and stabilization of calcium were recorded. The mechanism of this phenomenon lies in the flocculation of soil colloids and the formation of insoluble organo-mineral complexes that physically "lock" toxicants and prevent their vertical migration. The study of the humate-microbial preparation revealed a specific type of element distribution - biogenic accumulation. The high content of microelements (Zn, Mn) in the upper horizon is explained by their active uptake by microbial biomass, which develops rapidly in the rhizosphere. This creates the effect of a "living depot" of nutrients, which are kept from leaching but remain potentially available for plants after the die-off of microorganisms.

The results of this chapter have fundamental significance for the development of environmentally safe regulations for the application of agrochemicals, pointing to the necessity of a differentiated approach to the choice of humic preparation type depending on the soil type and remediation goals.

The fifth chapter includes the results of molecular analysis and biological observations, revealing the mechanisms of interaction at the level of chemical bonds. The use of ATR-FTIR spectroscopy allowed for a more detailed analysis of the specifics of soil processes in the samples. Analysis of IR spectra of acetone soil extracts allowed identifying unique markers for different treatment variants. In

samples treated with potassium humate, spectral bands characteristic of complex polymer structures (identified by libraries as "Saran Resin" and different types of adhesives) were found. This can be interpreted as proof of the formation of supramolecular structures in which herbicide molecules and accompanying surfactants are physically captured (encapsulated) by the matrix of humic acids. This process lowers the chemical activity of the herbicide and its contact toxicity for the root system, realizing the mechanism of detoxification via binding.

In variants with the use of fulvic acids and microbial destructors, the appearance of new peaks corresponding to carboxylic acids, specifically oleic and pelargonic, was recorded. The presence of oleic acid (a component of bacterial membranes) is a direct indicator of a microbiological activity outbreak. The appearance of pelargonic acid indicates the hydrolysis of fatty acids that are part of the herbicide adjuvants. This is direct chemical confirmation that active biodegradation of xenobiotics is occurring in these variants. Comparison of laboratory and field data revealed an important effect of crop homogenization. In uncontrolled open ground conditions, where plants undergo temperature and water stress, the root system forms as more branched but more fragile. The application of humates in these conditions turned out to be a critical factor that ensured the preservation of root architecture and crop uniformity. It was also established that the efficiency of the potassium salt of glyphosate in field conditions is higher than in laboratory ones, which should be considered when planning application rates.

Based on the obtained data, a three-level technological scheme for the application of humic preparations was developed and substantiated. It envisages pre-sowing application of microbial-humic complexes for deep soil bioremediation, the use of tank mixtures with potassium humate for crop protection from stress, as well as the use of fulvic acids as adjuvants to reduce herbicide rates, but with strict dosage control to avoid element leaching.

The concluding sixth chapter of the dissertation is devoted to verifying the economic feasibility of the proposed scientific solutions. The Cost-Benefit Analysis methodology was used to calculate the efficiency of implementing the

developed technologies in production conditions. Calculations were carried out using the example of a model farm growing sunflower - a crop highly sensitive to herbicide aftereffect. The loss of 25% of the harvest due to soil toxification was taken as the base scenario ("Cost of Inaction"). The modeling results demonstrate the extremely high efficiency of the proposed measures. Also, the economic chapter considers indirect benefits, particularly savings on mineral fertilizers. It is proven that the joint application of humates allows increasing the NPK assimilation coefficient by 10 - 15%. The calculated savings on fertilizers actually fully cover the costs of purchasing humic preparations, making the technology "cost-neutral" for the farm budget in the medium term. Comparative analysis with alternative remediation methods (sorbents, mechanical cultivation) confirms that the biological method is optimal in terms of price - quality ratio.

Key words: soil contamination, bioindication, bioremediation, agroecosystems, pesticides, pollutants, biodegradation, microorganisms - destructors, phytotests, humic substances, fulvic acids, toxicity, biostimulants.

List of publications

Scientific works, in which the main scientific results of the thesis are published

Articles in professional scientific publications from the list of the Ministry of Education and Science of Ukraine:

1. Kibarov O., Trokhymenko G. Analysis of the effect of agricultural products for soil bioremediation and degradation of herbicides residues // «Environmental Sciences» Scientific and practical Journal. 2024. № 6(57). P. 121 - 126. DOI: <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2024.eco.6-57.18>
2. Kibarov O. ,Trokhymenko G. Analysis of the herbicides phytotoxicity

reducing possibility through the application of bio - stimulators based on fulvoacids // NUOS Collection of scientific papers. 2023. №1 P. 209 - 218. DOI: [https://doi.org/10.15589/znp2023.1\(490\).25](https://doi.org/10.15589/znp2023.1(490).25)

3. Kibarov, O., Trokhymenko, G., Nedoroda, V. The effect of biostimulants and glyphosate on the vertical migration of elements in agricultural soils. // Ukrainian Black Sea Region Agrarian Science. 2025. Vol. 29 No 4 , P. 79 - 88. DOI: <https://doi.org/10.56407/bs.agrarian/4.2025.79>

Articles in scientific periodicals of Ukraine indexed by databases of Scopus and Web of Science:

4. Kibarov, O., Trokhymenko, G., Nedoroda, V. Research on the effect of humic substances - based preparations in promoting soil biodegradation processes. // Environmental Problems Journal. 2025. Vol. 11, No. 3. P. 237 – 244. DOI: <https://doi.org/10.23939/ep2025.03.237>

Articles in scientific periodicals of other states and publications, which are indexed by databases of Scopus and Web of Science:

5. Nedoroda, V., Trokhymenko, G., Kibarov, O. Analysis of the feasibility of using fertilizers based on fulvic acids in bioremediation of contaminated soil. // Soil science annual. 2024. Vol. 75, No. 4 , P. 1 - 6. DOI: <https://doi.org/10.37501/soilsa/195814>

Abstracts and materials of conferences, congresses :

6. Kibarov O., Trokhymenko G. Analysis of factors affecting the biodegradation of herbicides residues in soil // International scientific and practical conference with the participation of young scientists «Sectoral problems of environmental safety». 2024. P. 51 - 54. Kharkiv. URL : <https://dspace.khadi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/0e20fd75-eb76-47c7-a646-1dfbd326af4c/content>

7. Kibarov O., Trokhymenko G. Impact of fulvic and humic acids on the processes of biodegradation of herbicide residues in the soil and reduction of their "phyto - toxicity" // The XV International Scientific and Technical Conference "Innovations in Shipbuilding and Ocean Engineering". 2024. P. 407 - 410. NUOS . Mykolaiv. URL : <https://eir.nuos.edu.ua/handle/123456789/9428>

8. Kibarov O., Trokhymenko G. The role of fulvic and humic acids in the biodegradation processes of herbicides residues in soil // The XXIII International Science Conference «Ecology. Human. Society». 2024. P. 57 - 59. Kyiv. DOI : <https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2023.290912>

9. Kibarov O., Trokhymenko G. Study of the possibility of reducing the pesticide residues inhibiting effect on the growth and development of plants with the help of bio preparations // The 15th International Scientific-Technical Conference «Ecology problems and energy saving». 2023. P. 51 - 54. NUOS. Mykolaiv. URL : https://drive.google.com/file/d/1SaTD_tsl_0R31OX9g486oZR6PKyPqzg1/view

10. Kibarov O. , Trokhymenko G. Analysis of the level of soil contamination by pesticides in Ukraine and its consequences // All-Ukrainian Scientific and Practical Conference "Ecological Security of the State". 2023. National Aviation University, Kyiv. URL: <http://ecoconf.nau.edu.ua/contacts.html>

11. Kibarov O. , Trokhymenko G. The possibility of using biological products based on fulvic acids to reduce the toxicity of herbicides // The 8th International Youth Congress «Sustainable Development: Environmental Protection. Energy Saving. Sustainable Environmental Management» 2023. P. 90 - 91. Lviv Polytechnic National University. Lviv. URL: <https://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2023/feb/29834/zbirnikviiimizhnarodniymolodizhniykongres02-04032023.pdf>

12. Kibarov O. , Trokhymenko G. The effect of humic – based biopreparations on the transformation of herbicides in the soil environment and their phytotoxic effect // The 16th International Scientific-Technical Conference «Ecology problems and energy saving». 2025. P. 248 - 252. NUOS.

Mykolaiv. URL: <https://sites.google.com/nuos.edu.ua/nuos-environmental-conference/збірники-тез-конференцій/збірник-тез-конференції-2025>

13. Kibarov O. , Trokhymenko G. Impact of humic substances - based preparations on the degradation of herbicides residues in soil and reduction of their phytotoxicity // The XV International Scientific and Technical Conference "Innovations in Shipbuilding and Ocean Engineering". 2025. P. 477 – 480. NUOS. Mykolaiv. URL: <https://nuos.edu.ua/wp-content/uploads/2025/10/Materiali-konferencii.pdf>

ЗМІСТ

ВСТУП.....	31
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА ОСТАННІХ НАУКОВИХ ПУБЛІКАЦІЙ У СФЕРІ ВИКОРИСТАННЯ АГРОХІМІКАТІВ ТА ЗАСОБІВ ЗАХИСТУ РОСЛИН.....	40
1.1. Шляхи міграції та трансформація пестицидів у ґрунті під впливом різних чинників.....	40
1.1.1. Проблеми та ризики використання пестицидів у сільському господарстві.....	40
1.1.2. Утримання пестицидів у ґрунті	42
1.1.3. Еволюція методів вимірювання утримання	43
1.1.4. Чинники, що впливають на збереження пестицидів у ґрунтах.....	46
1.1.5. Деградація пестицидів у ґрунті та методи вимірювання.....	48
1.1.6. Чинники, що контролюють розпад пестицидів	50
1.2. Сучасні методи зниження фітотоксичності гербіцидів.....	52
1.2.1. Агротехнічні методи зниження фіто токсичності	52
1.2.2. Гербіцидні антидоти (Сейфнери)	53
1.2.3. Наноформуляції і нанотехнології.....	54
1.2.4. Селекція та генетична інженерія стійких культур.....	55
1.2.5. Біогербіциди як стратегія зниження залишкової токсичності	56
1.2.6. Порівняльний аналіз стратегій зниження фітотоксичності та підвищення ефективності гербіцидних обробок	56
1.3. Аналіз ринку стимуляторів росту рослин на основі гумінових речовин та їх порівняльна характеристика.....	60
1.3.1. Добрива на основі фульвової та гумінової кислот	60
1.3.2. Добрива на основі гуматів	64
1.3.3. Інокулянти на основі гуматів.....	68
Висновки до розділу 1.....	73
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	76

2.1. Загальний опис та організація наукового дослідження.....	76
2.2. Характеристика об'єктів дослідження та вихідних матеріалів	78
2.2.1. Фізико-хімічна характеристика ґрунтового субстрату.....	78
2.2.2. Характеристика тест-культури та посівного матеріалу	79
2.2.3. Гербіцидні препарати та їх фізико-хімічні властивості	79
2.2.4. Гумінові біостимулятори, їх хімічний та мікробний склад	81
2.3. Етап I: Пілотне дослідження (скринінг концентрацій та спектру гербіцидної дії).....	83
2.3.1. Характеристика об'єктів пілотного дослідження.....	83
2.3.2. Вибір гербіцидних препаратів	84
2.3.3. Методологія проведення та вибір тест - культури	84
2.4. Етап II: Основне лабораторне дослідження та комплексна оцінка біостимуляторів.....	85
2.4.1. Підбір препаратів для основного дослідження.....	85
2.4.2. Дизайн та методологія лабораторного експерименту	86
2.4.3. Схема застосування гербіцидів та повторна обробка.....	87
2.4.4. Біометричні вимірювання та оцінка фіто токсичності.....	89
2.5. Етап III Методологія проведення польового дослідження	90
2.5.1. Норми внесення препаратів у польових умовах.....	90
2.5.2. Моніторинг агрокліматичних умов	92
2.5.3. Оцінка розвитку рослин та кореневої системи у польових умовах...	92
2.6. Етап IV Інструментальні методи аналізу (XRF та ATR-FTIR)	93
2.6.1. Методологія рентген - флуоресцентного аналізу (XRF) міграції елементів.....	93
2.6.2. Структура рентген-флуоресцентного аналізу та система ідентифікації зразків	95
2.6.3. Методологія ATR-FTIR спектроскопії (Аналіз молекулярних взаємодій)	96
Висновки до розділу 2.....	97
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ДІЇ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ	

ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН У СПРИЯННІ ПРОЦЕСАМ БІОДЕГРАДАЦІЇ ЗАЛИШКІВ СОЛЕЙ ГЛІФОСАТУ У ҐРУНТІ.....	100
3.1. Захисний потенціал та специфіка дозування препаратів на основі фульвових кислот.....	101
3.2. Порівняльна характеристика біологічної активності гумінових, фульвових та мікробних стимуляторів	106
3.3. Вплив біостимуляторів на життєздатність фіто - індикатора в умовах гострого гербіцидного стресу	110
3.4. Оцінка регенеративного потенціалу та кінцевої летальності за різних схем детоксикації	114
3.5. Комплексні механізми антистресової дії та сорбційної взаємодії гумусових речовин із ксенобіотиками	118
Висновки до розділу 3.....	121
РОЗДІЛ 4. АНАЛІЗ МІГРАЦІЇ ЕЛЕМЕНТІВ У ҐРУНТОВОМУ ПРОФІЛІ ПІД ВПЛИВОМ БІОСТИМУЛЯТОРІВ НА ОСНОВІ ГУМУСОВИХ РЕЧОВИН ТА ГЕРБІЦИДНИХ НАВАНТАЖЕНЬ	123
4.1. Механізм фізико – хімічної взаємодії біостимуляторів з ґрунтовим поглинальним комплексом	123
4.2. Спектральна верифікація та динаміка вертикального розподілу біогенних елементів.....	127
4.3. Геохімічна поведінка елементів за умов комбінованого агрохімічного навантаження та синергії компонентів	134
Висновки до розділу 4.....	136
РОЗДІЛ 5. АНАЛІЗ ПОВЕДІНКИ ГЕРБІЦИДІВ НА ОСНОВІ СОЛЕЙ ГЛІФОСАТУ У ҐРУНТОВІЙ МАТРИЦІ ЗА ДОПОМОГОЮ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ (ATR – FTIR).....	138
5.1. Лабораторна оцінка впливу передпосівної обробки на енергію проростання та стресостійкість фітоіндикатора.....	139
5.2. Порівняльний аналіз адаптивного потенціалу та формування продуктивності посівів в агрокліматичних (польових) умовах.....	148

5.3. Моніторинг процесів трансформації ксенобіотиків та структурних змін ґрунтового комплексу методом ІЧ-спектроскопії (ATR – FTIR)	150
5.4. Встановлення між молекулярними профілями екстрактів та фізіологічною відповіддю рослин	157
5.5. Розробка та обґрунтування технологічної схеми комплексного застосування гумінових препаратів та мікробних деструкторів у системах гербіцидного захисту	158
Висновки до розділу 5.....	162
РОЗДІЛ 6. ЕКОНОМІЧНЕ ОБґРУНТУВАННЯ ЗАСТОСУВАННЯ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН ДЛЯ ПОМ'ЯКШЕННЯ ПІСЛЯДІЇ ЗАЛИШКІВ ГЕРБІЦИДІВ У ҐРУНТІ	165
6.1. Еколого-економічні передумови дослідження та вартісна оцінка явища післядії гербіцидів в агроценозах.....	165
6.2. Методологічний підхід до аналізу «витрати-вигоди» (СВА)	167
6.3. Побудова економічної моделі ремедіації ґрунту та визначення вхідних параметрів.....	169
6.4. Порівняльний аналіз економічної ефективності сценаріїв ремедіації ...	170
6.5. Оцінка непрямих економічних вигод від впровадження біотехнологічних заходів.....	174
6.5.1. Економія на мінеральних добривах за рахунок підвищення коефіцієнту засвоєння елементів живлення	174
6.5.2. Підвищення інвестиційної привабливості земель сільськогосподарського призначення та зниження ризиків	175
6.6. Обмеження моделі та перспективи дослідження.....	177
6.6.1. Аналіз стійкості моделі та межі її застосування.....	177
6.6.2. Порівняльна характеристика альтернативних технологій рекультивації	179
6.6.3. Обґрунтування інтегрованої стратегії та оцінка комбінованої ефективності технологічних рішень	183
Висновки до розділу 6.....	186

ВИСНОВКИ	188
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	191
ДОДАТКИ	205

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

Кирилиця

АМРА - Амінометилфосфонова кислота (основний метаболіт гліфосату)

АФК - Активні форми кисню

ВР - Витрати на ремедіацію

ВРК - Водорозчинний концентрат

ГП - Гумінові препарати

ГПК - Ґрунтовий поглинальний комплекс

ГР - Гумінові (гумусові) речовини

КАС - Карбамідно-аміачна суміш

ПАР - Поверхнево-активні речовини

ПЗ - Попереджений збиток

ФК - Фульвокислоти

ХЗЗР - Хімічні засоби захисту рослин

ЧВ - Чиста вигода

Латиниця

ACC - 1-аміноциклопропан-1-карбоксилат (у контексті ACC-дезамінази)

ATR-FTIR - Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Інфрачервона спектроскопія порушеного повного внутрішнього відбиття)

BioNER — Biogenic Non-extractable residues (Біогенні неекстраговані залишки)

CBA - Cost-Benefit Analysis (Аналіз «витрати-вигоди»)

CEC - Cation Exchange Capacity (Ємність катіонного обміну)

DFT - Density Functional Theory (Теорія функціонала густини)

DGT - Diffusive Gradients in Thin-films (Дифузійні градієнти в тонких

плівках)

ED-XRF - Energy Dispersive X-ray Fluorescence (Енергодисперсійна рентген-флуоресцентна спектрометрія)

EPS - Exopolysaccharides (Екзополісахариди)

IPM - Integrated Pest Management (Інтегровані системи захисту)

IWM - Integrated Weed Management (Інтегроване управління бур'янами)

Kd - Коефіцієнт розподілу ґрунт/розчин

Koc - Коефіцієнт розподілу органічний вуглець/вода (сорбція органічним вуглецем)

LOD - Limit of Detection (Межа виявлення)

NER - Non-extractable residues (Неекстраговані залишки пестицидів)

NPK - Nitrogen, Phosphorus, Potassium (Азот, Фосфор, Калій — комплекс мінеральних добрив)

PGPR - Plant Growth-Promoting Rhizobacteria (Ризобактерії, що стимулюють ріст рослин)

QuEChERS - Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe (Метод пробопідготовки для аналізу пестицидів)

ROI - Return on Investment (Рентабельність інвестицій)

SDD - Silicon Drift Detector (Кремнієвий дрейфовий детектор)

SOM - Soil Organic Matter (Органічна речовина ґрунту)

XRF - X-ray Fluorescence (Рентген-флуоресцентний аналіз)

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. В умовах глобальних викликів ХХІ століття, пов'язаних із стрімким зростанням чисельності населення планети та необхідністю забезпечення продовольчої безпеки, сільське господарство перейшло на етап безпрецедентної інтенсифікації. Цей процес нерозривно пов'язаний із масованим застосуванням агрохімікатів, зокрема хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР), обсяги використання яких досягають критичних масштабів. Світове споживання гербіцидів на сьогодні наближається до позначки в один мільйон тонн щорічно, що зумовлено розширенням площ під промисловими монокультурами та впровадженням технологій мінімального обробітку ґрунту, які повністю залежать від хімічного контролю бур'янів. Однак, ця агротехнологічна парадигма породжує фундаментальне екологічне протиріччя: необхідність підвищення врожайності вступає у конфлікт із збереженням біосферних функцій ґрунтового покриву.

Актуальність теми дисертаційного дослідження визначається критичним станом ґрунтових екосистем України та світу, що зазнають хронічного токсичного пресингу. Згідно з аналітичними даними, лише близько 1% від внесених пестицидів потрапляє безпосередньо на цільові об'єкти (бур'яни), тоді як ледве частка - до 99% - інфільтрується у ґрунтовий профіль, мігрує у поверхневі та підземні води або розсіюється в атмосфері. Ґрунт, виступаючи основним геохімічним бар'єром та депонуючим середовищем, акумулює ці ксенобіотики. Особливу занепокоєність викликає поведінка гербіцидів суцільної дії, зокрема препаратів на основі гліфосату (N-(фосфометил)-гліцину) та дикамби. Незважаючи на поширену думку про їхню швидку інактивацію, сучасні дослідження свідчать про формування так званих «зв'язаних залишків» та пролонговану персистентність продуктів їх метаболізму, таких як амінометилфосфонова кислота (АМРА).

Накопичення залишків гербіцидів у ґрунті призводить до виникнення явища «післядії», яке проявляється у пригніченні росту та розвитку чутливих культур у сівозміні, зниженні їхньої врожайності (до 25 - 30% і більше) та погіршенні якості продукції. Більше того, гербіциди негативно впливають на ґрунтовий мікробіом, пригнічуючи активність ферментів, порушуючи цикли азоту та вуглецю, що в довгостроковій перспективі веде до деградації ґрунтової родючості та зниження його екосистемних послуг.

У світлі цих проблем виникає нагальна потреба у розробці та впровадженні новітніх, екологічно безпечних технологій ремедіації (відновлення) ґрунтів. Традиційні фізичні та хімічні методи очищення часто є економічно не вигідними для масштабного агровиробництва або можуть завдавати додаткової шкоди структурі ґрунту. Найбільш перспективним напрямком є біоремедіація з використанням природних адаптивних механізмів, зокрема застосування біостимуляторів на основі гумінових речовин (ГР) - гумінових та фульвових кислот. Ці речовини, будучи природними компонентами ґрунтового гумусу, здатні вступати у складні взаємодії з пестицидами: від адсорбції та іммобілізації до сприяння їхньому розкладанню або вимиванню.

Проте, наукова проблема полягає у недостатній вивченості механізмів диференційованого впливу різних фракцій гумусових речовин на поведінку сучасних гербіцидів. Існує наукова прогалина у розумінні того, як саме водорозчинні фульвокислоти (на відміну від високомолекулярних гуматів) впливають на міграцію гліфосату та супутніх важких металів у ґрунтовому профілі. Чи діють вони як протектори, що знижують токсичність, чи як агенти мобілізації, що підвищують ризик забруднення ґрунтових вод? Відповідь на це питання є ключовою для розробки безпечних регламентів застосування біостимуляторів.

Таким чином, дисертаційна робота, присвячена комплексному дослідженню процесів трансформації та міграції гербіцидів під впливом гумінових препаратів, а також обґрунтуванню технологій зниження їх

фітотоксичності, є надзвичайно актуальною для забезпечення сталого розвитку аграрного сектору України, охорони довкілля та здоров'я населення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційне дослідження виконано відповідно до пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки України у сфері екологічної безпеки та раціонального природокористування. Робота є складовою частиною комплексних науково-дослідних робіт кафедри екології та природоохоронних технологій Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова за темою № ДР 0120U100038 (01.01.2020 – 31.12.2024) «Розробка заходів та технологій захисту довкілля від забруднень»; господарсько-договірною темою № 1878 «Спосіб утилізації бурових шламів методом біоремедіації» (замовник - ТОВ НВП «КАРАТ-БІО»).

Робота виконана в рамках Національного плану дій з охорони навколишнього природного середовища України на період до 2025 року в частині охорони земель від забруднення та виснаження, а також відповідає Цілям сталого розвитку ООН, зокрема Цілі 2 (Подолання голоду, розвиток сільського господарства), Цілі 12 (Відповідальне споживання) та Цілі 15 (Захист екосистем суші).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є наукове обґрунтування, розробка та еколого - економічна оцінка комплексної технології ремедіації ґрунтів, забруднених гербіцидами суцільної та селективної дії з використанням препаратів на основі гумінових речовин різної природи для зниження фітотоксичності, попередження міграції токсикантів та відновлення родючості агроценозів.

Для досягнення поставленої мети було вирішено наступні завдання:

1. Провести системний аналіз сучасного стану проблеми забруднення ґрунтів пестицидами шляхом узагальнення світового та вітчизняного досвіду застосування біостимуляторів і деструкторів для ремедіації, а

- також визначити роль гумінових речовин у процесах сорбції та деградації ксенобіотиків та їхні фізико - хімічні властивості.
2. Обґрунтувати методологію досліджень, що базується на поєднанні лабораторного моделювання (мікрокосми), польових випробувань та прецизійних інструментальних методів (XRF-спектрометрія, ATR - FTIR спектроскопія) для всебічної оцінки взаємодії у системі «грунт – гербіцид - біопрепарат - рослина».
 3. Визначити вплив різних типів гумінових препаратів (фульвокислотних, гуматних та гуматно-мікробних) на біометричні показники, життєздатність рослин і стійкість тест-культури в умовах гербіцидного стресу, а також на міграційну поведінку макро- та мікроелементів у ґрунтовому профілі.
 4. Дослідити молекулярні та геохімічні механізми взаємодії гумінових речовин з гербіцидами, зокрема утворення супрамолекулярних комплексів і процеси хімічної та біологічної деградації діючих речовин, із використанням спектроскопічних та рентгено-флуоресцентних методів аналізу.
 5. Розробити та обґрунтувати екологічно та економічно доцільну технологію ремедіації ґрунтів, що базується на диференційованому застосуванні гумінових і мікробних препаратів, а також здійснити економічну оцінку ефективності запропонованих рішень, включаючи розрахунок рентабельності інвестицій та вартості бездіяльності.

Об'єкт і предмет дослідження. *Об'єктом дослідження є біогеохімічні процеси трансформації, міграції та детоксикації гербіцидів (гліфосату, дикамби, прометрину, S - метолахлору) в чорноземних ґрунтах під впливом екзогенних гумінових речовин та мікробних консорціумів.*

Предметом дослідження є закономірності зміни фітотоксичності ґрунтового середовища, параметрів росту фітоіндикаторів, елементного складу ґрунтового профілю та молекулярної структури ґрунтових витяжок при застосуванні біостимуляторів на основі фульвокислот та гуматів калію.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань застосовано комплексний методологічний підхід, що включає:

- Теоретичні методи: аналіз та узагальнення наукової літератури, патентний пошук, системний аналіз для формування гіпотез дослідження.
- Емпіричні методи:
 - *Лабораторні експерименти:* моделювання гербіцидного стресу в контрольованих умовах (фітотрон) з використанням *Sorghum bicolor* як тест - культури. Оцінка енергії проростання, висоти паростків, біомаси та смертності рослин при різних концентраціях біологічних стимуляторів росту рослини
 - *Польові дослідження:* валідація результатів на відкритих ділянках для оцінки впливу абіотичних факторів (температура, вологість) на ефективність препаратів.
- Інструментальні фізико-хімічні методи:
 - *Енергодисперсійна рентген-флуоресцентна спектроскопія (ED-XRF):* Використання портативного спектрометра Hitachi X-MET8000 (режим Soil-FP) для неруйнівного аналізу валового вмісту елементів у ґрунтових зразках. Це дозволило побудувати профілі вертикальної міграції елементів та виявити ефекти мобілізації/імобілізації.
 - *Інфрачервона спектроскопія порушеного повного внутрішнього відбиття (ATR-FTIR):* Аналіз ацетонових екстрактів ґрунту для ідентифікації функціональних груп, підтвердження наявності продуктів деградації (наприклад, жирних кислот) та виявлення хімічних зв'язків у комплексах «гумат-гербіцид».
- Методи біоіндикації: Використання чутливих фітотестів (суданська трава, гірчиця польова) для інтегральної оцінки токсичності ґрунтового середовища.
- Економіко-статистичні методи: Розрахунок показників ROI, аналіз

чутливості моделі, статистична обробка даних (дисперсійний аналіз) для перевірки достовірності результатів.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі отримано та науково обґрунтовано нові результати, що розширюють уявлення про процеси ремедіації ґрунтів:

Вперше

1. Встановлено фундаментальну геохімічну дихотомію у поведінці різних фракцій гумусових речовин при їх взаємодії з гліфосатом. Експериментально доведено, що фульвокислоти діють як агресивні агенти мобілізації, збільшуючи розчинні форми металів на 39%, що дає можливість використовувати їх як листові ад'юванти – пенетранти. Натомість, гумати калію утворюють геохімічний бар'єр, фіксуючи токсиканти, що відкриває можливість ефективного ґрунтового захисту насіннєвого ложа.
2. Експериментально доведено явище відстроченої летальності фітоіндикатору при застосуванні гумату калію на фоні критичних доз гербіцидів. Встановлено, що гумати здатні подовжувати життя рослин на 5 діб в умовах летального стресу, надаючи культурі часовий ресурс для активації репаративних механізмів або зниження концентрації токсину внаслідок природних факторів. Це дає необхідний часовий ресурс для проведення відновлювальних агрозаходів або очікування природної деградації токсину в полі.

Удосконалено

3. Методологію використання фітоіндикаторів для виявлення фізико-хімічних змін в компонентах екосистеми під дією природних та антропогенних чинників, що відрізняється можливістю для ремедіації та стимуляції процесів очищення ґрунтів, забруднених залишками пестицидів.
4. Концепцію біоремедіації ґрунтів, яка відрізняється можливістю

поєднання швидкої тактичної дії (захист рослин гуматами) та стратегічного відновлення ґрунту (деструкція токсинів мікробними інокулянтами). Доведено, що мікробні препарати можуть проявляти початкову інгібуючу дію, але у довгостроковій перспективі забезпечують найвищий рівень виживання рослин (зниження загибелі до 33%) завдяки біодеградації ксенобіотиків.

Набули подальшого розвитку

5. Методичні підходи до еколого-економічної оцінки ремедіаційних заходів. Розроблено модель, яка враховує не лише прямі витрати, але й вартість бездіяльності, доводячи, що інвестиції у гумінові препарати є високоефективним інструментом ризик-менеджменту з рентабельністю понад 700%.

Практичне значення одержаних результатів. Результати досліджень мають безпосередню практичну цінність для агропромислового комплексу та екологічної безпеки землекористування:

1. Розроблено та запропоновано виробництву диференційовану технологічну схему застосування гумінових препаратів:
 - *Для передпосівної підготовки*, що включає внесення мікробно-гумінових деструкторів, яка може бути використана в аграрному секторі для очищення ґрунту від залишків попередніх пестицидів.
 - *Для захисту посівів* шляхом ґрунтового внесення гумату калію після проведення передпосівної культивації (за 1-2 дні до сівби), яка може бути використана для миттєвої іммобілізації токсичних залишків гліфосату в ґрунтовій матриці та гарантування безпечного старту культури без ризику післясходового фітотоксичного стресу.
 - *Для підвищення ефективності* через обережне використання фульвокислот як ад'ювантів-синергістів, що призведе до зниження норм внесення гербіцидів на 10 - 20% та в свою чергу знизить внесення токсинів у довкілля і збільшить цінність ґрунтів.

2. Сформульовано рекомендації щодо використання портативних XRF-аналізаторів для оперативного моніторингу міграції агрохімікатів у ґрунті, що дозволяє агрономам та екологам швидко оцінювати ризики вимивання поживних речовин та забруднювачів.

3. Обґрунтовано економічну доцільність впровадження розроблених технологій. Розрахунки показують, що застосування гумату калію забезпечує ROI на рівні 1168% за рахунок збереження врожаю, а також дозволяє економити до 10 - 15% на мінеральних добривах завдяки підвищенню коефіцієнту їх засвоєння.

4. Впровадження результатів:

Результати дисертаційного дослідження впроваджено у виробничу діяльність ТОВ НВП «КАРАТ-БІО». Зокрема, вони використані для оцінки ефективності та вдосконалення технології виробництва рідких органічних добрив «BioFulvo» (на основі фульвових, гумінових кислот та штамів *Bacillus*), визначення їх детоксикаційного потенціалу, а також при розробці нових препаратів для зниження фітотоксичності залишків гербіцидів та біоремедіації ґрунтів.

Також результати роботи впроваджені у навчальний процес Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова (факультет економіки та екології моря). Матеріали роботи імплементовано при розробці робочих програм та навчально-методичних комплексів дисциплін: «Біологічні методи захисту довкілля» (для бакалаврів), «Сучасні методи екологічних досліджень» (для магістрів) та «Впровадження новітніх технологій утилізації відходів» (для аспірантів PhD). Теоретичні та практичні рекомендації автора використовуються під час лекційних та практичних занять з оцінки антропогенного навантаження та застосування мікроорганізмів для захисту довкілля.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є самостійно виконаним науковим дослідженням. Особистий внесок автора полягає у реалізації плану та завдань дослідження, безпосередньому проведенні серії

лабораторних вегетаційних дослідів та польових випробувань; опануванні та застосуванні сучасних інструментальних методів (XRF, FTIR), зборі та обробці експериментальних масивів даних; інтерпретації отриманих результатів, виявлених у ході вегетаційних досліджень; розробці технологічних схем та проведенні економічного моделювання; підготовці наукових статей, тез доповідей та апробації результатів на конференціях.

Планування експериментів та обговорення усіх результатів проведено спільно з науковим керівником, д.т.н, проф. Трохименко Г. Г.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень були представлені на наукових форумах різного рівня, що підтверджує їх достовірність та наукову вагу. Здобувач брав участь у таких заходах як: Міжнародна науково-практична конференція «Галузеві проблеми екологічної безпеки - 2024» (м. Харків), XV Міжнародна науково-технічна конференція «Інновації в суднобудуванні та океанотехніці» (м. Миколаїв), XXIII Міжнародна науково-практична конференція «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ), VIII Міжнародний молодіжний конгрес «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (м. Львів), XVI Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми екології та енергозбереження».

Публікації. У ході написання дисертаційної роботи здобувачем було опубліковано 13 наукових праць із яких: 5 наукових статей (2 - у виданні, що індексується у наукометричній базі Scopus та 3 - у фахових виданнях із переліку МОН України), а також 8 тез доповідей у збірниках праць міжнародних наукових конференцій та симпозіумів.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку літератури, що містить 121 найменувань на 14 сторінках, та 3 додатків на 9 сторінках. Загальний обсяг роботи становить 213 сторінок. Робота ілюстрована 16 таблицями та 31 рисунком. Повний обсяг роботи відображає логіку дослідження від теоретичного аналізу до практичних рекомендацій та економічного обґрунтування.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ТА ОСТАННІХ НАУКОВИХ ПУБЛІКАЦІЙ У СФЕРІ ВИКОРИСТАННЯ АГРОХІМІКАТІВ ТА ЗАСОБІВ ЗАХИСТУ РОСЛИН

1.1 Шляхи міграції та трансформація пестицидів у ґрунті під впливом різних чинників

1.1.1 Проблеми та ризики використання пестицидів у сільському господарстві

Гербіциди широко застосовуються у сільському господарстві для боротьби з бур'янами, але більша частина внесених активних речовин не досягає цілі і накопичується в довкіллі. Лише близько 1 % пестицидів потрапляє на цільові рослини [11], тоді як решта інфільтрується у ґрунт чи потрапляє в інші середовища. Залишки гербіцидів у ґрунті знижують його родючість, погіршують якість продукції та створюють ризики для здоров'я людей і екосистем. Гербіциди потрапляють у ґрунтовий профіль безпосередньо під час обробки полів, а також під час обприскування або з рослинних решток. Тому для оцінки їх впливу необхідно розуміти основні шляхи міграції гербіцидів у ґрунтового середовищі та механізми їх трансформації (руйнування) під дією різних факторів [12].

Незважаючи на обмежувальне законодавство та підвищення ефективності пестицидів (як результат - зменшення обсягу використовуваних препаратів), їхнє застосування все ще спричиняє забруднення навколишнього середовища (повітря, ґрунту та води). Для узгодження інтересів сільського господарства та навколишнього середовища потрібне краще розуміння долі пестицидів та, відповідно, вплив пестицидів на цільові та нецільові організми. Ця мета вимагає нових зусиль досліджень у різних масштабах .

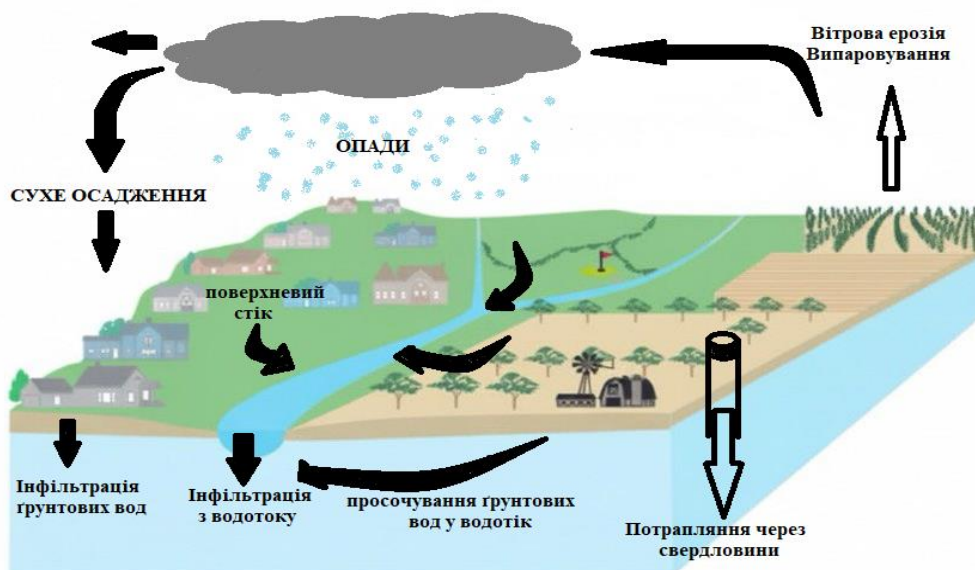


Рис.1.1 Схема основних шляхів міграції пестицидів у природному середовищі

Після застосування більшість пестицидів потрапляє в ґрунт або після безпосереднього застосування, або після змивання листя. Будучи основним поділом між іншими елементами навколишнього середовища, ґрунт відіграє переважну буферну роль у долі пестицидів. Окрім випаровування, основними процесами, які контролюють долю пестицидів у ґрунті, є утримання на частинках ґрунту та розкладання (біотичне та абіотичне) [13]. Ці поєднані біо-фізико-хімічні процеси можуть призвести до тимчасового або постійного накопичення пестицидів у ґрунтах або, навпаки, до їх виведення з навколишнього середовища. Вони визначають концентрацію пестицидів у ґрунтовому розчині та мають великий вплив на перенесення пестицидів у ґрунтові чи поверхневі води, а також на їхній екотоксикологічний вплив на ґрунтові організми. Основні труднощі у вивченні та прогнозуванні утримування та деградації пестицидів у ґрунтах полягають у різноманітності хімічної структури та реакційної здатності пестицидів, великій різноманітності ґрунтів та їх неоднорідному складі та структурі. Крім того, ґрунтово-кліматичні умови, зокрема температура ґрунту та вміст води, мають

сильний вплив на утримання та деградацію через їх вплив на біологічні, хімічні та фізичні властивості ґрунту.

Таким чином, існує необхідність у огляді факторів, пов'язаних із утримуванням і деградацією пестицидів у ґрунтах, а також обговорити та з'ясувати потреби нового інтегрованого підходу до використання цих засобів.

1.1.2 Утримання пестицидів у ґрунті

Утримання пестицидів у ґрунтах є первинним процесом, що визначає їх подальшу долю: мобільність, біодоступність для цільових та нецільових організмів, а також стійкість до деградації. Цей процес здебільшого відбувається за рахунок адсорбції - динамічного переходу розчиненої речовини з водної фази (ґрунтового розчину) на поверхню твердого адсорбенту [14].

Тверді адсорбенти представлені різноманітними органічними та мінеральними складовими ґрунту. Відповідно до фізико-хімічних властивостей пестицидів (полярність, іонізація, молекулярна структура) можливі декілька механізмів адсорбції:

- **Гідрофобні ефекти та сили Ван-дер-Ваальса:** Домінують для неполярних пестицидів (наприклад, хлорорганічних, піретроїдів), які взаємодіють з гідрофобними доменами гумінових речовин [15];
- **Водневі зв'язки та полярні взаємодії:** Характерні для пестицидів, що містять групи -ОН, -NH₂, -COOH. Сучасні дослідження з використанням теорії функціонала густини (DFT) підтверджують критичну роль водневих зв'язків у взаємодії таких пестицидів, як імідаклоприд, з функціональними групами ґрунтової органіки [16,17];
- **Іонний обмін та взаємодія з катіонами металів:** Ключовий механізм для іонізованих сполук. Наприклад, гліфосат та його метаболіт АМРА адсорбуються переважно через лігандний обмін з поверхневими

гідроксильними групами оксидів заліза та алюмінію, утворюючи міцні внутрішньосферні комплекси [18].

Зворотним процесом адсорбції є десорбція. Класична теорія стверджує, що десорбція обернено пропорційна адсорбції. Проте для багатьох сучасних пестицидів спостерігається явище термодинамічного гістерезису, коли ізотерми десорбції не збігаються з ізотермами адсорбції. Якщо для атразину адсорбція часто вважається оборотною, то для гліфосату та спіротетрамату характерний виражений гістерезис. Останні дослідження 2023 - 2024 років [19 , 20 , 21] пов'язують гістерезис не лише з формуванням міцних хімічних зв'язків, але й з фізичним захопленням молекул у мікропорах ґрунтових агрегатів або у "склоподібних" доменах органічної речовини, які деформуються під час сорбції. Особливу увагу привертає вплив "старіння" , яке посилює гістерезис через повільну дифузію пестицидів у глибші шари органічної матриці, роблячи їх стійкими до десорбції (фракція резистентної десорбції).

1.1.3 Еволюція методів вимірювання утримання

Точність оцінки сорбційних параметрів (K_d , K_{oc}) критично залежить від обраного методу. Традиційні підходи, описані у тематичних роботах [13], доповнюються новими техніками, що мінімізують похибки експерименту.

Серійні експерименти (Batch Experiments) залишаються найбільш поширеними завдяки своїй простоті. Вони передбачають збовтування ґрунтової суспензії (зазвичай співвідношення ґрунт:розчин 1:5 або 1:2) до досягнення рівноваги (24 години). Отримана ізотерма адсорбції зазвичай описується рівнянням Фрейндліха:

$$Kf = \frac{Q_s}{C_e^{n_f}} , \quad (1.1)$$

де Q_s - кількість адсорбованого пестициду, C_e - рівноважна

концентрація, n_f - коефіцієнт нелінійності.

Коефіцієнт розподілу органічний вуглець/вода (K_{oc}) є одним із ключових параметрів, що описують сорбцію пестицидів у ґрунті.

$$K_{oc} = \frac{K_d \times 100}{C_{org}}, \quad (1.2)$$

де C_{org} - відсоток вмісту органічного вуглецю в ґрунті, а K_d - коефіцієнт розподілу ґрунт/розчин (л.×кг⁻¹), який визначається як відношення концентрації пестициду в ґрунті до його концентрації в розчині при рівновазі.

Інтенсивне збовтування руйнує природну структуру ґрунтових агрегатів, штучно відкриваючи нові місця сорбції, що призводить до переоцінки сорбційної здатності ґрунту в польових умовах. Дослідження 2020–2025 років вказують на те, що K_d , отримані в серійних експериментах, часто вищі за ті, що спостерігаються у динамічних колонкових дослідженнях, особливо для гідрофобних пестицидів, через ігнорування нерівноважної кінетики та преференційних потоків.

Для уникнення надмірного руйнування агрегатів використовується метод центрифугування, де зразок ґрунту інкубується при польовій вологості, а ґрунтовий розчин відділяється центрифугуванням. Сучасні модифікації включають використання високошвидкісних центрифуг з адаптованими фільтрами для відділення колоїдної фракції, яка може переносити значні кількості сильно сорбованих пестицидів (facilitated transport). Впровадження методу QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) значно покращило ефективність екстракції пестицидів з твердої фази після центрифугування, дозволяючи аналізувати широкий спектр сполук (мультирезидуальний аналіз) з високою точністю [22].

Колонкові експерименти моделюють динамічні умови транспорту. Вони дозволяють оцінити не лише коефіцієнт затримки, але й дисперсію та нерівноважну сорбцію. Важливим сучасним удосконаленням є використання

рентгенівської комп'ютерної томографії (X - ray CT) для візуалізації структури пор всередині колонки без її руйнування. Це дозволяє прямо пов'язувати макроскопічні криві проскоку із наявністю макропор та шляхів преференційного потоку, що критично важливо для розуміння швидкого вимивання пестицидів [23].

Лізиметри (моноліти непорушеного ґрунту) забезпечують максимальну наближеність до польових умов, дозволяючи моніторити водний баланс, вилуговування та трансформацію пестицидів під впливом кліматичних факторів та агротехнічних заходів. Сучасні вагові лізиметри обладнані високоточними сенсорами вологості та температури на різних глибинах, що дозволяє детально моделювати процеси евапотранспірації та руху вологи. Дослідження 2025 року з використанням лізиметрів продемонстрували, що метаболіти таких пестицидів, як метолахлор (ESA та OA), вимиваються значно інтенсивніше, ніж материнська речовина, що вимагає перегляду стратегій моніторингу підземних вод [24].

За останні п'ять років впроваджені методи, що дозволяють оцінювати біодоступність пестицидів безпосередньо у ґрунтовому середовищі. Серед них особливе місце посідає технологія дифузійних градієнтів в тонких плівках (DGT), яка базується на пасивній дифузії речовини через шар гідрогелю до зв'язуючого шару. Цей метод створює локальний стік для пестициду, імітуючи процес поглинання кореневою системою рослин, завдяки чому вимірювана концентрація краще корелює з біоаккумуляцією у живих організмах, ніж дані вичерпної екстракції, адже DGT враховує кінетику відновлення запасів пестициду з твердої фази в розчин. Водночас застосування мікродіалізу дозволяє відбирати проби ґрунтового розчину з високою просторовою та часовою роздільною здатністю, мінімально порушуючи структуру ґрунту, що відкриває унікальну можливість вивчати динаміку пестицидів безпосередньо у ризосфері та специфічних мікросайтах, так званих «гарячих точках» [25].

1.1.4 Чинники, що впливають на збереження пестицидів у ґрунтах

Поведінка пестицидів у ґрунті є результатом складної інтерференції властивостей речовини, характеристик ґрунту та змінних умов навколишнього середовища. Першочергове значення мають фізико-хімічні властивості самих пестицидів, зокрема їх поверхня, об'єм і розгалуження. Молекулярний об'єм та площа поверхні корелюють з енергією адсорбції, особливо для гідрофобних взаємодій, а ступінь розгалуження молекули впливає на стеричну доступність до мікропор ґрунтових сорбентів. Важливу роль відіграє електронна структура та іонізація: розподіл електронної густини визначає дипольний момент та здатність до поляризації, що впливає на тип взаємодії (донорно-акцепторна, водневий зв'язок). Іонізація є критичним фактором [27], оскільки катіони (сильні основи, наприклад, дикват) незворотно сорбуються на негативно заряджених поверхнях глини, тоді як сорбція аніонів та слабких кислот сильно залежить від рН. Наприклад, сорбція гліфосату зростає при зниженні рН, оскільки протонування зменшує загальний негативний заряд молекули, полегшуючи утворення комплексів. Поведінка цвіттеріонів є найбільш складною і залежить від точки ізоелектричного стану. Щодо гідрофільно-гідрофобного балансу, то традиційно вважається, що адсорбція зростає зі збільшенням гідрофобності (K_{ow}), хоча це правило має винятки для полярних сполук, які можуть вступати у специфічні високоенергетичні взаємодії, як-от гліфосат, що демонструє високий K_d завдяки взаємодії з оксидами металів [15].

Реалізація цих властивостей безпосередньо залежить від характеристик ґрунту, де основними неорганічними сорбентами виступають глинисті мінерали та оксиди. Глини мають високу питому поверхню та ємність катіонного обміну, причому сорбція відбувається переважно на зовнішніх поверхнях, хоча малі молекули можуть проникати у міжшаровий простір смектитів. Оксиди заліза та алюмінію відіграють вирішальну роль у сорбції аніонних пестицидів через механізм поверхневого комплексоутворення.

Поряд із мінералами, органічна матерія (ОР) є основним сорбентом для більшості сучасних неіонних пестицидів. Останні дослідження (2023) показали, що різні фракції ОР мають різну спорідненість до пестицидів: ароматичні компоненти відповідають за π - π взаємодії, а аліфатичні ланцюги гуміну забезпечують гідрофобну сорбцію. Структура ОР розглядається як супрамолекулярна асоціація, що може перебувати у «гумоподібному» або «склоподібному» стані; в останньому випадку матриця є жорсткою, що сприяє фізичному захопленню молекул у нанопорах і спричиняє гістерезис [29].

Варто зазначити, що антропогенне забруднення ґрунтів внесло нові змінні у рівняння сорбції через вплив мікропластику та біовугілля. Частинки мікропластику діють як додаткові гідрофобні сорбенти, а їх старіння під дією ультрафіолету різко підвищує сорбційну ємність, знижуючи біодоступність пестицидів, але збільшуючи їх персистентність. Внесення біовугілля, як стратегія ремедіації, ефективно іммобілізує пестициди завдяки високій пористості, однак це може знижувати ефективність ґрунтових гербіцидів. Крім складу, на процеси утримання впливає кислотність ґрунту (pH), яка визначає ступінь іонізації пестицидів. Для кислотних пестицидів підвищення pH призводить до переходу в аніонну форму, збільшуючи їх мобільність [30]. Також важлива структура ґрунту: у статичних умовах лімітуючою стадією є дифузія всередину щільних агрегатів, тоді як відсутність обробітку сприяє збереженню макропор і швидкому «преференційному потоку» пестицидів у глибину.

Ці процеси не є статичними та суттєво модулюються умовами навколишнього середовища. Вміст вологи конкурує з пестицидами за місця сорбції: для гідрофобних сполук збільшення вологості часто знижує адсорбцію, тоді як для гідрофільних вода може полегшувати дифузію. Дослідження 2020 - 2025 років показують, що цикли зволоження-висушування руйнують мікроагрегати, вивільняючи фізично захоплені залишки пестицидів, що підвищує ризик їх вимивання.

Температура також впливає на процес: оскільки адсорбція є переважно екзотермічною, нагрівання зазвичай знижує рівноважну сорбцію, проте прискорює кінетику дифузії в мікропори, що може призводити до швидшого «старіння» речовини [31].

Ще одним з чинників впливу є просторово-часова мінливість утримання. Утримання пестицидів варіює як латерально, так і вертикально, де коефіцієнт варіації K_{oc} може досягати 30% через нерівномірний розподіл органічної речовини. У часовому вимірі спостерігається явище «старіння», коли з часом пестициди стають менш доступними для екстракції та біодеградації через дифузію в нанопори та інкапсуляцію гуміновими речовинами. Це має важливі наслідки для оцінки екологічних ризиків, оскільки токсичність таких «старих» залишків часто є нижчою за свіжовнесені [32].

1.1.5 Деградація пестицидів у ґрунті та методи вимірювання

Деградація (біотична та абіотична) є єдиним механізмом, що забезпечує повне зникнення (мінералізацію) пестицидів із ґрунтового середовища, на відміну від процесів переносу. Серед цих процесів домінуючим шляхом розпаду є мікробний метаболізм, який зазвичай включає три основні фази: спочатку відбувається трансформація (окислення, відновлення або гідроліз) вихідної молекули, часто за участю ферментів цитохром Р450, що через введення полярних груп робить молекулу більш розчинною; наступною є фаза кон'югації, де приєднання до метаболіту ендogenous молекул різко знижує токсичність, і завершується процес фазою полімеризації або вбудовування, коли утворюються нерозчинні зв'язані залишки чи відбувається інтеграція в структуру гумусу. Головними деструкторами тут виступають бактерії та гриби, причому сучасні методи метагеноміки та транскриптоміки (2020–2024) дозволили ідентифікувати конкретні функціональні гени, такі як *atzA*, *atzB*, *atzC* для атразину чи *tfdA*

для розкладу 2,4 - Д, кількість копій яких у ґрунті прямо корелює зі швидкістю мінералізації пестицидів. Окремо варто відзначити роль грибів, які завдяки гіфальному росту здатні транспортувати воду та поживні речовини, що дозволяє їм деградувати пестициди навіть в умовах низької вологості [33], а також важливість кометаболізму для стійких сполук, коли мікроорганізми трансформують ксенобіотик без отримання енергії.

Поряд з біологічними чинниками, значну роль, особливо на поверхні ґрунту та в умовах, несприятливих для мікробів, відіграють абіотичні процеси, зокрема хімічні та фотохімічні. Гідроліз, як реакція нуклеофільного заміщення водою, є основним шляхом розпаду для ефірів та фосфорорганічних сполук і часто каталізується поверхнею ґрунтових мінералів (глин), чия підвищена кислотність прискорює реакцію в десятки разів, наприклад, гідроліз хлорпірифосу значно посилюється у присутності іонів Cu(II) на поверхні смектитів. Паралельно з цим протікають окисно-відновні процеси: окислення часто відбувається за участю оксидів марганцю, здатних деградувати широкий спектр органічних забруднювачів, тоді як в анаеробних умовах домінує відновлення (наприклад, нітрогруп) за участю іонів заліза або сульфідів. На поверхні ґрунту пестициди руйнуються під дією фотодеградації, яка реалізується через прямий фотоліз (поглинання світла молекулою) або непрямої, де відбувається взаємодія з активними формами кисню від ґрунтових фотосенсибілізаторів; ефективність новітніх підходів у цій сфері підтверджують дослідження 2024 - 2025 років щодо використання нанокompatитів на основі TiO_2 для фотокаталітичної ремедіації [34].

Для вимірювання та оцінки цих складних процесів застосовують різноманітні методи: від стандартної лабораторної інкубації (OECD 307) з використанням радіоактивно мічених ізотопів ^{14}C для відстеження мінералізації до використання чистих культур для встановлення метаболічних шляхів. Однак ключовим етапом залишаються польові дослідження, які необхідні для валідації лабораторних даних, оскільки вони

враховують реальні коливання температури та вологості навколишнього середовища.

1.1.6 Чинники, що контролюють розпад пестицидів

Фактори, що контролюють розпад пестицидів, є комплексними, і хоча не існує універсального правила, що прямо пов'язує структуру молекули зі швидкістю деградації, фізико-хімічні властивості відіграють важливу роль: так, наявність галогенів (Cl, F) зазвичай підвищує стійкість речовини до мікробної атаки, що добре ілюструється прикладом стійкості хлордекону. Однак, на процес розпаду впливають не лише властивості самої речовини, а й структура ґрунту та просторова локалізація, оскільки структура формує складну архітектуру порового простору, що регулює доступність води, кисню та субстрату для мікроорганізмів. Новітні дослідження довели, що деградація пестицидів не є рівномірною, а зосереджена у просторових «гарячих точках» сантиметрового та міліметрового масштабу, які характеризуються високою чисельністю специфічних деструкторів і часто пов'язані з розкладанням рослинних залишків (детритосфера) або кореневими виділеннями (ризосфера). При цьому ущільнення ґрунту, наприклад, через технологічну колію, змінює пористість, але його вплив на деградацію залишається неоднозначним: в одних випадках воно суттєво не впливає на мінералізацію, а в інших - створює анаеробні зони, змінюючи шляхи метаболізму [35].

Ці структурні фактори нерозривно пов'язані з впливом умов навколишнього середовища та кліматичними змінами, серед яких критичним є вміст води: оптимальна вологість для біодеградації зазвичай становить 40–60% від повної вологоємності, тоді як при низькій вологості процес гальмується через водний стрес мікроорганізмів та обмежену дифузію субстрату, а при перезволоженні лімітуючим фактором стає дифузія кисню. Температурний режим також має значний вплив, оскільки зростання

температури, як правило, прискорює біодеградацію відповідно до рівняння Арреніуса, проте глобальне потепління та екстремальні теплові хвилі можуть, навпаки, пригнічувати мікробну активність або призводити до швидкого пересихання верхнього шару ґрунту, знижуючи ефективність деградації. Крім того, зміна клімату опосередковано впливає на ґрунт через зміну спектру шкідників, що змушує аграріїв збільшувати дози пестицидів, створюючи тим самим додаткове навантаження на ґрунтову мікробіоту [36].

На макромолекулярному рівні сучасна наука розглядає гумусові речовини не як гігантські полімери, а як супрамолекулярні агрегати відносно невеликих молекул, стабілізовані гідрофобними та водневими зв'язками. У цьому контексті фракція ґрунту розміром менше 2 мкм (органо-глинистий комплекс) виступає основним резервуаром для закріплення пестицидів, де ключовим фактором стійкої сорбції є гідрофобність поверхні глин, модифікованих органікою. Ця міцна фіксація призводить до формування неекстрагованих залишків (NER), які довгий час вважалися потенційно небезпечним прихованим забрудненням, оскільки їх не вдавалося вилучити розчинниками. Однак дослідження 2018 - 2024 років, закріплені у нових настановах ECETOC та OECD, докорінно змінили це уявлення, запровадивши класифікацію NER на три типи [37]. До першого типу (Sequestered NER) відносять батьківську сполуку або метаболіти, фізично захоплені у матриці ґрунту, які можуть вивільнятися при руйнуванні агрегатів і становлять екологічний ризик. Другий тип (Covalently Bound NER) - це залишки, ковалентно зв'язані з гумусом, що вважаються низькоризиковими через малу ймовірність вивільнення. Третій тип (Biogenic NER або BioNER) представляє собою вуглець пестициду, який був повністю мінералізований мікроорганізмами та згодом використаний для синтезу клітинних компонентів, таких як амінокислоти та фосфоліпіди.

Таким чином, BioNER не є залишком пестициду у токсикологічному сенсі, а стає частиною природної біомаси ґрунту. Використання стабільних ізотопів ^{13}C та відстеження включення мітки в амінокислоти дозволило

довести, що значна частина «залишків» (для деяких речовин до 70 - 80%) насправді є безпечним BioNER, і це відкриття дозволяє переглянути оцінки персистентності багатьох агрохімікатів, уникаючи надмірно суворих регуляторних заборон.

1.2 Сучасні методи зниження фітотоксичності гербіцидів

1.2.1 Агротехнічні методи зниження фіто токсичності

Важливу роль грають агротехнічні прийоми, створені задля зменшення дози та підвищення вибіркової гербіцидів. До основних методів відносяться посів чистого насіння та культивація бур'янів до фази масової появи, раціональна сівозміна та збирання полів «під корінь» перед висівом, застосування бур'янових культур та механічних способів боротьби. Такі заходи в сукупності входять у концепцію інтегрованого управління бур'янами (IWM), коли поєднуються фізичні (розпушування, мульчування, ручне прополювання), біологічні (використання конкурентних культур, сидератів, посіви покривними рослинами) і хімічні методи. Автори рекомендують популяризувати саме IWM, забезпечуючи при цьому безпечне застосування гербіцидів, щоб уникнути шкоди здоров'ю та навколишньому середовищу.

З точки зору техніки також важливі точність дозування та час внесення. Сучасні спреї-установки з GPS - або інфрачервоним наведенням дозволяють максимально точно розподіляти препарат по ділянці, знижуючи надмірне розпилення на культуру. Наприклад, високоточні роботизовані установки та «розумні» дрони за даними досліджень здатні скоротити витрату гербіциду на 99,3% порівняно зі звичайним обприскуванням [50]. Це призводить до різкого зниження контакту культурних рослин з токсином та зменшення дрейфу препаратів. Однак ці технології поки що обмежені високою вартістю обладнання та складністю експлуатації. При розробці сільгоспкультури

також орієнтуються на вибір найбільш конкурентоспроможних і «засіваних» сортів, здатних заглушувати зростання бур'янів за рахунок швидкого кущіння та густого листя.

Застосування ад'ювантів та біопрепаратів також відноситься до агротехніки: щадні добавки (прилипувачі, стабілізатори) можуть забезпечити рівномірне прилипання гербіциду до листя бур'янів та прискорити розкладання залишків у ґрунті. Так, низка досліджень зазначає, що використання ад'ювантів підвищує ефективність та селективність діючої речовини, зменшуючи її фітотоксичний ефект на культури. Підсумовуючи, агротехнічні методи спрямовані переважно на зменшення хімічного навантаження на культуру - зниження доз, зміни термінів, механізацію та біологізацію обробки, - що знижує ймовірність фітотоксичних ефектів.

1.2.2 Гербіцидні антидоти (Сейфнери)

Спеціальні хімічні добавки - сейфнери (антидоти) - широко використовуються для захисту культур під час обробки гербіцидами. Сейфнери вибірково стимулюють захисні механізми культурних рослин (наприклад, метаболізм та детоксикацію гербіциду), не знижуючи їх активності у боротьбі з бур'янами. Так, у світовій практиці близько 30% препаратів містять сейфнери.

На ринку представлено кілька класів таких сполук, які значно розширюють вікно застосування гербіцидів та мінімізують побічні ушкодження культур [93]. Проте комерційні сейфнери мають і обмеження: багато з них не проходять повноцінні токсикологічні випробування, тому їх екологічна безпека викликає питання. Дослідження показують, що деякі сейфнери (наприклад, бензоксакор) є токсичними для водних організмів. Це наголошує на необхідності розробки більш безпечних добавок.

Нещодавні огляди відзначають зростання інтересу до природних (біотичних) сейфнерів - фітогормонів та інших рослинних метаболітів, які

можуть відігравати роль «антидота». Такі сполуки (наприклад, гіберелін, саліцилова кислота, мелатонін та ін.) є менш токсичними для людини та навколишнього середовища. Вони продемонстрували здатність зменшувати фітотоксичність хлорацетанілінових та інших гербіцидів. Основна складність у їх використанні - низька активність та дорожня виробництва, що потребує структурної оптимізації та нових технологій доставки [93].

1.2.3 Наноформуляції і нанотехнології

Останніми роками дослідники активно розробляють наноформи гербіцидів. Упаковка діючої речовини у наночастинки або матрицю дозволяє підвищити надходження гербіциду в бур'ян, знизити розмив та випаровування, а також зменшити контакти з культурними рослинами. Аналіз показав, що нанопестициди в середньому підвищують ефективність проти мети на 31,5% порівняно із звичайними формуляціями. Найважливіше те, що токсичність нанопестицидів до нетаргетних організмів знижувалася в середньому на 43,1% [38]. Це означає, що за умов рівної ефективності гербіциду шкода навколишнє середовище і самі культури зазвичай нижче. Нанонапилення, нанокапсулювання та полімерні нанокаркаси відкривають можливість контролювати вивільнення препарату (що стимулюються факторами середовища), продовжувати термін його дії та повністю позбавлятися залишкових викидів після виконання завдання.

Проте нанотехнології мають і недоліки. По-перше, виробництво та формулювання нанопрепаратів обходяться дорого та складно. По - друге, тривале накопичення наночастинок у ґрунті чи рослинах може мати непередбачувані наслідки. Так, експерименти показують: накопичені у рослинах наночастки часто знижують трансляцію та фотосинтез, уповільнюють проростання насіння та розстіб коренів. Це означає, що наноматеріали можуть бути фітотоксичними при кумулятивному накопиченні. Крім того, дуже мало даних про те, як такі частинки

трансформуються в екосистемі, як впливають на мікробний склад ґрунту та біоценоз. Тому, незважаючи на перспективність, наногербіциди потребують ретельного екологічного моніторингу та регуляторного контролю. Сумарно хімічні/технологічні рішення дають швидкий ефект (підвищення селективності та ефективності гербіцидів), але найчастіше супроводжуються ризиками (екотоксикологічними та фінансовими), які слід враховувати.

1.2.4 Селекція та генетична інженерія стійких культур

Існують сорти рослин, генетично стійкі до певних гербіцидів. Відбір та виведення таких сортів — класичний шлях зниження фітотоксичності. Генетична селекція та генна інженерія дозволяють впроваджувати в культуру гени, які відповідають за детоксикацію гербіциду. Наприклад, відомі гібриди кукурудзи, сої, соняшнику, стійкі до гліфосату або 2,4-Д. Наявність таких генів гарантує, що культура практично не ушкоджується під час обробки. Дослідження показують, що генетична стійкість сорту є ключовим фактором фітотоксичності гербіциду. Методи генної інженерії (зокрема CRISPR/Cas) прискорюють цей процес, дозволяючи редагувати рецептори гербіцидів у ДНК рослин. Завдяки цьому вдається точково змінювати чутливі рослин до діючої речовини без втрати врожайності. Перевага — значне зниження прямого ушкодження врожаю.

Однак, цей метод має свої мінуси: масове впровадження толерантних культур часто веде до розвитку резистентності у бур'янів, а також викликає суперечки щодо екології ГМО. Крім того, надмірне покладання лише на стійкі сорти може сприяти поширенню бур'янів із перехресною резистентністю. Тому селекція та генетика повинні поєднуватись з іншими методами захисту, щоб уникати односторонніх ризиків [49]. Таким чином, успішність застосування гербіцидів дедалі більше залежить не лише від хімічної сполуки, а від здатності селекціонерів швидко адаптувати геном культури до нових агроумов.

1.2.5 Біогербіциди як стратегія зниження залишкової токсичності

Біогербіциди (біогербіциди) - це мікробні або рослинні препарати, засновані на природних токсинах. Вони є екологічно безпечною альтернативою синтетичним гербіцидам. Біогербіциди можуть працювати через інфекцію бур'янів патогенними мікроорганізмами або через фітотоксичні фітохімікати (алелохімікалії) з рослин-аллохімікатів. Переваги біогербіцидів – вони швидко розкладаються у ґрунті, майже не залишаючи шкідливих залишків, та таргетно діють на конкретні види бур'янів. Наприклад, екстракти меліси, полину, евкаліпта мають сильну інгібуючу дію на насіння бур'янів, але не токсичні для людини та свійських тварин. Мікробні препарати (грибки, бактерії) здатні заражати та знищувати однорічні бур'яни, залишаючись нешкідливими для культур та екосистеми [48].

Головний мінус біогербіцидів - низька універсальність і чутливість до умов: ефективність може сильно змінюватись з вологістю, температурою, стадією росту бур'янів. Такі препарати часто поступаються хімічним за швидкістю дії, іноді вимагають спеціальних засобів доставки (наприклад, зволоження, суміші з ад'ювантами). Тим не менш, використання біогербіцидів сприяє стійкому сільському господарству: вони зменшують хімічне навантаження на ґрунт і водоймища і можуть уповільнювати еволюцію резистентності у бур'янів.

1.2.6 Порівняльний аналіз стратегій зниження фітотоксичності та підвищення ефективності гербіцидних обробок

Як показав огляд новітньої наукової літератури та проведений порівняльний аналіз сучасних підходів до захисту рослин (Таблиця 1.1) , вибір оптимальної стратегії завжди є пошуком балансу між екологічною безпекою, економічною доцільністю та агротехнічною ефективністю.

Агротехнічні методи традиційно розглядаються як фундамент екологічного землеробства, оскільки вони сприяють покращенню структури ґрунту та загальної стійкості агроєкосистеми, дозволяючи знизити загальне хімічне навантаження. Проте, як показує досвід, їх впровадження пов'язане зі значними обмеженнями: такі заходи вимагають великих витрат часу та людських ресурсів, особливо при ручному контролі бур'янів, що робить їх економічно обтяжливими при масштабному виробництві. Крім того, ефективність агротехнічних прийомів критично залежить від професіоналізму агронома, точного дотримання технологічних карт та своєчасності виконання операцій.

На противагу механічним методам, використання антидотів (сейфнерів) та інноваційних технологічних формуляцій пропонує швидке та сумісне з інтенсивними технологіями рішення. Головною перевагою цього підходу є можливість суттєвого зниження робочих доз гербіциду при збереженні його ефективності проти бур'янів, що мінімізує пошкодження культурних рослин. Впровадження нанотехнологій у цій сфері відкриває перспективи зменшення побічних негативних ефектів до 43% завдяки адресному доставленню діючих речовин. Однак, цей напрямок має суттєві недоліки: самі сейфнери часто є біологічно активними сполуками, довгостроковий вплив яких на довкілля до кінця не вивчений, а висока вартість нанопрепаратів та ризики їх акумуляції у трофічних ланцюгах стримують їх масове застосування.

Окремим вектором розвитку є селекція та генетична модифікація, спрямовані на створення сортів культур, стійких до дії гербіцидів широкого спектра. Цей метод став стандартом у промисловому сільському господарстві завдяки високій рентабельності та гарантованому збереженню врожаю при інтенсивних хімічних обробках. Водночас, зворотним боком є екологічні ризики: прискорення еволюції бур'янів і поява резистентних супербур'янів (класичний приклад - стійкість до гліфосату), що змушує аграріїв збільшувати дози пестицидів. Це не вирішує проблему забруднення

грунтових вод та залишків хімікатів у продукції, а також породжує тривалі дискусії щодо біобезпеки.

Таблиця 1.1

**Порівняльна характеристика методів контролю забур'яненості та
зниження фітотоксичності**

Методи	Ключові переваги	Основні недоліки та ризику	Екологічний аспект
1	2	3	4
Агротехнічні методи	Покращення структури ґрунту, відсутність хімічного забруднення, підтримка біорізноманіття.	Висока трудомісткість та вартість, залежність від кваліфікації персоналу, складність масштабування.	Позитивний, відновлювальний
Сейфнери та технологічні формуляції	Зниження робочих доз гербіцидів, швидкий ефект, сумісність з існуючими технологіями, зменшення фітотоксичності (до 43% з нанотехнологіями).	Висока вартість (особливо нано-), недоведена екологічна безпека самих сейфнерів, потенційна токсичність допоміжних речовин.	Неоднозначний (знижує навантаження гербіциду, але вносить нові агенти).
Селекція та генетика	Висока ефективність захисту врожаю, спрощення технології вирощування, рентабельність у великих агрогосподарствах.	Виникнення резистентності у бур'янів, збільшення хімічного навантаження на ґрунт, етичні та біобезпечні питання.	Негативний (ризик "супербур'янів", накопичення залишків у воді/ґрунті).

Продовження таблиці 1.1

1	2	3	4
Біогербіциди	Повна біорозкладність, відсутність токсичних залишків, безпечність для нецільових організмів.	Вузький спектр дії, залежність від погодних умов, висока вартість, повільніша дія порівняно з "хімією".	Позитивний (нейтральний для екосистеми).
Інтегрована стратегія	Максимізація ефективності, гнучкість, зниження ризиків резистентності, оптимізація витрат.	Складність управління та планування, необхідність високотехнологічного обладнання (точне землеробство).	Умовно-позитивний (збалансований підхід).

Альтернативою хімічним засобам виступають біогербіциди, які завдяки своєму природному походженню є повністю біорозкладними, не схильні до накопичення та мінімізують токсичний тиск на екосистему. Попри беззаперечні екологічні переваги, їх практичне застосування на великих площах часто обмежене вузьким спектром дії, нестабільністю ефективності, яка сильно залежить від погодних умов, та повільнішою дією порівняно з синтетичними аналогами.

Таким чином, аналіз показує, що жоден метод не є досконалим у ізольованому вигляді. Найбільш перспективним шляхом є інтегрована стратегія захисту, яка комбінує сильні сторони різних підходів для нівелювання їхніх недоліків. Наприклад, синергія точного внесення гербіцидів (SIR-технології), використання безпечних сейфнерів та локальне застосування біогербіцидів на фоні покривних культур здатна забезпечити високу продуктивність посівів при мінімальному екологічному сліді.

1.3 Аналіз ринку стимуляторів росту рослин на основі гумінових речовин та їх порівняльна характеристика

Гумінові речовини утворюються в результаті розкладання органічної речовини і включають фульвокислоти, гумінові кислоти і гумін. Їх можна отримувати з різних джерел, включаючи ґрунт, компост, торф і леонардит. Фульвові та гумінові кислоти зазвичай використовуються у рецептурах рослинних біостимуляторів, оскільки вони можуть збільшити здатність субстрату зберігати поживні речовини та поглинати поживні речовини рослиною, сприяти росту рослин та підвищувати стійкість рослин до стресу [73]. Гумінові речовини приносять користь рослинам, змінюючи морфологію коренів, покращуючи поглинання поживних речовин, регулюючи первинний і вторинний метаболізм рослин, підвищуючи стійкість до абіотичного стресу та стимулюючи взаємодію рослин з мікробіотою.

Однак ефективність гумінових речовин і похідних комерційних продуктів залежить від кількох факторів, таких як норма та частота застосування, спосіб застосування, вид рослин, тип гумінової речовини, рецептура продукту, субстрат для вирощування та умови навколишнього середовища.

1.3.1 Добрива на основі фульвової та гумінової кислот.

Фульвова кислота може бути використана як біостимулятор для сприяння росту рослин і підвищення доступності та засвоєння поживних речовин. Незважаючи на ефективність хімічних добрив для підвищення продуктивності сільського господарства, вони забруднюють повітря та ґрунтові води, а також мають значний вплив на зміну клімату. Крім того, збереження агроєкосистеми та підвищення продуктивності рослин є ключовою проблемою. Таким чином, життєво важливо зменшити залежність

від звичайних методів сільського господарства з поширенням більш безпечних.

Були зроблені численні спроби мінімізувати залежність від синтетичних добрив шляхом використання біостимуляторів як їх альтернативи. Використання біостимуляторів рекомендовано як незвичайний прийом для покращення стійкості посівів та усунення використання штучних добрив. Фульвокислота використовується як органічний біостимулятор у вигляді нетоксичної мінерально-хелатної добавки та зв'язуючою речовиною для води, яка покращує засвоєння поживних речовин і збільшує продуктивність рослин. Вона зв'язує молекули води, зберігаючи ґрунт вологим і полегшуючи перенесення поживних речовин до коренів рослин. Фульвокислота легко утворює хелати таких мінералів, як Fe, Ca, Zn і Mg, які вона може передавати прямо рослинам. Гумінові та фульвові речовини є основними органічними компонентами бурого вугілля, ґрунту та торфу. Вони утворюються шляхом біодеградації органічних речовин, що призводить до утворення суміші кислот, що містить феноляти та карбоксильні групи. Фульвокислоти представляють собою гумінові кислоти з більш високим вмістом кисню і меншою молекулярною масою [39].

Існує низка прикладів, які вказують на потенціал цих речовин покращувати стійкість рослин до абіотичного стресу (Рис.1.2). Нещодавні дослідження показали, що попередня обробка костриці очеретяної (*Festuca arundinacea* Schreb.) і мітлиці повзучої (*Agrostis palustris* Huds. A.) екстрактом морських водоростей і гумусовими кислотами збільшила гідратацію листя в умовах сухого ґрунту, а також ріст коренів, ріст пагонів і антиоксидантну здатність. Подальші дослідження з польницею показали, що ці екстракти з високим вмістом цитокінінів у поєднанні з гуміновою кислотою підвищують стійкість до посухи, а також вміст ендогенних цитокінінів [120, 121].

Обробка болгарського перцю (*Capsicum annuum* L. cv. *Demre*) гуміновою кислотою та фосфором призвела до зниження у складі рослин вмісту Na та підвищення вмісту іонів N, P, K, Ca, Fe, Mg, S, Mn та Cu у

коренях і пагонах, що було пов'язано із загальним захисним ефектом при помірному стресі засолення [39]. Застосування гумінових кислот до звичайної квасолі (*Phaseolus vulgaris* L.), при високій солоності ґрунту, підвищило ендogenousні рівні проліну та зменшило витік через мембрану, що є показниками кращої адаптації до солоних середовищ.

Що стосується використання гербіцидів у рослинництві, то основними чинниками впливу пестицидів на навколишнє середовище є їх сорбція та десорбція. Оскільки без належного механізму сорбції та десорбції пестицидів у ґрунті можуть виникнути такі проблеми, як зниження мікробної активності та посилення хімічного розкладання пестицидів, випаровування або вимивання [15].

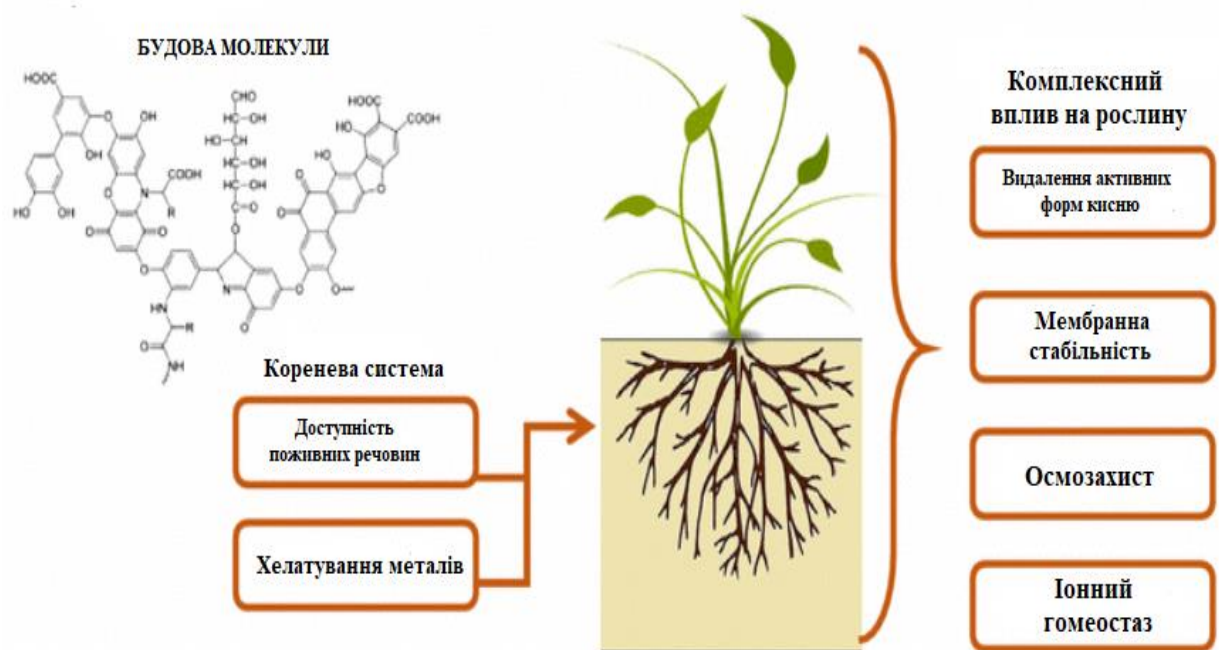


Рис. 1.2. Ключові механізми дії біостимуляторів на основі фульвових і гумінових кислот

Тому фульвова кислота - органічний молекулярний ланцюг із фенольними та карбоксильними функціональними групами - використовується як сорбційно-десорбційний агент для протидії цим проблемам. Фульвокислота добре працює з різними полярними або іонними

пестицидами. Наприклад, фенольні групи фульвової кислоти можуть утворювати міцні водневі зв'язки з азотом молекули імідаклоприду. Крім імідаклоприду, фульвокислота також може утворювати сильний механізм сорбції з карбаматами (карбарилом і карбофураном), феноксицтовими кислотами [71].

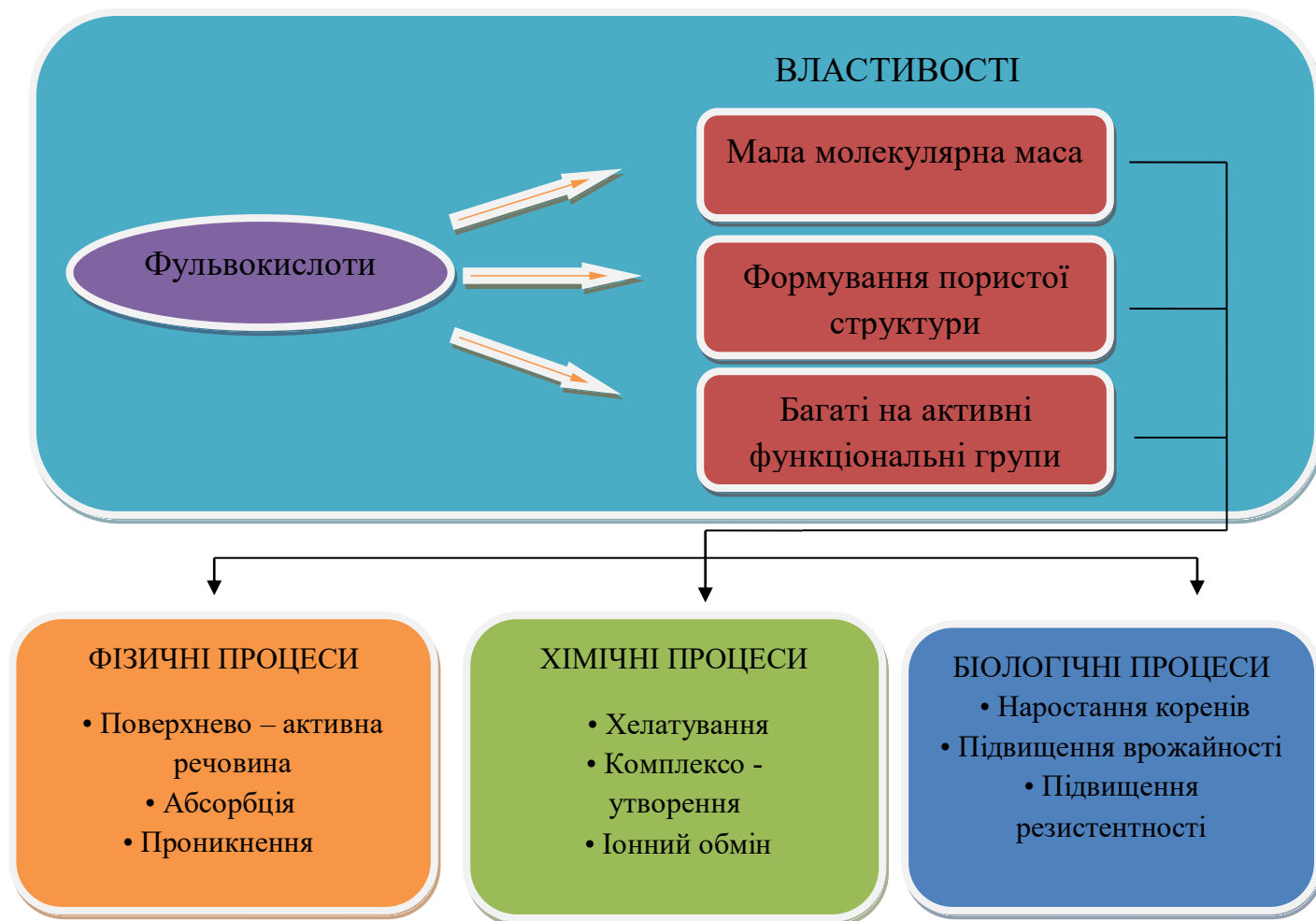


Рис.1.3. Роль препаратів на основі фульвокислот у сільському господарстві

Як згадувалося вище, фульвова кислота ефективно формує механізм сорбції з певними пестицидами за допомогою водневих зв'язків, іонних процесів і процесів перенесення заряду. Таким чином, коли фульвова кислота застосовується разом із пестицидами у баковій суміші, вона діятиме як буферний агент, який захищає молекули пестицидів від різних металів/солей у зрошувальній воді. Покращує розчинність пестицидів, одночасно діючи як

ефективний носій пестицидів до клітин рослин. Зрештою, було вивчено, що використання фульвової кислоти разом із пестицидами полярного або іонного типу може зменшити використання відповідних пестицидів приблизно на 20-30%.

Більше того, якщо фульвову кислоту застосовувати до або разом із пестицидами, вона діятиме як поглинач забруднювачів, коли краплі пестициду потраплять у ґрунт після розпилення. Як наслідок, зменшується токсичність пестицидів для мікробів у ґрунті та оброблених культурах. Фульвокислота також має функцію руйнування залишків пестицидів за певних умов [72].

Фульвокислота виконує функцію поверхнево-активної речовини, яка може зменшити поверхневий натяг води та емульгувати та диспергувати пестициди. Вона може викликати різну ступінь реакції іонного обміну з багатьма пестицидами. Фульвокислота, як колоїдна речовина з великою в'язкістю та великою площею поверхні, може мати сильну фізичну адсорбційну дію на пестициди. Сама фульвокислота має антибактеріальну дію та стимулює стійкість до хвороб [118].

1.3.2 Добрива на основі гуматів

Гумати є похідними від гумінових кислот, а точніше їх калієві і натрієві солі. Вони становлять хімічну основу гумусу. Гумус відповідає за безперервний перебіг і стабільність різноманітних біохімічних процесів, що активно протікають у землі [74]. Такі добрива представляють собою темно-коричневу водорозчинну речовину, що утворюється в результаті розкладання органічної речовини, яка зазвичай міститься в ґрунті та природних джерелах, таких як буре вугілля або торф. Він багатий гуміновими та фульвокислотами, що має вирішальне значення для здоров'я ґрунту.

Спосіб отримання гуматів калію включає подрібнення бурого вугілля, змішування його з гідроксидом калію для отримання робочої суміші,

перемішування робочої суміші і поділ її на тверду і рідку фази шляхом відстоювання, після чого буре вугілля подрібнюють до розміру частинок не більше 200 мкм у присутності води з отриманням водовугільної пульпи, змішаної з гідроксидом калію. Всі компоненти беруться в певному співвідношенні. Пристрій для отримання гуматів калію містить молотковий млин з агрегатом подачі бурого вугілля і кульовий млин для отримання водно-вугільної пульпи з блоком подачі попередньо подрібненого бурого вугілля і води, реактор для отримання робочої суміші з установкою для подачі водно-вугільної пульпи, обладнаний змішувачем, установкою для подачі гідроксиду калію, а також установочну ванну з установкою для подачі робочої суміші і видалення гумату калію [119].

При внесенні в ґрунт гумат калію підвищує доступність поживних речовин, сприяє кращому утриманню води та сприяє корисній мікробній діяльності. Це покращує структуру та родючість ґрунту, роблячи поживні речовини більш доступними для рослин. Допмагаючи хелатувати (зв'язувати) основні поживні речовини, гумат калію підтримує більш здоровий ріст рослин і сприяє більш стійкій та ефективній сільськогосподарській практиці.

Вивчаючи гумат калію, було виявлено, що його використання різко покращує структуру та якість ґрунту. Гумат калію збирає частинки ґрунту шляхом зв'язування, забезпечуючи кращу аерацію та дренаж [75]. Це надзвичайно важливо, оскільки воно виправляє будь-яку форму ущільнення ґрунту, яка може обмежити ріст коренів і проникнення води. Його органічний склад завжди сприяє здоровішій екосистемі мікроорганізмів, яка відіграє важливу роль у кругообігу поживних речовин. Зрозуміло, що ґрунти, оброблені гуматом калію, ефективніше зберігають вологу, таким чином зводячи до мінімуму потребу в частому поливі, прискорюючи укорінення.

Відзначено і те, що гумат калію відіграє основну функцію у збільшенні мікробної активності в ґрунті, оскільки він є джерелом органічної речовини, що забезпечує процвітання корисних мікроорганізмів, необхідних для

кругообігу поживних речовин і покращеного ґрунту. У подальшому, ці мікроорганізми розщеплюють органічні речовини, щоб рослини швидко вивільняли поживні речовини та поглинали поживні речовини. Крім того, присутність гуматів також сприяє певній вологості, оскільки це допомагає зменшити солоність, тим самим сприяючи цим організмам, серед інших. Наведені фактори збільшили мікробне різноманіття та активність у ґрунтах, оброблених гуматом калію, що призвело до кращої родючості ґрунту та стимулювання життєдіяльності рослин.

Слід зазначити основні переваги таких препаратів у рослинництві [76] :

- підвищується здатність до катіонного обміну (CEC), необхідну для утримання поживних речовин;
- підвищується рівень органічної речовини ґрунту (SOM), загалом досягаючи цільового збільшення на 2 - 5% протягом кількох сезонів вегетації. Збільшення SOM призводить до кращої водоутримуючої здатності, аерації та середовища проживання мікробів, що призводить до родючих середовищ росту;
- збільшується шар вивільнення поживних речовин: гумат калію є середовищем для повільного вивільнення макро- та мікроелементів (наприклад, азоту, фосфору та калію), що забезпечує постійну доступність без вимивання;
- підвищення поглинання поживних речовин рослинами: гумат калію сприяє кращому засвоєнню поживних речовин рослинами. Органічні сполуки в гуматі калію покращують розвиток коренів, тим самим сприяючи більш широкій і ефективній кореневій системі, здатній ефективно поглинати поживні речовини. Крім того, завдяки цьому продукту підвищується доступність катіонів у ґрунті, що сприяє довговічності життєво важливих елементів і зменшує можливість вимивання під час надмірних дощів або

зрошення. Використання гумату калію впливає на стійкість культур до хвороб і швидші темпи росту завдяки їхній підвищеній здатності отримувати доступ до основних поживних речовин життєвого циклу, таких як азот, фосфор і калій;

- оптимізація кореневого розвитку: відмічено, що гумат калію має вирішальне значення для оптимізації розвитку коренів, покращуючи структуру ґрунту та заохочуючи корисну мікробну діяльність. Наприклад, органічна речовина значною мірою сприяє пористості ґрунту, сприяючи адекватній циркуляції повітря та утриманню води, які необхідні для міцного розвитку коренів. Крім того, використання гумату калію сприяє колонізації мікоризних грибів; цей вид створює симбіотичні стосунки з корінням рослин, ще більше покращуючи поглинання поживних речовин і води. Загалом, це забезпечує здорове коріння, водночас покращуючи загальну енергійність рослин, роблячи їх адаптованими до різних умов навколишнього середовища;
- підвищення врожайності та якості: використання гумату калію значно підвищує врожайність і якість врожаю. Завдяки підвищенню родючості ґрунту та стану здоров'я, культури дають вищу врожайність і мають покращену якість живлення. Наявність важливих поживних речовин також сприяє цій органічній добавці, що призводить до більш міцних рослин, які можуть протистояти суворим погодним умовам, таким як посуха або атаки шкідників, ніж рослини без неї.

Аналізуючи різні ефективні способи застосування гумату калію в аграрництві, можна дійти до висновку, що краще застосовувати його під час посадки як меліорант ґрунту, змішуючи його безпосередньо з верхнім шаром ґрунту, щоб збільшити доступність поживних речовин і покращити структуру ґрунту. Його також застосовують для позакореневої обробки, щоб

рослини могли швидше засвоювати поживні речовини. Для цього такі препарати слід змішувати з водою і обприскувати рано вранці або пізно ввечері, щоб запобігти випаровуванню. Крім того, гумат калію має сенс додавати до складу компостної суміші, тим самим підвищивши загальний рівень поживних речовин.

1.3.3 Інокулянти на основі гуматів

Для підвищення ефективності біостимуляторів на основі гуматів, виробники часто комбінують їх з ґрунтовими бактеріями та грибами – аскоміцетами. До найпопулярніших відносять штами *Bacillus* та *Trichoderma*.

Хоча відомо, що рослини встановлюють симбіотичні зв'язки з бактеріями, наше розуміння цих процесів в умовах абіотичного стресу є рудиментарним.

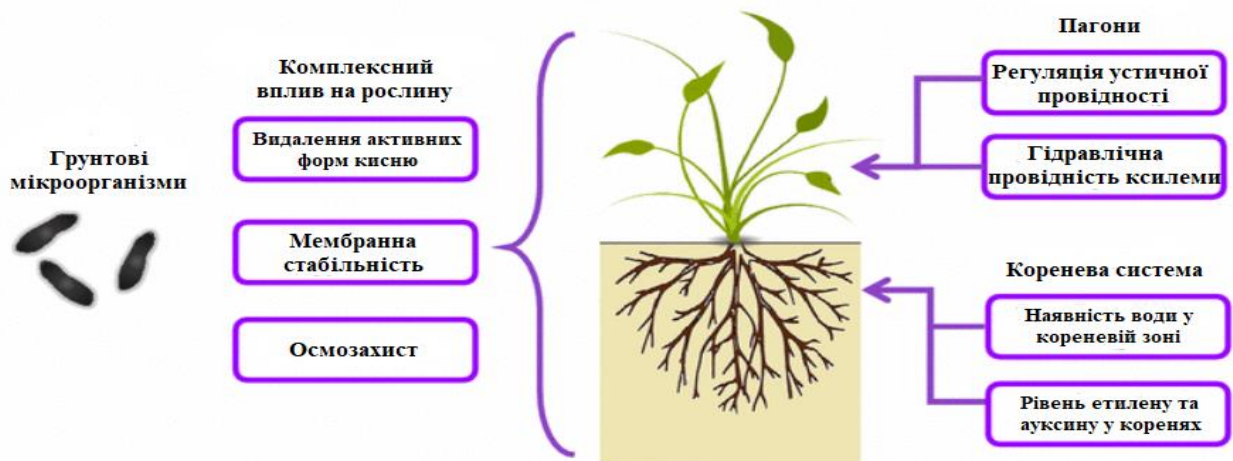


Рис.1.4. Ключові механізми дії біостимуляторів на основі ґрунтових мікроорганізмів

Проте, деякі властивості мікроорганізмів, які підвищують стійкість до абіотичного стресу, були ідентифіковані (Рис. 1.4). Бактерії, здатні діяти як біостимулятори, були виділені з ряду екосистем із солоними, лужними,

кислими та посушливими ґрунтами. Ці бактерії належать до кількох родів, таких як *Rhizobium*, *Bradyrhizobium*, *Azotobacter*, *Azospirillum*, *Pseudomonas* і *Bacillus*. Такі мікроорганізми отримали можливості до адаптації та процвітання у несприятливих умовах. Серед цих адаптацій поширеними є зміна складу клітинної стінки та здатність накопичувати високі концентрації розчинних речовин [39].

Це покращує утримання води та підвищує стійкість до осмотичного та іонного стресу. Склад клітинної стінки змінюється через збагачення екзополісахаридами (EPS) і ліпополісахаридними протеїнами та полісахаридними ліпідами, які утворюють захисну біоплівку на поверхні кореня. Ґрунти, інокульовані ризобактеріями, що стимулюють ріст рослин (PGPR), можуть покращити реакцію рослин на абіотичний стрес. Кілька останніх оглядів детально висвітлюють захисну дію *Rhizobium* проти абіотичного стресу в рослин. Більшість задокументованих доказів впливу таких мікроорганізмів на ріст рослин, пов'язана з підвищенням рівня ауксинів, які, як було доведено, зменшують сольовий стрес і виробництво екзополісахаридів, що може допомогти підтримувати плівку гідратації навколо коренів і/або допомогти відновити сприятливі градієнти водного потенціалу за умов обмеження води. Було доведено, що ці функції є корисними в умовах сольового стресу, екстремальних температур, рН, солоності та посухи. Було доведено, що інокуляція кукурудзи штамами *Azotobacter* має загальний позитивний ефект при сольовому стресі, сприяючи поглинанню катіонів калію і виключенню катіонів натрію, а також збільшуючи доступність фосфору та азоту. У пшениці інокуляція солестійких штамів *Azobacter* збільшила біомасу, вміст азоту та врожайність зерна в умовах сольового стресу.

Стійкість до сольового стресу може трохи різнитись для цих мікроорганізмів, і їх толерантність може надавати переваги рослині в умовах стресу. Коли дві бобові рослини, горох *Pisum sativum* і боби *Vicia faba*, були інокульовані двома різними штамами *Rhizobium leguminosarum*, солестійкими

(GRA19) та солечутливими (GRL19), рослини, інокульовані солестійким штамом, показали кращі результати в умовах помірного сольового стресу [44]. Крім того, автори виявили, що рослини гороху мали більші вузлики та високі рівні фіксації азоту в умовах сольового стресу при інокуляції GRA19, стійким до солі штамом *R. leguminosarum*. Подібні результати спостерігалися для несимбіотичних вільноживучих ґрунтових бактерій, які здатні фіксувати азот. Штам *Azospirillum brasilense* тісно пов'язаний з ризосферою рослин і може колонізувати поверхню коренів. Коли нут *Cicer arietinum* L. і квасоля фаба були щеплені штамом *A. brasilense*, було відмічене посилене утворення бульбочок місцевими ризобіями та збільшення толерантності до сольового стресу. Ще один вільноживучий вид, що фіксує азот, *Azotobacter chroococcum* A2, продемонстрував солостійкість. Було виявлено, що інокуляція *A. chroococcum* підвищує врожайність гороху, картоплі, рису, пшениці та бавовнику на засолених посушливих ґрунтах. Збільшення довжини кореня та росту пагонів також спостерігалось при інокуляції культури зі значним позитивним ефектом урожайності для пшениці (від 2,8 до 3,5 т·га⁻¹ при вирощуванні разом з *A. chroococcum*).

При дослідженні взаємодії з ячменем [40], штам *Hartmannibacter diazotrophicus* E19 (T) продемонстрував здатність колонізувати коріння у солоних умовах. Інокуляція коренів у засолений ґрунт значно збільшила масу коренів і пагонів на 308% і 189% відповідно. Інокульовані корені також мали підвищений відносний вміст води в три з половиною рази порівняно з контрольними рослинами. Високі концентрації солі також можуть пригнічувати ризобіальні бактерії. У той час як певні штами *R. leguminosarum*, такі як *viciae* SAAN1, є дуже стійкими до солі, вони часто демонструють нижчу швидкість утворення бульбочок у засолених ґрунтах. Однак ці штами часто менш конкурентоспроможні з природними популяціями ризобій.

Захист бактеріальних біостимуляторів від стресу для богарних польових культур може мати особливе значення в умовах підвищення

температури, передбаченого більшістю моделей прогнозування зміни клімату. Пшениця, інокульована терmostійким штамом *Pseudomonas putida* AKMP7, значно підвищила терmostійкість рослини [39]. Інокульовані рослини мали збільшені біомасу, довжину пагонів і коренів, а також розмір насіння. Генерація активних форм кисню під час стресового навантаження також була зменшена, при цьому спостерігалися нижчі рівні експресії генів відповіді АФК, таких як супероксиддисмутаза, аскорбатпероксидаза та каталаза. Подібні результати спостерігалися при експериментах із сорго та іншими штамми АКМР *Pseudomonas putida*. Психрофільні (пристосовані до холоду) мікроорганізми мають здатність виживати в екстремальних умовах, і їх взаємодія з рослинами забезпечує потенційні механізми для покращення їх стійкості. Хоча багато штамів ґрунтових бактерій із властивостями стимулювання росту були застосовані за нормальних умов, лише деякі з них були протестовані разом із рослинами, які зазнали холодового стресу.

Пшениця, інокульована холодостійкими бактеріями *Pantoea dispersa*, що стимулюють ріст рослин, продемонструвала покращений ріст і поглинання поживних речовин, ймовірно, завдяки розчиненню фосфору та виробленню ауксинів. Інокуляція ґрунту холодостійкими бактеріями може відігравати певну роль у стійкості до переохолодження рослин. Холодостійка ґрунтова бактерія, *Burkholderia phytofirmans*, є ризобактерією, що стимулює ріст рослин (PGPR), яка здатна колонізувати кілька видів рослин [42]. Було доведено, що *B. phytofirmans* відіграє важливу роль у підвищенні стійкості до охолодження у *Vitis vinifera* L. (виноград) шляхом збільшення метаболітів, що поглинають АФК, і генів, індукованих стресом. Інокульовані рослини також швидше відновлювалися від охолоджуючого стресу, повертаючись до нормального метаболічного рівня швидше, ніж контрольні зразки. Інокуляція штамом *B. phytofirmans* також змінює метаболізм і накопичення вуглеводів, одночасно надаючи захисну дію на чистий фотосинтез під час холодної акліматизації та стресу.

Рослини томатів (*Solanum lycopersicum* cv Mill) були інокульовані холодостійкими штамами *Pseudomonas vancouverensis* і *frederiksbergensis*, а також *Flavobacterium glaciei*, які були ізолювані з сільськогосподарських полів протягом зими [43]. Оброблена розсада томатів була піддана тижневому стресу охолодження при 15°C, і інокуляція трьох із цих штамів показала значне зниження витоку електроліту та активності АФК. Поліпшення стресостійкості та стимулювання росту ефектів обробки мікроорганізмами спостерігалися також у інших видів. Інокуляція насіння салату (*Lactuca sativa* L., cv Mantecosa) штамом *A. brasilense* підвищила схожість у присутності солі та продемонструвала підвищення стійкості до стресу через більшу загальну свіжу та суху масу рослин під час збирання [45]. Додаткові експерименти з вивчення цих ефектів показали збільшення біомаси, хлорофілу, вмісту аскорбінової кислоти, вмісту антиоксидантів і терміну зберігання після збору врожаю після сольового стресу. Солодкий перець (*Capsicum annuum* L.), інокульований штамами *A. brasilense* і *Pantoea dispersa*, не зазнав впливу помірних рівнів засолення, тоді як неінокульовані контрольні рослини продемонстрували нижчу суху масу при таких умовах.

Пригнічення росту коренів в умовах сольового стресу добре досліджено, однією з основних причин цього пригнічення є виробництво етилену в коренях. І рослини, і PGPR мають АСС-дезамінази, які мають здатність знижувати концентрацію етилену в коренях і кореневій зоні. АСС-дезамінази, отримані з PGPR, можуть зменшити інгібування, викликане етиленом, шляхом зменшення вмісту етилену в кореневій зоні та сприяти підтримці відносно більшого співвідношення коренів і пагонів, що корисно також при нестачі води.

Розуміння конкретних механізмів, на які слід звернути увагу при підборі стимуляторів росту рослин для подолання певного стресу, сьогодні може ґрунтуватися на обґрунтованих/розумних гіпотезах і бути більш ефективним, ніж підхід «спробуй і подивись». Було запропоновано комплексний і систематичний підхід для виявлення та характеристики нових

біостимуляторів і розуміння механізму дії як відомих, так і нових, використовуючи комбінований підхід із використанням біології, хімії та «оміки». Було запропоновано мета-аналіз ефектів біостимуляторів і проведено широке дослідження гумінових речовин на ріст рослин на мета-рівні. Аналіз виявив, що гумусові речовини збільшували суху вагу пагонів і коренів щонайменше на 20% . Однак слід зазначити, що різноманітні умови, склади та перевірені види не дають надійного аналізу на мета-рівні, коли присутня надмірна кількість змінних. Ідентифікація синергічних/додаткових властивостей біостимуляторів може мати ключове значення для розробки конкретних композицій, спрямованих на посилення реакції рослин на абіотичний стрес. Наприклад, біостимулятори для покращення стійкості рослин у середовищах, що обмежують воду, повинні стимулювати ріст коренів проти пагонів, що дозволить рослинам досліджувати глибший шар ґрунту під час сезону посухи та стимулювати синтез сумісних розчинених речовин для відновлення сприятливих градієнтів водного потенціалу та поглинання води при зменшенні води у ґрунті [92]. Подібні позитивні ефекти можуть дати ті мікробні біостимулятори, які створюють поверхні поглинання навколо кореневих систем і секвеструють ґрунтову воду на користь рослин.

Висновки до розділу 1

Проведений огляд літературних джерел свідчить, що пестициди, внесені у сільськогосподарські ґрунти, проходять складні шляхи міграції і трансформації, здатні проникати у глибші горизонти та навіть до підземних вод. Поверхневі стоки, атмосферні опади та інфільтрація забезпечують перенесення пестицидів у глибину ґрунту, де ці сполуки піддаються фізико-хімічному та біологічному розпаду (гідроліз, фотодеградація, мікробна деградація тощо). Важливо, що зовнішні чинники - наприклад рН ґрунту, склад і активність мікробної спільноти та ферментів – суттєво модифікують шляхи транспортування і трансформації пестицидів у системі «ґрунт–вода–

рослина». Ці фактори визначають, скільки діючої речовини залишиться у кореневій зоні або буде проникати у глибші шари ґрунту.

У ґрунтах утримання пестицидів зумовлене їхньою сорбцією на ґрунтових частках. Лабораторні дослідження показують, що ґрунти з високим вмістом глини та органічного вуглецю мають підвищену здатність утримувати пестициди, тоді як на легких піщаних ґрунтах із низьким вмістом органічної речовини сорбція слабша, і пестициди легше вимиваються у глибші горизонти. Таким чином, сильно сорбовані сполуки залишаються здебільшого у верхніх горизонтах ґрунту й повільніше розкладаються, а слабо сорбовані швидко мігрують разом із водними потоками. Сумарно, аналізи показують важливу роль ґрунтових характеристик (структура, гранулометрія, вміст гумусу) у регуляції утримання пестицидів.

Серед основних чинників, що впливають на збереження пестицидів у ґрунті, виділяють їх фізико-хімічні властивості (розчинність у воді, леткість, іонний стан) та умови довкілля. Зокрема, вологість і температура ґрунту є критичними чинниками, що значно впливають на швидкість мікробної та хімічної деградації пестицидів. Як встановлено, помірне підвищення температури зазвичай прискорює розклад завдяки активізації ґрунтових ферментів. Водночас надзвичайно високі або низькі температури можуть гальмувати деякі біохімічні процеси. Важливим є також рН ґрунту: амфотерні гербіциди за різних значень рН можуть перебувати у різних іонізованих формах, що змінює їхню адсорбцію на ґрунтових частках. Окрім того, структура ґрунту (аерація, пористість) та інтенсивність освітлення (що призводить до фотодеструкції поверхнево нанесених пестицидів) додатково модулюють їх стійкість у ґрунті. Взаємодія цих факторів задає кінетику переносу та розпаду пестицидних залишків у агроценозах.

Сучасні підходи до зниження фітотоксичності гербіцидів ґрунтують на комплексному застосуванні агротехнічних, хімічних, біологічних, селекційних та нанотехнологічних заходів. Агротехнічні методи включають оптимізацію строків і норм внесення гербіцидів, чергування культур

(сівозміну), використання сидератів та міжрядного обробітку – усе це зменшує пряму дію пестицидів на культуру та знижує їх накопичення у кореневій зоні. З хімічних заходів найважливіше застосування так званих гербіцидних «антидотів» – допоміжних сполук, які додають до препаратів і які селективно захищають культурні рослини від гербіцидного стресу, не знижуючи ефективності знищення бур'янів. Біологічні методи передбачають використання мікробних препаратів і ферментів для прискореного розпаду залишків гербіцидів у ґрунті, а селекційні напрямки орієнтовані на виведення стійких до гербіцидів сортів культур. У деяких країнах активно впроваджують нанотехнології: полімерні наноконтейнери та інші нові формуляції гербіцидів забезпечують контрольоване вивільнення діючої речовини, що дозволяє значно подовжити ефект дії, знизити необхідну дозу та мінімізувати втрати препарату у довкіллі. Завдяки цьому підвищується селективність дії гербіцидів і зменшується їх фітотоксична небезпека для культур і екосистем.

Узагальнений порівняльний аналіз стратегій захисту рослин вказує на суттєві переваги та недоліки кожного підходу. Хімічні методи забезпечують надійний і швидкий захист культур, але їх широке застосування часто супроводжується негативними екологічними наслідками, натомість біологічні та агротехнічні заходи є більш екологічно прийнятними, хоча їх ефективність може бути меншою та залежати від кліматичних умов і трудових затрат. Інтегровані системи захисту (IPM), що комбінують різні методи, дозволяють балансувати ефективність і безпеку.

Отже, оптимальна стратегія захисту кожної культури повинна базуватися на синергетичному поєднанні методів із урахуванням конкретних ґрунтово-кліматичних умов та економічної доцільності.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Загальний опис та організація наукового дослідження

Цей розділ містить детальний опис фізико-хімічних, біологічних та агрономічних компонентів, що використовувалися для планування та проведення лабораторних і польових експериментів, спрямованих на вивчення ролі препаратів на основі гумінових речовин (ГР) у зниженні фітотоксичності гербіцидів.

У експерименті було застосовано всі типи біостимуляторів росту рослин, які були описані в розділі 1. Першими з яких були органічні добрива, виготовлені у процесі переробки органічної сировини (висівки, дробина, зерновідходи, солодові паростки, солома, лушпиння зернових та олійних культур тощо), тому вони можуть бути віднесені до еколого чистих. У складі добрив переважають фізіологічно активні низькомолекулярні фульвокислоти - від 150 до 200 г/л, а також гумінових кислот - до 10 г/л, у сухому залишку міститься більше 900 г/кг органічної речовини. Ефективність препарату було підвищено шляхом інтродукції в нього високоактивного рістстимулюючого штаму 531 роду *Bacillus* в якості біодобрива, який за активною рістстимулюючою властивістю та високою резистентністю до важких металів Cd, Pb, Ni, Zn позитивно впливає на покращення екологічного стану ґрунту, продуктивність і якість сільськогосподарської продукції в районах з інтенсивним сільськогосподарським використанням земель.

Враховуючи, що у складі цього стимулятора росту рослин переважають фульвокислоти можна стверджувати про їхню значну біологічну активність і позитивну дію на ріст і розвиток сільськогосподарських культур. У ході експерименту препарат застосовувався як передпосівна обробка ґрунту, а також як кореневе підживлення рослини під час вегетації.

Також, у експерименті застосовувався згаданий вище гумат калію. Такий препарат являє собою комплексне концентроване орґано-мінеральне гумінове добриво із збільшеним вмістом азоту та збагачене макро - і мікроелементами. Він прискорює проникнення в рослину гумінових кислот за допомогою азоту. Такі добрива використовуються для обробки насіння (протруювання), для підживлення рослин по листку та по коріннях, швидкої стимуляції росту та розвитку кореневої системи.

Препарат на основі гумусових речовин з підвищеним вмістом ґрунтових мікроорґанізмів (інокулянт), представлений виробником як деструктор стерні, було обрано в ролі заключного біостимулятора який застосовувався в ході експерименту.

Таким чином, структура експериментальної частини була реорґанізована у чотири послідовні етапи, кожен з яких мав власні методичні особливості та цільові об'єкти:

1. Пілотне (пошукове) дослідження: Скринінг концентрацій фульвокислот (препарат «БіоФульво») на фоні розширеного спектру гербіцидів різних хімічних класів («Дабл Трай», «Гезаґард», «Оберіґ», «Ураґан Форте») для встановлення універсальності антистресової дії.
2. Основне лабораторне дослідження: Глибокий порівняльний аналіз трьох типів біостимуляторів («Гумат калію», «Деструктор стерні», «БіоФульво») у системі захисту від гліфосат-вмісних гербіцидів («Федерал» та «Ураґан Форте») з використанням технології дворазового внесення.
3. Польовий етап: Аґрономічна оцінка ефективності розроблених композицій у реальних ґрунтово-кліматичних умовах на чорноземі південному.
4. Інструментально-аналітичний етап: Вивчення молекулярних взаємодій методом ATR-FTIR та міґраційних процесів методом XRF із залученням нового гербіциду «Отаман» як порівняльного стандарту

ізопропіламінної солі гліфосату.

2.2 Характеристика об'єктів дослідження та вихідних матеріалів

2.2.1 Фізико-хімічна характеристика ґрунтового субстрату

Для забезпечення репрезентативності результатів, зразки ґрунту для лабораторних та польових досліджень відбиралися з орного горизонту (0 - 20 см) ділянки, типової для степу України, і були ідентифіковані як Чорнозем південний, важкосуглинистий.

Для забезпечення максимальної екологічної достовірності експерименту, зразки ґрунту використовувалися у стані природної вологості, без проведення попереднього термічного висушування, механічного розмелювання чи просіювання. ґрунт обережно переносили у вегетаційні контейнери, зберігаючи його нативну агрегатну структуру та непорушений склад мікробіоценозу. Такий підхід дозволив уникнути штучної зміни фізичних властивостей субстрату та забезпечити умови, ідентичні польовим, що є критичним фактором для коректної оцінки біодеструкції гербіцидів у ризосфері.

Дослідження ґрунту включали визначення ключових параметрів, що впливають на долю гербіцидів:

- **Гранулометричний склад:** Чорноземи південні характеризуються високим вмістом фізичної глини. Високий вміст глинистих мінералів (таких як монтморилоніт) сприяє високій сорбційній здатності ґрунту, що є важливим фактором утримання пестицидів, зокрема гліфосату.
- **Кислотність (pH):** Визначалася індикаторним методом у водній витяжці (співвідношення 1:5). Використовувався універсальний індикаторний папір, рівень pH встановлювали шляхом колориметричного порівняння забарвлення індикатора зі стандартною

еталонною шкалою.

Оскільки чорнозем південний природно має високу сорбційну здатність через значний вміст глини та ендогенного гумусу, вивчення впливу екзогенних ГР (особливо фульвокислот) є критично важливим. Фульвокислоти можуть діяти як хелатуючі агенти або поверхнево-активні речовини (ПАР), потенційно конкуруючи з ґрунтовим органічним вуглецем за центри сорбції або збільшуючи рухливість гліфосату в ґрунтовому розчині. Це робить необхідним включення методик порівняльного аналізу сорбції гліфосату на чистому ґрунті та на ґрунті, попередньо обробленому ГР, для кількісної оцінки змін у коефіцієнтах розподілу.

2.2.2 Характеристика тест-культури та посівного матеріалу

В якості фітоіндикатора, обраного через його відносну чутливість до гербіцидів, використовувалася **Суданська трава** (*Sorghum bicolor subsp. drummondii*). Ця культура є ефективним модельним організмом для оцінки стресових реакцій на ранніх етапах онтогенезу.

В якості посівного матеріалу використовувалося стандартизоване, непротруєне насіння з лабораторною схожістю не менше 90%. Для забезпечення статистичної достовірності у вегетаційних смностях підтримувалася рівномірна щільність посіву – по 15 - 20 шт. насіння на контейнер.

2.2.3 Гербіцидні препарати та їх фізико-хімічні властивості

У дослідженні застосовувалися два комерційні гербіциди суцільної дії на основі солей гліфосату, а також гербіциди селективної дії, які представляють різні хімічні формуляції та комплексність дії.

1. «Ураган Форте»: Водорозчинний концентрат (ВРК), діюча речовина -

калійна сіль гліфосату (500 г/л). Препарат виготовлено з використанням технології, що включає унікальну комбінацію ПАР. Ці ПАР забезпечують швидке та повне поглинання активної речовини, її ефективне змочування та перенесення по флоемі до точок росту, що призводить до повного знищення бур'янів.

2. «Федерал»: Комбінований розчинний концентрат, що містить дві діючі речовини: ізопропіламінна сіль гліфосату (480 г/л) та Дикамбу (60 г/л). Наявність Дикамби (синтетичного ауксину) значно підвищує ефективність проти широколистих бур'янів.
3. «Гезагард» (Діюча речовина: Прометрин, 500 г/л): Хімічний клас - Триазини (симетричні триазини).Прометрин діє як потужний інгібітор фотосинтезу. Молекули гербіциду зв'язуються з білком D1 у фотосистемі II, блокуючи транспорт електронів від води до пластохінону. Це призводить до зупинки асиміляції CO₂ та утворення активних форм кисню, які руйнують хлоропласти. Тестування на фоні «Гезагарду» дозволило перевірити гіпотезу про здатність «БіоФульво» підтримувати енергетичний метаболізм рослин та захищати фотосинтетичний апарат від оксидативного стресу.
4. «Оберіг» (Діюча речовина: Хізалофоп-П-етил, 90 г/л): Хімічний клас - Похідні арилоксифеноксипропіонових кислот (грамініциди). Препарат є високоселективним інгібітором ферменту ацетил-КоА-карбоксилази (ACCase), який є ключовим у синтезі жирних кислот у злакових рослин. Блокування цього ферменту веде до руйнування меристем у вузлах кущення. Оскільки фітоіндикатором виступала злакова культура (суданська трава), цей гербіцид моделював специфічний летальний стрес, спрямований на ліпідний обмін.
5. «Дабл Трай» (Діюча речовина: S-метолахлор, 960 г/л): Хімічний клас - Хлорацетаміди. Цей препарат є класичним ґрунтовим гербіцидом, який діє на ранніх етапах онтогенезу. S-метолахлор є інгібітором клітинного поділу (мітозу) та блокує біосинтез довголанцюгових жирних кислот,

необхідних для формування клітинних мембран. Включення цього препарату в дослід дозволило оцінити здатність фульвокислот захищати меристематичні тканини проростків у найвразливіший період проростання.

6. «Отаман» (Ізопропіламінна сіль гліфосату 480 г/л.) Використання ізопропіламінної солі як альтернативи калійної солі дозволило оцінити вплив хімічної природи катіона на рухливість гліфосату в ґрунтовій колонці. Ізопропіламінна група має інші розміри та заряд, що може впливати на сорбцію молекули на глинистих мінералах чорнозему.

Робочі розчини гербіцидів готувалися безпосередньо перед застосуванням у концентраціях, еквівалентних рекомендованим польовим нормам (л/га), перерахованих на площу/об'єм ґрунту в контейнері чи ряду.

2.2.4 Гумінові біостимулятори, їх хімічний та мікробний склад

У дослідженні використовувалися три комерційні препарати, які представляють різні стратегії дії гумінових речовин (ГР) - фульвокислоти, гумати та мікробні інокулянти.

Слід розглянути основні властивості зазначених біодобрих:

1. БіоФульво : Цей препарат містить значну кількість фульвокислот (ФК), які мають малу молекулярну масу, високу біологічну активність і властивості ПАР. ФК підсилюють проникність клітинних мембран, стимулюють процеси дихання та синтезу, сприяючи швидкому стартовому росту.
2. Гумат калію : Забезпечує комплексний вплив. Наявність калію та мікроелементів сприяє зміцненню кореневої системи та підвищенню загальної стійкості рослин до стресу, що було підтверджено його вищою ефективністю порівняно з іншими препаратами за даних лабораторних умов.

3. Деструктор стерні : Препарат, призначений для біоремедіації, містить живі клітини бактерій *Bacillus spp.* та спори грибів *Trichoderma spp.*. Механізм дії спрямований на прискорення розкладання органічної речовини та пригнічення фітопатогенів.

Таблиця 2.1

Характеристика гумінових біостимуляторів, використаних у дослідженні

Торгова назва	Тип ГР	Ключові компоненти	Загальні ГР (г/л)	Цільовий механізм дії
БіоФульво	Фульвовий	Фульвокислоти (150-200), <i>B. amyloliquefaciens</i>	160 - 210	Швидкий ріст, проникність клітин, стимуляція метаболізму
Гумат калію	Гуматний	Гумінові кислоти (70), N, K, мікро - елементи (P, Fe, Zn, Mn)	104	Підвищення стійкості до стресу, зміцнення коренів (за рахунок Калію)
Деструктор стерні (StimOrganic)	Мікробний/ Гуматний	<i>Bacillus subtilis</i> , <i>B. licheniformis</i> , <i>Trichoderma viride</i> , <i>T. lignorum</i> , ГР	≥ 100	Біоремедіація, прискорення біодеградації рослинних залишків та ксенобіотиків

Контроль якості мікробного інокулянта. У лабораторних дослідженнях було зафіксовано, що Деструктор стерні при високій

концентрації (1/10) помітно знижував розвиток рослини на 25 - 50%, спричиняючи блокування хлорофілу. Це свідчить про чутливість мікроорганізмів (*Trichoderma*) до неоптимальних умов або про фітотоксичний ефект метаболітів, накопичених у високій концентрації. З огляду на це, при роботі з інокулянтами, розчини готувалися безпосередньо перед використанням, а польове застосування (якщо не передбачено інше) проводилося у вечірній час або в похмуру погоду, що є необхідним для мінімізації негативного впливу прямих сонячних променів на життєздатність мікробів.

2.3 Етап I: Пілотне дослідження (скринінг концентрацій та спектру гербіцидної дії)

Першою ланкою в ланцюзі експериментальних досліджень стало пілотне випробування. Його необхідність була продиктована потребою верифікувати робочі концентрації препарату на основі фульвокислот та визначити, наскільки їхня протекторна дія є специфічною щодо хімічної природи токсиканта. В умовах сучасного інтенсивного землеробства на одне й те саме поле впродовж ротації сівозміни можуть вноситися гербіциди з діаметрально протилежними механізмами дії - від інгібіторів фотосинтезу до блокаторів синтезу ліпідів. Тому критично важливим було з'ясувати, чи здатен препарат «БіоФульво» виступати універсальним адаптогеном.

2.3.1 Характеристика об'єктів пілотного дослідження

У якості модельного препарату для першого етапу було обрано рідкі добрива «БіоФульво». Цей вибір обґрунтовується унікальними фізико-хімічними властивостями фульвокислот, які, маючи меншу молекулярну масу порівняно з гуміновими кислотами, здатні швидше проникати крізь клітинні мембрани та активніше вступати в реакції комплексоутворення у

широкому діапазоні рН ґрунтового розчину.

У пілотному досліді вивчалися дві контрастні концентрації робочого розчину «БіоФульво» :

1. 5% розчин : Ця концентрація розглядалася як базова, економічно доцільна норма, що відповідає стратегії профілактичної стимуляції. Очікувалося, що така доза забезпечить м'яку регуляцію метаболізму без ризику осмотичного стресу для молодих проростків.
2. 10% розчин : Підвищена концентрація, яка моделювала умови інтенсивної «шокової» терапії. Використання такої насиченої суміші мало на меті перевірити гіпотезу про дозозалежний ефект фульвокислот: чи призведе подвоєння концентрації до посилення детоксикації, чи, навпаки, викличе ефект інгібування (пригнічення) росту через надмірну біологічну активність або засолення ризосфери.

2.3.2 Вибір гербіцидних препаратів

Для створення моделі полівалентного хімічного стресу у пілотному дослідженні було використано чотири гербіциди, які репрезентують різні хімічні класи та мішені дії у рослинній клітині. Це дозволило оцінити широту спектру дії біостимулятора : Оберіг, Ураган Форте, Гезагард, Дабл Трай (детально у *підпункті 2.2.3*).

2.3.3 Методологія проведення та вибір тест-культури

Експеримент проводився у контрольованих лабораторних умовах. Ґрунт (чорнозем південний) попередньо обробляли розчинами «БіоФульво» (5% та 10%) з інкубацією протягом 14 діб для забезпечення взаємодії фульвокислот із ґрунтовим поглинальним комплексом (ГПК).

Для забезпечення високої точності біотестування було проведено

порівняння чутливості трьох злакових культур: Суданської трави (*Sorghum bicolor*), Вівса посівного (*Avena sativa*) та Тимофіївки лучної (*Phleum pratense*). За результатами попередніх спостережень, Суданська трава була затверджена як основний тест-об'єкт для даного та всіх наступних етапів.

Суданська трава, будучи рослиною з C4 - типом фотосинтезу, характеризується інтенсивним метаболізмом і швидким ростом на початкових етапах. Це забезпечує їй високу реактивність - вона швидше і гостріше реагує на присутність токсикантів (поява хлорозів, зупинка росту), але так само швидко відгукується на стимулюючу дію фульвокислот. Це створювало необхідний для дослідження високий контраст між варіантами досліду, дозволяючи статистично достовірно фіксувати навіть незначні зміни у фізіологічному стані, що було б неможливо на більш інертних культурах (вівсі чи тимофіївці), які демонстрували вищу природну толерантність до частини гербіцидів.

2.4 Етап II: Основне лабораторне дослідження та комплексна оцінка біостимуляторів

Після визначення ефективності фульвокислот на першому етапі, дослідження було масштабовано для порівняльного аналізу трьох різних класів гумінових препаратів у боротьбі з найбільш поширеними гербіцидами на основі гліфосату. Метою цього етапу було створення оптимізованої технології захисту рослин за схемою «передпосівна + післясходова обробка».

2.4.1 Підбір препаратів для основного дослідження

У основному досліді як модельні агенти використовували три спеціалізовані препарати, що репрезентують фундаментально відмінні стратегії біологізації землеробства та взаємодії з ґрунтовим поглинальним комплексом. До схеми експерименту було включено: «БіоФульво» (стратегія

активної мобілізації та транспорту елементів на основі низькомолекулярних фульвокислот), «Гумат калію» (стратегія стабілізації, структурування ґрунту та буферного закріплення речовин) та «Деструктор стерні» (стратегія біостимуляції мікробіоти та хелатування за рахунок амінокислотного комплексу) (детальна характеристика наведена у *підрозділі 2.2.4*).

Ключовим об'єктом дослідження токсичного навантаження було обрано гербіциди гліфосатної групи («Ураган Форте», «Федерал»). Такий вибір зумовлений не лише їхнім домінуванням у світовому землеробстві, але й специфікою фізіологічного впливу. Оскільки гліфосат належить до класу гербіцидів суцільної (неселективної) дії, він не проявляє «м'якої» толерантності до окремих культур, а блокує ферментативні процеси на фундаментальному рівні незалежно від виду рослини.

Відсутність селективності виключає фактор природної сортової стійкості культури, що дозволяє створити умови абсолютного контрольованого стресу. Саме на такому жорсткому фоні стає можливим максимально об'єктивно виокремити та оцінити виключно протекторну (захисну) дію досліджуваних добрив, не сплутуючи її з біологічними особливостями самої рослини.

2.4.2 Дизайн та методологія лабораторного експерименту

Експеримент проводився за факторіальною схемою у трьох біологічних повторностях. Ключовою методологічною інновацією стало застосування гумінових препаратів у два етапи, що дозволило охопити як ґрунтову, так і рослинну ланку захисту:

1. Етап 1 Передпосівна обробка ґрунту. Робочі розчини біостимуляторів вносили у ґрунт за 14 днів до посіву.
 - *Концентрації*: БіоФульво та Деструктор (1/500, 1/100, 1/10); Гумат калію (1/500, 1/300).

- *Мета:* Насичення ГПК гуміновими речовинами для підвищення буферності ґрунту та активація інтродукованої мікробіоти (особливо для Деструктора) до моменту появи коренів рослини.
2. Етап 2 Позакоренева та коренева обробка. Проводилася на 14 - ту добу вегетації (через 7 діб після нанесення гербіцидного удару).
- *Мета:* Стимуляція репаративних процесів у пошкоджених тканинах, виведення токсинів та підтримка енергетичного балансу рослини в період гострого стресу.

Для мінімізації впливу факторів навколишнього середовища експеримент здійснювався за контрольованих умов, оптимальних для росту фітоіндикатора:

- Температура: у межах 24 - 26 °С.
- Вологість: Контролювалася на рівні 60 - 70% від повної вологості ґрунту. Поливи проводилися кожні 3 доби для компенсації випаровування.
- Освітлення: Забезпечувався стабільний фотоперіод 14 годин світла / 10 годин темряви.

2.4.3 Схема застосування гербіцидів та повторна обробка

Перша обробка гербіцидами проводилася на 7 - й день після посіву, коли рослини перебували у фазі 1 - 2 справжніх листків. Гербіциди («Ураган Форте», «Федерал») вносили методом поверхневого обприскування з контрольованою нормою витрати, що відповідала стандартній польовій нормі.

Повторна обробка ГП проводилася через фіксований інтервал після первинного застосування гербіцидних засобів, а саме на сьому добу (що відповідало 14 - й добі від початку посіву фітоіндикатора), було здійснено повторну обробку ґрунтових зразків. Для цього використовували відповідні

водні розчини гумінових препаратів у тій же концентрації, що й при першому внесенні.

Таблиця 2.2

**Схема комбінованих обробок фітоіндикатора у лабораторному
вегетаційному дослідженні**

Група	Передпосівна обробка ГП (Концентрація)	Обробка гербіцидом (День 7)	Повторна обробка ГП (День 14)
Контроль (Вода)	Вода	Вода	Вода
Стимуляція росту	БіоФульво, Деструктор стерні, Гумат калію (Різні концентрації)	Вода	Вода
Захист від калійної солі гліфосату	Відповідний ГП (див. вище)	Ураган Форте (Гліфосат)	Відповідний ГП (див. вище)
Захист від ізопропіламінної солі гліфосату і Дикамби	Відповідний ГП (див. вище)	Федерал (Гліфосат + Дикамба)	Відповідний ГП (див. вище)

Таке повторне внесення гумінових препаратів було методологічно обґрунтованим і мало комплексну мету, спрямовану на багатоаспектну корекцію фітотоксичного впливу гербіцидів та оптимізацію ґрунтових процесів:

1. Стимулювання відновних процесів: Повторна аплікація ГП була покликана посилити процеси репарації та відновлення порушеного гербіцидами метаболізму рослин-фітоіндикаторів. Це включало стимулювання синтезу антистресових білків та активізацію ключових

ферментативних систем, що забезпечують нормальний ріст і розвиток.

2. Активація захисних функцій: Додаткове внесення гумінових сполук мало на меті мобілізацію внутрішніх захисних механізмів рослин, підвищуючи їхню загальну стійкість до залишкової дії пестицидів.

3. Посилення біодеградації та детоксикації: Ключовою метою повторної обробки було забезпечення пролонгованого стимулюючого ефекту на мікробну спільноту ґрунту. Це необхідно для суттєвого прискорення біодеградації та мінералізації залишків гербіцидів. Гумінові речовини виступали як джерело енергії та фактор активації для мікробних компонентів, що безпосередньо призводило до інтенсифікації детоксикаційних процесів у ґрунтовому середовищі.

Таким чином, дворазова обробка гарантувала підтримання високої біологічної активності ґрунту протягом усього критичного періоду вегетації.

2.4.4 Біометричні вимірювання та оцінка фітотоксичності

Біометричний моніторинг проводився на ключових етапах розвитку: 8-й день (оцінка стартового росту), 14 - й день (оцінка піку токсичного впливу) та 18-й день (оцінка відновлення та загальної ефективності захисту).

Вимірювання росту та фітотоксичності:

- **Висота пагонів:** Проводилося вимірювання висоти 10 - 15 рослин у кожному повторенні, фіксуючи середнє значення.
- **Візуальна оцінка фітотоксичності:** Пригнічення, хлороз та некроз листя оцінювалися за 5 - бальною шкалою. Особливо фіксувалися аномалії, такі як блокування хлорофілу, що спостерігалось при застосуванні високої концентрації (1/10) Деструктора стерні.
- **Кількісна оцінка деактивованих зразків фітоіндикатору:** На 18-й день проводився підрахунок кількості загинув рослин. Наприклад, було встановлено, що Гумат калію при концентрації 1/300 знизив

смертність від «Ураган Форте» до 33%, порівняно зі 100% у необроблених контрольних групах.

- **Оцінка кореневої системи:** Наприкінці експерименту вилучені та промиті рослини підлягали вимірюванню довжини найдовшого кореня. Це є важливим показником антистресової стійкості, оскільки калій, який є складовою гумату, відомий своєю функцією зміцнення коренів.

2.5 Етап III Методологія проведення польового дослідження

Польові дослідження проводилися для перевірки ефективності гумінових препаратів в умовах, які максимально наближені до реальної сільськогосподарської практики, де кліматичні та ґрунтові фактори не контролюються так жорстко, як у лабораторії. Дослід закладався на відкритій ділянці Чорнозему південного з використанням рандомізованої схеми. Площа кожного посівного ряду (варіанту) становила 0,35 м².

2.5.1 Норми внесення препаратів у польових умовах

У процесі проведення польових досліджень застосовувалися робочі концентрації гумінових препаратів, що були визнані оптимальними за результатами попередніх лабораторних випробувань, а також ті концентрації, які вважаються економічно обґрунтованими та доцільними для використання в умовах реального польового виробництва. Лабораторний етап дозволив виявити діапазони дозувань із найбільш вираженою стимулюючою дією на ростові процеси тест - культур, що стало основою для формування схеми польового експерименту з урахуванням як біологічної ефективності, так і рентабельності майбутнього застосування.

Обробка посівних рядків розчинами гумусових добрив здійснювалася шляхом рівномірного проливання ґрунту або методом обприскування поверхні рядків. Вказані агротехнічні заходи проводилися за два тижні до

безпосереднього посіву фітоіндикатора, що забезпечило необхідний час для взаємодії препаратів із ґрунтовим комплексом та уникнення стресового впливу на насіннєвий матеріал.

Таблиця 2.3

Концентрації ГП та об'єм розчину в польовому дослідженні

Препарат	Концентрація (Розведення 1:V)	Об'єм робочого розчину на ряд (0,35 м ²)	Фаза застосування
БіоФульво	1/100	700 - 800 мл	Передпосівна обробка
Деструктор стерні	1/100	700 - 800 мл	Передпосівна обробка
Гумат калію	1/300	700 - 800 мл	Передпосівна обробка

Посів Суданської трави, яка виступала в ролі основної тестової культури, виконувався відповідно до загальноприйнятої технології вирощування, із неухильним дотриманням рекомендованих норм висіву, глибини загортання насіння та агротехнічних строків, прийнятих для даної культури в зоні проведення досліджень. Рівномірність посіву та стандартизація умов забезпечували коректність подальших порівнянь між різними варіантами досліду.

З метою моделювання стресових умов вирощування та оцінки захисних властивостей гумінових препаратів, на сьомий день після завершення посівних робіт було проведено внесення гербіцидів суцільної дії - «Ураган Форте» та «Федерал». Така послідовність технологічних операцій, чітко визначені тимчасові інтервали та специфіка застосування гербіцидів як

стресового чинника дозволили забезпечити високу чистоту експерименту, об'єктивність подальших спостережень за розвитком культури та достовірність отриманих даних щодо захисної ролі гумінових речовин в умовах хімічного навантаження.

2.5.2 Моніторинг агрокліматичних умов

Польові умови є менш стабільними, ніж лабораторні. Польове дослідження показало, що коренева система фітоіндикатора, вирощеного на відкритій ділянці, була тонкішою та тендітнішою, ніж у лабораторних зразках, що, ймовірно, було спричинено більшими перепадами температури та боротьбою рослини зі стресом.

Оскільки Гумат калію показав значну ефективність у зниженні фітотоксичності в лабораторії, методологія польових випробувань мала бути доповнена фізіологічними вимірюваннями. Це дозволило б кількісно оцінити антистресову дію ГР в умовах реальних температурно-водних коливань.

Таким чином, включалися протоколи для вимірювання вмісту проліну або водоутримуючої здатності рослин у ключові стресові періоди, щоб об'єктивно підтвердити захисний ефект ГР.

2.5.3 Оцінка розвитку рослин та кореневої системи у польових умовах

Біометричні вимірювання у полі проводилися на 7-й день (стартовий ріст), 12-й день (після дії гербіциду), 15 - й та 21 - й день.

Вимірювання надземної маси. Висота пагонів фіксувалася регулярно. Було встановлено, що в польових умовах темп росту був на 10 - 12% нижчим, ніж у лабораторії.

Оцінка параметрів кореневої системи. Відбір зразків кореневої системи здійснювали на 21-шу добу вегетації. Зважаючи на морфологічні особливості

(зокрема, крихкість та низьку механічну стійкість) коренів у польових зразках, що ускладнювало застосування стандартизованих інструментальних методів вимірювання, підготовка зразків вимагала особливої уваги. Процедура включала акуратне мануальне вилучення кореневої системи з субстрату з подальшим ретельним промиванням для повного видалення ґрунтових частинок.

Візуальний підрахунок смертності та оцінка пригнічення рослин. Польові дані показали, що обидва гербіциди, особливо калійна сіль гліфосату («Ураган Форте»), проявили високу ефективність у полі, часто інгібуючи розвиток фітоіндикатора з однаковою ефективністю, незважаючи на тип препарату.

2.6 Етап IV Інструментальні методи аналізу (XRF та ATR-FTIR)

Для переходу від феноменологічного опису (ріст/загибель рослин) до розуміння фізико-хімічної сутності процесів, у структуру досліджень було інтегровано методи атомної та молекулярної спектроскопії.

2.6.1 Методологія рентген-флуоресцентного аналізу (XRF) міграції елементів

Цей етап присвячено вивченню вертикальної міграції хімічних елементів, асоційованих із внесенням гербіцидів, крізь профіль орного шару ґрунту. Міграція є ключовим екологічним показником, що визначає ризик забруднення ґрунтових вод.

Для XRF - аналізу порівнювали міграційну поведінку двох форм гліфосату, використовуючи як вже зазначений, так і новий препарат:

1. **«Ураган Форте»:** Калійна сіль гліфосату (500 г/л). Наявність калію як катіона дозволяє використовувати його як маркер при XRF-скануванні.

2. **«Отаман»:** Новий у дослідженні препарат. Діюча речовина: Ізопропіламінна сіль гліфосату (480 г/л). Використання ізопропіламінної солі («Отаман») як альтернативи калійної солі («Ураган») дозволило оцінити вплив хімічної природи катіона на рухливість гліфосату в ґрунтовій колонці. Ізопропіламінна група має інші розміри та заряд, що може впливати на сорбцію молекули на глинистих мінералах чорнозему.

Інструментальне забезпечення : Аналіз проводили за допомогою портативного спектрометра Hitachi X - MET8000.

- *Детектор* : Кремнієвий дрейфовий детектор (SDD) великої площі, що забезпечує високу швидкість підрахунку імпульсів.
- *Рентгенівська трубка* : Технологія BOOST™ з оптимізованою геометрією для збудження важких елементів.
- *Чутливість*: Прилад дозволяє визначати елементи від Mg до U з низькими межами виявлення (LOD), що критично для аналізу мікроелементного складу ґрунту.
- *Калібрування* : Використовувався режим Soil - FP (Фундаментальні параметри), який автоматично розраховує поглинання та вторинну флуоресценцію, компенсуючи матричні ефекти, викликані різною щільністю ґрунту.

Технологічною особливістю X - MET8000 є використання кремнієвого дрейфового детектора (SDD) великої площі, який у поєднанні з оптимізованою геометрією рентгенівської трубки (технологія BOOST™) дозволяє досягати рекордно низьких меж виявлення (LOD) для широкого спектру елементів - від магнію (Mg) до урану (U). Це критично важливо для детекції сліддових концентрацій важких металів (Cd, Hg, Pb), які можуть виступати маркерами антропогенного забруднення або мобілізації з материнської породи під дією внесених реактивів.

Калібрування приладу в режимі Soil - FP (фундаментальні параметри для ґрунтів) дозволяє автоматично компенсувати матричні ефекти, викликані

різною щільністю та мінералогічним складом зразків. Проте, варто зазначити, що вологість ґрунту може вносити певні похибки, екрануючи сигнал від легких елементів, тому всі зразки перед аналізом проходили стандартизовану підготовку. Важливою перевагою методу є його неруйнівний характер, що дозволяє зберегти структуру хімічних зв'язків для можливих подальших досліджень.

2.6.2 Структура рентген - флуоресцентного аналізу та система ідентифікації зразків

Дослідження вертикальної міграції елементів проводилось в умовах контрольованого лабораторного моделювання. Як експериментальні ємності використовувались стандартизовані поліпропіленові судини об'ємом 150 мл (висота ґрунтового стовпчика - 8 см) із облаштованою дренажною системою для відведення гравітаційної вологи. Такий підхід дозволив змодельовати процеси вимивання (лесування) та акумуляції речовин у замкненій системі з високою щільністю кореневого проникнення.

Для рентген-флуоресцентного аналізу (XRF) ґрунтовий моноліт кожної судини було розділено (сегментовано) на три умовні горизонти, що імітують динаміку розподілу елементів у орному шарі:

- Зона А (Верхня, проксимальна) : Верхня третина об'єму - зона безпосереднього внесення агрохімікатів та максимальної концентрації біомаси ;
- Зона В (Транзитна, медіальна) : Середня частина стовпчика - буферна зона адсорбції.
- Зона С (Нижня, дистальна) : Нижня третина об'єму, що межує з дренажем - зона акумуляції мобільних форм елементів та потенційного вимивання.

Кодування зразків здійснювалось за схемою X.Y.Z, де X - номер

варіанту досліду (тип обробки), Y - номер шару, Z - повторність вимірювання. Для забезпечення статистичної достовірності результатів, було проведено математичне усереднення трьох повторностей для кожного шару кожного варіанту. Це дозволило нівелювати локальну мікрогетерогенність ґрунту, яка є неминучою у подібних вимірюваннях.

2.6.3 Методологія ATR-FTIR спектроскопії (Аналіз молекулярних взаємодій)

Для підтвердження механізму детоксикації через пряме зв'язування молекул гербіциду гуміновими речовинами (комплексоутворення) було застосовано метод інфрачервоної спектроскопії порушеного повного внутрішнього відбиття (ATR - FTIR).

Об'єктом дослідження виступали спектральні характеристики сумішей та екстрактів з варіантів поєднання гербіцидів і біостимуляторів. У дослідженні використовувалися вже зазначені раніше біостимулятори «Гумат калію» та «БіоФульво», а також гербіциди «Отаман» та «Ураган Форте».

Методика була адаптована згідно з рекомендованим протоколом , орієнтований на сучасний метод ATR :

1. Підготовка ґрунту: Зразки ґрунту з експериментальних варіантів висушували до постійної маси при температурі $\leq 40^{\circ}\text{C}$ (для запобігання термічній деструкції пестицидів), просіювали через сито 2 мм та ретельно розтирали у ступці.
2. Відважка: Наважку 5 г підготовленого ґрунту поміщали у скляну центрифужну пробірку.
3. Екстракція: Додавали 10 мл розчинника (ацетон). Співвідношення ґрунт:розчинник становило 1:2. Суміш інтенсивно струшували (вортекс 1 - 2 хв) та обробляли ультразвуком (ультразвукова ванна, 10 - 20 хв) для повної десорбції аналітів.

4. Відділення фаз: Центрифугування (3 - 5 хв, 3000 об/хв) для осадження твердої фази. Відбирання надосадової рідини (екстракту).
5. Концентрування: Випарювання розчинника на тепловому блоці ($\leq 35 - 40^{\circ}\text{C}$) або під струменем азоту до отримання мінімального об'єму (0.2 - 0.5 мл) у вигляді маслянистої плівки.
6. ATR-FTIR аналіз: Нанесення концентрованого екстракту безпосередньо на кристал ATR (алмаз/ZnSe) спектрометра. Реєстрація спектру поглинання у діапазоні $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Цей метод дозволив отримати "відбитки пальців" молекулярних комплексів безпосередньо з ґрунтового розчину, уникаючи складних процедур очистки, які могли б зруйнувати слабкі зв'язки між гуматами та гербіцидами.

Висновки до розділу 2

У даному розділі науково обґрунтовано та деталізовано комплексну методологічну стратегію дослідження, яка базується на системному поєднанні польових спостережень, контрольованих вегетаційних експериментів та сучасних інструментальних методів аналізу. Така багаторівнева архітектура дослідження дозволяє всебічно оцінити динаміку взаємодій у складній гетерогенній системі «ґрунт - гербіцид - біостимулятор - рослина», забезпечуючи високу вірогідність отриманих результатів.

В якості ґрунтового матриксу було обрано важкосуглинистий чорнозем південний, що є типовим для зони проведення досліджень. Вибір саме цього підтипу ґрунту забезпечив репрезентативність експериментальних даних для умов Степу України, дозволяючи врахувати вплив високої ємності катіонного обміну та сорбційних властивостей глинистих мінералів на процеси фіксації та міграції агрохімікатів. Збереження нативної структури

грунту при закладанні дослідів дозволило наблизити модельні умови до реальних.

Ключовим біологічним тест-об'єктом було визначено суданську траву (*Sorghum bicolor* subsp. *drummondii*). У ході попереднього пілотного скринінгу ця культура, завдяки C4 - типу фотосинтезу та інтенсивному метаболізму на ранніх етапах онтогенезу, продемонструвала значно вищу сенсорну чутливість до ксенобіотиків порівняно з вівсом посівним та тимофіївкою лучною. Це дозволило фіксувати навіть мінімальні флуктуації фізіологічного стану рослин під впливом різних хімічних класів гербіцидів, що робить її оптимальним фітоіндикатором для оцінки стресових навантажень.

Експериментальна модель побудована на глибокому порівняльному аналізі трьох функціональних груп гумінових препаратів, що реалізують відмінні стратегії захисту: низькомолекулярних фульвокислот («БіоФульво») для прискорення трансмембранного транспорту речовин, класичних гуматів («Гумат калію») для структурування ґрунту та підвищення загальної стресостійкості, а також комплексних мікробно-ферментних композицій («Деструктор стерні») для біоремедіації середовища.

Валідація та верифікація отриманих лабораторних результатів здійснювалася на польовому етапі досліджень. Ефективність відібраних концентрацій перевірялася в умовах вільної флуктуації агрокліматичних факторів (температури, вологості, інсоляції), що дозволило адаптувати теоретичні моделі до жорстких реалій сільськогосподарського виробництва та підтвердити стабільність дії препаратів.

Для поглиблення розуміння фізико-хімічних механізмів детоксикації на молекулярному рівні, методологію було суттєво посилено блоком прецизійного інструментального аналізу. Застосування методу рентген-флуоресцентної спектроскопії (XRF) з використанням портативного аналізатора Hitachi X - MET8000 дозволило змодельовати та кількісно дослідити вертикальну міграцію діючих речовин гербіцидів у ґрунтовій

колонці, використовуючи специфічні катіони калію та ізопропіламіну як надійні маркери просторового розподілу забруднювачів.

У свою чергу, використання методу ATR - FTIR спектроскопії (спектроскопія порушеного повного внутрішнього відбиття) забезпечило унікальну можливість ідентифікації природи молекулярних взаємодій. Це дозволило зафіксувати утворення стійких надмолекулярних комплексів між функціональними групами гумінових кислот та молекулами гербіцидів безпосередньо у ґрунтовому розчині, що підтверджує механізм іммобілізації токсикантів.

Таким чином, сформована методологічна база, що охоплює біометричний моніторинг, візуальну та кількісну оцінку фітотоксичності, вивчення міграційних процесів та тонкий молекулярний аналіз, є достатньою, логічно завершеною та обґрунтованою. Вона дозволяє повністю вирішити поставлені наукові завдання та забезпечує об'єктивне доведення ефективності запропонованих біотехнологічних рішень щодо ремедіації ґрунтів, забруднених пестицидами.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ДІЇ ПРЕПАРАТІВ НА ОСНОВІ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН У СПРИЯННІ ПРОЦЕСАМ БІОДЕГРАДАЦІЇ ЗАЛИШКІВ СОЛЕЙ ГЛІФОСАТУ У ҐРУНТІ.

Як було детально обґрунтовано в Розділі 1, широке застосування гербіцидів, зокрема на основі гліфосату, створює значне хімічне навантаження на агроєкосистеми. Залишки цих ксенобіотиків, накопичуючись у ґрунті, можуть пригнічувати ріст і розвиток наступних культур у сівозміні, знижувати біологічну активність ґрунту та створювати ризики для довкілля. У зв'язку з цим, пошук та розробка екологічно безпечних та економічно доцільних методів детоксикації ґрунтів і підвищення стійкості рослин до хімічного стресу є одним із пріоритетних завдань сучасної агрономічної науки.

Для реалізації цього завдання було проведено вегетаційний дослід з моделювання гербіцидного стресу та його нівелювання біостимуляторами, методологічні особливості якого викладено у відповідному розділі (див. Розділ 2). Експериментальна стратегія полягала у порівняльному аналізі ростових реакцій тест - об'єкта за умов внесення деструкторів різного генезу. Оцінку ремедіаційного потенціалу здійснювали шляхом моніторингу основних біометричних показників, що характеризують життєздатність рослин.

Дослідження проводилося на репрезентативному для степової зони України ґрунтовому субстраті - Чорноземі південному, що характеризується високою сорбційною здатністю завдяки значному вмісту глинистих мінералів та органічної речовини. В якості чутливого фітоіндикатора було використано Суданську траву (*Sorghum bicolor subsp. drummondii*), що дозволило візуально та біометрично оцінювати навіть незначні прояви фітотоксичності та стимуляції росту. Факторіальний дизайн експерименту передбачав застосування двох поширених гербіцидів суцільної дії - «Ураган Форте» (калійна сіль гліфосату) та «Федерал» (ізопропіламінна сіль гліфосату +

дикамба) - у поєднанні з трьома біостимуляторами, що представляють різні класи гумінових продуктів: препарат на основі фульвокислот («БіоФульво»), комплексне добриво на основі гумату калію («Гумат калію») та мікробний інокулянт, збагачений гуміновими речовинами («Деструктор стерні»).

Відповідно до поставленої мети, у цьому розділі вирішуються наступні дослідницькі завдання:

1. Кількісно оцінити початковий вплив кожного біостимулятора у різних концентраціях на ріст та розвиток фітоіндикатора за відсутності гербіцидного стресу для визначення їх власної біологічної активності.
2. Проаналізувати динаміку фітотоксичного впливу гербіцидів на основі гліфосату та дикамби на рослини-індикатори в контрольованих умовах.
3. Визначити ефективність та ймовірні механізми захисної та відновлювальної дії гумінових препаратів у зниженні гострого гербіцидного стресу та сприянні регенерації рослин.
4. Провести порівняльний аналіз ефективності трьох різних типів біостимуляторів - фульвового, гуматного та мікробно-гуматного - для виявлення найбільш перспективних підходів до біоре mediaції та захисту рослин.

Результати, представлені в цьому розділі, є емпіричною основою для обґрунтування практичних рекомендацій щодо застосування гумінових біостимуляторів у технологіях сталого землеробства.

3.1 Захисний потенціал та специфіка дозування препаратів на основі фульвових кислот

Перспективним рішенням проблеми залишків гербіцидів є використання біологічних добрив, що містять фульвові та гумінові кислоти.

На даному етапі дослідження фокус зроблено саме на фульвових кислотах, оскільки відомо, що вони ефективно формують механізм сорбції з

пестицидами за допомогою водневих зв'язків та іонних процесів. Фульвова кислота діє як буферний агент, покращує розчинність пестицидів та водночас виконує функцію поверхнево-активної речовини, зменшуючи їх токсичність для ґрунтової біоти.

Отже, метою першого етапу роботи була верифікація захисного потенціалу експериментального препарату «BioFulvo» проти гербіцидів з різними механізмами дії.

Результати пілотного дослідження щодо схожості виявилися показовими. У контрольних варіантах, де ґрунт оброблявся виключно гербіцидами (без внесення «БіоФульво»), схожість суданської трави була практично нульовою; поодинокі проростки гинули протягом 12 - 19 днів.

Попередня обробка ґрунту препаратом «БіоФульво» радикально змінила картину. Фульвокислоти виступили як ефективний протектор, нівелюючи летальну дію ксенобіотиків.

Результати експерименту виявили нелінійну залежність між концентрацією препарату та життєвими показниками рослин, що відображено на діаграмах (Рис. 3.1 та Рис. 3.2).



Рис. 3.1 Відсоток схожості рослин, які були оброблені пестицидами та препаратом «BioFulvo»

На діаграмі схожості рослин чітко прослідковується залежність захисного ефекту від концентрації фульвових кислот. Гербіцидний контроль

демонструє критично низьку схожість фітоіндикатору, токсичний тиск гербіцидів повністю блокує проростання насіння. Виявлено, що дії 5% розчину біодобрива виявилось недостатньо для повної нейтралізації летальної дії гербіцидів. Схожість рослин у цьому варіанті залишалася незадовільною, що свідчить про те, що 5% розчин не зміг виконати функцію повноцінного протектора на етапі проростання. Водночас дія 10% розчину дозволила подолати токсичний бар'єр. Саме у цих зразках розчин «BioFulvo» виконав функцію антидоту, дозволивши насінню зійти у значно більшій кількості порівняно з варіантом 5% та контролем.

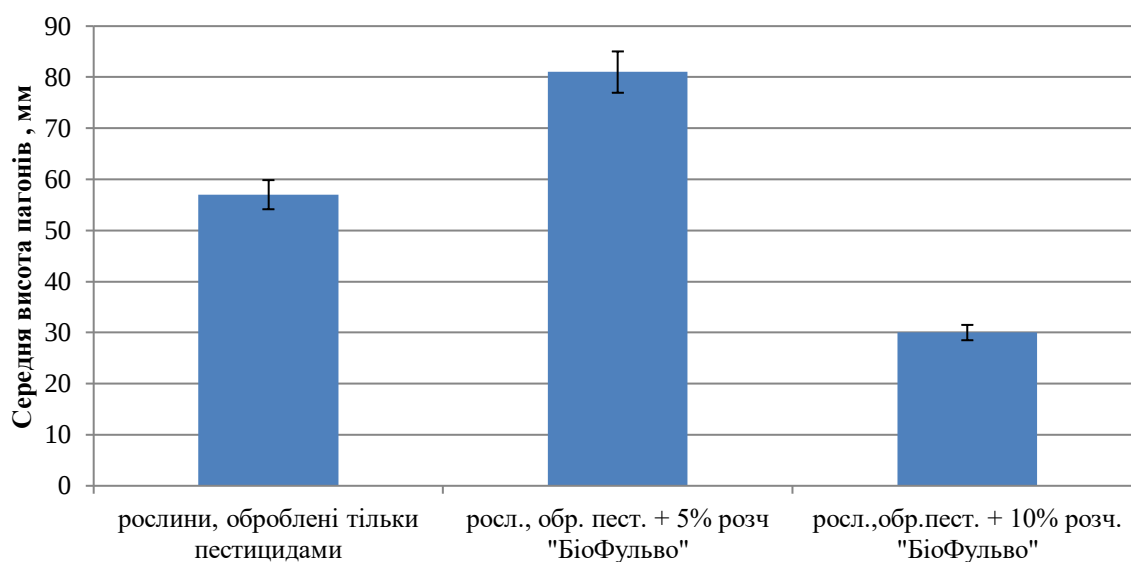


Рис. 3.2 Середня висота паростків фітоіндикатору, оброблених гербіцидами

Варіант з 10 % розчином хоч і збільшив відсоток схожості рослин, їх подальший ріст був суттєво загальмований. Висока концентрація препарату, виконавши роль протектора на етапі проростання, на етапі вегетації стала стрес - фактором, що не дозволив рослинам набрати нормальну висоту. У свою чергу, варіант з 5% розчином виявився неефективним на етапі проростання. Через недостатню концентрацію активної речовини токсична дія гербіцидів не була повною мірою нейтралізована, що призвело до пригнічення схожості.

Підвищення концентрації до 10% все ще забезпечує виживання (схожість), але вже пригнічує розвиток (ріст). Спостережуване пригнічення росту є прямим результатом підкислення ґрунту: через надвисоку концентрацію фульвових кислот у препараті (150 - 200 г/л), внесення 10% розчину призвело до зміщення показника рН з вихідних 7.5 до 6.0 - 5.8. Це створило агресивне середовище для суданської трави, де виниклий кислотний стрес став домінуючим негативним фактором, що нівелював захисну дію препарату проти гербіцидів.

Для коректної інтерпретації захисної дії було проаналізовано вплив самого біостимулятора на ріст рослин у «чистих» умовах (без гербіцидів). Результати біометричних вимірів наведено в *Таблиці 3.1*.

Таблиця 3.1.

**Вплив «BioFulvo» на ріст фітоіндикатора (Суданська трава)
при відсутності гербіцидів***

Варіант обробки	Повторення 1 (см)	Повторення 2 (см)	Повторення 3 (см)	Середня висота (см)	Інгібування, (%)
Контроль (Вода)	190	153	138	160.3	0%
БіоФульво 5%	150	147	139	145.3	-9.4%
БіоФульво 10%	137	117	106	120.0	-25.1%

*Повторення 1 - 3 - результати вимірювань у трьох окремих вегетаційних контейнерах

Було встановлено, що препарат «БіоФульво», особливо у концентрації 10%, спричиняв відчутне зниження рН ґрунту (підкислення).

Це створювало для рослин вторинний абіотичний стрес (кислотний стрес), який нівелював позитивний біостимулюючий ефект. Тобто, замість

стимулюючої дії та посилення біодеградації, при неконтрольованому дозуванні та різкому зсуві реакції ґрунтового розчину в кислий бік, можна отримати ефект пригнічення розвитку.

Це підкреслює критичну важливість дотримання правильної концентрації добрива. Фульвова кислота має високу хімічну активність та її надлишок здатний порушувати кислотно - лужний баланс ґрунту, що вимагає точного розрахунку доз.

Отже, дані отримані при пілотному експерименті переконливо свідчать про те, що препарат на основі фульвових кислот «BioFulvo» володіє значним захисним потенціалом, проте механізм його реалізації критично залежить від точності обраного дозування та типу ґрунту. Зокрема, аналіз результатів показав, що застосування низьких концентрацій препарату (5% розчин) виявилось недостатнім для формування повноцінного захисного бар'єра. У цьому варіанті кількість активної речовини була замалою для нейтралізації токсинів, через що фітотоксичний тиск продовжував домінувати, блокуючи проростання насіння та залишаючи показники схожості на незадовільному рівні. Водночас підвищення концентрації робочого розчину до 10% дозволило кардинально змінити ситуацію зі схожістю, підтвердивши здатність препарату виступати в ролі потужного антидоту. У цьому варіанті фульвові кислоти успішно нівелювали токсичний вплив гербіцидів, що дало змогу культурі сформувати сходи. Однак цей позитивний ефект супроводжувався виникненням вторинного стрес - фактору абіотичної природи. Висока хімічна активність насиченого 10% розчину спровокувала суттєве зниження водневого показника (pH) ґрунту, викликавши його різке підкислення. Внаслідок цього рослини, які успішно подолали гербіцидний бар'єр, потрапили під дію кислотного стресу, що призвело до значного інгібування ростових процесів та гальмування набору вегетативної маси.

Отже, існує необхідність детального вивчення фізико - хімічних властивостей ґрунту, зокрема його буферності та вихідного рівня pH, перед застосуванням гумінових препаратів. Експериментальні дані підтверджують,

що універсальної схеми внесення не існує, а ефективність препарату може суттєво варіюватися залежно від пріоритетної мети обробки, а кінцевий регламент застосування має розроблятися індивідуально, з урахуванням специфіки ґрунтового середовища та конкретних агрономічних завдань.

3.2 Порівняльна характеристика біологічної активності гумінових, фульвових та мікробних стимуляторів

Першим кроком аналізу була оцінка власної біологічної активності досліджуваних препаратів, тобто їхнього впливу на ріст та розвиток Суданської трави за відсутності гербіцидного навантаження.

Біометричні вимірювання висоти паростків, проведені на 8 - у добу після посіву, дозволили виявити суттєві відмінності у дії біостимуляторів, що варіювалися від вираженої стимуляції до значного пригнічення росту (Рис. 3.3).

3	3	3	2	4.5	3	1.5	6.5	3.3	3.8	3.5	3	1.5	-	1
5	3	6	2	5	4.5	4.5	6.5	4.5	4	4.2	1.5	2.5	3	5.1
5.1	4.5	5	6.3	6	6	5	4	4	4.9	4	2	4.1	3.4	5.3
5	8	7	7.7	8	6.2	7.5	5.5	1.5	6	5.3	7.9	6.8	7	6.3
12.5	6.7	5.5	9.5	6.5	9.5	8.5	6.5	4.2	5.5	6.3	7.5	3.9	4.2	10
9	9	7	9.1	8.5	10.5	10	10	7.1	10	9.5	8.3	10.4	10	12.2

Примітка:

БіоФульво		Деструктор стерні		Гумат калію		Вода/ контроль	
1/500		1/500		1/500			
1/100		1/100		1/300			
1/10		1/10					

Рис. 3.3 Висота паростків фітоіндикатора (см) на 8-й день після засіву при обробці біостимуляторами в різних концентраціях

Найбільш виражений позитивний ефект на цьому етапі продемонстрував препарат «BioFulvo» та Гумат калію. Середня висота паростків у цих зразках перевищувала контрольні зразки (оброблені водою) приблизно на 10 - 15%. Такий потужний стартовий ефект пояснюється комплексним складом препарату. По-перше, гумінові та фульвові кислоти, що є його основою, діють як фізіологічні активатори, стимулюючи ферментативну активність, процеси дихання та синтезу білків у клітинах рослини [51]. По-друге, на відміну від інших досліджуваних препаратів, «Гумат калію» збагачений макро- та мікроелементами, зокрема калієм, який відіграє ключову роль у регуляції водного балансу, активації ферментів та зміцненні кореневої системи, що є критично важливим на ранніх етапах онтогенезу. Поєднання гумінових речовин з елементами живлення створює синергетичний ефект, забезпечуючи рослину не лише стимулюючим сигналом, а й необхідними ресурсами для інтенсивного росту.

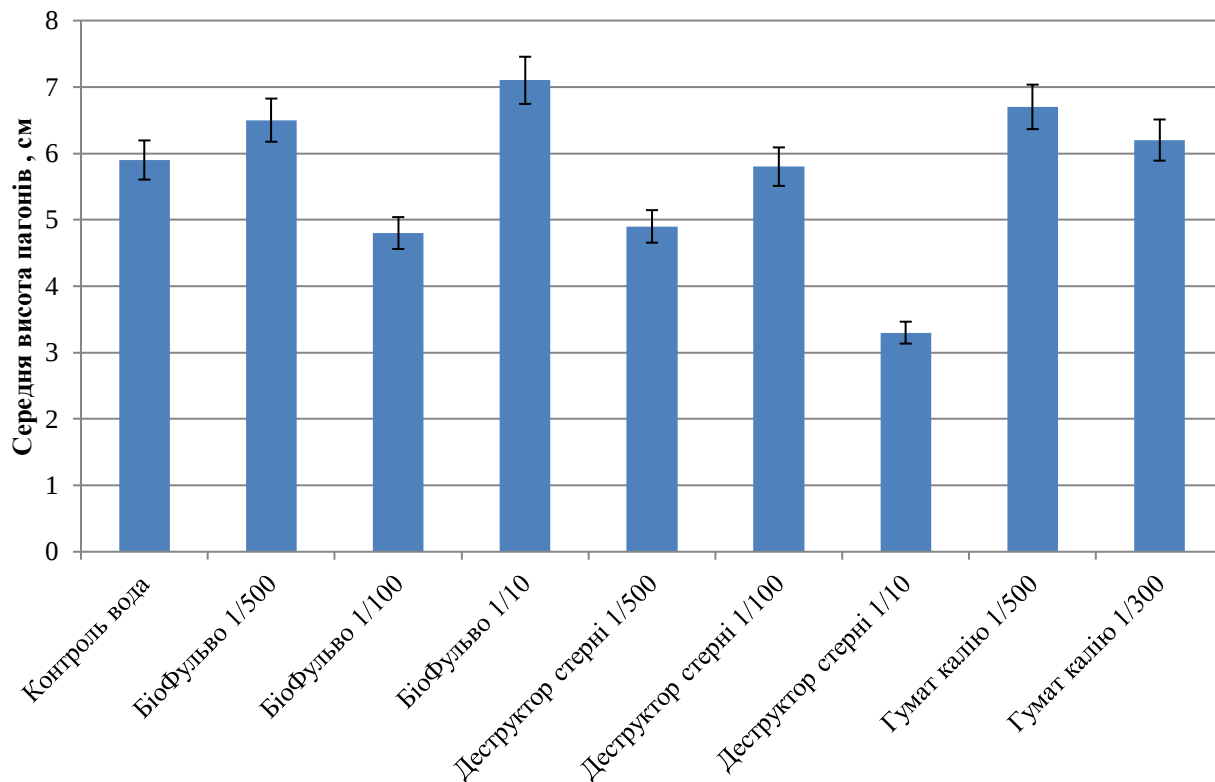


Рис. 3.4 Середня висота фіто - індикатору після обробки біостимуляторами

Препарат «BioFulvo», що характеризується високим вмістом фульвокислот (150 - 200 г/л), також продемонстрував позитивний вплив на ріст фітоіндикатора, продемонструвавши найвищий показник росту окремих паростків. Механізм дії фульвокислот пов'язаний з їхньою низькою молекулярною масою та високою біологічною активністю. Вони здатні легко проникати в клітини рослин, підвищувати проникність клітинних мембран та виступати в ролі природних хелатуючих агентів, покращуючи транспорт поживних речовин [52]. Стимуляція ключових метаболічних процесів, таких як дихання та синтез вуглеводів, забезпечує додатковою енергією молоді рослини, що проявляється у прискоренні їх росту.

На противагу стимулюючій дії перших двох препаратів, «Деструктор стерні» виявив значний, дозозалежний інгібуючий ефект. У концентраціях 1/500, 1/100 та 1/10 він знижував висоту паростків на 25 - 50% порівняно з контролем. Більше того, при найвищій концентрації (1/10) спостерігалися візуальні ознаки гострої фітотоксичності - пожовтіння та блокування синтезу хлорофілу в листках (Рис. 3.5), що свідчило про глибоке порушення фізіологічних процесів.

Такий, на перший погляд, парадоксальний результат для препарату, призначеного для біоремедіації та стимуляції, вимагає детального аналізу його складу та механізмів дії. «Деструктор стерні» є комплексним мікробним інокулянтом, що містить високі титри живих клітин та спор бактерій *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* та грибів *Trichoderma viride*, *Trichoderma lignorum*. Інгібуючий ефект, ймовірно, є наслідком комбінації кількох факторів, пов'язаних з високою концентрацією цих мікроорганізмів.

По-перше, гриби роду *Trichoderma*, відомі як ефективні агенти біоконтролю, досягають своєї конкурентної переваги у ризосфері шляхом виробництва широкого спектра вторинних метаболітів, включаючи ферменти, антибіотики та інші біологічно активні сполуки [53]. Деякі з цих метаболітів, зокрема полікетиди, терпеноїди та пірони, можуть проявляти алелопатичні та фітотоксичні властивості, пригнічуючи проростання насіння

та ріст інших рослин і мікроорганізмів. У високій концентрації, застосованій в експерименті (1/10), локальне накопичення цих фітотоксичних метаболітів у ґрунтовому розчині могло досягти рівня, що спричинив пряме хімічне ураження молодих паростків Суданської трави, що й проявилось у вигляді хлорозу та пригнічення росту.



Рис. 3.5 Паростки Суданської трави, що демонструють хлороз під дією розчину «Деструктора стерні» в концентрації 1/10 на 8-у добу

По-друге, бактерії роду *Bacillus*, хоча і є класичними ризобактеріями, що стимулюють ріст рослин (PGPR), також продукують фітогормони, зокрема ауксини. Фізіологічна дія фітогормонів є суворо дозо залежною [54]. Надмірно висока концентрація ауксинів, яка могла утворитися внаслідок життєдіяльності великої популяції бактерій *Bacillus* у прикореневій зоні, здатна порушити природний гормональний баланс рослини і замість стимуляції викликати інгібування росту, особливо на чутливих ранніх стадіях розвитку.

По-третє, внесення у ґрунт великої кількості активних мікроорганізмів створює умови для інтенсивної конкуренції за легкодоступні поживні речовини (зокрема, азот та вуглець) між мікробною біомасою та кореневою системою рослини [55]. У перші дні після внесення інокулянту мікроорганізми могли тимчасово іммобілізувати значну частину поживних елементів з ґрунтового розчину для побудови власної біомаси, створюючи таким чином локальний дефіцит для паростків і, як наслідок, сповільнюючи їх ріст.

Таким чином, результати на 8 - у добу чітко демонструють, що біологічна активність гумінових препаратів значно відрізняється залежно від їх складу. В той час як «Гумат калію» та «БіоФульво» виступають як класичні стимулятори росту, мікробні інокулянти типу «Деструктор стерні» мають складну, дозозалежну дію. Їх застосування вимагає ретельного підбору концентрації, оскільки перевищення оптимальних норм може призвести до фітотоксичного ефекту, нівелюючи потенційну користь.

3.3 Вплив біостимуляторів на життєздатність фітоіндикатора в умовах гострого гербіцидного стресу

На сьому добу після посіву, коли паростки фітоіндикаторної культури досягли фази формування одного–двох справжніх листків, було проведено експериментальну обробку рослин гербіцидами суцільної дії «Ураган Форте» та «Федерал». З метою подальшої оцінки впливу препаратів на ранні етапи онтогенезу через тиждень після обробки (на 14 - у добу вегетації) здійснювали серію біометричних вимірювань. Отримані результати дали змогу охарактеризувати гостру фазу гербіцидного стресу та визначити початкову вираженість захисного потенціалу гумусових біопрепаратів, внесених передпосівним способом (Рис. 3.6).

Проведений аналіз експериментальних даних на цьому етапі дослідження засвідчив, що гербіцидне навантаження істотно вплинуло на

фізіолого-біохімічні процеси росту фітоіндикаторів, зумовивши помітні відхилення у динаміці біометричних показників у всіх дослідних варіантах. Рослини, оброблені гербіцидами, характеризувалися вираженим пригніченням росту порівняно з контрольними варіантами, де застосовували лише біостимулятори або воду.

6.8	5.3	8	5.1	10	4.5 ¹	3.2 ¹	7 ¹	3 ¹	4.5 ¹	6.5 ¹	- ²	- ²	- ²	- ²
9	9.2	12	6	12	6 ¹	3 ¹	6.8 ¹	4.8 ¹	4.5 ¹	5 ¹	- ²	- ²	- ²	- ²
9.3	12.5	9.5	8.7	12	7 ¹	7.8 ¹	7 ¹	4 ¹	8.9 ¹	5 ¹	- ²	- ²	- ²	6 ²
9.5	14.5	12	9.2	13.1	9 ²	9.2 ¹	7 ¹	3.5 ¹	6.5 ¹	5.3 ²	8 ²	6.8 ²	7 ²	7.5 ²
13.5	8.7	13	11.3	11.5	11.3 ²	9.5 ¹	8.2 ¹	5 ¹	6 ¹	9 ²	9 ²	- ²	5.5 ²	11.5 ²
15	14	12.5	13	13.7	12 ²	12 ¹	11.2 ¹	6.8 ¹	9.5 ¹	11 ²	11 ²	11 ²	13.5 ²	13 ²

Примітка: x¹ – Ураган Форте ; x² – Федерал; (-)- пригнічена рослина

БіоФульво		Деструктор стерні		Гумат калію		Вода/ контроль	
1/500		1/500		1/500			
1/100		1/100		1/300			
1/10		1/10					

Рис. 3.6 Висота паростків фітоіндикатора (см) на 14-й день після засіву (7-й день після обробки гербіцидами)

Така реакція свідчить про чітко виражений інгібуючий ефект гліфосату та дикамби, який проявився вже протягом першого тижня після обробки, що підтверджує їхню високу фітотоксичну активність на початкових етапах вегетації.

Найбільш інгібуючий ефект спостерігався у варіантах, де застосування гербіцидів поєднувалося з найвищою концентрацією (1/10) препарату «Деструктор стерні» (Рис 3.7) . У цих групах розвиток паростків був

практично повністю зупинений. Цей результат можна інтерпретувати як прояв синергетичної фітотоксичності. Як було встановлено на попередньому етапі, висока концентрація мікробного інокулянту сама по собі викликала сильний стрес у рослин, що проявилось у пригніченні росту та хлорозі.

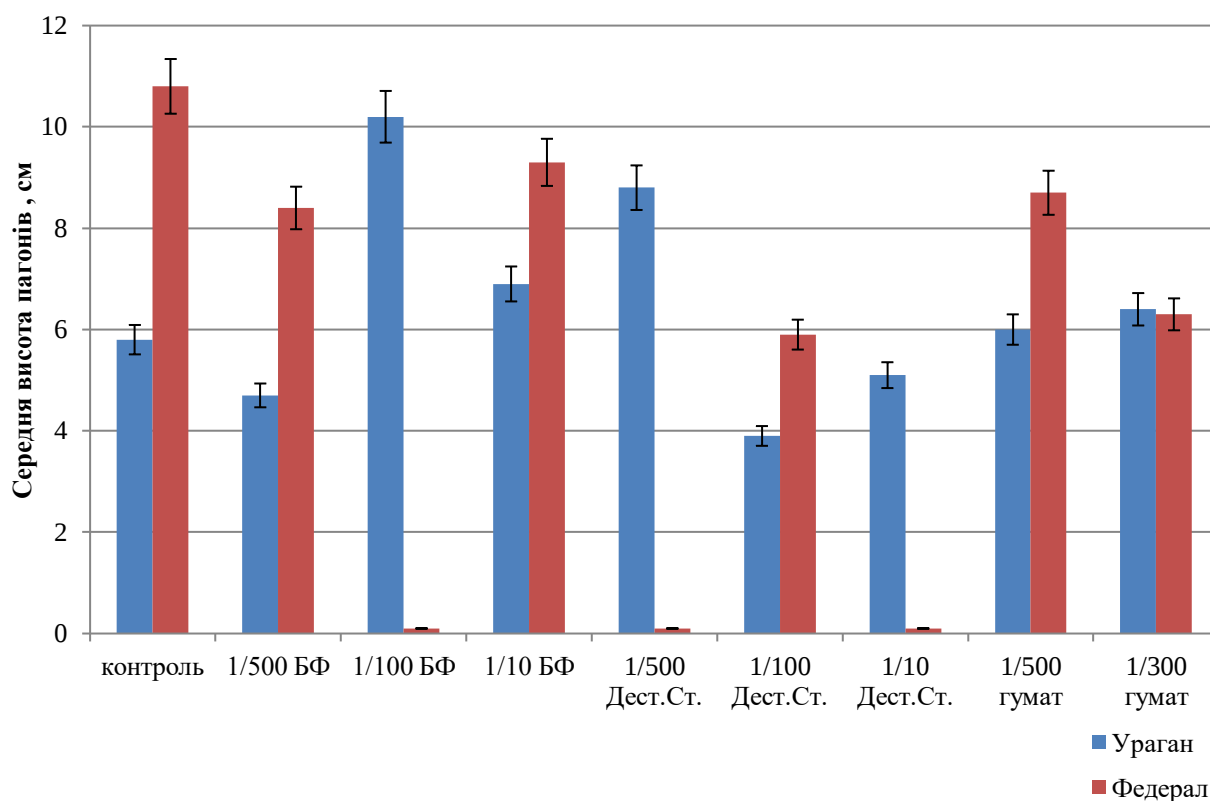


Рис. 3.7 Співвідношення росту оброблених гербіцидами рослин

Ослаблені цим початковим біотичним стресом, рослини стали надзвичайно вразливими до подальшого хімічного навантаження. Гербіциди, потрапивши на фізіологічно ослаблені організми, завдали їм критичної шкоди, що призвело до повної зупинки росту. Це підкреслює важливість фізіологічного стану рослини на момент застосування пестицидів: будь-який попередній стрес може значно посилити їх негативний вплив.

Цікаву динаміку продемонстрував препарат «BioFulvo». Хоча на 8-у добу він показував стимулюючий ефект, на 14-у добу, після внесення гербіцидів, його захисна дія не була чітко вираженою. Рослини у цих групах були так само сильно пригнічені, як і в контролі (гербіцид + вода). Такий

результат може бути пов'язаний з подвійною природою дії фульвокислот.

З одного боку, фульвокислоти стимулюють метаболізм рослини, що теоретично має підвищувати її стійкість до стресу. З іншого боку, одним із ключових механізмів їхньої дії є підвищення проникності клітинних мембран. Фульвокислоти, маючи малу молекулярну масу та високу поверхневу активність, можуть діяти як природні ПАР та транспортні агенти. Існують дані, що при спільному застосуванні фульвокислоти можуть утворювати комплекси з молекулами пестицидів, зокрема гліфосату, і полегшувати їхнє проникнення через кутикулу листка та клітинні мембрани, фактично виступаючи в ролі "носія" токсину всередину рослини.

Таким чином, на етапі гострого стресу, ймовірно, спостерігалася конкуренція двох протилежних процесів. Перший - це біостимулюючий ефект, що зміцнює рослину. Другий - це посилене поглинання гербіциду, що прискорює та посилює його токсичну дію. На 14-у добу, очевидно, негативний ефект від прискореного транспорту гліфосату переважав над позитивним ефектом від фізіологічної стимуляції. Це вказує на складну та неоднозначну взаємодію фульвокислот із системними гербіцидами. Хоча така властивість може підвищувати ефективність гербіциду проти бур'янів, вона одночасно може знижувати селективність та підвищувати ризик фітотоксичності для культурної рослини, особливо якщо вона не має генетичної стійкості.

На цьому етапі найкращі показники росту серед оброблених гербіцидами варіантів спостерігалися у групах із застосуванням гумату калію, хоча і тут пригнічення було значним. Це свідчить про те, що передпосівне внесення гумату калію забезпечило рослинам певний запас міцності, який дозволив їм дещо краще протистояти початковому удару гербіциду. Ймовірно, це пов'язано з кращим розвитком кореневої системи та загальним зміцненням рослин на ранніх етапах, як було зафіксовано на 8-у добу.

Загалом, результати на 14-у добу демонструють пік токсичного впливу

гербіцидів та висвітлюють складні взаємодії між біостимуляторами та ксенобіотиками. Вони підкреслюють, що початковий захисний ефект від передпосівного внесення препаратів може бути недостатнім для повного нівелювання гострого хімічного стресу.

3.4 Оцінка регенеративного потенціалу та кінцевої летальності за різних схем детоксикації

Ключовим етапом проведеного дослідження стала оцінка кінцевого фізіологічного стану рослин фітоіндикатору на 18-у добу вегетації, що відповідає завершенню гострої фази гербіцидного впливу та переходу до стадії відновлення ростових процесів. Саме цей період був визначений як репрезентативний для комплексної характеристики загальної життєздатності рослин, динаміки їх адаптаційних реакцій і потенціалу до регенерації після дії гербіцидного навантаження.

Даний етап експерименту настав через чотири доби після повторного внесення біостимулювальних розчинів у ґрунт, проведеного на 14-й день вегетації. Метою цього заходу було не лише активізувати відновлювальні процеси у рослинному організмі, а й підсилити мікробіологічну активність ґрунтового середовища, що сприяє більш інтенсивній біодеградації залишків гербіцидів. Такий підхід дозволив оцінити взаємозв'язок між ефективністю дії гумусових препаратів, ступенем детоксикації ґрунту та відновленням ростових параметрів фітоіндикаторної культури.

Поглиблений аналіз біометричних характеристик (висоти, маси сирової та сухої речовини, кількості листків) у поєднанні з показниками виживаності дав можливість отримати комплексне уявлення про загальний стан дослідних рослин. Особливу увагу було приділено даним щодо загибелі фітоіндикаторів, оскільки цей параметр є найбільш чутливим індикатором токсичного навантаження та ступеня відновлення біологічних функцій після дії гербіцидів. На підставі отриманих результатів стало можливим

сформулювати узагальнені висновки щодо ефективності різних схем захисту, рівня їх біологічної безпечності та потенціалу адаптаційного впливу на рослини в умовах гербіцидного стресу.

На 18-у добу чітко проявилися відмінності у здатності рослин до відновлення після гербіцидного стресу залежно від застосованого біостимулятора (Рис. 3.8).

9.2	10	10.5	6.1	12.2	- ¹	- ¹	- ¹	- ¹	- ¹	7.2 ¹	- ²	- ²	- ²	- ²
9.5	10.2	12	6	12.9	- ¹	- ¹	- ¹	4.8 ¹	- ¹	6.9 ¹	- ²	- ²	- ²	- ²
12.2	12.5	10.5	8.7	16.1	- ¹	- ¹	7 ¹	- ¹	8.9 ¹	5 ¹	- ²	- ²	- ²	- ²
13.1	14.5	15.2	14	13.5	- ²	- ¹	- ¹	3.5 ¹	7.2 ¹	- ²	- ²	- ²	- ²	- ²
16.5	14	14.5	15.2	12.5	- ²	- ¹	- ¹	5 ¹	- ¹	- ²	- ²	- ²	- ²	- ²
18	14	16	15.3	18	- ²	- ¹	- ¹	- ¹	- ¹	- ²	- ²	- ²	- ²	- ²

Примітка: х¹ – Ураган Форте ; х² – Федерал; (-)- пригнічена рослина

БіоФульво		Деструктор стерні		Гумат калію		Вода/ контроль	
1/500		1/500		1/500			
1/100		1/100		1/300			
1/10		1/10					

Рис. 3.8 Висота паростків фітоіндикатора (см) на 18-й день після засіву

Найкращі показники відновлення та росту продемонстрували рослини, оброблені препаратом «Гумат калію». У варіантах, де рослини вижили після обробки гербіцидом «Ураган Форте», їхня висота була найбільшою саме в групах, що отримали підтримку гуматом калію. Максимальна висота одиничних паростків у контрольних екземплярах (без гербіциду) також підтвердила лідерство цього препарату: 22.5 см у варіанті з гуматом калію (1/500) проти 19.5 см у варіанті з «БіоФульво» (1/500). Це свідчить про те, що «Гумат калію» не лише забезпечив найкращий стартовий ріст, але й

найефективніше сприяв подоланню стресу та відновленню вегетації. Його комплексна дія, що поєднує фізіологічну стимуляцію гуміновими кислотами, живлення калієм та мікроелементами, а також активацію власних захисних систем рослини (зокрема, антиоксидантних ферментів), виявилася найбільш ефективною стратегією для довготривалого захисту та регенерації.

Ключовим критерієм оцінки захисної дії біостимуляторів є показник виживання рослин. Дані щодо смертності, узагальнені в Таблиці 3.2, дозволяють кількісно порівняти ефективність досліджуваних препаратів.

Таблиця 3.2

Кінцеві показники загибелі пагонів фітоіндикатора (%) під дією гербіцидів «Ураган Форте» та «Федерал» за різних схем обробки біостимуляторами

Препарат	Концентрація	Летальність «Ураган Форте» (%)	Летальність «Федерал» (%)
Контроль (Вода)	-	100	100
БіоФульво	1/500	100	100
	1/100	66	100
	1/10	66	100
Деструктор стерні	1/500	100	100
	1/100	66	100
	1/10	33	100
Гумат калію	1/500	66	100
	1/300	33	100

Аналіз таблиці виявляє кілька критично важливих закономірностей. По-перше, гербіцид «Федерал» виявився абсолютно летальним для Суданської трави за всіх умов експерименту, спричинивши 100% загибель рослин у всіх варіантах. Це пояснюється його комбінованим складом: окрім гліфосату, він містить диамбу - синтетичний ауксин, що викликає неконтрольований ріст та загибель дводольних та деяких злакових рослин. Очевидно, що захисні механізми, які активувалися біостимуляторами, були

ефективними проти метаболічного шляху, що інгібується гліфосатом (шикіматний шлях), але виявилися неспроможними протистояти одночасній гормональній атаці дикамби. Це підкреслює специфічність захисної дії біостимуляторів.

По-друге, гербіцид «Ураган Форте» (калійна сіль гліфосату) також продемонстрував високу токсичність, викликавши 100% загибель у контролі (вода) та у варіантах з низькими концентраціями біостимуляторів. Проте, у кількох варіантах було зафіксовано значне зниження смертності, що прямо вказує на ефективну захисну дію. Найкращий результат — зниження повної деактивації пагонів до 33% - показали два препарати: «Гумат калію» в концентрації 1/300 та «Деструктор стерні» в концентрації 1/10.

Результат, отриманий для «Деструктора стерні», є особливо показовим і, на перший погляд, контрінтуїтивним. Варіант, що на початкових етапах (8-а та 14-а доба) демонстрував найвищу фітотоксичність, у підсумку виявився одним із найкращих за показником захисту рослин від летальної дії гербіциду. Це явище можна пояснити, розглянувши динаміку процесів у системі «грунт-мікроорганізми - рослина».

Початковий негативний вплив був зумовлений, як обговорювалося вище, прямим токсичним ефектом вторинних метаболітів мікробного інокулянту на рослини. Однак, паралельно з цим, у ґрунті відбувався інший, більш повільний, але стратегічно важливий процес. Чотирнадцятиденний період інкубації до посіву та повторне внесення препарату на 14-у добу сприяли формуванню в ґрунті потужної та активної популяції інтродукованих мікроорганізмів, зокрема бактерій *Bacillus subtilis* та *Bacillus licheniformis*. Ці бактерії відомі своєю високою метаболічною активністю та здатністю до біодеградації широкого спектра органічних ксенобіотиків, включаючи пестициди [56]. Гліфосат, хоча і є стійкою сполукою, піддається мікробному розкладанню в ґрунті, переважно шляхом розщеплення зв'язку вуглець-фосфор.

Можна припустити, що в період між 7-ю добою (внесення гербіциду)

та 18-ю добою (кінцевий облік) висока концентрація активних бактерій-деструкторів у варіанті з «Деструктором стерні» (1/10) ініціювала інтенсивний процес біоре mediaції - розкладання гліфосату в ґрунтовому розчині. Це призвело до поступового зниження концентрації токсину в ризосфері, тобто до зменшення хімічного навантаження на кореневу систему рослин. Ті рослини, які змогли пережити початковий подвійний удар (від метаболітів інокулянту та від гербіциду), отримали шанс на відновлення в умовах поступового "очищення" ґрунтового середовища.

Таким чином, для мікробних інокулянтів спостерігається часовий зсув домінуючого механізму дії. На початковому етапі може переважати прямий (і потенційно негативний) вплив на рослину, але в довгостроковій перспективі ключову роль починає відігравати опосередкований захист через ремедіацію ґрунту. Це відкриває перспективи для використання таких препаратів як профілактичних засобів для підготовки ґрунту перед посівом та застосуванням пестицидів, що дозволить мікробній спільноті заздалегідь адаптуватися та активізувати свій деградаційний потенціал.

3.5 Комплексні механізми антистресової дії та сорбційної взаємодії гумусових речовин із ксенобіотиками

Отримані експериментальні дані дозволяють зробити висновок, що гумусові біостимулятори знижують фітотоксичність гербіцидів через комплексний, багатофакторний вплив, що охоплює як пряму дію на фізіологію рослин, так і опосередкований вплив на ґрунтове середовище та молекули ксенобіотиків. Розглянемо ці механізми детальніше, інтегруючи результати дослідження з даними наукової літератури.

Одним із ключових механізмів є здатність гумінових та фульвових кислот підвищувати внутрішню стійкість рослинного організму до стресових факторів. Це досягається кількома шляхами. По-перше, гумінові речовини активують ключові метаболічні процеси, зокрема синтез білків та

нуклеїнових кислот, що забезпечує рослину необхідними ресурсами для репарації пошкоджень, викликаних гербіцидом [57]. По - друге, вони стимулюють активність антиоксидантних ферментних систем (таких як супероксиддисмутаза, каталаза, пероксидаза), які нейтралізують активні форми кисню (АФК), що у великій кількості утворюються в клітинах під дією ксенобіотиків і є однією з головних причин оксидативного стресу та загибелі клітин. По - третє, гумати та фульвати покращують ефективність використання поживних речовин, зокрема азоту, що дозволяє рослині швидше відновлювати вегетативну масу та фотосинтетичний апарат після пригнічення [58]. Нарешті, вони беруть участь в осморегуляції, допомагаючи клітинам підтримувати тургор в умовах стресу, що є критично важливим для нормального функціонування фізіологічних процесів. Цей комплексний фізіологічний вплив, що спостерігався у нашому дослідженні, особливо у варіантах з «Гуматом калію», створює "буфер міцності", який дозволяє рослині ефективніше протистояти хімічній атаці та швидше відновлюватися.

Гумусові речовини суттєво покращують фізико-хімічні та біологічні властивості ґрунту, створюючи більш сприятливе середовище для росту кореневої системи. Вони сприяють агрегації ґрунтових частинок, покращуючи структуру, аерацію та водоутримуючу здатність ґрунту [59]. Це забезпечує кращий доступ коренів до води та кисню, що особливо важливо в стресових умовах. Крім того, гумати є джерелом енергії для корисної ґрунтової мікрофлори. Стимулюючи розвиток мікробних угруповань, вони опосередковано сприяють мобілізації поживних речовин (наприклад, фосфору) та пригніченню фітопатогенів. Здоровіша та активніша ризосфера, у свою чергу, підтримує сильнішу кореневу систему, що робить рослину в цілому більш стійкою до будь-яких стресів, включаючи хімічний. Цей механізм був особливо актуальним для препарату «Деструктор стерні», який, окрім гумінових речовин, вносив у ґрунт велику кількість корисних мікроорганізмів, здатних до біодеградації гербіцидів.

Взаємодія гумусових речовин безпосередньо з молекулами гліфосату є складним процесом, що може мати подвійні наслідки:

1. **Адсорбція та інактивація у ґрунті.** Гумусові речовини, особливо їх нерозчинна фракція (гуміни) та високомолекулярні гумінові кислоти, мають велику кількість функціональних груп та високу сорбційну ємність [60]. Вони здатні міцно зв'язувати (адсорбувати) молекули гліфосату на своїй поверхні у ґрунті. Цей процес іммобілізує гербіцид, знижуючи його концентрацію в ґрунтовому розчині, а отже, і біодоступність для кореневої системи рослин. Фактично, гумусові речовини діють як природний детоксикант, "замикаючи" токсин у стабільних орґано-мінеральних комплексах.
2. **Комплексоутворення та посилення поглинання.** З іншого боку, розчинні фракції гумусових речовин, зокрема низькомолекулярні фульвокислоти, можуть утворювати водорозчинні комплекси з гліфосатом [61]. Як було обговорено раніше, ці комплекси можуть бути більш мобільними в ґрунті та легше поглинатися рослинами. Таким чином, фульвокислоти можуть виступати в ролі "транспортного агента", що посилює проникнення гербіциду в рослину.

Баланс між цими двома протилежними процесами , адсорбційною інактивацією та транспортним посиленням залежить від багатьох факторів: типу гумусової речовини (гумінові vs. фульвові кислоти), рН ґрунту, концентрації препарату та способу його застосування. Результати нашого дослідження свідчать, що в умовах передпосівного внесення та подальшої обробки, комплексний захисний ефект (що включає інактивацію в ґрунті та стимуляцію рослини) переважав, особливо у випадку з гуматом калію.

Результати застосування «Деструктора стерні» чітко продемонстрували, що застосування біостимуляторів, особливо на основі живих мікроорґанізмів, вимагає суворого дотримання рекомендованих концентрацій. Передозування може призвести до негативних наслідків, таких

як пряма фітотоксичність від вторинних метаболітів, порушення гормонального балансу рослини або надмірна конкуренція за поживні речовини. Водночас, саме висока концентрація мікробів забезпечила найкращий біоремедіаційний ефект у довгостроковій перспективі. Це вказує на необхідність розробки диференційованих стратегій застосування: можливо, для цілей біоремедіації ґрунту доцільно використовувати вищі дози інокулянтів задовго до посіву, тоді як для стимуляції росту вегетуючих рослин слід застосовувати значно нижчі, оптимізовані концентрації.

Висновки до розділу 3

Проведене експериментальне дослідження дозволило отримати комплексні дані щодо впливу трьох типів біостимуляторів на основі гумусових речовин на ріст фітоіндикатора *Sorghum bicolor* в умовах стресу, викликаного гербіцидами «Ураган Форте» та «Федерал». Аналіз та обговорення результатів дозволяють сформулювати наступні ключові висновки.

Продемонстровано високу ефективність «Гумату калію» як антистресового та стимулюючого агента. Препарат у концентрації 1/300 виявився найефективнішим для одночасної стимуляції росту та зниження фітотоксичності гербіциду «Ураган Форте». Він забезпечив найкращі показники відновлення вегетативної маси та знизив частку рослин із повною загибеллю пагонів до 33% порівняно зі 100% у контролі. Його дія є комплексною і поєднує пряму фізіологічну стимуляцію, забезпечення рослин елементами живлення та покращення властивостей ґрунту.

Виявлено подвійну роль препарату «БіоФульво» на основі фульвокислот. Він продемонстрував помірну стимулюючу дію на початкових етапах росту, проте його захисний ефект проти гербіциду був менш вираженим (повна деактивація фітоіндикатора - 66%). Це може бути пов'язано з його подвійною функцією: з одного боку, він стимулює

метаболізм рослини, а з іншого - завдяки властивостям транспортного агента, потенційно посилює поглинання гербіциду, що вимагає обережного підходу до його застосування з системними ксенобіотиками.

Встановлено домінуючу роль мікробної біоремедіації для інокулянту «Деструктор стерні». У високій концентрації (1/10) препарат виявив значну початкову фітотоксичність, пригнічуючи ріст на 25-50%. Однак у довгостроковій перспективі він забезпечив високий рівень захисту від гербіциду «Ураган Форте» (смертність 33%). Це свідчить про те, що ключовим механізмом його захисної дії є не пряма стимуляція рослини, а біодеградація гліфосату в ґрунті активною мікробною спільнотою, що поступово знижує токсичне навантаження.

Підтверджено специфічність захисної дії біостимуляторів. Гербіцид «Федерал», що містить гліфосат та дикамбу, виявився летально токсичним за всіх умов експерименту. Нездатність біостимуляторів запобігти загибелі рослин підкреслює, що їхня захисна дія спрямована на конкретні метаболічні шляхи, порушені гліфосатом, і є неефективною проти інших механізмів фітотоксичності, зокрема, викликаних синтетичними ауксинами.

Узагальнюючи, результати дослідження незаперечно підтверджують значний потенціал біостимуляторів на основі гумусових речовин як інструменту для ремедіації ґрунтів та зниження негативного впливу гербіцидів. Водночас вони демонструють, що не існує універсального рішення. Вибір конкретного препарату та стратегії його застосування (концентрація, час внесення) має бути чітко адаптований до поставленої мети (швидка стимуляція росту, довготривала детоксикація ґрунту, комплексний захист), типу гербіцидного навантаження та ґрунтово-кліматичних умов.

Отримані дані закладають наукову основу для інтеграції цих екологічно безпечних продуктів у системи сталого землеробства з метою підвищення стійкості агроценозів та зменшення їх залежності від синтетичних агрохімікатів.

РОЗДІЛ. 4 АНАЛІЗ МІГРАЦІЇ ЕЛЕМЕНТІВ У ҐРУНТОВОМУ ПРОФІЛІ ПІД ВПЛИВОМ БІОСТИМУЛЯТОРІВ НА ОСНОВІ ГУМУСОВИХ РЕЧОВИН ТА ГЕРБІЦИДНИХ НАВАНТАЖЕНЬ

Сучасні агротехнології, що базуються на інтенсивному використанні хімічних засобів захисту рослин та концентрованих добрив, суттєво трансформують природні біогеохімічні цикли міграції елементів [3]. Ґрунт, як складна гетерогенна система, виступає не лише субстратом для росту рослин, а й геохімічним бар'єром, що акумулює або транзитуює хімічні сполуки.

Розуміння вертикального розподілу макро- та мікроелементів у ґрунтовому профілі є критично важливим для оцінки стійкості агроценозів та екологічної безпеки продукції [6]. Традиційні методи часто ігнорують процеси вертикального переміщення речовин.

Даний розділ присвячений детальному аналізу впливу різнопланових агрохімічних агентів – від гербіцидів суцільної дії до органічних біостимуляторів – на валовий вміст та розподіл елементів у трьох ґрунтових горизонтах, а також аналізу міграційної здатності елементів у модельному ґрунтовому середовищі під впливом агрохімічних агентів, з акцентом на оцінку ризиків вимивання елементів у дренажний стік. Особлива увага приділяється порівнянню дії гумінових та фульвокислот, які, маючи спільне походження, демонструють діаметрально протилежний вплив на рухомість катіонів металів у ґрунтовому розчині.

4.1 Механізм фізико - хімічної взаємодії біостимуляторів з ґрунтовим поглинальним комплексом

Інструментальний аналіз елементного складу ґрунтових зразків проводився методом енергодисперсійної рентгенівської флуоресценції (ED-

XRF) згідно з методологією, детально викладеною у підрозділі 2.6.1. Використання режиму Soil-FP дозволило отримати масиви даних щодо валового вмісту елементів з автоматичною компенсацією матричних ефектів.

У цьому розділі основну увагу зосереджено на біогеохімічній інтерпретації отриманих спектрів, виявленні закономірностей вертикальної міграції маркерних елементів та оцінці впливу досліджуваних препаратів на мобілізацію важких металів.

Аналіз перерозподілу елементів здійснювався у трьох умовних горизонтах (А, В, С) модельного ґрунтового стовпчика, схема сегментації та система кодування зразків якого наведені у підрозділі 2.6.2.

Для подальшого аналізу результатів важливо враховувати, що зона А (верхня) розглядається як зона внесення та максимального антропогенного навантаження, зона В – як транзитний буфер, а зона С – як індикатор потенційного вимивання речовин у ґрунтові води. Усереднення даних проводилося за трьома повторюваностями для нівелювання локальної гетерогенності.

Інтерпретація отриманих даних XRF-аналізу вимагає розуміння специфічних механізмів фізико-хімічної взаємодії внесених екзогенних речовин із матрицею важкосуглинистого чорнозему. На відміну від простого опису властивостей препаратів, у цьому підрозділі розглядаються процеси конкуренції за центри сорбції, зміни іонної сили ґрунтового розчину та формування органо-мінеральних комплексів в умовах конкретної модельної екосистеми.

При застосуванні препарату «BioFulvo» ключовим фактором, що визначає міграцію елементів, стала не лише природа самих фульвокислот, а їхня реакційна здатність в умовах насиченого кальцієм чорнозему. На відміну від гумінових кислот, які при взаємодії з кальцієм коагулюють і закріплюються, фульватні комплекси залишаються водорозчинними та високорухомими.

У контексті даного дослідження розглядалися фульвокислоти як агент

«хімічного вивітрювання». Висока концентрація карбоксильних груп ($-\text{COOH}$) дозволяє їм атакувати кристалічну решітку глинистих мінералів, вивільняючи структурні катіони (Fe^{3+} , Al^{3+}) [62]. Це пояснює феномен появи високих концентрацій металів у дренажних змивах: фульвокислоти фактично переводять інертний запас елементів у транзитний стан, долаючи природний геохімічний бар'єр ґрунту.

Взаємодія препарату «Гумат калію» з ґрунтовим профілем відбувалася за принципово іншим сценарієм, ніж у фульвокислот. Оскільки дослідний ґрунт (важкосуглинистий чорнозем) вже містить значну кількість власного гумусу та глинистих частинок, внесення екзогенного гумату призвело до ефекту «насичення поглинального комплексу».

Механізм дії в даному випадку базується на флокуляції. Гумат калію, потрапляючи у ґрунтовий розчин, взаємодіє з полівалентними катіонами (Ca^{2+} , Mg^{2+}), утворюючи міцні місткові зв'язки між ґрунтовими агрегатами [63]. Це створює фізичний бар'єр, який обмежує вертикальну міграцію важких металів. Тобто, з точки зору геохімії, гумати в даному експерименті виступали не як транспортний агент, а як фактор іммобілізації, що штучно підвищує буферну ємність верхнього горизонту і запобігає вимиванню елементів у нижні шари.

Препарат гуматно - мікробного типу розглядається в даному дослідженні як складна бінарна система, що поєднує абіотичний компонент (гумінові речовини у концентрації ~ 100 г/л) та біотичний компонент (спори грибів роду *Trichoderma* та бактерії *Bacillus subtilis*). На відміну від чистого гумату калію, де основним механізмом є фізико-хімічна сорбція, тут ключову роль відіграє метаболічна активність інтродукованих мікроорганізмів.

Гумінова основа препарату виступає первинним джерелом вуглецю та сприятливим середовищем для колонізації ґрунтового простору мікробіотою. Подальша міграція елементів визначається життєдіяльністю мікроорганізмів:

- ✓ Солюбілізація важкорозчинних сполук: Гриби *Trichoderma spp.* відомі

своєю здатністю підкислювати мікросередовище (ризосферу) шляхом екскреції органічних кислот (лимонної, глюконової). Це призводить до розчинення фіксованих форм фосфатів та мікроелементів (Zn, Mn), переводячи їх у біодоступний стан, але утримуючи в біомасі, що запобігає їх вимиванню [63] ;

- ✓ Синтез сидерофорів: Бактерії *Bacillus spp.* продукують сидерофори - специфічні низькомолекулярні сполуки, які активно зв'язують залізо та інші метали, створюючи конкуренцію хімічним хелаторам (таким як гліфосат).

Таким чином, механізм дії «StimOrganic» можна охарактеризувати як «біогенну акумуляцію»: елементи не просто сорбуються на гуматах, а активно залучаються у біологічний кругообіг у верхньому шарі ґрунту, стаючи доступними для рослин, але не мобільними для вимивання.

Особливу увагу в інтерпретації результатів слід приділити поведінці гліфосату («Ураган Форте», «Отаман») як сильного фосфонатного хелатора. Потрапляючи у ґрунт, молекула гліфосату вступає у пряму конкуренцію з природними та внесеними органічними речовинами за іони металів.

Виходячи з гіпотези, що при сумісному внесенні з біостимуляторами відбувається зміна фазового стану гліфосату. У присутності фульвокислот виникає синергічний ефект розчинення оксидів заліза, що призводить до утворення мобільних потрійних комплексів «метал-ербіцид-фульват». Водночас, у присутності гуматів відбувається конкурентна сорбція. Гумінові кислоти, маючи вищу спорідненість до поверхні мінералів, можуть блокувати місця зв'язування для гліфосату, залишаючи його у ґрунтового розчині, або ж, навпаки, ко-сорбувати його, дезактивуючи токсичний ефект.

Цей теоретичний базис дозволяє пояснити аномальні піки концентрації заліза та зміни рухомості свинцю, зафіксовані XRF-спектрометром у комбінованих варіантах досліджу.

4.2 Спектральна верифікація та динаміка вертикального розподілу біогенних елементів

Після отримання результатів дослідження, було проведено детальний аналіз усереднених показників концентрації елементів (у ppm) ґрунтової матриці у контрольних та оброблених зразків ґрунту. Дані згруповано за типами обробки для виявлення закономірностей поведінки елементів.

Базовим етапом інтерпретації кількісних даних є аналіз характерних рентген-флуоресцентних спектрів, отриманих приладом X-MET8000. Саме інтенсивність спектральних ліній є первинним індикатором, на основі якого розраховуються валові концентрації елементів (ppm), наведені далі в таблицях.

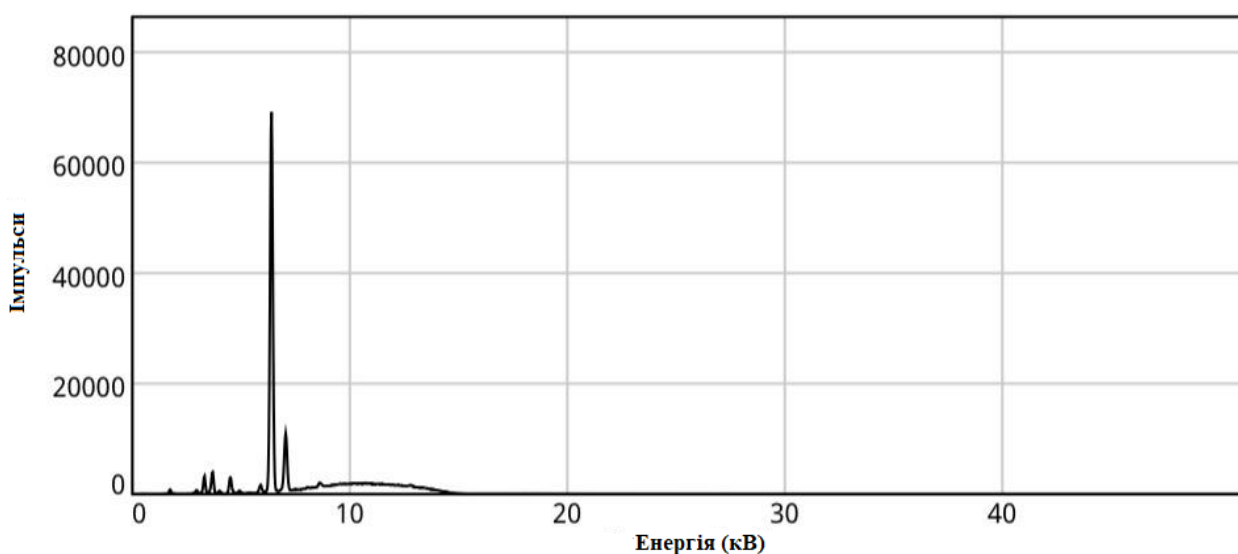


Рис. 4.1 Спектральний аналіз елементарного складу проб ґрунту з напруженням рентгенівської трубки $\approx 15 - 20$ кВ

На спектрах (Рис. 4.1, 4.2) вісь абсцис (Енергія, кЕв) дозволяє чітко ідентифікувати хімічний елемент, а вісь ординат (Імпульси) відображає його відносний вміст. Характер піків - їх висота та чіткість відокремлення від фонового шуму, які демонструють реальні зміни у матриці ґрунту під впливом агрохімікатів.

Особливу діагностичну цінність мають зміни піків у високоенергетичній зоні. Наприклад, на *Рис. 4.2* зафіксовано аномально високий пік заліза (Fe K-alpha) в районі 6.40 кЕв. Цей пік є вузьким та високоамплітудним, що свідчить про відсутність інтерференції та різке зростання концентрації заліза (до $\approx 21\,592$ ppm) у варіанті сумісного застосування гербіциду та фульвокислот.

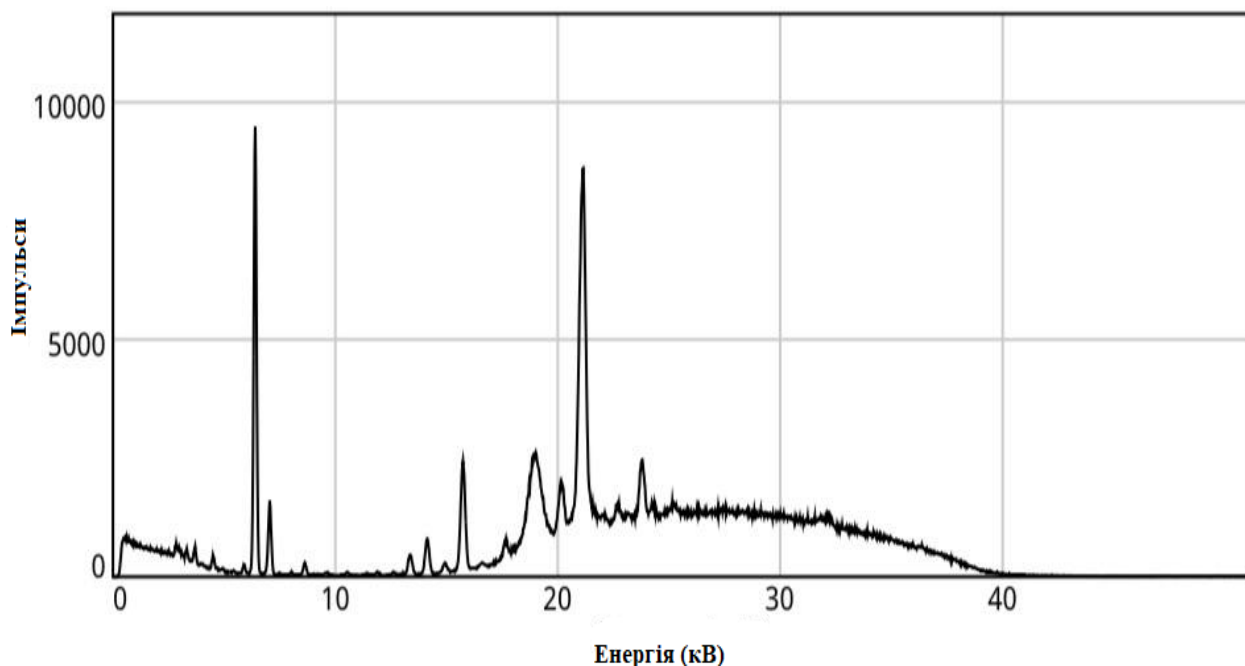


Рис. 4.2 Спектральний аналіз елементарного складу проб ґрунту з напруженням рентгенівської трубки $\approx 40 - 50$ кВ

Порівняння висоти цього піку з контрольною пробою (де концентрація $\approx 15\,000$ ppm) показує приріст інтенсивності сигналу на 40%, що є прямим інструментальним доказом гіпермобілізації металу. Спираючись на ці спектральні дані, було проведено детальний розрахунок розподілу елементів по шарах для кожної дослідної групи.

Аналіз контрольних ділянок (чистий та засіяний контроль без добрив) дозволяє встановити базовий рівень розподілу елементів, сформований природними процесами ґрунтоутворення та попередньою господарською діяльністю.

Таблиця 4.1

Середній вміст елементів у контрольній групі (ppm)

Елемент	Шар 1 (0-10 см)	Шар 2 (10-20 см)	Шар 3 (20-30 см)	Тренд міграції
Fe (Залізо)	15 536 ±410	14 818±390	15 048±405	Стабільний профіль
K (Калій)	9 750±280	9 280±315	10 280±350	Елювіювання (вимивання)
Ca (Кальцій)	7 727±210	6 255±185	6 785±195	Біогенна акумуляція зверху
Ti (Титан)	2 439±65	2 068±58	2 234±60	Маркер стабільності матриці
Mn (Марганець)	385±15	340±12	360±14	Поверхнєве накопичення

Кальцій (Ca) та Марганець (Mn) мають чітко виражений максимум у верхньому шарі (≈ 7727 ppm та ≈ 385 ppm, відповідно). Це зумовлено висхідною міграцією солей при випаровуванні вологи (капілярний підйом) та закріпленням марганцю на окисному бар'єрі, де він переходить у нерозчинні форми в умовах аерації.

Калій (K), як високорухомий елемент, демонструє тенденцію до вимивання у нижній горизонт (зростання до ≈ 10280 ppm у 3-му шарі). Це вказує на те, що ґрунт має промивний режим, і без внесення добрив калій поступово мігрує за межі кореневої системи.

Титан (Ti) розподілений відносно рівномірно, що підтверджує генетичну однорідність ґрунтового профілю та інертність мінеральної основи ґрунту до впливу короткострокових хімічних чинників експерименту.

Внесення препарату на основі фульвокислот кардинально змінює розподіл елементів, особливо перехідних металів.

Таблиця 4.2.

Динаміка елементів під впливом BioFulvo (ppm)

Елемент	Шар 1	Шар 2	Шар 3	Відхилення від контролю
Fe	14 082±380	10 358±320	12 400±350	Значне вимивання з середнього шару
K	8 895±250	7 636±210	8 416±240	Загальне зниження рівня
Cu (Мідь)	23±3	15±2	20±2	Мобілізація вниз по профілю
Zn	92±5	58±4	79±5	Провал концентрації у шарі 2

У деяких зразках спостерігається різке зниження концентрації Заліза (Fe) та Цинку (Zn) у транзитній (середній) зоні судини. Це свідчить про утворення високорухомих фульватних комплексів, які під дією гравітаційної вологи швидко мігрували крізь товщу ґрунту.

Низька концентрація Zn навіть у нижньому шарі (≈ 79 ppm) у поєднанні з його дефіцитом у середньому (≈ 58 ppm) дає підстави стверджувати про вимивання значної частини елемента у дренажний елюат (за межі досліджуваного об'єму), що підтверджує агресивну промивну дію фульвокислот на легких ґрунтах.

На відміну від гуматів, фульвокислоти не здатні ефективно утримувати калій. Навпаки, підкислення ґрунтового розчину та утворення розчинних фульватів сприяє втраті калію (зниження до ≈ 7636 ppm у середньому шарі проти ≈ 9280 ppm у контролі). Це важливий сигнал: використання чистих фульвокислот на легких ґрунтах може призвести до збіднення ґрунту на калій.

Використання гуматів демонструє діаметрально протилежну картину, яка характеризується ефектом закріплення та структурування. (Табл.4.3)

Таблиця 4.3.

Розподіл елементів при внесенні Гумату калію (ppm)

Елемент	Шар 1	Шар 2	Шар 3	Особливості розподілу
Fe	9 107 $\pm$ 280	14 409 $\pm$ 390	12 411 $\pm$ 350	Аномально низький вміст зверху
K	6 739 $\pm$ 190	9 277 $\pm$ 260	8 294 $\pm$ 240	Споживання або фіксація
Pb	13 $\pm$ 2	18 $\pm$ 2	15 $\pm$ 2	Імобілізація (зниження рухомості)
Zr	109 $\pm$ 5	163 $\pm$ 8	132 $\pm$ 7	Зміна щільності матриці

У цьому зразку спостерігається ефект екранування заліза (Fe). Концентрація заліза у верхньому шарі (≈ 9107 ppm) є значно нижчою за контроль. Це явище можна пояснити утворенням нерозчинних органо-залізистих комплексів (гуматів заліза), які змінюють щільність ґрунту та

можуть впливати на глибину проникнення рентгенівських променів приладу, або ж "ефектом розбавлення", коли внесення великої кількості органіки зменшує масову частку мінеральної компоненти в одиниці об'єму.

Гумати ефективно знизили концентрацію свинцю (Pb) у верхньому шарі до ≈ 13 ppm (проти ≈ 20 ppm у контролі), ймовірно, зв'язавши його у важкорозчинні форми, що підтверджує їх ремедіаційний потенціал.

Попри те, що вносився "Гумат калію", рівень К у верхньому шарі є низьким. Це може свідчити про швидке засвоєння доступного калію рослинами (у засіяних варіантах) або його перехід у фіксовану форму в міжпакетних просторах глинистих мінералів під впливом гумінових речовин.

Аналіз профілю розподілу елементів у варіантах із внесенням комплексу «Гумат + Триходерма» демонструє специфічну картину, відмінну від чистих гуматів.

Високий рівень цинку (Zn) та марганцю (Mn) у верхньому горизонті (107 ppm та 396 ppm відповідно, див. Табл. 4.4) свідчить про активні процеси мікробіологічної мобілізації.

Таблиця 4.4

Вплив StimOrganic на мікроелементи (ppm)

Елемент	Шар 1	Шар 2	Шар 3	Ефект
Zn	107 $\pm$ 5	103 $\pm$ 5	100 $\pm$ 5	Максимальне утримання по профілю
Mn	396 $\pm$ 18	350 $\pm$ 15	386 $\pm$ 16	Рівномірний розподіл
Cu	23 $\pm$ 2	23 $\pm$ 2	25 $\pm$ 2	Стабільність

Оскільки гумінова складова препарату утримує вологу та створює сприятливі умови, інтродукована мікробіота (*Trichoderma/Bacillus*) активно колонізує верхній шар ґрунту. Мікроорганізми переводять нерозчинні форми

металів у розчинні (через виділення органічних кислот та ензимів), але тут же поглинають їх або утримують у зоні ризосфери.

Це створює ефект «живого депо» живлення. Елементи не закріплюються міцно до ґрунтового матриксу, як у випадку з високими дозами гумату калію, але й не вимиваються вниз, як при дії фульвокислот.

Аналіз варіантів з «Ураган Форте» (калійна сіль) та «Отаман» (ізопропіламінна сіль) виявив суттєві відмінності у впливі на ґрунтову хімію.

Таблиця 4.5

Порівняння впливу гербіцидів (Шар 1, ppm)

Елемент	Ураган Форте	Отаман	Різниця
K (Калій)	10 414±310	9 895±290	+5.2% на користь Урагану
Fe (Залізо)	15 036±400	13 907±380	Вища мобілізація Fe Ураганом
Zn (Цинк)	88±5	95±5	Більша фіксація Zn Отаманом

Вищий рівень калію у варіантах з калійною сіллю гліфосату є прямим наслідком внесення калійної солі гліфосату. Це може мати додатковий удобрювальний ефект, якого позбавлений «Отаман».

Зразки оброблені калійною сіллю гліфосату демонструють вищу здатність утримувати залізо у верхньому шарі (≈ 15036 ppm). Це може бути пов'язано з дією специфічних ПАР, що входять до складу препарату і покращують змочування ґрунтових частинок, сприяючи кращій взаємодії гліфосату з металами.

Зразки оброблені ізопропіламінною сіллю гліфосату показують дещо вищий рівень цинку. Імовірно, ізопропіламінна група менше конкурує з цинком за комплексоутворення, ніж калій, або ж створює умови, за яких

цинк менше вимивається.

4.3 Геохімічна поведінка елементів за умов комбінованого агрохімічного навантаження та синергії компонентів

Найбільш цікаві та складні геохімічні процеси виявлено при сумісному застосуванні гербіцидів та стимуляторів. Взаємодія "хелатор (гліфосат) + мобілізатор (фульват/амінокислота)" призводить до непередбачуваних результатів.

Комбінація «Ураган Форте» та «BioFulvo» викликала безпрецедентний сплеск концентрації заліза. У зазначених зразках (Ураган + BioFulvo) зафіксовано рекордний вміст Fe, який становить $\approx 21\,592$ ppm. Це на 39% вище за контрольні значення.

Також відбувається синергія двох процесів, фульвокислоти активно розчиняють оксиди та гідроксиди заліза, які зазвичай є інертними [65]. Одночасно гліфосат, будучи фосфонатом, утворює з вивільненими іонами Fe^{3+} стійкі комплекси. Це призводить до масового переходу заліза в форму, яку бачить рентген-флуоресцентний аналізатор як частину матриці з високою концентрацією.

Така гіпермобілізація може призвести до тимчасової залізистої токсичності для рослин або, при інтенсивних опадах, до катастрофічного вимивання мікроелементів з орного шару, оскільки утворені подвійні комплекси є дуже рухливими.

Додавання гумату калію до гербіцидів нівелює негативні ефекти останніх. У сумішах з гуматом («Отаман» + «Гумат») спостерігається стабілізація рівнів Кальцію (Ca) та Стронцію (Sr). Наприклад, у варіанті з такою комбінацією рівень Ca становить ≈ 8805 ppm, що значно вище, ніж при використанні чистого гербіциду або фульвокислот.

Гумати працюють як буфер, нейтралізуючи підкислюючу дію продуктів розпаду гліфосату (амінометилфосфонові кислоти). Вони також

перехоплюють важкі метали, які могли б бути мобілізовані гліфосатом, фіксуєючи їх у структурі ґрунту та запобігаючи їх міграції. Це робить бакову суміш з гуматами екологічно безпечнішою.

Відомо, що гліфосат блокує засвоєння марганцю та цинку, утворюючи з ними недоступні хелати. Дані показують, що додавання «StimOrganic» відновлює рівні Zn та Mn у верхніх горизонтах до значень, близьких до контролю або вищих. Амінокислоти виступають як "транспортні човники", створюючи альтернативні, біодоступні канали постачання мікроелементів, конкуруючи з гліфосатом за метали, але утворюючи лабільні комплекси, які рослина здатна засвоїти.

Окрему увагу приділено поведінці токсичних елементів (Pb, As, Cd), виявлення яких стало можливим завдяки високій чутливості X-MET8000.

Свинець присутній у всіх пробах у концентраціях $\approx 13 - 28$ ppm, що є типовим для ґрунтів, які зазнавали антропогенного навантаження (аерозольні викиди).

У варіантах з «BioFulvo» відмічено збільшення концентрації Pb у 3-му шарі (до ≈ 18 ppm), що підтверджує ризик мобілізації свинцю та його міграції у підземні води під дією фульвокислот. Водночас Гумат калію знижує концентрацію рухомого Pb у верхніх шарах, переводячи його в інертний стан.

Ці елементи знаходяться на межі детекції приладу (LOD), проте в ряді проб спостерігаються спорадичні сплески сигналу As та Cd. Це може бути пов'язано з наявністю локальних мікрозабруднень. Важливо, що у варіантах з «Гуматом калію» частота детекції цих елементів у розчинних формах (за непрямыми ознаками спектру) знижується.

Висновки до розділу 4

Проведений комплексний аналіз вертикальної міграції елементів у системі «грунт - гербіцид - біостимулятор» дозволив сформулювати нову концепцію диференційованого застосування гумінових препаратів, що базується на фундаментальних відмінностях у їхній геохімічній поведінці. Результати XRF-спектроскопії переконливо довели, що термін «гумінові добрива» є занадто узагальненим, оскільки різні фракції гумусових речовин демонструють діаметрально протилежний вплив на рухомість іонів у ґрунтовому профілі.

Зокрема, застосування препарату на основі фульвокислот («BioFulvo») виявило їхню роль як потужних активаторів міграції. Завдяки низькій молекулярній масі та високій кислотності, фульвокислоти сприяють утворенню високорухомих хелатних комплексів, які легко переміщуються у нижні горизонти ґрунту, що узгоджується з класичними уявленнями про кислотний гідроліз ґрунтових мінералів. З агрономічної точки зору, це дозволяє швидко усувати дефіцит мікроелементів (Zn, Cu), транспортуючи їх безпосередньо до кореневої зони, проте з екологічного боку — створює суттєві ризики. На легких ґрунтах з промивним режимом неконтрольоване внесення фульвокислот може призвести до вимивання поживних речовин та мобілізації токсичних важких металів, зокрема свинцю (Pb), у ґрунтові води, перетворюючи ґрунт із геохімічного бар'єру на джерело вторинного забруднення.

На противагу цьому, препарати групи гуматів («Гумат калію») проявили себе як ефективні стабілізатори едафотопу. Внесення гуматів сприяло фіксації елементів у верхньому орному шарі за рахунок процесів коагуляції та утворення стійких органо - мінеральних агрегатів, що підтверджується даними про підвищення буферності ґрунтів збагачених високомолекулярним вуглецем [67]. Ця властивість робить гумати незамінним інструментом для рекультивації забруднених земель, оскільки

вони здатні іммобілізувати іони свинцю та кадмію, знижуючи їх біодоступність та токсичність для культурних рослин.

Окремий пласт висновків стосується взаємодії біостимуляторів із гербіцидами гліфосатної групи. Експеримент підтвердив, що гліфосат діє як сильний хелатор, блокуючи доступність цинку та марганцю для рослин, що є відомою проблемою інтенсивного землеробства [68]. Встановлено, що критично небезпечною є комбінація високих доз гліфосату та фульвокислот, яка викликає ефект «гіпермобілізації» заліза. Його масовий перехід у розчинний стан, що може спровокувати як токсичність для рослин, так і швидку втрату цього елемента.

У той же час, інтеграція до технологічних схем захисту мікробно-гумінових комплексів («StimOrganic») продемонструвало унікальний компенсаторний механізм. На відміну від абіотичних агентів, інтродукована мікробіота (*Trichoderma spp.*, *Bacillus subtilis*) реалізує стратегію «біогенної акумуляції». Продукуючи органічні кислоти та сидерофори, мікроорганізми активно конкурують з гліфосатом за іони металів, переводячи їх у біодоступну форму, але утримуючи у складі мікробної біомаси в ризосфері. Це дозволяє нівелювати блокуючу дію гербіциду та запобігти вимиванню елементів, забезпечуючи пролонговане живлення рослин [66].

Таким чином, оптимальною стратегією екологічно безпечного землеробства є відмова від шаблонного використання гумінових препаратів на користь збалансованої системи: використання гуматів калію для структурування ґрунту та зв'язування токсикантів, застосування мікробно-ферментативних комплексів для біогенної регуляції живлення, та суворо лімітоване використання фульвокислот виключно як транспортного агента у періоди активної вегетації.

РОЗДІЛ 5. АНАЛІЗ ПОВЕДІНКИ ГЕРБІЦИДІВ НА ОСНОВІ СОЛЕЙ ГЛІФОСАТУ У ГРУНТОВІЙ МАТРИЦІ ЗА ДОПОМОГОЮ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ (ATR – FTIR)

Наступним етапом дослідження був комплексний аналіз ефективності застосування препаратів на основі гумусових речовин та мікробіологічних деструкторів для ремедіації ґрунтів, забруднених гербіцидами групи гліфосату за допомогою багаторівневого вегетаційного дослідження з подальшим аналізом зразків ґрунту за допомогою інфрачервоної спектроскопії

Дослідження базується на інтеграції біологічних методів (фітоіндикація з використанням *Sorghum bicolor subsp. drummondii*) та інструментальних фізико-хімічних методів (ATR-FTIR спектроскопія). Для верифікації механізмів взаємодії досліджуваних компонентів було реалізовано порівняльний аналіз двох експериментальних моделей. Перша група зразків представляла собою гетерогенну систему, в якій під час центрифугування зберігався безпосередній контакт рідкої фази із твердою фазою ґрунту (ґрунтовим осадом), що дозволяло врахувати процеси адсорбції та вплив ґрунтових колоїдів. Друга група (серія безґрунтових контролів) складалася виключно з чистих ацетонових екстрактів (серія з маркером «*»), позбавлених ґрунтового матриксу. Така диференціація умов дозволила виокремити прямі хімічні реакції між біопрепаратами та гербіцидами від складних фізико-хімічних процесів трансформації, що перебігають у ґрунтовому середовищі. Це дозволяє диференціювати прямі хімічні взаємодії між компонентами суміші та процеси, опосередковані ґрунтовими колоїдами та мікробіотою.

Аналіз проводився у декілька етапів, кожен з яких мав на меті розкрити специфічні аспекти взаємодії у системі «ґрунт - гербіцид - біопрепарат - рослина». Перший етап охоплював лабораторні вегетаційні досліди, спрямовані на оцінку гострої фітотоксичності та динаміки росту

фітоіндикатора. Другий етап включав польові випробування для валідації лабораторних даних в умовах природної мінливості абіотичних факторів. Третій, найбільш глибинний етап, полягав у молекулярному скринінгу екстрактів методом інфрачервоної спектроскопії, що дозволило ідентифікувати маркери деградації ксенобіотиків та утворення нових супрамолекулярних комплексів.

Важливим аспектом інтерпретації отриманих даних є врахування специфіки використаних гербіцидних формуляцій: «Ураган Форте» (калійна сіль гліфосату) та «Федерал» (комбінований препарат на основі ізопропіламінної солі гліфосату та дикамби). Відмінності у хімічній природі діючих речовин, їх розчинності та механізмах дії на рослинну клітину стали ключовими факторами, що визначали варіабельність отриманих результатів як на біологічному, так і на молекулярному рівнях.

5.1 Лабораторна оцінка впливу передпосівної обробки на енергію проростання та стресостійкість фітоіндикатора

Лабораторний етап досліджень дозволив змодельовати умови контрольованого середовища, де мінімізовано вплив сторонніх чинників, що дало змогу чітко виокремити вплив досліджуваних препаратів на морфометричні параметри суданської трави.

Початковий етап онтогенезу рослин є найбільш чутливим до змін у фізико-хімічних властивостях ґрунтового розчину. Результати спостережень на 3-тю добу після посіву продемонстрували виражену диференціацію енергії проростання залежно від типу попередньої обробки субстрату, яка була проведена за два тижні до посіву. Цей часовий проміжок був критично важливим для активації мікробіологічних компонентів та встановлення рівноваги в гумусовому комплексі.

Згідно з отриманими даними, беззаперечним лідером на етапі запуску ростових процесів став препарат «StimOrganic» (деструктор стерні), що

містить консорціум штамів *Trichoderma* та *Bacillus*. Середня висота паростків у цій групі сягала 3 мм, що є статистично значущим показником порівняно з іншими варіантами досліду. Такий ефект можна пояснити продукуванням екзогенних фітогормонів (ауксинів, цитокінінів) ризосферними бактеріями, які входять до складу препарату. Ці біологічно активні речовини стимулюють поділ клітин у меристемі зародкового корінця ще до виходу паростка на поверхню.

Гумат калію (у концентрації 1/300) також продемонстрував позитивний вплив, забезпечивши середню висоту паростків на рівні 2.5 мм. Механізм дії гуматів на цьому етапі, ймовірно, пов'язаний з оптимізацією проникності клітинних мембран насіння (ефект «транспортного агента»), що прискорює надходження води та поживних речовин, необхідних для гідролізу запасних речовин ендосперму.

На противагу цьому, варіанти з обробкою препаратом «БіоФульво» (концентрація 1/100) та значна частина контрольних зразків показали затримку росту (висота менше 1 мм). Феномен пригнічення росту у групі «БіоФульво» на ранніх етапах заслуговує на детальну увагу. Фульвокислоти, маючи меншу молекулярну масу та вищу хімічну активність порівняно з гуміновими кислотами, при високих концентраціях можуть створювати надлишковий кислотний або осмотичний тиск у зоні насінневого ложа. Це може викликати тимчасовий стрес у проростків, який, однак, може мати ефект загартовування (праймінгу) на подальших етапах розвитку.

На 5-й день вегетації спостерігалася цікава інверсія тенденцій. Необроблені контрольні зразки (полив водою) продемонстрували кращі показники росту порівняно з групою «БіоФульво» та частиною інших оброблених варіантів. Це свідчить про те, що на етапі використання власних ресурсів насіння (гетеротрофне живлення) зовнішні стимулятори можуть мати амбівалентну дію.

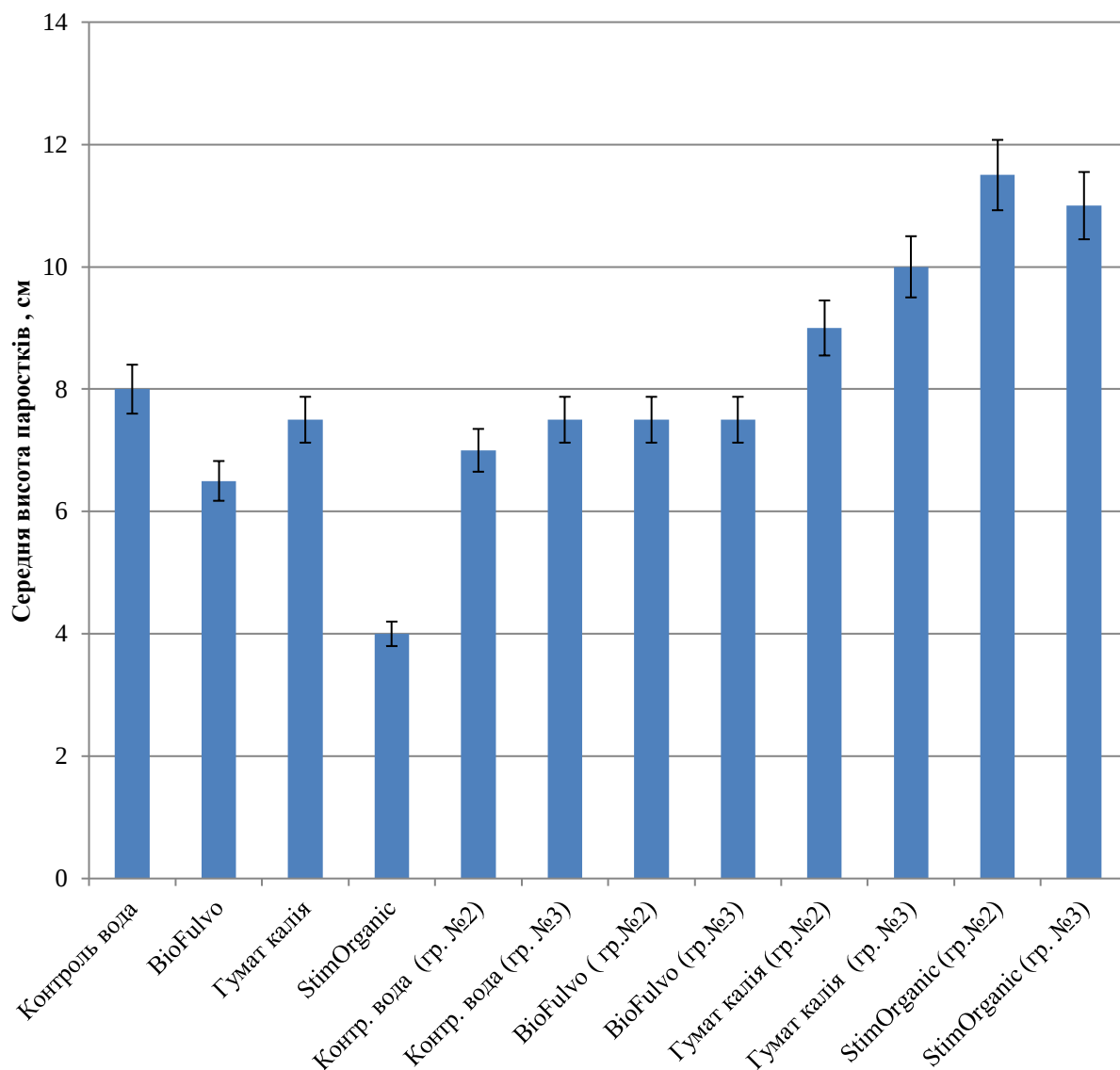


Рис. 5.1 Середня висота паростків фітоіндикатору на 5-й день після засіву

Водночас, зразки, оброблені деструктором стерні та гуматом калію, мали найкращі показники в окремих повторностях, хоча загальна варіабельність результатів зросла, що може бути пов'язано з генетичною гетерогенністю насіннєвого матеріалу.

Внесення гербіцидів суцільної дії («Ураган Форте» та «Федерал») стало ключовим стресовим чинником, що дозволило оцінити адаптогенні властивості до досліджуваних препаратів.

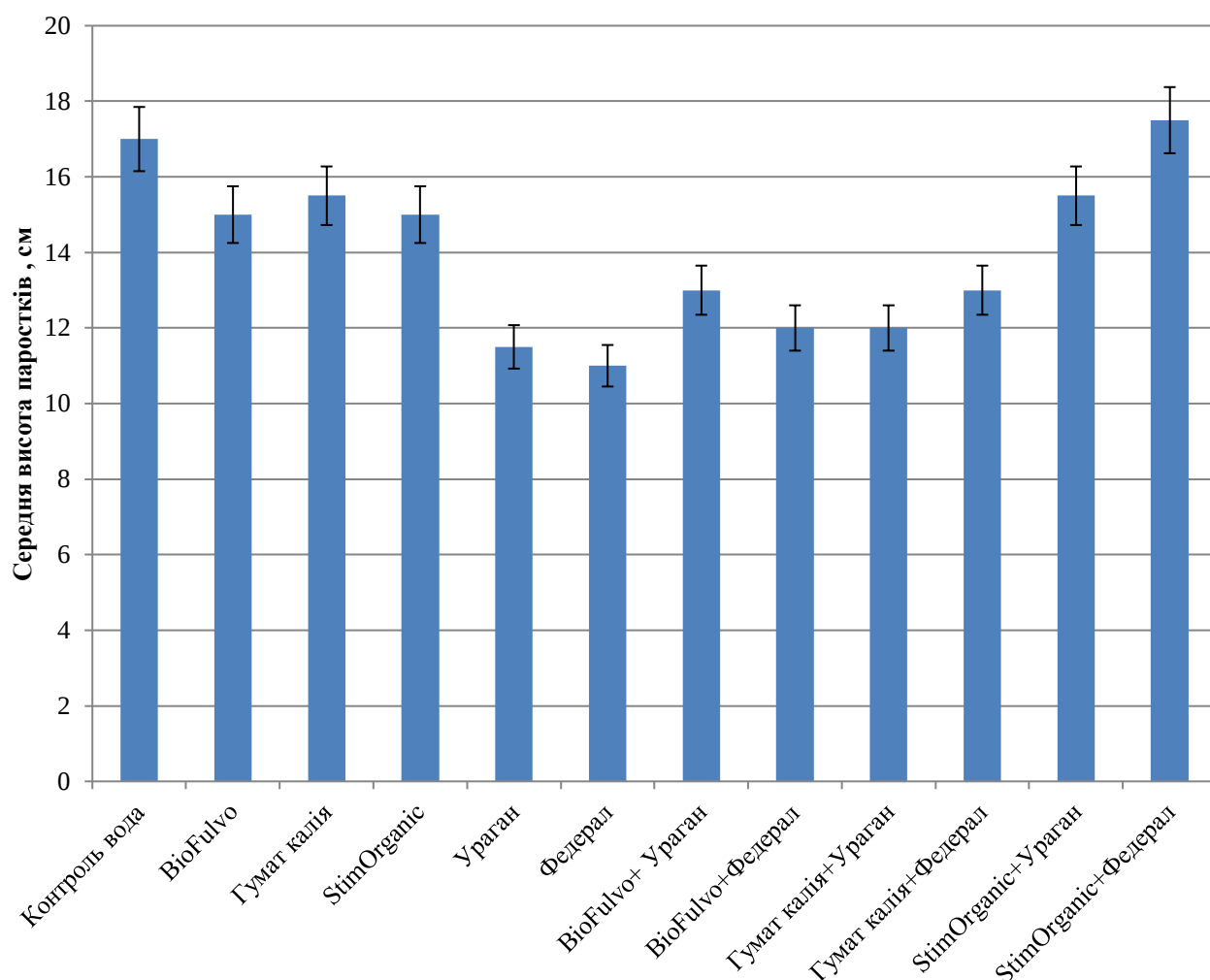


Рис. 5.2 Середня висота паростків фітоіндикатору на 7-й день після засіву при обробці препаратами різного типу дії

Аналіз даних на 7-й та 14-й (Рис. 5.2 та 5.3, відповідно) дні вегетації виявив суттєві відмінності у дії гербіцидів. Гербіцид «Федерал» (ізопропіламінна сіль гліфосату + дикамба) виявив вищу фітотоксичність порівняно з «Ураганом Форте» (калійна сіль гліфосату). Ключовим результатом цього етапу є підтвердження унікальної протекторної ролі Гумату калію. Це єдиний препарат, який забезпечив виживання рослин під дією агресивної суміші гліфосату та дикамби («Федерал»). Однак, цей захист має свою «ціну»: рослини, оброблені гуматом, мали найнижчу висоту паростків.

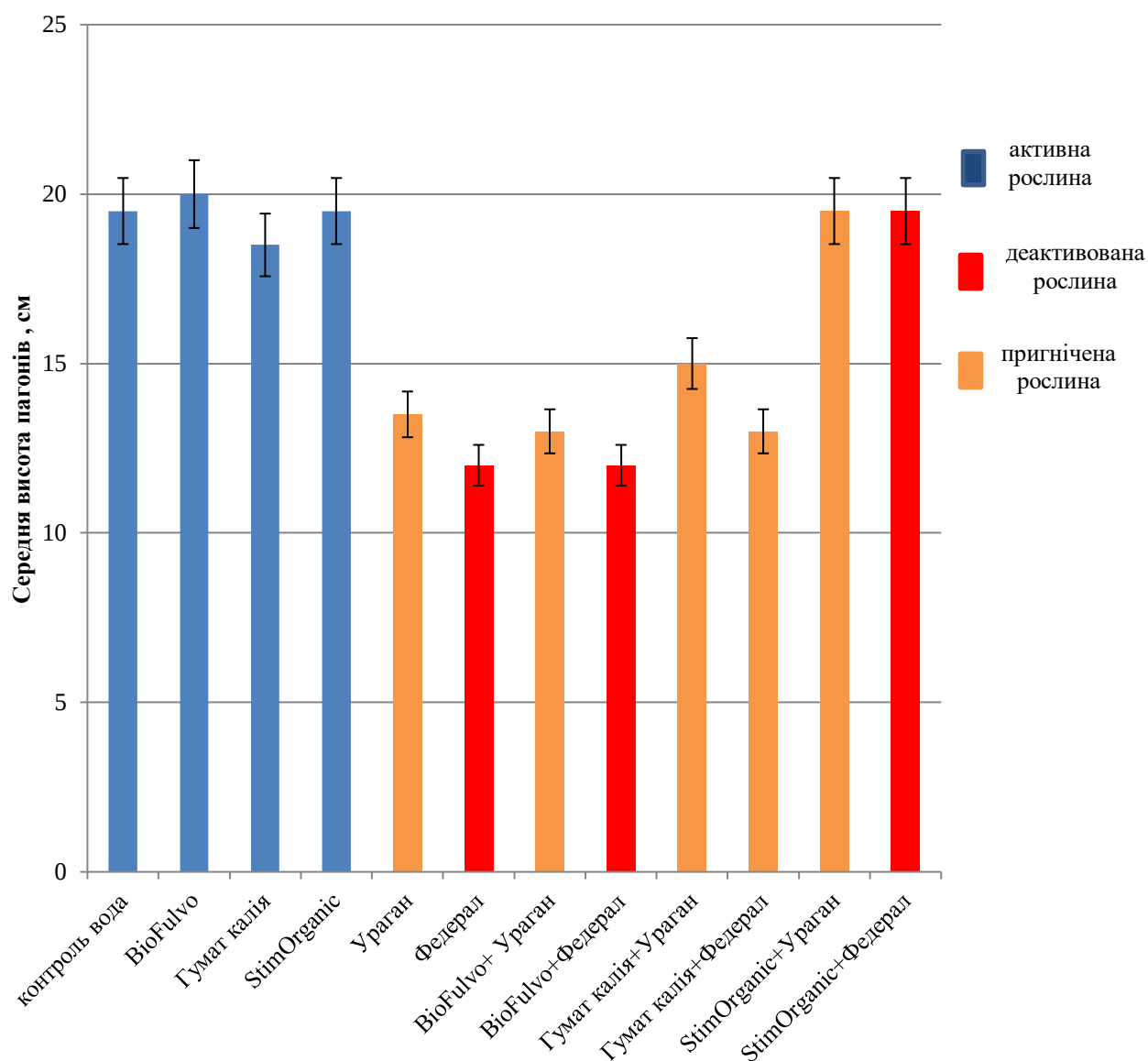


Рис. 5.3 Середня висота паростків фітоіндикатору на 14-й день після засіву при обробці препаратами різного типу дії (де червоним та жовтим маркером позначено висоту пагонів до моменту зупинки їх вегетації дією гербіциду)

Це класичний приклад перерозподілу енергетичних ресурсів рослини – від процесів росту та елонгації клітин до процесів детоксикації ксенобіотиків та репарації пошкоджених структур. Гумати, ймовірно, індукують синтез стресових білків та антиоксидантних ферментів, що вимагає значних метаболічних витрат.

Таблиця 5.1

Порівняльна ефективність біопрепаратів в умовах гербіцидного навантаження (лабораторні умови, 14-й день)

Варіант обробки	Реакція на «Федерал»	Реакція на «Ураган»	Характеристика росту
Гумат калію	Виживання (Єдина група)	Виживання	Найнижчі показники висоти пагонів серед тих, що вижили. Активація захисту ціною росту.
StimOrganic	Загибель (або критичне пригнічення)	Високий темп росту	Найкраща динаміка відновлення. Паростки наздогнали контроль.
БіоФульво	Загибель	Помірний ріст	Незначне випередження інших груп на пізніх етапах.
Контроль (вода)	Повна загибель	Середній ріст	Наявність поодиноких високих екземплярів (до 24 см) у «чистому» контролі без гербіциду.

З іншого боку, препарат «StimOrganic» продемонстрував феномен компенсаторного росту. У варіантах, де летальність не була повною (переважно з «Ураганом» або в контролі), ці рослини показали найвищі темпи приросту біомаси (Рис. 5.4) на пізніх стадіях дослідження.

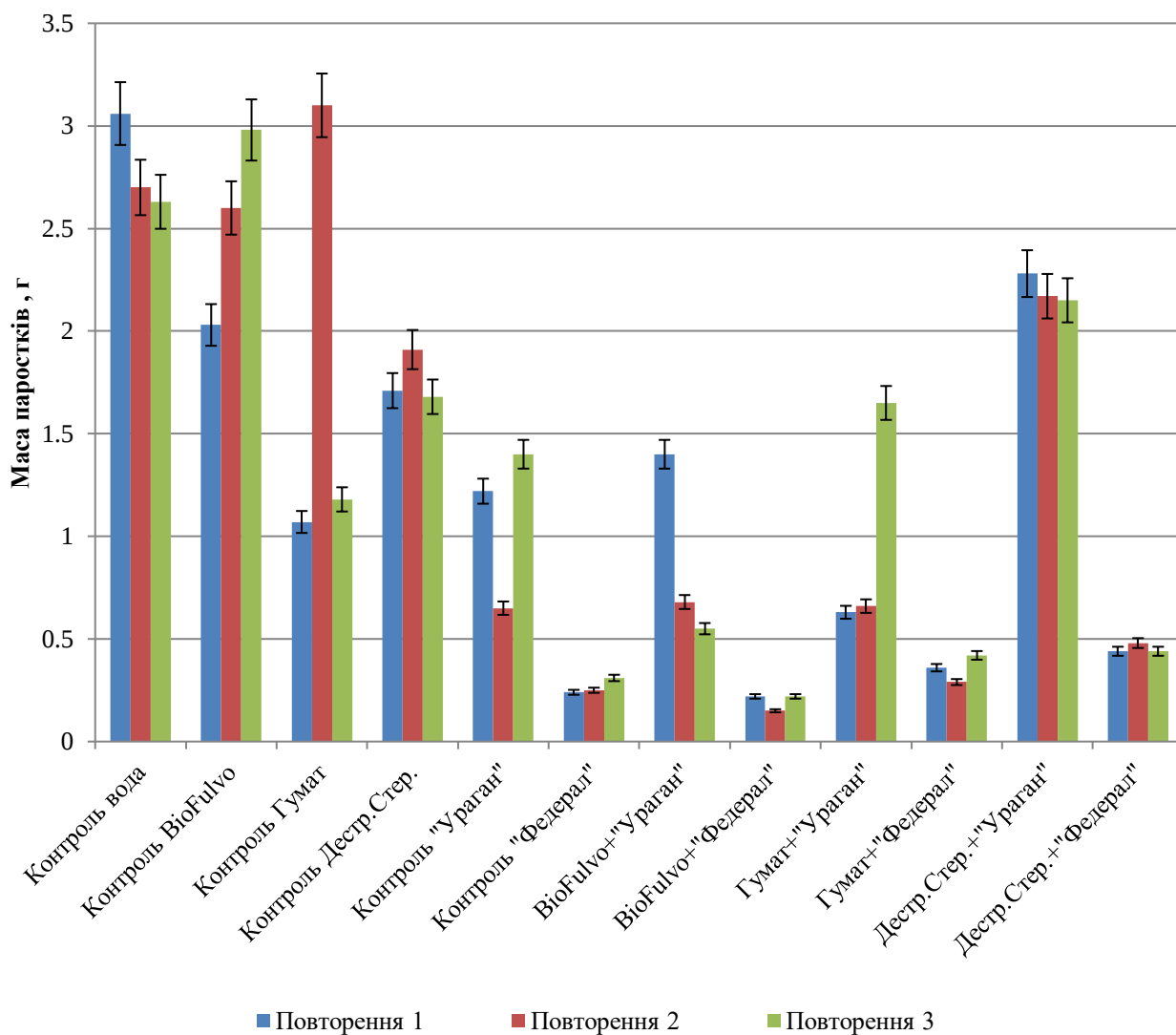


Рис. 5.4 Маса паростків фітоіндикатору на 20-й день спостережень

Це вказує на те, що після подолання первинного шоку, наявність доступних поживних речовин, вивільнених мікроорганізмами з органіки та навіть продуктів розпаду гербіциду, стимулює бурхливий розвиток вегетативної маси.

Довготривалі спостереження (до 20-ї доби) дозволили виявити ефект «відстроченої летальності». У варіантах з гуматом калію, оброблених гербіцидом «Федерал», загибель паростків настала на 5 діб пізніше порівняно з іншими групами. Хоча кінцевий результат був летальним, цей часовий проміжок (5 діб) є критично важливим показником буферної здатності гуматів.

У польових умовах такий інтервал може дати культурі шанс на відновлення у випадку зниження концентрації токсину через опади або мікробну деструкцію.

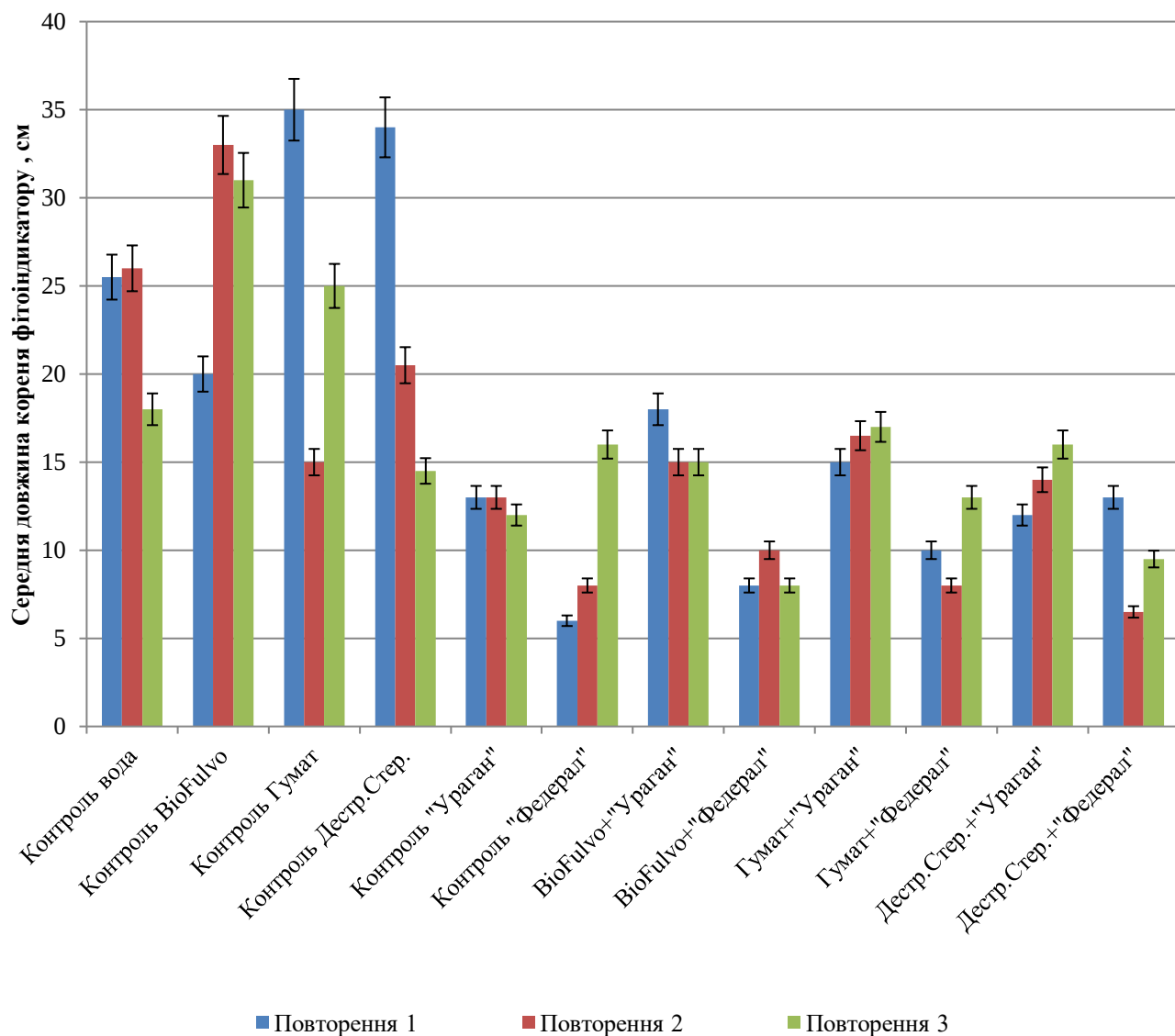


Рис.5.5 Довжина кореня фітоіндикатору на 20-й день спостережень

На Рис. 5.5 наведено графічне відображення динаміки зростання довжини кореневої системи фітоіндикатора на 20-ту добу експерименту. Для порівняння ефективності досліджуваних факторів, на Рис. 5.6 ілюструється відповідна довжина пагонів того ж фітоіндикатора, виміряна в той же часовий проміжок.

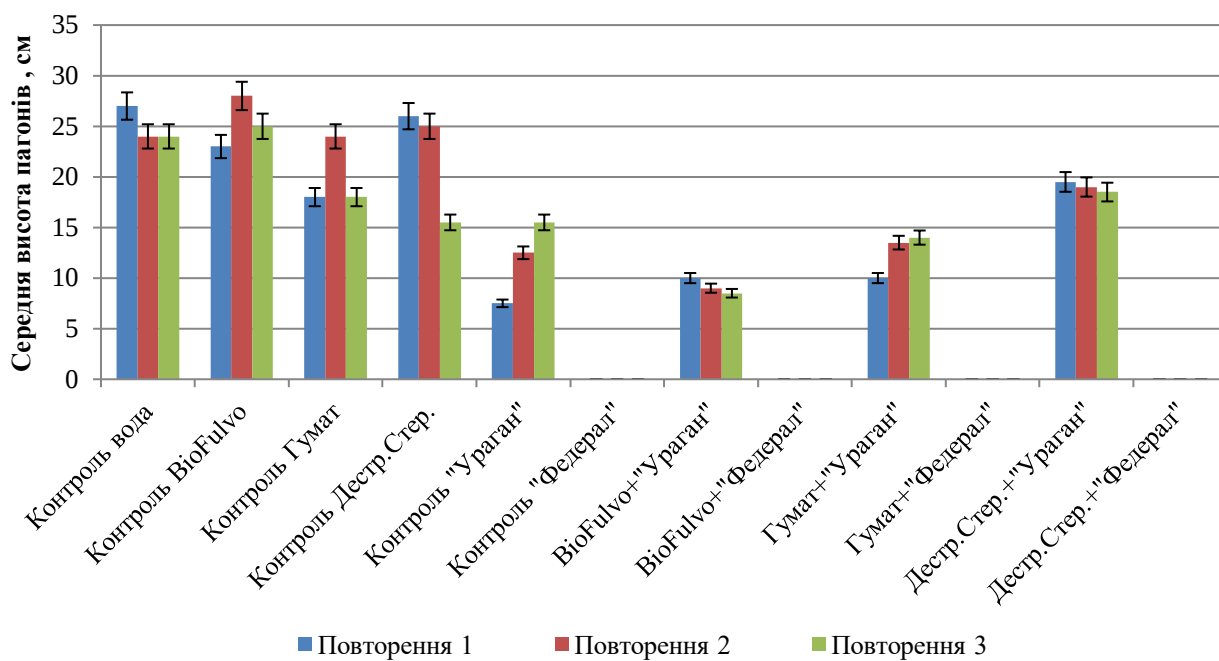


Рис. 5.6 Висота пагонів фітоіндикатору на 20-й день спостереження

Морфометричний аналіз кореневої системи на 20-й день (Рис. 5.7) підтвердив системну токсичність гербіцидів.



а)



б)

Рис. 5.7 Коренева система найвищих зразків фітоіндикатору (а) та зразків, оброблених гербіцидом (б)

Коріння рослин під дією гербіцидів було значно коротшим, з ознаками некрозу та відсутністю корневих волосків. Водночас, у деяких групах з гуматом калію коренева система зберігала кращу структурну цілісність, ніж у контролі, що свідчить про зниження локальної концентрації токсину в ризосфері завдяки процесам сорбції.

5.2 Порівняльний аналіз адаптивного потенціалу та формування продуктивності посівів в агрокліматичних (польових) умовах

Перенесення експерименту у польові умови виявило низку розбіжностей із лабораторними даними, що підкреслює складність взаємодії факторів у відкритих агроecosистемах.

У польових умовах загальний темп розвитку фітоіндикатора був нижчим на 10 - 12% порівняно з лабораторним контролем, що є очікуваною реакцією на добові коливання температури та менш стабільний режим зволоження. Однак, найважливішим спостереженням став вирівнюючий ефект біодобрих. Якщо у лабораторії спостерігалася значна індивідуальна варіабельність росту, то у польових умовах обробка гуматами та «БіоФульво» забезпечила формування однорідного травостою. Це свідчить про те, що гумінові речовини нівелюють мікрострокатість ґрунтових умов, створюючи стабільний фон для розвитку популяції рослин.

Принциповою відмінністю польового етапу стала зміна лідера серед гербіцидів. Якщо в лабораторії «Ураган Форте» (калійна сіль гліфосату) діяв слабше, то в полі він продемонстрував високу ефективність, не поступаючись, а подекуди й перевершуючи «Федерал». У польових умовах гербіцид на основі калійної солі гліфосату проявив себе краще, ніж у лабораторних. Це може бути пов'язано з більшим потраплянням гербіциду саме на паростки фітоіндикатору.

Незважаючи на більш м'яку дію ізопропіламінної солі гліфосату, вона виявила себе ефективною в обох випадках, оскільки має меншу розчинність у

воді та може бути ефективною при підвищеній вологості в умовах тонкої кореневої системи рослини.

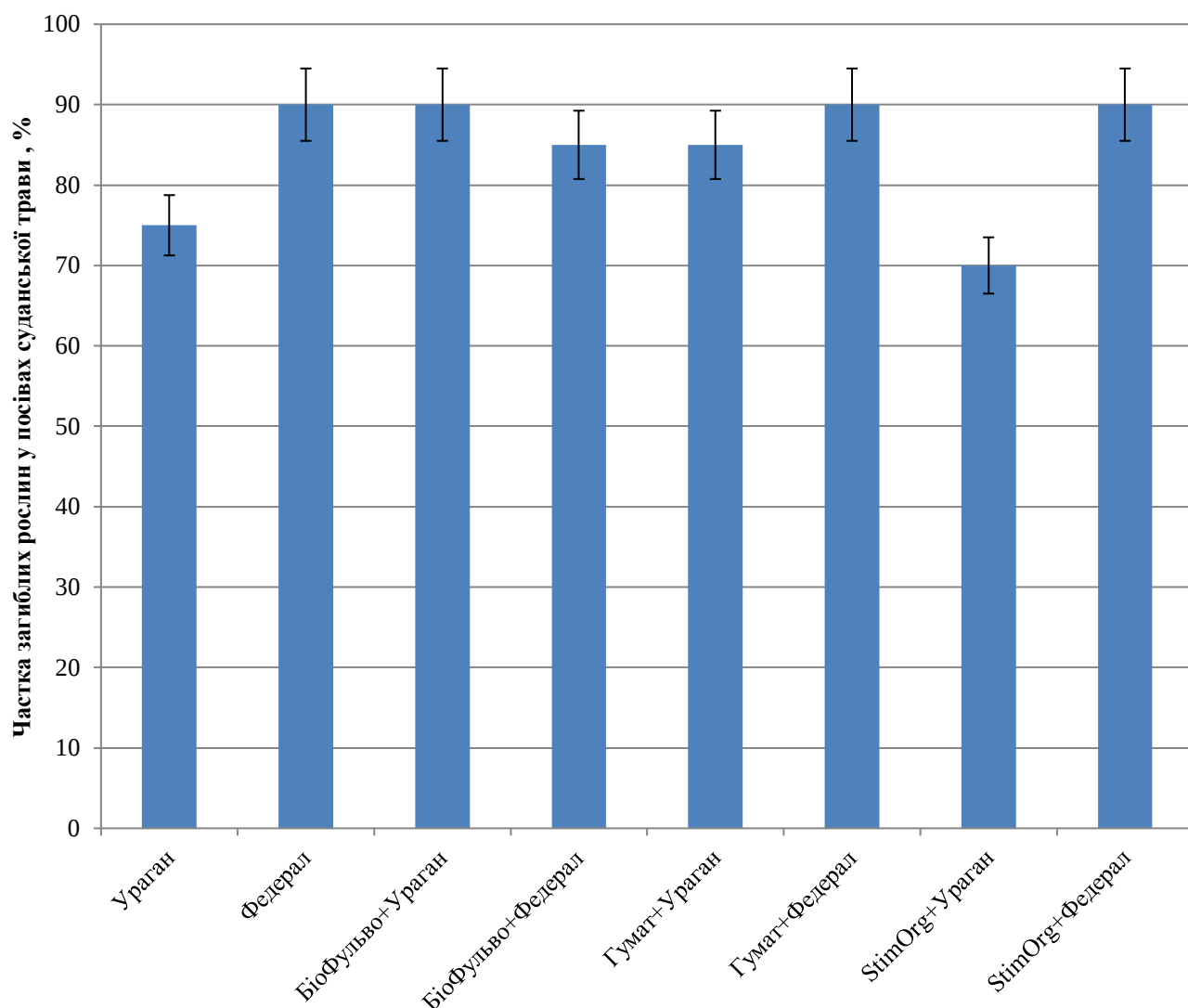


Рис. 5.8 Показники фітотоксичності гербіциду при сумісному застосуванні з біостимуляторами

Коренева система польових рослин формувалася тоншою та розгалуженішою, що є адаптивною стратегією пошуку вологи. Біодобрива в цих умовах сприяли збереженню життєздатності цієї делікатної системи, яка у необроблених рядах деградувала значно швидше під пресом гербіцидного та екологічного стресів.

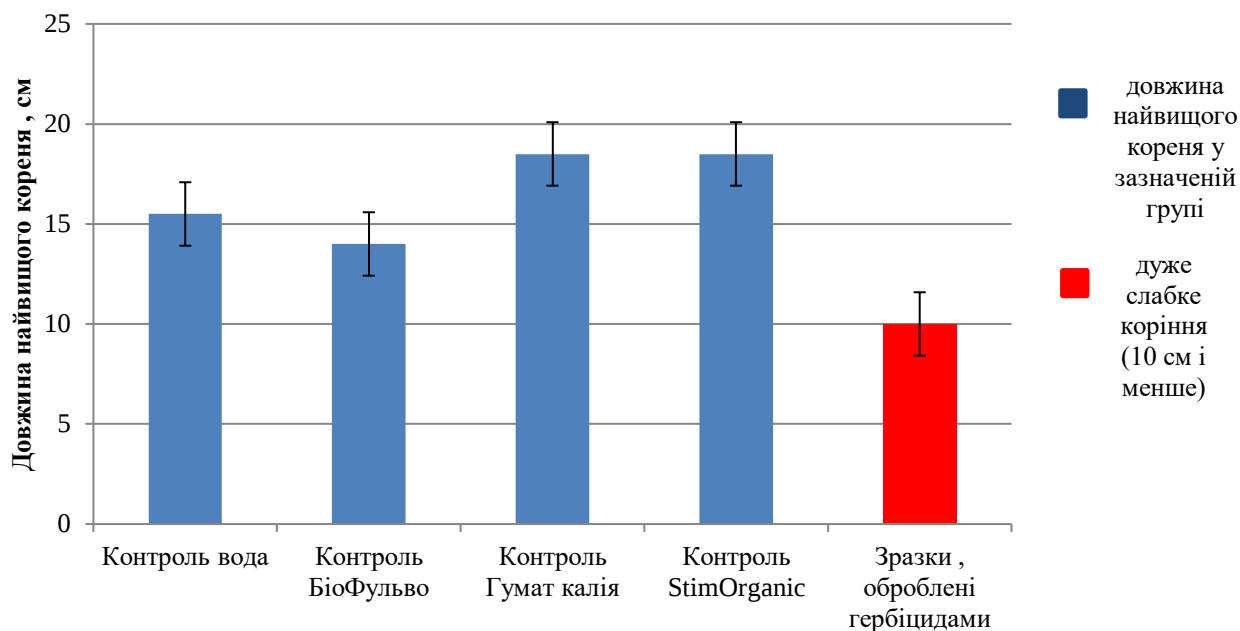


Рис. 5.9 Довжина найвищого зафіксованого кореня фітоіндикатору

У польових умовах біодобрива на основі гумусових речовин сприяли більш рівномірному росту суданської трави, хоча темпи розвитку були трохи нижчими, ніж у лабораторних умовах. Гербіциди на основі гліфосату виявили високу ефективність незалежно від форми діючої речовини, але калійна сіль показала кращі результати у полі. Коренева система в польових зразків була слабшою через стресові фактори середовища. Загалом, використання біодобрив може частково пом'якшувати вплив гербіцидів, але результат залежить від умов вирощування.

5.3 Моніторинг процесів трансформації ксенобіотиків та структурних змін ґрунтового комплексу методом ІЧ-спектроскопії (ATR – FTIR)

Для глибинного розуміння молекулярних механізмів, що лежать в основі спостережуваних біологічних ефектів, було проведено інфрачервону спектроскопію екстрактів. Особливу цінність для аналізу становлять проби серії «*», які представляють собою ацетонову витяжку проб ґрунту, відцентрифуговані без ґрунтового матриксу на дні колби, на відмінну від

звичайних. Це дозволяє відділити прямі хімічні реакції від процесів сорбції на ґрунтових частинках.

Аналіз контрольних спектрів (control Federal, control K glyphosat) виявив наявність піків, ідентифікованих бібліотеками як *Methyl Acetate* та *Acetone*. Це є прямим наслідком використання ацетону як екстрагента згідно з протоколом.

Наявність цих розчинників у спектрах є технічним артефактом, який, однак, підтверджує ефективність процедури екстракції органічної фракції.

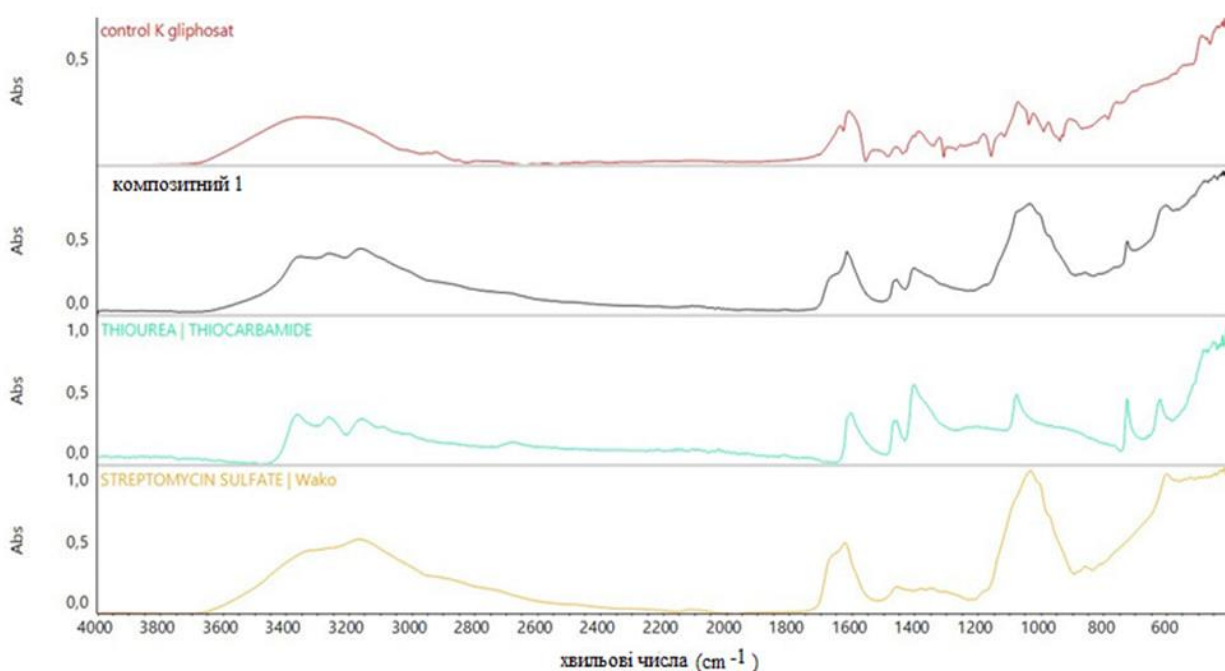


Рис. 5.10 FTIR аналіз контрольного зразка з калійною сіллю гліфосату

У спектрі «control K glyphosat» були ідентифіковані *Thiourea* (тіосечовина) та *Streptomycin*. Тіосечовина може бути продуктом розпаду сірковмісних амінокислот ґрунту або домішкою у технічному гліфосаті. Ідентифікація *Streptomycin* (складна аміноглікозидна структура) найімовірніше є бібліотечним співпадінням з полісахаридними або амінокислотними залишками ґрунтового гумусу, але вказує на наявність складних органічних молекул з C-N та C-O зв'язками, характерними для гліфосату.

У пробах «humat+federal 10*» чітко ідентифіковано *Octanoic acid* (*Caprylic acid*). У пробі «biofulvo+Federal*» виявлено *Nonanoic acid* (*Pelargonic acid*).

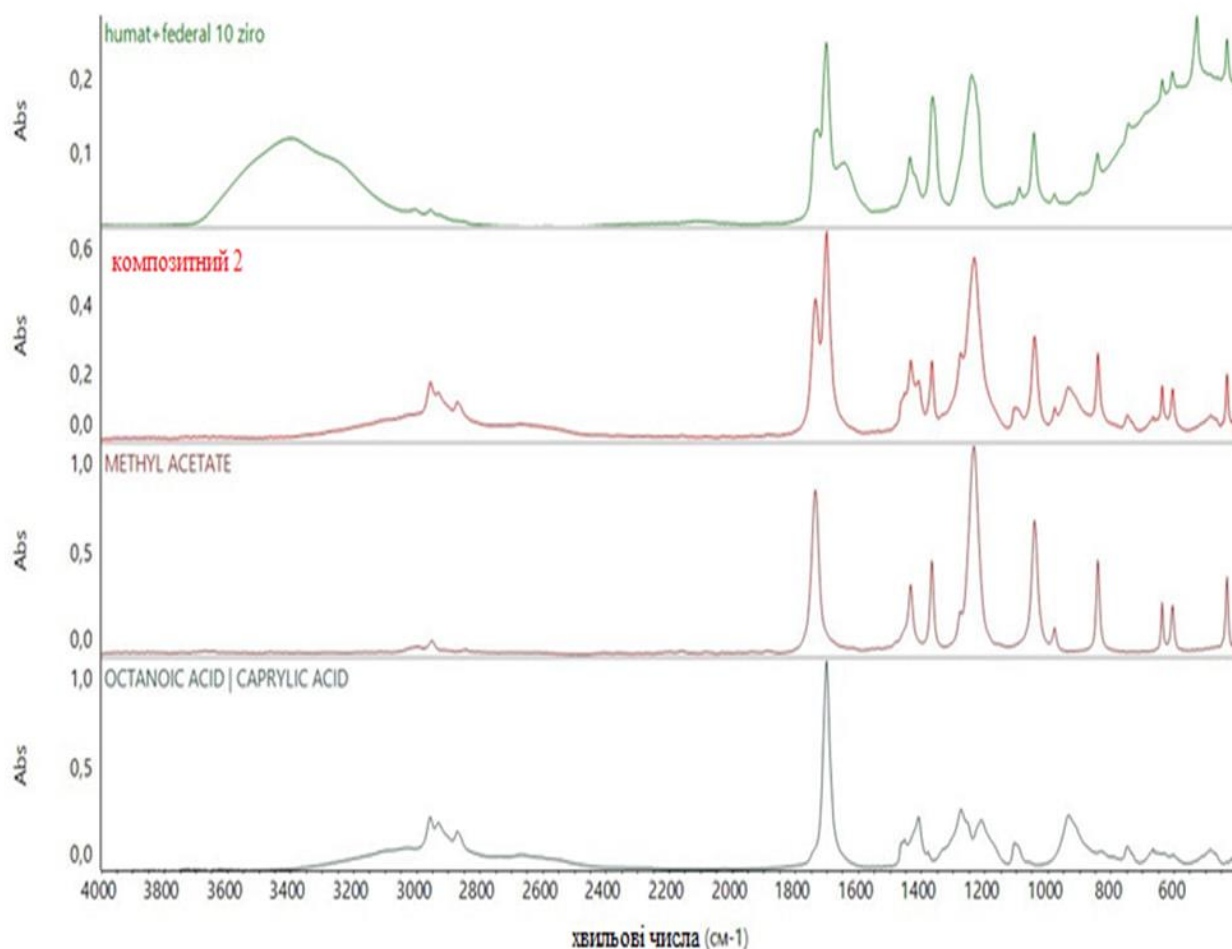


Рис. 5.11 FTIR аналіз зразка з комбінацією Гумат калію + «Federal»

Поява середньоланцюгових жирних кислот виключно у безґрунтових сумішах гербіциду «Федерал» з гуматами/фульватами свідчить про процес гідролізу поверхнево-активних речовин (ПАР), що входять до складу гербіцидної формуляції. Більшість гербіцидів містять етоксильовані жирні аміни або ефіри жирних кислот як ад'юванти для покращення проникнення.

Гумінові та фульвокислоти, діючи як природні каталізатори та джерела протонів, сприяють розщепленню цих ад'ювантів ще до контакту з рослиною.

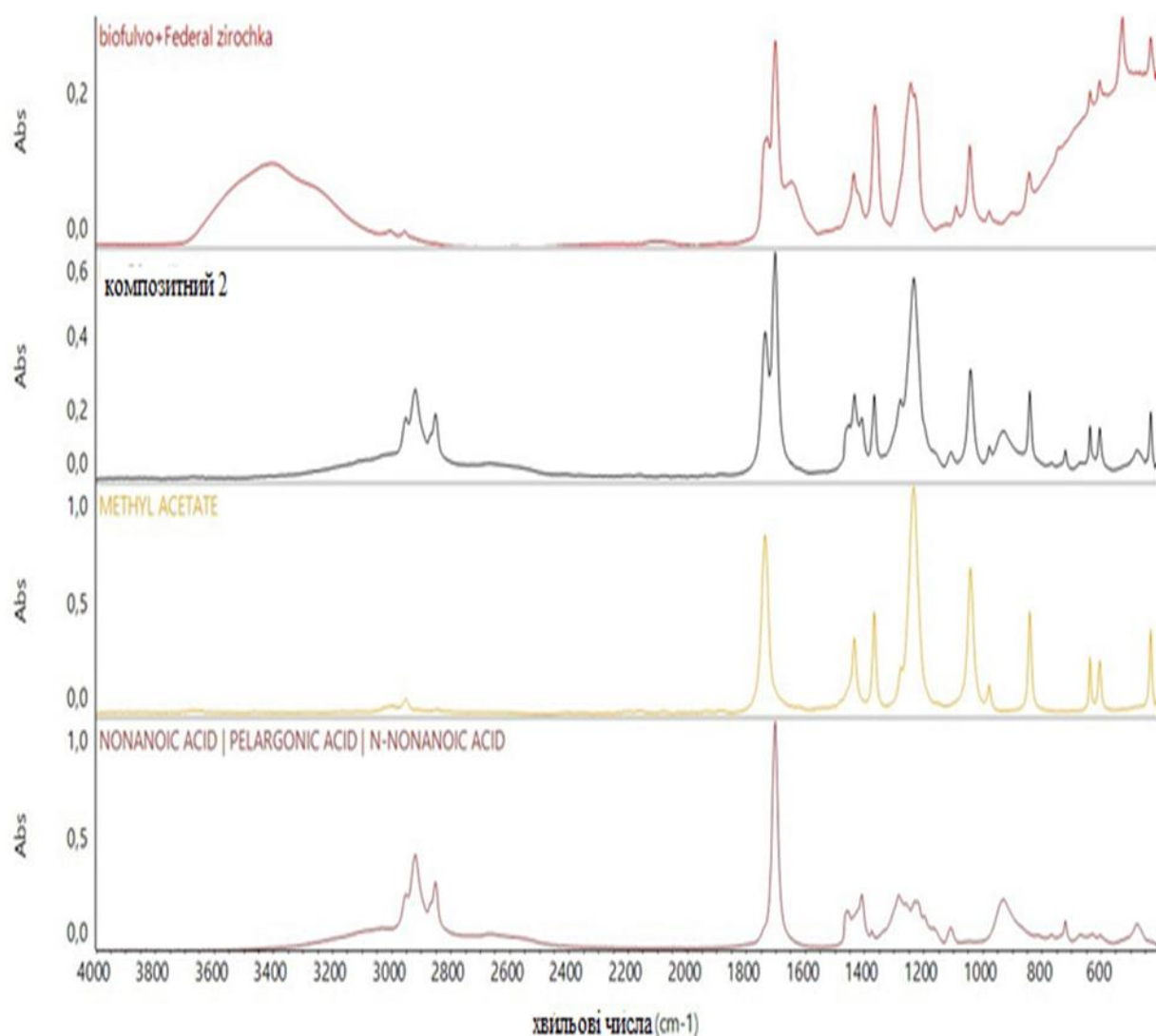


Рис. 5.12 FTIR аналіз зразка з комбінацією BioFulvo + «Federal»

Оскільки пеларгонова кислота сама по собі має контактну гербіцидну дію (руйнує кутикулу), її вивільнення може пояснювати високу токсичність суміші на ранніх етапах. Однак у ґрунті ці кислоти швидко метаболізуються мікробіотою.

У пробі «humat + Urahan 9*» (суміш гумату та калійної солі гліфосату) ідентифіковано *o*-Chlorotoluene. Гліфосат не містить ароматичного кільця. Поява хлорованого толуолу є вкрай нетиповою для калійної солі гліфосату.

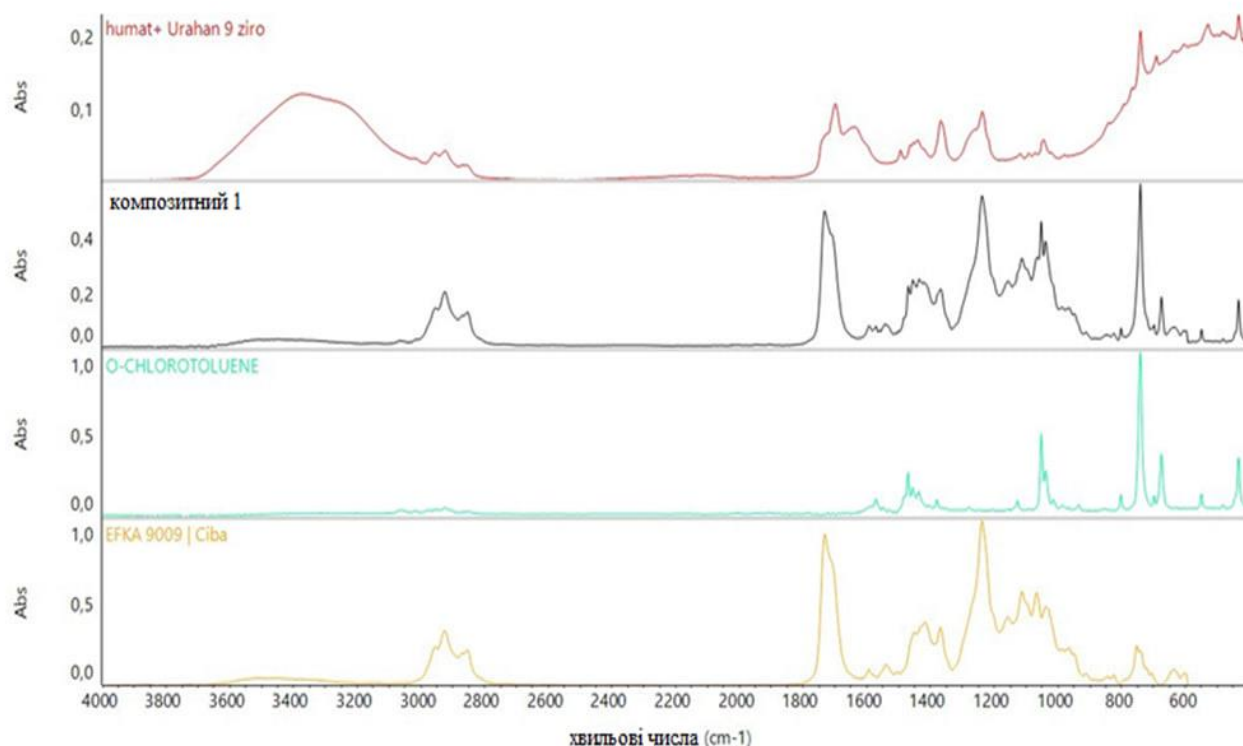


Рис. 5.13 FTIR аналіз зразка з комбінацією Гумат калію + Urahan

Спектр може відповідати специфічному комплексу гумату калію з молекулою гліфосату, де деформаційні коливання зв'язків P-C та C-N імітують спектральний малюнок хлортолуолу. Враховуючи, що у пробі «humat+ Urahan 9» (з ґрунтом) цього піку немає, а є *Methyl Acetate* та *Acetone*, можна стверджувати, що ґрунтовий матрикс буферизує цю реакцію або поглинає продукт.

Аналіз ґрунтових проб (humat+federal, biofulvo +uraхан та ін.) показує зовсім іншу картину. Замість простих кислот чи ароматики, тут домінують складні сигнали, які бібліотека ідентифікує як полімери та клеї: *Saran Resin*, *Cemedine for vinyl*, *Scotch Strong adhesive*, *Bond for styrofoam*. Це не слід трактувати як забруднення пластиком, ця спектральна картина є інструментальним доказом утворення об'ємних високомолекулярних супрамолекулярних комплексів (псевдоміцел).

Матриця внесених гумінових кислот, що має амфіфільну природу,

вступає у сильні гідрофобні взаємодії з аліфатичними ланцюгами поверхнево-активних речовин (ПАР), які масово входять до складу комерційних формуляцій гербіцидів. Можливо цей новоутворений щільний аліфатичний каркас (валентні коливання С-Н зв'язків у ділянці 2920 - 2850 cm^{-1}) математичний алгоритм спектрометра помилково розпізнає як синтетичну смолу. Формування таких гуміново-ліпідних матриць призводить до стеричного блокування (інкапсуляції) діючої речовини токсиканту всередині цих структур.

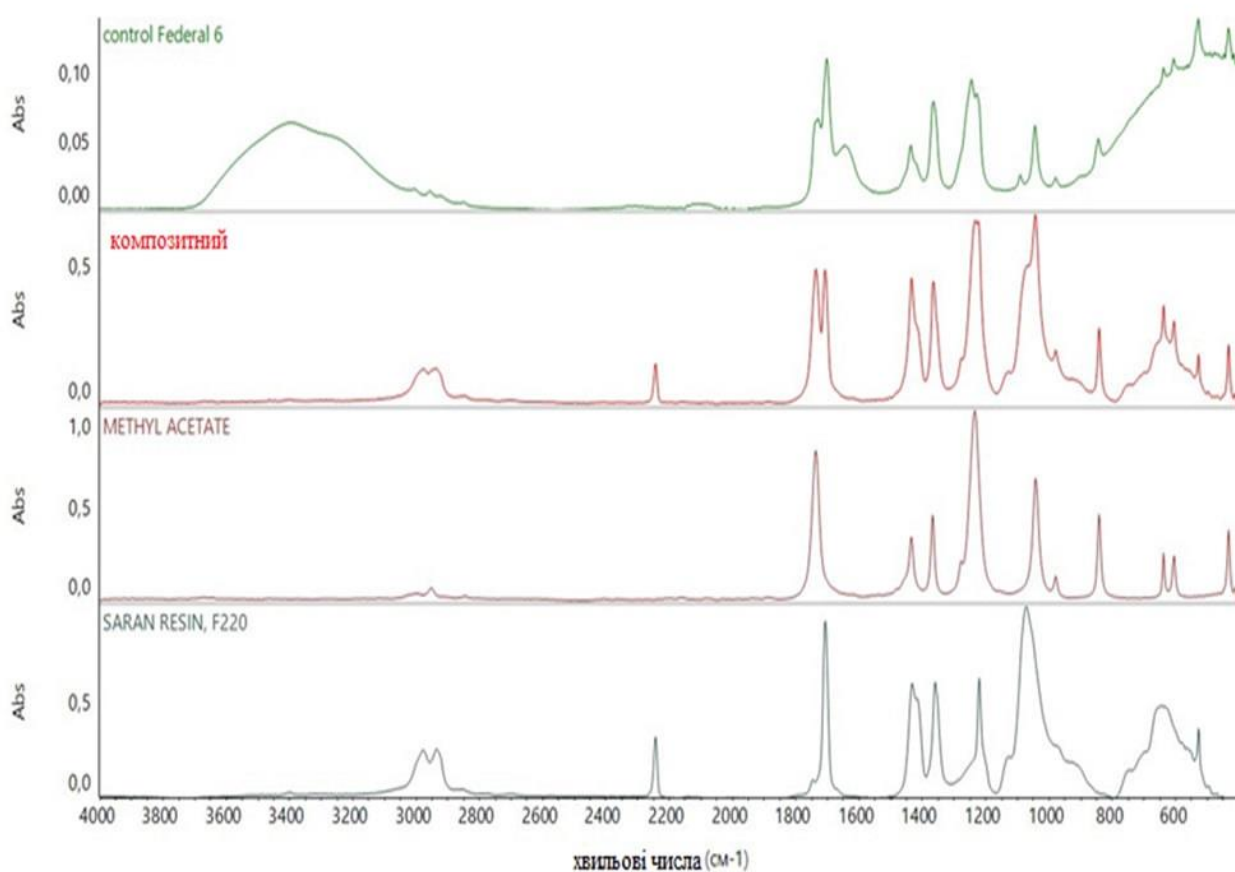


Рис. 5.14 FTIR аналіз контрольного зразка з Federal

Поява *Oleic acid* (олеїнової кислоти) у пробі «biofulvo+federal» є маркером мікробіологічної активності. Олеїнова кислота є основним компонентом клітинних мембран бактерій.

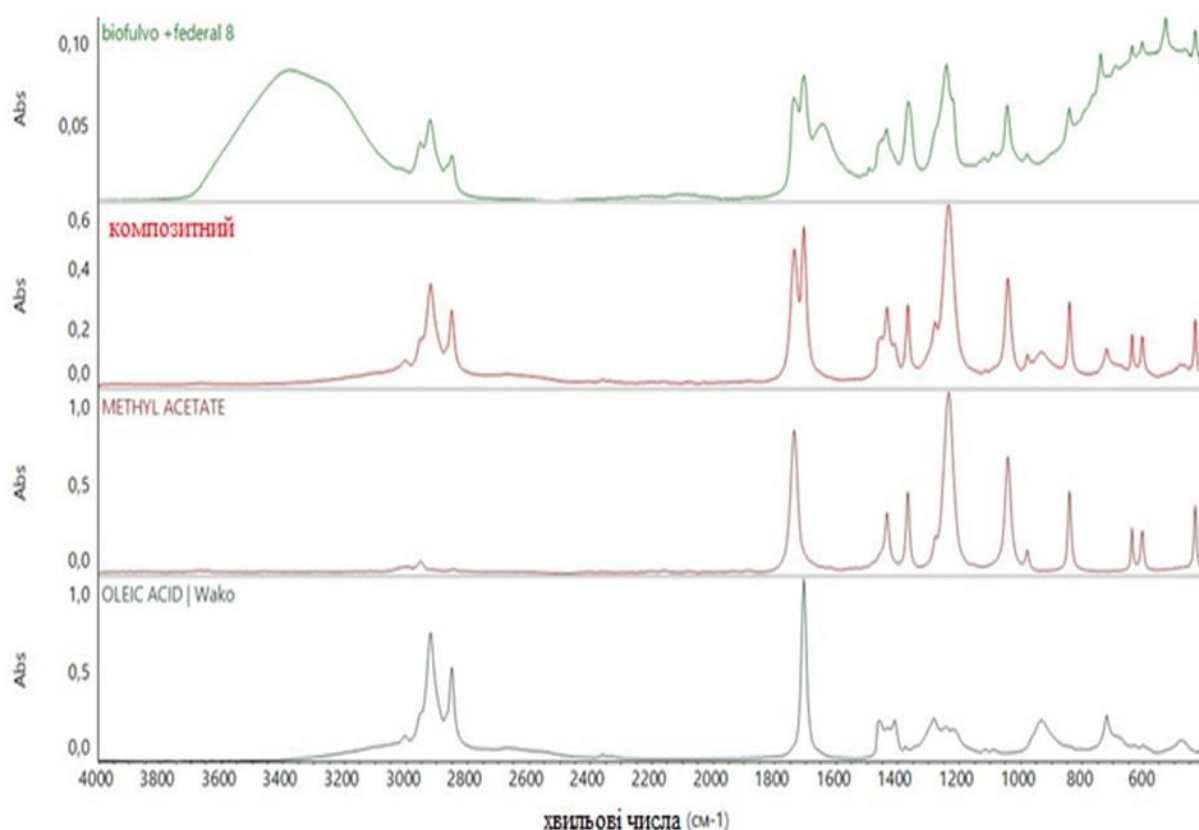


Рис. 5.15 FTIR аналіз зразка з комбінацією BioFulvo + «Federal»

В гетерогенних ґрунтових пробах, оброблених фульвокислотами та мікробними деструкторами, спектрометр зафіксував виразні піки карбонових кислот із середньою та довгою довжиною ланцюга, зокрема олеїнової кислоти. Накопичення цих сполук розглядається нами не як наслідок прямого хімічного розпаду молекули діючої речовини гербіциду, а як прямий біомаркер масштабного спалаху мікробіологічної активності.

Олеїнова кислота є базовим структурним компонентом фосфоліпідних бішарів клітинних мембран більшості ґрунтових бактерій та грибів. Її різке збільшення в екстрактах доводить, що застосовані біотехнологічні препарати створюють у ґрунті оптимальні трофічні умови для бурхливого розмноження аборигенної та інтродукованої бактеріальної флори. Саме ця мікробна біомаса бере на себе ключову роль у подальшій ферментативній утилізації та

біодеградації будь-яких доступних органічних ксенобіотиків

5.4 Встановлення зв'язку між молекулярними профілями екстрактів та фізіологічною відповіддю рослин

Зіставлення біологічних даних (*підрозділи 5.2 - 5.3*) та хімічних профілів (*підрозділ 5.4*) дозволяє побудувати цілісну картину механізму дії препаратів.

Той факт, що Гумат калію забезпечив виживання рослин під дією «Федералу», корелює з даними про утворення складних комплексів типу *Scotch adhesive / Cemedine* у ґрунтових пробах цієї групи.

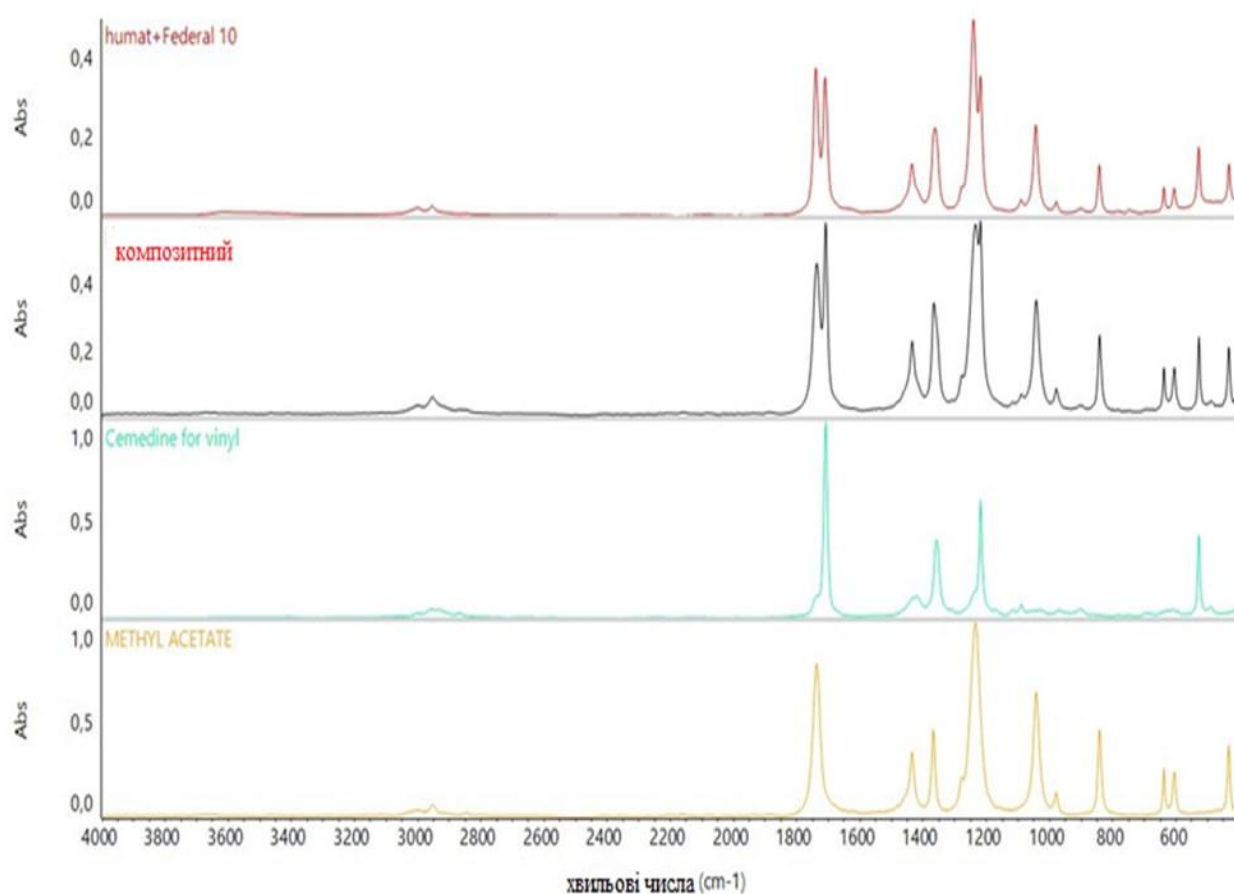


Рис. 5.16 FTIR аналіз зразка з комбінацією Гумат калію + Federal

Гумат калію фізично зв'язує молекули гербіциду та його агресивних ПАР (продукти розпаду яких – октанова кислота – ми бачили у «*» пробах) у стабільні ґрунтові агрегати. Це знижує концентрацію вільного гербіциду у ґрунтовому розчині, запобігаючи гострому токсичному шоку для кореня. Рослина виживає, але витрачає енергію на існування в умовах обмеженого доступу ресурсів (заблокованих у комплексах), що пояснює низький ріст пагонів.

Група «БіоФульво» показала наявність *Oleic acid* та *Nonanoic acid* у ґрунтових пробах. Біологічно ця група не показала високого виживання при сильному стресі, але демонструвала непоганий ріст у контролях та при слабкому стресі.

Наявність вільних жирних кислот свідчить про активні процеси деградації. Фульвокислоти, на відміну від гуматів, не стільки «консервують» забрудник, скільки сприяють його розщепленню та мобілізації. Це створює середовище з високою метаболічною активністю, що може бути занадто агресивним для ослаблених проростків на ранніх етапах (ефект пригнічення), але корисним для швидкої утилізації залишків на пізніх етапах.

5.5 Розробка та обґрунтування технологічної схеми комплексного застосування гумінових препаратів та мікробних деструкторів у системах гербіцидного захисту

Для розробки обґрунтованої технологічної схеми було проведено комплексний аналіз результатів досліджень (розділи 3 - 5). Методологія базується на експериментальній моделі з використанням фітоіндикатора Суданської трави (*Sorghum bicolor subsp. drummondii*), яка, як зазначалося раніше, продемонструвала високу чутливість до гербіцидного стресу, що дозволило фіксувати навіть незначні зміни у фізіологічному стані рослин.

На основі отриманих наукових даних, було розроблено технологічну схему, яка передбачає диференціацію підходів залежно від мети:

Біоремедіація (очищення ґрунту) або посилення гербіцидної дії та, як результат, зменшення їх об'єму використання.

Рекомендаційна технологія та план дій наведено у *Таблиці 5.2*.

Таблиця 5.2

Технологія передпосівної ремедіації орних полів

Параметр	Рекомендація	Обґрунтування
Термін внесення	Осінь або рання весна (мінімум за 14-20 днів до посіву).	Уникнення періоду "гострої токсичності" деструктора (хлороз сходів) та забезпечення часу для розмноження <i>Bacillus spp.</i>
Препарат	По типу Деструктора стерні (комплекс <i>Bacillus</i> + <i>Trichoderma</i> + ГР).	Забезпечує біодеградацію як органіки, так і залишків пестицидів попереднього сезону.
Норма витрати	1.0 – 2.0 л/га (еквівалент < 1/100 лаб. конц.).	Вища концентрація (1/10) в лабораторії показала фітотоксичність. Польова норма 1-2 л/га є безпечною.
Додаткові компоненти	Азотні добрива (Карбамід/КАС): 10-15 кг д.р./га.	Компенсація азоту, який іммобілізують мікроорганізми для побудови власної біомаси (усунення ефекту азотного голодування).
Агротехніка	Негайне загортання у ґрунт (дискування, оранка) на глибину 10-15 см.	Захист мікроорганізмів від УФ-випромінювання та висихання.

Цей агрозахід трансформує пожнивні рештки з пасивного джерела на активний «біологічний щит», що запускає процеси детоксикації ґрунту та

формує безпечний буфер для посіву, мінімізуючи ризики фітотоксичної післядії попередніх гербіцидних обробок.

Особливу цінність для розуміння механізмів дії та формуванні даної схеми становили дані спектрального моніторингу XRF, які дозволили оцінити міграційну здатність елементів у модельному ґрунтовому середовищі під впливом агрохімічних агентів.

Мета такої процедури полягає в запуску мікробіологічної активності, деструкції рослинних решток, створення "буферу безпеки" для майбутньої культури. Цей підхід є найбільш варіативним. Вибір ад'юванта залежить від пріоритету агронома.

Сценарій А: Підвищення ефективності гербіцидів

Основною ідеєю цього підходу є підвищення ефективності гербіцидних препаратів за рахунок фульвових кислот, як ефективних хелатуючих агентів та, як результат, зменшення кількості внесених протруювачів. Фульвокислоти сприяють утворенню високорухомих хелатних комплексів, транспортуючи їх безпосередньо до кореневої зони. Ризик для культури – підвищений (результати Розділу 4), оскільки фульвокислоти діють як агресивні геохімічні мобілізатори. Видаляючи метали з верхнього профілю та сприяючи їх транспортуванню до нижніх горизонтів, вони становлять значний ризик вимивання, особливо на ґрунтах легкої текстури або тих, що містять антропогенні забруднювачі, такі як свинець.

Основні особливості агрозаходу:

- Бакова суміш: Гліфосат (Калійна сіль) + Фульвокислоти («BioFulvo»).
- Концентрація ФК: 0.1% - 0.2% робочого розчину (100 - 200 мл/100 л води).
- Наші дослідження (Розділ 3) показали, що перевищення 5% концентрації препарату в зоні насіння, може спричинити кислотний стрес для культури.

- Механізм: застосування препарату на основі фульвокислот в ролі ефективних активаторів міграції. Завдяки низькій молекулярній масі та високій кислотності, фульвокислоти сприяють утворенню високорухомих хелатних комплексів, які легко переміщуються у нижні горизонти ґрунту

Сценарій Б: Ремедіація, захист ґрунту та майбутньої культури

Основні особливості агрозаходу:

Пріоритет цього агрозаходу полягає у збереженні мікробіоти, запобіганню післядії гербіцидів на культуру, робота у сівозміні:

- Час внесення: Передпосівна культивування ґрунту + гумат калію (за 1 – 2 дні до сівби).
- Концентрація ГК: 0.4% – 0.5% робочого розчину (400-500 мл/100 л води).
- Лабораторна концентрація 1/300 показала найкращий баланс між виживанням та ростом. Концентрація 1/500 була менш ефективною.
- Механізм: Гумат зв'язує частину гліфосату, що потрапляє на ґрунт, у полімерні комплекси, захищаючи кореневу систему культури від контактного ураження.

Ключовою перевагою є ефект превентивної детоксикації через іммобілізацію : внесений під культивування гумат калію миттєво зв'язує токсичні залишки гліфосату в ґрунтовій матриці у стабільні супрамолекулярні комплекси, повністю блокуючи їх доступність для кореневої системи. Це дозволяє проросткам уникнути післясходового хімічного стресу та спрямувати всю енергію не на виживання і репарацію тканин, а на безперешкодний ріст і формування потужної кореневої системи з перших днів вегетації.

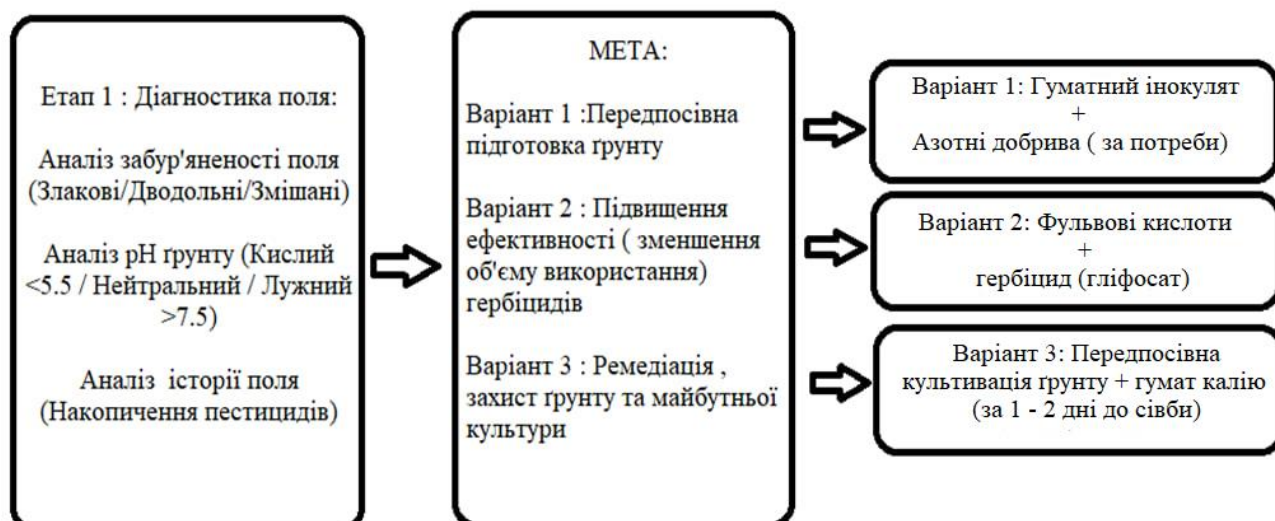


Рис. 5.17 Загальна структура технологічної схеми

Розроблена технологічна схема базується на принципах інтегрованого захисту рослин. Вона демонструє, що поєднання гліфосату з гуміновими препаратами та деструкторами дозволяє перейти від стратегії "тотального знищення" до стратегії "керованого контролю".

Гумат калію виступає як основний стабілізуючий агент, що захищає ґрунт і коріння культури. В одночас фульвокислоти є інструментом підвищення агресивності гербіциду, що вимагає точного дозування.

Мікробні деструктори забезпечують довгострокову екологічну безпеку, усуваючи наслідки хімічного навантаження.

Впровадження даної схеми дозволяє знизити фітотоксичне навантаження на наступні культури сівозміни на 30-40% та забезпечити збереження біологічної активності ґрунту

Висновки до розділу 5

Узагальнення результатів лабораторно-польових досліджень дозволяє сформулювати концептуальне бачення процесів, що відбуваються при застосуванні гумусових речовин та біодеструкторів на фоні гербіцидного навантаження. Отримані дані демонструють чітку диференціацію механізмів

дії препаратів залежно від їх походження (гумати, фульвокислоти, мікробні комплекси) та умов середовища.

Встановлено, що вплив біостимуляторів на початкові етапи росту не є лінійним і залежить від природи препарату. Комплексний деструктор «StimOrganic» виявився найефективнішим активатором енергії проростання, забезпечуючи статистично значуще збільшення висоти паростків на 3-тю добу. Це підтверджує гіпотезу про провідну роль екзогенних фітогормонів, що продукуються консорціумом *Trichoderma* та *Bacillus*, у стимуляції клітинного поділу меристеми.

На противагу цьому, препарати фульвокислот («БіоФульво») у високих концентраціях на ранніх етапах можуть викликати ефект фізіологічного пригнічення (інгібування росту), що пов'язано з надмірним кислотним або осмотичним тиском у зоні насіннєвого ложа. Проте цей стрес носить тимчасовий характер і може виступати фактором «загартовування» (праймінгу) для подальшого розвитку.

Ключовим висновком етапу моделювання гербіцидного стресу є підтвердження унікальної протекторної функції Гумату калію. Гумат калію виявився єдиним агентом, здатним забезпечити виживання рослин-фітоіндикаторів під дією високотоксичної комбінації гліфосату та дикамби (гербіцид «Федерал»). Механізм цього захисту реалізується через перерозподіл енергетичних ресурсів рослини: енергія витрачається не на ріст біомаси, а на процеси внутрішньої детоксикації та репарації, чим пояснюються низькі морфометричні показники рослин, що вижили. Важливою властивістю гуматів є забезпечення ефекту «відстроченої летальності» (подовження життя на 5 діб при критичних дозах токсину), що в реальних польових умовах дає культурі часове вікно для відновлення після зниження концентрації гербіциду (внаслідок опадів чи деструкції).

Порівняльний аналіз лабораторних та польових дослідів виявив суттєву залежність активності діючих речовин від абіотичних умов. Калійна сіль гліфосату («Ураган Форте») продемонструвала значно вищу ефективність у

польових умовах порівняно з лабораторними, що може корелювати з особливостями проникнення препарату та його поведінкою у відкритих агроєкосистемах. Ізопропіламінна сіль гліфосату в комбінації з дикамбою («Федерал») виявила стабільно високу фітотоксичність в усіх моделях, виступаючи найбільш агресивним стрес-фактором для кореневої системи.

В умовах відкритого ґрунту (польовий дослід) застосування гумусових речовин проявило ефект гомогенізації посівів. Якщо у лабораторних умовах спостерігалася індивідуальна варіабельність, то в польових - обробка гуматами та фульвокислотами забезпечила формування вирівняного травостою, нівелюючи мікрострокатість ґрунтових умов. Біодобрива сприяли збереженню структурної цілісності кореневої системи, яка у польових умовах формується більш «тендітною» та вразливою до екологічного стресу.

На основі отриманих біологічних даних розроблено гнучку технологічну схему, яка передбачає різне цільове використання компонентів: Фульвокислоти доцільно використовувати як синергісти-активатори для підвищення ефективності гербіцидів (зниження норм внесення) та мобілізації елементів живлення, враховуючи їх високу хімічну активність та здатність до хелатування. Гумати калію виступають як стабілізатори-протектори (імобілізатори), що доцільно застосовувати для ремедіації ґрунту, захисту кореневої системи культурних рослин та пом'якшення післядії пестицидів («детоксикація через зв'язування»). Мікробні деструктори є безальтернативним елементом для передпосівної підготовки ґрунту, забезпечуючи біологічну деградацію рослинних решток та запуск процесів самоочищення ґрунту.

Отримані результати свідчать про те, що інтеграція гумінових препаратів у системи захисту рослин дозволяє перейти від стратегії «тотального знищення» до стратегії «керованого контролю», знижуючи фітотоксичне навантаження на агроценоз.

РОЗДІЛ 6. ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ЗАСТОСУВАННЯ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН ДЛЯ ПОМ'ЯКШЕННЯ ПІСЛЯДІЇ ЗАЛИШКІВ ГЕРБІЦИДІВ У ҐРУНТІ

6.1 Еколого-економічні передумови дослідження та вартісна оцінка явища післядії гербіцидів в агроценозах

Ефективне сільськогосподарське виробництво нерозривно пов'язане зі станом основного капіталу аграрної галузі – ґрунтових ресурсів. В умовах інтенсифікації землеробства, деградація земель, особливо через хімічне забруднення, стає ключовим обмежувальним фактором для стабільної рентабельності. У цьому контексті, рекультивація та ремедіація порушених земель перетворюється з суто екологічної категорії на нагальну економічну необхідність, що формує фундамент для довгострокової продовольчої безпеки та конкурентоспроможності агросектору [69].

Серед різноманітних видів деградації особливе місце займає хімічне забруднення ґрунту, спричинене накопиченням та післядією стійких залишків пестицидів. Інтенсивне використання гербіцидів, зокрема препаратів на основі гліфосату, дикамби, а також похідних сульфонілсечовини та імідазолінонів, є невід'ємною частиною сучасних агротехнологій. Однак, не досягаючи цільових об'єктів або не розкладаючись повністю, ці ксенобіотики накопичуються у ґрунті, створюючи ризик фітотоксичного впливу на наступні, особливо чутливі, культури у сівозміні.

Ця післядія гербіцидів (фітотоксичність) проявляється у пригніченні росту та розвитку рослин, зниженні схожості, а в критичних випадках – у повній загибелі посівів. Для агровиробника це трансформується у прямі фінансові збитки через недоотримання врожаю. Економічна проблема полягає у визначенні "вартості бездіяльності" (Cost of Inaction) , тобто, кількісній оцінці збитків, яких зазнає господарство, ігноруючи проблему

залишкової фітотоксичності [69].

Наукові дослідження та агрономічна практика вказують на те, що втрати врожайності чутливих культур (таких як соняшник, ріпак, кукурудза) через ефект післядії гербіцидів, застосованих до попередника, можуть сягати 25%, а за несприятливих умов (посуха, низька мікробна активність ґрунту) цей показник може бути значно вищим. Саме цей консервативний, але репрезентативний для виробничих умов України показник (25% втрат) [90] доцільно прийняти як базовий рівень збитку ("Нульовий сценарій", або "Контроль") для подальшого економічного моделювання.

Водночас, необхідно чітко розмежувати виробничі ризики та результати лабораторного моделювання, представлені у Розділі 3 даної дисертації. В експериментальних умовах (*Таблиця 3.2*) у контрольних варіантах (обробка гербіцидом «Ураган Форте» без захисних препаратів) спостерігалася 100% загибель рослин-фітоіндикаторів (Суданської трави). Цей результат є науково коректним і цінним, оскільки він моделює гостру фітотоксичність та слугує ідеальною контрольною точкою для вимірювання відносної ефективності досліджуваних гумінових препаратів.

Проте, використання 100% втрат як основи для економічної моделі було б методологічно некоректним, оскільки це не відображає типову ринкову ситуацію (де фітотоксичність частіше проявляється у сублетальному пригніченні, а не повній загибелі) і призвело б до нереалістичного завищення економічного ефекту від ремедіації.

Таким чином, економічна доцільність застосування гумінових речовин визначатиметься їхньою здатністю генерувати чистий прибуток, що перевищує вартість їх внесення. Цей прибуток формується за рахунок запобігання кількісно вимірюваним збиткам (недоотриманому врожаю), базовий рівень яких у моделі приймається на рівні 25%. Ефективність, з якою гумінові препарати здатні зменшити ці збитки, буде розрахована на основі *відносних показників захисту*, отриманих в експериментальній частині роботи.

6.2 Методологія розрахунку економічної ефективності ремедіаційних агрозаходів

Для об'єктивної оцінки економічної доцільності впровадження технологій ремедіації ґрунту за допомогою гумінових препаратів застосовується методологія аналізу "витрати-вигоди" (Cost-Benefit Analysis, CBA) [70]. Цей підхід дозволяє порівняти обсяг додаткових витрат, пов'язаних із внесенням препаратів, та вартісну оцінку отриманих вигод (у даному випадку – попереджених збитків). Для оцінки ефективності інвестицій використовується показник рентабельності інвестицій (Return on Investment, ROI).

Загальні формули для розрахунку економічної ефективності мають такий вигляд:

1. Попереджений збиток (ПЗ) – визначає додатковий дохід від заходу, виражений у грошовому еквіваленті збереженого врожаю.

$$\text{ПЗ} = (V_{\text{відн}} - V_{\text{факт}}) \times \text{Ц}, \quad (6.1)$$

або

$$\text{ПЗ} = V_{\text{баз}} \times V_{\text{втрат} \setminus \text{баз}} \times K_{\text{еф}} \times \text{Ц}, \quad (6.2)$$

де $V_{\text{відн}}$ – відновлена врожайність після застосування гумінових препаратів (т/га);

$V_{\text{факт}}$ – фактична врожайність за умов післядії без застосування препаратів (т/га);

$V_{\text{баз}}$ – базова (потенційна) врожайність культури без впливу післядії (т/га);

$V_{\text{втрат} \setminus \text{баз}}$ – відсоток втрат врожаю від післядії у контрольному (базовому) сценарії (прийнято 25% або 0,25);

$K_{\text{еф}}$ – коефіцієнт ефективності препарату (відносна частка збитку, якій

вдалося запобігти);

Π – ціна реалізації продукції (грн/т).

2. Витрати на ремедіацію ($V_{\text{рем}}$) – це прямі додаткові витрати на один гектар, пов'язані з впровадженням технології:

$$V_{\text{рем}} = V_{\text{преп}} + V_{\text{внес}}, \quad (6.3)$$

де $V_{\text{преп}}$ – вартість гумінового препарату на 1 га (Норма, л/га $\times$ Ціна, грн/л);

$V_{\text{внес}}$ – вартість технологічної операції з внесення препарату (грн/га).

3. Додатковий прибуток ($\Pi_{\text{дод}}$) – це ключовий показник, що відображає прибуток від заходу (додатковий дохід мінус додаткові витрати):

$$\Pi_{\text{дод}} = \Pi \text{З} - V_{\text{рем}}, \quad (6.4)$$

де $\Pi \text{З}$ – попереджений збиток (грошовий еквівалент збереженого врожаю) (грн/га);

$V_{\text{рем}}$ – витрати на ремедіацію (грн/га).

4. Рівень рентабельності інвестицій (ROI) – демонструє віддачу на кожен інвестовану гривню (%):

$$\text{ROI} = \frac{\Pi_{\text{дод}}}{V_{\text{рем}}} \times 100 = \frac{\Pi \text{З} - V_{\text{рем}}}{V_{\text{рем}}} \times 100, \quad (6.5)$$

де $\Pi_{\text{дод}}$ – додатковий прибуток (грн/га);

$\Pi \text{З}$ – попереджений збиток (грн/га);

$V_{\text{рем}}$ – витрати на ремедіацію (грн/га).

Інтерпретація результатів:

- $\text{ROI} > 0\%$ – інвестиція окупається і приносить прибуток;
- $\text{ROI} = 0\%$ – точка беззбитковості;
- $\text{ROI} < 0\%$ – витрати перевищують вигоду (економічно недоцільно).

Однак ROI не враховує часової вартості грошей, а також чутливий до точності $K_{\text{еф}}$, ціни Π та витрат на внесення препарату, що потребує

додаткового аналізу.

Слід зазначити, що дана методологія першочергово оцінює прямий, короткостроковий економічний ефект (сезонний), пов'язаний безпосередньо із збереженням врожаю поточної культури. Довгострокові та супутні еколого-економічні вигоди, такі як покращення структури ґрунту, підвищення коефіцієнту засвоєння мінеральних добрив та підвищення ефективності використання сільськогосподарських земельних ділянок, мають кумулятивний характер і оцінюються окремо як додатковий інвестиційний ефект.

6.3 Побудова економічної моделі ремедіації ґрунту та визначення вхідних параметрів

Для кількісної оцінки ефективності заходів побудовано економічну модель розрахунку на 1 гектар площі для типового господарства, що стикається з проблемою післядії гербіцидів. В якості модельної культури обрано соняшник, що обґрунтовано його високою рентабельністю та чутливістю до залишків гербіцидів. Для побудови базового сценарію («Нульовий сценарій» або «Контроль») прийнято потенційну врожайність ($B_{\text{баз}}$) на рівні 3,0 т/га, а ціну реалізації (Π) — 14 200 (грн/т), що формує потенційний валовий дохід на рівні: $3,0 \text{ (т/га)} \times 14\ 200 \text{ (грн/т)} = 42\ 600 \text{ (грн/га)}$. На основі наукових даних рівень втрат врожайності від післядії гербіцидів у контрольному сценарії прийнято у розмірі 25% ($B_{\text{втрат}\backslash\text{баз}} = 0,25$), що у фізичному вимірі становить $3,0 \times 0,25 = 0,75 \text{ (т/га)}$ втраченого врожаю. Відповідно, вартісна оцінка проблеми, або недоотриманий дохід, розраховується як $0,75 \text{ (т/га)} \times 14\ 200 \text{ (грн/т)} = 10\ 650 \text{ (грн/га)}$.

Ця модель розглядає два сценарії втручання з різною вартістю складових. Для Сценарію 2 («Гумат калію») при агрономічно обґрунтованій

нормі внесення 2,0 л/га та ринковій ціні препарату 130 грн/л, витрати на препарат ($V_{\text{преп}}$) становлять: $2,0 \text{ (л/га)} \times 130 \text{ (грн/л)} = 260 \text{ (грн/га)}$.

Для Сценарію 3 («Деструктор стерні») при нормі 2,5 л/га та ціні 200 грн/л витрати на препарат складають: $2,5 \text{ (л/га)} \times 200 \text{ (грн/л)} = 500 \text{ (грн/га)}$. Додавши до цих сум фіксовану вартість технологічної операції внесення ($V_{\text{внес}}$), прийняту на рівні 300 грн/га, отримуємо сукупні витрати на ремедіацію ($V_{\text{рем}}$): для гумату калію вони становлять : $260 + 300 = 560 \text{ (грн/га)}$, а для деструктора стерні — $500 + 300 = 800 \text{ (грн/га)}$.

Ключовим етапом моделювання є визначення відновленої врожайності ($V_{\text{відн}}$) на основі експериментального коефіцієнта ефективності ($K_{\text{еф}}$). Оскільки лабораторні дослідження показали зниження смертності рослин зі 100% у контролі до 33% у варіантах із захистом, препарати нівелювали ($100\% - 33\% = 67\%$) 67 відсотків збитку, тобто $K_{\text{еф}} = 0,67$.

Екстраполюючи ці дані на польову модель, розраховано частку збереженого врожаю як : $25\% \text{ (базовий збиток)} \times 0,67 = 16,75\%$. Відповідно, залишковий збиток після втручання становить : $25\% - 16,75\% = 8,25\%$. Таким чином, відновлена врожайність розраховується за формулою: $3,0 \text{ (т/га)} \times (1 - 0,0825) = 2,75 \text{ (т/га)}$, що є основою для подальшого фінансового аналізу.

6.4 Порівняльний аналіз економічної ефективності сценаріїв ремедіації

На основі визначених вхідних параметрів проведено детальний розрахунок економічних показників для трьох сценаріїв. У Сценарії 1 («Контроль/Бездіяльність») фактична врожайність через дію гербіцидів знижується до рівня - $3,0 \text{ (т/га)} \times (1 - 0,25) = 2,25 \text{ (т/га)}$, що забезпечує валовий дохід у розмірі - $2,25 \text{ (т/га)} \times 14\,200 \text{ (грн/т)} = 31\,950 \text{ (грн/га)}$. Оскільки витрати на ремедіацію відсутні, господарство фіксує чистий збиток (недоотриманий прибуток) у розмірі 10 650 (грн/га) порівняно з

потенціалом.

У Сценарії 2 («Гумат калію») відновлена врожайність 2,75 т/га дозволяє отримати валовий дохід на рівні : $2,75(\text{т/га}) \times 14\,200 (\text{грн/т}) = 39\,050 (\text{грн/га})$. Додатковий дохід порівняно з контролем становить : $39\,050 (\text{грн/га}) - 31\,950 (\text{грн/га}) = 7\,100 (\text{грн/га})$. При цьому чистий додатковий прибуток ($\text{ДП}_{\text{ГК}}$) від заходу, розрахований як різниця між додатковим доходом і витратами на ре медіацію і становить: $7\,100 (\text{грн/га}) - 560 (\text{грн/га}) = 6\,540 (\text{грн/га})$. Рівень рентабельності інвестицій (ROI) для даного сценарію є надзвичайно високим і розраховується як:

$$ROI_{\text{ГК}} = \frac{6\,540}{560} \times 100 \% = 1\,168 \%$$

Сценарій 3 («Деструктор стерні») за умови аналогічної ефективності відновлення врожайності (2,75 т/га) та валового доходу 39 050 (грн/га) характеризується вищими витратами на впровадження. При сукупних витратах 800 (грн/га), додатковий прибуток $\text{ДП}_{\text{ДС}}$ становить: $7\,100 (\text{грн/га}) - 800 (\text{грн/га}) = 6\,300 (\text{грн/га})$. Відповідно, рентабельність інвестицій (ROI) складає:

$$ROI_{\text{ДС}} = \frac{6\,300}{800} \times 100 \% = 788 \%$$

Аналіз отриманих результатів дозволяє зробити висновок, що обидва сценарії є економічно виправданими, оскільки вартість впровадження технології (560–800 грн/га) є неспівмірною з вартістю бездіяльності - 10 650 (грн/га). Хоча Гумат калію демонструє вищий ROI – 1 168 % проти 788 % завдяки нижчій вартості, вибір препарату має враховувати стратегічні цілі: отримання максимального короткострокового прибутку через стимуляцію рослин (Сценарій 2) або інвестування у довгострокове відновлення біоти ґрунту (Сценарій 3).

Таблиця 6.1

Порівняльна економічна ефективність застосування гумінових препаратів для пом'якшення післядії гербіцидів (модель на 1 га, культура – соняшник)

Показник	Одиниця виміру	Сценарій 1: Контроль (Бездіяльність)	Сценарій 2: «Гумат калію» (Стимуляція)	Сценарій 3: «Деструктор стерні» (Ремедіація)
1	2	3	4	5
Базова потенційна врожайність	т/га	3.0	3.0	3.0
Рівень втрат від післядії	%	25.0%	8.25%	8.25%
Фактична врожайність	т/га	2.25	2.75	2.75
Ціна реалізації	грн/т	14 200	14 200	14 200
Валовий дохід	грн/га	31 950	39 050	39 050
Витрати на препарат	грн/га	0	260	500
Витрати на внесення	грн/га	0	300	300
Сукупні витрати на ремедіацію	грн/га	0	560	800
Дод. дохід (порівняно з Контролем)	грн/га	-	7 100	7 100

Продовження таблиці 6.1

1	2	3	4	5
Дод. прибуток (збиток) від заходу	грн/га	(10 650) (збиток)	6 540	6 300
Рентабельність інвестицій (ROI)	%	-	1 168%	788%

Аналіз Таблиці 4.1 (Розділ 4) дозволяє зробити декілька фундаментальних висновків.

По-перше, обидва сценарії втручання демонструють надзвичайно високу економічну ефективність. Рівень рентабельності інвестицій (ROI) у 788% та 1168% свідчить, що вартість впровадження технології ремедіації (560 - 800 грн/га) є абсолютно незначною порівняно з вартістю ризику, тобто "вартістю бездіяльності", яка становить 10 650 грн/га. Це позиціонує застосування гумінових препаратів як високоефективний та низьковитратний інструмент управління агрономічними ризиками.

По-друге, при прямому порівнянні Сценарій 2 («Гумат калію») демонструє вищу рентабельність інвестицій - 1168 % порівняно зі сценарієм з деструктором стерні - 788 % , що зумовлено нижчою вартістю препарату. Однак, такий висновок є неповним без урахування механізму дії препаратів, встановленого в експериментальній частині роботи.

Гумат калію , збагачений калієм та мікроелементами, діє переважно як тактичний антистресант. Він посилює фізіологічну стійкість самої рослини, стимулює розвиток кореневої системи та активує власні захисні механізми (підрозділ 3.5). Це тактичне, операційне рішення, яке дозволяє рослині "пережити" стресовий період і дає швидкий економічний ефект.

«Деструктор стерні» (Сценарій 3), що містить високі титри бактерій *Bacillus* та грибів *Trichoderma*, продемонстрував інший механізм. Його кінцева ефективність (зниження смертності до 33%) була досягнута попри початкову фітотоксичність у високій концентрації (Розділ 3.6). Як показано в обговоренні, ключовим механізмом його дії є *біоремедіація* – мікробна деградація гліфосату безпосередньо у ґрунті. Це стратегічне, інвестиційне рішення. Вищі витрати (800 грн/га) є інвестицією у відновлення ґрунтів.

Таким чином, економічна модель підтверджує доцільність обох підходів. Агрономічний вибір залежить від стратегії господарства: для тактичного захисту поточного врожаю від стресу та отримання максимального короткострокового ROI доцільним є «Гумат калію». Для системного вирішення проблеми накопичення залишків гербіцидів у ґрунті та відновлення його біологічної активності доцільною є стратегічна інвестиція у мікробно-гумінові інокулянти типу «Деструктор стерні».

6.5 Довгострокові та супутні економічні вигоди від застосування гумінових речовин

Як згадувалось вище (*підрозділ 6.4*) економічний аналіз можна вважати достатньо консервативним, оскільки він фокусувався виключно на прямій вигоді від пом'якшення негативної післядії гербіцидів у короткостроковому періоді. Однак, розглядаючи агрономічну перспективу ширше, слід враховувати, що гумінові речовини є багатофункціональними агентами, комплексне застосування яких здатне генерувати значну супутню економічну цінність як у середньостроковій, так і у довгостроковій перспективі.

6.5.1 Економія на мінеральних добривах (NPK)

Однією з найбільш економічно значущих властивостей гумінових та фульвових кислот, яка безпосередньо впливає на рентабельність

виробництва, є їхня здатність суттєво підвищувати ефективність засвоєння рослинами мінерального живлення. Механізм цієї дії полягає в тому, що гумінові речовини виступають як потужні природні хелатуючі агенти, які переводять важкодоступні елементи живлення, зокрема фосфор, калій та різноманітні мікроелементи, у форми, що легко засвоюються кореневою системою. Паралельно з цим відбувається підвищення проникності клітинних мембран коренів, що інтенсифікує процес активного поглинання поживних речовин безпосередньо із ґрунтового розчину.

З економічної точки зору, підвищення коефіцієнту засвоєння елементів живлення відкриває перед господарством можливості для оптимізації системи удобрення. Це дозволяє знизити норми внесення традиційних мінеральних добрив (NPK) орієнтовно на 10 - 15% без ризику втрати запланованої врожайності. Якщо провести квантифікацію цього ефекту на прикладі вирощування соняшнику, де середні витрати на NPK - добрива становлять близько 6 000 грн/га, то економія у 10% дорівнюватиме 600 грн/га. Зазначена сума є суттєвою, оскільки вона майже повністю покриває вартість самого ремедіаційного заходу, розраховану у Сценарії 2 (560 грн/га), і компенсує значну частину витрат у Сценарії 3 (800 грн/га). Фактично, такий баланс витрат і економії робить застосування гуматів практично безвитратним або кост-нейтральним заходом у середньостроковій перспективі, адже інвестиції у ремедіацію повертаються не лише через збереження врожаю від гербіцидного стресу, але й за рахунок прямої економії на закупівлі мінеральних добрив.

6.5.2 Підвищення інвестиційної привабливості земель сільськогосподарського призначення та зниження ризиків

На відміну від багатьох традиційних агрохімікатів, дія яких обмежується поточним сезоном, гумінові речовини демонструють позитивний кумулятивний ефект, фактично інвестуючи у якість основного

активу агробізнесу - ґрунту. Це проявляється через покращення агрофізичних властивостей: гумати сприяють агрегації ґрунтових частинок, оптимізують структуру та аерацію, а також, що є критично важливим в умовах зміни клімату, суттєво підвищують вологоутримуючу здатність ґрунту. Прямим економічним наслідком таких змін є підвищення стійкості посівів до посухи, що, в свою чергу, знижує волатильність врожайності у несприятливі роки та робить фінансові потоки господарства більш стабільними та прогнозованими.

Крім того, систематичне внесення гумінових речовин, особливо якщо воно відбувається у комплексному поєднанні з мікробними препаратами на кшталт «Деструктора стерні», сприяє оптимізації мікробіологічних процесів, поступовому відновленню та стабільному підвищенню вмісту гумусу в ґрунті. Цей процес є прямою капітальною інвестицією у довгострокову родючість, що з часом суттєво підвищує бонітет ґрунту, а як наслідок – збільшує кадастрову та ринкову вартість земельних ресурсів підприємства.

Надзвичайно важливим аспектом є також комплексна боротьба з ерозією: унікальна здатність гуматів «склеювати» мікрочастки ґрунту у водотривкі агрегати та стимулювати розвиток потужного рослинного покриву є високоефективним методом протидії водній та вітровій ерозії, особливо на критичних схилових землях. Це дозволяє надійно запобігти прямим фізичним втратам найродючішого верхнього гумусового шару, що інакше призвело б до падіння врожайності та незворотних економічних збитків.

Таким чином, можна впевнено стверджувати, що сукупний економічний ефект від планомірного застосування гумінових речовин значно перевищує короткострокову вигоду від простого пом'якшення післядії гербіцидів. Це дозволяє позиціонувати дані агротехнічні заходи як фундаментальну стратегічну інвестицію у екологічну сталість, збереження природного потенціалу та підвищення загальної інвестиційної привабливості сучасного агробізнесу.

6.6 Обмеження моделі та перспективи дослідження

6.6.1 Аналіз стійкості моделі та межі її застосування

Для перевірки надійності отриманих результатів та оцінки стійкості економічної моделі до змін ринкових і виробничих умов було проведено аналіз чутливості щодо ключових параметрів, зокрема базового рівня втрат врожаю та ціни реалізації культури. Результати моделювання показали, що навіть при зниженні базових втрат до рівня 10 - 15%, що суттєво зменшує абсолютний прибуток, показник рентабельності інвестицій (ROI) залишається дуже високим, сягаючи декількох сотень відсотків. Наприклад, за умови початкових втрат на рівні 15%, додатковий прибуток складає близько 4 281 грн/га для Сценарію 2 та 3 481 грн/га для Сценарію 3. При витратах на впровадження технології у 560 і 800 грн/га відповідно, це забезпечує ROI на рівні приблизно 665% і 435%. Це свідчить про те, що навіть на нижніх межах ефективності вартість впровадження гуматів залишається значно меншою за очікуваний прибуток, що детально відображено у *Таблиці 6.2*.

Аналіз також виявив певну чутливість моделі до ціни культури: при зниженні ціни соняшника на 20% показник ROI закономірно зменшується, проте залишається позитивним у переважній більшості розрахункових сценаріїв. Такий аналіз підтверджує, що висновки моделі є доволі стійкими, і помірні коливання вихідних параметрів не здатні перетворити проект на збитковий за типових умов господарювання.

Аналогічна чутливість спостерігається і для сценарію «Деструктор стерні», де, незважаючи на трохи вищі початкові витрати, зберігається стійка тенденція ROI, що значно перевищує 100%. Слід об'єктивно визнати, що проведена економічна оцінка базується на спрощеній моделі, яка має певні обмеження. До ключових допущень цієї моделі належать розрахунок на основі одномірного виходу по культурі соняшнику, припущення про

незмінність цін та витрат протягом усього сезону, а також екстраполяція ефектів, отриманих у лабораторних та дрібноділянкових умовах, на промислові масштаби поля.

Таблиця 6.2

Чутливість економічних показників до рівня базових витрат врожаю.

Базові втрати (%)	Врожаї (без/з гуматом), т/га	Додатковий дохід, грн/га	Додатковий прибуток, грн/га	ROI (%) (ГК)
10	2,70 → 2,90	2 854	2 294	410%
25	2,25 → 2,75	7 100	6 540	1 168%
40	1,80 → 2,60	11 417	10 857	1 939%
50	1,50 → 2,50	14 271	13 711	2 448%

У реальних виробничих умовах сезонні погодні флуктуації, просторові варіації у властивостях ґрунту, а також непередбачувані ринкові коливання можуть вносити корективи в остаточні фінансові показники. Окрім того, у поточному розрахунку не було враховано потенційний вплив державних субсидій чи податкових пільг для впровадження екологічних заходів, наявність яких могла б додатково підвищити інвестиційну привабливість пропонованої технології.

Проте, навіть з урахуванням консервативного характеру оцінки наявних даних, результати однозначно демонструють економічну доцільність застосування гумінових речовин. Отримані дані дають підстави стверджувати, що інтеграція цих препаратів у сівозміни та комплексні програми збереження родючості ґрунту повинна розглядатися агровиробниками як пріоритетна стратегія для підвищення загальної

ефективності сільськогосподарського виробництва.

6.6.2 Порівняльна характеристика альтернативних технологій рекультивації

У доповнення до застосування гумінових препаратів, сучасна практика рекультивації ґрунтів, забруднених залишками гербіцидів, оперує широким спектром інших технологічних рішень. Для формування цілісного розуміння проблеми нижче подано детальний огляд основних підходів, що включає аналіз механізмів їх дії, оперативних та економічних аспектів, екологічних наслідків, а також рекомендації щодо можливості їх комбінування з гуматами. Головна мета цього огляду визначити, які з цих заходів доцільно застосовувати як самостійні рішення, а які краще використовувати як доповнення до гумінових технологій, враховуючи специфіку південних чорноземів Миколаївської області.

Фізичні заходи рекультивації передбачають безпосередній механічний вплив на ґрунт, такий як видалення або переміщення верхнього забрудненого шару (зняття гумусового горизонту), проведення глибокої оранки з перемішуванням (інверсія шарів), а також локальне фрезерування та вирівнювання полів. Основна мета таких дій полягає у зменшенні концентрації токсичних залишків у робочому шарі або у покращенні аерації та фізичних умов для прискорення процесів природної біодеградації. Серед переваг цього підходу можна виділити миттєве зниження концентрації забруднювачів у верхньому шарі та швидкий оперативний ефект, а також відносно невисоку технологічну складність, оскільки для виконання робіт використовуються традиційні агрегати, такі як плуг чи фреза.

Однак фізичні методи мають суттєві недоліки. Вони пов'язані з високими прямими витратами на підготовку, транспортування та відновлення ґрунтового шару, особливо у випадках, коли верхній шар вивозиться. Більше того, такі втручання призводять до руйнування природної

структури ґрунту, зменшення вмісту органічної матерії та підвищення ризику ерозійних процесів. Часто це стає лише тимчасовим рішенням, оскільки без подальшого відновлення біоти та органіки проблема може повернутися. Стосовно доцільності у Миколаївській області, на південних чорноземах фізичні заходи можуть бути виправдані лише локально, наприклад, на ділянках з гострою фітотоксичністю, тоді як при масштабних площах їхня рентабельність є сумнівною через надмірні логістичні та відновлювальні витрати.

Метод внесення органічних поправок, таких як компост, гній, торф або біовугілля, базується на підвищенні парціального вмісту органічного вуглецю в ґрунті. Це сприяє активному розвитку мікробіоти та створенню специфічних сорбційних зон, де гербіциди зв'язуються, втрачаючи свою біодоступність. Біовугілля, зокрема, має додаткову здатність ефективно сорбувати деякі види ксенобіотиків. До безумовних переваг методу належить підвищення біологічної активності ґрунту та довгострокове збільшення запасів гумусу, пом'якшення проявів фітотоксичності через процеси адсорбції і трансформації забруднювачів, а також паралельне поліпшення водоутримуючої здатності та поживного режиму ґрунту.

Серед недоліків слід відзначити відсутність миттєвої дії, оскільки для розкладання та стабілізації органіки потрібен певний час. Також значними можуть бути витрати на логістику та доставку матеріалів, особливо у випадку використання гною. Крім того, якість органічних поправок може суттєво варіювати, і використання неякісних матеріалів несе ризик внесення додаткових проблем, таких як патогени або насіння бур'янів. Для масштабних господарств Миколаївської області найбільш доцільним підходом є компостування на місці та використання компостів у суміші з гуматами. Це забезпечує синергетичний ефект, де гумати стимулюють біологічні процеси, а органіка слугує поживним середовищем для мікробів. Такий підхід є помірно затратним, але надзвичайно корисним у довгостроковій перспективі.

Фіторемедіація передбачає використання рослин, які здатні поглинати, трансформувати або стабілізувати забруднювачі в ґрунті. На практиці для цього застосовують сидерати (наприклад, гірчицю, фацелію), культури з інтенсивною ризосферною активністю (суданська трава, люпин), а також енергетичні культури, що формують велику біомасу. Перевагами цього методу є його відносна економічна доступність для обробки великих площ, здатність підвищувати біотичну активність і структуру ґрунту, а також захист від ерозії. Деякі рослини додатково сприяють прискоренню біодеградації через механізми ризодеградації.

Водночас, фіторемедіація є досить повільним процесом, який часто потребує кількох сезонів для досягнення помітного ефекту. Також слід враховувати, що деякі види гербіцидів погано піддаються видаленню цим методом, а ефективність сильно залежить від хімічних властивостей конкретного забруднювача. До того ж, процес потребує управління, зокрема збирання та утилізації накопиченої біомаси. У контексті Миколаївщини фіторемедіацію рекомендовано використовувати як доповнення до гуматів. Гумати покращують ріст рослин та активізують ризосферну мікрофлору, тим самим посилюючи ефективність фіторемедіаційних культур. Це робить фіторемедіацію важливим середньостроковим компонентом загальної стратегії відновлення.

Біоремедіація включає два основних напрямки: біостимуляцію та біоаугментацію. Біостимуляція спрямована на поліпшення умов для існуючої мікробної спільноти через підживлення органікою, корекцію рН та аерацію, що веде до підвищення швидкості природної мікробної деградації гербіцидів. Біоаугментація ж передбачає внесення специфічних штамів мікроорганізмів (мікробних інокулянтів), які здатні метаболізувати певні види гербіцидів. Перевагою цих методів є можливість забезпечити цілеспрямоване зменшення концентрації токсикантів, при цьому на ринку доступні комерційні інокулянти (*Bacillus*, *Pseudomonas*, *Trichoderma* тощо), які проходять тестування у виробничих умовах.

Недоліки біоремедіації полягають у тому, що результат значною мірою залежить від сумісності внесених штамів з місцевою мікрофлорою та умовами ґрунту. Деякі інокулянти вимагають специфічних умов життєздатності (певної температури, вологості), що може ускладнювати їх ефективність у реальних польових умовах, а також існує ризик конкуренції з ендогенними мікроорганізмами, що робить ефект тимчасовим. Попри це, біоаугментація у поєднанні з гуміновими речовинами має високу перспективу, оскільки гумати підвищують життєздатність мікробів і створюють сприятливі умови в ризосфері. Практичний приклад успішності такого підходу наведено у моделі «Деструктор стерні» (розділи 6.3 - 6.4), де комплексне використання мікробного інокулянту з гуматами дало помітний економічний ефект за умови грамотного дозування.

Хімічні методи рекультивації включають використання сорбентів (активованого вугілля, глин, полімерних адсорбентів) для зниження біодоступності гербіцидів шляхом їх зв'язування, застосування окиснювальних методів (пероксидів, фентон-подібних процесів) для хімічного розкладання органічних забруднювачів, а також ґрунтове миття. Перевагами сорбентів є відносна простота впровадження та швидка дія на зменшення рухливості забруднювачів, тоді як окиснення дозволяє досягти достовірного руйнування частини органічних молекул.

Проте ці методи мають суттєві обмеження: вони характеризуються високою вартістю, особливо при використанні активованого вугілля та хімічних реагентів. Окиснення може призводити до утворення токсичних проміжних продуктів і вимагає ретельного контролю процесу. Ґрунтове миття є непридатним для великих агроугідь через потребу у величезній кількості води та проблему утилізації забруднених стоків. Враховуючи це, хімічні методи мають обмежене застосування на великих площах Миколаївщини і є доцільними переважно для локальних зон (наприклад, поблизу складів чи господарських об'єктів) або як частина комплексного підходу на невеликих полях.

Комплексні агрономічні заходи включають селекцію толерантних культур, оптимізацію сівозмін, застосування технологій мінімального або нульового обробітку для збереження структури ґрунту, а також мульчування й використання покривних культур. Хоча ці заходи безпосередньо не усувають забруднювачів, вони ефективно зменшують ризик прояву фітотоксичності та сприяють відновленню мікробних процесів. Їхніми перевагами є низькі або помірні операційні витрати та підвищення довгострокової стійкості системи господарювання.

До недоліків можна віднести те, що вони не завжди є достатніми для швидкого вирішення проблеми гострої післядії, а також вимагають перегляду технологічних карт господарства та часу для прояву позитивного ефекту.

Тим не менш, ці заходи рекомендовано використовувати як фонову стратегію у поєднанні з гуматами, оскільки вони підсилюють довгостроковий ефект і зменшують потребу у застосуванні дорогих аварійних заходів.

6.6.3 Обґрунтування інтегрованої стратегії та оцінка комбінованої ефективності технологічних рішень

Найбільш ефективна система рекультивації зазвичай базується на комплексному підході, що поєднує оперативні заходи для отримання швидкого ефекту та стратегічні дії для довготривалого відновлення. Прикладом такої інтеграції може слугувати схема, де екстрена локальна фізична обробка (видалення верхнього шару) поєднується з місцевим внесенням сорбентів для зниження рухливості залишків, а також із внесенням гумінових препаратів і мікробних інокулянтів для стимуляції деградації. Інший варіант системної схеми передбачає внесення «Деструктора стерні» після збору врожаю, висів сидератів восени, та застосування «Гумату калію» як антистресанту навесні перед посівом наступної культури. Такі комбінації забезпечують синергію: фізичні та хімічні методи швидко нівелюють ризик гострої фітотоксичності, тоді як

біологічні та агрономічні практики поступово відновлюють родючість. У цій системі гумінові речовини логічно виступають як сполучна ланка, покращуючи умови для мікроорганізмів та стимулюючи ріст рослин, що підвищує загальну ефективність усіх інших підходів

Таблиця 6.3

**Порівняльна ефективність основних підходів до рекультивації
ґрунтів, забруднених гербіцидами**

Метод	Орієнтовна вартість (грн/га)	Час до прояву ефекту	Ефективність щодо залишків гербіцидів	Масштаб застосування	Екологічний вплив	Рекомендоване поєднання
Фізичне розпушення / перемішування	Висока (1500–3500)	Швидкий (1 сезон)	Середня – зменшує концентрацію у верхньому шарі	Локальний / середній	Негативний (руйнує структуру)	Гумати + органічні поправки
Органічні поправки (компост, біоуголь)	Середня (800–1500)	Середній (1–2 сезони)	Середня–висока (біологічна деградація)	Високий	Позитивний	Гумати + сидерати
Фіторе mediaція (сидерати, трави)	Низька (400–800)	Довгий (2–3 сезони)	Низька–середня (залежить від виду гербіциду)	Високий	Позитивний	Гумати + біостимулятори
Біоаугментація (мікробні інокулянти)	Середня (600–1200)	Середній (1 сезон)	Висока (при сумісності штамів)	Середній	Позитивний	Гумати + органічні добрива
Хімічні сорбенти / окиснення	Висока (2000–4000)	Швидкий (1 місяць)	Висока (зменшує рухливість, але тимчасово)	Локальний	Може бути негативний	Локально + гумати
Агрономічні заходи (сівозміна, мульчування)	Низька (200–500)	Довгий (2–3 сезони)	Підтримуюча (зменшує ризик повторного накопичення)	Високий	Позитивний	Гумати + сидерати

Серед великої кількості технологічних рішень, спрямованих на відновлення агроecosистем після дії гербіцидів, найбільш практичним є їх системне порівняння за критеріями вартості, швидкості ефекту, екологічного

впливу та масштабності застосування. Такий аналіз дозволяє агровиробникам обирати оптимальну стратегію з урахуванням як економічних, так і екологічних факторів.

У таблиці 6.3 наведено узагальнену оцінку ефективності основних підходів до рекультивації забруднених ґрунтів. Вона демонструє відмінності між методами за витратами, термінами отримання ефекту, рівнем екологічної безпеки та рекомендованими поєднаннями із застосуванням гумінових препаратів.

Як видно з таблиці, біологічні та агрономічні методи мають найбільш сприятливе співвідношення між вартістю, екологічною безпекою та довгостроковою ефективністю. Хімічні та фізичні заходи є доцільними лише локально, на обмежених ділянках із високим рівнем токсикації.

Найбільш ефективним є комбінований підхід, коли оперативні методи (сорбенти, механічна обробка) поєднуються з гуміновими препаратами та біоаугментацією. Таке поєднання забезпечує швидке зниження фітотоксичності і водночас формує умови для природного самовідновлення ґрунтової екосистеми.

При виборі методів важливо враховувати низку операційних та логістичних факторів. Насамперед, це розмір та конфігурація полів: для великих площ придатні біологічні та агрономічні методи, тоді як для невеликих ділянок доцільніше застосовувати фізичні чи хімічні заходи. Істотним чинником є доступність матеріалів, тобто компост, гній та мікробні інокулянти мають бути доступні з погляду логістики та цінової політики. Крім того, впровадження будь-яких заходів має супроводжуватись моніторингом та аналітикою, включаючи обов'язковий лабораторний контроль (визначення залишків гербіцидів, показників мікробіології, рН, органічного вуглецю).

Також необхідно брати до уваги терміни впровадження та погодні умови, оскільки деякі біопрепарати потребують внесення у сприятливі температурно-вологісні періоди. Зрештою, ключовим аспектом залишається

управління ризиками: перед масовим впровадженням нових препаратів слід обов'язково проводити пілотні досліді на невеликих ділянках.

Висновки до розділу 6

Проведений комплексний агроекономічний аналіз та побудоване на його основі моделювання дозволяють зробити обґрунтовані висновки щодо високої доцільності застосування гумінових препаратів для пом'якшення післядії гербіцидів у ґрунті. Аналіз показав, що «вартість бездіяльності» є критично високою, і ігнорування проблеми залишкової фітотоксичності призводить до значних прямих фінансових збитків через недоотримання врожаю. Так, згідно з консервативною моделлю, на 1 га соняшнику при типових ринкових втратах у 25% прямі збитки господарства у вигляді недоотриманого доходу сягають 10 650 грн/га. Натомість витрати на ремедіацію є економічно цілком виправданими: вартість впровадження технології із застосуванням гумінових препаратів є відносно низькою (560 грн/га для «Гумату калію» та 800 грн/га для «Деструктора стерні»), що у 13 - 19 разів нижче за потенційні збитки.

Розрахунки демонструють надвисоку рентабельність інвестицій. Спираючись на експериментально підтверджену ефективність препаратів (67% пом'якшення збитку), рівень ROI становить від 788% до 1168%, що свідчить про виняткову фінансову привабливість цього заходу як інструменту управління ризиками. Вибір конкретного препарату є стратегічним рішенням, що залежить від агрономічних цілей: «Гумат калію» (Сценарій 2) виступає оптимальним тактичним рішенням для посилення фізіологічної стійкості рослин та отримання максимального короткострокового ROI (1168%). У свою чергу, «Деструктор стерні» (Сценарій 3) є стратегічною інвестицією у біологічну ремедіацію та відновлення здоров'я ґрунту. Хоча цей підхід має дещо нижчий

короткостроковий ROI (788%), він вирішує першопричину проблеми системного накопичення гербіцидів.

Важливо також зазначити, що супутні вигоди фактично нівелюють витрати на впровадження. Довгострокові переваги, такі як потенційна економія на NPK-добривах (до 10 - 15%, або ≈ 600 грн/га) та покращення агрофізичних властивостей ґрунту, створюють додаткову економічну цінність. Ця цінність у середньостроковій перспективі майже повністю покриває вартість гумінових препаратів, роблячи їхню інтеграцію в технологію вирощування практично «безвитратною». Узагальнюючи, можна стверджувати, що включення гумінових речовин у системи захисту та живлення культур є не лише агрономічно виправданим кроком, але й високоефективним, прибутковим та стратегічно необхідним рішенням для забезпечення сталого розвитку та підвищення капіталізації агропідприємств.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі наведено теоретичне узагальнення і нове вирішення актуального наукового завдання, що полягає в обґрунтуванні та розробці комплексних біотехнологічних методів ремедіації чорноземів південних, забруднених залишками гербіцидів, з використанням гумінових речовин та мікробних препаратів. На основі проведених теоретичних, лабораторних та польових досліджень сформульовано наступні висновки:

1. Експериментально доведено, що різні фракції гумусових речовин мають діаметрально протилежний вплив на поведінку пестицидів у системі «грунт-рослина». Високомолекулярні гумати калію реалізують стратегію стабілізації та протекції, знижуючи фітотоксичність через фізико-хімічну сорбцію токсикантів та фізіологічну стимуляцію осморегуляції рослин, що дозволило знизити частку загиблих зразків культури-індикатора на 67%. Натомість, низькомолекулярні фульвокислоти реалізують стратегію мобілізації та транспорту, що при концентраціях понад 5% призводить до посилення фітотоксичності системних гербіцидів та вимивання поживних елементів.
2. Встановлено, що використання комплексних мікробних інокулянтів (*Bacillus subtilis* + *Trichoderma viride*) забезпечує найбільш глибоку та сталу детоксикацію ґрунту. Попри тимчасове інгібування росту рослин на початкових етапах (8 - 14 діб) через конкуренцію за азот, у довгостроковій перспективі цей метод забезпечує повне відновлення біологічної активності ґрунту та ефективну деградацію залишків гліфосату.
3. За допомогою методу рентген-флуоресцентного аналізу (XRF) виявлено феномен синергічної гіпермобілізації заліза (зростання концентрації розчинних форм на 39%) при спільному застосуванні гліфосату та фульвокислот, що вказує на високі екологічні ризики використання

такої комбінації на промивних ґрунтах. Водночас доведено здатність гуматів калію формувати ефективні геохімічні бар'єри, іммобілізуючи до 35% рухомого свинцю у верхньому горизонті ґрунту.

4. На основі даних ІЧ-спектроскопії (ATR-FTIR) запропоновано та обґрунтовано молекулярний механізм детоксикації ґрунту за участю гуматів. Доведено, що внесення високомолекулярного гумату калію ініціює утворення супрамолекулярних гуміново-ліпідних комплексів (міцел) за рахунок кооперативного зв'язування з поверхнево-активними речовинами комерційних гербіцидів. Це призводить до просторового (стеричного) блокування діючої речовини токсиканту всередині новоутворених структур, її переходу в неекстрагований стан та різкого зниження біодоступності. Одночасне зростання інтенсивності маркерних сигналів жирних кислот на спектрограмах підтверджує стимулювальний вплив препаратів на ґрунтовий мікробіом, який забезпечує подальшу біодеградацію іммобілізованих полутантів
5. Виявлено ефект «відстроченої летальності» при застосуванні гуматів калію, що подовжує життєздатність рослин на 5 - 7 діб в умовах критичного хімічного навантаження. Цей часовий резерв є ключовим фактором виживання агроценозів в умовах мінливого клімату, надаючи культурі можливість дочекатися зниження концентрації токсину природним шляхом.
6. Розрахунок за методикою «Cost-Benefit Analysis» підтвердив високу економічну ефективність запропонованих технологій. Застосування гумату калію як антистресанту забезпечує рентабельність інвестицій (ROI) на рівні 1168% за рахунок збереження врожаю. Стратегічне використання мікробних деструкторів для відновлення ґрунту демонструє ROI 788%, при цьому додаткова економія на мінеральних добривах (10 - 15%) робить впровадження цих заходів економічно нейтральним для бюджету господарства.
7. Розроблено науково обґрунтовану трирівневу технологічну схему

застосування гумінових препаратів, яка включає: (а) передпосівну біоремедіацію ґрунту мікробними деструкторами; (б) використання гуматів калію у період передпосівної культивації ґрунту для протекції посівів; (в) обмежене використання фульвокислот виключно як транспортних агентів з урахуванням типу ґрунту. Впровадження цієї схеми дозволяє мінімізувати екологічні ризики інтенсивного землеробства та забезпечити стале землекористування.

Таким чином, результати дисертаційної роботи дають підстави стверджувати, що розроблена система біологічної ремедіації є готовим до впровадження, науково обґрунтованим рішенням, яке дозволяє зменшити рівень хімічного навантаження на ґрунти, забезпечуючи відновлення їньої родючості та підвищення економічної ефективності агровиробництва в умовах інтенсивного землеробства Півдня України.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. De Gerónimo E., Aparicio V. C. Changes in soil pH and addition of inorganic phosphate affect glyphosate adsorption in agricultural soil // *European Journal of Soil Science*. 2022. Vol. 73. Art. e13188. DOI: <https://doi.org/10.1111/ejss.13188>.
2. Li X. et al. Adsorption mechanisms of glyphosate on ferrihydrite: Effects of Al substitution and aggregation state // *Environmental Science & Technology*. 2023. Vol. 57. P. 14384–14395. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c04727>.
3. Geysels B. et al. A mechanistic surface complexation model for glyphosate adsorption to ferrihydrite in competition with phosphate // *Water Research*. 2025. Vol. 288. Art. 124634. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2025.124634>.
4. Madden C. et al. Portable X-Ray Fluorescence (pXRF) Analysis of Heavy Metal Contamination in Graveyards with Contrasting Soil Types // *Research Square*. 2021. DOI: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1085626/v1>.
5. Piccolo A., Celano G., Conte P. Hydrogen-bonding interactions between the herbicide Glyphosate and water-soluble humic substances // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1994. DOI: <https://doi.org/10.1002/etc.5620131104>.
6. Tavares T. R. et al. Analysis of total soil nutrient content with X-ray fluorescence spectroscopy (XRF): Assessing different predictive modeling strategies // *AgriEngineering*. 2023. Vol. 5. P. 680–697. DOI: <https://doi.org/10.3390/agriengineering5020043>.
7. Qian G. et al. Enhanced arsenic migration in tailings soil with the addition of humic acid, fulvic acid and thiol-modified humic acid // *Chemosphere*. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131784>.
8. Zhang R. et al. An amino acid fertilizer improves the emergent accumulator plant *Nasturtium officinale* R. Br. phytoremediation capability for

cadmium-contaminated paddy soils // *Frontiers in Plant Science*. 2022. Vol. 13. Art. 1003743. DOI: <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1003743>.

9. Lu Y. et al. Remediation effects of humic acid and hydroxyapatite on cadmium-contaminated alkaline wheat soil and its microbial community response: A field trial // *Journal of Environmental Science*. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2025.09.013>.

10. Raidasari F. et al. Effects of Amino Acid Fertilizers on Plant Growth, Crop Productivity and Soil Health: A Systematic Review // *Journal of Experimental Agricultural International*. 2025. DOI: 10.9734/jeai/2025/v47i53411.

11. Pimentel D. Amounts of pesticides reaching target pests: Environmental impacts and ethics // *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*. 1995. Vol. 8, no. 1. P. 17–29. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02286399>.

12. Pesticides are transported throughout the environment / Geological Survey's (USGS) Water Science School. 2018. URL: <https://www.usgs.gov/media/images/p-esticides-are-transported-throughout-environment>.

13. Chaplain V. et al. Fate of pesticides in soils: Toward an integrated approach of influential factors // *Pesticides in the Modern World - Risks and Benefits* / ed. M. Stoytcheva. 2011. P. 535–560. DOI: <https://doi.org/10.5772/17035>.

14. Zheng K. M. Adsorption–desorption behavior of pesticides in soil environment: a systematic review // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-024-06077-7>.

15. Sarker A., Do Kim, Won-Tae Jeong. Environmental Fate and Sustainable Management of Pesticides in Soils: A Critical Review Focusing on Sustainable Agriculture // *Sustainability* (MDPI). 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/su162310741>.

16. Yu H. et al. Experimental and DFT insights into the adsorption mechanism of methylene blue by alkali-modified corn straw biochar // *Royal Society of Chemistry*. 2024. DOI: 10.1039/D3RA05964B.

17. Leonardo Paes da Silva et al. Theoretical Studies in Molecular Dynamics and DFT of the Interaction between Imidacloprid in Polyethylene and Polypropylene Surfaces // ACS Omega. 2025. DOI: 10.1021/acsomega.5c01415.
18. Ayenew B., Getu E. Pesticide Residues, Glyphosate Adsorption and Degradation Characteristics in Ethiopian Agricultural Soils // Sage Journals. 2025. DOI: 10.1177/11786302241311679.
19. Smreczak B. et al. Study of Sorption Kinetics and Sorption–Desorption Models to Assess the Transport Mechanisms of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid on Volcanic Soils // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph18126264>.
20. Borisover M. Desorption hysteresis testing is important in soil sorption experiments // Centennial Celebration and Congress of the International Union of Soil Sciences. 2024. URL: <https://www.researchgate.net/publication/381460764>.
21. Borisover M. Time-independent desorption hysteresis in liquid phase sorption experiments: the concept and the models based on gate-sorption site coupling // Adsorption. 2023. DOI: 10.1007/s10450-023-00380-4.
22. Motoki Y. et al. Comparison of soil sorption parameters of pesticides measured by batch and centrifugation methods using an andosol // Journal of Pesticide Science. 2018. DOI: 10.1584/jpestics.D18-015.
23. Magga Z. et al. Soil column experiments used as a means to assess transport, sorption, and biodegradation of pesticides in groundwater // Journal of Environmental Science and Health. 2008. DOI: 10.1080/03601230802388868.
24. M. Hesam Shahrajabian, Wenli Sun. A Review of Lysimeter Studies and Experiments by Considering Agricultural Production // Journal of Stress Physiology & Biochemistry. 2024. URL: <https://www.researchgate.net/publication/378767792>.
25. Inselsbacher E. et al. The potential of microdialysis to monitor organic and inorganic nitrogen compounds in soil // Soil Biology & Biochemistry. 2011.

URL: <https://arevo.se/hubfs/science-publications/The-potential-of-microdialysis-to-monitor-organic-and-inorganic-nitrogen-in-soil.pdf>.

26. Litvinova O. et al. Fertilizers and pesticides impact on surface-active substances accumulation in the dark gray podzolic soils // *Journal of Ecological Engineering*. 2023. DOI: <https://doi.org/10.12911/22998993/163480>.

27. Daniel G. Strawn. Sorption Mechanisms of Chemicals in Soils // *Soil Systems*. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/soilsystems5010013>.

28. Sytar O., Taran N. Effect of heavy metals on soil and crop pollution in Ukraine – a review // *Journal of Central European Agriculture*. 2022. DOI: <https://doi.org/10.5513/JCEA01/23.4.3603>.

29. Karleusa R. et al. The Hidden Legacy of Dimethoate: Clay Binding Effects on Decreasing Long-Term Retention and Reducing Environmental Stability in Croatian Soils // *Toxics*. 2025. DOI: 10.3390/toxics13030219.

30. Franco A. et al. Influence of soil pH on the sorption of ionizable chemicals: Modeling advances // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2009. URL: <https://www.researchgate.net/publication/297282156>

31. Fouad M. et al. Sorption characteristics and thermodynamic parameters of bispyribac-sodium and metribuzin on alluvial soil with difference in particle size and pH value // *Current Chemistry Letters*. 2023. DOI: 10.5267/j.ccl.2023.3.001.

32. Alexander M. Aging, Bioavailability, and Overestimation of Risk from Environmental Pollutants // *Environmental Science and Technology*. 2000. DOI: 10.1021/es001069+.

33. Jeffries T. et al. Metagenomic Functional Potential Predicts Degradation Rates of a Model Organophosphorus Xenobiotic in Pesticide Contaminated Soils // *Frontiers in Microbiology*. 2018. DOI: 10.3389/fmicb.2018.00147.

34. Xiao Q. et al. Photolysis for the Removal and Transformation of Pesticide Residues During Food Processing: A State-of-the-Art Minireview // *Frontiers in Nutrition*. 2022. DOI: 10.3389/fnut.2022.888047.

35. Schwarz E. Spatial Control of Microbial Pesticide Degradation in Soil: A Model-Based Scenario Analysis // Environmental Science & Technology. 2022. DOI: 10.1021/acs.est.2c03397.
36. Paneque P. Effect of soil temperature and moisture on degradation of the oxyfluorfen herbicide // Cogent Food & Agriculture. 2025. DOI: <https://doi.org/10.1080/23311932.2025.2540979>.
37. Jespersen C., Trapp S., Kaestner M. Non-extractable residues (NER) in persistence assessment: effect on the degradation half-life of chemicals // Environmental Sciences Europe. 2024. DOI: 10.1186/s12302-024-01025-1.
38. Kusumavathi K. et al. Nano-herbicides a sustainable strategy for weed control // Plant Nano Biology. 2025. DOI: 10.1016/j.plana.2024.100132.
39. Michael James Van Oosten et al. The role of biostimulants and bioeffectors as alleviators of abiotic stress in crop plants // Chemical and Biological Technologies in Agriculture. 2017. DOI: 10.1186/s40538-017-0089-5.
40. Christian Suarez Franco et al. Plant growth-promoting effects of *Hartmanniella diazotrophicus* on summer barley (*Hordeum vulgare* L.) under salt stress // Applied Soil Ecology. 2015. DOI: 10.1016/j.apsoil.2015.04.017.
41. Ravansari R. et al. Portable X-ray fluorescence for environmental assessment of soils: Not just a point and shoot method // Environment International. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105250>.
42. Selvakumar G. et al. Characterization of a cold-tolerant plant growth-promoting bacterium *Pantoea dispersa* 1A isolated from a sub-alpine soil in the North Western Indian Himalayas // World Journal of Microbiology and Biotechnology. 2007. DOI: 10.1007/s11274-007-9558-5.
43. Subramanian P. Cold Stress Tolerance in Psychrotolerant Soil Bacteria and Their Conferred Chilling Resistance in Tomato (*Solanum lycopersicum* Mill.) under Low Temperatures // PLOS One. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0161592>.

44. Bouzroud S. et al. Salt stress responses and alleviation strategies in legumes: a review of the current knowledge // 3 Biotech. 2023. DOI: 10.1007/s13205-023-03643-7.
45. Barassi C. A. et al. Seed inoculation with *Azospirillum* mitigates NaCl effects on lettuce // Scientia Horticulturae. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2006.02.025>.
46. Wang G. et al. Effect of soil washing with biodegradable chelators on the toxicity of residual metals and soil biological properties // Science of The Total Environment. 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.019.
47. Xu D. et al. Amino acid-based biostimulants and their role in phytoremediation of heavy metals // Frontiers in Plant Science. 2022. Vol. 13. Art. 1003743. DOI: <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1003743>.
48. Taqi Raza et al. Bioherbicides: revolutionizing weed management for sustainable agriculture in the era of One-health // Current Research in Microbial Sciences. 2025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crmicr.2025.100394>.
49. Hu H., Xiong L. Genetic Engineering and Breeding of Drought-Resistant Crops // Annual Review of Plant Biology. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-050213-040000>.
50. Elstone L. et al. High Speed Crop and Weed Identification in Lettuce Fields for Precision Weeding // Sensors. 2020. DOI: 10.3390/s20020455.
51. Aminifard M. et al. Fulvic acid affects pepper antioxidant activity and fruit quality // African Journal of Biotechnology. 2012. DOI: 10.5897/AJB12.1507.
52. Zita Brazienè. The influence of fulvic acid on spring cereals and sugar beets seed germination and plant productivity // Environmental Research. 2021. DOI: 10.1016/j.envres.2021.110824.
53. Kubiak A. et al. Fungi of the *Trichoderma* Genus: Future Perspectives of Benefits in Sustainable Agriculture // Applied Sciences. 2023. DOI: 10.3390/app13116434.

54. Tsukanova K. A. et al. Effect of plant growth-promoting Rhizobacteria on plant hormone homeostasis // South African Journal of Botany. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2017.07.007>.
55. Davey L. Jones et al. Microbial competition for nitrogen and carbon is as intense in the subsoil as in the topsoil // Soil Biology and Biochemistry. 2017. DOI: [10.1016/j.soilbio.2017.10.024](https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2017.10.024).
56. Liang B. et al. Biodegradation of fomesafen by strain *Lysinibacillus* sp. ZB-1 isolated from soil // Chemosphere. 2009. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2009.09.033](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.033).
57. Farhan Nabi et al. Structure-Based Function of Humic Acid in Abiotic Stress Alleviation in Plants: A Review // Plants. 2025. DOI: [10.3390/plants14131916](https://doi.org/10.3390/plants14131916).
58. Michael T. Rose et al. A meta-analysis and review of plant-growth response to humic substances: Practical implications for agriculture // Advances in Agronomy. 2014. DOI: [10.1016/B978-0-12-800138-7.00002-4](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800138-7.00002-4).
59. Bhatt P., Singh V. K. Effect of humic acid on soil properties and crop production – A review // The Indian Journal of Agricultural Sciences. 2022. DOI: [10.56093/ijas.v92i12.124948](https://doi.org/10.56093/ijas.v92i12.124948).
60. Dudło A. et al. Humic substances sorption from wastewater on the biochar produced from the waste materials // Journal of Environmental Management. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122366>.
61. Christian N. Albers et al. The influence of organic matter on sorption and fate of glyphosate in soil - Comparing different soils and humic substances // Environmental Pollution. 2009. DOI: [10.1016/j.envpol.2009.04.004](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.04.004).
62. Gao H. et al. Effect of Humus on the Solidification and Stabilization of Heavy Metal Contaminated River Sediment // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph20064882>.
63. Zacccone C. et al. Variability in As, Ca, Cr, K, Mn, Sr, and Ti concentrations among humic acids isolated from peat using NaOH, Na₄P₂O₇ and

NaOH + Na₄P₂O₇ solutions // Journal of Hazardous Materials. 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.01.078.

64. Wang G. et al. Effect of soil washing with biodegradable chelators on the toxicity of residual metals and soil biological properties // Science of The Total Environment. 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.019.

65. Chen X. et al. Iron oxyhydroxide catalyzes production of artificial humic substances from waste biomass // Journal of Environmental Management. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120152>.

66. Radhakrishnan R., Hashem A., Elsayed F. Abd Allah. Bacillus: A Biological Tool for Crop Improvement through Bio-Molecular Changes in Adverse Environments // Frontiers in Physiology. 2017. DOI: 10.3389/fphys.2017.00667.

67. Bronick C. J., Lal R. Soil structure and management: a review // Geoderma. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.03.005>.

68. Ole K. Borggaard, Anne Louise Gimsing. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review // Pest Management Science. 2008. DOI: 10.1002/ps.1512.

69. Koshel A. et al. Ecological and economic assessment of effectiveness of disturbed land reclamation in Ukraine // 23rd International Scientific Conference Engineering for Rural Development. 2024. DOI: 10.22616/ERDev.2024.23.TF046.

70. Alshehri K. et al. Life cycle assessment and cost-benefit analysis of nature-based solutions for contaminated land remediation: A mini-review // Heliyon. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e20632>.

71. Irmina Ćwieląg-Piasecka et al. Humic acid and biochar as specific sorbents of pesticides // Journal of Soils and Sediments. 2018. DOI: 10.1007/s11368-018-1976-5.

72. Abd-Allah A. Helal et al. Interaction of pesticides with humic compounds and their metal complexes // Radiochemistry. 2006. DOI: 10.1134/S1066362206040199.

73. Abou-Hussein S. D. et al. Application of Humic and Fulvic Acids as Biostimulants to Improve Growth, Yield and Quality of Vegetable Crops. A review // Middle East Journal of Applied Sciences. 2025. Vol. 15, no. 1. DOI: 10.36632/mejas/2025.15.1.5.
74. Maffia A. et al. Humic Substances: Bridging Ecology and Agriculture for a Greener Future // Agronomy. 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/agronomy15020410>.
75. Rupngam T. et al. Soil–Plant Biochemical Interactions Under Agricultural Byproduct Amendments and Potassium Humate: Enhancing Soil Function and Bioactive Compounds in Sunflower Sprouts // Agronomy. 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/agronomy15071651>.
76. Kumar D., Singh A. P. Efficacy of Potassium Humate and Chemical Fertilizers on Yield and Nutrient Availability Pattern in Soil at Different Growth Stages of Rice // Communications in Soil Science and Plant Analysis. 2017. DOI: 10.1080/00103624.2016.1261884.
77. Hernandez L. et al. Plant nutrition challenges for a sustainable agriculture of the future // Physiologia Plantarum. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1111/ppl.70018>.
78. Kamran S. et al. Contribution of Zinc Solubilizing Bacteria in Growth Promotion and Zinc Content of Wheat // Frontiers in Microbiology. 2017. DOI: 10.3389/fmicb.2017.02593.
79. Moliszewska E. et al. Analysis of variations in heavy metal levels and soil microorganism counts resulting from shelling incidents in Ukraine // Archives of Environmental Protection. 2023. DOI: 10.24425/aep.2025.153752.
80. Didora V. et al. Restoration of soil fertility and improvement of phytosanitary condition of soil in short rotation of crops in Polissia of Ukraine // Scientific Horizons. 2024. DOI: 10.48077/scihor4.2024.98.
81. Liu Q. et al. Impacts of Humic Acid and Potassium Fulvate on Cadmium and Lead Accumulation and Translocation in Maize (*Zea mays* L.)

Grown in Co Contaminated Soil // Agriculture. 2025. DOI: <https://doi.org/10.3390/agriculture15192064>.

82. Lu Y. et al. Remediation effects of humic acid and hydroxyapatite on cadmium-contaminated alkaline wheat soil // Journal of Environmental Science. 2025. DOI: 10.1016/j.jes.2025.09.013.

83. Li X. et al. Adsorption mechanisms of glyphosate on ferrihydrite: Effects of Al substitution and aggregation state // Environmental Science & Technology. 2023. Vol. 57. P. 14384–14395. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c04727>.

84. Guild G. et al. An energy-dispersive X-ray fluorescence method for analysing Fe and Zn in common bean, maize and cowpea biofortification programs // Plant and Soil. 2017. DOI: 10.1007/s11104-017-3352-4.

85. Guangren Q. et al. Enhanced arsenic migration in tailings soil with the addition of humic acid and fulvic acid // Chemosphere. 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131784.

86. Geysels B., Weng L., Hiemstra T., van Riemsdijk W. H. A mechanistic surface complexation model for glyphosate adsorption to ferrihydrite in competition with phosphate // Water Research. 2025. Vol. 288. Art. 124634. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2025.124634>.

87. Datsko O. et al. Estimation of the content of trace metals in Ukrainian military-affected soils // Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca. 2025. DOI: <https://doi.org/10.15835/nbha53114328>.

88. Datsenko V. Physical and chemical properties of soils in Kharkiv (Ukraine) // Springer Nature Switzerland AG. 2022. DOI: 10.1007/s10661-022-09827-7.

89. Celano G. Hydrogen-bonding interactions between the herbicide Glyphosate and water-soluble humic substances // Environmental Toxicology and Chemistry. 1994. DOI: <https://doi.org/10.1002/ETC.5620131104>.

90. Післядія гербіцидів: тривалість, механізми дії та вплив на врожайність. GrowHow. 2020. URL: <https://www.growhow.in.ua/pisliadiia-herbitsydiv-rozbyraiemo-tryvalist-ta-mekhanizmy-dii-zzi/>.
91. Гаврилюк А. Застосування якісних гуматів забезпечує приріст урожайності кукурудзи // AgroTimes. 2021. URL: <https://agrotimes.ua/agronomiya/>.
92. Ana Carolina Feitosa de Vasconcelos, Lúcia Helena Garófalo Chaves. Biostimulants and Their Role in Improving Plant Growth under Abiotic Stresses // Biostimulants in Plant Science. 2019. DOI: 10.5772/intechopen.88829.
93. Xile Deng. A Mini Review on Natural Safeners: Chemistry, Uses, Modes of Action, and Limitations // Plants. 2022. DOI: 10.3390/plants11243509.
94. Celia F. C. da Rosa, Denise M. G. Freire, Helen C. Ferraz. Biosurfactant microfoam: Application in the removal of pollutants from soil // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.008>.
95. Sun Y. et al. The Effect of Biochar Characteristics on the Pesticide Adsorption Performance of Biochar-Amended Soil: A Meta-Analysis // Agriculture. 2025. Vol. 15, no. 15. Art. 1617. DOI: <https://doi.org/10.3390/agriculture15151617>.
96. Yang J. et al. Adsorption behavior of neonicotinoid pesticides on typical soil minerals // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2025. Vol. 13, no. 3. Art. 116939. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116939>.
97. Wei Y., Ma J., Liu K., Zhang S., Wang J. Biochar-Based Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soils: Mechanisms, Synergies, and Sustainable Prospects // Nanomaterials. 2025. Vol. 15, no. 19. Art. 1487. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano15191487>.
98. Raczekiewicz M., Akachukwu D., Oleszczuk P. Sustainable soil remediation using nano-biochar for improved food safety and resource recovery // Journal of Hazardous Materials. 2025. Vol. 494. Art. 138537. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.138537>.

99. Kaushal P., Pati A. M. Unleashing rhizobacteria for sustainable soil remediation: PGPR roles in heavy metal tolerance, detoxification, and plant productivity // *Frontiers in Microbiology*. 2025. Vol. 16. Art. 1662000. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2025.1662000>.
100. Akinci M., Dibirdik I., Dayan S. Effects of Protein Hydrolysates on Plant Metabolism and Development // *International Journal of Innovative Approaches in Agricultural Research*. 2025. Vol. 9, no. 3. P. 259–278. DOI: <https://doi.org/10.29329/ijiaar.2025.1356.8>.
101. Ling Q. et al. Advances, Challenges, and Perspectives in Glomalin-Related Soil Protein Research // *Microorganisms*. 2025. Vol. 13, no. 4. Art. 740. DOI: <https://doi.org/10.3390/microorganisms13040740>.
102. Atero-Calvo S., Navarro-León E., Polo J., Ruiz J. M. Physiological Efficacy of the Amino Acid-Based Biostimulants Pepton 85/16, Pepton Origin, and Nutriterra in Lettuce Grown under Optimal and Reduced Synthetic Nitrogen Fertilization // *Frontiers in Plant Science*. 2025. Vol. 16. Art. 1645768. DOI: <https://doi.org/10.3389/fpls.2025.1645768>.
103. Guardado-Fierros B. G. et al. Glyphosate Biodegradation by Airborne Plant Growth-Promoting Bacteria: Influence on Soil Microbiome Dynamics // *Agriculture*. 2025. Vol. 15, no. 4. Art. 362. DOI: <https://doi.org/10.3390/agriculture15040362>.
104. Fang H. et al. Synergistic Approaches for Sustainable Remediation of Organic Contaminated Soils: Integrating Biochar and Phytoremediation // *Agriculture*. 2025. Vol. 15, no. 8. Art. 905. DOI: <https://doi.org/10.3390/agriculture15080905>.
105. Li J., Xu Y. Immobilization of Cadmium by Fulvic Acid-Modified Palygorskite and Plant and Soil Metabolism Responses // *Toxics*. 2025. Vol. 13, no. 2. Art. 68. DOI: <https://doi.org/10.3390/toxics13020068>.
106. Conde-Cid M. et al. Adsorption/Desorption Behaviour of the Fungicide Cymoxanil in Acidic Agricultural Soils // *Agriculture*. 2025. Vol. 16, no. 1. Art. 41. DOI: <https://doi.org/10.3390/agriculture16010041>.

107. Kamel A. H. et al. Metal oxides and their composites for the remediation of organic pesticides: advanced photocatalytic and adsorptive solutions // RSC Advances. 2025. Vol. 15. P. 6875–6901. DOI: <https://doi.org/10.1039/D4RA08149H>.
108. Aljabri M. Recent advances in pesticide bioremediation: integrating microbial, phytoremediation, and biotechnological strategies - a comprehensive review // Environmental Pollutants and Bioavailability. 2025. Vol. 37, no. 1. Art. 2554173. DOI: <https://doi.org/10.1080/26395940.2025.2554173>.
109. Ayenew B., Getu E. Pesticide Residues, Glyphosate Adsorption and Degradation Characteristics in Ethiopian Agricultural Soils // Environmental Health Insights. 2025. Vol. 19. DOI: <https://doi.org/10.1177/11786302241311679>.
110. Briceño G. et al. Neonicotinoid Effects on Soil Microorganisms: Responses and Mitigation Strategies // Sustainability. 2024. Vol. 16, no. 9. Art. 3769. DOI: <https://doi.org/10.3390/su16093769>.
111. Zhang X. et al. Sustainable Remediation of Soil and Water Utilizing Arbuscular Mycorrhizal Fungi: A Review // Microorganisms. 2024. Vol. 12, no. 7. Art. 1255. DOI: <https://doi.org/10.3390/microorganisms12071255>.
112. Dong X. et al. Mechanisms of adsorption and functionalization of biochar for pesticides: A review // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2024. Vol. 272. Art. 116019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116019>.
113. Aioub A. A. A. et al. Decontamination of Chlorpyrifos Residue in Soil by Using *Mentha piperita* (Lamiales: Lamiaceae) for Phytoremediation and Two Bacterial Strains // Toxics. 2024. Vol. 12, no. 6. Art. 435. DOI: <https://doi.org/10.3390/toxics12060435>.
114. Salam M. T. B. et al. Phytomicrobiomes: A Potential Approach for Sustainable Pesticide Biodegradation // Applied Sciences. 2024. Vol. 14, no. 7. Art. 2740. DOI: <https://doi.org/10.3390/app14072740>.
115. Sun W. et al. Amino Acids Biostimulants and Protein Hydrolysates in Agricultural Sciences // Plants. 2024. Vol. 13, no. 2. Art. 210. DOI: <https://doi.org/10.3390/plants13020210>.

116. Tao Z. et al. Iron oxide nanoparticles in the soil environment: Adsorption, transformation, and environmental risk // *Journal of Hazardous Materials*. 2023. Vol. 459. Art. 132107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132107>.
117. Xue Q. et al. Dynamic Behavior and Interaction Mechanism of Soil Organic Matter in Water Systems: A Coarse-Grained Molecular Dynamics Study // *Environmental Science & Technology*. 2024. Vol. 58, no. 3. P. 1531–1540. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c05966>.
118. Paszko T. et al. Mechanisms of Adsorption of Phenoxyalkanoic Herbicides on Fulvic and Humic Acids // *International Journal of Molecular Sciences*. 2024. Vol. 25, no. 23. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms252312699>.
119. Feng X. et al. Preparation of Humic Acid from Weathered Coal by Mechanical Energy Activation and Its Properties // *Minerals*. 2024. Vol. 14, no. 7. Art. 648. DOI: <https://doi.org/10.3390/min14070648>.
120. Zhang X., Schmidt R. E. Hormone-Containing Products' Impact on Antioxidant Status of Tall Fescue and Creeping Bentgrass Subjected to Drought // *Turfgrass Science*. 2000. DOI: <https://doi.org/10.2135/cropsci2000.4051344x>.
121. Zhang X., Ervin E. H. Cytokinin-Containing Seaweed and Humic Acid Extracts Associated with Creeping Bentgrass Leaf Cytokinins and Drought Resistance // *Crop physiology & metabolism*. 2004. DOI: <https://doi.org/10.2135/cropsci2004.1737>.

ДОДАТКИ
ДОДАТОК А
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

**Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати
дисертації**

**Статті в фахових наукових виданнях із переліку Міністерства
освіти і науки України:**

1. Кібаров О.І., Трохименко Г.Г. Аналіз дії препаратів сільськогосподарського призначення для біоремедіації ґрунтів та деградації залишків гербіцидів. // Науково – практичний журнал « ЕКОЛОГІЧНІ НАУКИ». 2024. № 57. с. 121 - 126. DOI: <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2024.eco.6-57.18>

Здобувачем детально проаналізовано ефективність застосування сучасних препаратів сільськогосподарського призначення у складних процесах біоремедіації ґрунтів, а також комплексно оцінено їхню здатність суттєво прискорювати екологічно безпечну деградацію токсичних залишків гербіцидів після інтенсивного хімічного навантаження, що дозволяє обґрунтувати дієві механізми відновлення агроєкосистем.

2. Кібаров О. І., Трохименко Г. Г. Аналіз можливості зниження фіто токсичності гербіцидів за рахунок застосування біостимуляторів на основі фульвокислот. // Збірник наукових праць НУК. 2023. №1 с. 209 - 218. DOI: [https://doi.org/10.15589/znp2023.1\(490\).25](https://doi.org/10.15589/znp2023.1(490).25)

Здобувачем ґрунтовно досліджено біохімічні механізми зниження негативного фітотоксичного впливу залишкових кількостей гербіцидів на культурні рослини, що досягається завдяки цілеспрямованому та дозованому застосуванню новітніх екологічних біостимуляторів, спеціально виготовлених на основі високоактивних фульвокислот для підвищення

загальної стресостійкості посівів.

3. Kibarov, O., Trokhymenko, G., Nedoroda, V. The effect of biostimulants and glyphosate on the vertical migration of elements in agricultural soils. // Ukrainian Black Sea Region Agrarian Science. 2025. Vol. 29 No 4 , P. 79 - 88. DOI: <https://doi.org/10.56407/bs.agrarian/4.2025.79>

Здобувачем проведено глибоку комплексну оцінку специфічного впливу широко розповсюджених гербіцидів на основі гліфосату в поєднанні з органічними біостимуляторами на динаміку та інтенсивність процесів вертикальної міграції ключових хімічних елементів по всьому профілю Чорноземів південних.

Статті в наукових періодичних виданнях України, які індексуються наукометричними базами даних Scopus:

4. Kibarov, O., Trokhymenko, G., Nedoroda, V. Research on the effect of humic substances - based preparations in promoting soil biodegradation processes. // Journal Environmental Problems. 2025. Vol. 11, No. 3. P. 237 – 244. DOI: <https://doi.org/10.23939/ep2025.03.237>

Здобувачем експериментально досліджено та науково обґрунтовано ефективний стимулюючий вплив інноваційних препаратів, створених на основі комплексу гумінових речовин, на загальну інтенсифікацію природних мікробіологічних процесів біодеградації полютантів, що значно покращує екологічний стан та показники здоров'я у різних типах сільськогосподарських ґрунтів.

Статті в наукових періодичних виданнях інших держав та виданнях, які індексуються наукометричними базами даних Scopus :

5. Nedoroda, V., Trokhymenko, G., Kibarov, O. Analysis of the feasibility of using fertilizers based on fulvic acids in bioremediation of contaminated soil. // Soil science annual. 2024. Vol. 75, No. 4 , P. 1 - 6. DOI: <https://doi.org/10.37501/soilsa/195814>

Здобувачем здійснено важливий допоміжний етап робіт, що включав безпосередній відбір польових ґрунтових зразків на забруднених ділянках, підготовку матеріалу до лабораторних аналізів, а також проведення первинної статистичної обробки та систематизації отриманих емпіричних масивів даних щодо ефективності застосування фульвокислотних добрив для цілей біоремедіації.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Кібаров О.І., Трохименко Г.Г. Аналіз факторів, які впливають на біодеградацію залишків гербіцидів у ґрунті» // Міжнародна науково-практична конференція за участю молодих науковців «Галузеві проблеми екологічної безпеки». 2024. с. 51 - 54. ХНАДУ Харків. Режим доступу : <https://dspace.khadi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/0e20fd75-eb76-47c7-a646-1dfbd326af4c/content>

2. Кібаров О.І., Трохименко Г.Г. Дослідження впливу фульвових та гумінових кислот на процеси біодеградації залишків гербіцидів у ґрунті та зменшення їх «фіто – токсичності. // XV Міжнародна науково-технічна конференція «Інновації в суднобудуванні та океанотехніці». 2024. с. 407 - 410. НУК. Миколаїв. Режим доступу : <https://eir.nuos.edu.ua/handle/123456789/9428>

3. Кібаров О.І., Трохименко Г.Г. Роль фульвових та гумінових кислот у процесах біодеградації залишків пестицидів // Матеріали XXIII Міжнародної науково - практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство. » .2024. с. 57 - 59. Київ. DOI: <https://doi.org/10.20535/ENS2710-3315.2023.290912>

4. Трохименко Г.Г., Кібаров О.І. Дослідження можливості зменшення інгібуючого впливу залишків пестицидів на ріст і розвиток рослин за допомогою біопрепаратів // Матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження».2023. с. 51 - 54. НУК.

Миколаїв. Режим доступу : https://drive.google.com/file/d/1SaTD_tsl_0R31OX9g486oZR6PKyPqzg1/view

5. Кібаров О.І., Трохименко Г.Г. Аналіз рівня забруднення ґрунту пестицидами в Україні та його наслідки // Всеукраїнська науково - практична конференція молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави». 2023. Національний авіаційний університет, Київ. Режим доступу: <http://ecoconf.nau.edu.ua/contacts.html>

6. Кібаров О.І., Трохименко Г.Г. Можливість використання біопрепаратів на основі фульвокислот для зменшення токсичності гербіцидів // VIII Міжнародний молодіжний конгрес «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування». 2023. с. 90 – 91. Національний університет “Львівська політехніка” Львів. Режим доступу: <https://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2023/feb/29834/zbirnikviiiimizhnarodniymolodizhniykongres02-04032023.pdf>

7. Кібаров О.І., Трохименко Г.Г. Вплив гумусових біопрепаратів на трансформацію гербіцидів у ґрунтовому середовищі та їх фітотоксичний ефект // XVI Міжнародна науково – технічна конференція «Проблеми екології та енергозбереження». 2025. с. 248 - 252. НУК. Миколаїв. Режим доступу: <https://sites.google.com/nuos.edu.ua/nuos-environmental-conference/збірники-тез-конференцій/збірник-тез-конференції-2025>

8. Кібаров О.І., Трохименко Г.Г. Вплив препаратів на основі гумусових речовин на деградацію залишків гербіцидів у ґрунті та зниження їх фіто - токсичності // XVI Міжнародна науково - технічна конференція «Інновації в суднобудуванні та океанотехніці ». 2025. с. 477 – 480. НУК. Миколаїв. Режим доступу: <https://nuos.edu.ua/wp-content/uploads/2025/10/Materiali-konferencii.pdf>

ДОДАТОК Б**Акт впровадження (ТОВ НВП «КАРАТ-БІО»)**

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ НВП «КАРАТ-БІО»

Віра КОВАЛИК



17 грудня 2025 р.

АКТ

Про впровадження результатів дисертаційної роботи

Кібарова Олега Ігоровича

на здобуття наукового ступеня доктора філософії (PhD)

за спеціальністю 183 Технології захисту навколишнього середовища

Цей Акт засвідчує, що ТОВ НВП «КАРАТ-БІО» під час оцінювання ефективності рідких органічних добрив «БіоФульво®» ТУ У 20.1-43363771-001:2023 створених на основі фульвових і гумінових кислот та бактерій штаму *Bacillus amyloliquefaciens subsp. Plantarum* IMB B-7929, використали результати дисертаційного дослідження. Зокрема визначено детоксикаційний потенціал дослідного біопрепарату в залежності від концентрації. Результати дослідження стали підґрунтям для вдосконалення технології виробництва біопрепарату, оцінки його ефективності, а також розробки та виготовлення нових видів подібних препаратів у подальшому з метою зниження фітотоксичності залишків гербіцидів та загальної біоре mediaції ґрунту.

Ми, що нижче підписалися: від Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова — завідувачка кафедри екології та природоохоронних технологій, д.т.н., проф. Г.Г. Трохименко та аспірант кафедри О.І. Кібаров; від ТОВ НВП «КАРАТ-БІО» — головний технолог Т.М. Храпко, підтверджуємо, що результати наукової роботи Кібарова О.І. передані зазначеному підприємству. Матеріали призначені для оптимізації

Продовження додатку Б

виробничих процесів та розширення асортименту продукції для біоре mediaції ґрунтів, забруднених залишковими кількостями гербіцидів.

Від ТОВ НВП «КАРАТ-БІО»

Головний технолог

 Тарас ХРАПКО

Від Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова

Завідувачка кафедри екології та
Природоохоронних технологій,
д-р техн. наук, проф.

 Ганна ТРОХИМЕНКО

Виконавець:

Аспірант кафедри екології та
Природоохоронних технологій

 Олег КІБАРОВ

ДОДАТОК В

Акт впровадження у навчальний процес

Акт впровадження у навчальний процес

Міністерство освіти і науки України

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова



ЗАТВЕРДЖУЮ

ректор НУК ім. адм. Макарова,
Грушляков Є.І.

» _____ 2025 року

АКТ

впровадження результатів дисертаційного дослідження

Кібарова Олега Ігоровича на тему

«Зниження забруднення ґрунту пестицидами на основі впровадження
біотехнологічних заходів»

у навчальний процес факультету економіки та екології моря

НУК імені адмірала Макарова

від « » _____ 2025 року

Комісія методичної ради факультету економіки та екології моря у складі: Івати В.В. декана факультету, кандидата економічних наук, доцента, голови комісії; Трохименко Г.Г. завідувачки кафедри екології та природоохоронних технологій, доктора технічних наук, професора, члена комісії, розглянули наступні матеріали щодо впровадження результатів дисертаційної роботи Кібарова Олега Ігоровича у навчальний процес Національного університету кораблебудування імені адмірала Макарова:

1. Дисертаційну роботу на тему «Зниження забруднення ґрунту пестицидами на основі впровадження біотехнологічних заходів».

2. Робочі програми курсу дисциплін: «Біологічні методи захисту довкілля», яка викладається на денному та заочному відділеннях програми підготовки бакалаврів зі спеціальності 183 - Технології захисту

навколишнього середовища, «Сучасні методи екологічних досліджень», яка викладається на денному та заочному відділеннях програми підготовки магістрів зі спеціальності 101 - Екологія, «Впровадження новітніх технологій утилізації відходів», яка викладається для підготовки аспірантів PhD програми підготовки доктора філософії зі спеціальності 183 Технології захисту навколишнього середовища.

3. Навчально-методичні комплекси для вивчення перелічених дисциплін.

За результатами проведеної роботи комісією встановлено:

1. Теоретичні, науково-методичні та практичні результати дисертаційного дослідження Кібарова Олега Ігоровича на тему: «Зниження забруднення ґрунту пестицидами на основі впровадження біотехнологічних заходів» використано при підготовці навчально-методичних матеріалів, зокрема, робочих програм з курсів «Біологічні методи захисту довкілля», «Сучасні методи екологічних досліджень» та «Впровадження новітніх технологій утилізації відходів».

2. Методичні підходи до оцінки рівня антропогенного навантаження використані у практичних заняттях з курсу «Сучасні методи екологічних досліджень», дані використання мікроорганізмів та рослин для захисту навколишнього середовища від забруднень у практичних роботах у курсі «Біологічні методи захисту довкілля». Результати дослідження методик поводження з відходами покладені в основу ряду лекційних та практичних занять з курсу «Впровадження новітніх технологій утилізації відходів».

3. Застосування у навчальному процесі результатів дисертаційної роботи Кібарова Олега Ігоровича дало змогу підвищити рівень знань студентів та аспірантів вказаних спеціальностей, поглибити теоретико-методологічні основи даних дисциплін, адаптувати їх до умов та вимог сьогодення, а також підвищити якість підготовки фахівців з екологічних спеціальностей.

Продовження додатку В

Декан факультету економіки та екології моря,

кандидат економічних наук, доцент



В.В. Івата

Завідувачка кафедри екології

та природоохоронних технологій,

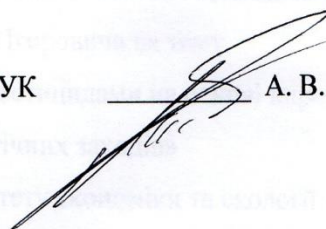
доктор технічних наук, професор



Г. Г. Трохименко

Начальник навчального відділу,

кандидат технічних наук, професор НУК



А. В. Лабарткава

Аспірант кафедри екології

та природоохоронних технологій



О.І. Кібаров