

*Tuchkova Lyudmila Evgenievna – Candidate of Agricultural Sciences, Associate Professor of the Department of Soil Science and Applied Biology, Oryol State University named after I.S. Turgenev, lutuchka@ya.ru Oryol, st. Komsomolskaya 95, contact phone 89192008004*

*Chuvashcheva Elena Sergeevna – Candidate of Biological Sciences, Associate Professor of the Department of Soil Science and Applied Biology, Oryol State University named after I.S. Turgenev, Oryol, st. Komsomolskaya 95, contact phone 89536149769*

*Verkhovets Irina Alekseevna – Candidate of Agricultural Sciences, Associate Professor of the Department of the Oryol State Agrarian University named after N. V. Parakhin, Orel, Krasnoarmeyskaya str., 17, contact phone 89103007073*

*Tikhoykina Irina Mikhailovna – Candidate of Agricultural Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Food Technology, Service, Trade and Customs, Central Russian Institute of Management – branch of RANEPa, Orel, Oktyabrskaya str. 12, contact phone 89536178575*

*Kondykova Natalia Nikolaevna – Candidate of Agricultural Sciences, Associate Professor of the Department of Geography, Ecology and General Biology of the I.S. Turgenev Oryol State University, 95 Komsomolskaya Str., Orel, contact phone 89102050628*

*Zhdanova Natalia Viktorovna – 1st year Master's student, I.S. Turgenev Oryol State University, 95 Komsomolskaya str., Orel, contact phone 89208017953*

*A comparative analysis of the agroecological state of arable land used by peasant (farmer) farms (KFH) on the territory of the Bolkhovskiy district is carried out. To assess the agroecological condition of arable lands, the soil ecological index, the coefficient of soil fertility were calculated, and the agrochemical indicators of soils were evaluated. It was found that the highest PEI in the arable lands of the farm "Lebedev A.A." and amounted to 62.74 points, which is 1.47 more than that of the farm "Denisov V.D." and 1.73 "Polovinkin V.I.". During the analysis, it was found that all the criteria studied, except for the humus content, the highest indicators were in the arable land of the farm "Denisov V.D.", which is confirmed by the coefficient of soil fertility, which was 0.78.*

*Keywords: agroecological assessment, soil-ecological index, collective farms.*

УДК 633.72:631.816 (213.1:470.62)

DOI: 10.25680/S19948603.2023.135.24

## **АГРОГЕННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ПРИМЕНЕНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ ПОД КУЛЬТУРУ ЧАЯ НА ЧЕРНОМОРСКОМ ПОБЕРЕЖЬЕ ЗАПАДНОГО КАВКАЗА**

**Н.В. Козлова, к.б.н., Л.С. Малюкова, д.б.н., Л.В. Захарихина, д.б.н.,  
ФГБУН ФИЦ «Субтропический научный центр Российской академии наук»  
354002, Россия, г. Сочи, ул. Я. Фабрициуса, 2/28, e-mail: kozlovanvagro@yandex.ru**

**Публикация подготовлена в рамках реализации государственного задания  
ФИЦ СЦ РАН FGRW-2021-0010, № государственной регистрации 122032400081-5**

*Проведено изучение элементного состава почв ряда модельных чайных плантаций – вариантов длительного (26 лет) полевого опыта с NPK-удобрениями, где ежегодно вносили: только азотные удобрения в форме аммиачной селитры и мочевины (всего внесено 7,6 т N/га); фосфорные (двойной суперфосфат, всего 3,1 т P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/га) или калийные удобрения (калийная соль, всего 2,6 т K<sub>2</sub>O/га) на фоне азотных. Опытный участок расположен в Лазаревском районе г. Сочи на типичных чаепригодных бурых лесных кислых почвах. В качестве местного геохимического фона принят элементный состав нативной почвы смежного лесного массива. Содержание химических элементов (> 60 шт.) определяли масс-спектрометрически и атомно-эмиссионно с индуктивно связанной плазмой. В результате применения азотных удобрений превышение валового содержания ряда элементов относительно фона составило около 10 % в верхнем слое почвы (0-20 см); выраженного загрязнения не выявлено. С фосфорными удобрениями связаны: 1,7-кратное накопление Pb (до 1,1 ПДК); накопление редкоземельных элементов (на 15 % по суммарному валовому содержанию и 2,8-кратное по сумме подвижных форм); накопление Sb (около 10 %), не выраженное на фоне N и NK-удобрений. Калийные удобрения вызвали загрязнение почвы: в 2,8 раз более высокий суммарный показатель загрязнения относительно N-удобрений; >40 избыточных элементов, из которых 20 имеют ≥30%-ное валовое превышение относительно фона. В том числе: редкоземельные элементы (в 1,6 раза по суммарному валовому содержанию и в 4,2 раза по сумме подвижных форм); 30%-ное валовое накопление Ti, Mg, V (1,2 ПДК), Rb, Ga, Cs; не выраженные или менее выраженные при N и NP-удобрениях 20%-ное накопление Zr, Cr, Li, Nb, Hf, Sn и 10%-ное накопление Na, Sr, Ni, Th, U, Be, Mo. Также с P/K-удобрениями связано некоторое загрязнение почвы As (на 10 % выше фона и варианта с N-удобрениями), с 5,2-5,5-кратным превышением ПДК при высоком фоновом уровне его валового содержания (4,8 ПДК в почве леса).*

*Ключевые слова: агроценозы чая, минеральные удобрения, бурые лесные кислые почвы, элементный состав, коэффициенты концентрации, загрязнение, превышение ПДК и ОДК, редкоземельные элементы.*

*Для цитирования: Козлова Н.В., Малюкова Л.С., Захарихина Л.В. Агрогенное загрязнение почв при длительном применении минеральных удобрений под культуру чая на черноморском побережье западного Кавказа // Плодородие. – 2023. – №6. – С. 96-102. DOI: 10.25680/S19948603.2023.135.24.*

Применение минеральных удобрений для повышения обеспеченности почв и растений основными питательными элементами (NPK), вызывает нарушение исходного баланса элементов в почве, изменение физико-химических (в т.ч. кислотно-основных) свойств, способствуя изменению подвижности ряда элементов, накоплению одних и истощению почв другими. Вопрос безопасности применения минеральных удобрений также связан с наличием в них сопутствующих балластных веществ и примесей, содержащих потенциально токсичные элементы. Содержание загрязняющих веществ в минеральных удобрениях может быть значительным, что при длительном применении приводит к существенному их накоплению, способному изменять естественную геохимию сельскохозяйственных почв. Например, по обобщенным данным [9], суперфосфаты содержат (мг/кг): As 1-2; Cd 50-170; Cr 70-240; Co 1-9; Cu 4-80; Pb 7-90; Ni 7-30; V 20-180; Zn 50-140, а также F (1,2-2,7 %) и Sr (1 %). Ряд исследований показал, что органические и минеральные удобрения (в частности фосфорные), материалы для известкования являются существенным источником поступления тяжелых металлов и редкоземельных элементов в агроэкосистемы [14-16]. Их накопление в почвах способствует повышенному поглощению растениями, что может сказаться на качестве и безопасности растительной продукции [12, 13].

Выращивание субтропической культуры чая в России осуществляется в промышленных масштабах с 1950-х г. в единственном регионе, обладающем необходимыми для этого почвенно-климатическими ресурсами, – влажных субтропиках Черноморского побережья Западного Кавказа (от Магри до границ с Абхазией). Технологически интенсивное возделывание этой многолетней листоварной культуры включало ежегодное применение минеральных удобрений в достаточно высоких дозах: от 100 до 300-500 кг д.в/га азотных и до 100-150 кг д.в/га фосфорных и калийных. Это привело к агрогенной трансформации почв, в разной степени выраженной на длительно эксплуатируемых плантациях региона, и связанной в т.ч. с повышением почвенной кислотности [1, 8]. Ведущим фактором в этом процессе, по общему мнению отечественных и зарубежных ученых, являются высокие дозы азотных удобрений [4, 11, 17].

Комплексные научные исследования состояния почв многолетних агроценозов чая в зависимости от нагрузки удобрениями проводят на базе длительного многофакторного опыта с удобрениями (№ 023 в реестре Геосети опытов РФ). Они на разных этапах включали контроль химического состава почв по более или менее широкому спектру элементов (до 20-25 шт., в рамках имевшихся аналитических возможностей). Это позволило выявить существенное выщелачивание Ca и Mn, повышение подвижности ряда микроэлементов (Mn, Cu, Zn) в результате агрогенного подкисления почв, а также биогенное накопление Al [6-8].

**Цель данной работы** – оценить изменения элементного состава почв по широкому спектру и выявить возможное их загрязнение в результате длительного возделывания чая во влажных субтропиках России, в зависимости от вида применявшихся удобрений (азотных, фосфорных, калийных).

**Методика.** Исследования проводили на бурых лесных кислых почвах (малогумусные легкоглинистые на элюво-делювии аргиллитов), согласно классификации [3]. Данный подтип буроземов широко распространен на

Черноморском побережье Западного Кавказа, это основные чаепригодные почвы региона (влажно-субтропическая зона) [1].

Опыт заложен в 1986 г. на молодой чайной плантации 1983 г. посадки (Лазаревский район г. Сочи, п. Уч-Дере, ЗАО «Дагомысчай», 43,69° N и 39,64° E). Схема опыта включала 16 вариантов различных комбинаций доз NPK в четырех градациях (0, 1, 2, 3 одинарные дозы), повторность 2-кратная, размер опытных делянок 50 м<sup>2</sup>. Активная фаза опыта с ежегодным внесением удобрений продолжалась в течение 26 лет (1986-2011 г.). Одинарные дозы азотных удобрений увеличивали по мере роста растений с шагом 70-90-120-200 кг д.в/га (в 1986-1989-1993-2000 г. соответственно); одинарные дозы фосфорных и калийных удобрений были постоянными – 60 и 50 кг д.в/га, соответственно. За этот период в пределах опыта в строго контролируемых условиях сформировались модельные мини-плантации с различными уровнями продуктивности шпалер, плодородия почв и степени их агрогенных изменений.

С 2012 г. опыт находится в состоянии консервации с полной отменой внесения удобрений, изучается состояние агрогенно-измененных почв в отсутствии удобрений. Состояние почв на этом важном рубеже между агрогенным и постагрогенным периодом их развития было зафиксировано по целому перечню базовых агрохимических показателей [5]. Архивная коллекция почвенных образцов, отобранных в 2012 г. по вариантам опыта, а также в соседствующем с плантацией лесу (фоновый участок), в 6-кратной повторности послойно (0-20 и 20-40 см), сохраняется и используется при проведении дополнительных исследований.

Для изучения элементного состава почв были выбраны варианты, удовлетворяющие следующим условиям: 1) реально применяемые в практике чаеводства дозы и сочетания удобрений; 2) внесение только простых форм удобрений для гарантированного понимания роли каждого вида в загрязнении почвы; 3) одинаковая доза азотных удобрений, с чем связаны одинаковые степень агрогенного подкисления почв (следовательно, подвижности элементов) и уровень продуктивности плантаций (и биогенного накопления). В итоге остановились на следующих вариантах (код – количество одинарных доз NPK): 1) 200 – моноазотная система удобрения, двойные дозы азота (140-400 кг д.в/га в год), в форме аммиачной селитры (основное удобрение, 60% годовой дозы N) и мочевины (летняя подкормка, 40 % от дозы), всего было внесено 7,6 т N/га; 2) 220 – внесение двойных доз фосфорных удобрений (120 кг д.в/га в год, в форме двойного суперфосфата, всего внесено 3,1 т P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/га) в сочетании с двойной дозой азотных удобрений; 3) 202 – внесение двойных доз калийных удобрений (100 кг д.в/га в год, преимущественно в форме калийной соли, всего внесено 2,6 т K<sub>2</sub>O/га) в сочетании с двойной дозой азотных удобрений.

Оценку элементного состава почв под чаем вели в сравнении с элементным составом нативной почвы смежного с опытом буково-грабового леса, принятого в качестве местного геохимического фона. Также варианты с азотно-фосфорной и азотно-калийной системой удобрения сравнивали с моноазотным вариантом опыта для оценки вклада фосфорных или калийных удобрений в загрязнение почв. Анализировали архивные образцы наиболее подверженного изменениям верхнего слоя

почв (0-20 см). Попарно смешали одинаковые объемы 6 проб и получили по 3 репрезентативных образца для каждого варианта опыта и леса, в которых и провели определения.

Валовые содержания химических элементов (> 60) в почвенных образцах определяли количественными ICP-MS и ICP-AES методами (масс-спектрометрический и атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой) по аттестованной методике НСАМ № 499-АЭС/МС с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Elan-6100 ("Perkin Elmer", США) и атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima-4300 DV ("Perkin Elmer", США). Используемая методика разложения и последующего анализа полученного раствора методами ICP-MS + ICP-AES подробно описана в [2]. Содержание подвижных форм элементов в почвах определяли в ацетатно-аммонийной вытяжке (рН 4,8 при соотношении почва : раствор = 1 : 10) методами ICP-MS + ICP-AES по аттестованной методике НСАМ № 500-МС.

Для выявления характера возможной трансформации почв, состава их избыточных и дефицитных химических элементов произвели расчет коэффициентов концентрации элементов и степени загрязнения почв модельных чайных плантаций относительно местного геохимического фона (леса). Коэффициенты концентрации элементов рассчитывали по формуле:  $K_c = C_{ч}/C_{ф}$ , где  $C_{ч}$  – фактическое содержание элемента в почве варианта опыта под чаем,  $C_{ф}$  – фактическое содержание элемента в нативной почве леса (геохимический фон); суммарный показатель загрязнения по формуле:  $Z_c = \sum K_{ci} - (n-1)$ , где

$K_{ci}$  – коэффициент концентрации i-го элемента в почве (учитывают только элементы с  $K_c > 1$ ), а  $n$  – количество учтенных элементов [10]. Также провели оценку санитарно-гигиенического состояния исследованных почв относительно установленных предельно и ориентировочно-допустимых концентраций (ПДК согласно ГН 2.1.7.2041-06; ОДК согласно ГН 2.1.7. 2511-09).

Обобщение и статистическую обработку экспериментальных данных, а также их визуализацию (графики) выполняли с использованием программы Microsoft Excel (при  $P = 0,95$ ). В таблицах и графиках представлены средние значения показателей. Для обозначения вариантов опыта использованы коды по количеству одинарных доз соответствующих элементов (НРК) в период внесения удобрений.

**Результаты и их обсуждение.** Оценка элементного состава почв опытной чайной плантации путем расчета коэффициентов концентраций ( $K_c$ ) относительно местного геохимического фона (почва леса) показала, что для исследованных модельных агроценозов (вариантов опыта) характерен вполне определенный, небольшой (5 из 60-ти элементов) и одинаковый для всех набор дефицитных элементов с  $K_c \leq 0,8$ , т.е. со снижением (потерей) валового содержания на 20 % и более: Са (на 70-80 %), Мп (на 40 %), Cd (на 30-50 %), Со (на 20-40 %), Zn (на 20 %) (табл. 1). Это связано с их выщелачиванием и выносом из верхнего почвенного слоя в результате роста кислотности почвы при длительном применении повышенных доз азотных удобрений (отдельно и в сочетании с РК).

**1. Коэффициенты концентрации элементов ( $K_c$ ) в почвах длительно удобрявшихся чайных плантаций относительно их валового содержания ( $C_{ф}$ ) в нативной почве под лесом**

Элемент*	$C_{ф}$ , мг/кг	Кс по вариантам опыта			Элемент*	$C_{ф}$ , мг/кг	Кс по вариантам опыта		
		200	220	202			200	220	202
Al	40741	1,2	1,1	1,2	As	9,68	1,0	1,1	1,1
Fe	39580	1,2	1,1	1,1	Th	8,34	1,0	1,0	1,1
K	10331	1,1	1,1	1,2	Hf	3,75	1,0	1,0	1,2
Ti	5509	1,1	1,0	1,3	Pr	3,70	1,1	1,2	1,6
Mg	4337	1,2	1,1	1,3	Cs	3,63	1,2	1,1	1,3
Mn	2481	0,6	0,6	0,6	Sm	2,83	1,1	1,2	1,6
Ca	2000	0,2	0,2	0,3	Sn	2,37	1,1	1,1	1,2
Na	1259	1,0	1,0	1,1	Dy	2,29	1,1	1,2	1,5
Ba	308,3	0,9	0,9	1,0	Gd	2,15	1,1	1,3	1,7
Zr	162,4	1,0	1,0	1,2	U	1,83	1,0	1,0	1,1
V	139,0	1,2	1,1	1,3	Ta	1,82	1,0	1,1	1,1
Zn	103,3	0,8	0,8	0,9	Yb	1,62	1,0	1,1	1,2
Rb	72,6	1,2	1,1	1,3	W	1,56	1,2	0,9	1,1
Cr	67,5	1,1	1,0	1,2	Er	1,37	1,0	1,1	1,3
Ce	46,2	1,1	1,2	1,6	Be	1,29	0,9	0,9	1,1
Sr	40,2	1,0	0,9	1,1	Mo	1,16	1,0	1,0	1,1
Cu	32,0	1,7	1,8	2,0	Sb	0,72	1,0	1,1	1,0
Li	26,6	1,1	1,0	1,2	Te	0,33	1,0	1,0	1,0
Co	21,8	0,8	0,6	0,8	Eu	0,58	1,1	1,2	1,6
Pb	20,8	1,1	1,7	1,1	Ho	0,40	1,1	1,2	1,4
La	19,2	1,1	1,2	1,9	Tb	0,34	1,1	1,3	1,6
Ni	18,8	1,0	0,9	1,1	Tl	0,30	1,1	0,9	1,0
Nb	16,5	1,0	1,0	1,2	Bi	0,29	0,9	0,9	0,9
Nd	16,4	1,1	1,2	1,6	Cd	0,23	0,6	0,5	0,7
Ga	11,7	1,2	1,1	1,3	Tm	0,21	1,0	1,0	1,2
Sc	10,3	1,2	1,2	1,4	Lu	0,20	1,1	1,1	1,3
Y	9,74	1,1	1,2	1,4					

\* Представлены в порядке убывания валового содержания в фоновой нативной почве леса; содержание элементов Se, Rh, Pd, Ag, Re, Ir, Pt, Au ниже предела обнаружения метода (0,2; 0,01; 0,05; 0,05; 0,008; 0,01; 0,05; 0,05 мг/кг соответственно).

Спектр в разной степени избыточных относительно фона элементов ( $K_c > 1$  по валовому содержанию) в исследованных почвах модельных чайных плантаций гораздо шире (см. табл. 1). Расчет суммарного показателя

загрязнения ( $Z_c$ ), учитывающий общее количество элементов с коэффициентами концентрации  $K_c > 1$ , показал (табл. 2), что  $Z_c$  почв под чаем находились в диапазоне значений 5-14, что относится к категории «допустимая»

( $Z_c < 16$ ), согласно ориентировочной оценочной шкале опасности загрязнения [10].

Загрязнение медью, проявившееся во всех вариантах опыта с наибольшими коэффициентами концентрации ( $K_c = 1,7-2$  по валовому содержанию, табл. 1 и 2; повышение в 6,5-8 раз по подвижной Cu – до 2,6-3,2 мг/кг относительно фоновых 0,4 мг/кг), является общей особенностью для почвы опытного участка. Оно связано с применением Cu-содержащих препаратов в плодовом саду, на месте которого была заложена плантация, и было выявлено уже в первые годы ведения опыта; валовое содержание Cu составляло тогда 60-70 мг/кг (согласно [6]) и

сохранилось на том же уровне спустя более 30 лет после сада.

Возвращаясь к вопросу накопления химических элементов и возможного загрязнения почв при длительном применении удобрений, остановимся на варианте с моноазотной системой удобрения (вариант 200). Для верхнего слоя почвы здесь характерны низкий суммарный показатель загрязнения почвы ( $Z_c = 5,1$ ), спектр избыточных по валовому содержанию элементов с невысокими коэффициентами концентрации относительно фона ( $K_c$  преимущественно 1,1) (см. табл. 1, 2).

**2. Показатели загрязнения почвы модельных чайных плантаций по валовому накоплению химических элементов относительно нативной почвы леса**

Показатель	Варианты опыта (код NPK)		
	200	220	202
Суммарный показатель загрязнения ( $Z_c$ )	5,1	6,3	14,0
Число элементов с $K_c \geq 1,1$ , в том числе с $K_c 1,1$	29 19	29 15	43 12
Число элементов с $K_c \geq 1,2$ , в том числе с $K_c$ : 1,2	10 9	14 10	31 10
1,3 – 1,4	0	2	11
1,5 – 1,7	1	1	8
1,8 – 2,0	0	1	2
Элементы с $K_c = 1,1-1,2$	Al, Fe, Mg, V, Rb, Ga, Sc, Cs, W (1,2) – K, Ti, Cr, Li, Pb, Sn, Tl, La, Ce, Nd, Y, Pr, Sm, Dy, Gd, Eu, Ho, Tb, Lu (1,1)	La, Ce, Nd, Sc, Y, Pr, Sm, Dy, Eu, Ho (1,2) – Al, Fe, K, Mg, V, Rb, Ga, As, Cs, Sn, Ta, Sb, Yb, Er, Lu (1,1)	Al, K, Zr, Cr, Li, Nb, Hf, Sn, Yb, Tm (1,2) – Fe, Pb, W, As, Na, Sr, Ni, Th, U, Ta, Be, Mo (1,1)
Основные элементы - загрязнители ( $K_c \geq 1,3$ ) и их коэффициенты концентраций	Cu (1,7)	Cu (1,8) – Pb (1,7) – Gd, Tb (1,3)	Cu (2,0) – La (1,9) – Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb (1,6) – Dy (1,5) – Sc, Y, Ho (1,4) – Er, Lu, Ti, Mg, V, Rb, Ga, Cs (1,3)

В целом тот же набор элементов входит в перечень избыточных и для почв двух других вариантов опыта (220 и 202), так как нагрузка азотными удобрениями была везде одинаковой и являлась фоном для фосфорных и калийных удобрений. При этом практически ни для одного из этих элементов не выявлено превышения фонового содержания на 20 % или более ( $K_c \geq 1,2$ ), общего для почвы всех трех вариантов (см. табл. 1, 2), что можно было уверенно связать с воздействием азотных удобрений. Следовательно, в общем, накопление/загрязнение на фоне азотных удобрений относительно нативной лесной почвы является незначительным (порядка 10 %). При этом рост валового содержания целого ряда химических элементов в верхнем почвенном слое под чаем может быть связан с их биогенным накоплением в результате разложения больших объемов органических остатков (опада, материала ежегодной подрезки чайных шпалер) при высокой продуктивности данных модельных плантаций (средняя многолетняя урожайность 65-67 ц/га [5]).

В варианте с сочетанием азотных и фосфорных удобрений (вариант 220) суммарный показатель загрязнения почвы и количество избыточных элементов с коэффициентом концентрации  $\geq 1,2$  был несколько больше, чем при моноазотном удобрении (см. табл. 1, 2). При этом с фосфорными удобрениями уверенно можно связать только загрязнение Pb с 1,7-кратным повышением валового содержания и в 9,6 раз подвижного (6,7 мг/кг относительно фоновых 0,7 мг/кг). В некоторой степени проявилось накопление редкоземельных элементов – на 15 % выше фона по сумме валовых РЗЭ (для Gd и Tb  $K_c$  близок к 1,3, а для других до 1,2) (см. табл. 1, 2). Можно отметить некоторое ( $K_c = 1,1$ ) накопление Sb – не выраженное на фоне азотных и азотно-калийных удобрений,

а также As и Ta – не отмеченное при моноазотном удобрении, но имеющееся в НК-варианте.

Максимальный суммарный показатель загрязнения ( $Z_c = 14$ ), наиболее широкий спектр избыточных элементов, большая часть из которых (21 шт.) имеет коэффициенты концентрации относительно валового фонового содержания  $\geq 1,3$ , достигнуты в варианте с внесением азотных и калийных удобрений (вариант 202), что в данном случае следует однозначно связать с примесями в калийных удобрениях (см. табл. 1, 2). Выявлено достоверное накопление таких элементов как Ti, Mg, V, Rb, Ga, Cs ( $K_c = 1,3$ ), также можно отметить некоторое накопление Zr, Cr, Li, Nb, Hf, Sn ( $K_c = 1,2$ ) и Na, Sr, Ni, Th, U, Ta, Be, Mo ( $K_c = 1,1$ ), не выраженное или менее выраженное в варианте с азотными и азотно-фосфорными удобрениями, в том числе As ( $K_c = 1,1$ , как и в NP-варианте) (см. табл. 1, 2). Но основными элементами «загрязнителями» в случае калийных удобрений оказались редкоземельные элементы (РЗЭ), где их валовое содержание по сумме РЗЭ (171,7 мг/кг) в 1,6 раза превышало фоновый уровень (для отдельных элементов  $K_c$  колебались в диапазоне 1,2-1,9) (табл. 2, рис. А). По сумме подвижных форм РЗЭ (18,4 мг/кг) превышение относительно почвы леса составило 4,2 раза (по отдельным элементам 3,4-6,3 раз) (рис. Б).

Тенденция к повышению валового содержания редкоземельных элементов просматривалась и для варианта с моноазотным удобрением (вариант 200) с незначительным ростом по сумме РЗЭ относительно фоновой почвы леса (116,2 мг/кг относительно 107,2 мг/кг). Относительно моноазотного варианта 200 проявлялось накопление РЗЭ в результате внесения фосфорных удобрений (вариант 220), при этом различия по сумме РЗЭ между вариантами (116,2 и 124,7 мг/кг, соответственно)

незначительны (рис. А). Вместе с тем, влияние фосфорных удобрений прослеживалось по более высоким (относительно варианта 200) коэффициентам концентрации большинства подвижных РЗЭ, за исключением La и

Ce (рис. Б), но по сумме подвижных РЗЭ различие между вариантами тоже незначительное (12,3 и 10,9 мг/кг, соответственно).

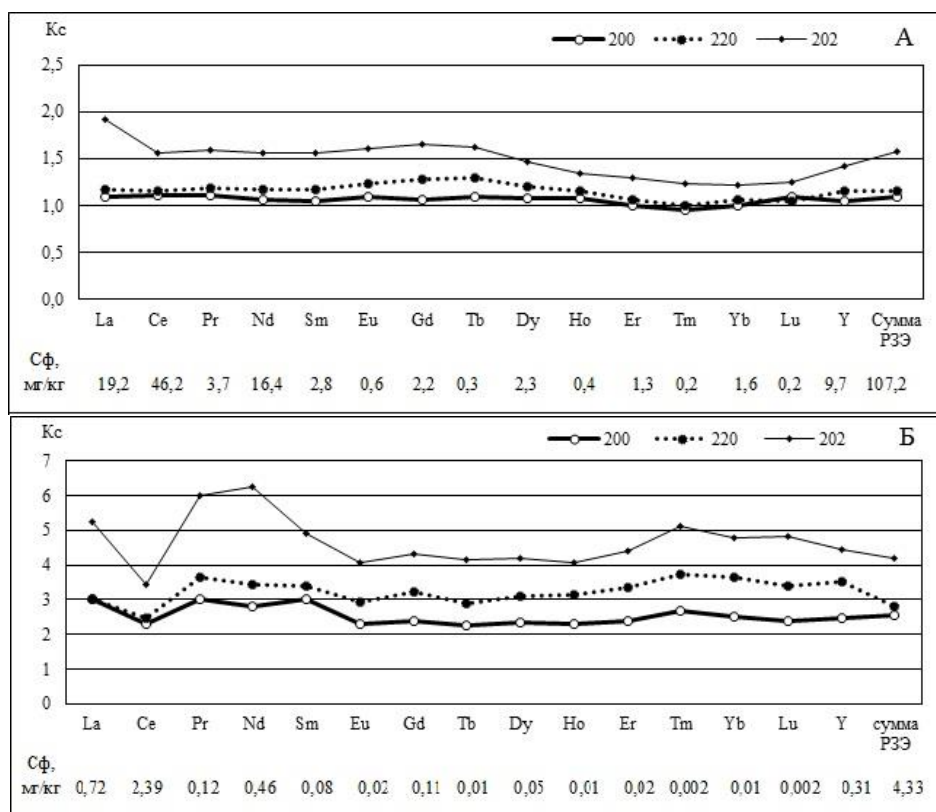


Рис. Коэффициенты концентрации редкоземельных элементов в почве длительно удобрявшихся модельных чайных плантаций относительно нативной почвы леса: А – валовое содержание, Б – подвижные формы

В целом следует отметить рост количества подвижных РЗЭ в почве модельных чайных плантаций в сравнении с нативной почвой леса, что связано, по-видимому, с более высокой кислотностью почвы под чаем ( $pH_{KCl}$  3,2-3,4 в сравнение с  $pH_{KCl}$  4,0-4,2). В вариантах с азотными и азотно-фосфорными удобрениями при невысоких коэффициентах концентрации валового содержания (Кс около 1,1 и 1,15 по сумме РЗЭ, рис. А) по сумме подвижных РЗЭ превышение относительно фона составило 2,5 и 2,8 раза, а для отдельных элементов данной группы Кс колебались в диапазоне 2,3-3,0 (вариант 200) и 2,5-3,7 (вариант 220) (рис. Б). В варианте с азотно-калийными удобрениями при 1,6-кратном превышении фонового уровня по сумме валовых РЗЭ, подвижные формы превышали фон в 4,2 раза (по элементам Кс = 3,4-6,3). Доля подвижных форм РЗЭ относительно их валового количества (по сумме элементов) в почвах под чаем составила 9,4-10,7 %, что в 2,3-2,7 раза выше, чем в почве леса (4 %).

Для почв чайных плантаций в общем характерен рост содержания подвижных форм (относительно фона – почвы леса) для целого ряда элементов: Rb, Th, Cr, Bi, Sn (в 1,5-2 раза); S, Co, Zr, Ga, Hf (в 2-3 раза); Al, Pb, Ge (в 3-5 раз); Fe (в 9,5-12,5 раз), Li (в 15-20 раз, а варианте 220 в 36 раз). Это связано не только (часто и не столько) с поступлением их в виде примесей в удобрениях и накоплением валового количества, но и с ростом подвижности на фоне подкисления почвы. В случае с Co повышение подвижности привело к снижению валового содержания на 20-40 %.

Оценка санитарно-гигиенического состояния исследованных почв относительно установленных значений ПДК (предельно допустимые концентрации, согласно ГН 2.1.7.2041-06) и ОДК (ориентировочно допустимые концентрации, согласно ГН 2.1.7. 2511-09) показала, что валовые содержания некоторых элементов повышены относительно нормированных значений (табл. 3).

### 3. Валовое содержание элементов в изучаемых почвах в долях относительно ПДК и ОДК

Допустимые валовые концентрации элементов, мг/кг	V	Mn	Sb	Cd	Ni	Cu	Zn	As		Pb	
	ПДК			ОДК				ПДК	ОДК	ПДК	ОДК
	150	1500	4,5	2	80	132	220	2	10	32	130

#### Содержание элементов в долях относительно ПДК и ОДК

Лес (фон)	0,9	1,7	0,2	0,1	0,2	0,2	0,5	4,8	1,0	0,7	0,2	
Чайная план- тация, вари- анты опыта (код NPK)	200	1,0	1,0	0,2	0,1	0,2	0,4	0,4	4,7	0,9	0,7	0,2
	220	1,0	0,9	0,2	0,1	0,2	0,5	0,4	5,2	1,0	1,1	0,3
	202	1,2	1,0	0,2	0,1	0,4	0,5	0,4	5,5	1,1	0,7	0,2

Так для местного геохимического фона (почва леса) выявлено 1,7-кратное превышение ПДК по валовому содержанию Mn (3-й класс опасности – мало опасные, согласно ГОСТ17.4.1.0283), при этом в почве чайной плантации оно отсутствует, что согласуется с данными о

выносе 40 % валового Mn ( $K_c = 0,6$ , табл. 1) в результате роста кислотности почв.

Высокий фоновый уровень (4,8 ПДК в почве леса, табл. 3) характерен для As, относящегося к 1-му классу опасности (высоко опасные), что, как и в случае с Mn, характеризует геохимические особенности территории (почвообразующих пород). При этом в почве чайной плантации вариантов 220 и 202 превышение ПДК еще выше (5,2-5,5), что, по-видимому, следует отнести к загрязнению фосфорными и калийными удобрениями, поскольку применение только азотных удобрений (вариант 200) не вызвало накопление As относительно фона (см. табл. 1). В варианте с применением калийных удобрений (202) превышение ПДК наиболее выражено (отмечается также и по ОДК), хотя коэффициент концентрации валового As относительно геохимического фона (почва леса) невысокий ( $K_c = 1,1$ , табл. 1).

Для Pb (1-й класс опасности – высокоопасные, согласно ГОСТ 17.4.1.0283), выраженное загрязнение которым было выявлено только в почве варианта 220 ( $K_c = 1,7$ , табл. 1, 2), что позволяет связать загрязнение с фосфорными удобрениями, установлено лишь незначительное превышение ПДК (1,1-кратное, табл. 3). В почве варианта 202 выявлено 1,2-кратное превышение ПДК по валовому содержанию V (3-й класс опасности – мало опасные), что согласуется с повышенным коэффициентом его концентрации относительно фона ( $K_c = 1,3$ , табл. 1, 2) и связано с внесением калийных удобрений. Несмотря на существенное превышение валового содержания Cu (2-й класс опасности – умеренно опасные, согласно ГОСТ 17.4.1.0283) в почвах под чаем относительно почвы леса ( $K_c = 1,7-2,0$ , табл. 1, 2), оно в 2 раза ниже установленных значений ОДК (см. табл. 3).

**Заключение.** Проведенные исследования показали, что в результате длительного (26 лет) возделывания чая с ежегодным применением азотных удобрений в форме аммиачной селитры и мочевины (всего было внесено 7,6 т N/га) не произошло выраженного загрязнения верхнего слоя почвы (0-20 см). Превышение валового содержания ряда элементов, относительно нативной бурой лесной кислой почвы, было незначительным (порядка 10 %) и может быть связано в т.ч. с биогенным их накоплением под чайными насаждениями.

С фосфорными удобрениями в форме двойного суперфосфата (всего 3,1 т  $P_2O_5$ /га) связано выраженное загрязнение почвы Pb с коэффициентом концентрации относительно фона 1,7 и 1,1-кратным превышением ПДК. Проявилось накопление редкоземельных элементов (на 15 % по суммарному валовому содержанию и 2,8-кратное по сумме подвижных форм), а также некоторое накопление Sb (около 10 %), не выраженное на фоне моноазотных и азотно-калийных удобрений.

С длительным применением калийных удобрений (калийная соль, всего внесено 2,6 т  $K_2O$ /га) связаны наиболее широкий спектр избыточных элементов, преимущественно имеющих коэффициенты концентрации  $\geq 1,3$  относительно фона, и высокий суммарный показатель загрязнения (14, в отличие от 5,1 при удобрении азотом). Основными элементами-«загрязнителями» оказались редкоземельные элементы, где их суммарное валовое содержание в 1,6 раз превышало фоновый уровень, а по сумме подвижных форм – в 4,2 раза. Выявлено достоверное (на 30 %) валовое накопление таких элементов как Ti, Mg, V (1,2 ПДК), Rb, Ga, Cs; некоторое накопление Zr, Cr, Li, Nb,

Hf, Sn ( $K_c = 1,2$ ) и Na, Sr, Ni, Th, U, Be, Mo ( $K_c = 1,1$ ), не выраженные или менее выраженные при N и NP-удобрениях.

С фосфорными и калийными удобрениями можно связать некоторое загрязнение As с коэффициентом концентрации 1,1 относительно почвы леса (а также моноазотного варианта опыта) и с 5,2-5,5-кратным превышением ПДК, при высоком фоновом уровне его валового содержания (4,8 ПДК в почве леса).

В целом для почвы под чаем характерно повышенное содержание подвижных форм ряда элементов относительно нативной лесной почвы, в связи не только с дополнительным их поступлением и валовым накоплением, но и с ростом подвижности на фоне существенного подкисления почвы (на 0,8-1,0 ед. pH).

#### Литература

1. Беседина Т.Д. Агрогенная трансформация почв влажных субтропиков России под культурой чая. – Краснодар: Изд-во КубГАУ, 2004. – 169 с.
2. Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – № 1. – С. 12-22.
3. Классификация и диагностика почв СССР. – М.: Колос, 1977. – 224 с.
4. Козлова Н.В., Малукова Л.С. Влияние длительного применения минеральных удобрений на кислотно-основное состояние бурых лесных кислых почв чайных плантаций субтропиков России // Агрохимия. – 2007. – № 9. – С. 1-7.
5. Козлова Н.В., Малукова Л.С., Керимзаде В.В. Концептуальная модель эволюции плодородия бурых лесных кислых почв чайных плантаций влажных субтропиков России при агрогенном воздействии. – Сочи: ФИЦ СЦ РАН, 2020. – 76 с.
6. Малукова Л.С. Микроэлементы в системе почва – чайное растение в условиях субтропиков России. – Сочи: ВНИИЦиСК, 2011. – 114 с.
7. Малукова Л.С., Аргунова В.А., Юткина И.В., Губарева А.А. Влияние длительного применения минеральных удобрений на химический состав бурой лесной кислой почвы под чайной плантацией в условиях влажных субтропиков России // Агрохимия. – 1999. – № 10. – С. 33-40.
8. Малукова Л.С., Рындин А.В., Козлова Н.В. Особенности агрогенной трансформации бурых лесных кислых почв чайных плантаций // Вестник РАСХН. – 2008. – № 4. – С. 26-27.
9. Минеев В.Г. Агрохимия. – М.: Изд-во Моск. ун-та; Наука, 2006. – 720 с.
10. Саен Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 120 с.
11. Alekseeva T., Alekseev A., Xu R.-K., Zhao A.-Z., Kalinin P. Effect of soil acidification induced by a tea plantation on chemical and mineralogical properties of Alfisols in eastern China // Environmental Geochemistry and Health. – 2011. – V. 33(2). – Pp. 137-148.
12. Galhardi J.A., Leles B.P., Mello J.W.V., Wilkinson K.J. Bioavailability of trace metals and rare earth elements (REE) from the tropical soils of a coal mining area // Sci Total Environ. – 2020. – V. 15. – 717. – 134484.
13. Hu Z., Richter H., Sparovek G., Schnug E. Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review // J. Plant Nutrition. – 2004. – V. 27(1). – Pp. 183-220.
14. Naccarato A., Tassone A., Cavaliere F., Elliani R., Pirrone N., Sprovieri F., Tagarelli A., A. Giglio A. Agrochemical treatments as a source of heavy metals and rare earth elements in agricultural soils and bioaccumulation in ground beetles // Sci Total Environ. – 2020. – V. 74. – 141438.
15. Sadeghi M., Petrosino P., Ladenberger A., Albanese S., Andersson M., Morris G., et al. Ce, La and Y concentrations in agricultural and grazing-land soils of Europe // J. Geochemical Exploration. – 2013. – V. 133. – Pp. 202-213.
16. Silva F.B.V., C.D. Nascimento C.D., Alvarez A.M., Araújo P. Inputs of rare earth elements in Brazilian agricultural soils via P-containing fertilizers and soil // J. of Environmental Management. – 2019. – V. 232. – Pp. 90-96.
17. Wang H., Xu R.-K., Wang N., Li X.-H. Soil Acidification of Alfisols as Influenced by Tea Cultivation in Eastern China // Pedosphere. – 2010. – V. 20 (6). – Pp. 799-806.

**AGROGENIC SOIL POLLUTION DURING PROLONGED USE OF MINERAL FERTILIZERS FOR TEA CULTURE  
ON THE BLACK SEA COAST OF THE WESTERN CAUCASUS**

***N.V. Kozlova – Candidate of Biological Sciences, L.S. Malyukova – Doctor of Biological Sciences,  
L.V. Zaharihina – Doctor of Biological Sciences  
Federal Research Centre the Subtropical Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences,  
354002, Russia, Sochi, st. J.Fabricsius, 2/28, e-mail: kozlovanvagro@yandex.ru***

*The study of the elemental composition of soils of a number of model tea plantations was carried out – variants of a long-term (26 years) field experiment with NPK fertilizers, where the following were applied annually: only nitrogen fertilizers in the form of ammonium nitrate and urea (total applied 7.6 t N/ha); phosphorus (double superphosphate, total 3.1 t P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha) or potash fertilizers (potash salt, total 2.6 t K<sub>2</sub>O/ha) against the background of nitrogen fertilizers. The experimental site is located in the Lazarevsky district of Sochi, on typical tea-friendly brown forest acidic soils. As a local geochemical background, the elemental composition of the native soil of the adjacent forest area was adopted. The content of chemical elements (> 60 pcs.) was determined by ICP-MS + ICP-AES methods. As a result of the application of nitrogen fertilizers, the excess of the gross content of a number of elements relative to the background was about 10% in the upper layer of the soil (0-20 cm), no pronounced contamination was detected. Phosphorus fertilizers are associated with: 1.7-fold accumulation of Pb (up to 1.1 MPC); accumulation of rare earth elements (by 15% in total gross content and 2.8-fold in the sum of mobile forms); accumulation of Sb (about 10%), not expressed against the background of N and NK fertilizers. Potash fertilizers caused pronounced soil pollution: 2.8 times higher total pollution index relative to N-fertilizers; >40 excess elements, of which 20 have >30% gross excess relative to the background. Including: rare earth elements (1.6 times in total gross content and 4.2 times in the sum of mobile forms); 30% gross accumulation of Ti, Mg, V (1.2 MPC), Rb, Ga, Cs; not expressed or less pronounced with N and NP fertilizers 20%-e accumulation of Zr; Cr; Li, Nb, HF, Sn and 10% accumulation of Na, Sr, Ni, Th, U, Be, Mo. Also, some soil contamination As is associated with P/K fertilizers (10% higher than the background and the variant with N-fertilizers), with a 5.2-5.5-fold excess of MPC at a high background level of its gross content (4.8 MPC in forest soil).*

*Keywords: tea agrocenoses, mineral fertilizers, brown forest acid soils, elemental composition, concentration coefficients, pollution, excess of MPC and APC.*