

УДК 631.452:631.453:631.445.25(470.314)

ПЛОДОРОДИЕ И ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ РЕПЕРНЫХ УЧАСТКОВ СЕРЫХ ЛЕСНЫХ ПОЧВ ВЛАДИМИРСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2022 г. А. А. Уткин^{1,*}, С. Н. Лукьянов²

¹ Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д.К. Беляева
153012 Иваново, ул. Советская, 45, Россия

² Центр агрохимической службы “Владимирский”
600027 Владимир, ул. Соколова-Соколёнка, 26а, Россия

*E-mail: aleut@inbox.ru

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.

После доработки 07.11.2021 г.

Принята к публикации 15.12.2021 г.

Представлены результаты многолетних агрохимических и экотоксикологических исследований реперных участков серых лесных почв сельскохозяйственного назначения Владимирской обл., которые проводили для установления уровня плодородия по основным агрохимическим показателям, содержанию микроэлементов и серы, экотоксикологического состояния по содержанию валовых и подвижных форм тяжелых металлов. Установлено ухудшение таких показателей плодородия почв как обеспеченность органическим веществом, подвижными формами фосфора и калия, обменными основаниями кальция, магния, обменной и гидролитической кислотности. Произведена оценка плодородия почв по расчету почвенно-экологического индекса. Определена обеспеченность почв бором, молибденом, медью и подвижной серой. Концентрации валовых и подвижных форм тяжелых металлов в обследованных почвах не превышали допустимых уровней. По содержанию изученных металлов исследованные почвы относятся к слабозагрязненным и не являются опасными для культурных растений и здоровья человека. По коэффициентам корреляции Пирсона установлены особенности влияния свойств почв на содержание микроэлементов, серы, валовых и подвижных форм металлов.

Ключевые слова: серая лесная почва, плодородие, микроэлементы, тяжелые металлы, реперные участки, Владимирская обл.

DOI: 10.31857/S0002188122030139

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в России в результате снижения культуры ведения земледелия и резкого сокращения объемов применения минеральных и органических удобрений наблюдается существенное уменьшение уровня плодородия обрабатываемых почв [1, 2].

Агрохимическое и экотоксикологическое обследование почв обеспечивают землепользователя необходимой информацией о содержании подвижных форм макро- и микроэлементов питания растений, гумуса, реакции почвенной среды, присутствию в почве различных экотоксикантов [3], в том числе тяжелых металлов (ТМ), которые занимают особое место среди соединений, загрязняющих почвы. Усиление химического загрязнения почв металлами обуславливает снижение их самоочищающей способности, по-

вышение токсичности и негативного влияния на общее состояние природной среды [4].

В последние десятилетия в Нечерноземной зоне и, в частности, во Владимирской обл. отмечена значительная потеря почвами своего плодородия и постепенный переход в разряд малопродуктивных и загрязненных земель, что создает угрозу их вывода из сельскохозяйственного оборота [5, 6].

Современная изменчивость параметров плодородия серых лесных почв Владимирской обл. и оценка их экотоксикологического состояния на реперных участках в научной литературе освещены слабо и требуют дополнительного изучения, что повышает актуальность проведенного исследования.

Исследование проводили на реперных участках серых лесных почв, доля которых в сельскохозяйственном фонде почв Владимирской обл. составляет 33% [7]. Цель работы – оценка существующей

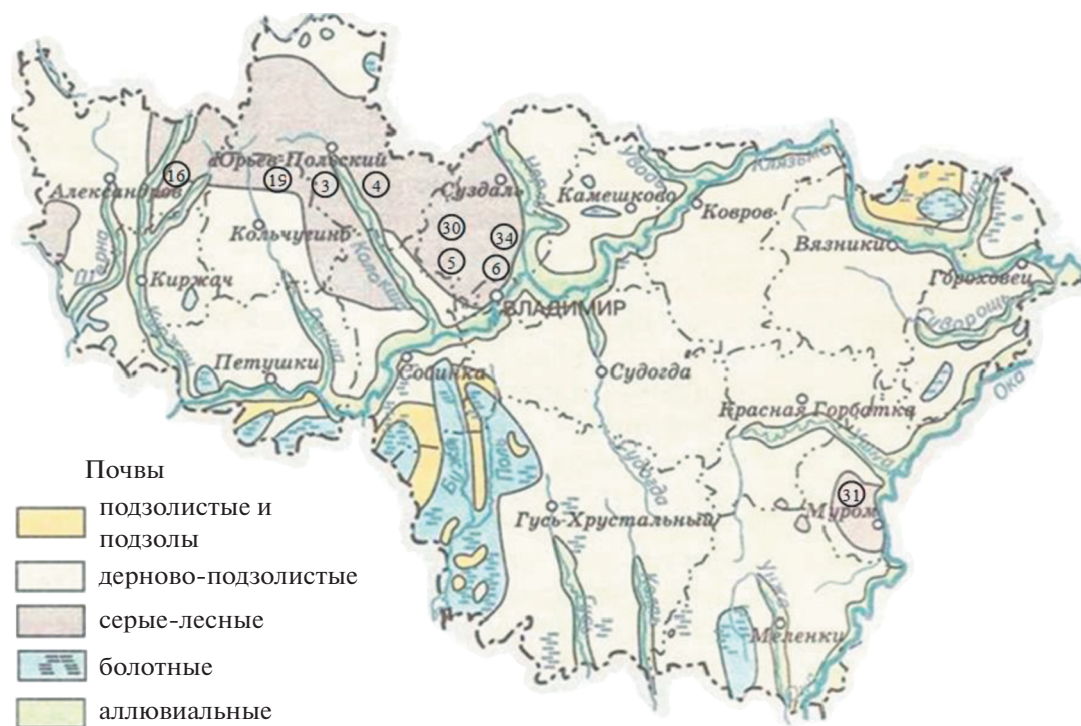


Рис. 1. Почвенная карта Владимирской обл. Числами обозначены номера реперных участков.

ющего уровня эффективного плодородия серых лесных почв Владимирской обл. по основным агрохимическим показателям и их экотоксикологического состояния по содержанию валовых и подвижных форм соединений ТМ: свинца, кадмия, меди, никеля, цинка, кобальта, хрома и марганца.

Особое внимание к изученным экотоксикантам было вызвано тем, что большинство из них относится к I и II классам химической опасности (ГОСТ 17.4.1.02-83), их соединения обладают высокой токсичностью для многих живых организмов, в т.ч. для культурных растений, животных и человека.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Агрохимическое и экотоксикологическое обследование почв проводили в 1993 и 2019 гг. в соответствии с ежегодным мониторингом плодородия почв земель сельскохозяйственного назначения на 9-ти реперных участках, расположенных в 5-ти районах Владимирской обл. (рис. 1), путем закладки почвенных разрезов и отбора образцов почв из пахотного горизонта (0–20 см).

Реперные участки располагались в основном на пахотных землях и кормовых естественных угодьях, преобладающая растительность участков — культурные растения, в редких случаях — злако-

вое разнотравье. Общая площадь реперных участков серых лесных почв составила 386 га. Почвенно-экологический индекс (ПЭИ) определяли по методике, разработанной в Почвенном институте им. В.В. Докучаева [8].

Физико-химические анализы почв были выполнены согласно следующим методикам: обменную кислотность (pH_{KCl}) определяли по ГОСТ Р 58594-2019, гидролитическую кислотность (H_T) — по ГОСТ 26212-91, содержание подвижных фосфора (P_2O_5) и калия (K_2O) — по ГОСТ Р 54650-2011 (по Кирсанову в модификации ЦИНАО), обменных оснований кальция и магния — по ГОСТ 26487-85, органического вещества (по Тюрину в модификации ЦИНАО) — по ГОСТ 26213-91, суммы поглощенных оснований (S) (по Каппену) — по ГОСТ 27821-88, подвижной серы ($S_{подв}$) — по методике ЦИНАО (ГОСТ 26490-85), подвижного бора — по Бергеру и Труогу в модификации ЦИНАО (ГОСТ Р 50688-94), подвижной меди — по Пейве и Ринькису в модификации ЦИНАО (ГОСТ Р 50684-94), подвижного молибдена — по Григгу в модификации ЦИНАО (ГОСТ Р 50689-94), содержание фракции физической глины и ила — по Качинскому [9]. Емкость катионного обмена (ЕКО) и степень насыщенности почвы основаниями (I) определяли расчетным способом.

Определение в почвах подвижных и валовых форм ТМ проводили в вытяжках ацетатно-аммонийного буфера рН 4.8 (ААБ) и 5.0 н. HNO_3 соответственно методом атомно-абсорбционной спектроскопии [10–12].

Степень подвижности ТМ в почве рассчитана как соотношение содержания подвижных соединений ТМ и величины валового содержания металла в почве и выражена в %.

Отдельные аналитические данные подвергали математической обработке и корреляционному анализу с расчетом коэффициента линейной корреляции Пирсона с использованием программы Statistica (версия 10).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обменная кислотность серых лесных почв за период наблюдений увеличилась на 0.6 ед. — с нейтральной до слабокислой, т.е. произошло подкисление ППК (табл. 1). По-видимому, это явилось результатом снижения объемов известкования почв реперных участков за прошедшие годы.

Известно, что природа проявления обменной кислотности тесно связана с гидролитической кислотностью. Подтверждение этому было отмечено в нашем исследовании. В 1993 и 2019 гг. прослежена средняя и высокая корреляционная взаимосвязь: $r(H_r : \text{pH}_{\text{KCl}}) = -0.65$ и -0.83 соответственно, при $P = 0.95$. Величины гидролитической кислотности серых лесных почв реперных участков в 1993 г. соответствовали преимущественно низкой степени кислотности, в 2019 г. — очень низкой. Средняя величина H_r за последние 26 лет увеличилась на 1.23 мг-экв/кг почвы или на 91.8% от исходного уровня.

Средняя обеспеченность изученных почв органическим веществом на протяжении всего периода наблюдения согласно градации соответствовала низкому содержанию, при этом среднее содержание $C_{\text{орг}}$ в почвах участков заметно снизилось (на 0.4%).

Подвижные P_2O_5 и K_2O являются одними из основных элементов питания растений, этим определяется важность изучения форм их соединений в почвах. Показано, что обеспеченность серых лесных почв подвижным P_2O_5 широко варьировала от высокой до очень высокой степени в 1993 г. и от средней до очень высокой в 2019 г. Содержание подвижных форм K_2O в почвах менялось от низкого до очень высокого на протяжении 26 лет.

В целом за весь период наблюдений зарегистрировано выраженное снижение содержания подвижных форм P_2O_5 и K_2O на реперных участ-

ках. Наибольшее относительное снижение к уровню 1993 г. отмечено для P_2O_5 — на 25.2, наименьшее — для K_2O — на 6.3%.

Снижение содержания подвижных форм P_2O_5 при отмеченном повышении кислотности почв могло быть связано с переходом доступных соединений фосфора в труднодоступные фосфаты. Отмеченные коэффициенты корреляции между изменением уровня pH_{KCl} и обеспеченностью почв P_2O_5 в 2019 и 1993 гг. с высокой достоверностью подтвердили это: $r = 0.71$ и 0.66 , при $P = 0.95$.

Обеспеченность почв обменным Са варьировала от низкой до высокой в 2019 г. и от средней до высокой в 1993 г. Обеспеченность серых лесных почв обменным Mg изменялась на протяжении всего периода исследования от средней до повышенной.

Среднее содержание оснований Са и Mg соответствовало среднему и повышенному уровню их содержания в почве соответственно. Отметим, что среднее содержание Са и Mg в почвах участков с 1993 г. снизилось на 11.6 и 6.9%. Суммарное содержание обменных Са и Mg за период наблюдений уменьшилось на 1.7 мг-экв/кг почвы. Средняя доля присутствия обменных Са и Mg в общем составе поглощенных катионов в 2019 и 1993 гг. составляла 81.7 и 82.5% соответственно, что свидетельствовало о важной роли данных элементов в процессах генезиса и химизма серых лесных почв. Однако была прослежена некоторая тенденция к снижению содержания оснований, предположительно по причине их вымывания из корнеобитаемого слоя вниз по профилю и выноса товарной частью урожая сельскохозяйственных культур.

Средняя обеспеченность почв участков поглощенными основаниями (S) за период наблюдений снизилась на 1.9 мг-экв/кг почвы или на 9.8%. Отмечено, что степень насыщенности почв основаниями уменьшилась на 6.8% с высокой до повышенной.

Согласно градации распределения глинистых частиц в гранулометрическом составе серые лесные почвы в 2019 г. в среднем имели преимущественно среднесуглинистый состав.

Расчет ПЭИ, как комплекса показателей позволил объективно оценить состояние почвы по агрохимическим и физико-химическим свойствам, а также учесть такие факторы почвообразования как климатические условия и рельеф местности, выявить негативные процессы, которые приводили к деградации почв и снижению плодородия. Установлено, что в среднем к 2019 г. на реперных участках происходило снижение показателя ПЭИ на 4.2 балла или на 6.1% к уровню 1993 г. К наиболее вероятным причинам сниже-

Таблица 1. Агрохимическая характеристика серых лесных почв реперных участков

№ реперного участка	Район	Фракция, %		C _{орг} , %	P ₂ O ₅	K ₂ O	pH _{KCl}	H _T	Ca	Mg	S	EKO	V, %	ПЭИ*
		<0.001	<0.01		мг/кг почвы	мг-экв/кг почвы								
3	Юрьев-Польский	14.1	38.1	2.9	125	123	5.4	2.08	12.5	3.3	19.6	21.7	90.4	57.5
		н/о	н/о	3.2	198	134	5.9	1.21	13.4	3.6	21.4	22.6	94.7	68.0
4	Юрьев-Польский	16.2	33.7	3.4	241	138	5.6	2.80	15.8	2.7	21.0	23.8	88.2	65.2
		н/о	н/о	3.8	309	147	6.1	1.32	16.6	2.9	22.3	23.6	94.4	71.2
5	Суздальский	29.2	34.9	3.2	432	428	5.7	2.07	11.3	3.4	20.0	22.1	90.6	76.0
		н/о	н/о	3.7	487	441	6.4	1.30	12.3	3.5	22.1	23.4	94.4	82.5
6	Суздальский	26.3	38.2	3.2	89.0	258	4.8	4.92	11.9	3.1	16.6	21.5	77.1	66.0
		н/о	н/о	3.5	164	274	5.7	1.62	13.0	3.4	18.1	19.7	91.8	70.6
16	Александровский	17.2	33.7	2.4	118	203	5.2	3.05	9.6	2.6	14.9	18.0	83.0	54.6
		н/о	н/о	2.5	198	218	5.9	1.49	11.8	2.9	16.2	17.7	91.6	50.5
19	Кольчугинский	18.2	44.8	3.6	302	244	5.9	2.02	10.3	1.8	13.9	15.9	87.3	75.5
		н/о	н/о	3.9	389	265	6.5	1.31	12.5	2.1	15.1	16.4	92.0	74.5
30	Суздальский	13.3	37.0	3.6	196	192	5.6	2.46	13.1	3.2	19.6	22.1	88.9	62.2
		н/о	н/о	4.1	253	202.0	6.1	1.34	14.7	3.5	21.3	22.6	94.1	67.0
31	Муромский	20.9	28.1	1.7	103	69.0	5.5	1.70	4.6	1.4	6.9	8.60	80.2	51.7
		н/о	н/о	2.3	171	80.0	6.4	1.11	6.8	1.6	11.4	12.5	91.1	60.0
34	Суздальский	17.4	35.6	3.2	235	91.0	5.5	2.07	13.4	2.4	24.9	27.0	92.3	72.3
		н/о	н/о	3.5	297	102	6.3	1.33	15.2	2.7	26.6	27.9	95.2	75.2
<i>M</i>		19.2	36.0	3.0	205	194	5.5	2.57	11.4	2.7	17.5	20.1	86.5	64.6
		н/о	н/о	3.4	274	207	6.1	1.34	12.9	2.9	19.4	20.7	93.3	68.8
<i>V, %</i>		28.0	12.5	20.4	54.9	56.4	5.8	37.9	27.5	26.1	29.6	26.6	6.0	13.8
		н/о	н/о	18.3	39.8	53.7	4.5	11.0	21.5	23.8	23.7	22.3	1.7	13.5
$\pm m$		1.8	1.5	0.2	37.5	36.5	0.1	0.3	1.0	0.2	1.7	1.8	1.7	3.0
		н/о	н/о	0.2	36.3	37.1	0.1	0.1	0.9	0.2	1.5	1.5	0.6	3.1

Примечания. 1. н/о – не определяли. То же в табл. 2, 5. 2. *M* – среднее арифметическое, то же в табл. 2–4, *V, %* – коэффициент вариации, то же в табл. 2–4; $\pm m$ – ошибка среднего арифметического, то же в табл. 2–4. 3. Приведены средние арифметические, то же в табл. 2–4. 4. Над чертой – 2019 г., под чертой – 1993 г., то же в табл. 2–5. *ПЭИ – почвенно-экологический индекс.

ния величины ПЭИ можно отнести уменьшение обеспеченности почв подвижными формами P₂O₅ и K₂O, увеличение кислотности почв, что было обусловлено уменьшением объемов применения известкования и удобрений, содержащих фосфор и калий.

Содержание подвижных форм микроэлементов в серых лесных почвах зависит от многих факторов [13–30]. Анализ данных содержания в почвах реперных участков подвижных форм микроэлементов показал (табл. 2), что среднее содержание водорастворимых форм В и пределы его изменений в серой лесной почве согласовались с данными для этих почв, приведенными в работах [13, 14]. Согласно градации обеспеченности почв подвижными формами В, и исходя из средних величин содержания элемента в почвах участков, изученные почвы в основном имели

высокую обеспеченность элементом [15]. При этом В в почве в высокой и средней степени определялось положительной корреляцией с содержанием в почве C_{орг}. На факт специфической аккумуляции В в виде анионов В(ОН)₄ органическими соединениями в среде близкой к нейтральной в верхнем гумусовом горизонте указано в работе [19].

Содержание подвижных (оксалатных) форм Мо в почвах реперных участков согласовалось с параметрами его содержания в серой лесной почве, отмеченными в работе [16]. По градации обеспеченности исследованных почв Мо его среднее содержание в серой лесной почве указывало на низкую обеспеченность элементом [15].

Отмеченные пределы содержания подвижных форм Си в серой лесной почве значительно превышали пределы содержания, указанные для дан-

Таблица 2. Содержание микроэлементов и подвижной серы в серой лесной почве, мг/кг

№ реперного участка	Район	B	Cu	Mo	S _{подв}
3	Юрьев-Польский	<u>0.78</u>	<u>11.5</u>	<u>0.103</u>	<u>3.5</u>
		0.61	8.7	0.099	9.9
4	Юрьев-Польский	<u>1.17</u>	<u>9.7</u>	<u>0.110</u>	<u>8.1</u>
		0.99	7.4	0.093	17.8
5	Суздальский	<u>1.08</u>	<u>9.3</u>	<u>0.129</u>	<u>4.4</u>
		0.86	7.5	0.112	13.5
6	Суздальский	<u>1.75</u>	<u>14.0</u>	<u>0.119</u>	<u>5.5</u>
		1.54	10.3	0.130	15.9
16	Александровский	<u>1.10</u>	<u>5.7</u>	<u>0.131</u>	<u>4.9</u>
		1.02	4.0	0.094	13.4
19	Кольчугинский	<u>1.18</u>	<u>7.7</u>	<u>0.123</u>	<u>5.5</u>
		1.01	5.7	0.130	15.1
30	Суздальский	<u>1.33</u>	<u>10.0</u>	<u>0.091</u>	<u>7.7</u>
		1.20	7.6	0.091	20.1
31	Муромский	<u>0.06</u>	<u>5.5</u>	<u>0.097</u>	<u>3.9</u>
		0.08	3.9	0.122	13.9
34	Суздальский	<u>0.59</u>	<u>6.6</u>	<u>0.110</u>	<u>8.1</u>
		0.47	4.3	0.121	24.8
<i>M</i>		<u>1.00</u>	<u>8.9</u>	<u>0.113</u>	<u>5.7</u>
<i>V, %</i>		0.78	6.6	0.110	16.0
		<u>47.9</u>	<u>31.6</u>	<u>12.5</u>	<u>31.4</u>
$\pm m$		53.8	34.2	14.7	27.3
		<u>0.16</u>	<u>0.9</u>	<u>0.005</u>	<u>0.6</u>
<i>r</i> (фракция <0.01 мм, %)		0.14	0.8	0.005	1.5
		<u>0.53</u>	<u>0.43</u>	<u>0.62</u>	<u>-0.23</u>
<i>r</i> (C _{орг} , %)		н/о	н/о	н/о	н/о
		<u>0.70*</u>	<u>0.50</u>	<u>0.09</u>	<u>0.59</u>
<i>r</i> (рН _{KCl})		0.57	0.53	-0.04	0.42
		<u>-0.32</u>	<u>-0.43</u>	<u>-0.11</u>	<u>0.16</u>
		-0.52	-0.55	0.33	0.19

*Значимые коэффициенты корреляции ($r > \pm 0.70$) при $P = 0.95$. То же в табл. 5.

ной почвы в работе [14]. Исходя из средней обеспеченности Cu обследованных почв и согласно градации обеспеченности почв таежно-лесной зоны серые лесные почвы реперных участков имели очень высокую обеспеченность подвижными формами Cu [15].

Исходя из среднего содержания подвижной серы исследованные почвы в 2019 г. имели низкий уровень обеспеченности подвижной серой, в 1993 г. — высокий [17]. Общее содержание серы в почве определяется почвообразующими породами и содержанием в них органического вещества. Установлено, что с органическим веществом почвы связано до 70–90% валовых запасов серы. Между содержанием углерода органического вещества и серой в его составе установлена тесная

прямая корреляционная связь линейной зависимости [18]. В нашем исследовании между содержаниями C_{орг} и подвижной серы в серой лесной почве была установлена средней тесноты корреляционная взаимосвязь ($r = 0.42–0.59$). Изменение содержания подвижной серы в серой лесной почве слабо зависело от величины рН_{KCl} и имело обратную зависимость от суммарного содержания фракций глины и ила.

Между содержанием подвижной Cu и C_{орг} в почве была отмечена положительная корреляция средней силы. Предположительно, Cu взаимодействовал с органическими соединениями и образовывал специфические органо-минеральные комплексы, что подтверждено данными, представленными в работе [13]. Между уровнем рН_{KCl}

серой лесной почвы и содержанием подвижных форм Cu установлена обратная корреляция средней силы: $r = -0.43$ и $r = -0.55$.

Установлена статистически достоверная положительная корреляционная связь средней силы между концентрацией подвижного Mo и содержанием частиц физической глины. Подвижный Mo , по-видимому, может адсорбироваться глинистыми минералами, оставаясь доступным для растений [20, 21].

С 1993 г. среднее содержание подвижных форм серы в серой лесной почве снизилось к 2019 г. на 64.4%, что можно объяснить, например, уменьшением применения серосодержащих удобрений, систематическим ежегодным выносом серы из почвы урожаем и вымыванием сульфатов из почв участков.

За 26-летний период мониторинга среднее содержание B , Cu и Mo в почвах реперных участков увеличилось на 28.2, 34.8 и 2.7% соответственно. Возможно, это повышение обеспеченности подвижными формами микроэлементов было связано в основном с поступлением в почвы дополнительных количеств этих элементов от промышленных источников загрязнения и в меньшей степени — от удобрений.

В настоящее время для минеральных почв по-прежнему не разработаны величины предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно-допустимых концентраций (ОДК) для многих ТМ, при этом встречающиеся в научной литературе фоновые величины содержания металлов в почвах сильно меняются в зависимости от различных почвенно-климатических условий их образования, деятельности человека и т.п. Поэтому, для оценки уровней содержания ТМ использовали методику, применяемую в геохимии, заключающуюся в сравнении полученных величин валовых содержаний экотоксикантов в серых лесных почвах Владимирской обл. с имеющимися ПДК как валового содержания, так и подвижных форм, с кларками элементов в земной коре [22] (табл. 3).

Средняя обеспеченность и пределы изменений содержания Cu в изученной почве во многом подтверждены другими исследованиями, в которых среднее валовое содержание Cu , переходящей в вытяжку 5.0 н. HNO_3 , находилось на уровне 10–15 мг/кг почвы при варьировании в пределах 5–38 мг/кг [23]. Среднее содержание подвижных форм Cu , переходящих в вытяжку ААБ рН 4.8 во многом соответствовало усредненным показателям, характерным для почв европейской части России [16].

В ряде работ для Zn приведены несколько отличные от полученных в настоящей работе сред-

них валового содержания и содержания подвижных форм металла [16], а также пределы его содержания (46.0–60.5 мг/кг) в почве [23, 24].

Серые лесные почвы Владимирской обл. имели среднюю обеспеченность валовым Cd (в 1.6–2.6 раза меньше среднероссийского показателя для данной почвы — 0.65 мг/кг) [25]. Отмеченные нами пределы варьирования содержания подвижных форм Cd и средние содержания подвижных форм металла соотносились с результатами, указанными в других работах [16, 26].

Содержание валового Pb и пределы варьирования его фонового количества в серых лесных почвах Владимирской обл. имели сходные величины со средней обеспеченностью валовым Pb на уровне 9.0 мг/кг с пределами изменений от 2.6 до 43.0 мг Pb /кг почвы в указанных почвах Русской равнины [6].

Средние содержания валовых и подвижных форм Ni в серой лесной почве в основном соотносятся с данными, приведенными в других работах [16, 23, 26].

Среднее валовое содержание Co в серой лесной почве Владимирской обл. в основном соответствовало среднему валовому содержанию ТМ (12.0 мг/кг) в этой почве [21]. Содержание подвижных форм Co в этой почве было значительно меньше среднего показателя (0.75–3.0 мг/кг) [13].

Данные по содержанию валового Cr в почвах России весьма разноречивы. Например, в серой лесной почве содержится в среднем 200 мг Cr /кг [27]. Отметим, что серые лесные почвы Владимирской обл. отличались значительно меньшим содержанием валового Cr .

Кроме этого, полученные нами величины содержания подвижного Cr в исследованных почвах также были значительно меньше по сравнению с показателями, характерными для Центрально-Европейской части России, где среднее содержание хрома составило 2.62–2.66 мг/кг [16, 26].

Количество валового Mn в серых лесных почвах обычно не превышает 1600 мг/кг [28]. В работе [29] установлено среднее фоновое валовое содержание Mn в почвах Владимирской обл. — 609 мг/кг с варьированием от 203 до 1040 мг/кг. Полученные нами данные валового содержания Mn хорошо укладываются в эти пределы.

На всех реперных участках содержание валовых и подвижных форм изученных ТМ были значительно меньше ПДК и/или ОДК. На отдельных реперных участках почв отмечено незначительное превышение величин кларков. Установлено, что с 1993 г. увеличилось среднее содержание валовых форм Cu , Zn , Pb , Ni и Co на 46.1, 4.6, 36.8, 47.1 и 60.0% и снизилось содержание Cd , Cr и Mn на 37.5, 43.6 и 32.9% соответственно.

Таблица 3. Содержание ТМ в серой лесной почве, мг/кг

№ реперного участка	Район	Валовое содержание								Содержание подвижных форм							
		мг/кг															
		Cu	Zn	Cd	Pb	Ni	Co	Cr	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni	Co	Cr	
3	Юрьев-Польский	18.9	62.1	0.31	9.5	27.2	12.1	25.5	278	0.25	0.88	0.10	0.44	0.17	0.52	0.60	
		13.9	59.9	0.43	7.0	20.3	7.5	47.4	373	0.23	1.13	0.08	0.92	0.26	0.21	0.92	
4	Юрьев-Польский	13.3	19.3	0.30	11.3	22.6	11.9	25.7	258	0.33	1.10	0.16	0.48	0.19	0.47	0.29	
		8.7	18.0	0.51	7.9	16.2	9.4	48.1	370	0.30	1.35	0.19	1.05	0.23	0.19	0.47	
5	Суздальский	14.4	57.4	0.37	11.8	23.6	12.8	28.5	259	0.30	1.25	0.15	0.52	0.21	0.60	0.71	
		11.4	55.8	0.45	8.3	15.6	7.8	49.2	381	0.34	1.41	0.14	0.94	0.23	0.30	0.98	
6	Суздальский	21.3	54.1	0.31	12.0	25.0	12.9	27.2	262	0.25	1.41	0.20	0.57	0.13	0.71	0.45	
		15.0	52.8	0.52	8.2	16.4	7.3	40.5	378	0.22	1.32	0.21	0.89	0.14	0.26	0.79	
16	Александровский	9.2	11.3	0.14	10.9	22.5	12.6	19.5	291	0.22	1.33	0.10	0.60	0.20	0.30	0.31	
		6.2	9.9	0.33	9.6	14.9	6.1	33.8	388	0.21	1.54	0.11	1.04	0.25	0.17	0.49	
19	Кольчугинский	10.7	32.8	0.22	14.2	19.0	8.2	11.1	259	0.36	1.21	0.17	0.61	0.23	0.51	0.36	
		7.3	30.3	0.41	8.1	13.1	6.6	24.7	422	0.33	1.45	0.14	0.96	0.21	0.25	0.64	
30	Суздальский	13.1	39.5	0.20	10.0	24.6	12.8	20.1	269	0.29	1.02	0.15	0.55	0.22	0.56	0.28	
		8.6	37.3	0.34	9.3	14.1	9.2	33.2	373	0.29	1.59	0.18	1.01	0.17	0.21	0.58	
31	Муромский	7.3	17.3	0.20	3.6	15.3	6.1	5.0	224	0.19	1.19	0.13	0.61	0.16	0.28	0.20	
		4.5	15.9	0.42	2.9	12.0	3.0	11.8	402	0.17	1.28	0.12	0.93	0.15	0.12	0.43	
34	Суздальский	11.3	31.0	0.20	10.0	25.7	11.3	8.6	251	0.20	0.88	0.13	0.72	0.15	0.49	0.22	
		6.7	30.4	0.40	6.7	17.1	6.2	14.9	414	0.21	1.09	0.11	1.05	0.25	0.22	0.51	
<i>M</i>		13.3	36.1	0.25	10.4	22.8	11.2	19.0	261	0.27	1.14	0.14	0.57	0.18	0.49	0.38	
		9.1	34.5	0.40	7.6	15.5	7.0	33.7	389	0.26	1.35	0.14	0.98	0.21	0.21	0.65	
<i>V, %</i>		33.7	51.4	29.9	28.0	16.0	21.5	46.0	7.1	22.0	16.4	22.6	14.6	18.4	27.5	45.9	
		39.5	53.2	15.4	26.2	15.7	27.2	41.9	4.9	23.6	12.5	30.2	6.3	21.7	24.6	31.6	
$\pm m$		1.5	6.2	0.02	1.0	1.2	0.8	2.9	6.2	0.02	0.06	0.01	0.03	0.01	0.05	0.06	
		1.2	6.1	0.02	0.7	0.8	0.6	4.7	6.4	0.02	0.06	0.01	0.02	0.02	0.02	0.07	
ПДК(ОДК) _{вал/подв}		(132)	(220)	(2)	32	(80)	н/д	н/д	1500	3	23	н/д	6	4	5	6	
Кларк мировой [5]		55	70	0.2	12.5	75	25	100	950								
Кларк региональный [33]		8.5	47.3	н/д	14.9	35.7	4.6	84.8	609								

Примечание. н/д – нет данных.

Подвижность ТМ в почвах зависит от многих факторов, в числе которых не малую роль играет и происхождение почвы (табл. 4). В 2019 г. подвижность ТМ в почвах реперных участков снижалась в ряду: Cd > Pb > Co > Zn > Cr > Cu > Ni, в 1993 г.: Cd > Pb > Zn > Co > Cu > Cr > Ni.

Полученные показатели степени подвижности ТМ во многом согласовались с другими исследованиями, проведенными на этих почвах [5, 30]. За период наблюдения подвижность соединений Cu, Zn, Pb и Ni в серой лесной почве снизилась на 29.0, 21.4, 55.6 и 42.9%, а Cd, Co и Cr – возросла на 79.0, 40.6 и 4.5% соответственно.

В работах [31, 32] отмечено, что важными факторами, влияющими на уровни содержания ТМ в почвах, являются количество органического вещества в почве, реакция среды и гранулометрический

состав. В нашем исследовании была выявлена взаимосвязь содержаний валовых и подвижных форм изученных экотоксикантов с отдельными агрохимическими свойствами почвы, которую оценивали по величинам коэффициентов линейной корреляции Пирсона при $P = 0.95$ (табл. 5). Судя по рассчитанным величинам коэффициентов, более сильное (при условии, что $r \geq \pm 0.7$) влияние на содержание форм ТМ оказывало содержание органического вещества, менее выраженное воздействие – изменение уровня pH_{KCl} и содержание глинистых и илстых частиц. Выявленные корреляционные связи показали, что достоверное поглощение ТМ частицами глинистой и илстой фракций (<0.01 мм) было характерно только для подвижного Co, в поглощении остальных ТМ, прежде всего Ni и Mn, мелкодисперсные частицы

Таблица 4. Степень подвижности ТМ в почвах реперных участков, %

№ реперного участка	Район	Cu	Zn	Cd	Pb	Ni	Co	Cr
3	Юрьев-Польский	<u>1.3</u>	<u>1.4</u>	<u>32.3</u>	<u>4.6</u>	<u>0.6</u>	<u>4.3</u>	<u>2.4</u>
		1.7	1.9	18.6	13.1	1.3	2.8	1.9
4	Юрьев-Польский	<u>2.5</u>	<u>5.7</u>	<u>53.3</u>	<u>4.2</u>	<u>0.8</u>	<u>3.9</u>	<u>1.1</u>
		3.4	7.5	37.3	13.3	1.4	2.0	1.0
5	Суздальский	<u>2.1</u>	<u>2.2</u>	<u>40.5</u>	<u>4.4</u>	<u>0.9</u>	<u>4.7</u>	<u>2.5</u>
		3.0	2.5	31.1	11.3	1.5	3.8	2.0
6	Суздальский	<u>1.2</u>	<u>2.6</u>	<u>64.5</u>	<u>4.8</u>	<u>0.5</u>	<u>5.5</u>	<u>1.7</u>
		1.5	2.5	40.4	10.9	0.9	3.6	2.0
16	Александровский	<u>2.4</u>	<u>11.8</u>	<u>71.4</u>	<u>5.5</u>	<u>0.9</u>	<u>2.4</u>	<u>1.6</u>
		3.4	15.6	33.3	10.8	1.7	2.8	1.6
19	Кольчугинский	<u>3.4</u>	<u>3.7</u>	<u>77.3</u>	<u>4.3</u>	<u>1.2</u>	<u>6.2</u>	<u>3.2</u>
		4.5	4.8	34.1	11.9	1.6	3.8	2.6
30	Суздальский	<u>2.2</u>	<u>2.6</u>	<u>75.0</u>	<u>5.5</u>	<u>0.9</u>	<u>4.4</u>	<u>1.4</u>
		3.4	4.3	52.9	10.9	1.2	2.3	1.7
31	Муромский	<u>2.6</u>	<u>6.9</u>	<u>65.0</u>	<u>16.9</u>	<u>1.0</u>	<u>4.6</u>	<u>4.0</u>
		3.8	8.1	28.6	32.1	1.3	4.0	3.6
34	Суздальский	<u>1.8</u>	<u>2.8</u>	<u>65.0</u>	<u>7.2</u>	<u>0.6</u>	<u>4.3</u>	<u>2.6</u>
		3.1	3.6	27.5	15.7	1.5	3.5	3.4
<i>M</i>		<u>2.2</u>	<u>4.4</u>	<u>60.5</u>	<u>6.4</u>	<u>0.8</u>	<u>4.5</u>	<u>2.3</u>
		3.1	5.6	33.8	14.4	1.4	3.2	2.2
<i>V, %</i>		<u>31.3</u>	<u>74.2</u>	<u>25.6</u>	<u>63.7</u>	<u>26.9</u>	<u>23.5</u>	<u>41.2</u>
		31.5	76.4	28.2	47.1	18.1	22.8	40.1
$\pm m$		<u>0.2</u>	<u>1.1</u>	<u>5.2</u>	<u>1.4</u>	<u>0.1</u>	<u>0.4</u>	<u>0.3</u>
		0.3	1.4	3.2	2.3	0.1	0.2	0.3

Таблица 5. Величины коэффициентов линейной корреляции между показателями почвы и содержанием форм ТМ

Свойства почвы	Cu		Zn		Cd		Pb		Ni		Co		Cr		Mn	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Фракция <0.01 мм, %	<u>0.45</u>	<u>0.42</u>	<u>0.57</u>	<u>0.51</u>	<u>0.53</u>	<u>0.64</u>	<u>0.64</u>	<u>0.03</u>	<u>0.09</u>	<u>0.04</u>	<u>0.14</u>	<u>0.70*</u>	<u>0.32</u>	<u>0.60</u>	<u>0.02</u>	<u>н/о</u>
	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
$C_{орг}, %$	<u>0.43</u>	<u>0.74*</u>	<u>0.40</u>	<u>-0.19</u>	<u>0.33</u>	<u>0.53</u>	<u>0.81*</u>	<u>-0.15</u>	<u>0.52</u>	<u>0.37</u>	<u>0.49</u>	<u>0.74*</u>	<u>0.40</u>	<u>0.22</u>	<u>0.31</u>	<u>н/о</u>
	0.36	0.79*	0.42	0.19	0.22	0.53	0.53	0.12	0.15	0.01	0.80*	0.70*	0.37	0.30	-0.14	н/о
рН _{KCl}	<u>-0.51</u>	<u>0.54</u>	<u>-0.13</u>	<u>-0.39</u>	<u>-0.02</u>	<u>-0.10</u>	<u>0.09</u>	<u>-0.01</u>	<u>-0.33</u>	<u>0.73*</u>	<u>-0.39</u>	<u>-0.19</u>	<u>-0.32</u>	<u>-0.02</u>	<u>-0.26</u>	<u>н/о</u>
	-0.59	0.37	-0.23	0.01	-0.17	-0.24	-0.39	0.12	-0.54	0.06	-0.32	0.04	-0.48	-0.17	0.65	н/о
ТМ _{вал.ф./подв.ф.}	<u>0.17</u>		<u>-0.14</u>		<u>0.38</u>		<u>-0.10</u>		<u>-0.20</u>		<u>0.54</u>		<u>0.71*</u>		<u>н/о</u>	
	0.19		-0.28		0.49		0.31		0.56		0.51		0.64		н/о	

Примечание. В графе 1 – валовое содержание. 2 – содержание подвижных форм.

не играли значимой роли. Органическое вещество серой лесной почвы аккумулировало подвижные формы Cu, валовые формы Pb и валовые и подвижные формы Co в почве.

Нечетко выраженным характером отличалось влияние кислотности почвы на поведение форм изученных ТМ. В большинстве случаев повыше-

ние обменной кислотности почвы приводило к слабому снижению содержания валовых форм ТМ. Влияние кислотности на подвижные формы ТМ проявлялось еще слабее и неоднозначнее, чем на валовые формы ТМ.

Высокая достоверная взаимосвязь между изменением содержания валовых и подвижных

форм ТМ в почвах отмечена только для Сг ($r = 0.71$), в других случаях взаимосвязь была средней и слабой силы.

Расчет суммарного показателя загрязнения исследованных почв ТМ определяли по формуле: $Z_c = \sum K_{Ci} - (n - 1)$, где n – число анализируемых элементов, K_{Ci} – коэффициент концентрации i -го химического элемента, $K_{Ci} = C_i/C_{\Phi i}$, где C_i – фактическая валовая концентрация элемента в почве, $C_{\Phi i}$ – фоновое (кларк) региональное содержание [33].

Расчет Z_c показал, что почвы всех реперных участков имели допустимую степень загрязнения с рассчитанными величинами $Z_c < 16$, следовательно, их можно использовать для возделывания любых культур с обязательным контролем уровня воздействия источников загрязнения почвы и допустимости токсикантов для культур.

ВЫВОДЫ

1. За 26-летний период мониторинга реперных участков серых лесных почв по величинам средних агрохимических показателей установлено заметное увеличение обменной и гидролитической кислотности почв, снижение обеспеченности $S_{\text{орг}}$, также подвижными формами K_2O и, особенно, P_2O_5 , обменными Са и Mg, S, ЕКО и V. Оценка исследованных почв с 1993 по 2019 г. по системе ПЭИ выявила устойчивую тенденцию к его снижению на 4.2 балла.

2. В течение всего периода наблюдения обеспеченность почв В и Си находилась на высоком и очень высоком уровне, Мо – на низком. Для $S_{\text{подв}}$ отмечено существенное снижение обеспеченности с высокого уровня – в 1993 г., до низкого – в 2019 г. В почвах реперных участков отмечено увеличение среднего содержания В, Си и Мо.

3. Содержание валовых и подвижных форм изученных ТМ, за исключением, Zn и Сг, в почвах реперных участков в основном соответствовало наиболее типичным показателям для данного типа почв России.

4. На всех реперных участках содержание валовых и подвижных форм изученных ТМ было значительно меньше ПДК и ОДК. В почвах отдельных реперных участков отмечено несущественное превышение величин мирового и регионального кларков.

5. За период наблюдений подвижность соединений Cu, Zn, Pb и Ni в почвах участков снижалась, Cd, Со и Сг – возрастала. Наибольшей подвижностью отличалось поведение Cd и Pb, наименьшей – Ni.

6. С 1993 г. в почвах увеличилось среднее содержание валовых форм Cu, Zn, Pb, Ni и Со и снизилось содержание Cd, Сг и Mn.

7. Наиболее сильное влияние на концентрацию форм ТМ оказывало содержание в почве $S_{\text{орг}}$ и менее выраженное влияние – содержание частиц физической глины и величина $pH_{\text{КС1}}$.

8. Оценка почв по суммарному показателю загрязнения их ТМ показала, что почвы всех участков имели допустимую степень загрязнения ($Z_c < 16$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шафран С.А. Динамика плодородия почв Нечерноземной зоны // Агрохимия. 2016. № 8. С. 3–10.
2. Кирюшин В.И. Управление плодородием почв и продуктивностью агроценозов в адаптивно-ландшафтных системах земледелия // Почвоведение. 2019. № 9. С. 1130–1139.
3. Уткин А.А., Лукьянов С.Н. Оценка уровня плодородия и агроэкологического состояния выработанных торфяных почв Владимирской области // Агрохимия. 2021. № 9. С. 3–12.
4. Фирсов С.А., Баранова Т.Л., Фирсов С.С. Экологический мониторинг безопасности почв по содержанию тяжелых металлов // Агрохим. вестн. 2014. № 3. С. 5–7.
5. Комаров В.И. Эколого-агрохимическая оценка содержания тяжелых металлов в агроландшафтах Владимирской области: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. СПб.–Пушкин, 2004. 20 с.
6. Шихова Л.Н. Содержание и динамика тяжелых металлов в почвах Северо-Востока Европейской части России: Автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук. СПб.–Пушкин, 2005. 46 с.
7. Рагимов А.О. Эколого-функциональная роль почв в формировании уровня благополучия населения Владимирской области. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2015. 23 с.
8. Шишов Л.Л., Дурманов Д.Н., Карманов И.И., Ефремов В.В. Теоретические основы и пути регулирования плодородия почв. М.: Агропромиздат, 1991. 304 с.
9. Гаврилова И.П., Касимов Н.С. Практикум по геохимии ландшафта. М.: Изд-во МГУ, 1989. 73 с.
10. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. М.: ЦИНАО, 1992. 61 с.
11. Руковод. документ. Массовая доля кислоторастворимых форм металлов в пробах почв, грунтов и донных отложений. Методика измерений методом атомно-абсорбционной спектроскопии. РД 52.18.191-2018. Обнинск: Росгидромет, 2019. 36 с.
12. Руководящий документ. Метод. указ-я. Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомноабсорбционным анализом. РД 52.18.289-90. М.: Госгидромет СССР, 1990. 36 с.

13. *Пейве Я.В.* Биохимия почв. М.: Сельхозгиз, 1961. 422 с.
14. *Катальмов М.В.* Микроэлементы и микроудобрения. М.: Химия, 1965. 330 с.
15. *Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И.* Агрохимия / Под ред. Б.А. Ягодина. М.: Колос, 2002. 584 с.
16. *Шихова Л.Н., Егошина Т.Л.* Тяжелые металлы в почвах и растениях таежной зоны Северо-Востока Европейской России. Киров: Зональный НИИСХ Северо-Востока, 2004. 264 с.
17. *Аристархов А.Н.* Сера в агроэкосистемах России: мониторинг содержания в почвах и эффективность ее применения // *Международ. сел.-хоз. журн.* 2016. № 5. С. 39–47.
18. *Возбуцкая А.Е.* Химия почвы / Под ред. Д.Л. Аскинази. Изд. 3-е, испр. и доп. М.: Высш. шк., 1968. 427 с.
19. *Панасин В.И., Вихман М.И., Уютов Р.Г., Рымаренко Г.А.* Почвенно-агрохимические аспекты распространения бора и молибдена в почвах сельскохозяйственных угодий Калининградской области // *Плодородие.* 2017. № 3(96). С. 26–28.
20. *Ильин В.Б.* Химические элементы в системе почва–растение. Новосибирск: Наука, 1982. 113 с.
21. *Ковда В.А.* Биогеохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985. 263 с.
22. *Taylor S.R.* Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1964. V. 28. № 8. P. 1273–1285.
23. *Ковда В.А., Якушевская И.В., Тюрюканов А.Н.* Микроэлементы в почвах Советского Союза. М.: Изд-во МГУ, 1959. 66 с.
24. *Зырин Н.Г., Чеботарева Н.А.* К вопросу о формах соединений меди, цинка, свинца в почвах и доступности их для растений // *Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах.* М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 324–350.
25. *Черных Н.А., Овчаренко М.М.* Тяжелые металлы и радионуклиды в биогеоценозах. М.: Агроконсалт, 2002. 200 с.
26. *Овчаренко М.М.* Тяжелые металлы в системе почва–растение–удобрение / Под ред. М.М. Овчаренко. М.: Пролетарский светоч, 1997. 290 с.
27. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: АН СССР, 1957. 237 с.
28. *Кабанов Ф.И.* Микроэлементы и растения. М.: Просвещение, 1977. 136 с.
29. *Трифонов Т.А.* Экологический атлас Владимирской области / Под ред. Т.А. Трифоновой. Владимир: ВлГУ, 2007. 92 с.
30. *Каплунова Е.В.* Трансформация соединений цинка, свинца и кадмия в почвах: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. М., 1983. 23 с.
31. *Добровольский В.В.* Основы биогеохимии. М.: Высш. шк., 1998. 411 с.
32. *Чернова О.В., Бекецкая О.В.* Допустимые и фоновые концентрации загрязняющих веществ в экологическом нормировании (тяжелые металлы и другие химические элементы) // *Почвоведение.* 2011. № 9. С. 1102–1113.
33. *Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. Метод. указ-я.* М.: Федеральный центр гос-санэпиднадзора Минздрава России, 1999. 38 с.

Fertility and Ecotoxicological Condition of Reference Sites of Gray Forest Soils of the Vladimir Region

A. A. Utkin^{a,#} and S. N. Lukyanov^b

^a D.K. Belyaev Ivanovo State Agricultural Academy
ul. Sovetskaya 45, Ivanovo 153012, Russia

^b Center of Agrochemical Service “Vladimirsky”
ul. Sokolova-Sokolenka 26a, Vladimir 600027, Russia

[#]E-mail: aleut@inbox.ru

The results of long-term agrochemical and ecotoxicological studies of reference sites of gray forest soils for agricultural purposes of the Vladimir region, which were carried out to establish the level of fertility according to the main agrochemical indicators, the content of trace elements and sulfur, the ecotoxicological state according to the content of gross and mobile forms of heavy metals, are presented. The deterioration of such indicators of soil fertility as the availability of organic matter, mobile forms of phosphorus and potassium, exchange bases of calcium, magnesium, exchange and hydrolytic acidity has been established. Soil fertility was assessed by calculating the soil-ecological index. The provision of soils with boron, molybdenum, copper and mobile sulfur has been determined. The concentrations of gross and mobile forms of heavy metals in the surveyed soils did not exceed acceptable levels. According to the content of the studied metals, the studied soils are slightly polluted and are not dangerous for cultivated plants and human health. According to the Pearson correlation coefficients, the peculiarities of the influence of soil properties on the content of trace elements, sulfur, gross and mobile forms of metals are established.

Key words: gray forest soil, fertility, trace elements, heavy metals, reference sites, Vladimir region.