

УДК 632.122.1:546.47:546.56:546.77(470.32)

МОНИТОРИНГ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА В АГРОЭКОСИСТЕМАХ ЦЕНТРАЛЬНО-ЧЕРНОЗЕМНОГО РАЙОНА РОССИИ

© 2023 г. С. В. Лукин^{1,2,*}

Представлено академиком РАН В.И. Кирюшиным 10.02.2023 г.

Поступило 10.02.2023 г.

После доработки 03.03.2023 г.

Принято к публикации 06.03.2023 г.

Исследования по экологической оценке содержания свинца в агроэкосистемах проводили в лесостепной зоне Белгородской области, которая располагается на юго-западе Центрально-Черноземного района. Почвенный покров был представлен в основном черноземами выщелоченными. В результате исследований установлено, что в слое 0–20 см пахотных почв среднее валовое содержание Pb составляет 13,1, концентрация подвижных форм — 1,09 мг/кг, что не превышает фоновых значений и существенно ниже уровней ОДК и ПДК. Достоверных различий по содержанию Pb в слоях почвы 0–20 и 21–40 см выявлено не было. Превышение фоновых концентраций этого элемента установлено в почвах придорожных экосистем. Основным источником поступления Pb в агроэкосистемы Белгородской области являются органические удобрения, однако это не представляет опасности для загрязнения почв и растениеводческой продукции. Среднее содержание Pb в зерне кукурузы, ячменя и озимой пшеницы существенно не различалось и составляло соответственно 0,27, 0,28, 0,29 мг/кг. Из изучаемых культур минимальное количество данного элемента содержалось в зерне сои (0,16 мг/кг), а максимальное — в семенах подсолнечника (0,34 мг/кг). Из многолетних бобовых трав минимальное количество Pb содержалось в сене клевера (0,19 мг/кг), а максимальное — эспарцета (0,34 мг/кг). Превышения уровней ПДК Pb для продовольственного зерна и МДУ для кормовой продукции в исследованиях не выявлено.

Ключевые слова: агроэкологический мониторинг, кларк, свинец, сельскохозяйственные культуры, тяжелые металлы, чернозем, удобрения

DOI: 10.31857/S2686739723600224, **EDN:** UKLVWN

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение окружающей среды свинцом и его соединениями во всем мире признается одной из главных экологических проблем, существенно влияющих на здоровье населения. Среди тяжелых металлов (ТМ) свинец (Pb) является одним из наиболее распространенных и токсичных элементов. По степени токсичности он относится к первому классу (высокоопасные вещества) [1, 2]. В природе этот металл находится в рассеянном состоянии и входит в состав более чем 200 минералов. Кларк Pb в почве по оценкам разных ученых составляет от 10 мг/кг [3] до 27 мг/кг [4]. Его концентрация в незагрязненной почве обусловлена геохимическими особенностями почвообразующей породы. В свою очередь содержание Pb в

почвообразующих породах изменяется в зависимости от их гранулометрического состава. Как правило, чем выше содержание физической глины в почвообразующей породе, тем выше общее содержание Pb [5].

В основном поступление этого элемента в окружающую среду происходит при сжигании бензина (60%), производстве цветных металлов (22%), стали и ферросплавов (11%) [6]. Достаточно большое количество Pb может попадать в почву с осадками сточных вод (ОСВ) [5].

Свинец присутствует во всех видах растений, однако его роль в метаболизме достоверно не выявлена. Нормальная (не приводящая к физиологическим нарушениям) концентрация Pb в растениях находится в пределах 0,5–10 мг/кг, а токсичная — 30–300 мг/кг [2]. Наименьшее содержание Pb отмечается в репродуктивных органах растений, что связано с деятельностью защитных механизмов, препятствующих поступлению ТМ в эти органы.

В связи с высокой токсичностью соединений Pb во многих промышленно развитых странах

¹Центр агрохимической службы “Белгородский”, Белгород, Россия

²Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

*E-mail: serg.lukin2010@yandex.ru

Европы, Канады, Австралии [7], Китае [8] нормируется валовое содержание этого элемента в почвах. В России для нормирования валового содержания Pb в почвах различного гранулометрического состава и кислотности установлены уровни ориентировочно-допустимых концентраций (ОДК). Для тяжелосуглинистых почв с pH менее 5.5 ОДК Pb составляет 65, а для почв с pH более 5.5—130 мг/кг. Предельно допустимая концентрация (ПДК) подвижных форм этого ТМ составляет 6 мг/кг [9]. Поскольку до 85% Pb в организм человека поступает с продуктами питания, установлены уровни его ПДК в пищевых продуктах и кормах для животных [1, 2]. Например, ПДК для зерна, используемого на пищевые цели, составляет 0.5, а предназначенного для кормления животных — 5 мг/кг [10].

В рамках реализации государственной программы агроэкологического мониторинга агрохимической службой России контролируется содержание Pb в основных компонентах агроэкосистем.

Цель работы — провести экологическую оценку содержания свинца в пахотных почвах, удобрениях и растениеводческой продукции.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Основные исследования проводились в 2016—2022 гг. в лесостепной зоне Белгородской области, расположенной на юго-западе Центрально-Черноземного района (ЦЧР). Одними из самых распространенных в лесостепной зоне почвами являются черноземы выщелоченные, которые в структуре пашни занимают 37.2% [11].

В качестве фонового объекта был выбран участок особо охраняемой природной территории (ООПТ) “Ямская степь” государственного заповедника “Белогорье”. На почве целинного участка, которая представлена черноземом выщелоченным, был заложен один разрез. На пахотных черноземах выщелоченных лесостепной зоны было заложено 20 реперных участков. Отбор почвенных проб проводился в соответствии с общепринятой в агрохимической службе методикой [12]. В пахотных почвах среднее содержание в слое 0—20 см физической глины составляло 56.8%, органического вещества по Тюрину — 5.6%, pH_{KCl} — 5.3, а в целинной почве — соответственно 56.4, 9.7 и 5.3%.

Валовое содержание свинца (экстрагент 5M HNO_3) и концентрацию его подвижных форм в почве, извлекаемых ацетатно-аммонийным буферным (ААБ) раствором с pH 4.8, определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии [13]. Содержание элемента в растениеводческой продукции и удобрениях определялось по общепринятым в агрохимической службе методикам

[13]. Все анализы проб почв, удобрений и растениеводческой продукции были выполнены в аккредитованной испытательной лаборатории ФГБУ “ЦАС “Белгородский”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Свинец в почвах. Валовое содержание Pb в верхней части гумусово-аккумулятивного горизонта целинного чернозема выщелоченного участка “Ямская степь” (фоновая почва) составляло 13.0, а концентрация подвижных форм этого элемента — 1.47 мг/кг (11.3% от валового содержания). Среднее валовое содержание Pb в слое 0—20 см пахотного чернозема выщелоченного составляло 13.1 мг/кг, что соответствовало уровню его концентрации в фоновой почве. Содержание подвижных форм Pb в пахотной почве (0—20 см) в среднем составляло 1.09 мг/кг (8.3% от валового содержания), что даже несколько ниже, чем в фоновой почве. В пахотной почве валовое содержание и концентрация подвижных форм элемента в слоях 0—20 и 21—40 см достоверно не различались (рис. 1). Общие запасы Pb в пахотном слое почв (массой 3000 т/га) оцениваются в 39.3 кг/га, а подвижных форм — 4.4 кг/га.

По обобщенным данным, валовое содержание Pb в пахотных почвах лесостепной зоны ЦЧР находится в пределах 8.2—14.5 мг/кг [14]. Однако данный показатель слабо характеризует доступность элемента для растений, поэтому необходимо определять концентрацию его подвижных форм. Подвижность соединений Pb наиболее высока в кислых песчаных почвах и минимальна — в слабощелочных почвах тяжелого гранулометрического состава [2]. В Липецкой области содержание подвижных форм Pb в пахотном слое черноземов выщелоченных со слабокислой реакцией среды было в пределах 0.73—1.04 мг/кг, что сопоставимо с нашими данными [15]. В Белгородской области в черноземах выщелоченных со слабокислой реакцией среды содержание подвижных форм Pb находилось в пределах 0.97—1.40, а в черноземах типичных с близкой к нейтральной реакцией среды — 0.25—0.59 мг/кг [14].

Многочисленные результаты исследований свидетельствуют о загрязнении почв придорожных экосистем Pb. Однако уровень загрязнения почв сильно варьирует в зависимости от рельефа местности, интенсивности движения и длительности воздействия на экосистему. Результаты наших исследований по изучению влияния эмиссии выхлопных газов автомобильного транспорта на загрязнение придорожной экосистемы свидетельствуют, что наиболее высокое валовое содержание (163% к фону) и концентрация подвижных форм Pb (408% к фону) в почвах наблюдались на расстоянии 5 м от автомобильного полотна. С увеличением расстояния до 30 м содержание

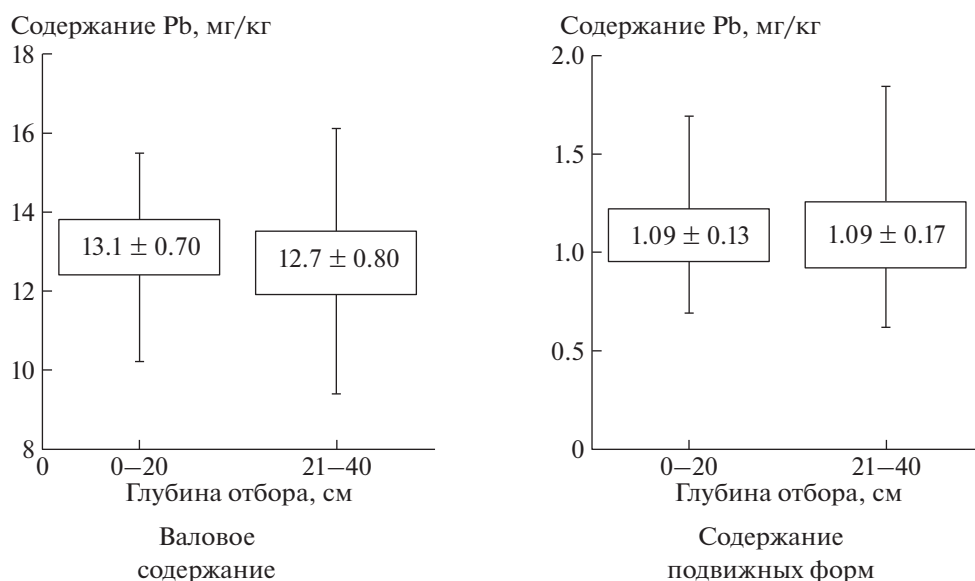


Рис. 1. Содержание свинца в черноземах выщелоченных, мг/кг.

свинца в почве закономерно снижалось до уровня фоновых значений. Превышений установленных уровней ОДК валового Рb и ПДК подвижных форм этого металла в почвах [9] зафиксировано не было (табл. 1). Кроме того, придорожные полосы крупных автотрасс, как правило, заняты естественной растительностью, лесополосами и в сельскохозяйственном производстве не используются.

Результаты, сопоставимые с нашими, были получены в Алтайском крае. При интенсивности движения 4 тыс. авт./сутки наибольшее содержание подвижных форм свинца, но не превышающее ПДК, отмечалось на расстоянии до 50 м от автополотна [16].

Несмотря на то что использование этилированного бензина в России запрещено с 2002 г., загрязнение придорожных экосистем Рb регулярно фиксируется, поскольку те количества элемента, которые уже попали, на долгое время депонируются в почве [17]. Данный элемент обладает очень низкой миграционной способностью, а период

его полувыведения из почвы оценивается в 740–5900 лет [18].

Свинец в удобрениях и мелиорантах. Минеральные удобрения обычно содержат Рb меньше, чем почвы, поэтому их не рассматривают как значимый фактор загрязнения агроэкосистем [2]. По нашим данным, среднее содержание Рb в наиболее распространенном азотном удобрении — аммиачной селитре — составляет 0.16, а в комплексном удобрении азофоске — 0.24 мг/кг. С учетом доз использования минеральных удобрений 88.1–156.0 кг/га, которые были характерны для областей ЦЧР в 2016–2020 гг., эти количества свинца не представляют серьезной угрозы для загрязнения почв.

Содержание и соотношение различных ТМ в органических удобрениях сильно варьируют в зависимости от вида животных, технологии их кормления и содержания (табл. 2). С рекомендуемыми в современных агротехнологиях дозами навоза крупного рогатого скота (КРС) (40 т/га 1 раз за 4–5 лет), компостов соломопометных (20 т/га 1 раз за 4–5 лет), стоков навозных (70 т/га 1 раз за

Таблица 1. Влияние расстояния от автомобильного полотна на содержание свинца в почве (слой 0–20 см) придорожной экосистемы (автотрасса М2 “Крым”, Белгородский район)

Показатель		Расстояние от автомобильного полотна, м				
		5	10	15	20	30 (фон)
Валовое содержание	мг/кг	22.0	20.6	19.9	19.3	13.5
	% к фону	163	153	147	143	100
Содержание подвижных форм	мг/кг	2.65	1.65	1.65	1.35	0.65
	% к фону	408	254	254	208	100

Таблица 2. Содержание свинца в органических удобрениях и дефекате, мг/кг

Вид удобрения	Содержание сухого вещества, %	Вариационно-статистические показатели			
		n	$\bar{x} \pm t_{05}S\bar{x}$	lim	V, %
Стоки навозные	2.22	48	0.13 ± 0.01	0.08–0.20	29.6
Компост соломопометный	56	36	1.30 ± 0.12	0.92–2.67	28.6
Навоз КРС	25	26	0.78 ± 0.09	0.45–1.27	29.3
Дефекат	87	20	3.38 ± 0.52	1.42–4.74	29.8

Таблица 3. Содержания свинца в продукции сельскохозяйственных культур, мг/кг

Сельскохозяйственная культура	Вид продукции	Содержание влаги, %	Вариационно-статистические показатели			
			n	$\bar{x} \pm t_{05}S\bar{x}$	lim	V, %
Озимая пшеница	Зерно	14	66	0.29 ± 0.02	0.16–0.50	26.3
Ячмень	Зерно	14	50	0.28 ± 0.02	0.14–0.46	29.1
Кукуруза	Зерно	14	73	0.27 ± 0.02	0.16–0.40	21.1
Соя	Зерно	14	20	0.16 ± 0.01	0.13–0.21	14.7
Подсолнечник	Семена	7	27	0.34 ± 0.03	0.20–0.43	21.6
Клевер	Сено	16	22	0.19 ± 0.03	0.09–0.30	28.0
Люцерна	Сено	16	22	0.29 ± 0.04	0.11–0.41	29.8
Эспарцет	Сено	16	22	0.34 ± 0.04	0.18–0.57	25.8

2 года) в почву попадает Pb соответственно 31.2 и 26.0, 9.1 г/га, что приводит к повышению валовых запасов этого металла в пахотном слое всего на 0.079, 0.066, 0.023%. Регионы России, и в частности области, входящие в состав ЦЧР, существенно отличаются по уровню использования органических удобрений. Например, в среднем за 2016–2020 гг. уровень внесения органических удобрений в Белгородской области составил 8.83, а в Тамбовской – 0.23 т/га посевной площади, при этом среднее поступление Pb (в пересчете на навоз КРС) соответственно составило 6.9 и 0.2 г/га в год.

Достаточно много, по сравнению с органическими удобрениями, содержится Pb в дефекате, который широко используется для мелиорации кислых почв. Однако средние дозы внесения мелиоранта в ЦЧР составляют 8–12 т/га, а периодичность известкования – как правило раз в 10 лет. Кроме того, известкование черноземов в ЦЧР проводится на сравнительно небольшой площади – 132 тыс. га (1.5% от посевной площади) в среднем за 2016–2020 гг. Поэтому Pb, поступающий в известкованные почвы с дефекатом в количестве 27.0–40.6 г/га, не представляет опасности для загрязнения почв.

По литературным данным, в агроэкосистемах Белгородской области основное поступление этого элемента происходит с органическими удобрениями, а отчуждение – в результате водной эрозии. Среднегодовые потери Pb со смытой почвой оцениваются в 25.2 г/га и существенно пре-

вышают размеры поступления этого элемента, поэтому баланс является отрицательным [14]. По оценкам ряда ученых, реальная опасность загрязнения агроэкосистем Pb существует при бесконтрольном использовании в качестве нетрадиционных органических удобрений ОСВ [5].

Свинец в сельскохозяйственных культурах. Среднее содержание Pb в зерне озимой пшеницы (0.29 мг/кг), ячменя (0.28 мг/кг) и кукурузы (0.27 мг/кг) существенно не различалось (табл. 3). Семена подсолнечника содержали Pb в количестве 0.34 мг/кг, немного превышающем концентрацию элемента в зерне ячменя и кукурузы. Содержание этого элемента в зерне сои (0.16 мг/кг) было значительно ниже, чем у зерновых культур и подсолнечника. Содержание Pb в зерне и семенах было ниже уровней ПДК, установленных для пищевой продукции.

Среди многолетних бобовых трав, культивируемых в ЦЧР, наиболее низким содержанием Pb характеризуется клевер. Среднее содержание элемента в сене клевера было ниже, чем в сене эспарцета и люцерны соответственно в 1.86 и 1.55 раза. Для оценки качества грубых и сочных кормов установлен максимально допустимый уровень (МДУ) содержания Pb, равный 5 мг/кг [19]. Среднее содержание элемента в сене клевера, люцерны и эспарцета было соответственно в 27.0, 17.5 и 14.5 раз ниже МДУ.

В 2016–2020 гг. в Белгородской области средняя урожайность озимой пшеницы составляла 4.89, ячменя – 3.65, кукурузы – 7.04, подсолнечника – 2.89, сои – 2.22, сена многолетних трав – 3.0 т/га, а отчуждение Pb из агроэкосистем с этой продукцией составляло соответственно 1.4, 1.0, 1.9, 1.0, 0.3, 0.8 г/га.

В исследованиях, проведенных на территории лесостепной зоны ЦЧР, содержание Pb в зерне ячменя находилось в пределах 0.22–0.37, озимой пшеницы – 0.26–0.41 мг/кг [20]. По обобщенным данным из разных стран мира, среднее содержание Pb в зерне злаковых культур составляет 0.47 мг/кг [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что в слое 0–20 см пахотного чернозема выщелоченного лесостепной зоны ЦЧР среднее валовое содержание Pb составляет 13.1, концентрация подвижных форм – 1.09 мг/кг, что не превышает фоновых значений и существенно ниже уровней ОДК и ПДК. Достоверных различий по содержанию Pb в слоях почвы 0–20 и 21–40 см выявлено не было. Превышение фоновых концентраций этого элемента установлено в почвах придорожных экосистем. Основным источником поступления Pb в агроэкосистемы Белгородской области являются органические удобрения, однако это не представляет опасности для загрязнения почв и растениеводческой продукции. Среднее содержание Pb в зерне кукурузы, ячменя и озимой пшеницы существенно не различалось и составляло соответственно 0.27, 0.28, 0.29 мг/кг. Из изучаемых культур минимальное количество данного элемента содержалось в зерне сои (0.16 мг/кг), а максимальное – в семенах подсолнечника (0.34 мг/кг). Из изучаемых культур минимальное количество данного элемента содержалось в зерне сои (0.16 мг/кг), а максимальное – в семенах подсолнечника (0.34 мг/кг). Из многолетних бобовых трав минимальное количество Pb содержалось в сене клевера (0.19 мг/кг), а максимальное – эспарцета (0.34 мг/кг). Превышения уровней ПДК Pb для продовольственного зерна и МДУ, установленных для кормовой продукции, в исследованиях не выявлено.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены за счет федеральных средств в рамках государственного задания на проведение агроэкологического мониторинга земель сельскохозяйственного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доклад о свинцовом загрязнении окружающей среды Российской Федерации и его влиянии на здоровье населения (Белая книга). М.: РЭФИА, 1997. 48 с.
2. Лукин С.В. Агроэкологическое состояние и продуктивность почв Белгородской области. Белгород: КОНСТАНТА, 2016. 344 с.
3. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: изд-во АН СССР, 1957. 238 с.
4. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants. 2011. 505 p.
5. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в агроландшафте. СПб.: Изд-во ПИЯФ РАН, 2008. 216 с.
6. Садовникова Л. К., Орлов Д.С., Лозановская И.Н. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 2006. 334 с.
7. Semenov I.N., Koroleva T.V. International Environmental Legislation on the Content of Chemical Elements in Soils: Guidelines and Schemes // Eurasian Soil Science. 2019. V. 52. No 10. P. 1289–1297. <https://doi.org/10.1134/S1064229319100107>
8. Chen Sh., Wang M., Li Sh., Zhao Zh., E W. Overview on current criteria for heavy metals and its hint for the revision of soil environmental quality standards in China // J. Integrative Agriculture. 2018. V. 17. № 4. P. 765–774. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(17\)61892-6](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(17)61892-6)
9. СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”. Утверждены Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2.
10. ТРТС015/2011 Технический регламент Таможенного союза “О безопасности зерна”(с изменениями на 15 сентября 2017 года) Технический регламент Таможенного союза от 09.12.2011 N015/2011. Режим доступа docs.cntd.ru>document/902320395 (дата обращения 03.02.2023).
11. Соловichenko В.Д., Тютюнов С.И., Уваров Г.И. Производство плодородия почв и рост продуктивности сельскохозяйственных культур Центрально-Черноземного региона. Белгород: “Отчий край”, 2012. 256 с.
12. Методические указания по проведению комплексного мониторинга плодородия почв земель сельскохозяйственного назначения / В.Г. Сычев, А.Н. Аристархов, И.В. Володарская и др. – М.: МСХ, 2003. 195 с.
13. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. М.: Типография Московской с.-х. академии им. К.А. Тимирязева, 1992. 61 с.
14. Селюкова С.В. Экологическая оценка содержания свинца, кадмия, ртути и мышьяка в агроэкосистемах юго-западной части Центрально-Черноземного района России. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. биологических наук. М.: РГАУ–МСХА имени К.А. Тимирязева”, 2019. 25 с.

15. Почвы Липецкой области / Ю.И. Сискевич, В.А. Никоноренков, О.В. Долгих и др. Липецк: Изд-во ООО "Позитив Л", 2018. 209 с.
16. Петрова Е.А., Райхерт Е.В. Влияние автотранспорта на накопление цинка и свинца в почвах и их биологическое поглощение пшеницей мягкой (TRITICUM AESTIVUM) в придорожных агроценозах (в условиях Алейского района Алтайского края) // Известия Алтайского государственного университета. 2013. № 3–2 (79). С. 42–46.
17. Levels and Factors of the Accumulation of Metals and Metalloids in Roadside Soils, Road Dust, and Their PM10 Fraction in the Western Okrug of Moscow / D.V. Vlasov, O.V. Kukushkina, N.E. Kosheleva, N.S. Kasimov // Eurasian Soil Science. 2022. V. 55. No 5. P. 556–572.
<https://doi.org/10.1134/S1064229322050118>
18. Чеснокова С.М., Савельев О.В. Эколого-геохимическая оценка загрязнения тяжелыми металлами и мышьяком почв городов Владимирской области с различной спецификой промышленного производства // Экологическая безопасность строительства и городского хозяйства. 2019. № 1. С. 43–48.
19. ВМДУ-87 "Временный максимально допустимый уровень содержания некоторых химических элементов и госсипола в кормах для сельскохозяйственных животных и кормовых добавках". 1987.
20. Четверикова Н.С., Марциневская Л.В. Свинец в агроландшафтах лесостепной зоны ЦЧО // Международный журнал экспериментального образования. 2013. № 10–2. С. 303–306.

MONITORING OF LEAD CONTENT IN AGROECOSYSTEMS OF CENTRAL BLACK EARTH REGION OF RUSSIA

S. V. Lukin^{a,b,#}

^aBelgorod Center for Agrochemical Service, Belgorod, Russian Federation

^bBelgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation

[#]E-mail: serg.lukin2010@yandex.ru

Presented by Academician of the RAS V.I. Kiryushin February 10, 2023

Studies on the environmental assessment of Pb content in agroecosystems were carried out in the forest-steppe zone of the Belgorod region, which is located in the south-west of the Central Black Earth region. The soil cover was represented mainly by leached chernozems. As a result of studies, it was established that in the layer of 0–20 cm of arable soils, the average gross content of Pb is 13.1, the concentration of mobile forms is 1.09 mg/kg, which does not exceed the background values and is significantly lower than the levels of APC and MAC. There were no significant differences in the content of Pb in the soil layers of 0–20 and 21–40 centimeters. The excess of background concentrations of this element is established in the soils of roadside ecosystems. The main source of Pb supply to the agroecosystems of the Belgorod region is organic fertilizers, but this does not pose a danger to soil pollution and crop production. The average Pb content of corn, barley and winter wheat grains did not differ significantly and was 0.267, 0.275, 0.292 mg/kg, respectively. Of the studied cultures, the minimum amount of this element was contained in soybean grains (0.155 mg/kg), and the maximum amount in sunflower seeds (0.335 mg/kg). Of perennial legumes, the minimum amount of Pb was contained in clover hay (0.185 mg/kg), and the maximum amount was esparceta (0.344 mg/kg). Exceeding the levels of the maximum permissible concentration and the maximum permissible level of Pb in crop production was not detected.

Keywords: agroecological monitoring, clark, lead, crops, heavy metals, chernozem, fertilizers