

БУФЕРНОСТЬ ПОЧВ ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕДИ И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВКЛАДОВ СОСТАВЛЯЮЩИХ ЕЕ КОМПОНЕНТОВ

© 2024 г. Д. Л. Пинский^а, *, П. А. Шарый^а

^аИнститут физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН,
ул. Институтская 2, Пушкино, Московская область, 1422901 Россия

*e-mail: pinsky43@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2024 г.

После доработки 14.05.2024 г.

Принята к публикации 17.05.2024 г.

Буферная способность почв по отношению к тяжелым металлам (ТМ) является ключевым фактором их иммобилизации в почвах. Она включает сумму основных компонентов и свойств почв, выраженных в баллах: $C_{\text{орг}}$, физическую глину (ФГ), подвижные (Fe + Al), CO_2 карбонатов, а также $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$. Используя выборку из 40 экспериментальных точек, методами множественного регрессионного анализа получены уравнения, позволяющие выразить буферную способность почв по отношению к ТМ через состав и свойства почв со значимостью $P < 10^{-6}$. С учетом валового содержания Си и морфометрических характеристик ярового ячменя оценены значения предельно допустимых концентраций Си (ПДК_{Си}) для этой культуры при различных значениях буферности почв. Установлено, что вклады состава и свойств почв в общую буферную способность по отношению к Си после статистической обработки результатов эксперимента, включая биологический фактор, уменьшаются в ряду: $\text{ФГ} > (\text{Fe} + \text{Al})_{\text{подв}} > C_{\text{орг}} > \text{CO}_{2\text{карб}} > \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ и отличаются от соответствующего распределения, полученного на основе эмпирических данных Ильина и Сысо [8] без статистической обработки. Разработанная методика оценки буферной способности почв по отношению к ТМ и расчета ПДК_{Си} не требует дискретизации объектов по составу и свойствам на диапазоны, гарантирует положительные значения буферной способности в целом и позволяет в дальнейшем осознанно изменять набор показателей, формирующих буферность почв по отношению к ТМ. Методика позволяет улучшать качество расчетов ПДК без дополнительных усложнений системы и выполнения сложных экспериментальных исследований.

Ключевые слова: статистический анализ, загрязнение медью, морфометрические параметры, предельно допустимая концентрация

DOI: 10.31857/S0032180X24100041, **EDN:** JYAWLC

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение почв соединениями ТМ представляет одну из наиболее важных современных экологических проблем. Это связано с высокой технофильностью ТМ, их биотоксичностью, малой подвижностью многих из них и способностью накапливаться в почвах в высоких концентрациях. В результате нарушаются естественные биогеохимические циклы ТМ. Они включаются в трофические цепи, начальным звеном которых являются растения, конечным — человек [3, 21, 30, 40, 41, 49].

Значительная часть почв на территории Российской Федерации и других стран имеют высокий

уровень техногенного загрязнения ТМ, причем в некоторых регионах этот показатель в десятки раз превышает фоновые концентрации. Особенно это характерно для крупных городов и агропромышленных агломераций [9, 11, 18, 33, 38, 40, 45, 48]. Загрязнение сельскохозяйственных почв ТМ является одной из самых обсуждаемых проблем в дебатах о безопасности пищевых продуктов в Европе и во всем мире [26, 34, 40, 43]. Особое беспокойство вызывает загрязнение почв Си. Этот элемент относится к группе приоритетных загрязнителей [36]. Он широко используется в промышленности и в сельском хозяйстве в качестве фунгицида. Медь является основным компонентом многих химических

микроудобрений, ядохимикатов, присутствует в высоких концентрациях в осадках сточных вод и свином навозе [32, 35]. Так, в результате систематического применения Cu в качестве фунгицида концентрации металла в сельскохозяйственных почвах, где применяли этот фунгицид, достигают 3216 мг/кг [32, 40]. В связи с этим возникает необходимость постоянного мониторинга уровня загрязнения почв ТМ и, в частности, Cu [33].

Нормирование ТМ в почвах является необходимой частью мониторинга ее состояния и пригодности для жизни растений, животных и человека [31]. Важнейшим методологическим принципом нормирования является положение о допустимости загрязнения почв до уровней безопасных для человека и окружающей среды в целом. В Российской Федерации для этой цели официально установлены предельно допустимые и ориентировочно допустимые концентрации (ПДК и ОДК) ТМ в почвах [4, 17]. Однако данные носят весьма приближенный характер поскольку являются полуэмпирическими величинами, что снижает их значимость в природоохранных мероприятиях. Количественные значения соответствующих нормативов в разных странах во многих случаях различаются в несколько раз, что свидетельствует об отсутствии единой теоретической и экспериментальной базы нормирования ТМ в почвах [1, 2, 16–19, 37, 42].

В настоящее время среди ученых и специалистов достигнуто понимание того, что сорбция ТМ почвами и их компонентами является ключевым фактором, регулирующим их поведение и функции в системе почва–раствор–растение [25, 27, 45, 49]. Механизмы сорбции ТМ почвами чрезвычайно разнообразны. Они включают образование внешне и внутрисферных поверхностных комплексов, со-осаждение с солями других элементов, образования осадков на поверхности твердых фаз или собственных соединений в объеме раствора, а также изоморфное замещение Al^{3+} в структурах слоистых алюмосиликатов [12, 13, 22, 24]. При этом имеет место избирательная сорбция ТМ компонентами твердых фаз почвы: бентонит лучше сорбирует кадмий, чем другие ТМ; монтмориллонит – хром и ртуть; каолин – цинк, никель и свинец; гетит – мышьяк, Fe–Mn оксиды – цинк, а смектитовая группа в целом является оптимальной для адсорбции сразу нескольких ионов ТМ [25, 46]. Анализ тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (XANES) показал, что в результате взаимодействия ионов Cu^{2+} со свободными и адсорбированными каолинитом и гетитом гуминовыми кислотами почв возможно образование прочных внутрисферных комплексов хелатного типа [12, 22, 24]. На взаимодействие ТМ с почвами оказывает сильное влияние pH среды. Это связано с тем, что протоны, всегда присутствующие в водной

среде, чрезвычайно активны и конкурируют с ТМ за сорбционные места [13, 39, 47].

Чтобы учесть совокупное влияние состава и свойств почв на поведение и функции ТМ в почвах было введено понятие буферной способности (буферности) почв по отношению к ТМ и предложен вариант расчета этого показателя [5–8]. Под буферностью почв по отношению к ТМ понимается способность почв противостоять негативному действию загрязняющих ее экзогенных соединений ТМ. В качестве компонентов, определяющих буферность почв, предложены: содержание гумуса, физической глины (частиц ≤ 0.01 мм), подвижных железа и алюминия ($(Fe + Al)_{подв}$), карбонатов ($CO_{2карб}$) и величина pH_{H_2O} [5–8], пересчитанные в баллы по специальным эмпирически разработанным таблицам. Буферность почв по отношению к ТМ может быть изменена в результате антропогенного воздействия. Так, известкование не только увеличивает долю карбонатов в почве, но и повышает pH почв [23], что обычно приводит к увеличению буферной способности почв по отношению к ТМ [10].

Таким образом, буферная способность почв по отношению к ТМ является интегральной оценкой прочности их удерживания почвой. Эта величина была использована для оценки предельно допустимых концентраций ТМ в почвах [5–8]. Вариант нового подхода, учитывающего буферность почв по отношению к ТМ, уровень загрязнения почв ацетатом Cu и его влияние на морфометрические характеристики ячменя ярового для решения проблемы нормирования ТМ в почвах, изложен в работе [14]. Следует отметить, что буферная способность почв по отношению к ТМ является наиболее важным и одновременно наиболее сложным для изучения комплексным фактором, определяющим поведение и функции ТМ в системе почва–растение–человек. Вместе с тем вклад каждого из компонентов буферности почв в их общую буферную способность и, следовательно, в величину ПДК до настоящего времени не оценен.

Цель работы – статистическая оценка вклада показателей состава и свойств почв в общую буферную способность почв по отношению к ТМ и в рассчитываемые значения ПДК_{Cu} на примере системы почва (почвенно-песчаные субстраты)–ацетат Cu–растения ячменя ярового.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В многофакторном вегетационном эксперименте с использованием верхних гумусовых горизонтов (0–20 см) серой почвы (Haplic Luvisol (Siltic)) с опытной полевой станции Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН (Московская область) и чернозема обыкновенного карбонатного (Haplic Chernozem (Loamic)) из особо охраняемой природной территории

Персиановская степь (Ростовская область), почвенно-песчаных субстратов на их основе и ацетата меди ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) изучали взаимосвязь изменения морфометрических характеристик ячменя ярового сорта “Ратник” (*Hordeum sativum distichum*) с составом и свойствами почв и почвенно-песчаных субстратов (в дальнейшем почв), загрязненных разными дозами ацетата меди. Вегетационные эксперименты проводили в трехкратной повторности. Влияние Cu на развитие растений ячменя оценивали по изменению морфометрических характеристик — длины корней, надземной части, а также сухой биомассы растений. Более подробно вегетационный эксперимент описан в работе [14].

Песок использовали в качестве относительно нейтральной добавки, которая обладает инертными физико-химическими свойствами и не оказывает существенного влияния на развитие растений, но разбавляет почву и уменьшает количественные характеристики аддитивных показателей состава и свойств почвы, сохраняя при этом их качественные характеристики. Основные физические, химические свойства исследуемых почв и почвенно-песчаных субстратов, а также их буферная способность представлены в табл. 1.

Расчет буферной способности почв по отношению к ТМ по Ильину [5] проводили путем суммирования содержаний $\text{C}_{\text{орг}}$, ФГ, $(\text{Fe} + \text{Al})_{\text{подв}}$, $\text{CO}_{2\text{карб}}$ и $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ измеренных общепринятыми методами: pH — потенциометрическим методом при соотношении почва : вода, равным 1 : 2.5; содержание органического вещества — титриметрическим методом (бихроматное окисление по Тюрину); содержание карбонатов — комплексонометрическим методом по

С.А. Кудрину; гранулометрический состав почвы — методом пипетки с пирофосфатной подготовкой пробы, содержание подвижных Fe и Al — по Тамму [20]. Полученные экспериментальные данные пересчитывали в баллы с использованием специально разработанных эмпирических таблиц [5, 8] (табл. S1). В этих расчетах содержание гумуса заменяли на содержание органического углерода, поскольку пересчет этой величины в гумус может привести к неконтролируемым ошибкам [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет буферной способности почв и ПДК_{Cu} по Ильину. При расчете ПДК_{Cu} в исследуемых почвах и субстратах необходимо связать три показателя: один из индикаторных показателей растений (в данном случае морфометрические характеристики), валовое содержание Cu в почвах и буферную способность почв по отношению к ТМ. Заметим, что при таком подходе принадлежность почв к тому или иному генетическому типу несущественна, поскольку наиболее важные для расчетов характеристики почв представлены одинаково — количеством баллов, объединенных в одну общую характеристику — буферную способность почв по отношению к ТМ.

Для выявления взаимосвязи этих трех факторов использовали множественный регрессионный анализ исследуемой системы, основные характеристики которой представлены в табл. 1, 2. В результате получены уравнения множественной регрессии, включающие морфометрические характеристики растений (*МХ*), валовую концентрацию Cu в

Таблица 1. Основные физические и химические свойства почв

Доза песка, %	$\text{C}_{\text{орг}}$, %	Физическая глина (≤ 0.01 мм), %	$(\text{Fe} + \text{Al})_{\text{подв}}$, %	$\text{CO}_{2\text{карб}}$, %	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	Буферность почв, баллы (по Ильину)
0 (СП)	1.21	35.07	3.12	0.42	5.66	22.5
0 (ЧО)	3.70	48.10	5.09	0.25	7.30	39.5
25 (СП)	0.78	26.30	2.34	0.32	5.71	21.5
25 (ЧО)	2.78	36.18	3.82	0.19	7.35	28.0
50 (СП)	0.60	17.68	1.56	0.21	5.74	15.0
50 (ЧО)	1.85	24.05	2.55	0.13	7.39	22.5
75 (СП)	0.26	8.11	0.78	0.11	5.72	13.5
75 (ЧО)	0.93	12.03	1.27	0.06	7.36	17.5
$\text{SD}(x_i)$	1.06	12.70	1.35	0.111	1.02	—

Примечание. СП — серая почва (Haplic Luvisol (Siltic)), ЧО — чернозем обыкновенный (Haplic Chernozem (Loamic)); $\text{SD}(x_i)$ — стандартные отклонения для каждого из свойств почв.

почвах (C_{Cu}) и буферную способность почв по отношению к ТМ (Q_{Buf}). При выполнении регрессионного анализа характеристики почв, а также морфометрические показатели растений объединяли в одну общую базу данных. В результате анализа этих данных получено уравнение множественной регрессии с тремя независимыми переменными:

$$MX = -aC_{Cu} + bQ_{Buf} - c\ln(C_{Cu}) + d, \quad (1)$$

где MX – морфометрическая характеристика растений (L_R – длина корней, см; L_{abg} – длина надземной части, см; W – сухая биомасса растений, г/сосуд); C_{Cu} – валовая концентрация Си в почвах и субстратах, мг/кг; Q_{Buf} – буферность, балл; a, b, c, d – положительные коэффициенты уравнения (1), представленные в табл. 3.

Из трех морфометрических показателей для анализа выбрали длину надземной части растений ячменя как наиболее чувствительную к условиям развития характеристику, функционально тесно связанную с длиной корней [14]. В дальнейшем будем использовать именно этот морфометрический показатель. Для оценки ПДК_{Cu} в почвах рассмотрим взаимосвязь длины надземной части растений с буферностью почв и валовой концентрацией меди в них. Из экспериментальных данных известно, что максимальные значения длины надземной части (L_{abg}) характерны для незагрязненных образцов чернозема и соответствуют в среднем 52.1 см. Расчет ПДК_{Cu} для серой почвы и чернозема проводили, исходя из предположения о 15% снижении морфометрических показателей при концентрации Си в почве соответствующей значению ПДК, т.е.

Таблица 2. Длина надземной части проростков ячменя ярового в серой лесной и черноземной почвах, и в почвенно-песчаных субстратах на их основе при разных дозах песка и концентрациях Си, см

Концентрация Си, мг/кг почвы с учетом фона	Содержание песка, %			
	0.0	25.0	50.0	75.0
Серая почва (Haplic Luvisol (Siltic))				
17.0 ± 1.6	48.4 ± 1.8	51.4 ± 2.0	41.8 ± 1.7	35.4 ± 1.9
267.0 ± 24.9	41.8 ± 2.4	36.2 ± 2.7	30.3 ± 2.3	18.3 ± 2.6
517.0 ± 48.7	41.5 ± 2.8	28.1 ± 2.9	26.0 ± 2.3	13.6 ± 2.1
1017.0 ± 93.9	33.2 ± 2.7	25.6 ± 5.8	14.7 ± 3.1	5.4 ± 2.7
2017.0 ± 187.2	10.5 ± 2.4	10.7 ± 4.1	5.6 ± 2.6	–
Чернозем обыкновенный (Haplic Chernozem(Loamic))				
47.2 ± 11.0	49.2 ± 1.6	52.1 ± 1.9	43.9 ± 1.8	37.4 ± 2.0
297.2 ± 32.7	44.5 ± 2.0	42.1 ± 2.3	37.4 ± 2.0	32.2 ± 2.6
547.2 ± 60.2	43.8 ± 3.6	40.6 ± 2.8	31.9 ± 2.5	25.6 ± 2.9
1047.2 ± 115.2	36.8 ± 2.5	29.7 ± 2.0	19.3 ± 3.3	18.6 ± 4.1
2047.2 ± 225.2	25.2 ± 2.7	16.6 ± 2.0	11.5 ± 2.6	8.2 ± 2.7

Таблица 3. Статистики связи морфометрических характеристик ячменя ярового MX с концентрацией меди и буферностью почвы

MX	a^*	b	c	d	R^2	P
W , вес сухой биомассы, г/сосуд	0.0001479	0.03349	0.310	2.357	0.939	$<10^{-6}$
L_R , длина корней, см	0.002132	0.7601	6.985	44.02	0.917	$<10^{-6}$
L_{abg} , длина надземной части, см	0.01025	0.9036	3.235	36.10	0.898	$<10^{-6}$

* Коэффициенты из уравнения (1).

при $L_{abg0} = 44.29$ см. Фиксируя это значение L_{abg0} , находим из уравнения (1):

$$Q_{Buf} = [aC_{Cu} + c \ln(C_{Cu}) - (d - L_{abg0})]/b. \quad (2)$$

Подставив в уравнения (2) значения постоянных a, b, c, d для L_{abg} из табл. 3, рассчитаем величину Q_{Buf} для нескольких значений концентрации Cu в почвах в диапазоне 17–2047 мг/кг, с учетом валового содержания Cu в исходных почвах. Полученные зависимости $Q_{Buf} = f(C_{Cu})$ для длины надземной части растений, представлены на рис. 1.

В качестве примера рассчитаем $ПДК_{Cu}$ для серой почвы и чернозема обыкновенного при соответствующих им значениях буферности: $Q_{Buf} = 22.5$ и 39.5 балла. Для серой почвы при буферности 22.5 балла величина $ПДК_{Cu} = 39 \pm 11$ мг/кг, а для чернозема при буферности 39.5 балла $ПДК_{Cu} = 658 \pm 219$ мг/кг. Рассчитанное значение $ПДК_{Cu}$ для серой почвы соответствует величинам $ОДК_{Cu}$ для кислых суглинистых и глинистых почв с $pH_{KCl} < 5.5$. Соответствующая величина $ПДК_{Cu}$, рассчитанная для чернозема, в 5 раз превышает значение $ОДК$ для суглинистых и глинистых почв близких к нейтральным или нейтральным с $pH_{KCl} > 5.5$ [4]. Таким образом, буферные свойства почв играют исключительно важную роль в определении $ПДК$.

Раньше отмечали, что в разных странах используются разные эмпирические подходы для оценки критических (предельно допустимых)

концентраций ТМ в почвах [16]. В частности, попытка оценить качество загрязненных Cu почв селитебных зон Канады, США, ЮАР, Австралии, Новой Зеландии и стран Европейского Союза в категориях риска для населения показала очень большой разброс. Тем не менее по результатам скрининга в категорию незначительный риск (negligible risk) попали почвы, не связанные с землепользованием, с содержанием Cu 14–70 мг/кг. В категорию, предупреждающую о риске (warning risk – **WR**) – почвы жилого и, частично, промышленного комплексов с содержанием Cu 100–500 мг/кг. В категорию потенциально неприемлемого риска (potentially unacceptable risk – **PUR**) – в основном почвы промышленного комплекса с содержанием Cu 100–1000 мг/кг [28]. Большой разброс концентраций Cu , входящих в каждую категорию риска, свидетельствует о неоднородности почв по составу и свойствам, т.е. по их буферной способности по отношению к ТМ и условий, в которых они развиваются. Содержание Cu в почвах в количестве 1000 мг/кг, по существу, можно считать близким аналогом величины $ПДК_{Cu}$ для почв, обладающих наиболее высокой буферной способностью по отношению к Cu (≥ 47.5 балла), а нижнюю границу риска (100 мг/кг) – близкой к величине $ПДК_{Cu}$ для почв, обладающей относительно низкой буферной способностью по отношению к Cu (≤ 38.9 балла). Таким образом, расчетные значения $ПДК_{Cu}$ для серой почвы с низкой буферной способностью по отношению к ТМ (22.5 балла) и значением $ПДК_{Cu}$ 35–45 мг/кг представляют значительный риск для

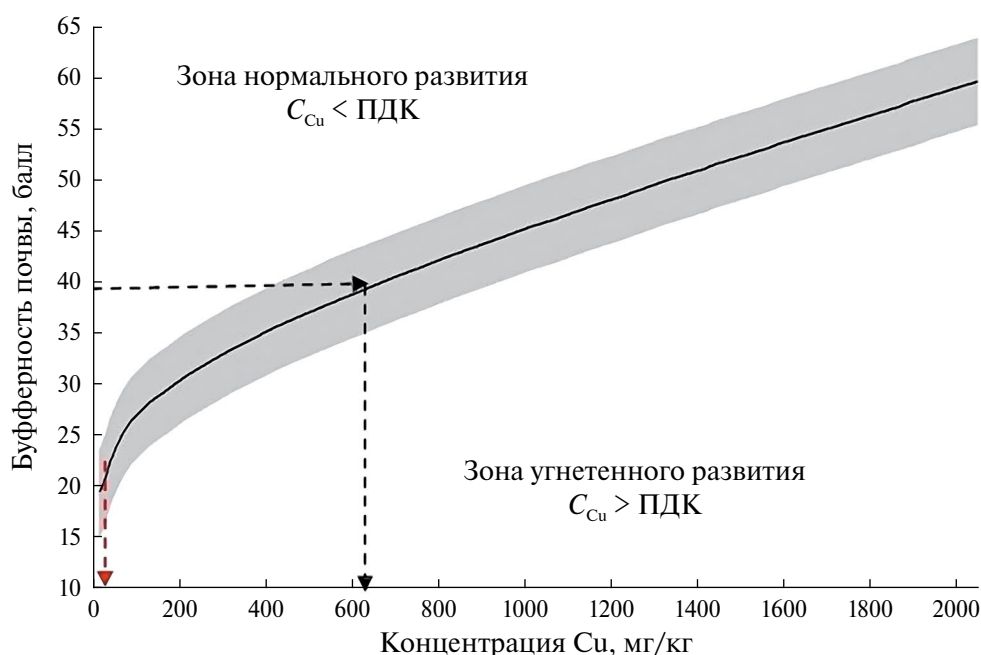


Рис. 1. Рассчитанная по формуле (2) кривая $ПДК$, отвечающая критическому значению $МХ_0$ (длине надземной части при $L_{abg0} = 44.29$ см). Серая полоса показывает зону ошибок.

здоровья человека даже при относительно невысоком загрязнении медью — 70 мг/кг. Чернозем обыкновенный, обладающий буферной способностью 39.5 балла и имеющий ПДК_{Cu} 500–700 мг/кг, попадает в категорию почв WR или даже PUR, которые допускают загрязнение до 500 мг/кг и более [28]. Здесь не учитывается важная роль биоиндикатора, по которому рассчитываются значения ПДК_{ТМ} для почв.

Оценка вкладов состава и свойств почв в буферную способность по отношению к ТМ по Ильину. Наиболее сложным моментом в предлагаемом методе расчета ПДК_{ТМ} в почвах является оценка буферной способности почв по отношению к ТМ. В работах [5–8] вклад каждого компонента в общую буферность почв по отношению к ТМ статистически не оценен, а определен эмпирически, что снижает надежность и качество расчета ПДК.

Буферную способность почв в баллах, определяемую по методу Ильина [5], Ильина и Сысо [8], обозначим как $B_{uf(ol)d}$. Она линейно выражается через процентное содержание каждого показателя в почве, кроме $pH_{H_2O} : C_{орг}$ (x_1), $ФГ$ (x_2), $(Fe + Al)_{подв}$ (x_3), $CO_{2карб}$ (x_4) и значений pH_{H_2O} (x_5). Для примера на рис. 2 показана связь содержания $(Fe + Al)_{подв}$ в процентах и баллах. Аналогичные зависимости можно получить для других свойств почв.

Математически эти зависимости для каждого компонента буферности описываются уравнениями (3):

$$\begin{aligned} x_{1балл} &= 0.838x_1 + 0.628; R^2 = 0.992; \\ x_{2балл} &= 0.321x_2 - 0.399; R^2 = 0.981; \\ x_{3балл} &= 1.646x_3 - 0.280; R^2 = 0.988; \\ x_{4балл} &= 3.299x_4 + 0.468; R^2 = 0.994; \\ x_{5балл} &= 5.0x_5 - 23.75; R^2 = 1.0. \end{aligned} \quad (3)$$

В общем виде:

$$B_{uf(ol)d} = \sum(a_ix_i + B_i), \text{ где } \sum B_i = B = -23.33 \text{ балла.} \quad (4)$$

Из уравнений (3), согласно методике Ильина, следует:

$$B_{uf(ol)d} = 0.838x_1 + 0.321x_2 + 1.646x_3 + 3.299x_4 + 5.000x_5 - 23.33. \quad (5)$$

Если оценивать вклады компонентов в общую буферную способность почв по отношению к ТМ по величине их коэффициентов в уравнении (5), они убывают в последовательности:

$$pH_{H_2O} > CO_{2карб} > (Fe + Al)_{подв} > C_{орг} > ФГ. \quad (6)$$

В этом ряду наиболее важную роль играют pH_{H_2O} и содержание карбонатов, а наименее важную — $C_{орг}$ и $ФГ$. При этом роль карбонатов представляется завышенной, а $C_{орг}$ и $ФГ$ заниженной [15]. Однако этот результат нельзя считать вполне достоверным из-за качественной разницы

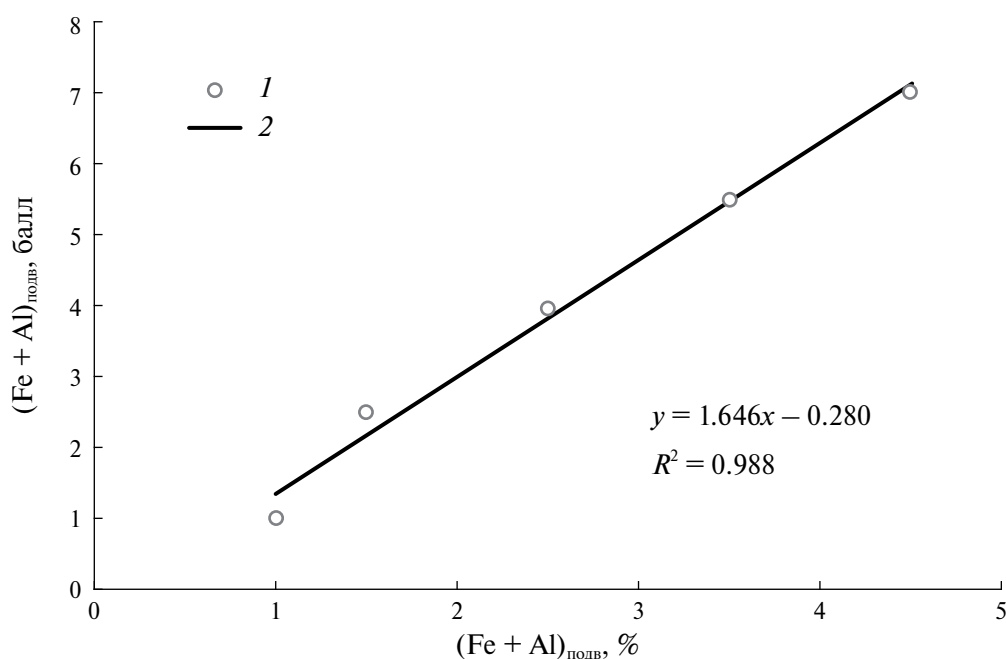


Рис. 2. Связь содержания $(Fe + Al)_{подв}$ в баллах с результатами анализа, выраженными в процентах: 1 — экспериментальные точки, 2 — расчетная прямая (по данным [8]).

переменных и разброса данных. Слагаемые уравнения (5) необходимо сначала нормировать.

Статистическая оценка вкладов состава и свойств почв в буферную способность по отношению к ТМ по данным Ильина и Сысо. Некорректность последовательности (6) связана с тем, что значения a_i в уравнении (4) зависят от размерности x_i , их нельзя сравнивать между собой. Для решения этой проблемы необходимо нормировать входящие в буферную способность свойства почв, заменив x_i на $y_i = x_i/SD(x_i)$, где $SD(x_i)$ – стандартное отклонение x_i (по данным [8]). Тогда $Bu_{old} = Sc_i y_i + B'$, где статистический вес $c_i = a_i SD(x_i)$ выражен в баллах, а y_i – безразмерная величина. Это позволяет сравнивать величины c_i разных показателей состава и свойств почв, входящих в общее понятие буферности. Находим, что $c_1 = 3.00$ балла, $c_2 = 7.10$ балла, $c_3 = 2.36$ баллов, $c_4 = 5.34$ балла и $c_5 = 4.68$ балла. Тогда вклады нормированных показателей убывают ряду: $c_2 > c_4 > c_5 > c_1 > c_3$. После замены c_i ранее принятыми обозначениями индекса i вклады показателей состава и свойств почв в общую буферную способность образуют ряд:

$$\PhiГ > CO_{2\text{ карб}} > pH_{H_2O} > C_{орг} > (Fe + Al)_{подв}. \tag{7}$$

В этой последовательности наибольшее значение в иммобилизации Си приобретает содержание $\PhiГ$, а наименьшее – содержание $(Fe + Al)_{подв}$. Однако эта последовательность также содержит элементы субъективности, поскольку не учитывает влияние биологического фактора на вклады входящих в буферность свойств почв.

Статистическая оценка вкладов компонентов в буферность почв с учетом биологического фактора. Критерий инактивации Си в почвах за счет их буферной способности по отношению к ТМ, является по сути биометрическим, так как в конечном счете определяется влиянием загрязненных почв на растения. Поэтому для полной морфометрической характеристики растений MX имеют смысл уравнения множественной регрессии, в которых нормируются не только свойства почв (x_i), но и морфометрические параметры растения. Это можно сделать

путем их умножения на нормирующий множитель $SD(MX)/SD(x_i)$ аналогично тому, как это сделано для оценки чувствительности продуктивности лесов к дефициту воды в работах [29, 44]. Здесь $SD(MX)$ и $SD(x_i)$ стандартные отклонения морфометрического показателя MX и i -го показателя буферности почв – x_i .

Учитывая нормирующие множители, для каждого показателя, определяющего буферную способность почв по отношению к ТМ и принимая во внимание уравнение (1), запишем следующие выражения для MX :

$$\begin{aligned} MX &= -\alpha_1 Cu + \beta_1 x_1 SD(MX)/SD(x_1) - \gamma_1 \ln(Cu) + \delta_1, \\ MX &= -\alpha_2 Cu + \beta_2 x_2 SD(MX)/SD(x_2) - \gamma_2 \ln(Cu) + \delta_2, \\ MX &= -\alpha_3 Cu + \beta_3 x_3 SD(MX)/SD(x_3) - \gamma_3 \ln(Cu) + \delta_3, \\ MX &= -\alpha_4 Cu + \beta_4 x_4 SD(MX)/SD(x_4) - \gamma_4 \ln(Cu) + \delta_4, \\ MX &= -\alpha_5 Cu + \beta_5 x_5 SD(MX)/SD(x_5) - \gamma_5 \ln(Cu) + \delta_5, \end{aligned} \tag{8}$$

где α_i , β_i , γ_i и δ_i – коэффициенты в уравнениях регрессии. Значения $a'_i = \beta_i SD(MX)/SD(x_i) = C\beta_i/SD(x_i)$, где $C = SD(MX)$ характеризует диапазон среднеквадратичных отклонений морфометрических показателей.

Так как коэффициенты β_i при этом становятся безразмерными, их можно сравнивать между собой. При этом множители в соотношениях типа (4) принимают вид $a'_i = C\beta_i/SD(x_i)$, где $C > 0$. Выбор константы C не влияет на соотношения между β_i , т.е. на относительную долю каждого из свойств почв в общей буферности, но задает масштаб системы баллов. В целом шкала баллов выбрана аналогичной шкале Ильина. Обозначим буферную способность почв после нормирования как Bu_{new} и рассчитаем статистики по уравнениям (8), используя в качестве MX длину надземной части ячменя. Используя данные табл. 4, находим последовательность β_i : $\beta_2 > \beta_3 > \beta_1 > \beta_4 > \beta_5$ и после подстановки значений x_i из табл. 4, получаем ряд:

$$\PhiГ > (Fe + Al)_{подв} > C_{орг} > CO_{2\text{ карб}} > pH_{H_2O}. \tag{9}$$

Таблица 4. Статистики уравнений (8) после статистической обработки

x_i	Свойства почвы	α_i	β_i	γ_i	δ_i	R^2	P
1	$C_{орг}$	0.01022	0.5171	3.257	43.91	0.918	$<10^{-6}$
2	Глина (≤ 0.01 мм)	0.01057	0.5332	3.025	39.92	0.935	$<10^{-6}$
3	$(Fe + Al)_{подв}$	0.01036	0.5292	3.164	41.72	0.931	$<10^{-6}$
4	$CO_{2\text{ карб}}$	0.01156	0.2959	2.382	44.32	0.739	$<10^{-6}$
5	$pH_{водн}$	0.01056	0.1816	3.031	37.98	0.684	$<10^{-6}$

Если принять $C = 1$, то в расчетах $\text{Buf}_{\text{new}} = C \sum a'_i(1)x_i + D$, где D – постоянная, расчет которой дан ниже, $a'_i(1)$ – новые значения коэффициентов a'_i при $C = 1$, которые находим как $\beta_i/\text{SD}(x_i)$ ($\text{SD}(x_i)$ – табл. 1, β_i – табл. 4). Тогда из полученных данных следует:

$$\begin{aligned} a'_1(1) &= 0.486, a'_2(1) = 0.0419, a'_3(1) = 0.393, \\ a'_4(1) &= 2.666, a'_5(1) = 0.178. \end{aligned} \quad (10)$$

Чтобы привести в соответствие расчеты буферности по старой и новой балльным системам и рассчитать буферную способность почв к ТМ с использованием нормированных величин составляющих ее компонентов и морфометрических показателей необходимо найти значения C и D . Это можно сделать, исходя из условия, что максимумы и минимумы буферности по данным Ильина будут равны экстремумам новой балльной системы:

$$\text{Buf}_{(\text{new})\text{max}} = \text{Buf}_{(\text{old})\text{max}}, \text{Buf}_{(\text{new})\text{min}} = \text{Buf}_{(\text{old})\text{min}}.$$

$$\begin{aligned} \text{Buf}_{(\text{old})\text{max}} &= C[(a'_i(1)x_i)_{\text{max}}] + D, \text{Buf}_{(\text{old})\text{min}} = \\ &= C[(a'_i(1)x_i)_{\text{min}}] + D. \end{aligned}$$

Из этих условий после подстановки численных данных следует:

$$C = [\text{Buf}_{(\text{old})\text{max}} - \text{Buf}_{(\text{old})\text{min}}] / \{[\sum a'_i(1)x_i]_{\text{max}} - [\sum a'_i(1)x_i]_{\text{min}}\} = 4.575 \text{ и}$$

$$D = \text{Buf}_{(\text{old})\text{max}} - C[\sum a'_i(1)x_i]_{\text{max}} = 3.218$$

(для наших данных $\text{Buf}_{(\text{old})\text{min}} = 13.5$ и $\text{Buf}_{(\text{old})\text{max}} = 39.5$ баллов).

Теперь рассчитываем a'_i при найденной величине $C = 4.575$ как $C a'_i(1)$ рассчитанных выше значениях a'_i по всем i из уравнения (8). После подстановки a'_i в выражение $\text{Buf}_{(\text{new})} = \sum a'_i x_i + D$, получаем простое уравнение для расчета буферной способности почв с учетом статистически обоснованных вкладов каждого компонента системы в общую буферную способность:

$$\text{Buf}_{(\text{new})} = 2.226x_1 + 0.192x_2 + 1.796x_3 + 12.20x_4 + 0.813x_5 + 3.218. \quad (11)$$

Таким образом, буферная способность почв с учетом всех факторов легко рассчитывается по уравнению (11). Следует лишь подставить в него экспериментальные значения входящих в нее показателей состава и свойств почв.

Оценка ПДК_{Cu} до и после нормирования параметров системы. На рис. 3 представлены значения ПДК_{Cu} до и после нормирования параметров системы. Из рисунка видно, что обе зависимости имеют одинаковую форму. Однако зависимость

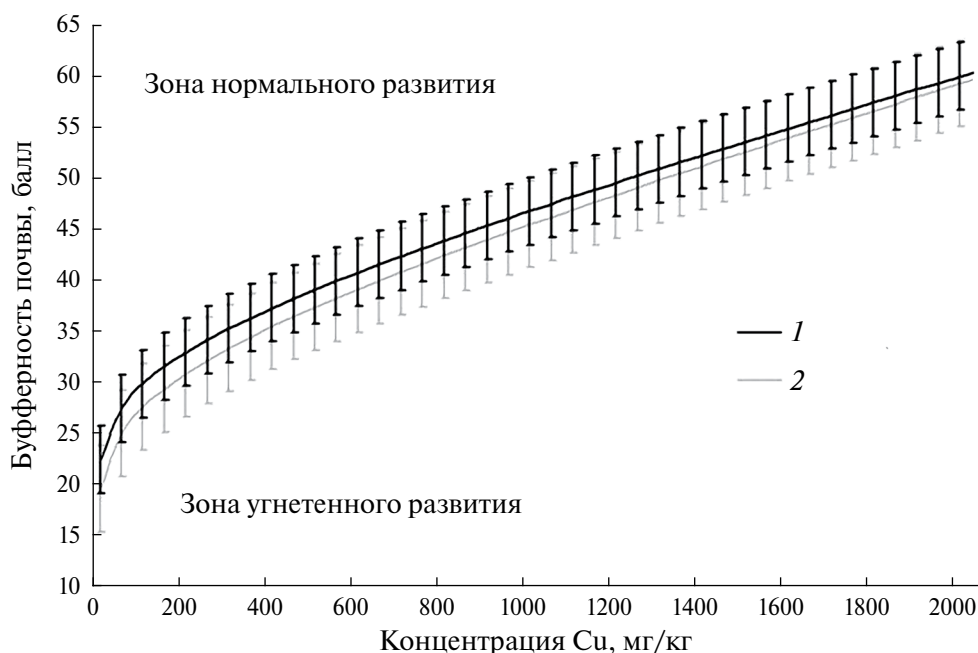


Рис. 3. Кривые ПДК, рассчитанные по уравнению (11) для $\text{Buf}_{(\text{new})}$ (1) и по уравнению (5) для $\text{Buf}_{(\text{old})}$ (2) при уменьшении длины надземной части ячменя на 15%. Вертикальные отрезки показывают ошибки в $\text{Buf}_{(\text{new})}$ (± 3.32 балла) и в $\text{Buf}_{(\text{old})}$ (± 4.24 балла).

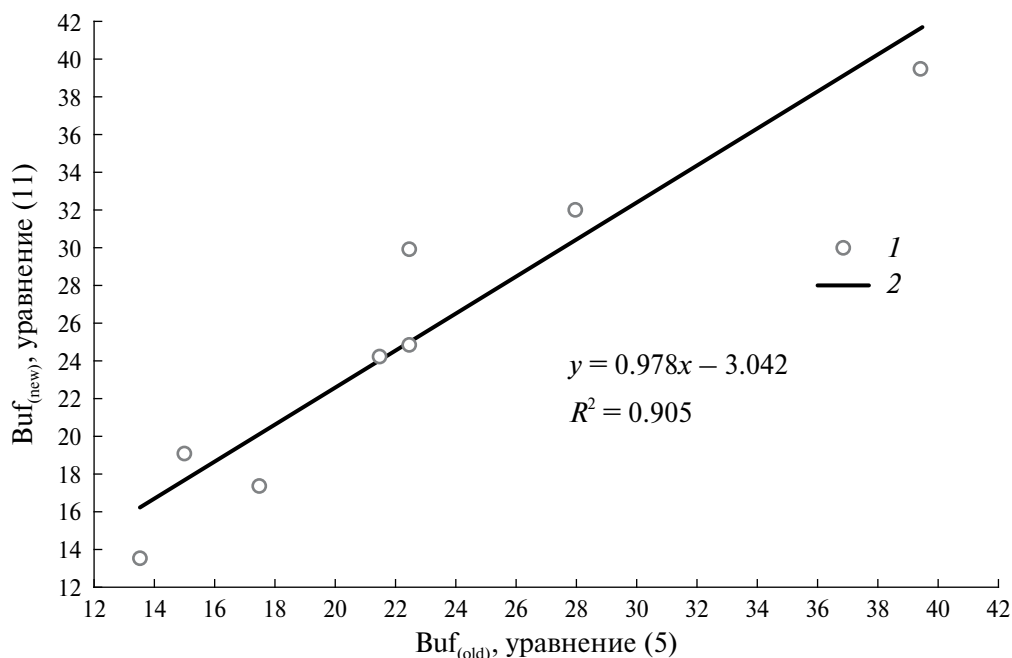


Рис. 4. Сравнение $\text{Buf}_{(\text{new})}$, рассчитанной после полной статистической обработки результатов эксперимента (уравнение (11)) с $\text{Buf}_{(\text{old})}$, рассчитанной по методике Ильина (уравнение (5)).

$\text{Buf}_{(\text{new})} = f(C_{\text{Cu}})$ расположена несколько выше зависимости $\text{Buf}_{(\text{old})} = f(C_{\text{Cu}})$. Соответственно для серой почвы при буферности 22.5 балла после статистической обработки ($\text{Buf}_{(\text{new})}$) $\text{ПДК}_{\text{Cu}} = 14 \pm 50$ мг/кг, а без статистической обработки ($\text{Buf}_{(\text{old})}$) $\text{ПДК}_{\text{Cu}} = 41 \pm 50$ мг/кг. При буферности 39.5 баллов и $\text{Buf}_{(\text{new})}$ $\text{ПДК}_{\text{Cu}} = 555 \pm 246$ мг/кг, а при $\text{Buf}_{(\text{old})}$ $\text{ПДК}_{\text{Cu}} = 664 \pm 296$ мг/кг. Таким образом, незначительные различия в положении кривых на графике $\text{Buf} = fC_{\text{Cu}}$, образовавшиеся за счет нормирования параметров системы, дают заметную разницу в величинах ПДК_{Cu} . Авторы полагают, что предложенная здесь методика (11) более корректна, так как она учитывает относительный вклад свойств почв и дает положительные при любых x_i значения буферности.

Следует отметить, что несмотря на то, что ошибка с $\text{Buf}_{(\text{new})}$ заметно меньше (3.32 балла), чем с $\text{Buf}_{(\text{old})}$ (4.24 балла), они статистически не различаются так как одна кривая лежит в зоне ошибок другой. В то же время последовательность относительных вкладов свойств почв в общую буферную способность различна. Для $\text{Buf}_{(\text{old})}$ по данным Ильина и Сысо [8] без статистического обоснования она уменьшается в последовательности: $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} > \text{CO}_{2\text{карб}} > (\text{Fe} + \text{Al})_{\text{подв}} > C_{\text{орг}} > \text{ФГ}$; после статистической обработки без учета биологического фактора: $\text{ФГ} > \text{CO}_{2\text{карб}} > \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} > C_{\text{орг}} > (\text{Fe} + \text{Al})_{\text{подв}}$; для $\text{Buf}_{(\text{new})}$ после статистической обработки с учетом биологического фактора: $\text{ФГ} > (\text{Fe} + \text{Al})_{\text{подв}} > C_{\text{орг}} > \text{CO}_{2\text{карб}} > \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$.

Сравнение величин $\text{Buf}_{(\text{new})}$ с $\text{Buf}_{(\text{old})}$ при использовании наших данных и длины надземной части ячменя показано на рис. 4. Видно, что значения $\text{Buf}_{(\text{new})}$ и $\text{Buf}_{(\text{old})}$ достаточно хорошо соответствуют друг другу ($R^2 = 0.905$ при $P < 10^{-6}$). Из ТМ в настоящих опытах использовали только Cu, поэтому формулы для расчета буферности почв по отношению к другим ТМ могут отличаться от вышеприведенных. В методике Ильина не указано, к каким ТМ она относится. Предлагаемая методика дает определенную “стартовую” (для меди) оценку буферной способности почв, которая, зависит от специфических свойств ТМ, буферной способности почв и свойств тест-растений. В целом вопрос о буферности почв по отношению к отличным от меди ТМ и их сочетаниям нуждается в дальнейших исследованиях, поскольку давно осознано, что ПДК отличаются для разных ТМ, разных почв с разной буферной способностью и разных растений [8, 37, 43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Буферная способность почв по отношению к ТМ является интегральной характеристикой их способности удерживать ТМ в связанном состоянии и, таким образом, снижать их подвижность, миграционную способность и доступность растениям.

Выведены статистически обоснованные уравнения расчета буферной способности почв по

отношению к Cu в баллах по данным о составе и свойствах почв, а также морфометрических характеристик тест-растений ячменя ярового. На примере Cu показано, что после статистической оценки вкладов отдельных показателей состава и свойств почв в общую буферную способность системы необходимо учитывать не только абиотические компоненты, но и реакцию тест-растений, например, длину надземной части ячменя ярового. При этом относительный вклад показателей состава и свойств почвы в формирование буферной способности по отношению к ТМ, существенно отличается от исходного, сформированного случайным образом или варианта со статистическим обоснованием только абиотических компонентов системы.

Построены зависимости $Bu_{f(ol)} = f(C_{Cu})$ без статистической обработки (по Ильину) и после нее $Bu_{f(new)} = f(C_{Cu})$ с учетом уменьшения длины надземной части ячменя на 15%. Показано, что кривая зависимости $Bu_{f(new)} = f(C_{Cu})$ лежит несколько выше кривой $Bu_{f(ol)}$. Ее ошибка составляет 3.32 балла. Ошибка зависимости $Bu_{f(ol)} = f(C_{Cu})$ составляет 4.24 балла. Однако, поскольку одна кривая лежит в зоне ошибок другой, они статистически неразличимы.

Новая методика оценки буферной способности почв отношению к ТМ не требует дискретизации объектов и соответствующих им баллов на диапазоны по составу и свойствам, но позволяет учитывать каждое свойство почв даже когда различия в них невелики и значения буферности, рассчитанные по методике Ильина, практически одинаковы. Кроме того, предложенное уравнение расчета $Bu_{f(new)}$ гарантирует положительные значения буферной способности в целом.

Статистическая обоснованность вкладов каждого из показателей буферности почв по отношению к ТМ позволяет в дальнейшем осознанно изменять набор показателей, формирующих буферность почв и, таким образом, улучшать качество расчетов ПДК без дополнительных усложнений системы.

Важной особенностью данного метода расчета ПДК ТМ в почвах является то, что наиболее существенные показатели состава и свойств почв объединены в одну общую характеристику — их буферную способность по отношению к ТМ и представлены одинаково — количеством баллов. Поэтому принадлежность почв к тому или иному генетическому типу несущественна.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХиБПП РАН в области фундаментальных научных исследований.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0032180X24100041>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойцова Л.В., Моисеев К.Г., Пищик В.Н., Зинчук Е.Г., Хомяков Ю.В. Использование тест растений для оценки степени загрязненности грунтов тяжелыми металлами // *Агрохимический вестник*. 2021. № 2. С. 54–57. <https://doi.org/10.24412/1029-2551-2021-2-011>
2. Васин Д.В. Современные подходы к нормированию содержания тяжелых металлов в почве // *Архивариус*. 2021. Т. 7. № 3(57). С. 8–10.
3. Водяницкий Ю.Н., Ладонин Д.В., Савичев А.Т. Загрязнение почв тяжелыми металлами. М., 2012. 304 с.
4. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.020-94. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах с различными физико-химическими свойствами (валовое содержание, мг/кг). Дополнение № 1 к перечню ПДК и ОДК № 6229-91. М., 2009. 12 с.
5. Ильин В.Б. Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам // *Агрохимия*. 1995. № 10. С. 109–113.
6. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение // *Почвоведение*. 2007. № 9. С. 1112–1119.
7. Ильин В.Б. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 218 с.
8. Ильин В.Б., Сысо А.И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 229 с.
9. Импактное загрязнение почв тяжелыми металлами и фторидами / Под ред. Зырина Н.Г. др. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 164 с.
10. Копчик Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // *Почвоведение*. 2014. № 7. С. 851–868. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14070077>

11. *Ладонин Д.В.* Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах. М.: Изд-во МГУ, 2019. 312 с.
12. *Пинский Д.Л., Минкина Т.М., Бауэр Т.В., Невидомская Д.Г., Манджиева С.С., Бурачевская М.В.* Поглощение меди черноземными почвами и почвообразующими породами юга России // *Геохимия*. 2018. № 3. С. 280–289. <https://doi.org/10.7868/S0016752518030081>
13. *Пинский Д.Л.* Современные представления о механизмах поглощения тяжелых металлов почвами // Эволюция, функционирование и экологическая роль почв как компонента биосферы. Пушино: Товарищество научных изданий КМК, 2020. С. 55–65.
14. *Пинский Д.Л., Шарый П.А., Манджиева С.С., Минкина Т.М., Переломов Л.В., Мальцева А.Н., Дудникова Т.С.* Влияние состава и свойств почв и почвенно-песчаных субстратов, загрязненных медью, на морфометрические показатели растений ячменя // *Почвоведение*. 2023. № 3. С. 393–404. <https://doi.org/10.31857/S0032180X2260113X>
15. *Пинский Д.Л., Минкина Т.М., Бауэр Т.В., Невидомская Д.Г., Шуваева В.А., Манджиева С.С., Цицуашвили В.С., Бурачевская М.В., Чаплыгин В.А., Барахов А.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д., Храмов Е.В., Иовчева А.Д.* Идентификация соединений тяжелых металлов в техногенно преобразованных почвах методами последовательного фракционирования, XAFS-спектроскопии и XRD порошковой дифракции // *Почвоведение*. 2022. № 5. С. 600–614. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22050070>
16. *Попова Л.Ф., Наквасина Е.Н.* Нормирование качества городских почв и организация почвенно-химического мониторинга. Архангельск: САФУ им. М.В. Ломоносова, 2014. 108 с.
17. СанПиН 1.2.3685–21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. 2021. URL: www.pravo.gov.ru (дата обращения 26.04.2022).
18. *Селюкова С.В.* Тяжелые металлы в агроценозах // *Достижения науки и техники АПК*. 2020. Т. 34. № 8. С. 85–93. <https://doi.org/10.24411/0235-2451-2020-10815>
19. *Семенков И.Н., Королева Т.В.* Нормативы содержания химических элементов в почвах функциональных зон городов (обзор) // *Почвоведение*. 2022. № 1. С. 96–105. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22010105>
20. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Воробьевой Л.А. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
21. *Титов А.Ф., Казнина Н.М., Таланова В.В.* Тяжелые металлы и растения. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. 194 с.
22. *Холодов В.А., Кирюшин А.В., Ярославцева Н.В., Фрид А.С.* Связывание меди(II) необратимо сорбированными на каолините и свободными гуминовыми веществами // *Почвоведение*. 2014. № 7. С. 803–811. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14070065>
23. *Шафран С.А.* Динамика плодородия почв Нечерноземной зоны и ее резервы // *Агрохимия*. 2016. № 8. С. 3–10.
24. *Alcacio T.E., Hesterberg D., Chou J.W., Martin J.D., Beauchemin S., Sayers D.E.* Molecular scale characteristics of Cu(II) bonding in goethite–humate complexes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001. V. 65. P. 1355–1366.
25. *Bauer T., Pinskii D., Minkina T., Nevidomskaya D., Mandzhieva S., Burachevskaya M., Chaplygin V., Popileshko Y.* Time effect on the stabilization of technogenic copper compounds in solid phases of Haplic Chernozem // *Sci. Total Environ*. 2018. T. 626. P. 1100–1107.
26. Communication from the Commission to the council, the European parliament, the European Economic and Social Committee and the Committee of the regions: Thematic Strategy for Soil Protection. Commission of the European Communities (CEC). Brussels, 2006. 12 p.
27. *Degryse F., Smolders E., Parker D.R.* Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications – a review // *Eur. J. Soil Sci*. 2009. V. 60. P. 590–612. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2009.01142.x>
28. Derivation methods of soil screening values in Europe. A review and evaluation of national procedures towards harmonization / Ed. Carlon C. European Commission, Joint Research Centre, Ispra, 2007. 306 p.
29. *Hoylman Z.H., Jencso K.G., Hu J., Holden Z.A., Allred B., Dobrowski S., Robinson N., Martin J.T., Affleck D., Seielstad C.* The topographic signature of ecosystem climate sensitivity in the western United States // *Geophys. Res. Lett*. 2019. V. 46. P. 14508–14520.
30. *Intawongse M., Dean J.R.* Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract // *Food Additives and Contaminants*. 2006. V. 23. P. 36–48. <https://doi.org/10.1080/02652030500387554>
31. *Järup L.* Hazards of heavy metal contamination // *British Medical Bulletin*. 2003. V. 68. P. 167–182. <https://doi.org/10.1093/bmb/1dg032>
32. *Komárek M., Cadková E., Chrastný V., Bordas F., Bollinger J.C.* Contamination of vineyard soils with fungicides: a review of environmental and toxicological aspects // *Environ. Int*. 2010. V. 36. P. 138–151. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.10.005>

33. *Liu H., Xie J., Cheng Zh., Wu X.* Characteristics, chemical speciation and health risk assessment of heavy metals in paddy soil and rice around an abandoned high-arsenic coal mine area, Southwest China // *Minerals*. 2023. V. 13. P. 629. <https://doi.org/10.3390/min13050629>
34. *Luo L., Ma Y., Zhang S., Wei D., Zhu Y.G.* An inventory of trace elements inputs to agricultural soils in China // *J. Environ. Management*. 2009. V. 90. P. 2524–2530. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.011>
35. *Meng J., Wang L., Zhong L.B., Liu X.M., Brookes P.C., Xu J.M., Chen H.J.* Contrasting effects of composting and pyrolysis on bioavailability and speciation of Cu and Zn in pig manure // *Chemosphere*. 2017. V. 180. P. 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.009>
36. Priority pollutant list. Website: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>
37. *Recatalá L., Sacristán D., Arbelo C., Sánchez J.* Can a single and unique Cu soil quality standard be valid for different Mediterranean agricultural soils under an accumulator crop? // *Water, Air and Soil Pollution*. 2012. V. 223. P. 1503–1517. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0960-0>
38. *Romic M., Romic D.* Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area // *Environ. Geology*. 2003. V. 43. P. 795–805. <https://doi.org/10.1007/s00254-002-0694-9>
39. *Rooney C.P., Zhao F.J., McGrath S.P.* Soil factors controlling the expression of copper toxicity to plants in a wide range of European soils // *Environ. Toxicology Chem*. 2006. V. 25. P. 726–732. <https://doi.org/10.1897/04-602R.1>
40. *Sacristán D., Carbó E.* Copper contamination in Mediterranean agricultural soils: soil quality standards and adequate soil management practices for horticultural crops // *Soil Contamination – Current Consequences and Further Solutions*. Ch. 4. INTECH, 2016. P. 64–83. <https://doi.org/10.5772/64771>
41. *Seraj F., Rahman T.* Heavy metals, metalloids, their toxic effect and living systems // *Am. J. Plant Sci*. 2018. V. 9. P. 2626–2643. <https://doi.org/10.4236/ajps.2018.913191>
42. *Sereni L., Guenet B., Lamy I.* Mapping risks associated with soil copper contamination using availability and bio-availability proxies at the European scale // *Environ. Sci. Poll. Res*. 2023. V. 30. P. 19828–19844. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23046-0>
43. *Sharma R.K., Agrawal M.* Biological effects of heavy metals: An overview // *J. Environ. Biol*. 2005. V. 26. P. 301–313.
44. *Slack A.W., Kane J.M., Knapp E.E., Sherriff R.L.* Contrasting impacts of climate and competition on large sugar pine growth and defense in a fire-excluded forest of the central Sierra Nevada // *Forests*. 2017. V. 8. P. 244. <https://doi.org/10.3390/f8070244>
45. *Tóth G., Hermann T., Da Silva M.R., Montanarella L.* Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety // *Environ. Int*. 2016. V. 88. P. 299–309. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017>
46. *Uddin M.K.* A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals with special focus on the past decades // *Chem. Engineering J*. 2017. V. 308. P. 418–462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
47. *Violante A., Cozzolino V., Perelomov L., Caporale A.G., Pigna M.* Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments // *J. Soil Sci. Plant Nutrition*. 2010. V. 10. P. 268–292. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162010000100005>
48. *Wei B., Yang L.* A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China // *Microchem. J*. 2010. V. 94. P. 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.09.014>
49. *Zwolak A., Sarzyńska M., Szpyrka E., Stawarczyk K.* Sources of soil pollution by heavy metals and their accumulation in vegetables: a review // *Water Air Soil Poll*. 2019. V. 230. P. 164. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4221-y>

Buffering Properties of Soils to Copper and Statistical Assessment of the Contributions of its Components

D. L. Pinskiy¹, *, and P. A. Shary¹

¹*Institute of Physicochemical and Biological Problems in Soil Science of the Russian Academy of Sciences, Pushchino, 142290 Russia*

*e-mail: pinsky43@mail.ru

The buffering capacity of soils towards heavy metals (HMs) is a key factor in their immobilization in soils. It includes the sum of the main components and properties of soils, expressed in points: Corg, physical clay (PhC), mobile (Fe + Al), CO₂ carbonates, and pH aqua. Using a sample of 40 experimental points, by multiple regression analysis methods, equations were derived that make it possible to express

the buffering capacity of soils in relation to HMs through the composition and properties of soils with a significance of $P < 10^{-6}$. Taking into account the gross content of Cu and the morphometric characteristics of spring barley, it was assessed the values of maximum permissible concentrations of Cu (MPC_{Cu}) for this crop at different buffering values of soils. It has been established that the contributions of the composition and properties of soils to the total buffering capacity with respect to Cu after statistical processing of the experimental results, including the biological factor, decrease in the series: $PhC > (Fe + Al)_{mob} > C_{org} > CO_{2carb} > pH_{aq}$ and differ from the corresponding distribution, obtained on the basis of empirical data from Ilyin and Syso [8] without statistical processing. The developed methodology for assessing the buffering capacity of soils in relation to HMs and calculating the MPC does not require discretization of objects by composition and properties into ranges, guarantees positive values of the buffering capacity as a whole and allows further conscious changes in the set of components that form the buffering capacity of soils in relation to HMs. The technique makes it possible to improve the quality of MPC calculations without additional system complications and complex experimental studies.

Keywords: statistical analysis, copper contamination, morphometric parameters, maximum permissible concentration