Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 2

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

В. А. РАБИНОВИЧ

О ЗАВИСИМОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОЧВЫ ОТ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПОЧВЕННОЙ МИКРОФЛОРЫ

(Представлено академиком И. В. Тюриным 18 IV 1955)

Связь между окислительным потенциалом жидкой среды и концентрацией (активностью) компонентов соответствующей окислительно-восстановительной системы выражается известной формулой

$$\mathrm{Eh} = E_0 + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{[\mathrm{Ox}]}{[\mathrm{Red}]}. \qquad (1)$$

где $\vartheta = 2{,}3RT/F$. В неравновесных системах, к которым относится и почва, под Ox и Red можно понимать только компоненты быстро реагирующих («ионных») окислительно-восстановительных систем. Что касается медленно реагирующих («молекулярных») систем, то, как было показано Н. И. Некрасовым (1), окислительный потенциал среды будет определяться не только концентрациями их компонентов, но и скоростями соответствующих реакций окисления и восстановления; эта зависимость находит выражение в формуле, выведенной Некрасовым для систем, находящихся в стационарном (но не в равновесном) состоянии, причем окислителем является кислород:

$$\mathrm{Eh} = E_0 + \vartheta \lg \frac{k_1 [\mathrm{O_2}]^{1/4}}{k_2 [\mathrm{Red}]} + \vartheta \lg [\mathrm{H^+}]. \qquad (2)$$

В этой формуле* Red — присутствующий в среде восстановитель, k_1 — константа скорости реакции окисления водорода кислородом и k_2 — константа скорости необратимой реакции $\mathrm{Red} \rightarrow \mathrm{Ox} + \mathrm{H}$.

Уравнению (2) можно придать более общую форму. Будем считать, что потенциал индиферентного электрода определяется некоторой окислительно-восстановительной системой $A_{\mathrm{Red}} - A_{\mathrm{Ox}}$, где A_{Red} — восстановленная, а A_{Ox} — окисленная формы. Пусть в среде присутствуют вещества $\mathrm{Ox_1}$, $\mathrm{Ox_2}$,..., $\mathrm{Ox_i}$, необратимо окисляющие A_{Red} и восстанавливающиеся при этом до веществ $\mathrm{Red_1}$, $\mathrm{Red_2}$, . . . , $\mathrm{Red_i}$; соответствующие параллельно протекающие реакции окисления можно представить в виде:

$$A_{\mathrm{Red}} + a_i \mathrm{Ox}_i \rightarrow A_{\mathrm{Ox}} + a_i \mathrm{Red}_i. \qquad (3)$$

Пусть в среде содержатся также вещества Red_{i+1}, Red_{i+2}, . . ., Red_j, необратимо восстанавливающие A_{Ox} и окисляющиеся при этом до веществ Ox_{i+1}, Ox_{i+2},..., Ox_j; соответствующие параллельные реакции можно представить следующим образом:

$$A_{\mathrm{Ox}} + a_j \mathrm{Red}_j \rightarrow A_{\mathrm{Red}} + a_j \mathrm{Ox}_j. \qquad (4)$$

Пользуясь условием стационарности процесса по отношению к системе $A_{\mathrm{Red}} + A_{\mathrm{Ox}}$, можно вывести следующую формулу для окислительного потенциала среды:

* В оригинальной формуле Некрасова (1) ошибочно опущен показатель степени при $[\mathrm{O_2}]$.

$$Eh = E_0 + \frac{\vartheta}{n} \lg \frac{k_1 [Ox_1]^{a_1} + k_2 [Ox_2]^{a_2}, \ldots, + k_i [Ox_i]^{a_i}}{k_{i+1} [Red_{i+1}]^{a_{i+1}} + k_{i+2} [Red_{i+2}]^{a_{i+2}}, \ldots, + k_j [Red_j]^{a_j}}, \quad (5)$$

где $k_1, k_2, \ldots, k_i$ — константы скоростей реакций (3), а k_{i+1}, $k_{i+2}, \ldots, k_j$ — константы скоростей реакций (4).

Формула (5), представляющая собой обобщение уравнения (2), показывает, что какой бы окислительно-восстановительной системой ни определялся потенциал индиферентного электрода и какие бы вещества ни реагировали с компонентами этой системы, величина потенциала будет зависеть не только от концентраций этих веществ, но и от констант скоростей соответствующих реакций. Значения этих констант, в свою очередь, зависят от присутствия в растворе веществ, способных проявлять себя в качестве катализаторов, к которым, в частности, относятся выделяемые микроорганизмами в почвенную среду ферменты.

Влияние кинетических факторов на величину окислительного потенциала почвы проявляется, однако, не только в возможных изменениях величин k, но и в том, что концентрации компонентов в почвенном растворе не являются равновесными по отношению к газовой и твердой фазам почвы; содержание соответствующих веществ в растворе будет определяться соотношением между скоростью их потребления в жидкой фазе и скоростью их поступления в раствор из твердой или газообразной фаз почвы. Благодаря этому жизнедеятельность аэробных и анаэробных микроорганизмов может, в зависимости от условий, по-разному влиять на концентрации содержащихся в почвенном растворе окислителей и восстановителей.

Как известно, метаболизм аэробных микроорганизмов характеризуется преимущественным потреблением восстановленных и выделением в среду окисленных форм органических соединений. Поэтому в условиях преобладания в почве аэробных процессов вещества с восстановительными функциями будут расходоваться, что приведет к повышению окислительного потенциала почвенного раствора. Результатом же анаэробного процесса является обычно образование, с одной стороны, химически неактивных продуктов глубокого окисления,— таких, как углекислота и вода,— и, с другой стороны, химически высокоактивных продуктов восстановления, подобных водороду, сероводороду и т. п. Поэтому преобладание в почве анаэробных процессов должно иметь следствием накопление в почвенном растворе активных восстановителей, что и вызовет понижение окислительного потенциала.

В почвах нормального увлажнения, где одновременно протекают и аэробные и анаэробные процессы, указанные специфические результаты бактериального метаболизма в значительной степени компенсируют друг друга. Здесь на первый план выступают общие для всей микрофлоры процессы энергетического окисления (для аэробов — дыхание, для анаэробов — анаэробное окисление), в которых все микроорганизмы проявляют себя по отношению к внешней среде в качестве восстановителей. Поэтому активизация жизнедеятельности как аэробной, так и анаэробной микрофлоры должна приводить в этих условиях к понижению окислительного потенциала почвы.

В самом деле, активизация аэробной микрофлоры будет сопровождаться увеличением потребления кислорода и, следовательно, падением его концентрации в почвенном растворе. Это падение концентрации будет компенсироваться диффузией кислорода из почвенного воздуха. Но вследствие того, что скорость диффузии является величиной ограниченной, концентрация кислорода в почвенном растворе будет все же ниже равновесной, причем отклонение от состояния равновесия будет тем больше, чем интенсивнее потребляется кислород в растворе, т. е. чем выше активность аэробной микрофлоры. Как показано Н. И. Некрасовым ([1]),

такое отклонение раствора от состояния равновесия с газовой фазой может быть весьма значительным. Следовательно, даже при неизменном составе почвенного воздуха активизация аэробной микрофлоры вызовет падение концентрации кислорода в почвенном растворе, что приведет к понижению окислительного потенциала.

Что касается анаэробной микрофлоры, то ее активизация будет сопровождаться усилением потребления окислителей, содержащих связанный кислород, и падением их концентраций в почвенном растворе. Эти изменения концентраций могут компенсироваться переходом соответствующих веществ из твердой фазы в раствор, а также взаимодействием продуктов их восстановления с другими компонентами твердой или газообразной фаз почвы. Но вследствие ограниченности скоростей этих процессов, концентрация соответствующих окислителей в почвенном растворе будет ниже той, которая отвечает состоянию равновесия с другими фазами почвы, причем отклонение от равновесного состояния будет тем больше, чем интенсивнее потребление окислителей в растворе, т. е. чем выше активность анаэробной микрофлоры. В свою очередь, понижение концентрации окислителей в растворе приведет, согласно (5), к падению окислительного потенциала.

Таблица 1

Окислительный потенциал дерново-слабоподзолистой легкосуглинистой почвы (в мв по отношению к нормальному водородному электроду)

Варианты весенней обработки почвы	6 VI 1951 г.		5 VII 1951 г.	
	Глубина в см			
	5	15	5	15
Без рыхления	560±10	620±5	615±14	645±16
Рыхление на 8 см . .	465±23	590±11	585±13	630±14
Рыхление на 20 см	490±17	565±15	590±19	600±14
Рыхление на 20 см с перемещением слоев 0—8 и 8—20 см	470±19	540±11	585± 8	595±15

Из изложенного следует, что такие воздействия на почву, которые способствуют активизации почвенной микрофлоры, должны в условиях нормального увлажнения приводить к понижению окислительного потенциала почвы.

Последнее положение подтверждается нашими наблюдениями над влиянием рыхления на окислительный потенциал подзолистых почв. Табл. 1 содержит результаты измерений окислительного потенциала на полевом мелкоделяночном опыте лаборатории обработки почв, заложенном в 1951 г. на дерново-слабоподзолистой легкосуглинистой почве (культура — яровая пшеница); одновременно проводилось 6 параллельных определений на двух поверхностях опыта. Для измерений Eh применялись платинированные стеклянные электроды ([2]).

С точки зрения чисто концентрационного влияния кислорода на окислительный потенциал почвенного раствора следовало бы ожидать повышения Eh при улучшении аэрации. В действительности же, как показывают данные табл. 1, во всех случаях наблюдался обратный эффект: на глубине 15 см окислительный потенциал был выше, чем на глубине 5 см, а рыхление приводило к понижению Eh. При этом повышение окислительного потенциала в нижней части пахотного горизонта нельзя объяснить различиями в химическом составе верхнего и нижнего слоев $A_{пах}$, поскольку при перемещении этих слоев характер изменения Eh в зависимости от глубины остался прежним.

Аналогичные результаты были получены в 1952 г. на полевом мелкоделяночном опыте лаборатории обработки почв, заложенном на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве с признаками оглеения; здесь через 20 дней после обработки окислительный потенциал в варианте с рыхлением был на глубине 5 см на 80 мв, а на глубине 15 см на 30 мв ниже, чем в варианте без рыхления.

Понижение окислительного потенциала в пахотном горизонте подзолистых почв в результате рыхления отмечено нами также в 1953 г. на некоторых подзолистых почвах Мгинского района Ленинградской обл. Так, через два дня после рыхления на контрольной (нерыхлившейся) площадке на дерново-сильноподзолистой суглинистой почве (разрез 34) окислительный потенциал на глубине 5 см оказался равным 610 ± 7 мв, а на рыхлившейся площадке 520 ± 18 мв (средние из 5 определений). На дерново-подзолистой легкосуглинистой почве (разрез 18) окислительный потенциал на той же глубине оказался, соответственно, равным 570 ± 14 мв (контроль) и 520 ± 15 мв (вариант с рыхлением).

Исходя из изложенных выше представлений, понижение окислительного потенциала при рыхлении пахотного горизонта подзолистых почв, а также более низкие значения Eh в верхнем слое пахотного горизонта (по сравнению с нижним слоем) можно объяснить активизацией почвенной микрофлоры и более интенсивным ее развитием в верхней части пахотного слоя *. Действительно, как показал групповой анализ почвенной микрофлоры, проведенный 4 VI 1951 г. З. Ф. Ляпшиной, на рассмотренном выше опыте рыхление привело к увеличению численности как аэробных (грибы, нитрификаторы), так и анаэробных (маслянокислые бактерии) микроорганизмов; при этом во всех вариантах опыта (в частности, в варианте с перемещением слоев) количество микроорганизмов в верхней части пахотного слоя оказалось более высоким, чем в нижней его части. Более интенсивное развитие микрофлоры в верхнем слое почвы (0—10 см) по сравнению со слоем 10—20 см было установлено и на всех вариантах опыта 1952 г. (на тяжелосуглинистой почве). Благоприятное влияние рыхления подзолистых почв на развитие почвенной микрофлоры подтверждается также данными А. Г. Романковой ([3]).

Развитые в настоящем сообщении представления позволяют объяснить понижение окислительного потенциала почвы при внесении веществ с окислительными свойствами ($KMnO_4$, MnO_2 и др.), обнаруженное впервые Б. А. Неуныловым ([4]) и наблюдавшееся также нами на некоторых подзолистых почвах. Вместе с тем эти представления находятся в согласии с наблюдениями И. А. Геллера ([5]) о понижении окислительного потенциала почвы под покровом растений в связи с интенсификацией микробиологических процессов.

Выражаю благодарность Н. Л. Благовидову за предложенную тему и ценные советы, и чл.-корр. АН СССР Б. П. Никольскому за обсуждение затронутых в настоящем сообщении вопросов.

Ленинградское отделение
Всесоюзного института удобрений,
агротехники и агропочвоведения.

Поступило
19 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. И. Некрасов, Микробиология, **6**, 849 (1937). [2] В. А. Рабинович, О. В. Куровская, Почвоведение, № 4, 78 (1953). [3] А. Г. Романкова, Вестн. ЛГУ, сер. биол., № 7, 35 (1953). [4] Б. А. Неунылов, Сборн. научн. работ с.-х. опытно-исслед. учреждений Приморского края, **1**, 65, Владивосток, 1948. [5] И. А. Геллер, Почвоведение, № 10, 920 (1952).

* Как вытекает из предыдущего изложения, рыхление должно приводить к понижению окислительного потенциала только на почвах нормального увлажнения; на почвах же избыточного увлажнения, а также на почвах с неустойчивым водным режимом в периоды переувлажнения рыхление может вызвать повышение окислительного потенциала, что по нашим данным и имеет место в действительности.