

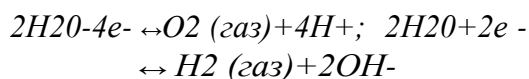
Гамкало З.Г.

ЕКОЛОГІЧНА ІНФОРМАТИВНІСТЬ ОКИСНО-ВІДНОВНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ҐРУНТУ АГРОФІТОЦЕНОЗІВ

У генезисі й функціонуванні ґрунту важливе місце займають окисно-відновні процеси, які реалізуються за участю неорганічних і органічних речовин, здатних вступати у реакції окислення та відновлення. У процесі внутрішньо-ґрунтового обміну речовин і енергії окиснюються різноманітні органічні речовини до CO_2 і H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} , змінюються ступені окиснення Феруму ($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$), Мангану ($\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$), Купруму ($\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$), Кобальту ($\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$), Нітрогену ($\text{NO}^- \leftrightarrow \text{NO}^-$), Сульфуру ($\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}$), а також відбуваються процеси окиснення і відновлення Оксигену і Гідрогену: ($\text{O} \leftrightarrow \text{O}^{2-}$) та ($\text{H} \leftrightarrow \text{H}^+$). Ця здатність компонентів ґрунту вступати в окисно-відновні реакції характеризується за допомогою окисно-відновного потенціалу (ОВП

або Eh).

У більшості автоморфних ґрунтів, зокрема їх гумусових горизонтах, концентрації йонів Fe, Mn, Cu, Co, MO_3^- і S^{2-} низькі, а тому їх вплив на величину Eh, за наявності високого вмісту сполук органічного походження, незначний. Серед компонентів мінерального складу ґрунту найсильніший вплив на окисно-відновні (ОВ) процеси чинять не-силікатні форми Феруму (5). Основною потенціалвизначаючою ОВ-системою у ґрунтовому середовищі є кисень рідкої фази й продукти життєдіяльності ґрунтової мікрофлори (1). Особлива роль у ґрунтових ОВ-процесах належить воді, яка може бути як окисником так і відновником.



Окисно-відновний розклад води відбувається дуже повільно і тому вона виконує роль окисно-відновного буфера з великою величиною ємності і стабільною активністю. При $pH=7$ стійкість води визначається інтервалом Eh від $+0,8$ до $0,3V$, в якому власне коливаються величини ОВП природних ґрунтів (5). В автоморфних ґрунтах, мінеральні і органічні ОВ-системи яких характеризуються низькою буферністю, вода виконує також функцію домінуючої, потенціал-визначаючої ОВ-системи ($H_2O - O_2 - H^+$).

Частина окисно-відновних реакцій відбувається за участю іонів H^+ , тому величина Eh залежить не тільки від співвідношення окиснених і відновлених речовин, але й від pH ґрунтового середовища (8). Для оцінки тісноти зв'язку між Eh і pH ґрунту У.М.Кларком і Б.Коеном запропонований показник rH_2 , який застосовують для порівняння даних Eh при різних значеннях pH :

$$rH_2 = Eh / 0,029 + 2 pH$$

Порівняльний аналіз ряду дерново-підзолистих ґрунтів: лучного дерново-глеєвого, затоплюваного дернового і лучного-глеєвого показав, що зміни їх pH на одиницю супроводжувалися зміною Eh на $100-120$ мВ (7). ОВП ґрунту та його окисно-відновний режим залежать від сукупності властивостей ґрунту і, перш за все, інтенсивності хімічних і біохімічних процесів окиснення та відновлення мінеральних і органічних субстратів. Окиснювальний стан ґрунту формується, в основному, за рахунок абіотичних чинників при взаємодії рідкої й газоподібної фаз і часткового розчинення окремих окисно-відновних пар речовин. Цей процес є відносно менш чутливим до змін температури й вологості середовища ніж відновлювальний, який формується за участю ґрунтових мікроорганізмів, залежних від умов гідротермічного режиму, аерації та наявності органічної речовини.

Окисно-відновний стан ґрунту впливає на ґрунтоутворення, регулюючи процес деструкції органічних залишків, темпи нагромадження і характер гумусових речовин а також рухомість і біологічну доступність поживних речовин (сполук Нітрогену й Фосфору, мікроелементів) у системі ґрунт-рослина (1).

Окисно-відновні умови суттєво змінюють процеси життєдіяльності ґрунтових мікроорганізмів, особливо азоттрансформуючих. Так, бульбочкові бактерії припиняють ріст при підвищенні Eh до 500 мВ; оптимальними ОВ-умовами для процесу нітрифікації є $350-500$ мВ, а денітрифікації - менше 350 мВ (10).

Кореневі системи вищих рослин, змінюючи фізичний і фізико-хімічний стани ґрунту впливають на його аерацію. Мікрофлора, використовуючи кисень, посилює відновні процеси і, відповідно, зменшує величину Eh . На величину ОВП впливають і інші чинники, які змінюють аерацію ґрунту (обробіток, внесення органічних добрив, проходження важкої техніки тощо). Ущільнення ґрунту багаторічними травами, які ще й збагачують його органічною речовиною, зменшує величину Eh на 130 мВ у порівнянні до чорного пару (6)

Величина Eh є досить мінливою, тому об'єктивна оцінка ОВ-стану ґрунту можлива за умов режимних досліджень (моніторингу) протягом тривалого періоду. Саме такий підхід застосований у даній роботі. Експериментальні дослідження виконувались протягом $1992-1995$ рр на агроекологічному полігоні, організованому на базі польового стаціонарного дослідження - сіяного травостану, який довготривало використовують в режимі щорічного 5-ти циклічного скошування, дослідного господарства "Оброшино" Інституту землеробства й тваринництва західного регіону. Існуючий травостан створений шляхом перезалуження в 1980 р. ґрунт досліджуваного неудобрюваного травостану - темно-сірий, опідзолений легкосугли-

нковий. Зразки ґрунту, у 5-ти кратній повторності, відбиралися за до-помогою бура із верств 0-20, 20-40, 40-60, 60-80 та 80-100 см у поліетиленовий пакет (для максимальної ізоляції від атмосферного кисню). ОВП вимірювали за допомогою індикаторного платинового і хлорсрібного електродів безпосередньо у свіжовідібраних зразках ґрунту. Для калібрування електродної пари застосовували буферний розчин, який складався з суміші 0,1 М розчинів гексаціаноферату (II) калію- $K_4[Fe(CN)_6]$ та гексаціаноферату (III) калію- $K_3[Fe(CN)_6]$, окисно-, відновний потенціал якої відносно хлорсрібного електрода порівняння становить 272 ± 5 мВ. Для статистичної обробки матеріалу використали пакети програм "Statistica 5.0" і "Microsoft Excel 7.0".

Дослідження ОВ-режиму ґрунту травостану показали (рис. 1), що у його верхній верстві 0-20 см величина E_n коливається у діапазоні 308-440 мВ, а так як вона знаходиться у безпосередньому контакті з атмосферою, для характеристики змін ОВП наведені також дані динаміки кількості атмосферних опадів, температури і електропровідності ґрунту в районі агроекологічного полігону. Для побудови кривої динаміки кількості опадів проблематичним був вибір об'єктивного показника оцінки їх кількості на момент досліджень ОВП ґрунту. Для цього проаналізовано 6 варіантів, в яких враховувалась кількість опадів, що випадала за певний проміжок часу: 1 варіанту день відбору ґрунтових зразків, 2 - переддень та 3, 4, 5, 6-й варіанти - відповідно за 2, 3, 4, 5 днів до моменту вимірювання ОВП. Кореляційний аналіз змін ОВП і кількості опадів за певний період показав, що коефіцієнт кореляції для варіанту 1 складає $r_1 = +0.25$, $r_2 = -0.07$, $r_3 = -0.04$, $r_4 = -0.18$, $r_5 = -0.11$ та $r_6 = +0.06$, тобто, ні в одному з названих випадків, не встановлено істотного зв'язку між цими показниками. Проте, найбільш інформативним показ-

ником кількості опадів, яка впливає на ОВП верхньої верстви ґрунту травостану, виявилась їх середня величина за останні 3 дні ($r_4 = -0.18$), включно з днем досліджень. Позитивний зв'язок ($r = +0.25$) між величиною ОВП і кількістю опадів у день досліджень, можливо, є випадковим, так як у цей час, як правило, дощі не випадали, а у переддень, в окремих випадках, досягали - 19,2-20 мм., у зв'язку з цим необхідно врахувати й те, що ґрунтові зразки відбирали лише у першій половині дня. Оптимальність вибору 3-х денного періоду для характеристики кількості опадів, щодо їх впливу на окисно-відновні процеси у ґрунті, підтверджують дані кореляційного аналізу змін показника електропровідності ґрунту і кількості опадів за певний період: $r_1 = -0.26$, $r_2 = -0.14$, $r_3 = -0.17$, $r_4 = -0.29$, $r_5 = -0.28$ та $r_6 = -0.26$. На величину ОВП ґрунту слабкий вплив має і його температура ($r = +0.23$). В даній роботі не враховані зміни атмосферного тиску на час досліджень, які були б корисними для обґрунтування причин коливань ОВП. Відсутність істотних прямих кореляційних зв'язків між ОВП та кількістю опадів і температурою ґрунту варто трактувати не слабкістю, а протилежною спрямованістю сильних впливів. Наприклад, підвищення температури ґрунту сприяє інтенсифікації мікробіологічних процесів і зменшенню величини ОВП, одночасно, за цих умов, підвищується продуктивний винос вологи у системі ґрунт-рослина і випаровування води з поверхні, що призводить до покращення аерації ґрунту й підвищення ОВП. Протилежний вплив на ОВП може мати і кількість опадів, яка погіршує аерацію ґрунту, але збагачена киснем дощова вода сприяє оксигенації ґрунтового середовища. Вважається, що зміни вологості ґрунту, які не супроводжуються зсувами ОВП нижче 300-400 мВ, сприяють покращенню гумусного стану ґрунту, іммобілізації органічної речовини й збільшенню її

гуматності (3).

Отже, зв'язок ОВ-процесів із багатоміжним впливом зовнішнього середовища є складним і контролюється рядом механізмів, які забезпечують стабільність процесів окиснення і відновлення та їх оптимальне співвідношення, що дуже важливо в умовах сезонних змін вмісту органічної речовини та активності мікробіоти.

Особливо важливим для агроекологічної оцінки стану ґрунту є дослідження профільних змін ОВП. Нами відібрані найбільш типові, за окисно-відновним станом, ґрунтові профілі ОВП, які спостерігалися протягом вегетаційних періодів 1992-1995 рр. Як видно з рис.2, величина Eh у профілі 0-100 см коливалася від 406 до 416 мВ у ранньовесняний період та від 402 до 424 мВ - влітку. Мінімальні значення потенціалу характерні для верств 20-40 см і 60-80 см, як у весняний так і літній періоди.

Для встановлення можливих причин профільних змін Eh одночасно досліджувалися активна (рН вод) та обмін-

на (рН сол) кислотності, вологість і електропровідність ґрунтових зразків. Результати досліджень наведені на рис 2. Порівнюючи характер профільних змін показника активної кислотності і ОВП у верстві 0-20 см, видно їх обернену залежність, зокрема, збільшення концентрації йонів Гідрогену у рідкій фазі ґрунту посилює окисні процеси. З глибиною, тобто з послабленням кислотності ґрунтового середовища до 6,54- 6,92 од., ця залежність втрачається, Збільшення концентрації йонів Гідрогену у верхній верстві ґрунту травостанів від 130 до 417 μM супроводжується підвищенням величини Eh всього на 8 мВ або 16 мВ на одиницю рН. Вважають, що залежність Eh від кислотності ґрунту існує тоді, коли зміна рН на 1 одиницю (збільшення концентрації йонів H^+ у 10 раз) призводить до зміни потенціалу на 57-59 мВ (8). В таблиці наведені дані змін величини співвідношення Eh / рН у профілі темно-сірого опідзоленого легкосуглинкового ґрунту.

Таблиця 1.

Величини змін рН і Eh та їх співвідношень у профілі ґрунту травостану

Глибина, см	Період досліджень				
	11.04.94 р				
	$\text{pH}_{\text{вод}}, \text{од}$	$Eh, \text{мВ}$	ΔpH^*	$\Delta Eh, \text{мВ}^*$	Eh/pH
0-20	5,88	416	-	-	-
20-40	6,38	406	0,50	-10	20
40-60	6,36	420	0,48	+4	8,3
60-80	6,44	408	0,56	-8	14,3
80-100	6,54	416	0,66	0	0
Глибина, см	Період досліджень				
	10.08.94р				
	$\text{pH}_{\text{вод}}, \text{од}$	$Eh, \text{мВ}$	ΔpH^*	$\Delta Eh, \text{мВ}^*$	Eh/pH
0-20	5,38	424	-	-	-
20-40	5,92	412	0,54	-12	22,2
40-60	6,52	418	1,14	-6	5,3
60-80	6,54	402	1,16	-22	18,9
80-100	6,92	412	1,54	-12	7,8

Примітка: *- величини змін у порівнянні до величин рН і Eh у верхній (0- 20 см) верстві ґрунту; 11.04.94 р - температура повітря +10,2° С (с.р.+ 6,7 °С), атмосферні опади 21 мм (с.р.- 48 мм); 10.08.94 р - +20,6 ° С (с.р.+17,4°С), атмосферні опади 22 мм (с.р.-99 мм)

Якщо порівнювати зміни рН і Eh у верствах ґрунту і розрахувати їх на 1 од рН, то максимальні значення Eh / рН, як весною, так і в літній період, характерні для верств 20-40 см та 60-80 см, не перевищують 22,2 мВ/рН.

Слабка залежність окисно-відновних процесів у профілі ґрунту від концентрації йонів Гідрогену показує, що ОВ-реакції, за участю протонів, не мають суттєвого впливу на окисний потенціал ґрунту. Орлову і Джинділу (7) також

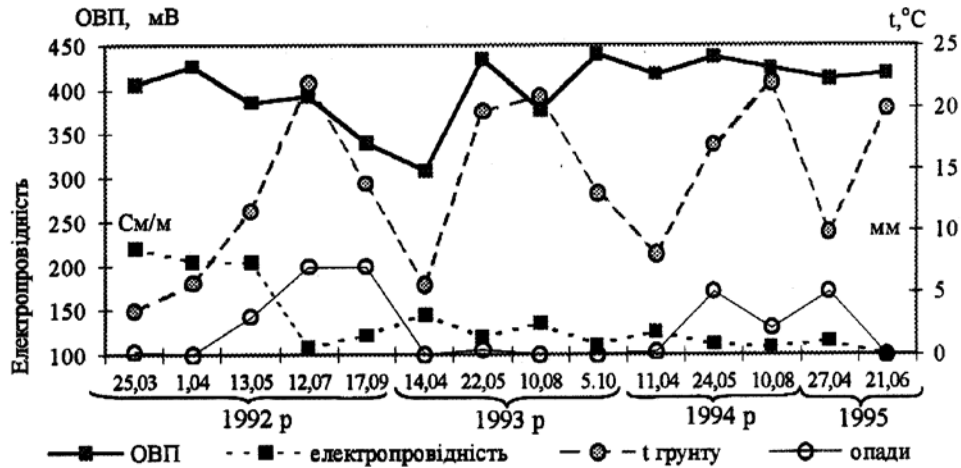


Рис.1. Динаміка окисно-відновного потенціалу, електропровідності і температури верхньої (0-20 см) верстви ґрунту сіяного неудобрюваного травостану та кількості атмосферних опадів протягом 1992-1995 років.

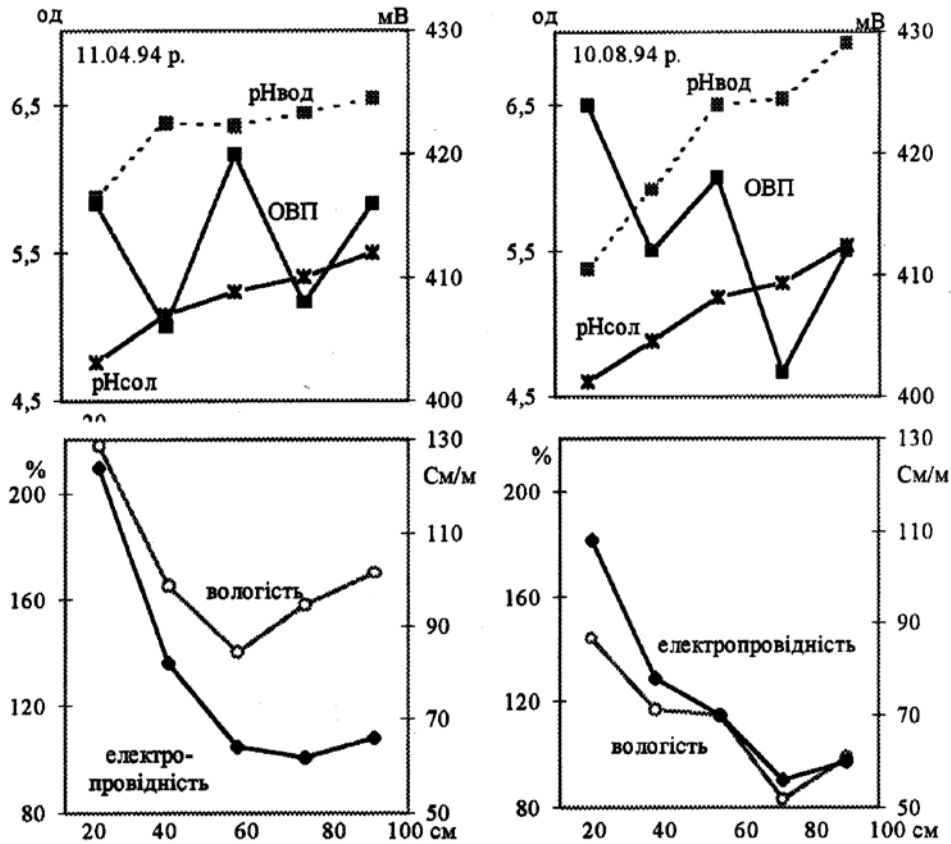


Рис.2. Зміни окисно-відновного потенціалу, електропровідності, показників активної і обмінної кислотностей та вологості у профілі ґрунту неудобрюваного сіяного травостану в різні періоди вегетації

не вдалося встановити зв'язку між ОВП і рН у межах одного ґрунтового розрізу і навіть групи розрізів.

Можливо, більш виражений зв'язок окисно-відновних процесів і активної кислотності ґрунту у верхніх верствах, збагачених органічною речовиною, пояснюється значно вищим пулом йонів Гідрогену. У нижніх верствах, із послабленням мікробіологічної активності, зменшується кількість протонів, здатних брати участь у перебігу ОВ-процесів.

Крива профільного розподілу вологості подібна до кривої змін Eh лише влітку (10.08.94 р), коли особливо неоднорідна вологозабезпеченість різних верст ґрунту. Проте, зв'язок ОВП із вологістю ґрунту є неоднозначним. Так, при аналізі великого числа зразків орної верстви дерново-підзолистого ґрунту встановлена тенденція до збільшення Eh із збільшенням вологості ґрунту від 4 до 18% (7), що пояснюється додатковою оксигенацією ґрунту за рахунок кисню дощової води.

До профілю вологості ґрунту подібний профіль електропровідності ґрунтових суспензій (рис.2). Отримані дані, на перший погляд, не узгоджуються із існуючими уявленнями про вплив вологості ґрунту на Eh, так як збільшення вологості, а, відповідно, зменшення аерації ґрунту й доступу вільного кисню у ґрунтове середовище, повинно призводити до зменшення величини окисного потенціалу (5). Як видно з рис.2, зменшення весною рівня вологості у верстві 20-40 см у порівнянні до верств 0-20 см співпадає із зменшенням Eh, тобто посиленням відновних процесів. Проте подальше зменшення вологості у верстві 40-60 см супроводжується зворотнім ефектом - посиленням окисних процесів. Більш високе значення Ek у верхній, найвологішій верстві ґрунту, зв'язане з й кращою аерацією, внаслідок безпосереднього контакту з атмосферним повітрям, а також

можливістю збагачення киснем дощової води. Вважають (2), що зміни рівня вологості ґрунту від 14 до 22%, які спостерігалися у наших дослідженнях, безпосередньо не впливають на величину ОВП, а стимулюють процеси життєдіяльності мікроорганізмів та трансформації органічної речовини, продукти якої, в основному, зменшують величину ОВП. У зв'язку з цим, підвищення вологості гумусованих зразків ґрунту до 90 % призводило до зменшення величини Eh на сотні мілівольт, а безгумусових, - навіть до 400 мВ, не змінювало окисного потенціалу. Цей факт дав підставу вважати, що саме стимуляція мікробіологічної активності, а не зміни аерації, призводить до зменшення ОВП ґрунту. Показано (9), що негуміфіковані органічні речовини, які утворюються при застосуванні сидератів, активізують окисно-відновні процеси в ґрунті протягом усього вегетаційного періоду. У порівнянні до контролю (без сидератів), ОВП ґрунту, з приореною

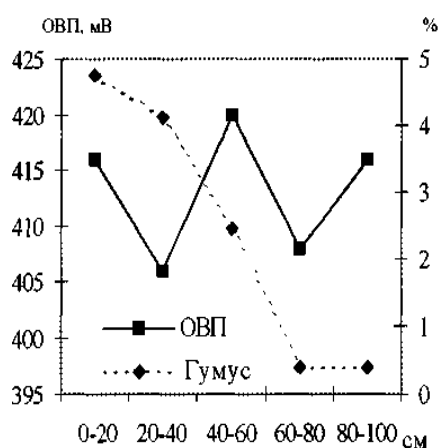


Рис.3. Зміни окисно-відновного потенціалу і вмісту гумусу у профілі ґрунту сіяного травостану

навесні біомасою суріпиці озимої, збільшувався у фази кушіння й виходу у трубку на 14-20 мВ, а перед збиранням врожаю - зменшився на 9 мВ. Приорювання сидератів (редьки олійної, мальви, мелюки, суріпиці ярої) восени, зме-

ншувало активацію окисних процесів у ґрунті, порівняно до весняного внесення, а підвищення ОВП становило, у фазу кушіння ячменю, лише 9-13 мВ і виходу у трубку - 0-7 мВ; перед збиранням врожаю, завдяки посиленню відновних процесів, ОВП зменшується на 24-40 мВ. Різний вплив способу застосування сидератів на ОВП ґрунту пояснюється тим, що органічна маса, внесена в ґрунт восени, має довший термін розкладання. Для об'єктивної оцінки наведених змін ОВ-стану ґрунту при застосуванні сидератів необхідно було б вивчити зміни активної кислотності ґрунту та структурно-функціональний стан ґрунтової мікрофлори. Результати наших досліджень (неопубліковані дані) показали, що застосування редьки олійної, як сидерату, супроводжувалося підкисленням орної верстви ґрунту, інгібуванням активності мікробіоти, особливо целлюлозорозкладаючих мікроорганізмів, сповільненням процесів нітрифікації тощо. За цих умов, основним чинником посилення окисних процесів у ґрунті при застосуванні сидеральних добрив, є низька біологічна активність ґрунту. Послаблення бактерицидної дії зеленої маси сидератів у процесі їх розкладу, активізує мікробіологічні процеси, що призводить до більш інтенсивного використання кисню і, відповідно, зменшення величини ОВП. Вплив органічної речовини на біологічну активність та ОВ-режим ґрунту, зокрема посилення відновних процесів, є доказаним фактом (3, 4). Проте, можливість безпосереднього впливу органічної речовини ґрунту на окисно-відновні процеси, вимагає додаткового вивчення. Відомо, що гумус, як

хімічна субстанція, характеризується сильною відновною здатністю (11), а сам процес утворення гумусових кислот (гуміфікація) є окиснювальним. Нами проведено порівняння профільних змін E_h та вмісту основного компонента органічної речовини ґрунту - гумусу. Як видно з рис.3, високий вміст гумусу у верхній верстві ґрунту (дернині) суттєво не вплинув на величину ОВП, так як різке зменшення гумусованості з глибиною не призводить до збільшення потенціалу.

Отже, ОВП є інтегральним показником оцінки стабільності окисно-відновних процесів ґрунту, які впливають на його екологічність (тобто, здатність підтримувати екологічну рівновагу) у системі ґрунт-атмосфера, ґрунт-природні води, ґрунт-рослина. Посилення окисних процесів у певні періоди вегетаційного циклу сприятиме нітратоутворенню, що може лімітувати симбіонтну азотфіксацію, призводити до часткової елімінації бобових рослин із травостану, та забруднення рослинницької продукції і природних вод нітратами. Зменшення ОВП ґрунту інтенсифікуватиме процеси денітрифікації й емісії в атмосферу оксидів нітрогену, які руйнують молекули стратосферного озону, а також спричиняють підкислення атмосфери й утворення кислотних опадів. Результати проведених досліджень, а також літературні дані, свідчать, що ОВП є важливим експрес-критерієм оцінки окисно-відновних процесів ґрунту, який необхідно враховувати при проведенні екологічного аналізу природних екосистем і агроценозів та розробці прогнозу рівня екологічності педосфери.

1. Возбуждая А.Е. Химия почвы. - М: Изд-во Высшая школа, 1968. - 425с.;
2. Горшкова Е.И. Деметтьева Т.Г. Динамика ОВП сухостепных почв при затоплении.- Научн. докл. высш. школы. биол.науки, 1971.- №9. С.24-29;
3. Горшкова Е.И. Изменение органического вещества сухостепных и степных почв под влиянием культуры риса: Автореф. дис. канд. сельхоз. наук. - М., 1972. -24с.;
4. Кауричев И.С., Тарарина Л.Ф., Бирюкова В. А. Влияние органического материала на окислительно-восстановительные процессы в почве при ее капиллярном насыщении - Почвоведение, 1975.-№8.- С. 742-750.;
5. Кауричев И.С., Орлов Д.С. Окислительно-восстановительные процессы

и их роль в генезисе и плодородии почв.-М.: Колос, 1982.-247с.; 6. Мишустин Е.Н. Микроорганизмы и плодородие почв.-М. :Изд-во АН СССР,1956.-356с.; 7. Орлов Д.С., Джиндил А.Р, Окислительно- восстановительный режим некоторых почв дерново-подзолистой зоны. - Агрохимия, 1974.- №3. -С. 22-27.; 8.Орлов Д.С.Химия почв.- М.:Изд-во МГУ, 1992. - 400 с.; 9. Рахметов Д.Б. Горобець С.О. Алелопатична роль альтернативних сидеральних культур у функціонуванні агрофітоценозів // Вісник аграрної науки. - 2000. - №10. - С.22-24; 10. Сердобольский И.П. Химия почвы.- М.: Изд-во АН СССР, 1953. - 324 с.; 11. Loginow W., Wisniewski W. Studies on humus fractioning based on its susceptibility to oxidizing agents.- Pol. Ecol. Stud.,1976. V.2.- №1.- P.45-49.