

УДК 631.413

## ПРИМЕНЕНИЕ РЕГУЛЯТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ

В. И. САВИЧ, И. С. КАУРИЧЕВ, К. ДРАМАН  
(Кафедра почвоведения)

К условиям оптимального роста и развития растений относится наличие в почве аэробных и анаэробных микрзон. На это указывал В. Р. Вильямс [5]. Создание таких микрзон возможно при хорошей водопрочной структуре, поскольку различия значений  $E_h$  (окислительно-восстановительного потенциала) на поверхности и внутри комочка достигают 100—200 мВ [18]. Растения частично могут сами регулировать  $E_h$ , повышая или понижая его в прикорневой зоне. В литературе указывается на создание более высоких значений  $E_h$  в почвах рисовых полей

---

В работе участвовали студентки В. Я. Зайцева и А. В. Булавина.

непосредственно вокруг корней риса [10] и в сосудах с рисом [21], а также на замедление падения  $E_h$  в затопляемых почвах при росте риса [20]. В определенной степени это связано с прохождением кислорода через стебли к корням и выделением его в прикорневую зону. В то же время увеличение  $E_h$  возможно в прикорневой зоне и при выделении через корни кислых продуктов [3]. В посевах ряда растений наблюдается снижение  $E_h$  в зоне ризосферы [17]. К таким растениям относятся люцерна и клевер [6]. Однако при интенсивном развитии аэробных и анаэробных процессов, когда значение  $E_h$  далеко от оптимального, растения не способны регулировать  $E_h$  в прикорневой зоне. Для этой цели могут применяться регуляторы окислительно-восстановительного состояния почвы. В целях усиления аэробных процессов и повышения  $E_h$  в США применяется полив водой совместно с перекисью водорода или продувание воздуха через почву [2]. Для улучшения свойств заболоченных почв в них предлагается вносить кислородсодержащие соединения [11, 12]. В этих целях рекомендуется также использовать перекись натрия [16]; для повышения  $E_h$  в условиях закрытого грунта предлагается применение  $NH_4NO_3$ ,  $KNO_3$  и  $KMnO_4$  [13]. Значение  $E_h$  почв снижалось при добавлении органических веществ [1, 4, 8, 9, 22], внесении  $FeCl_2$ ,  $MnCl_2$  и  $FeS$  [19].

Применяемые регуляторы приводят к изменению  $E_h$  почв или вследствие изменения рН или за счет непосредственного воздействия стандартного потенциала своих химических компонентов. Направленность этих двух действий может совпадать или быть противоположной.

С нашей точки зрения, влияние регуляторов ОВ состояния не может быть однозначным на почвах с различными исходными значениями рН и  $E_h$ . Регулятор ОВ состояния должен вызывать увеличение  $E_h$ , если при его внесении уменьшается рН среды и если его стандартный  $E_h$  выше  $E_h$  изучаемой почвы. Величина изменения  $E_h$  зависит от дозы регулятора ОВ состояния и окислительно-восстановительной буферной емкости почв.

Нами изучалось влияние ряда регуляторов на  $E_h$  и рН почв, на скорость изменения  $E_h$  при затоплении, фракционный состав ОВ систем, поглощение почвой кислорода, рост и развитие растений.

### Объекты и методика исследования

В качестве объектов исследования были выбраны пахотные горизонты следующих почв суглинистого механического состава: дерново-подзолистой из учхоза «Михайловское» [15], выщелоченного чернозема из учхоза «Муммовское» [14], серой лесной из учхоза «Дружба», ферралитной из Республики Руанда [7].

При изучении влияния регуляторов ОВ состояния на  $E_h$  и рН почв без растений в почву вносили определенную дозу регулятора ОВ состояния, затем ее увлажняли до состояния полной влагоемкости и компостировали заданный срок. Через каждые 5 дней определяли значения  $E_h$  и рН почв потенциометрически. В процессе работы изучали влияние на  $E_h$  и рН почв более 50 регуляторов ОВ состояния в дозах от 20 до 100 мг на 100 г. В настоящем сообщении приводятся данные по тем типам и дозам регуляторов, которые были более эффективными.

При выращивании растений почву компостировали в условиях избыточного увлажнения 7 дней, затем ее подсушивали до оптимальной влажности. После этого вносили

регуляторы ОВ состояния, отделяя их от семян прослойкой почвы в 1 см, и выращивали проростки растений. Через каждые 5 дней и в конце опыта определяли  $E_h$  и рН почв потенциометрически. В конце опыта взвешивали зеленую массу растений.

Для изучения влияния регуляторов ОВ состояния на скорость изменения  $E_h$  при затоплении в почву вносили определенную дозу регулятора, затем почву увлажняли до состояния полной влагоемкости и компостировали в течение заданного времени. Определяя в динамике  $E_h$ , рассчитывали значение  $\Delta E_h/\Delta t$  мВ/сут. В статье рассматриваются те регуляторы, которые оказали наиболее существенное влияние на  $\Delta E_h/\Delta t$ .

Для исследования влияния регуляторов на фракционный состав ОВ систем в почву вносили  $NaClO_4$ , увлажняли ее до состояния полной влагоемкости и через заданное время компостирования определяли фракционный состав методом оксидметрии.

При изучении действия регуляторов ОВ состояния на поглощение почвой кислорода

в нее добавляли с водой заданное количество  $H_2O_2$ , затем она увлажнялась до состояния оптимальной влажности. Через 3

и 5 ч после полива определяли поглощение почвой кислорода в аппарате Варбурга при экспозиции 1 ч.

### Влияние регуляторов ОВ состояния на Eh, pH почв и рост зеленой массы растений

В табл. 1 приведены данные о влиянии неорганических регуляторов ОВ состояния на Eh и pH почв без растений.

Как видно из представленных данных, регуляторы ОВ состояния значительно повысили Eh почв. Наиболее сильное влияние на Eh оказало внесение  $Fe_2(SO_4)_3$  и  $KMnO_4$ .

Аналогично изменились значения Eh под влиянием регуляторов ОВ состояния в период вегетации сельскохозяйственных культур (табл. 2).

Применяемые регуляторы ОВ состояния повысили Eh почв, однако достоверного увеличения накопления зеленой массы не наблюдалось.

Органические вещества, добавляемые в почву, в основном приводили к уменьшению Eh (табл. 3). Исключение составило повышение Eh в ферралитной почве при внесении ЭДТА, что обусловлено подкислением среды, но если пересчитать полученное значение Eh на pH-5,9, то и в данном варианте Eh снизится. В других поставленных нами опытах на черноземе, дерново-подзолистой и ферралитной почвах значения Eh уменьшались также при внесении фенола, изобутилового спирта, пирокатехина, гидрохинона, причем в первые 4 дня они увеличились по сравнению с контролем, а затем достоверно уменьшились (доза органических регуляторов ОВ состояния составляла 20—50 мг на 100 г почвы). Из неорганических регуляторов в дополнительных опытах применяли  $KNO_3$ ;  $CaCO_3$ ;  $(NH_4)_2SO_4$ , золу,  $NaClO_4$  в дозе 100 мг на 100 г и  $H_2O_2$ ,  $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$  в дозе 20 мл на 100 г. Увеличение Eh вызывали соединения, уменьшающие pH среды, содержащие кислород и ионы в высокой степени окисления.

Большой интерес представляет изучение действия регуляторов ОВ состояния на рост и развитие сельскохозяйственных культур. В табл. 4 представлены данные о влиянии регуляторов на развитие проростков кукурузы (растения выращивали в течение 7 дней).

При внесении регуляторов наблюдалась тенденция к увеличению Eh почвы, зеленой массы, длины стеблей, корней и листьев проростков

Таблица 2

Изменение Eh и pH почв в процессе роста сельскохозяйственных культур при предварительном избыточном увлажнении дерново-подзолистой почвы и внесении регуляторов ОВ состояния ( $t=23$  дня)

Регулятор ОВ состояния, 100 мг/100 г	Кукуруза		Овес		Яр. пшеница	
	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH
Контроль	487±8,75	6,34	493±9,13	6,46	515±4,96	5,84
$Fe_2(SO_4)_3$	576±11,3	5,72	557±14,76	6,04	570±8,13	5,74
Красный фосфор	495±13,7	6,07	512±6,91	6,09	545±11,36	5,61

Таблица 1  
Изменение Eh и pH почв\* при внесении в них регуляторов ОВ состояния

Регулятор ОВ состояния, 100 мг/100 г	Дерново-подзолистая почва		Ферралитная почва	
	Eh	pH	Eh	pH
Контроль	490	5,8	542	5,8
$P_2O_5$	536	5,4	605	5,2
$KMnO_4$	560	6,2	793	6,7
$Fe_2(SO_4)_3$	575	5,6	749	5,6
$Fe_2O_3$	543	5,8	725	5,8
$KH_2PO_4$	551	5,7	620	5,8

\* Почвы компостировали в условиях избыточного увлажнения в течение 12 дней.

Таблица 3

Изменение Eh и pH почв при избыточном увлажнении и внесении органических регуляторов ОВ состояния (t=8 дней)

Регулятор ОВ состояния, 50 мг/100 г	Чернозем		Ферралитная почва	
	Eh	pH	Eh	pH
Контроль	374±1,5	6,5±0,1	358±1,2	5,9±0,03
ЭДТА	358±4,5	5,2±0,04	395±2,5	4,7±0,04
Щавелевая кислота	313±18,3	3,5±0,1	315±2,9	3,2±0,4
Глюкоза	144±17,5	5,5±0,03	109±24,6	5,4±0,04

Таблица 4

Влияние регуляторов ОВ состояния на pH, ОВП почвы и развитие проростков кукурузы (горизонт A<sub>II</sub> серой лесной почвы)

Регулятор ОВ состояния, доза на 100 г почвы	Разрез	pH	Eh	Зеленая масса, г	l, мм		
					корней	стеблей	листьев
Контроль	1	7,7	160	4,4	27,3	14,1	66,8
	3	6,3	206	5,5	59,1	16,3	100,2
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 20 мг	1	6,2	215	6,6	180,1	46,4	125,3
	3	5,2	285	6,4	147,1	34,5	116,1
Fe-ЭДТА, 20 мг	1	6,2	243	5,5	48,8	20,5	78,5
	3	5,3	276	5,7	65,3	25,1	89,7
Fe-H-Ky-2, 10 г	1	3,5	440	6,4	149,5	42,4	119,3
	3	4,5	391	6,4	138,4	49,8	135,5
Fe [Fe(CN) <sub>6</sub> ], 10 мг	1	7,3	193	7,5	273,0	41,3	159,1
	3	6,0	364	7,6	275,0	50,6	183,3

кукурузы, относительная ошибка менее 10 % (табл. 4). Исследования показали, что в качестве регуляторов могут быть использованы ионообменные смолы, насыщенные окислителями и восстановителями, а также комплексные соединения Fe<sup>3+</sup> с органическими и неорганическими лигандами.

На основании полученных результатов (табл. 1, 2 и 4) можно заключить, что регуляторы ОВ состояния оказывают влияние на Eh исследуемых почв в дозе 20—100 мг на 100 г. Для изменения Eh в микроразонах при внесении регуляторов в гнезда и в рядки достаточными, видимо, будут дозы порядка 10 кг действующего вещества на 1 га.

#### Влияние регуляторов ОВ состояния на скорость уменьшения Eh при затоплении почв, фракционный состав ОВ систем и поглощение почвой кислорода

Важная роль регуляторов ОВ состояния состоит в том, что они могут изменять скорость снижения Eh при затоплении почв. В табл. 5 представлены данные, иллюстрирующие это положение.

Значение  $\Delta Eh/\Delta t$  при внесении регуляторов ОВ состояния, повышающих Eh, было ниже, чем в контроле (табл. 5). В том случае, когда применение регулятора ОВ состояния в первые дни вызвало резкое увеличение Eh (в почвах с малой буферной емкостью), то  $\Delta Eh/\Delta t$  может оказаться и выше, однако  $\Delta Eh/\Delta tEh_{исх}$  всегда будет ниже, а конечный уровень Eh выше.

При внесении регуляторов ОВ состояния изменяются поглощение почвой кислорода и фракционный состав ОВ систем. По полученным

данным, поглощение кислорода составило для дерново-подзолистой почвы без добавления регуляторов ОВ состояния  $2,68 \pm 0,029$  мл, а при добавлении 1 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  —  $1,97 \pm 0,028$  мл на 1 кг/ч. Очевидно, поглощение почвой кислорода должно уменьшиться и при использовании других регуляторов ОВ состояния, повышающих Eh.

Компостирование почв в условиях избыточного увлажнения с добавлением  $\text{NaClO}_4$  — регулятора ОВ состояния, повышающего Eh, в большинстве случаев привело к уменьшению в почве количества восстановленных веществ (табл. 6).

Таблица 5

Изменение ОВ буферности почв при внесении регуляторов ОВ состояния ( $\Delta\text{Eh}/\Delta t$ , мВ/сут)

Регулятор ОВ состояния, 100 мг/100 г	Чернозем	Ферралитная
Контроль	5,7	4,7
$\text{KMnO}_4$	1,3	2,2
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	5,4	2,8
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,4	1,4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,7	4,2

Таблица 6

Изменение количества восстановленных веществ в почве при внесении  $\text{NaClO}_4$  (емкость в ОВ интервале в % от контроля — почвы без добавления  $\text{NaClO}_4$ )

Фракции	Дерново-подзолистая почва	Чернозем	Ферралитная почва
Окисляемые $\text{KMnO}_4$ :			
1 н.—60°	80,3	75,5	—
0,5 н.—60°	108,5	99,3	76,9
0,5 н.—20°	—	103,4	100
0,1 н.—60°	50,0	50,0	100
Окисляемые $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :			
1 н.—20°	101,5	40,9	44,1
0,1 н.—20°	72,3	30,3	—
0,5 н.—20°	58,7	30,6	71,6

Таким образом, внесение в избыточно увлажненные почвы регуляторов ОВ состояния может повысить, понизить или стабилизировать Eh. Повышение Eh сопровождается уменьшением скорости снижения потенциала при затоплении, а также изменением поглощения кислорода почвой и фракционного состава ОВ систем. В качестве регуляторов ОВ состояния, повышающих Eh почв, могут быть рекомендованы как соединения, обогащенные кислородом, так и реагенты, содержащие элементы переменной валентности при высокой степени их окисленности.

### К теории применения регуляторов ОВ состояния

Регуляторы ОВ состояния в первую очередь перспективно вносить в почвы, где требуется повышение Eh. При создании оптимальных значений Eh в прикорневой зоне растения не будут испытывать токсичного влияния восстановленных продуктов и смогут нормально расти и развиваться. Применение регуляторов может быть эффективным и на почвах временного избыточного увлажнения. Как известно, такие почвы даже после высыхания сохраняют ряд неблагоприятных свойств (повышенное количество марганца и алюминия, наличие восстановленных продуктов и др.). Внесение в рядки или гнезда регуляторов ранней весной может повысить Eh в прикорневой зоне, что создаст более благоприятные условия для роста растений; это позволит произвести более ранний сев на почвах, лучше обеспеченных влагой.

Прежде чем применять регуляторы ОВ состояния, необходимо решить следующие вопросы:

1. Выяснить подвижность элементов на данной почве в зависимости от Eh и pH среды.

2. Установить целесообразность изменения Eh в микрizonaх.

3. Задать скорость действия регуляторов ОВ состояния.

4. Выбрать тип регулятора по принципу действия, форме и химическому составу.

5. Рассчитать дозу регулятора ОВ состояния.

6. Выбрать форму и способ внесения регулятора ОВ состояния.

Изменение Eh почвы при внесении регулятора ОВ состояния определяется: Eh и pH регулятора, его дозой, буферными свойствами почвы в кислом — щелочном и в окислительно-восстановительном интервалах, исходными значениями Eh и pH почвы. Для повышения Eh в микрizonaх существуют следующие условия применения регуляторов: Eh почв < Eh регулятора; pH почв ≥ pH регулятора;  $\frac{dOx}{dEh} \Delta Eh < [Ox]$

регулятора, где  $\frac{dOx}{dEh}$  — буферная емкость исследуемой почвы;  $\Delta Eh$  — необходимое изменение Eh в микрizonaх;  $[Ox]$  — количество добавленного регулятора, мг·экв/100 г.

$$\left( \frac{dEh}{dpH} \Delta pH \right) \ll (\Delta Eh); \frac{d(OH^-)}{dpH} \Delta pH > [OH^-] \text{ регулятора.}$$

Доза регулятора ОВ состояния может быть рассчитана по ОВ буферной емкости почв и равна

$$\left( \frac{dOx}{dEh} \right) \Delta Eh K; \left( \frac{dRed}{dEh} \right) \Delta Eh K,$$

где  $\Delta Eh$  — необходимое изменение Eh в микрizonaх;  $dOx/dEh$  и  $dRed/dEh$  — количество окислителя, восстановителя, которое необходимо добавить к почве для изменения Eh в данном интервале на 1 единицу; K — поправочный коэффициент, учитывающий разные формы окислителей, восстановителей, регуляторов ОВ состояния, поправку на естественное соотношение почва — раствор, естественную температуру и заданное время взаимодействия.

При эмпирическом методе расчета почва естественного сложения компостируется в условиях избыточного увлажнения в течение времени, близком ко времени избыточного увлажнения данной почвы в полевых условиях. Затем образец подсушивается до оптимального увлажнения и в него соответственно по вариантам вносят дозы исследуемого регулятора ОВ состояния (минимальную, возможно оптимальную и избыточную). Через неделю измеряют Eh и ОВП, а необходимую дозу регулятора рассчитывают методом экстраполяции или интерполяции.

Так как ряд регуляторов при непосредственном контакте с корнями растений может оказать на них неблагоприятное воздействие, то, очевидно, перспективно создание комплексных органо-минеральных регуляторов, содержащих металлы, находящиеся в высокой степени окисления. В этом случае Eh регулятора определяется следующей известной формулой

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{K_{(M-Ox)}^{\Delta\phi} - L}{K_{(M-Red)}^{\Delta\phi} - L},$$

где L — лиганд; M — металл; R — газовая постоянная; T — температура по Кельвину; F — число Фарадея; n — число электронов, участвующих в реакции;  $E_0$  — стандартный окислительно-восстановительный потенциал.

Задавшись необходимым значением  $\Delta Eh$ , зная Eh почвы, можно определить необходимое значение Eh регулятора, а задавшись  $E_0$ , уровень  $K_{(M-Ox)}^{\Delta\phi}$ ;  $-LK_{(M-Red)}^{\Delta\phi}$ . В дальнейшем по ОВ буферной емкости

почв и  $\Delta Eh$  может быть рассчитана и доза комплексного органо-минерального ОБ регулятора.

### Заключение

Добавление в исследуемые почвы  $NaClO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $KH_2PO_4$  в дозе 100 мг на 100 г, Fe ЭДТА, Fe  $[Fe(CN)_6]$  в дозе до 20 мг на 100 г приводит к увеличению Eh почв. Повышение Eh вызывают соединения высокой степени окисления, не способствующие подщелачиванию среды. При внесении в почву ЭДТА, фенола, глюкозы, изобутилового спирта Eh почв снижается. В результате внесения регуляторов ОБ состояния, повышающих Eh, уменьшается поглощение почвой кислорода, снижается доля восстановленных веществ во фракционном составе и замедляется скорость снижения Eh при затоплении почв.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Баженов Н. К., Рубцова Н. Г. Динамика окислительно-восстановительных условий и потенциала сероземно-луговых почв под рисом. — Почвоведение, 1969, № 10, с. 45—53. — 2. Бек К. А. Растение и почва. М.: Колос, 1973. — 3. Бобков В. П. Специфика почвенных процессов в солончаковых почвах при возделывании риса. — Сб. науч. тр. Южн. НИИ гидротехники и мелиорации, 1976, вып. 21, с. 3—12. — 4. Брагин А. М., Петровский Е. И. Влияние погодных условий и примененных удобрений на сезонную динамику окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) и урожай ячменя в севообороте на дерново-подзолистой почве. — Сб. науч. тр. Белорус. с.-х. акад., 1975, вып. 5, с. 149—153. — 5. Вильямс В. Р. Общее земледелие с основами почвоведения. М.: Новый агроном, 1931. — 6. Геллер И. А. О влиянии культурных растений на окислительно-восстановительный режим почвы. Докл. АН СССР, 1953, т. 89, с. 565—567. — 7. Денисов И. А. Основы почвоведения и земледелия в тропиках. М.: Колос, 1975. — 8. Зырин Н. Г., Гриндель Н. М. Сезонная динамика окислительно-восстановительного потенциала и кислотно-растворимого железа в дерново-подзолистых почвах. — Биологические науки, 1963, № 2, с. 175—181. — 9. Кауричев И. С., Тарарина Л. Ф., Бирюкова В. А. Влияние органического материала на развитие редокс процессов в почве в стерильных условиях. — Изв. ТСХА, 1977, № 3, с. 109—114. — 10. Костенков Н. М. Особенности окислительно-восстановительных процессов в почвах рисовых плантаций Приморья. — В сб.: Химия почв рисовых полей. М.: Наука, 1976, с. 127—151. — 11. Лопатин В. Д. Перспективы повышения урожайности растений путем кислородной мелиорации обводненных почв без удаления воды. — Бот. журн., 1973, т. 44, № 11. — 12. Лопатин В. Д. Идея кислородной мелиорации обводненных почв. — В сб.: Мелиорация с.-х. и лесных угодий Северо-Запада СССР. Карельский фил. АН СССР. Петрозаводск, 1962. — 13. Овчаренко М. М., Муравицкая И. И. Окислительно-восстановительные процессы в условиях закрытого грунта. — Докл. ТСХА, 1972, вып. 188, с. 45—52. — 14. Поддубный Н. Н. Развитие современного почвообразовательного процесса в автоморфных почвах и изменение их вещественного состава под влиянием сельскохозяйственного использования. — Автореф. докт. дис., ТСХА, 1973. — 15. Поддубный Н. Н., Савич В. И., Заболотнов Б. В., Кравцова Н. М. Почвы опытных полей учебного хозяйства «Михайловское». — Докл. ТСХА, 1969, вып. 149, с. 101—104. — 16. Преображенский К. И., Емельянова И. М. К вопросу о кислородной мелиорации почв. — Агрехимия, 1967, № 9, с. 33—37. — 17. Талько С. М. Окислительно-восстановительный режим дерново-подзолистых почв Житомирского полевья как фактор плодородия. — Автореф. канд. дис., Воронеж, 1965. — 18. Тарарина Л. Ф. Сезонная динамика окислительно-восстановительного потенциала и подвижных форм некоторых элементов в серой лесной почве. — Автореф. канд. дис. ТСХА, 1971. — 19. Choshal Subrata, Larsson Börje. — Acta agr. Scand., 1977, vol. 27, N 3, p. 233—241. — 20. Ghosh S. N., Kar A. K., Dhuha S. P. — Technology (India), 1974, vol. 11, N 4, p. 425—428. — 21. Kar A. K., Rai R., Dhuha S. P. — Fertil Technol., 1977, vol. 14, N 1—2, p. 29—31. — 22. Katyal J. C. — Soil Biol. a. Biochem., 1977, vol. 9, N 4, p. 259—266.

Статья поступила 2 ноября 1979 г.

### SUMMARY

Application of  $NaClO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $KMnO_4$  at the rate from 100 mg per link of crop rotation will increase from 17 to 22—32 %, which will allow to obtain 10 hwt tons of oxidation-reduction state of soils resulted in higher soil Eh. Higher Eh was caused by the compounds of high degree of oxidation which did not induce alkalization

of the medium. Application of EDTA, phenol, glucose, sobutyl alcohol into the soil resulted in lower Eh. Application of regulators of redox state which increased Eh decreased the absorption of oxygen by the soil, lowered the portion of reduced substances in the fractional composition, slowed down the rate of Eh decrease under soil flooding. The formulas of calculation of the doses of redox state regulators are presented.