

В.В. СНАКИН, А.Г. ДУБИНИН

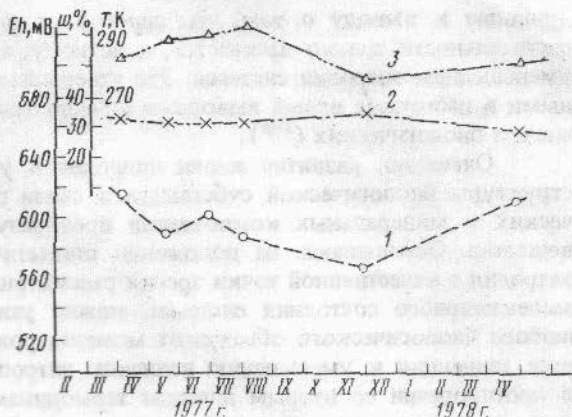
**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОЧВ  
ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
БИОГЕОЦЕНОТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ***(Представлено академиком Е.Н. Мишустиним 5 XII 1979)*

В последнее время в ряде исследований проявлен интерес к использованию законов термодинамики для оценки биологических явлений (<sup>1-7</sup>). Эти работы имеют не только научное, но и методологическое значение, поскольку в них предпринята попытка при описании некоторых процессов жизнедеятельности растительных и животных организмов оперировать законами, полученными для неживой природы. Такой подход кажется правомерным, так как термодинамика опирается на универсальные законы природы, в частности закон сохранения энергии. Предметом же современной термодинамики является изучение некоторых общих свойств материи, раскрываемых в процессах преобразования форм движения при взаимодействии тел природы. Кроме того, в истории науки есть убедительные примеры применимости специфических законов низшей формы движения материи для описания высшей формы.

В настоящей работе сделана попытка термодинамической интерпретации величин электродных потенциалов  $\varphi$ , в частности окислительного потенциала почвы  $Eh$ , для описания суммарного процесса жизнедеятельности степного биогеоценоза. С этой целью на территории заповедника "Хомутовская степь" (Приазовье) под разнотравно-типчачково-ковыльной ассоциацией была проведена серия опытов по фиксации (*in situ*)  $Eh$  чернозема обыкновенного (горизонт 0-10 см) в различное время года с помощью тонкослойных платинированных электродов типа ЭТПЛ-01. Измерения  $Eh$  осуществляли полевым иономером И-102 на 5 пикетах, в каждом из которых на период измерений (5-7 дней; начало измерений через 2-3 дня после достижения устойчивого значения потенциала) в почву на глубину 6-7 см были погружены 3-4 электрода. Такое количество электродов обеспечивало хорошую воспроизводимость средней величины измеряемого  $Eh$  ( $\pm 3-5$  мВ), несмотря на то, что показания отдельных электродов подчас отличались друг от друга и воспроизводимость их показаний была неполной. Ввиду того, что ранее было отмечено наличие четкой суточной цикличности  $Eh$  степного биогеоценоза (<sup>8</sup>), приводимые ниже результаты являются средними значениями из 18 измерений в течение 3 сут показаний 15-20 электродов. Одновременно с  $Eh$  определяли температуру и полевую влажность почвы.

Для подтверждения адекватности  $\varphi$ , измеряемого индифферентным электродом,  $\varphi$  данной системы в целом применяли прием, предложенный в работе (<sup>9</sup>) и использованный далее (<sup>10</sup>) для микробиологических сред. Проверка заключалась в смещении на  $\pm 200$  мВ величины  $\varphi$  относительно первоначальной путем наложения тока поляризации  $i = 2$  мА/см<sup>2</sup>. Авторы (<sup>9</sup>, <sup>10</sup>) утверждают, что в том случае, когда после размыкания поляризующей цепи происходит возвращение  $\varphi$  электрода к бестоковому значению, последний отражает действительную величину потенциала системы. Для исследованных нами почв такое условие адекватности соблюдалось, и время возвращения к первоначальному значению  $\varphi$  составляло 35-60 мин.

Рис. 1. Окислительный потенциал (по водородной шкале) почвы степного биогеоценоза (1) и соответствующие ему значения влажности (2) и температуры (3) почвы в различное время вегетационного периода



Почва представляет собой сложную гетерогенную окислительно-восстановительную систему, в которой происходит множество необратимых и неравновесных процессов. Это обстоятельство, а также методические погрешности, приводящие к плохой воспроизводимости показаний электродов, послужили некоторым авторам поводом для утверждения о невозможности термодинамической трактовки величины окислительного потенциала, измеряемого в биологических объектах (11, 12).

Однако воспроизводимость показаний зависит от корректности методики измерений и при определенных условиях, как было показано выше, может быть вполне удовлетворительной. Кроме того, известно, что в почве присутствует ряд простых веществ, находящихся как в окисленной, так и в восстановленной форме, например соединения железа и йода. Подобные системы, присутствуя в небольших количествах в сложной окислительно-восстановительной среде, выступают в роли медиаторов потенциала (13, 14). Простая окислительно-восстановительная система медиатора, приходя в равновесие со сложной, воспринимает ее потенциал, который и фиксируется индифферентным электродом. В силу этого, по нашему мнению, регистрируемый потенциал почвы, по крайней мере в первом приближении, соответствует ее окислительному потенциалу, и поэтому к полученным значениям  $Eh$  допустимо применение ряда термодинамических уравнений, используемых в классической термодинамике, в том числе таких, как

$$(1) \quad \varphi = Eh = -\frac{\Delta G}{nF},$$

где  $\Delta G$  — изменение изобарно-изотермического потенциала системы;  $n$  — число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе;  $F$  — число Фарадея.

Полученные экспериментальные результаты по динамике величины  $Eh$  почвы степного биогеоценоза приведены на рис. 1. Попытаемся объяснить ход кривой исходя из общих термодинамических и биологических принципов.

Из термодинамики известно уравнение, связывающее  $\Delta G$  с изменением энтропии  $\Delta S$  и энтальпии  $\Delta H$  системы:

$$(2) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

которое мы используем при рассмотрении верхнего слоя почвы биогеоценоза как единого целого. Тогда

$$(3) \quad Eh = \frac{-\Delta H + T\Delta S}{nF},$$

где  $T$  — температура, К. При соблюдении условия незначительного изменения  $\Delta H$ , а также влажности  $w$  и температуры почвы (значения полевой влажности почвы в период измерений находились в пределах 30–34%, а колебания ее температуры составляли  $\pm 3\%$ ) анализ представленной на рис. 1 зависимости и уравнения (3)

приводит к выводу о том, что переход от весеннего периода, когда вегетация растительности только начинается, к летнему, а затем к осеннему сопровождается уменьшением энтропии системы. Это утверждение вполне согласуется с разработанными в настоящее время выводами термодинамики необратимых процессов, в том числе и биологических (1-6).

Очевидно, развитие жизни приводит к упорядочению, усовершенствованию структуры биологической субстанции в связи с тем, что хаотичный набор органических и минеральных компонентов преобразуется в стройную систему живого вещества. Основываясь на положении статистической термодинамики о том что энтропия с качественной точки зрения рассматривается как мера неупорядоченности молекулярного состояния системы, можно утверждать, что в процессе развития любого биологического объекта от момента рождения до смерти в целом наблюдается тенденция к уменьшению величины энтропии  $S^*$ . Данный тезис не находится в противоречии со вторым началом термодинамики, так как энтропия открытых систем, каковыми являются биологические объекты, может изменяться по двум причинам: за счет необратимых явлений внутри самой системы  $d_i S$  и путем переноса через ее границы энтропии в окружающую среду или обратно  $d_e S$ , т.е.

$$(4) \quad dS = d_i S + d_e S.$$

По второму началу термодинамики для необратимых процессов всегда  $d_i S > 0$ . С другой стороны,  $d_e S$  для открытых систем может быть как больше, так и меньше нуля, что, следовательно, не исключает наличия различных знаков у величины  $dS$  (1).

Рассматривая проблему существования живой материи с точки зрения физико-химической сущности процессов, можно констатировать, что жизнь поддерживается, в конечном итоге, рядом последовательно и параллельно протекающих окислительно-восстановительных реакций, причем количественной характеристикой такой окислительно-восстановительной системы является ее окислительный потенциал.

Таким образом, в настоящей работе показано, что при соблюдении определенных условий, в том числе и методического плана, окислительный потенциал почвы может служить характеристической величиной для оценки интенсивности протекания процессов жизнедеятельности в почве, а также предпринята попытка на основе анализа термодинамических функций объяснить феномен снижения окислительного потенциала почвы степного биогеоценоза за вегетационный период от весны к осени.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. Б.П. Никольскому и Е.А. Матеровой (ЛГУ) за ценные замечания, высказанные при обсуждении работы.

Институт агрохимии и почвоведения  
Академии наук СССР, Пушкино Московск. обл.

Поступило  
10 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, Новосибирск, "Наука", 1976.  
<sup>2</sup> И. Пригожин, Ж. Николис, УФН, т. 109, 13 (1973). <sup>3</sup> П. Гленсдорф, И. Пригожин, Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций, М., "Мир", 1973. <sup>4</sup> Р. Хаазе, Термодинамика необратимых процессов, М., "Мир", 1967. <sup>5</sup> В.Р. Волобуев, Изв. АН СССР, сер.биол., № 5 (1978). <sup>6</sup> А.И. Зотин, Термодинамический подход к проблемам развития, роста и старения, М., "Наука", 1974. <sup>7</sup> А.И. Вейник, Термодинамика необратимых процессов, Минск, "Наука и техника", 1966. <sup>8</sup> В.В. Сякин, Г.К. Зыкина, Т.Л. Быстрицкая, В кн.: Исследование почв и почвенных режимов в степных биогеоценозах Приазовья, Пушкино, 1977, стр. 132. <sup>9</sup> Н.И. Некрасов, О.И. Парфенова, Микробиология, т. 7, 164 (1938). <sup>10</sup> G.S. Isaeva, V.M. Kantere, A.M. Pisarevsky, Bioelectrochem. and Bioenerg., 2, 26 (1975). <sup>11</sup> Л. Михазлис, Окислительно-восстановительные потенциалы, ОНТИ, 1936. <sup>12</sup> Н.И. Некрасов, ЖФХ, т. 11, 84 (1938). <sup>13</sup> С. Глестон, Введение в электрохимию, М., ИЛ, 1951, стр. 349. <sup>14</sup> Л.И. Антропов, Теоретическая электрохимия, М., "Высшая школа", 1975, стр. 176.

\* Однако следует иметь в виду различные флуктуации  $S$  в периоды отклонений от нормального процесса развития (болезни и т.д.).