



МИНПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»  
(ТГПУ им. Л.Н. Толстого)

Кафедра биологии и технологий живых систем

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
(БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

**на тему:**

**Влияние алюминия на характеристики растений**

Выполнена:  
студенткой 4 курса  
группы 821561  
очной формы обучения  
факультета естественных наук  
направления подготовки 06.03.01 Биология  
направленность (профиль) Биоэкология  
**Архиповой Альбиной Эдуардовной**

Тула, 2020

**Работа выполнена на факультете естественных наук  
ФГБОУ ВО «ТГПУ им. Л.Н. Толстого»**

Научный руководитель – Иванищев Виктор Васильевич, доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой биологии и технологий живых систем.

09.06.2020 г.

*(Подпись)*

**Работа обсуждена на заседании кафедры биологии и технологий живых систем**

**(протокол № \_10\_ от 12 мая 2020 г.) и допущена к защите**

Заведующий кафедрой

Иванищев В.В. д.б.н., профессор

биологии и технологии живых систем

09.06.2020 г.

*(Подпись)*

Защита состоится «23» июня 2020 г. в 9:00 часов.

**Декан факультета естественных наук**

**И.В. Шахкельдян**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>ГЛАВА 1. СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1. Алюминий как металл .....</b>	<b>6</b>
<b>1.2. Биологическая роль алюминия.....</b>	<b>10</b>
<b>ГЛАВА 2. ВОЗДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ НА КОМПОНЕНТЫ СИСТЕМ.....</b>	<b>14</b>
<b>2.1. Токсикологическое влияние алюминия .....</b>	<b>14</b>
<b>2.2. Соединения алюминия в твердой фазе почв.....</b>	<b>17</b>
<b>2.3. Влияние ионов алюминия на минеральное питание .....</b>	<b>20</b>
<b>2.4. Распределение алюминия в растении .....</b>	<b>27</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>40</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>422</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Неустойчивость растений к неблагоприятным факторам окружающей среды считается отправной точкой для выработки их устойчивости и адаптации к стрессовым условиям. По данным [1], показатели устойчивости взаимосвязаны с урожайностью, а важным показателем для качества зерновых культур является адаптивность потенциала.

Если в почве, где обитает корень, наблюдается большая концентрация ионов алюминия, это ведет к неустойчивости растений по отношению к окружающей среде. Поэтому многие работы ученых направлены на решение этой проблемы, а именно на токсичность алюминия и его воздействия на растения[2–8].

Для того чтобы увидеть реакцию растений, на практике берут большие концентрации алюминия: 10–20, 50–70 мг Al/л [2, 9–12].

Но такие концентрации помогают изучать не только восприимчивость к неблагоприятным факторам, но и снисходительное отношение, когда смерть растения происходит на большом уровне раздражения. Практика же показала, для изучения неустойчивости растений можно брать низкую концентрацию ионов алюминия, чтобы увидеть их способность адаптации для улучшения метаболических процессов, сопротивляющихся понижению продуктивности .

**Степень разработанности.** Одной из главных проблем является токсичность металлов, особенно алюминия(Авдонин Н.С., 1969; Кочян Л.В., 1995; Synzyns V.I. et al., 2002). Его токсичность зависит от разнообразных химических формам, которые могут переселяться в почву и воду (Орлов Д.С., 1994). По мнению ученых, в особенности Э.Л. Климашевского и Л.В. Кочян, токсичность алюминия считается главной проблемой эффективности различных сортов, которые растут на почвах с килой средой, а это 40% всех земель, которые обрабатывают(Климашевский Е.Л., Чернышева Н.Ф., 1980;

Кочян Л.В., 1995). Для того чтобы лучше знать влияние токсичности алюминия на все уровни жизни растительного мира, необходимо изучить его подавляющее воздействие на цитогенетический уровень (Фой К.Д., 1978; Климашевский Е.Л., 1982, 1983; Фрида J., 1991; Буланова Н.В. и др., 2002).

С учетом вышесказанного, зарождается вопрос о возможном двойном действии тяжелых металлов на растения. Из-за комбинированного воздействия этих элементов на растения их действия могут увеличиваться или понижаться (Алексеев Ю.В., 1987).

В настоящее время сельскохозяйственные экосистемы сильно поддаются неблагоприятным искусственным воздействиям. Одна из самых важных проблем в агроэкологии – это загрязнение почвы разными опасными токсинами. Поэтому живые экосистемы, обитающие в условиях опасных для жизни, обладают структурной изменчивостью, низкой адаптацией к внешней среде, а так же произвольным составом видов и отсутствием способности в продолжении рода (Моторина Ю.И., Овчинников Н.С., 1975; Колесников Б.Г., Моторина Ю.И., 1978)))

Токсичность тяжелых металлов, но и их загрязнение, может поспособствовать возрастанию мутаций для всего живого, а также поспособствовать возникновению и новых факторов мутации (Lekavicius RB, 1983).

Стабильное состояние агроэкосистем взаимосвязано с восприимчивостью растений живыми и неживыми факторами, так как от этого зависит техногенное загрязнение территорий. Установлено, что если в почве находятся токсичные тяжелые металлы, которые пагубно влияют на жизнедеятельность растений, то это в конечном итоге наносит вред урожаю. Одновременно меняющийся биохимический статус растительного мира в некоторой степени частично воздействует на состояние других компонентов биоценоза и может менять взаимоотношения хозяина к паразиту.

Для того чтобы сохранить агроэкосистемы в нормальном состоянии, необходимо изучить и дать оценку адаптации главным элементам ценоза, а так же найти пути решения, что бы не потерять их устойчивость.

В растворах почвы, где кислотность повышенная, присутствие железа и алюминия больше чем остальных металлов , занимающие 3 и 4 ступени в верхних слоях литосферы после кислорода и кремния). Борьба с токсичностью алюминия считается одной из главных практических задач, так как ионы алюминия и некоторые его органические комплексы, которые находятся в растворах почвы, вредны для растений. Благодаря изучению всех основ адаптации растения к ионном металла алюминия, поможет нам увеличить понятие о токсичности тяжелых металлов и найти пути решения в борьбе с ней, выявить более стабильные виды растений, для того чтобы сформировать адаптивные сорта в сельскохозяйственных культурах.

**Объект** – растительный мир

**Предмет** – влияние алюминия на растения

**Цель** – анализ влияния алюминия на рост, развитие и характеристики состояния растений.

**Задачи:**

1. Дать понятие алюминию как металлу;
2. Определить биологическую роль алюминия;
3. Определить токсикологическое влияние;
4. Указать соединения алюминия в твердой фазе почв;
5. Выяснить влияние ионов алюминия на минеральное питание;
6. Выявить распределение алюминия в растении.

## ГЛАВА 1. СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ

### 1.1. Алюминий как металл

Алюминий (Al) - самый распространенный металл в земной коре. Его количество достигает 8,6% по весу. Свободной природы не существует в природе из-за ее высокой химической активности. Встречается чаще всего в виде соединений: алюмосиликатов, бокситов, кристаллического оксида алюминия (корунда, наждака). И хотя количество этого микроэлемента в почве огромно, его содержание в растениях незначительно (в среднем 0,02% по массе) [14].

Алюминий – это элемент, относящийся к группе легких металлов и имеющий матовое серебристо-белое оксидное покрытие. В периодической таблице Д. И. Менделеева этот химический элемент называется Al (алюминий) и содержится в основной подгруппе группы III, третий период, атомный номер 13 [10].

Свои первые шаги по добычи алюминия совершил известный Парацельс еще в 16 веке. Он выделил «квасцы» из квасцов, которые в то время содержали оксид неизвестного металла. Немецкий химик Андреас Маргграф вернулся к этому эксперименту в 18 веке. Он назвал глинозем «глинозем», что в переводе с латыни означает «вяжущий» [21].

В течение многих лет британские, датские и немецкие ученые пытались выделить чистый алюминий. В 1855 году металлический алюминий был погружен в парижскую ярмарку. В результате остались только предметы роскоши и украшения, потому что металл был довольно дорогим. В конце 19 века появился более современный и дешевый способ производства алюминия. В 1911 году была выпущена первая партия дюралюминия в Дурене,

названном в честь города. В 1919 году из этого материала был изготовлен первый самолет.

Металлический алюминий обладает большой электропроводностью и теплопроводностью, устойчив к коррозиям, а так же характеризуется морозостойкостью и пластичностью. Алюминий имеет одно из важных свойств – это низкий удельный вес (плотность) примерно 2,7 г / см<sup>3</sup>. Температура плавления составляет около 660 ° С. Поэтому исходя из его свойств можно понять, что он хорошо обрабатывается давлением, то есть подходит для волочения и прокатки металлов, а так же для их формовки иковки, может хорошо поддаваться различным видам сварки.

Если наличие и количество природных примесей алюминия, которыми являются такие металлы как кремний, железо, цинк, титан и медь, велико, то это может погубить свойства чистого металла [9].

В зависимости от степени очистки выделяется алюминий высокой производственной чистоты. Практическая разница содержится в разнице в коррозионной стойкости при определенных условиях. Если металл чист, то он дорог. Производственный алюминий пользуется спросом для создания сплавов, проката и продукции для кабелей и проводов. В свою же очередь металл с большей чистотой применяется для целей специального назначения.

Электропроводность алюминия дает обогнать себя только золоту, серебру и меди. Сочетая в себе маленькую плотность и высокую электропроводность, алюминий остается конкурентом меди в области кабелей и проводов. Длительный отжиг повышает электропроводность и понижает упрочнение.

Теплопроводность алюминия увеличивается с повышением чистоты металла, а добавленная туда примесь марганца, магния и меди могут понизить это свойство. С точки зрения теплопроводности алюминий теряет только медь и серебро. Благодаря этому свойству металл используется в устройствах теплообмена и холодильных аппаратах[24].

Данные о количестве теплоты и температуры плавления у алюминия значительно выше, чем у большей части металлов. Увеличение чистоты алюминия, способствует его большему отражению света от плоскости. Он неплохо отполирован и анодирован.

Алюминий обладает большим сродством к кислороду и покрыт на воздухе тонкой прочной глиноземной пленкой. Эта пленка защищает металл от последующего окисления и гарантирует его хорошие антикоррозионные свойства. Алюминий устойчив к атмосферной коррозии, морской и пресной воде, практически не взаимодействует с органическими кислотами, концентрированной или разбавленной азотной кислотой.

Алюминий - очень активный амфотерный металл. В нормальных условиях прочная оксидная пленка определяет ее долговечность. Если вы разрушаете оксидную пленку, алюминий действует как активный восстановитель металла. В тонко измельченном состоянии и при большой температуре он вступает в реакцию с кислородом. При накаливании реакции происходит взаимодействие с серой, фосфором, азотом, углеродом и йодом [8].

Если нормальные условия, металл реагирует с хлором и бромом. Нет реакции с водородом. Алюминий образует сплавы из металлов, которые содержат интерметаллические соединения - алюминиды.

Интенсивное взаимодействие с водой происходит в условиях очистки от оксидной пленки. Реакции с разбавленными кислотами просты. При нагревании происходят реакции с концентрированной азотной кислотой и серной кислотой. Алюминий спокойно вступает в реакцию со щелочами. Практическое использование в металлургии открыло свойство извлекать металлы из оксидов и солей - алюминотермические реакции [30].

Алюминий занимает первое место среди металлов и третий среди всех элементов по распределению в земной коре. Около 8% массы земной коры состоит из этого металла. Алюминий является микроэлементом в тканях животных и растений. В природе встречается в связанном виде в виде

камней, минералов. Каменная оболочка Земли, составляющая основу континентов, состоит именно из минералов и силикатов.

Алюмосиликаты - это минералы, образовавшиеся благодаря вулканическим процессам в определенных условиях высокой температуры. Распавшиеся первичные алюмосиликаты (полевых шпатов) повлекли за собой новообразование вторичных пород, которые содержат больше алюминия. Алюминий присутствует в строении вторичных пород в виде гидроксидов или гидросиликатов. Однако не все породы, содержащие алюминий, могут быть сырьем для глинозема, продукта, из которого алюминий получают электролизом.

Чаще всего алюминий изготавливается из боксита. Месторождения этого минерала распространены в странах тропических и субтропических регионов. Нефелиновые минералы также используются в России, месторождения которой расположены в Кемеровской области и на Кольском полуострове. При извлечении алюминия из нефелина также получают калий, карбонат натрия, цемент и удобрения.

Боксит содержит 40-60% глинозема. Также включены оксид железа, диоксид титана, диоксид кремния [1].

Процесс Байера используется для извлечения чистого глинозема. В автоклаве руду нагревают с помощью гидроксида натрия, охлаждают и «красный шлам» (твердый осадок) отделяют от жидкости. После осаждения гидроксида алюминия из полученного раствора и его прокаливания получают чистый оксид алюминия. Глинозем должен соответствовать высоким стандартам чистоты и размера частиц.

Глинозем (глинозем) добывается из добытой и очищенной руды. Затем глинозем превращается в алюминий путем электролиза. Последний шаг – возобновление реакции Холла-Эру. Этот этап происходит при электролизе раствора оксида алюминия в расплавленном криолите выделяется алюминий. Катод является дном электролитической ванны, а анод - углеродными стержнями в криолите. Жидкий алюминий оседает в растворе криолита с

3-5% глинозема. Температура реакции возрастает до  $950^{\circ}\text{C}$ , что значительно выше, чем температура плавления одного алюминия ( $660^{\circ}\text{C}$ ). Глубокая очистка алюминия осуществляется зонной плавкой или дистилляцией через субфторид.

В промышленности алюминий используется в роли базы для сплавов (дуралюмин, силумин) и легирующего элемента (сплавы на основе меди, железа, магния, никеля). Сплавы алюминия применяются в хозяйстве, в архитектуре и строительстве, в судостроении и автомобилестроении, а также в космической и авиационной технике. Этот металл так же используется при изготовлении взрывчатой продукции. При изготовлении бижутерии обращаются к анодированному алюминию. Не исключение, что он так же применяется и в электротехнике [17].

## **1.2. Биологическая роль алюминия**

Биологическая роль алюминия мало изучена. Он входит в состав тканей и межклеточных растворов растений, контролируя их коллоидные свойства. Кроме того, было обнаружено, что он участвует в ферментативных процессах (как активатор, так и ингибитор) [31].

Наличие алюминия способствует росту регенеративной и эпителиальной ткани живых организмов. В некоторых овощах относительный избыток алюминия повышает их солеустойчивость.

Также было отмечено влияние этого элемента на увеличение вязкости, снижение проницаемости протоплазмы и уменьшение количества воды, содержащейся в тканях растений.

Влияние дефицита алюминия в почве на развитие и рост растений в естественных условиях не установлено, но часто бывают случаи чрезмерных количеств. Они вызывают кислотность почвы и поставку фосфора, калия, марганца, бора, железа и натрия для сельскохозяйственных культур.

Концентрация алюминия выше 1 мг / л воды может оказать негативное влияние на рост и развитие сельскохозяйственных культур [28].

Избыток этого микроэлемента в почве приводит к деформации органов растений (скручивание листьев, белые пятна на них), задержке роста растений( при подвижной концентрации алюминия от 2 до 5 мг / 100 г почвы), резкой снижении урожайности и частая гибель растений (при 10 мг / 100 г почвы). В то же время даже в случае высокой токсичности алюминий, в отличие, например, от марганца, не накапливается в надземной части большинства растений.

По отношению к алюминию культуры можно разделить на четыре группы:

1. очень чувствительный (клевер, люцерна, сахарная свекла и столовая свекла),
2. чувствительные (капуста, морковь, репа, турнепс, озимая пшеница, рожь, ячмень),
3. среднечувствительны (кукуруза, подсолнечник, яровая пшеница, просо, лен, помидоры, фасоль, горох)
4. нечувствителен (гречка, картофель, луговые злаки).

Повышенным содержанием этого микроэлемента отличаются пшеница, овес, рис, картофель, авокадо. Чуть меньше его в некоторых овощных культурах (топинамбур, баклажаны, савойская капуста, артишок), а также в ягодах и фруктах( яблоки, клубника, киви). Белокочанная капуста, фасоль, персики содержат минимальное количество алюминия [12].

В процессе изучения влияния алюминия на сельскохозяйственные растения было обнаружено, что основное значение имеют его концентрации. Так, при обработке посевного материала раствором хлористого алюминия с концентрацией 0,1 – 0,5 мг/л наблюдалось более интенсивное прорастание семян, а обработка аналогичным раствором с более высокой концентрацией (1,0 мг/л) способствовала задержке их прорастания.

При низких концентрациях алюминия (менее 0,5 мг/л) происходит увеличение поглощения калия и стимуляция подачи его из корней в наземные части растения.

Более высокие концентрации микроэлемента способны нарушить синтез белка, а также вызывать разрушение корней и корневых волосков.

Относительный избыток этого металла отрицательно влияет на обмен веществ в культурах. Особенно это отражается на образовании семян и их дальнейшем развитии. Даже у таких высокоустойчивых к действию алюминия растений как луговые злаки, повышенное содержание этого элемента в почве вызывало замедление роста и ухудшение развития [39].

В почвах алюминий обычно находится в форме труднорастворимых соединений. Растворимые его формы встречаются в грунтах с кислой реакцией, расположенных в северных районах, а также в субтропических почвах. Увеличивается их количество также при отсутствии в почвенном слое кислорода.

Водорастворимое и коллоидное гидроксидное соединение алюминия при взаимодействии с органическими кислотами образует подвижные комплексные формы, которые могут перемещаться в почвенных горизонтах. Действие солей алюминия на растения неоднозначно и зависит от вида почв. Так, одинаковое количество этого микроэлемента, внесенного на черноземных почвах и на подзолистых практически не имело никаких последствий в первом случае и оказывало негативное воздействие на культуры во втором.

Известкование почв, содержащих избыточное количество алюминия, помогает снизить их кислотность и устранить излишки этого металла. Применение в этом случае препаратов, содержащих магний, позволит получить более надежный результат. Рекомендуется также применение фосфорных удобрений. В этом случае фосфор связывает свободный алюминий, что приводит к образованию нерастворимых солей и нейтрализует вредное действие этого микроэлемента [40].

Как показывает практика, подобная мера способствовала значительному улучшению роста некоторых культур (люцерны и красного клевера). В качестве органических удобрений нежелательно использовать навоз, поскольку он способствует усилению кислотной реакции грунта. Вместо него лучше вносить коммунальные отходы: ветки и зеленую массу после обрезки деревьев, а также прочие отходы органического происхождения, имеющие нейтральную или щелочную реакцию.

Замечено, что разложение органического вещества травянистых растений (корневых остатков, сена, соломы) способствует уменьшению количества растворимых форм алюминия в почвах [13].

## ГЛАВА 2. ВОЗДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ НА КОМПОНЕНТЫ СИСТЕМ

### 2.1. Токсичность влияния алюминия

Для проживающих в почве организмов, алюминий считается опасным металлом для их жизни, особенно если растворен в сильнокислой среде. Для большинства почв характерно поглощение более высоких концентраций алюминия относительно с концентрациями щелочных катионов. Для многих видов растений такое отношение концентраций благоприятно для жизни, но если количество алюминий-кальция под влиянием кислотных осадков очень сильно изменится, это способствует замедлению роста корней и в конечном итоге может поставить вопрос для жизни деревьев[18].

Так же идущие процессы в почве, изменяющие состав микроорганизмов, повышают их активность, что влечет за собой минерализацию и увеличение процесса размножения, но и могут повлиять на объединение азота и внутренне закисление.

Закисление пресных вод - это утеря их способностей к нейтрализации. Этот процесс вызван одними из сильных кислотами такие как серная и азотная. В течение долго времени сульфаты принимают на себя главную роль, однако во время таяние снега они вместе с нитратами взаимодействуют сообща. В этом процессе присутствие алюминия велико[5].

Закисление водоемов делят на 3 этапа :

1.Щелочность понижается, т.е. уменьшение способности к нейтрализации при неменяющемся показателе рН.

2. Значение рН напрямую зависит от количества ионов гидрокарбоната. Показатель рН в течение года не превышает 5,6, когда чувствительные виды живых организмов погибают уже при рН = 6,5.

3. Если  $pH=4,5$  кислотность водоема стабилизировалась. В этих условиях кислотность зависит только от реакции гидролиза алюминия. В такой среде живут исключительно животный планктон с водорослями и пару видов насекомых и растений[20].

Гибель живых существ может быть вызвана не только токсичностью иона алюминия, но и токсичностью других тяжелых металлов, выделяющихся под влиянием иона водорода.

Количество питательных веществ для растений ведет к их снижению. Если применить фосфат-иона ионы алюминия могут получить нерастворимый фосфат алюминия, оседающий на дне:  $Al_3PO_4 \cdot 3AlPO_4$ . По большей части, уменьшение  $pH$  идет параллельно с гибелью многих живых организмов.

Одним из основных факторов понижения жизнедеятельности растений на почвах с кислой средой является токсичность солей алюминия. В водоемах алюминий может принимать три формы: ионную, коллоидную, взвешенную. Образующиеся сильные соединения, а так же и органоминеральные, находятся в растворенной или взвешенной виде в водоемах.

Для соединений алюминия характерны множество реакций с оксидами и гидроксидами, а также с их различными комплексами органических кислот, насыщенных почвенными и поверхностными растворами. В кислой среде при  $pH = 4,5$  формы алюминия, которые не могут раствориться, могут стать растворимыми, что ведет к очень большому присутствию их подвижных форм. Все это ведет к тому, что метаболизм растений начинает меняться, прекращают образовываться половые органы, а общая радикальная биомасса и ее абсорбционная поверхность падают.

В мире около 40% площади для посева приходится на кислую почву, что ограничивает сельское хозяйство в посевах, так как токсичность алюминия является пагубным фактором для растений, а это, в свою очередь, ведет к потере около 12 млрд. тонн зерна в год. Поэтому, чтобы растение

адаптировалось к солям, при разработки новых сортов прибегают к устойчивым диким сородичам злаковых и культурных растений [6].

Для того чтобы выбрать генотип, который будет относиться к кислой почве терпимо, так как в ней находятся подвижные алюминиевые формы, принято исследовать серии зимних и весенних форм гибридов. Токсичность алюминия ведет к замедлению и сокращению роста корня и клеток, а так же отложению лигнина и изменению состава полисахаридов в клеточной стенке. Адаптация к алюминию состоит в том, чтобы найти устойчивые формы против искусственных сред, в которых будут находиться соли алюминия.

В средах с концентрацией  $2,0 \text{ мг L1AlCl36H2O}$  в зависимости от генотипа происходит понижение показателя ИРТ в 1,7-5,0 раза по сравнению с контролем. Если количество алюминия продолжает расти, то это начинает останавливать жизнедеятельность растения. Начинает изменяться корневая система: на концах корней происходят утолщения и рост идет в обратном направлении [11].

Некоторые растения все еще растут, но этот процесс значительно замедляется, при этом окраска становится антоциановая.

Известно, что терпимость к солям алюминия генотипов гибридов ведет к переработке большого количества белка с более высоким содержанием аминокислот, которых нельзя заменить.

Из этого следует, что методом тестирования прорастающих семян гибридов на жидких средах с разным содержанием солей алюминия в результате скрининга синтезированных форм гибридов и дающих возможность отобрать снисходительные к закислению среды генотипы. Если в среде находится допустимое (до  $2,0 \text{ mg/L-1}$ ) количество алюминия, то растение относительно спокойно к этому.

Наиболее высокие показатели RTI обнаруживают растения геномно-замещенных линий пшеницы, у которых геном D замещен на соответствующие геномы *Aegilops* [48].

Большое количество алюминия в организме человека пагубно влияет на опорно-двигательный аппарата, на работу почек и центральной нервной системы. Осложнение может пойти при его оседании в тканях, что ведет за собой развитие фиброзных изменений в них. Условно допустимый уровень алюминия в волосах людей, подверженных риску интоксикации этим элементом, по данным ЦБМ, составляет 40 мкг / г волос (у взрослых и детей).

Токсичность алюминия во многом связана с его соперничеством по отношению к кальцию и магнию, способностью влиять на функцию околотитовидных желез и легко образовывать соединения с белками, накапливаясь в почках, костной ткани и центральной нервной системе. Если вы чувствуете ухудшение памяти, нервозность, склонность к депрессии, трудности в обучении и гиперактивность, значит идет влияние алюминия на центральную нервную систему .

Однако о дефиците алюминия в организме человека и животных ученым известно не многое, известно только одно, что если уменьшится количество алюминия в волосах, то пойдет осложнение для обменных процессов в костной ткани [50].

## **2.2. Соединения алюминия в твердой фазе почв**

В твердой фазе почвы алюминий находится в составе алюмосиликатов. Больше всего считаются распространенными алюмосиликатами –это полевые шпаты (содержание алюминия составляет 18–20 %) и слюды (содержание алюминия составляет от 6–18 % ) [4].

Количество алюминия в глинистых минералах разнообразно:

- каолиниты – 19–23%;
- монтмориллониты – 6–9%;
- бейделлиты – до 18%;
- диоктаэдрические иллиты – 12–16%;
- триоктаэдрические иллиты – 3%;

– триоктаэдрические вермикулиты – 6–8%.

В подзолистых, алфегических почвах и в буроземенах большое количество металла располагается в пространствах между почвенными хлоритами [42].

Для почв, которые находятся на вулканических отложениях, алюминий присутствует в аморфных или слабокристаллизованных алюмосиликатах; Но при определенных условиях они могут появиться в иллювиальном горизонте железо-иллювиального подзола.

Элементы, в которых присутствует алюминий (до 30% и выше), характеризуются минералами группы оксида и гидроксида алюминия, в основном гиббсит- $\text{Al}(\text{OH})_3$ , реже бемит- $\text{AlO}(\text{OH})$ . Аморфный гидроксид алюминия находится в некоторых почвах.

В определенных условиях в почвах присутствуют гидроксисульфаты алюминия - джурбанит ( $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \times 5\text{H}_2\text{O}$ ) и алуниит ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) с содержанием Al 12 и 20%.

Алюминиевыми носителями являются некоторые глинистые минералы, аллофаны, имоголиты, минералы гидроксида алюминия и сульфаты алюминия, являющиеся продуктами выветривания и почвообразования [28].

Эти продукты находятся в твердой фазе почв и представляют три группы соединений алюминия, играющие важную роль в формировании и функционировании почв, больше всего относится к влажным регионам:

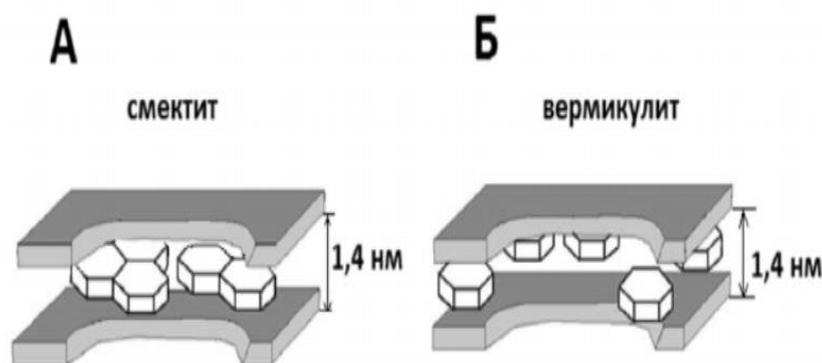
- 1) большой диапазон органических соединений алюминия;
- 2) обмен алюминия в обменных позициях на глинистые минералы и функциональные группы органических кислот;
- 3) Продукты полимеризации мономерных аквагидроксикомплексов алюминия. Эти продукты могут быть представлены различными соединениями - от заряженных полимер-алюминиевых гидроксокомплексов до аморфных и кристаллизованных гидроксидов алюминия [31].

Процесс полимеризации мономерных аквагидрокомплексов из алюминия свободно идет в растворе на поверхности твердых частиц почвы и в междоузлиях трехслойных силикатов. В последнем случае этот процесс ведет к получению минералов из почвенной хлоритовой группы.

Данные воздействия глинистых минералов на скорость гидролиза до полимеризации двойственна. Есть информация об повышении и понижении процесса полимеризации при нахождении монтмориллонита, но в двух случаях авторы отмечают возможность получения  $Al(OH)_3$  на поверхности минеральных частиц [44].

Полимеризация алюминия в растворе может дать осадок алюминия в виде независимой твердой фазы. При нехватке органического вещества по схеме, предложенной Хсу и Бейтсом (1964), получение кристаллического гидроксида алюминия можно представить как следующие друг за другом фазы соединения шестичленных колец из полимеров алюминия. В конечном итоге этих реакций заряд на 1 атом  $Al$  понижается и получается кристаллический гидроксид алюминия [29].

Процесс полимеризации может идти и в межпакетных промежутках трехслойных глинистых минералов. Встречаются разные варианты размещения полимеров алюминия в межпакетных промежутках: полимерные соединения расположены в межпакетном промежутке равномерно, с определенной периодичностью (рис. 1 А) или приурочены к краям минерала (рис. 1 Б).



*Рис. 1. Варианты расположения аквагидроксокомплексов алюминия в межпакетных промежутках лабильных трехслойных силикатов.*

*А – равномерное распределение,  
Б – локализация вблизи краев минерала*

Многочисленные эксперименты показали, что в периодических пространствах монтмориллонита алюминий интенсивно полимеризуется, а в вермикулитовых пространствах полимеризация алюминия ограничивается более высокой загрузкой вермикулита. по сравнению с монтмориллонитом. При прочих равных условиях монтмориллонит поглощает из раствора больше алюминиевых полимеров, чем вермикулита, поскольку низкий заряд монтмориллонита способствует более глубокому проникновению алюминия в пространство между упаковками.

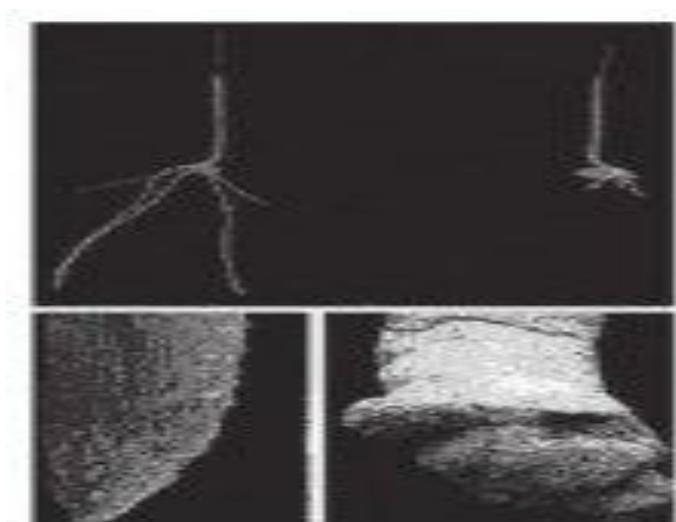
В вермикулите с более высоким зарядом полимер-алюминиевые гидроксо-комплексы более прочно прикреплены к краям межпакетного пространства, что предотвращает последующее проникновение ионов алюминия-полимера в пространство взаимного заполнения минералами [13].

### **2.3. Влияние ионов алюминия на минеральное питание**

Медленные эффекты необходимы для растений, произрастающих на почвах с большим количеством алюминия. В течение некоторого времени происходит уменьшение биомассы корня и побега, изменяется его внешнее строение, в процессах поглощения и транспорта питательных веществ и воды происходит сбой, процессы фотосинтеза и симбиоза с ризобиумом так же идут на спад. Если у алюминия наблюдается высокий уровень концентрации, то это может пагубно отразиться на жизнедеятельности тонких корней растения, то есть их длина становится меньше, а их масса понижается настолько, что это приводит к изменению соотношения массы корней и побега и разумеется изменению донорно-акцепторных отношений [35].

Самым встречаемым симптомом алюминиевой токсичности — коралловидная морфология корня — вызвана подавлением роста боковых корней и утолщением первичных корней (рис. 2).

При воздействии алюминия на клетки в зоне растяжения первичных корней у пшеницы начинают происходить процессы уменьшения длины, но увеличение диаметра, что приводит к латеральное разбухание. Измененная морфология корней в сочетании с уменьшением их длины может привести, в частности, к снижению поглощения воды, а также питательных веществ и их транспорта. Этому способствует также закрывание устьиц [10].



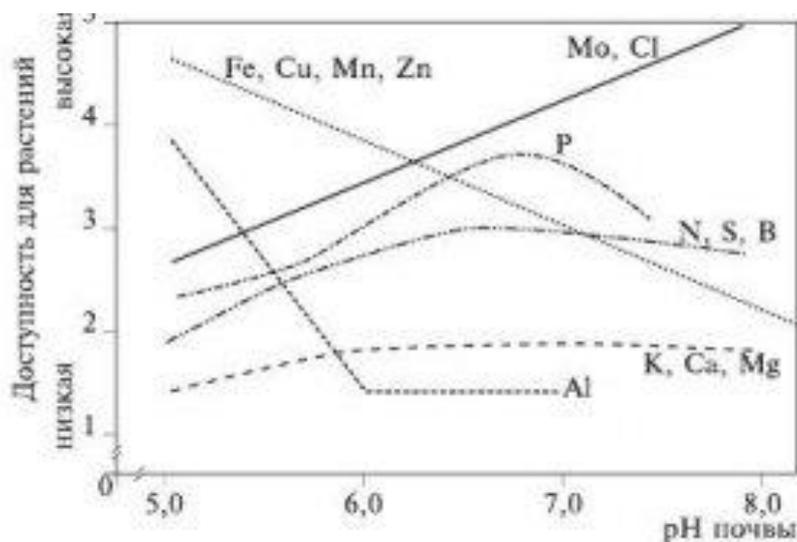
*Рис.2. Влияние алюминия на рост корней и структуру кончика корня*

Так, у арабидопсиса закрывание устьиц происходит при 9-часовой экспозиции растений при концентрации алюминия 100 мкМ (рН 4,0), а у пшеницы — через 28 сут при концентрации алюминия 148 мкМ.

Параллельно происходит угасание процессов фотосинтеза и симбиоза с ризобиумом. Минеральное питание растений в большей степени зависит от рН раствора почвы (рис. 3).

Для роста и развития растений требуется большое количество минеральных веществ, но на кислых почвах они могут испытывать большую нехватку этого. Поэтому очень трудно отобрать отдельную лепту одного

элемента, тем более что характер взаимодействия может быть аддитивным, синергическим или антагонистическим [19].



*Рис. 3. Зависимость доступности некоторых элементов для растений от кислотности почвы*

Алюминий оказывает влияние на поглощение многих минеральных элементов, взаимодействуя с трансмембранными транспортерами или  $H^+$ /АТФазными каналами. Нетто-поступление  $H^+$  в клетки происходит в зоне примерно до 3 мм от кончика корня пшеницы, при этом 1—3- часовая экспозиция в присутствии 10 мкМ алюминия замедлила поступление  $H^+$  в корни чувствительной к алюминию пшеницы. Связь между замедлением поступления  $H^+$  и расстоянием коней не требовалась. Поступление  $H^+$  в кончики корня может быть связано с их котранспортом с сахарами и аминокислотами для последующей разгрузки в цитоплазме или с большей проницаемостью мембраны для  $H^+$  [3].

Исследования *in vitro* доказали небольшое воздействия алюминия на активность АТФазы или же ее нехватку на активность мембранно-связанной  $H^+$ /АТФазы в присутствии свободного АТФ. Но при большой концентрации алюминия (до 75 мкМ) и длительности времени (1—3 сут) происходит понижение активности АТФазы кончиков корней у большинства культур, что приводит к понижению поглощения питательных веществ [23].

Активностью микроорганизмов, которая меньше на почвах с рН ниже 5,0. В условиях кислой среды доступность азота принадлежит следующим факторам:

- скорость минерализации сильно понижается, рН ниже 6,0;
- скорости нитрификации, которая идеальна при рН 6,6—8,0 и почти угасает при рН ниже 4,5;
- скорости денитрификации идеальна при рН 7,0—7,5;
- фиксации азота на корнях растений связана с деятельностью клубневых бактерий и проявляющейся в широких границах рН;
- формы азотного питания, причем газообразные потери  $\text{NH}_3$  усиливаются при рН выше 7,0; при высоком рН поглощается преимущественно  $\text{NH}_4^+$ , а при пониженном —  $\text{NO}_3^-$  [37].

От вида растений зависит будет ли алюминий ингибировать или побуждать поглощение азота, что взаимосвязано с ацидофицирующей способностью корней и изменениями проницаемости мембран. В частности, у кукурузы алюминий подавляет ацидофицирующую способность корней и поглощение нитратов. Даже в нетоксичных для корня концентрациях алюминий связывается с отрицательно заряженными областями клеточных стенок и наружной поверхности мембран, усиливая вытеснение протонов и поглощение нитратов или уменьшая выделение  $\text{NO}_3^-$ . Повышенная проницаемость мембран корней кукурузы в данных условиях быстро активирует попадание алюминия в симпластное пространство корня, которое тормозит ацидофицирующую способность последнего и, следовательно, котранспорт  $\text{H}^+/\text{NO}_3^-$ . Не исключено, что избыток алюминия ограничивает скорость поглощения нитратов путем ингибирования активности нитратных транспортеров. Действительно, концентрации нитрита и аммония в листьях кукурузы при этом становилась ниже, но проницаемость мембраны оставалась не изменой и ингибирования транспорта нитратов не происходило. Параллельно снижалась активность нитрат- и нитритредуктаз в листьях

кукурузы, что позволяло предотвратить неравенство между потреблением и накоплением нитратов [14].

Фосфор. Для фосфора сокращение активности на почвах с кислой средой считается обычным делом, так как он связыван с оксидами алюминия и железа, находившиеся так же при низких значениях рН почвы. Для его закрепления нужно большое количество качественных глинистых минералов, коллоидная фракция, требуется наличие оксидов железа и алюминия, подвижный алюминий, а также органическое вещество почвы. При распаде органического вещества почвы выделяются органические кислоты (например, лимонная и щавелевая), которые не полностью переводят в раствор оксиды алюминия и железа и высвобождают в почвенный раствор связанный фосфор. Органические кислоты могут формировать в почвенном растворе стабильные комплексы лиганд-металлов, повышая доступность фосфора. Кроме того, кальций, вносимый в почву при известковании, может связывать фосфор, однако не так сильно, как оксиды алюминия и железа. Поскольку известь растворяется за счет кислотности почвы, комплекс кальций-фосфор становится легко доступным для растений [30].

Известкование также повышает рН почвы и инактивирует оксиды алюминия и железа, предотвращая таким образом их связывание с фосфором. Подвижность фосфора в почве невелика, поэтому корням растений приходится расти в направлении его нахождения в почве (положительный хемотропизм). Поскольку алюминий ингибирует рост клеток корней, последние не могут достичь зоны локализации фосфора и других элементов минерального питания. Кроме того, алюминий непосредственно взаимодействует с фосфором, снижая его доступность.

Тем не менее существуют механизмы, позволяющие растениям переводить фосфор из недоступной формы в доступную. Так, на доступность фосфора, находящегося близко от поверхности корней, может влиять выделение корнями  $H^+$ / $OH^-$  и органических кислот, а также повышение фосфатазной активности корней. Другим фактором повышения доступности

фосфора может быть микоризная активность и/или активность других микроорганизмов, связанных с корнями. Гифы грибов-симбионтов могут расти в различных направлениях и таким образом расширять область питания растения. Гифы также имеют возможность транспортировать элементы питания на довольно большие расстояния. При этом, имея меньший, чем корни диаметр, они могут контактировать с почвенными частицами. Некоторые микоризы высокоэффективны в почвах с низким pH. Известны изоляты, которые повышают способность растений поглощать элементы минерального питания, ограничивая поступление токсичных металлов, таких, например, как Al, Mn, Fe [1].

Калий. Алюминий не оказывает непосредственного влияния на поглощение калия, но снижает поглощение магния. Так, у зависимой от содержания калия в почве люцерны, он будет потребляться даже при условии очень низкой доступности. В результате соотношение K/Mg в растении повышается. У кормовых культур, качественные показатели которых сильно зависят от этого соотношения, алюминий препятствует поглощению кальция и магния, что также повышает соотношение K/(Ca+Mg) в тканях надземной части растений. Это увеличивает риск не только дефицита кальция и магния или их обоих, но и риск развития болезни магниевой недостаточности у жвачных животных [49].

Кальций. Дефицит кальция у растений на кислых почвах часто довольно сложно идентифицировать, поскольку помимо низкого содержания кальция в развитие дефицита могут быть вовлечены другие факторы, в частности взаимодействие кальция с алюминием. Дефицит кальция у ячменя индуцировался в результате внесения в почву  $MgCO_3$  при увеличении pH, а у фасоли уже при  $pH = 3,3$ . Кроме того,  $CaSO_4$  понижал pH почвы и усиливал рост,  $MgCO_3$  индуцировал дефицит кальция,  $Ca(OH)_2$  повышал pH, снижая пул подвижного алюминия и активируя рост растений. Кальций ослаблял индуцированное алюминием ингибирование роста корней у кукурузы. Другим доказательством необходимости кальция для растений,

выращиваемых на кислых почвах, является уменьшение или задержка образования клубеньков у сои и бобов при пониженном содержании кальция.

Потребность многих растений в кальции невелика, и он в относительно высоких концентрациях, обычно обнаруживаемых в растениях, может нейтрализовать или ограничить поступление токсичных элементов, обеспечивая защиту от стрессоров, таких, как засуха или механический стресс. Из-за сильного ингибирования алюминием поглощения кальция соотношение  $\text{Ca}/\text{Al}$  при прогнозировании его дефицита является более важным, чем собственно концентрация кальция [2].

Магний. Дефицит магния также широко распространен среди растений, выращиваемых на кислых почвах, причем он значительно усугубляется при известковании. Усиление дефицита магния в растениях при внесении кальция обычно возникает из-за дисбаланса соотношения  $\text{Ca}/\text{Mg}$ . Негативные эффекты избытка кальция на кислых почвах вследствие излишнего известкования связаны не только с дефицитом магния и уменьшением его доступности, но также с дефицитом других веществ и их дисбалансом, например снижением поглощения калия. Соотношение  $\text{Ca}/\text{Mg}$  выше 30:1 на кислых почвах, произвесткованных  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{CaSO}_4$ , вызывало у кукурузы дефицит магния [20].

Кислые почвы могут уменьшать адсорбцию магния корнями и индуцировать его дефицит в растениях из-за антагонистического действия магния и алюминия. Концентрация магния в значительной мере снижалась при выращивании кукурузы в водной культуре с различной концентрацией алюминия. Алюминий может также ингибировать поглощение корнями магния вследствие блокады катионсвязывающих сайтов плазматической мембраны. Внесение магния на кислых почвах может, напротив, ослаблять токсичное действие алюминия на растения, что отмечено для древесных растений, а также для сорго и сои. Как и для кальция, соотношение  $\text{Mg}/\text{Al}$  в тканях растений представляется более подходящим для прогнозирования алюминиевой токсичности параметром, чем концентрация магния [7].

**Железо.** Под действием кислотных осадков меняется распределение солей железа и алюминия в почвенном профиле: подвижные формы этих металлов скапливаются в верхних горизонтах, где их содержание может увеличиваться в 3—5 раз. При исследовании их совместного действия на проростки пшеницы и ячменя оказалось, что трехвалентные ионы железа ускоряют прорастание семян по сравнению с контролем, а ионы алюминия, напротив, замедляют его. Частота хромосомных нарушений в клетках корешков под влиянием ионов алюминия возросла в 2,5 раза, а ионы железа не влияли на эту величину. Интересен факт, что при совместном действии солей алюминия и железа частота хромосомных aberrаций была в 1,3 раза ниже, чем в растворе, содержащем только ионы алюминия. Таким образом, ионы трехвалентного железа ослабляют токсическое действие ионов алюминия на растения [18].

**Молибден.** Доступный молибден в кислых почвах часто присутствует в количествах, недостаточных для поддержания роста растений, что объясняется его связыванием с железом, марганцем и алюминием. Дефицит молибдена обнаружен у многих сельскохозяйственных культур и особенно у сои и люцерны. При известковании дефицит молибдена обычно уменьшается в результате повышения pH кислых почв [7].

#### **2.4. Распределение алюминия в растении**

*Корни.* Большое количество алюминия в среде, где обитает корень, повлияло на увеличение его концентрации в корнях, которая была в 2—250 раз выше, чем в листьях. Но применять концентрацию в корнях как меру токсичности затруднительно, так как алюминий может находиться там в виде осадка из гидроксильных и фосфатных компонентов [9].

*Побеги.* В случае исключений, а именно к ним и относится большинство сельскохозяйственных культур, концентрация алюминия в побегах не увеличивается до тех пор, пока в корнеобитаемой среде не

достигнута его пороговая фитотоксичная концентрация. Так, в листьях растений риса и ячменя содержались только следовые количества алюминия при концентрации алюминия в корнеобитаемой среде, не превышавшей 111 мкмоль. При концентрации 555 мкмоль содержание алюминия в листьях было уже значительным (рис.4).

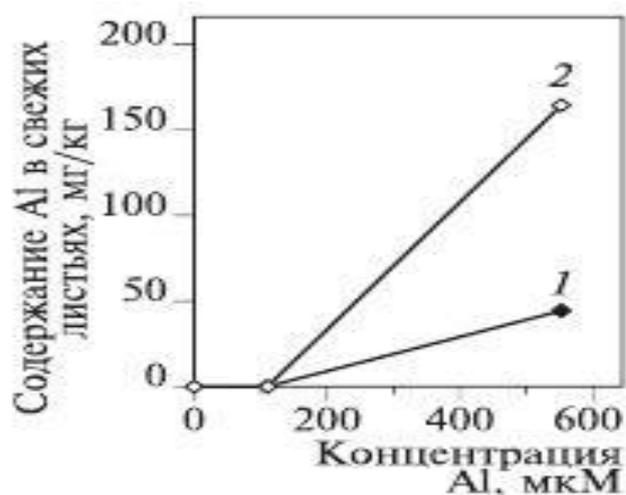


Рис. 4. Зависимость от концентрации алюминия в растворе его содержания: 1 – в листьях риса; 2 – в листьях ячменя

Биодоступность и токсичность алюминия для растений трудно выразить количественно, поскольку они варьируют в зависимости от вида и даже сорта. Так, например, 15 мкм  $Al^{3+}$  оказались токсичными для корней хлопчатника, а 4 мкм — для растений кофе. Вместе с тем критическое содержание  $Al^{3+}$  для риса, достаточно устойчивой к действию алюминия культуры, составило примерно 100 мкм (рис.5).

Культура	Концентрация Al, мкМ	Влияние на рост корней	Концентрация Al, мг/кг	
			в корнях	в листьях
Томаты	0	0	59	15
	10	—	1937	14
	25	—	5888	51
	50	—	11 838	48
Люцерна	0	0	—	70
	18	—	—	100
	37	—	—	150
	74	—	—	315
Клевер	0	0	1120	< 25
	25	—	1621	44
	50	—	2998	83
	100	—	4008	66
Кукуруза	0	0	116	30
	93	—	2150	38
	185	—	2470	142
	370	—	2500	163
	741	—	2730	282

*Рис. 5. Концентрация алюминия в корнях и листьях*

В качестве индикатора фитотоксичности вместо концентрации  $Al^{3+}$  некоторые исследователи предлагают использовать суммарную активность разных форм алюминия ( $Al^{3+} + AlOH^{2+} + Al(OH)_2 + Al(OH)_3 + AlSO_4^+$ ). Снижение длины корней на 50% по сравнению с контролем (без алюминия) наблюдается при варьировании этой величины в диапазоне 12—17 мкМ для сои, 8—16 для подсолнечника, 7—15 для клевера, 5—10 мкМ для люцерны [14].

#### *Влияние алюминия на фотосинтез.*

Алюминий подавляет скорость световой и темновой фаз фотосинтеза большинства сельскохозяйственных культур, но стимулирует ее у кукурузы. При этом у последней отмечены лишь незначительные изменения минимальной флуоресценции ( $F_0$ ) и соотношения переменной и максимальной флуоресценции ( $F_v/F_m$ ). Это свидетельствует о том, что перенос энергии из светособирающего комплекса (ССК) ФС II не был ингибирован и согласуется с данными, полученными на СЗ-растениях. Поддержание относительно неизменным соотношения  $F_v/F_m$  в сочетании со стабильной минимальной флуоресценцией ( $F_0$ ) предполагает присутствие регуляторных механизмов в ССК, защищающих от возможных повреждений,

вследствие которых может произойти инактивация ФС II. Даже токсичные концентрации алюминия не оказывали заметного влияния на энергозависимое ( $qE$ ), нефотохимическое ( $qN$ ) и фотохимическое ( $qP$ ) тушение в хлоропластах кукурузы. Эти данные указывают на отсутствие ингибирования скорости использования энергии возбуждения в ФС II и резкое повышение квантового выхода нециклического электронного транспорта [15].

Интересно, что в изолированных тилакоидах растений кукурузы, подвергшихся алюминиевому стрессу, скорость нециклического электронного транспорта, связанного с ФС II, как и скорость ассимиляции  $CO_2$ , а также устьичная проводимость возрастали. Концентрация крахмала, растворимых сахаров, а также активность фруктозо-1,6-бифосфатазы при этом изменялись незначительно. Это указывает на то, что углеродный пул, необходимый для образования РБФК, сохранялся. Поскольку активность фруктозо-1,6-бифосфатазы является лимитирующим фактором в цикле Кальвина, контролирующим в дальнейшем синтез сахаров, можно заключить, что скорость синтеза последних под воздействием алюминия также не подавлялась [37].

Ученые Корнелльского университета (Cornell University), США, при изучении сорго сахарного *Sorghum saccharatum* (L.) Moench., Poaceae, пятой по важности зерновой культуры в мире, клонировали неизвестный ранее ген, обеспечивающий устойчивость к алюминию из почвы. Этот ген кодирует мембранный переносчик, который активируется в ответ на действие алюминия, и обеспечивает высвобождение лимонной кислоты, эффективно связывающей токсичные ионы, и предотвращает их проникновение внутрь корней. С помощью нового гена ученые уже создали устойчивые к алюминию растения арабидопсиса Таля (*Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh., Brassicaceae) и пшеницы мягкой *Triticum aestivum* L., Poaceae [41].

*Физиологические характеристики токсичности алюминия для растений*

По содержанию в земной коре алюминий занимает третье и десятое место в биосфере среди других элементов. Содержание подвижных алюминиевых форм в содово-подзолистых почвах составляет около 30 мг / 100 г почвы. Свободные ионы алюминия в токсичных концентрациях серьезно повреждают растения. Ряд авторов также представил данные о положительном влиянии небольших количеств ионов алюминия на рост растений определенных видов [12].

Однако подавляющее большинство исследований посвящено фитотоксическому действию ионов алюминия. Поэтому алюминий считается наиболее важным токсичным элементом при выращивании растений на кислых почвах, которые составляют около 40% от общей площади пахотных земель. Существуют различные формы соединений алюминия, но наиболее токсичными ионами являются  $Al^{3+}$  и гидроксид этого элемента [17].

Реакция растений на вредное воздействие ионов алюминия зависит от вида, сорта, а также от стадии развития. Молодые растения более чувствительны к действию ионов и соединений алюминия. Особый интерес представляет генетическое и физиолого-биохимическое разнообразие видов с точки зрения степени устойчивости к ионной токсичности различных элементов.

Огромная теоретическая и практическая значимость глобальных исследований в этой области неоспорима. Более 10 лет назад исследователи предположили, что присутствие фосфатов, активность корней по снижению кислотности среды, а также хелатирование алюминия органическими кислотами и полифенолами, выделяемыми протопластами радикальных клеток, могут эффективно нейтрализовать эффект этого вещества. элемент и его соединения в свободном пространстве корней [22].

Токсичность водорастворимых соединений алюминия определяется наличием свободных ионов алюминия, их способностью взаимодействовать с внеклеточными и внутриклеточными веществами и проявляется уже при микромолярных концентрациях. Концентрация алюминия в кислых почвах

обычно колеблется от 10 до 100 мкМ (от 270 до 2700 мг / л почвенного раствора) и редко превышает 140 мкМ.

Продукты взаимодействия ионов  $Al^{3+}$  с растениями вызывают структурное и функциональное повреждение тканей. В частности, фитотоксичность алюминия определяет прекращение роста корней и снижение содержания питательных веществ и воды в органах растений.

Образование наиболее распространенных алюминиевых гидрокомплексов, их превращение в водорастворимые соли и содержание последних в почвенных растворах определяются рН среды. В рамках этой темы нашего обсуждения, данные исследований будут получены при низких значениях этого показателя -  $pH < 5,0$ . феры. В последние годы эта гипотеза была подтверждена [26].

Известны типы различных культур, устойчивых к ионам  $Al^{3+}$ . Показано, что механизм стабильности определяется методом детоксикации ионов  $Al^{3+}$ : подавлением проникновения свободных ионов симплазмой или апоплазмой (внутренняя и внешняя детоксикация соответственно) (19, 20). Внешняя детоксикация включает удержание ионов  $Al^{3+}$  в стенке корня, а внутренняя детоксикация включает присутствие в растениях органических кислот, белков или других органических лигандов, организованных в вакуоли и способных образовывать комплексные соединения с ионами  $Al^{3+}$ , а также синтез высокоактивных ферментов, алюминий стабиллен.

Эти механизмы не были изучены достаточно подробно, но собранные факты указывают на чрезвычайно важную роль органических кислот в реализации обоих методов детоксикации.

#### *Влияние органических кислот на токсическое действие алюминия*

Под действием ионов  $Al^{3+}$  и  $H^+$  нарушаются не только основные процессы поглощения веществ и метаболическая активность растений, но и направление ингибирующего метаболизма ауксина в тканях корня и органах, несущих хлорофилл.

Известно, что органические кислоты играют важную роль в минеральном питании растений, помогая улучшить защитные свойства растений от неблагоприятных факторов окружающей среды. Реализация метода ионной нейтрализации обусловлена генетическим потенциалом растений, связанным со специфическим функционированием корней.

Показано, что содержание органических кислот в корнях высокоустойчивых форм растений значительно выше, чем у слабоустойчивых растений. При наличии ионов алюминия в почвенном растворе содержание яблочной и лимонной кислот в корнях восприимчивых форм резко и незначительно уменьшается в толерантных образцах. Содержание лимонной кислоты, которая влияет на образование хелатов, особенно снижается.

В толерантных формах гороха, кукурузы и ячменя под воздействием ионов алюминия содержание лимонной кислоты увеличилось на 4,3; В 3,2 и 2,5 раза по сравнению с чувствительными образцами (19).

Содержание кислоты абсциссы (АБК) в листьях восприимчивых сортов кукурузы, ячменя и гороха было менее 2,6; В 3,1 и 3,9 раза и в корнях - на 340, 351 и 473% выше, чем у устойчивых сортов. Повышение уровня эндогенной АБК может быть результатом высвобождения ионов алюминия из связанной формы, а также зависит от увеличения скорости биосинтеза этой кислоты в хлоропластах [21].

Функции фитогормонов и ингибиторов роста в растениях тесно связаны с процессами роста (8). Одним из механизмов действия АБК на рост является мембранный механизм, с помощью которого рост подавляется. Ингибирующий эффект АБК и отрицательный эффект на транспорт ионов связаны с уменьшением интенсивности синтеза белка и нуклеиновых кислот, что объясняется, с одной стороны, ингибированием проникновения фосфора в растения.

В формах с различной чувствительностью к алюминию проникновение фосфора в растения и синтез нуклеиновых кислот подавляются в различной степени; направление обмена фосфора не одинаково.

Поэтому под действием ионов алюминия активность АБК у растений значительно варьирует. Причиной этого является изменение содержания других гормональных веществ, регулирующих генотипическую специфичность чувствительности растений к токсичности алюминия (22). Различная способность органических кислот нейтрализовать действие ионов алюминия обусловлена их структурной конфигурацией (положением групп ОН и СООН в основной углеродной цепи). Наиболее эффективной формой комплексов с ионами алюминия являются кислоты с двумя парами групп ОН / СООН, присоединенными к двум соседним атомам углерода (лимонная кислота) или двумя непосредственно связанными группами СООН (щавелевая кислота), образующими стабильные структуры из 5 или 6 колец с ионами алюминия. Изменяя содержание органических кислот в растениях, можно оценить степень устойчивости различных форм растений, выращенных к ионам алюминия [10].

#### *Нейтрализация ионов $Al^{3+}$ органическими кислотами*

Многие исследования показали, что органические кислоты снижают токсичность ионов алюминия *in vitro*. В 1986 году Китагава и соавт. Впервые было установлено, что корни пшеницы Atlas 66, устойчивые к ионам алюминия, выделяют яблочную кислоту.

Корни чувствительных сортов Brevor содержат значительно меньше яблочной кислоты. Delhaize и др. Существенные доказательства связи между устойчивостью к ионам  $Al^{3+}$  и образованием органических кислот в корнях растений пшеницы..

Дальнейшие исследования показали, что образование стабильного комплекса, который не токсичен для растений, зависит как от типа растения, так и от концентрации и разнообразия органических кислот, выделяемых корнями. Например, концентрация ETZ яблока, секретлируемого

устойчивыми к алюминию корнями пшеницы, в 5 раз выше, чем у чувствительных сортов ES3.

Райаном исследовано 36 устойчивых сортов пшеницы, которые были выращены в одинаковых условиях. Авторы обнаружили, что количество яблочной кислоты, выделяемой корнями, связано с устойчивостью образцов к действию ионов алюминия. Он пришел к такому выводу, проанализировав восемь растений разных видов. Было обнаружено, что наибольшее количество яблочной кислоты содержится на расстоянии от 3 до 5 мм от кончика корня растений пшеницы и что лимонная и щавелевая кислоты находятся на кончике корня [26].

#### *Спецификации для органических кислот*

У растений некоторых видов органические кислоты выделяются в ответ на дефицит фосфора, например, у белого люпина, люцерны и бобов (10-14). Однако у растений других видов (пшеницы, гречихи) недостаток фосфора не связан с выделением органических кислот.

Кроме того, было обнаружено, что выделение органических кислот из-за дефицита фосфора является длительным процессом, и после воздействия ионов алюминия продолжительность уменьшается в течение нескольких часов [42].

#### *Виды и выделения органических кислот и возможные механизмы детоксикации ионов алюминия*

В зависимости от типа растения принудительное выделение органических кислот в ответ на токсическое воздействие ионов  $Al^{3+}$  можно разделить на два типа. В первом случае органические кислоты выделяются немедленно в ответ на токсическое воздействие алюминия. Малиновая кислота высвобождается в толерантных формах пшеницы через 20 и 30 минут после воздействия щавелевой кислоты гречихи [18].

Во втором случае происходит значительная задержка высвобождения органических кислот после воздействия ионов алюминия. Delhaize et al. предложены три возможных механизма быстрого выделения органических

кислот: ионы алюминия взаимодействуют непосредственно с мембранными белками; ионы алюминия взаимодействуют со специфическими рецепторами, которые находятся на поверхности мембраны или в непосредственной близости (в любом случае активируется канал, через который выходит органическая кислота). Ионы алюминия проникают в цитоплазму и изменяют клеточный метаболизм [24].

*Эндогенная нейтрализация действия алюминия органическими кислотами*

В этом случае, если ингибирование роста корней растений вызвано микромолярными концентрациями, ионы алюминия накапливаются в эпидермисе корня и дальнейшее их проникновение невозможно. Однако есть виды растений, в которых алюминий накапливается в больших количествах. В этом случае поражаются кончики корней, что приводит к гибели растений. Содержание ионов алюминия в старых чайных листьях составляет 30 мг / кг и более.

Алюминий может накапливаться в листьях и лепестках водных растений в количестве более 3000 мкг / кг сухого вещества в течение нескольких месяцев. После обработки листьев гречихи раствором алюминия в концентрации 50 мкМ содержание ионов  $Al^{3+}$  составляло 450 мкг / кг сухого вещества, тогда как в овсе, редьке и рапсе оно не превышало 50 мкг / кг. Эти факты указывают на то, что ионы алюминия, попадающие в плазматическую мембрану, накапливаются в цитоплазме клетки. pH составляет 7,0. По мере увеличения pH концентрация свободного алюминия падала до 0,1 нМ, но даже такие низкие концентрации могут быть фитотоксичными [9].

Механизм внутренней детоксикации давно не определен. Ма J.F. и другие. обнаружили, что 80% общего количества алюминия находится в форме, растворимой в листьях гортензии, и что концентрация алюминия в соке растительных клеток составляет 13,4 ммоль [25].

Анализ спектра ядерного магнитного резонанса алюминия и его соединений в листьях гортензии выявил комплекс Al-цитрата (1: 1). Константа стабильности для этого комплекса составляла 8,1, но при pH 7,0 и 7,4 константа возрастала до 11,7 и 12,4 соответственно. Такой комплексообразующий агент может эффективно снижать активность алюминия в цитозоле при pH выше 7,0 и предотвращать образование комплексов между алюминием и клеточными компонентами, такими как АТФ, ДНК, и, следовательно, снижать фитотоксическое действие алюминия. Например, лимонная кислота защищает регуляторный белок от разрушения альфа-спирали [27].

Алюминий содержится в корнях и листьях гречихи как комплекс Al-Оксалат (1: 3). Щавелевая кислота может образовывать три разных комплекса с алюминием в соотношении 1: 1, 1: 2 и 1: 3. Комплекс 1: 3 является наиболее стабильным - константа сопротивления составляет 12,4, что намного выше, чем комплекс Al-АТФ. Поэтому комплекс Al-Ох-оксалат может препятствовать прикреплению алюминия к клеточным структурам путем нейтрализации алюминия.

Поэтому одним из механизмов поддержания устойчивого развития растений является содержание органических кислот, которые в качестве хелатообразующих агентов играют важную роль в отравлении поступающих ионов  $Al^{3+}$ . Способность растений накапливать органические кислоты широко варьируется в зависимости от их устойчивости к кислотному ингибированию. Содержание органических кислот в толерантных формах выше, чем в чувствительных кислотах [14].

Механизм выделения органических кислот можно считать особенно важным процессом метаболизма растений, который защищает последний от токсичности алюминия, хотя многие вопросы требуют еще более детального изучения.

*Влияние ионов железа на токсическое воздействие алюминия*

Недавно был идентифицирован другой механизм снижения фототоксического действия алюминия, связанный с ионами железа, присутствующими в почвенных растворах, которые инициируют синтез белков, способных инактивировать ионы  $Al^{3+}$  (15, 16). При объяснении механизмов действия алюминия на растения, выращенные в условиях повышенной кислотности почвы, было отмечено, что в почвенном растворе, с которым корневая система контактирует непосредственно в процессе роста и развития, присутствуют не только ионы водорода и ионы алюминия, но и ионы железа, которые могут изменить развитие реакций. токсичный (29). Железо является вторым элементом после алюминия по содержанию почвы - 4,4 и 8,8% соответственно [16].

Для других исследований было выбрано железо, которое присутствует в довольно высоких концентрациях в кислых почвенных растворах сразу за алюминием - до 0,3 и 0,5 мг / л соответственно.

Токсическое и генотоксическое действие алюминия на растения пшеницы было описано ранее. Было показано, что эти проявления активности алюминия характерны для определенных типов.

Среди отобранных сортов ячменя только около 1/3 были очень чувствительны к ионам алюминия; Растения некоторых сортов были очень устойчивы( влияние алюминия было незначительным), другие занимали на этом основании промежуточное положение. Раскрытое распределение первоначально предполагало, что чувствительность к ионам алюминия контролируется не только геном *Alt*. Плейотропия может быть обнаружена путем обработки растений агентами, которые могут стимулировать экспрессию других генов, важных для окружающей среды [30].

Фактически, одновременная обработка проростков ячменя ионами железа и алюминия позволила не только значительно снизить фитотоксическое действие алюминия (определяемое скоростью роста coleoptильных сегментов в пшенице), но также и его генотоксические эффекты, как с точки зрения частоты аберрантных клеток ( Уменьшение), а

также изменение спектра aberrаций (уменьшение) уменьшение количества геномных нарушений, которые больше всего повреждают клетки). Кроме того, присутствие ионов железа в растворе не приводило к осаждению соединений алюминия, но уменьшало биологическое действие алюминия на растительные организмы на уровне метаболических реакций, явное проявление которых было обнаружено у чувствительных сортов ячменя [8].

Что касается молекулярных аспектов антагонистического взаимодействия ионов железа и алюминия, можно предположить, что действие железа приводит к увеличению экспрессии генов, которые контролируют повышенный синтез белков, таких как лактоферрин или трансферрин, в клетках апикальной меристемы.

Мы показали, что одновременное добавление ионов цитрата железа, алюминия и натрия практически полностью устраняет токсическое действие алюминия на проростки чувствительных к ячменю сортов, то есть ген толерантности *Alt* играет доминирующую роль в формировании устойчивости растений к алюминию.

В настоящее время австралийские и японские ученые из транснациональной компании CSIRO обнаружили, что продукт гена *Alt* представляет собой белок, который действует как «шаперон» (руководство), который в ответ на действие алюминия в клетках корневой меристемы растения сеянцы переносят органические кислоты из корней в корневую зону : у растений пшеницы, в основном, яблочная кислота, ячмень, яблочная кислота и лимонная кислота, которые, в свою очередь, связывают и делают ионы  $Al^{3+}$  неактивными [52].

Таким образом, накопленные данные свидетельствуют о наличии и активном функционировании так называемых «экологических» генов у растений, основной функцией которых является защита клеток, в частности от действия токсичных металлов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Алюминий – это металл, имеющий серебристо-белый цвет, 13-й элемент периодической таблицы Менделеева. Алюминий – самый распространенный металл на Земле, на его долю насчитывается больше 8% всей массы земной коры, по распространению на нашей планете уступает кислороду и кремнию.

При этом алюминий не встречается в природе в чистом виде из-за своей высокой химической активности. Формально алюминий был получен лишь в 1824 году, и прошло еще полвека, прежде чем началось его промышленное производство. Чаще всего в природе алюминий встречается в составе квасцов. Это минералы, объединяющие в себе две соли серной кислоты: одну на основе щелочного металла (лития, натрия, калия, рубидия или цезия), а другую – на основе металла третьей группы таблицы Менделеева, преимущественно алюминия. Квасцы и сегодня применяют при очистке воды, в кулинарии, медицине, косметологии, в химической и других отраслях промышленности. Кстати, свое имя алюминий получил как раз благодаря квасцам, которые на латыни назывались *alumen*.

В организме алюминий контролирует коллоидные свойства в клетке, а также, вероятно, активировать некоторые дегидрогеназы и оксидазы. Содержание алюминия в растениях в среднем составляет 0,02% (по массе) в диапазоне от 4 мг / кг сухого вещества в картофеле до 46 мг / кг в репе.

Существует токсическое воздействие алюминия на растения, которое начинается с концентрации 1 мг / л воды; поэтому для орошения сельскохозяйственных культур нельзя использовать сточные воды, содержащие алюминий. Так как начинают образовываться соединения с

фосфатами, в свою очередь, они нерастворимы, алюминий же не дает усваивать фосфору на корнях растений, что ведет к его дефициту.

Слишком большое количество алюминия в твердой среде ведет к изменению органов: листья большинства растений дергаются, на них появляются белые пятна и уменьшается урожай сельскохозяйственных культур, выращенных на кислых почвах (около 40% всей обрабатываемой земли). Если количество кислотных дождей увеличивается, то и токсичность алюминия тоже увеличивается, когда он растворяется и промывается глиной.

К тому же, весь диапазон ошибок геномах, хромосомах и хроматидах образовывается в клетках корневой меристемы.

Механизмы естественной физиологической устойчивости растений к токсичности алюминия лежат в основе различных стратегий адаптации, используемых селекционерами для повышения устойчивости растений к стрессу, вызванному эдафическими факторами. В помощи для изучения воздействия алюминия на различные растения главная роль относится к сортовым характеристикам сельскохозяйственных культур.

Для того чтобы нам найти наиболее адаптивные виды растений и создать продуктивные и устойчивые сорта к ионной токсичности алюминия, мы должны понять и исследовать физиологические основы их устойчивости по отношению к металлу, что позволит нам найти новые приемы и метода борьбы с ней.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИСТОЧНИКОВ**

1. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат, 1987. 142 с.
2. Агрэкология: методология, технология, экономика / В.А. Черников, И.Г. Грингоф, В.Т. Емцев и др.; под ред. В.А. Черникова, А.И. Чекереса . М.: КолосС, 2004. 400 с.
3. Баранова Л.А. Тяжелые металлы в почвах и растениях вокруг ТЭЦ г. Тюмени // Вестник ГАУ Северного Зауралья. 2013. №3 С. 19–21.
4. Башкин В.Н., Касимов Н.С. Биогеохимия М.: Научный мир, 2004. 648 с.
5. Башмаков Д.И. Эколого-физиологические аспекты аккумуляции и распределения тяжелых металлов у высших растений. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2009. 236 с.
6. Безель В.С. Химическое загрязнение среды: вынос химических элементов надземной фитомассой травянистой растительности // Экология. 2007. № 4. С. 259–267.
7. Бессонова В.П. Клеточный анализ роста корней *Lathyrus odoratus* L. при действии тяжелых металлов // Цитология и генетика. 1991. Т. 25, № 5. С. 18–22.
8. Бессонова В.П. Влияние загрязнения среды на прорастание и физиологическое состояние пыльцы некоторых древесных растений // Бот. журн. 1991. Т. 76, № 3. С. 422–426.
9. Биоиндикация загрязнения наземных экосистем. М., 1988. 348 с. 25.
10. Битюцкий Н.П. Необходимые микроэлементы растений. Учебник. СПб.: Изд-во ДЕАН. 2005. 256 с.
11. Бухов Н.Г. Динамическая световая регуляция фотосинтеза // Физиология растений. 2004. Т. 51, № 6. С. 825–837.

12. Бухов Н.Г. Действие низкоинтенсивного синего и красного света на содержание хлорофиллов а и б и световые кривые фотосинтеза у листьев ячменя // Физиология растений. 1988. Т. 45, № 4. С. 507–512.
13. Василев А. Фотосинтетическая характеристика растений ячменя (*H. vulgare* L., *H. distichon* L.), выращенных в среде с кадмием // Известия ТСХА. 1995. Вып. 1. С. 207–213.
14. Веселов Д.С., Шарипова Г.В., Кудоярова Г.Р. Сравнительное изучение реакции растений ячменя (*Hordeum vulgare*) и пшеницы (*Triticum durum*) на кратковременное и длительное действие натрий хлоридного засоления // Агрехимия. 2007. № 7. С. 41–48.
15. Воскресенская О.Л. Экологические аспекты функциональной поливариантности онтогенеза растений: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Казань, 2009. 49 с.
16. Гарифзянов А.Р., Жуков Н.Н., Иванищев В.В. Образование и физиологические реакции активных форм кислорода в клетках растений // Современные проблемы науки и образования. 2011. № 2. URL: [www.science-education.ru/96-4600](http://www.science-education.ru/96-4600)
17. Гончарук Е.А., Калашникова Е.А., Шевелуха В.С. Воздействие кадмия на морфофизиологические реакции различных генотипов льна-долгунца в условиях *in vitro* и *in vivo* // Изв. Тимирязевской с.-х. академии. Сер. биол. 2000. Вып. 2. С. 288–294.
18. ГОСТ 17.4.3.01-83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. 1983.
19. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. 1984.
20. Гришко В.Н. Функционирование глутатионзависимой антиоксидантной системы и устойчивость растений при действии тяжелых металлов и фтора. Киев: Наук. думка, 2012. 238 с.
21. Груздев В.С. Комплексная оценка техногенного воздействия предприятий черной металлургии на окружающую природную среду

- центра Европейской России (теория, методология, практика): Автореф. дис. ... докт. геогр. наук. Москва, 2010. 42 с.
22. Гумилевская Н.А. Характеристика ответа семян гороха *Pisum sativum* L. на продолжительный тепловой стресс в период прорастания // Прикладная биохимия и микробиология. 1995. Т. 31, № 1. С. 92–102.
23. Гуральчук Ж.З. Механизмы устойчивости растений к тяжелым металлам // Физиология и биохимия культ. растений. 1994. Т. 26, № 2. С. 107–117.
24. Дабахов М.В. Экотоксикология и проблемы нормирования. Н. Новгород: Изд-во ВВАГАС, 2005. 165 с.
25. Данилин И.А. Металлотионеины как биомаркеры при действии на организмы тяжелых металлов и ионизирующего излучения. Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Москва, 2010. 45 с.
26. Демидчик В.В. Токсичность избытка меди и толерантность к нему растений // Успехи соврем. биологии. 2001. Т. 121, № 5. С. 511–525.
27. Добровольский В.В. Основные черты геохимии цинка и кадмия // Цинк и кадмий в окружающей среде. М.: Наука, 1992. С. 7–18.
28. Добровольский В.В. Глобальная система массопотоков тяжелых металлов в биосфере // Рассеянные элементы в бореальных лесах. М.: Наука, 2004. С. 23–30.
29. Зитте П. Ботаника. Учебник для вузов: в 4 т. Т. 2. Физиология растений. М.: Издательский центр “Академия”, 2008. 496 с.
30. Иванов В.Б. Сравнение влияния тяжелых металлов на рост корня в связи с проблемой специфичности и избирательности их действия // Физиология растений. 2003. Т. 50, № 3. С. 445–454.
31. Иванова Е.М. Токсическое действие меди и механизмы ее детоксикации. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Москва, 2011. 26 с.
32. Иванова Е.М. Биологические эффекты высоких концентраций меди и цинка и характер их взаимодействия в растениях рапса // Физиология растений. 2010. Т. 57, № 6. С. 864–873.

33. Квеситадзе Г.И. Метаболизм антропогенных токсикантов в высших растениях / под ред. В.О. Попова. М.: Наука, 2005. 199 с.
34. Креславский В.Д. Сигнальная роль активных форм кислорода при стрессе у растений // Физиология растений. 2012. Т. 59, № 2. С. 163–178.
35. Крылова Е.Г. Прорастание семян и развитие проростков представителей рода *Bidens* (Asteraceae) в растворах сульфата // Вестник Томского гос. ун-та. 2011. № 352. С. 207–210.
36. Кузнецов Вл.В. Физиология растений: Учебник. М.: Высшая школа, 2006. 742 с.
37. Кузнецова Т.Ю. Влияние тяжелых металлов на некоторые физиолого-биохимические показатели растений рода *Betula* L.: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Петрозаводск, 2009. 23 с.
38. Лысенко В.С. Флуоресценция хлорофилла растений как показатель экологического стресса: теоретические основы применения метода // *Fundamental Research. Voi. Sci.* 2013. N. 4. P. 112–120.
39. Казнина Н.М. Влияние свинца и кадмия на рост, развитие и некоторые другие физиологические процессы однолетних злаков (ранние этапы онтогенеза): автореф. дис....канд. биол. наук. Петрозаводск, 2003. 23 с.
40. Кузнецов В.В., Дмитриева Г.А. Физиология растений: учеб. для вузов. М.: Высшая школа, 2005. С. 615 – 713.
41. Мониторинг пестицидов в объектах природной среды: физико-химические, экологические и токсико-гигиенические характеристики пестицидов (химических средств защиты растений): справочник: в 2 ч. Обнинск, 2008. Ч. 2. 224 с.
42. Небел Б. Наука об окружающей среде. М.: Мир, 1993. Т.1. 424 с. 31
43. Прасад М.Н. Практическое использование растений для восстановления экосистем, загрязненных металлами // Физиология растений. 2003. Т. 50, № 5. С. 764 – 780. Степановских А.С.

44. Репкина Н.С. Реакция растений пшеницы (*Triticum aestivum* L.) на раздельное и совместное действие низкой температуры и кадмия // Тр. КарНЦ РАН. Сер. Экспериментальная биология. 2014. № 5. С. 133–139.
45. Рубин А.Б. Биофизика фотосинтеза и методы экологического мониторинга // Технология живых систем. 2005. Т. 2. С. 47–68.
46. Титов А.Ф. Физиологические основы устойчивости растений к тяжелым металлам Учебное пособие Петрозаводск, 2011
47. Устойчивость растений к химическому загрязнению учеб. пособие / сост. Р.В. Кайгородов; Перм. гос. ун-т. – Пермь, 2010.– 151 с.
48. Физиология растений: учеб. / под ред. И.П. Ермакова. М.: Академия, 2005. 640 с.
49. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / под ред. Н.Г. Зырина, Л.К. Садовниковой. М., 1985. 208 с.
50. Чудинова Л.А., Н.В. Орлова Физиология устойчивости растений: учеб. пособие к спецкурсу / Перм. гос. ун-т. Пермь, 2006. 124 с.
51. Экология: учеб. для вузов. М.: ЮНИТИ- ДАНА, 2001. 703 с.
52. Соколова Т.А. Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе. Изд. 2-е, испр. и доп. – Тула: Гриф и К, 2012 – 124 с.