

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н. П. Битюцкий

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ
ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ

2-е издание



ИЗДАТЕЛЬСТВО САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Рецензенты:

д-р с.-х. наук, проф. *Г. А. Воробейков*
(Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена);
д-р биол. наук, проф. *А. А. Паутов*
(С.-Петербургский государственный университет)

Битюцкий Н. П.

Б66 Микроэлементы высших растений. 2-е изд. — СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2020. — 368 с.
ISBN 978-5-288-06048-9

Первое издание вышло в 2011 г. при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ). В монографии содержится информация о физиолого-биохимических функциях микроэлементов, необходимых или полезных растениям. Подробно освещены достижения в области молекулярной биологии по вопросам поглощения микроэлементов корнями, а также ближнего и дальнего транспорта микроэлементов в растениях. На молекулярном, клеточном и организменном уровнях рассмотрены физиологические и экологические основы устойчивости и адаптации растений к условиям дефицита и избытка микроэлементов. Отражены основные направления фиторемедиации — использования зеленых растений для извлечения тяжелых металлов или других химических элементов из загрязненных ими почв и природных вод. Приведены сведения о биотехнологиях обогащения микроэлементами культурных растений и продукции растениеводства, применяемых для повышения урожая растений и улучшения здоровья человека.

Книга может быть полезна научным работникам, студентам биолого-почвенных факультетов университетов, а также всем интересующимся проблемами биологии растений.

ББК 28.57

ПРЕДИСЛОВИЕ

Жизнь высших растений без микроэлементов невозможна. В растительных тканях концентрации микроэлементов небольшие, подчас микроскопические, но они вовлечены в самые разнообразные физиологические и биохимические процессы: построение клеточных и тканевых структур растений, работу ферментов и электронтранспортных цепей, трансдукцию гормональных сигналов и функционирование генетического аппарата. Бледная окраска листьев, нарушения в формировании вегетативных и генеративных органов, повышенная чувствительность к инфекционным заболеваниям — типичные симптомы, сопровождающие недостаток микроэлементов у зеленых растений. При остром дефиците необходимых микроэлементов нарушения в жизненном цикле становятся катастрофическими, приводящими к преждевременной гибели растительного организма.

Высшие растения — первичный пищевой источник микроэлементов для многих живых существ. Не случайно аномально низкая концентрация микроэлементов в растительных тканях вредна не только растениям, но и потребляющим их организмам. Для нормальной жизнедеятельности человека необходимо не менее 50 видов различных питательных веществ, из них 17 видов — микроэлементы. Более трех миллиардов человек (половина населения планеты) подвержены заболеваниям, возникающим вследствие потребления продуктов питания, обедненных такими микроэлементами, как железо и цинк. Подобные заболевания распространены в странах, особенно развивающихся, где традиционна злаковая диета. В целом слабая обеспеченность высших растений микроэлементами представляет собой глобальную проблему как по масштабам распространения, так и по влиянию на здоровье человека.

В настоящей монографии обобщены современные литературные и полученные автором в результате 20-летних исследований данные о необходимых и полезных микроэлементах: железе, марганце, цинке, меди, молибдене, боре, хлоре, никеле, кобальте и селене, в жизни высших растений. В последние десятилетия это направление биологии получило стремительное развитие благодаря научно-техническому прогрессу в области аналитической химии и физики, молекулярной биологии и генетики.

В книге проанализированы современные представления о молекулярных механизмах поглощения растениями микроэлементов и механизмах их транспорта (в клетках,

по ксилеме и флоэме) в растениях. Содержится информация о разнообразных физиолого-биохимических функциях микроэлементов. Обобщены закономерности распределения микроэлементов в различных частях растений, включая семена. Освещены биологическая роль и основные механизмы вторичной мобилизации (ремобилизации) микроэлементов на различных этапах онтогенеза растений.

Проанализированы причины, вызывающие дефицит микроэлементов у растений, и современные методы его диагностики (растительной, почвенной). Даны представления на молекулярном и физиологическом уровнях о специфических и неспецифических механизмах адаптации растений к дефициту микроэлементов. Обобщены современные подходы к идентификации видовых и генотипических признаков культурных растений, способных наиболее эффективно усваивать труднодоступные формы микроэлементов. Отражены принципы и последствия обогащения микроэлементами растениеводческой продукции с помощью микроудобрений и биотехнологий, включая генетическую модификацию растений.

В избыточном количестве микроэлементы (особенно тяжелые металлы) токсичны для растений. В книге приведены способы оценки критических концентраций микроэлементов, при которых у растений возникают функциональные расстройства, и описаны их симптомы. Представлена информация о различных путях адаптации растений к избытку микроэлементов, дана характеристика феномена гипераккумуляции металлов растениями. Проанализированы наиболее распространенные способы фиторемедиации — технологии использования растений для очистки почв и природных вод, загрязненных различными химическими элементами, включая микроэлементы.

Вклад автора в решение освещаемых в монографии вопросов следующий. Выявлены закономерности распределения микроэлементов в зерновках и механизмы мобилизации микроэлементов на ранних стадиях развития злаков. Раскрыты новые физиологические реакции, лежащие в основе устойчивости растений к дефициту микроэлементов. В частности, установлены специфические реакции щитка злаков, задействованные в мобилизации сосредоточенных в эндосперме микроэлементов. Методами ингибиторного анализа доказана ключевая роль в этом процессе ацидофицирующей функции щитка, обусловленной работой H^+ -АТФаз и алкогольдегидрогеназ.

Разработана биохимическая концепция эволюции у высших растений механизмов адаптации к дефициту железа (стратегии I и II), позже подтвержденная генетическими исследованиями других авторов. Впервые идентифицирована специфическая роль кремния в адаптации двудольных растений к дефициту железа на ранних стадиях развития. Разработаны новые подходы к проведению ранней диагностики эффективных видов/сортов злаков, приспособленных к росту в условиях карбонатного хлороза. Показано значение особенностей биохимического состава корней в усвоении микроэлементов двудольными растениями и злаками. В прикладном аспекте эти работы могут послужить методологической основой для направленного отбора и интродукции в агроэкосистемы перспективных сортов/видов растений, способных с высокой степенью эффективности использовать почвенный ресурс микроэлементов.

Кроме того, разработаны теоретические основы усвоения корнями и побегами растений комплексов металлов-микроэлементов (хелатов). В этой серии работ важны исследования физиологического значения фотохимических реакций, участвующих в трансформации комплексов железа. На основе полученных результатов определены диагностические признаки биологически активных форм комплексов микроэлементов,

применяемых при корневых и некорневых подкормках растений, а также разработаны новые способы оптимизации минерального питания растений с использованием разнообразных комплексов микроэлементов.

В последнее время выявлена роль почвенных беспозвоночных животных (дождевых червей) в усвоении растениями микроэлементов. Впервые показано, что экскреты червей стимулируют образование в почве доступных растениям форм микроэлементов и могут служить источником последних.

Автор признателен своим коллегам — сотрудникам, аспирантам и студентам кафедры агрохимии биолого-почвенного факультета Санкт-Петербургского государственного университета, принимавшим непосредственное участие в проведении исследований по тематике монографии. Автор благодарит К. Л. Якконена, профессоров А. И. Попова и Т. Б. Батыгину за предоставленные фотографии, рецензентов издания профессоров Г. А. Воробейкова и А. А. Паутова — за полезные замечания и советы по работе.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АБК	— абсцизовая кислота	СОД	— супероксиддисмутаза
АДФ	— аденозин-5-дифосфат	ДЦКД	— N,N'-дициклогексилкарбодиимид
АТФ	— аденозин-5-трифосфат	ДЭС	— диэтилстильбестрол
В-ПФаза	— пиродифосфатаза вакуолярная	УФ	— ультрафиолетовый
В-АТФаза	— аденозинтрифосфатаза вакуолярная	ФАД	— флавинадениндинуклеотид
ГБЭД	— гидроксibenзилэтилендиаминдиуксусная кислота	Фд	— ферредоксин
ГК	— гуминовые кислоты	ФЕП	— фосфоенолпириовиноградная кислота (фосфоенолпируват)
2, 4-Д	— дихлорфеноксиуксусная кислота	ФЕПК	— фосфоенолпируваткарбоксилаза
ДНК	— дезоксирибонуклеиновая кислота	ФК	— фульвокислоты
ДТПА	— диэтилентриаминпентауксусная кислота	ФС 1, 2	— фотосистема 1, 2
ЕАО	— емкость анионного обмена	ЦГДТА	— циклогександиаминтетрауксусная кислота
ЕКО	— емкость катионного обмена	ЭГТА	— этилен-бис[оксиэтилентринитрил] тетрауксусная кислота
ИЭТ	— изоэлектрическая точка	ЭДДА	— этилендиаминдиуксусная кислота
ИУК	— индолилуксусная кислота	ЭДДГА	— этилендиаминдигидроксибензилдиуксусная кислота
NaKMЦ	— натриевая соль карбоксилметилцеллюлозы	ЭДДОФА	— этилендиаминдигидроксибензилуксусная кислота
НАДФ(Н)	— никотинамидадениндинуклеотидфосфат (восстановленный)	ЭДДС	— этилендиаминдисукцинат
НиР	— нитритредуктаза	ЭДТА	— этилендиаминтетрауксусная кислота
НР	— нитратредуктаза	ЭДТФ	— этилендиаминтетраметиленфосфоновая кислота
НТА	— нитрилтриуксусная кислота	ЭПР	— электронный парамагнитный резонанс
НТФ	— нитрилтриметиленфосфоновая кислота	ЭТЦ	— электронтранспортная цепь
ОВП	— окислительно-восстановительный потенциал	ЯМР	— ядерный магнитный резонанс
ОЭДФ	— гидроксиэтилендифосфоновая кислота	GA ₃	— гибберелловая кислота
ПВС	— поливиниловый спирт	K _M	— константа Михаэлиса
ПМУ	— полимикродобрения	L	— лиганд
ППК	— почвенно-поглощающий комплекс	M	— металл
РБФ	— рибулозо-1,5-бисфосфат	Moco	— молибдокофактор
РБФК/О	— рибулозо-1,5-бисфосфаткарбоксилаза / оксигеназа	RG II	— рамногалактуронан II
РНК	— рибонуклеиновая кислота	V _{max}	— скорость ферментативной реакции при насыщающих концентрациях

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

К настоящему времени в растениях обнаружено более 80 элементов периодической системы Менделеева (рис. 1.1). Между собой они различаются как по концентрации в растительных тканях, так и по роли в жизни растений.

Химические элементы классифицируют на *макро-* и *микроэлементы*. Это деление осуществляют по принципу количественного содержания элемента в тканях организма. Концентрация питательных макроэлементов: азота, фосфора, серы, калия, магния, кальция, в растительном организме может достигать десятков или даже сотен микромолей на 1 г сухой массы. К группе микроэлементов относят железо, марганец, цинк, медь, бор, молибден, хлор, их концентрация в растениях обычно не превышает нескольких микромолей на 1 г сухой массы. Для большинства микроэлементов в нормальных условиях произрастания растений значения этого показателя составляют лишь десятые доли микромоля на 1 г сухой массы.

Однако деление на макро- и микроэлементы по массе элемента в организме условно. Растения отдельных видов и генотипов специфически аккумулируют микроэлементы в масштабах, сравнимых с накоплением в тканях макроэлементов. Например, избыточным концентрированием хлора, брома и натрия характеризуются растения-галофиты. Растения-гипераккумуляторы металлов накапливают в избыточном количестве медь, никель, цинк, свинец, кадмий. В высоких концентрациях все микроэлементы, многие из которых по величине атомной массы относятся к тяжелым металлам, токсичны для организмов (см. гл. 7).

Химические элементы играют разные роли в жизни растений. Значение отдельных химических элементов в эволюции жизненных форм растений на Земле в некоторой степени помогает понять классификация (рис. 1. 2), основанная на распространенности элементов в растениях и земной коре.

Химические элементы объединены в три группы. В состав I группы входят элементы, большей частью необходимые для жизни хотя бы некоторых организмов. В III группе объединены элементы, играющие пассивную роль в эволюции и не включенные в биохимические процессы организмов. Типичными представителями этой группы выступают металлы платиновой группы и актиноиды. Наконец, II группа включает в себя элементы, токсичные даже в низких концентрациях. Однако некоторые из этих элементов, например молибден или йод, все же требуются отдельным видам растений. Их высокая токсичность является, по-видимому, одной из причин низкого содержания этих элементов в растительных тканях.

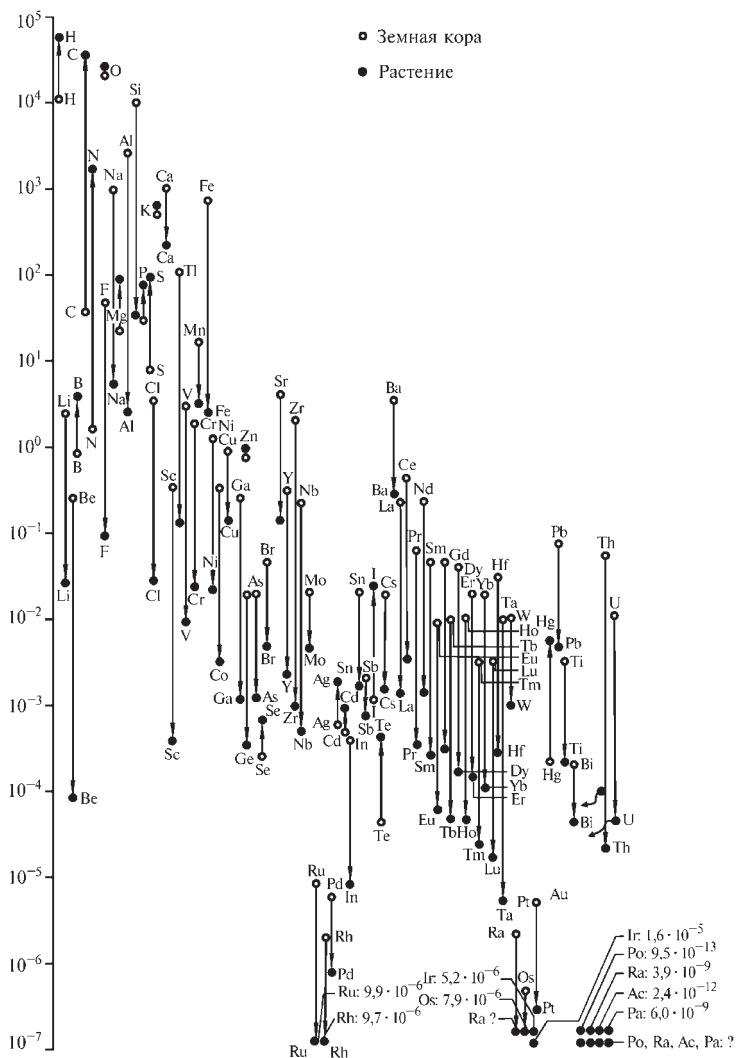


Рис. 1.1. Средние концентрации в растениях и земной коре 82 природных элементов как функция их атомной массы [по: Markert, 1996]

Химические элементы подразделяют на элементы необходимые и полезные для растений (рис. 1.3). Термин «необходимый питательный элемент» предложен для обозначения элементов, удовлетворяющих следующим требованиям:

- 1) минеральный элемент должен быть необходим, чтобы жизненный цикл конкретного растения мог быть завершен;
- 2) физиологические функции, выполняемые с участием элемента, не могут осуществляться при его замене другим элементом;

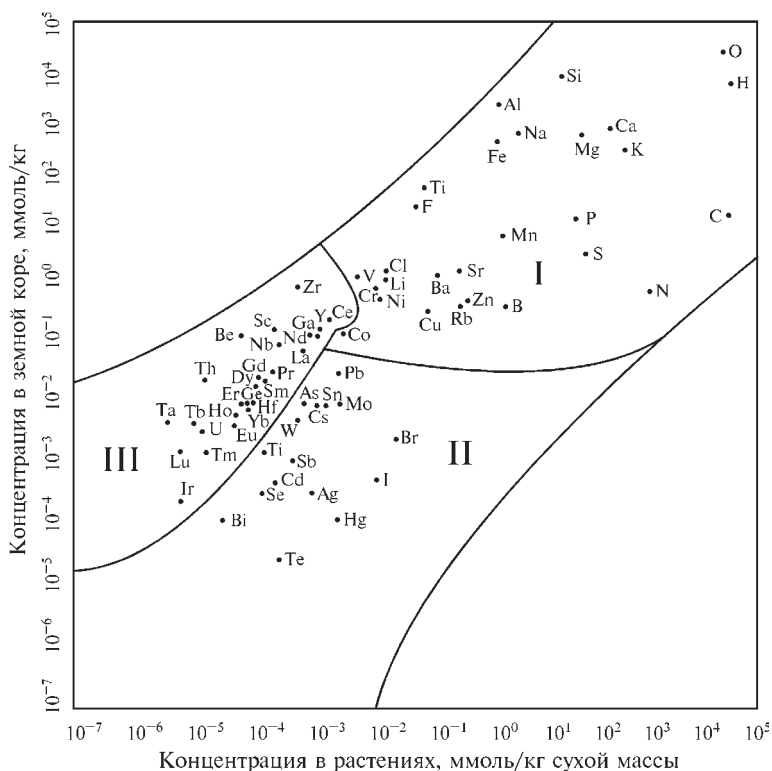


Рис. 1.2. Средние концентрации химических элементов в растениях по отношению к средним концентрациям химических элементов в земной коре [модифицировано по: Markert, 1996]

1																	2		
H																	He		
3	4													5	6	7	8	9	10
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
11	12													13	14	15	16	17	18
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
87	88	89	104																
Fr	Ra	Ac	Ku																



Необходимые макроэлементы



Полезные элементы



Необходимые микроэлементы

Рис. 1.3. Питательные элементы растений

3) элемент должен непосредственно вовлекаться в метаболизм растения, например, как компонент его важной структуры или участник стадии метаболизма (Arnon, Stout, 1939a).

Однако термин «необходимый питательный элемент» условен. По мнению академика А. П. Виноградова (1952), все химические элементы так или иначе участвуют в метаболизме. Отсутствие сведений о физиологическом значении химического элемента указывает лишь на трудности их получения.

Сложности с использованием этого термина возникают, в частности, при сравнении особенностей высших и низших организмов, а также растений и животных. Так, до сих пор не доказана необходимость кальция и бора для многих видов грибов. Животным также не нужен бор. Дискутируется необходимость кобальта для физиологических процессов растения. В то же время обнаружено положительное влияние на физиологические функции малых количеств кадмия и свинца, ранее рассматриваемых как токсичные элементы. Обладая определенной избирательностью, высшие растения не способны обеспечить абсолютную селективность по отношению к необходимым для них минеральным элементам на этапе их поглощения. До недавнего времени к бесспорно необходимым микроэлементам относили железо, марганец, цинк, медь, молибден, бор и хлор. В последнее время список необходимых для растений микроэлементов пополнился никелем (Marschner, 1997).

Полезными называют такие питательные элементы, которые могут стимулировать рост и развитие растений, но в полной мере не соответствуют требованиям, предъявляемым к необходимым элементам. К полезным также относят элементы, необходимые только в определенных условиях или для некоторых видов растений. В настоящее время полезными для растений элементами считают натрий, кремний, кобальт, селен, алюминий.

Вместе с тем следует иметь в виду, что развитие представлений о физиологической необходимости минеральных элементов тесно связано с научно-техническим прогрессом, особенно в области молекулярной биологии, аналитической химии и физики. Чрезвычайно сложно измерить следовое и ультраследовое количество химических элементов и доказать их роль в том или ином физиологическом процессе. Поэтому отдельные элементы, не обнаруженные с помощью лабораторных методов, могут содержаться в виде примесей в питательных средах или в воздухе, причем их оказывается достаточно для предотвращения проявления у организма симптомов дефицита. Особенно сложно отнести к определенной группе (необходимые или полезные) химические элементы, содержащиеся в организме в следовых количествах. Подтверждением тому служит недавний «перевод» никеля в список необходимых микроэлементов из числа полезных. В будущем, с разработкой новых методов, список необходимых элементов, возможно, будет расширен.

По физиологическим функциям в организме необходимые химические элементы делят на три основные группы: структурные, потенциалобразующие и выполняющие каталитические функции. К *структурным* относят элементы (С, Н, О, N, S и др.), задействованные в конструкции молекул (белков, липидов, углеводов, нуклеиновых кислот) или придающие им механическую прочность и адекватную конформацию. Такую функцию могут в определенной степени выполнять микроэлементы бор и цинк. Например, цинк участвует не только в каталитических реакциях, но в интеграции мембран и конформации ДНК растений. *Потенциалобразующие элементы* (К, Na и др.) необходимы

для поддержания специфических электрохимических потенциалов и осмотических функций клетки. В эту группу входит только микроэлемент хлор, содержащийся главным образом в тех органах или компартаментах клеток растений, где он может накапливаться (вакуоль, замыкающие клетки устьиц). Однако подавляющее большинство микроэлементов относится к третьей группе элементов, выполняющих каталитические функции. Их главная роль — участие в ферментативных реакциях организма.

В литературе можно встретить и другие варианты классификации химических элементов. Например, одна из них, разработанная К. Mengel и Е. Kirkby (1987), основана на учете их физиологических функций и формы поглощения растением. Согласно этой классификации необходимые микроэлементы отнесены ко второй, третьей и четвертой группам (таблица).

Классификация элементов питания растений
[по: Mengel, Kirkby, 1987]

Элемент питания	Поглощение	Биохимические функции
Группа 1 С, Н, О, N, S	В форме CO_2 , HCO_3^- , H_2O , O_2 , NO_3^- , NH_4^+ , N_2 , SO_4^{2-} , SO_2^- . Ионы из почвенного раствора, газы из атмосферы	Главные структурные элементы органических веществ. Необходимые элементы для групп атомов, вовлеченных в ферментные процессы. Ассимиляция путем окислительно-восстановительных реакций
Группа 2 P, B, Si	В форме фосфатов, борной кислоты или боратов, силиката из почвенного раствора	Участвуют в образовании эфирных связей с природными спиртовыми группами. Фосфатные эфиры включены в реакции переноса энергии
Группа 3 K, Na, Mg, Ca, Mn, Cl	В форме ионов из почвенного раствора	Неспецифические функции, связанные с регуляцией осмотического потенциала. Более специфичны реакции, в которых ион обеспечивает оптимальную конформацию белков ферментов (активация ферментов). Образуют мостиковые связи. Балансировочные анионы. Контролируют проницаемость мембран и электропотенциалы
Группа 4 Fe, Cu, Zn, Mo	В форме ионов или хелатов из почвенного раствора	Присутствуют преимущественно в форме хелатов, включенных в простетические группы ферментов. Участвуют в транспорте электронов путем изменения валентности

В настоящем издании использован традиционный подход к классификации химических элементов, который несмотря на недостатки получил широкое распространение. В список обсуждаемых микроэлементов включены десять химических элементов: железо, марганец, цинк, медь, молибден, хлор, бор, никель, кобальт и селен. Восемь из них (Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, B, Cl и Ni) относят к необходимым, тогда как кобальт и селен — к полезным для растений микроэлементам.

2. ФОРМЫ И ФУНКЦИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РАСТЕНИЯХ

2.1. ЖЕЛЕЗО

Fe	26
ЖЕЛЕЗО	
55,847	2
	14
3d ⁶ 4s ²	8
	2

Химический элемент VIII группы периодической системы Менделеева. Атомный номер 26, атомная масса 55,847; блестящий серебристо-белый металл. Элемент в природе состоит из четырех стабильных изотопов: ⁵⁴Fe (5,84%), ⁵⁶Fe (91,68%), ⁵⁷Fe (2,17%) и ⁵⁸Fe (0,31%). Относительно невысокие значения энергии ионизации атома железа (Fe) обуславливают слабую связь внешних электронов с ядром, проявление элементом положительной валентности в соединениях и характерных свойств металлов. Особенности строения атома железа, типичные для переходных элементов, определяют переменную валентность этого металла (Fe²⁺/Fe³⁺) и ярко выраженную способность к комплексообразованию. Эти химические свойства и определяют основные функции железа в растениях.

В окислительно-восстановительных реакциях железо участвует как в гемовых, так и в негемовых формах. В Киотской энциклопедии генов и геномов приведен список различных ферментов, из них 40 содержат в своем составе гем, 99 — негемовые формы железа (Imsande, 1998).

Гем — распространенный в биологических системах кофактор (рис. 2.1). Хорошо известными гемовыми белками являются цитохромы — важнейшие компоненты окислительно-восстановительных систем хлоропластов, митохондрий, некоторые ферменты (пероксидазы, каталазы), леггемоглобин. Биосинтез гемовых форм связан с синтезом хлорофилла (Willows, 2007). Конечная стадия биосинтеза гема — включение Fe²⁺ в протопорфирин IX — осуществляется с помощью феррохелатазы (Sigfridsson, Ryde, 2003). Этот мономер с молекулярной массой около 40 кД осуществляет реакцию без участия каких-либо дополнительных кофакторов (Ferreria, 1999). Аналогичные по составу хелатазы ответственны за включение магния в состав хлорофилла (Willows, 2007).

У арабидопсиса выявлено два ответственных за синтез фитохелатазы гена: *AtFCI* и *AtFCII*. Если экспрессия первого гена (*AtFCI*) обнаружена во всех тканях растений, то экспрессия второго гена (*AtFCII*) — только в аэрируемых тканях (Chow et al., 1998; Singh et al., 2002). Более 90% активности фитохелатазы приурочено к пластидам, т. е. пластиды — основное место синтеза гемовых соединений как в фотосинтетических, так и в нефотосинтетических тканях высших растений (Cornah et al., 2002). В корнях основной пул гемовых соединений сосредоточен за пределами пластид; вероятно, существует механизм транспорта гемовых соединений из пластид в другие компартменты

растительных клеток. Кроме пластид гемовые формы могут также синтезироваться в митохондриях.

Потенциальным донором железа для синтеза его гемовых форм внутри пластид служит ферритин (Briat, 2007). Этот запасной белок может содержаться и в митохондриях (Zancani et al., 2004).

Электронтранспортная цепь (ЭТЦ) фотосинтеза, встроенная в мембрану тилакоида, состоит из трех пигмент-белковых комплексов: ФС 2, ФС 1 и цитохромного b_6/f -комплекса (Рубин, Кренделева, 2003). В дыхательной ЭТЦ митохондрий направление переноса электронов определяется величиной окислительно-восстановительного потенциала цитохромов:



Пероксидазы. Гемовые формы пероксидаз обнаружены во всех наземных растениях. В каталитическом цикле пероксидазы участвуют в восстановлении пероксида водорода путем окисления различных эндогенных молекул-доноров: фенольных соединений, предшественников лигнина, ауксина или вторичных метаболитов (Hiraga et al., 2001). В реакциях активации O–O-связей с участием пероксидаз (рис. 2.2) образуется промежуточный продукт $Fe^{4+}=O$, что было установлено методами спектроскопии.

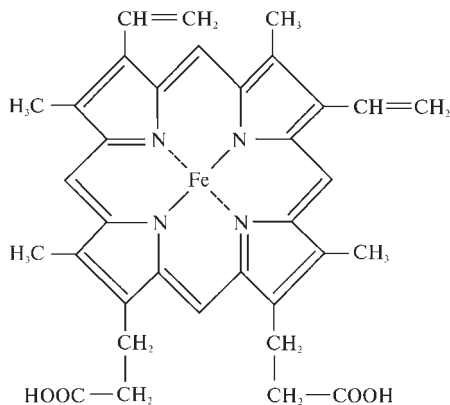


Рис. 2.1. Структурная форма гема

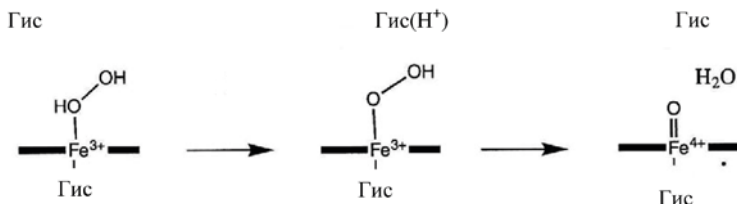


Рис. 2.2. Активация O–O-связей с участием пероксидазы [модифицировано по: Bassan et al., 2006]:

Гис — гистидин

Пероксидазы катализируют множество реакций и поэтому участвуют в разнообразных физиологических процессах (Passardi et al., 2005). Реакции с участием пероксидаз ведут к образованию множества активных форм кислорода, способных влиять на активность различных процессов или участвовать в передаче сигналов (рис. 2.3). Участие этих форм проявляется со стадии прорастания до завершающих этапов онтогенеза растений. Выделение пероксидаз и таких форм кислорода зафиксировано в опытах с *Raphanus sativus* (Scialabba et al., 2002). Пероксидазы способны генерировать пероксид водорода (H_2O_2) и соответственно радикалы $\cdot OH$ в реакциях гидроксирования. Активные формы кислорода, выделяемые в этом цикле, могут играть положительную роль в защите семян от патогенных организмов. В опытах с томатами (*Lycopersicon esculentum*) экспрессия генов пероксидазы совпадала с началом прорастания семян (Morohashi, 2002).



Рис. 2.3. Множественность функций пероксидаз [модифицировано по: Passardi et al., 2005]

Эндогенный уровень пероксида водорода влияет на растяжение клеток. Например, у двудольных растений (соя) в зоне растяжения гипокотыла отмечен пониженный уровень апопластных форм пероксида водорода (Schopfer, 1994). Удлинение корня *A. thaliana* во время его изгиба также зависело от концентрации пероксида водорода (Joo et al., 2001). Поскольку пероксидаза контролирует уровень последнего, она непосредственно вовлечена в процесс растяжения клеток. Кроме того, пероксидазы участвуют в реакциях полимеризации: катализируют перекрестное связывание компонентов клеточной стенки (Passardi et al., 2004), а также участвуют в биосинтезе лигнина и суберина (Keren-Reiserman et al., 2004). На растяжение и увеличение объемов клеток может влиять аскорбиновая кислота путем ингибирования ферментов, способных снижать эластичность клеточной стенки. Например, активность апопластной пероксидазы, участвующей в контроле над растяжением, ингибировалась в присутствии аскорбата (Cordoba-Pedregosa et al., 1996).

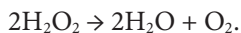
Фермент пероксидаза может проявлять не только пероксидазные, но и оксидазные свойства, окисляя ряд соединений с участием неактивного молекулярного кислорода. Многие пероксидазы обладают ауксиноксидазной активностью и могут регулировать уровень ауксинов в растительной клетке (Savitsky et al., 1999; Mathesius, 2001).

Пероксидазы характеризуются множественностью молекулярных форм. Их изозимный набор состоит из кислых, нейтральных и щелочных форм. Изопероксидазы различаются по активности катализа реакций окисления различных субстратов, что существенно расширяет возможности фермента.

Пероксидазная активность может индуцироваться в ответ на действие тяжелых металлов и других токсичных веществ. Возможно, растения, по крайней мере, водные (*Nymphaea*) могут использовать пероксидазы для продуцирования фенольных полимеров, связывающих в специальных железах кадмий (Cd) в комплексные соединения (Lavid et al., 2001). Увеличение активности пероксидазы отмечено также в ответ на атмосферные и почвенные загрязнения (Wu, Tiedemann, 2002; Geebelen et al., 2002). Не случайно пероксидазная активность рассматривается в качестве чувствительного теста для оценки степени загрязнения окружающей среды.

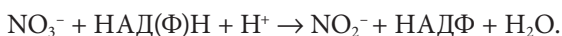
Некоторые оксидазы содержат в активном центре два микроэлемента: железо в виде гема и медь. В составе дыхательной ЭТЦ подобные оксидазы катализируют восстановление молекулярного кислорода до молекулы воды с использованием в качестве источника электронов цитохрома *c* или хинона (Bassan et al., 2006). В непосредственном связывании кислорода участвует биядерный центр (Fe/Cu), в котором медь связана с гемом тремя лигандами гистидина. Некоторые гем/Cu-оксидазы содержат в своем составе остатки тирозина, ковалентно связанные с одним из лигандов гистидина. В работе (Bassan et al., 2006) теоретические механизмы, включающие образование форм железа в высокой степени окисления, описаны более подробно.

Каталаза. Гемсодержащий фермент класса оксидоредуктаз, широко распространенный в тканях растений и животных, катализирует разложение пероксида водорода с образованием кислорода и воды:



В настоящее время известно два типа каталаз, содержащих гем железа и марганец (Ueda et al., 2003; Bartosz, 2005). Гемовые формы каталазы обнаружены у многих организмов, тогда как Mn-каталаза — только у прокариот. Содержащие железо каталазы представляют собой тетрамер, включающий гем *d* с двумя ОН-группами в *цис*-положении. По-видимому, гем *d* может возникать из гема *b* (протогем IX). Тетрамер гемовой формы каталазы локализован в пероксисомах растений, где этот фермент участвует в обезвреживании пероксида водорода, продуцируемого в процессе фотодыхания (Bartosz, 2005). Вероятно, каталаза играет важную роль в защите растений от активных форм кислорода совместно с салициловой кислотой.

Нитратредуктаза. Гем- и молибденсодержащий флавопротеин катализирует восстановление нитрата (NO_3^-) до нитрита (NO_2^-):



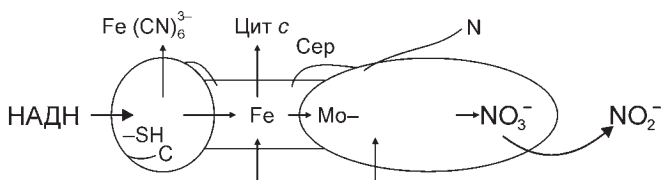


Рис. 2.4. Модель субъединицы нитратредуктазы растений [по: Campbell, 1999]

Нитратредуктаза (НР) растений принадлежит к широко распространенному у эукариот (растений, грибов, дрожжей, водорослей) семейству ассимиляторных эукариот, относящихся к классу молибденсодержащих ферментов (см. обзор: Морозкина, Звягильская, 2007). В высших растениях НР — димер молекулярной массой 200–270 кД. Каждая субъединица может отдельно участвовать в восстановлении нитрата до нитрита и состоит из трех простетических групп (рис. 2.4): флавинадениндинуклеотида (ФАД, диафоразного компонента), цитохрома b_{557} и молибденового кофактора (МоСо).

Перенос электронов от восстановленных эквивалентов — НАД(Ф)Н — к нитрату осуществляется этими простетическими группами последовательно. Для активации фермента необходима его димеризация, в результате которой возможно образование как димера, так и тетрамера (димера димеров). Нитратредуктаза грибов и водорослей использует в качестве донора электронов преимущественно НАД(Ф)Н. У эукариот и бактерий нитратредуктазы различаются структурой Мо- и Fe-содержащих частей. Бактериальный Мо-кофактор молибдоптерингуанидиндинуклеотид (MGD) отличается от эукариотического дополнительным нуклеотидом. Бактериальные НР характеризуются в качестве переносчиков электронов железосерными [4Fe-4S], тогда как НР эукариот — Fe-гемовыми окислительно-восстановительными центрами. Диафоразная часть фермента термолabile и не подвержена окислительно-восстановительным превращениям. Терминальная часть НР устойчива к нагреванию, ее активность подавляется металлсвязывающими ингибиторами и регулируется окислительно-восстановительными реакциями (Львов, 1989; Campbell, 1999).

Нитратредуктаза относится к полифункциональным ферментам с несколькими окислительно-восстановительными центрами, участвующими в восстановлении различных субстратов. Простетическая группа ФАДН₂ восстанавливает не только нитраты, но также Fe(III) в форме цитрата или цианида. Скорость восстановления железа составляет примерно 5% от скорости восстановления нитрата (Campbell, 1999). Допускается возможность участия НР в восстановлении комплексов железа с сидерофорами, синтезируемыми микроорганизмами (см. 5.2).

По-видимому, можно выделить два этапа синтеза фермента в растениях: синтез полипептидных цепей субъединиц фермента и присоединение к неактивному предшественнику НР молибдокофактора. При недостатке молибдена в растениях содержится много предшественников НР, которые не содержат молибдена и не обладают нитратредуктазной активностью. Под действием молибденовых удобрений формируются активные формы НР. Дефицит молибдена, а также железа в среде способствует существенному подавлению активности энзима и повышению содержания нитратов в растениях.

В растениях может находиться несколько конститутивных форм НР. У сои обнаружены три изоформы НР: две конститутивные с оптимумом рН 6,5 и одна нитратинду-

цибельная с оптимумом pH 7,5. При содержании в среде нитратов активность фермента многократно увеличивается, а аминокислот уменьшается. Индукция НР происходит на уровне мРНК. Нитраты оказывают стабилизирующее действие на НР, защищая фермент от действия протеиназ. Кроме нитратов индукцию фермента вызывают цитокинины и этилен, а также некоторые органические кислоты и сульфат аммония при pH 3,0.

В растительной клетке НР сосредоточены главным образом в цитозоле, возможно, вследствие непрочных связей с мембранами. Однако в ряде случаев выявлена связь этого фермента с ламеллярными структурами и стромой хлоропластов. Обсуждают возможность локализации фермента на мембранах эндоплазматического ретикулума и в плазмалемме (Львов, 1989; Campbell, 1999).

Нитритредуктаза. Этот белок — мономер молекулярной массой 60–63 кД содержит в качестве простетических групп железо в форме связанного нековалентно гема и железосерного кластера [4Fe–4S]⁺ (Knafl, 1996; Hase et al., 2006). В растениях, водорослях, цианобактериях нитритредуктаза (НИР) участвует в восстановлении нитрита до аммиака:



Донором электронов служит восстановленный ферредоксин (Фд). В зеленых листьях он генерируется ФС I. В нефотосинтезирующих тканях высших растений (корнях) Фд восстанавливается НАДФ (Hase et al., 2006). Как показано на рис. 2.5, гемовая форма НИР непосредственно связывает нитриты.

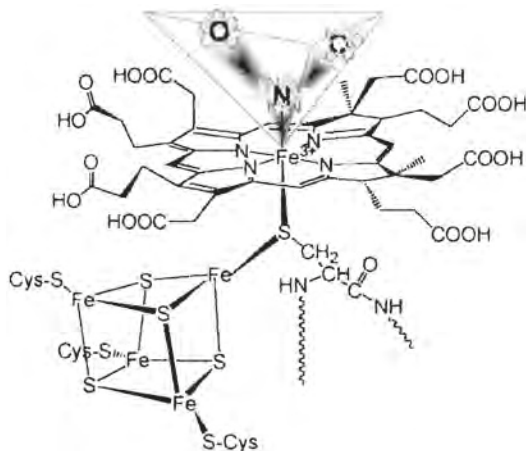
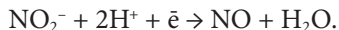


Рис. 2.5. Связывание нитрита активной частью окисленной формы нитритредуктазы шпината [по: Hase et al., 2006]

Промежуточной формой нитритредуктазы в каталитическом цикле является ее сигем/NO-комплекс. Этот комплекс восстановлен в большей степени (на 2 электрона) по сравнению с окисленной формой фермента, связанной с нитритом (Kuznetsova et al., 2004). У фотосинтезирующих эукариот этот растворимый фермент локализован в строме хлоропластов.

У многих одноклеточных организмов, включая некоторые грибы, выделена изформа НиР, содержащая медь (CuНиР). Этот фермент катализирует восстановление нитрита до оксида азота



Такой процесс возможен при диссимиляторной денитрификации, когда нитраты и нитриты с их метаболитами используются в качестве акцепторов электронов в условиях недостатка кислорода (Averill, 1996; MacPherson, Murphy, 2007).

Леггемоглобин. Белок красного цвета молекулярной массой около 16 кД, содержит железо в форме гема. Образуется в клубеньках только при эффективном симбиозе с клубеньковыми бактериями родов *Rhizobium* и *Bradyrhizobium*. Белок леггемоглобина — продукт растительного происхождения, а синтез гема частично осуществляется бактериальным симбионтом (Chauhan, O'Brian, 1993). Благодаря высокому сродству к свободному кислороду (O_2) леггемоглобин создает анаэробные условия, необходимые для дифференциации бактериоидов и синтеза нитрогеназы, осуществляющей фиксацию молекулярного азота (Жизневская, 1971; Maier, 2004). В бактериоидах *B. japonicum* синтез АТФ наибольший при низкой концентрации кислорода (0,02–0,1 мкмоль/л), поддерживаемой с участием леггемоглобина (Bergersen, Turner, 1975). Инактивацию леггемоглобина пероксидом водорода предотвращает никотиновая кислота, образующая стабильные комплексы с этим Fe-белком (Жизневская, 1972). Чем стабильнее никотинатный комплекс, тем продолжительнее функционирует леггемоглобин в процессах оксигенирования — деоксигенирования.

В растениях часть железа находится в составе негемовых белков. В них металл координирован в кластеры тиоловыми группами цистеина и/или неорганической серой, O- и N-лигандами. Синтез Fe-S-кластеров осуществляется в митохондриях и пластидах растений (Briat, 2007). Потенциальным донором железа для синтеза Fe-S-кластеров служит фратаксин — консервативный белок, широко распространенный у различных организмов: от бактерий до млекопитающих (Briat, 2007). Пока не ясно, может ли быть фратаксин непосредственным источником для синтеза Fe-S-кластеров в митохондриях растений. Показано, однако, что фратаксин необходим для полной активации митохондриальных Fe-S-белков (Busi et al., 2006).

Негемовые формы Fe-ферментов играют важную роль в биологических системах. Железосодержащие центры этих ферментов непосредственно участвуют в активации кислорода. В координационной сфере таких белков обычно преобладают O- и N-лиганды. Известно семейство ферментов этой группы, катализирующих реакции с образованием интермедиатов железа с высокой валентностью (Fe^{4+} , Fe^{5+}): α -кетоглутарат- и

1-аминоциклопропан-1-карбоксидаза

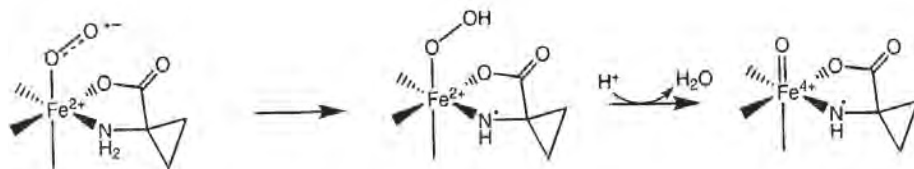


Рис. 2.6. Активация кислорода 1-аминоциклопропан-1-карбоксидазой, содержащей железо в негемовой форме [модифицировано по: Bassan et al., 2006]

птеринзависимые ферменты, Риске-подобная диоксигеназа, 1-аминоциклопропан-1-карбоксидаза и некоторые другие (рис. 2.6). У высших растений 1-аминоциклопропан-1-карбоксидаза вовлечена в синтез фитогормона этилена. Некоторые из негемовых белков участвуют в окислении серных эфиров до оксидов серы.

В целом негемовые формы отличаются от гемовых белков большей эластичностью окружения металла. Далее приведено описание некоторых Fe-S-белков растений.

Ферредоксин. Обнаружен у цианобактерий, в хлоропластах водорослей и высших растений, представляет собой мономер белка молекулярной массой примерно 11 кД. Все ферредоксины содержат по одному кластеру $[2Fe-2S]^{+1,+2}$ на одну молекулу, участвующему в переносе одного электрона при низкой величине окислительно-восстановительного потенциала: от -300 до -460 мВ (Holden et al., 1994; Knaff, 1996). Последовательность аминокислот в этом белке хорошо изучена, в растительном ферредоксине она весьма консервативна.

Ферредоксин служит конечным акцептором электронов ЭТЦ фотосинтеза (рис. 2.7). Большая часть восстановленного ферредоксина, формирующегося в световых реакциях ФС 1, используется для восстановления НАДФ⁺ в реакциях, катализируемых зависимой от ферредоксина НАДФ⁺-оксидоредуктазой. Установлены структурные особенности взаимодействия между этими двумя белками (Hase et al., 2006). Ферредоксин может участвовать в восстановлении до аммония нитрита как единственного источника азота, попадающего в хлоропласт. В цикле восстановления, катализируемом системой глутаминсинтетаза (ГС)-глутамин-оксоглутарат-аминотрансфераза (ГОГАТ), образуются аминокислоты, используемые затем в синтезе белка в хлоропласте. Кроме того, ферредоксин восстанавливает тиоредоксин, участвующий в регуляции синтеза белка, в работе ЭТЦ и АТФ-синтазы. Электроны ферредоксина вовлечены в процесс восстановления сульфатов, а также кислорода (Рубин, Кренделева, 2003; Hase et al., 2006).

Ферредоксин участвует в регуляции распределения электронов между их нециклическими и циклическими потоками, однако пути и механизмы такого транспорта электронов до сих пор дискутируются (Рубин, Кренделева, 2003).

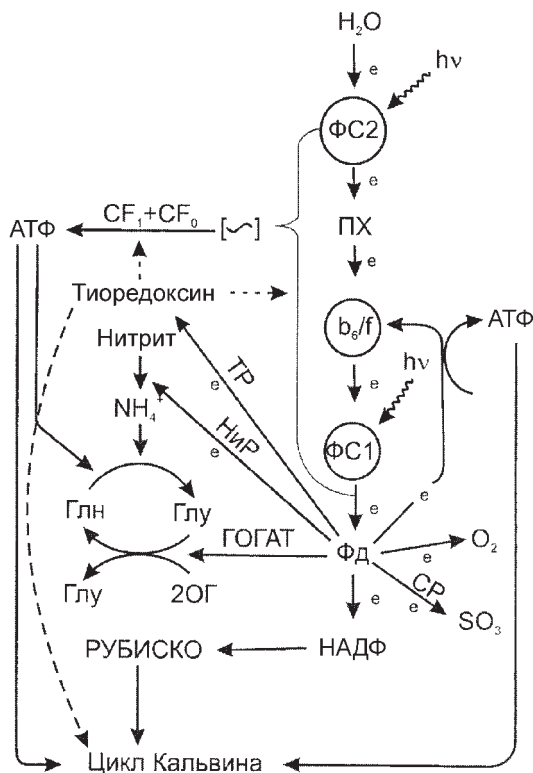


Рис. 2.7. Альтернативные пути окисления ферредоксина, восстановленного электрон-транспортной цепью, в хлоропласте [по: Рубин, Кренделева, 2003]:

Сплошные стрелки — пути транспорта электронов, пунктирные стрелки — регуляторные воздействия. СР — сульфитредуктаза, ГОГАТ — глутамин-оксоглутарат-аминотрансфераза, НиР — нитритредуктаза, ТР — тиоредоксинредуктаза, 2-ОГ — 2-оксоглутарат, ПХ — пластохинон

Нитрогеназа. Ключевой фермент, катализирующий фиксацию молекулярного азота у азотфиксирующих микроорганизмов (аэробных и анаэробных бактерий, цианобактерий), корневых клубеньков бобовых и небобовых растений. Состоит из двух негеомовых белков: Fe-белка и Mo-Fe-белка (рис. 2.8). Fe-белок состоит из двух субъединиц и одного Fe-S-кластера [4Fe-4S]. Этот белок участвует в связывании MgAT-Ф и транспорте электронов к Mo-Fe-белку. Молекулярная масса Mo-Fe-белка составляет примерно 230 кД, он состоит из четырех субъединиц и участвует в непосредственном связывании азота (Benton, Peters, 2004; Tezcan et al., 2005).

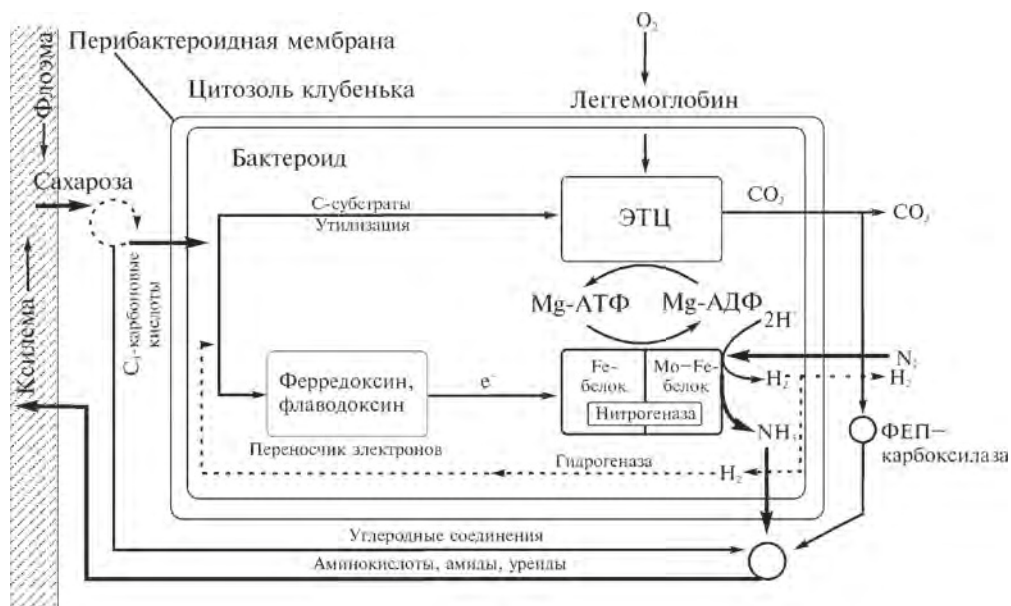
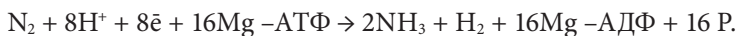


Рис. 2.8. Фиксация азота с участием нитрогеназы [модифицировано по: Marschner, 1997]

Нитрогеназа катализирует три сопряженных реакции: восстановление субстратов (N₂, C₂H₂ и др.), гидролиз АТФ и АТФ-зависимое выделение водорода:



Связывание и восстановление азота осуществляется на Mo-Fe-белке (рис. 2.9). Этап протонирования молибдена является необходимым для связывания азота, в результате которого выделяется молекулярный водород. В расщеплении H₂ до 2H⁺ и 2e⁻ принимает участие нитрогеназа (гидрогеназная функция нитрогеназы). Часть этих электронов расходуется на N₂-фиксацию (Schubert et al., 1978). В отсутствие субстрата (N₂) преобладающим продуктом реакции становится водород. Даже в оптимальных для N₂-фиксации условиях 25% электронов, транспортируемых через нитрогеназу, направлено на образование молекулярного водорода (Simpson, 1987).

Кроме молекулярного азота нитрогеназа восстанавливает некоторые соединения с тройной связью: азиды, цианиды, ацетилен и др. По окончании элементарного катали-

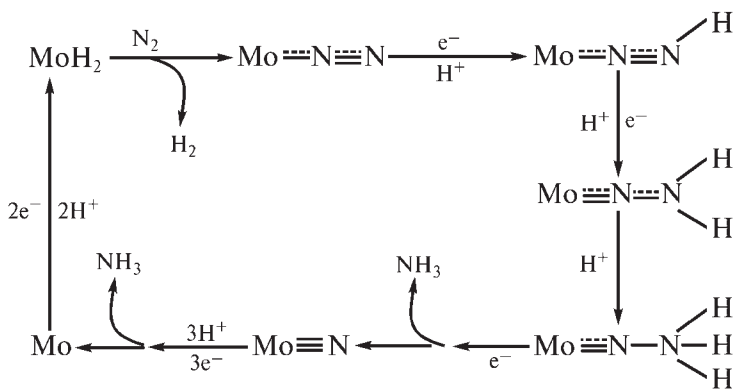
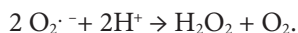


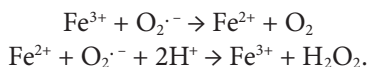
Рис. 2.9. Протонирование и восстановление молекулярного азота Мо-нитрогеназой [по: Richards, 1991, модификация Marschner, 1997]

тического акта окисленная форма Fe-белка диссоциирует от Мо-Fe-белка. Этот этап рассматривают как стадию, лимитирующую работу нитрогеназы — одного из наиболее медленно работающих ферментов бактериальной клетки. Низкая скорость работы фермента компенсируется интенсивным синтезом его молекул: до 20% общего белка клетки. В защите нитрогеназы бактериоидов от необратимой инактивации кислородом важная роль принадлежит леггемоглобину (Marschner, 1997).

Супероксиддисмутаза. Относится к семейству металлоферментов, катализирующих дисмутацию свободных супероксидных радикалов ($\text{O}_2^{\cdot-}$):



Некоторые изоформы супероксиддисмутазы (СОД) содержат железо в качестве простетической группы (FeСОД). Этот изоформ обычен в клетках простейших, но может находиться в растениях, главным образом в хлоропластах (Bartosz, 2005), а также в митохондриях и пероксисомах (Droillard, Paulin, 1990). Дисмутация FeСОД происходит с непосредственным участием железа:



Кроме железа СОД может содержать медь, цинк или марганец (Bartosz, 2005). Активные формы кислорода токсичны и могут повреждать различные компоненты клеток, например, инициировать пероксидное окисление липидов мембран, что приводит к их дезинтеграции и повышению проницаемости. С образованием супероксидных радикалов связаны многие патологические процессы в растениях, обусловленные инфекционными заболеваниями, действием гербицидов, ксенобиотиков, неблагоприятных экологических факторов и механических повреждений. Влияние свободных радикалов ограничивается действием естественных антиоксидантов, содержащихся в тканях растений, и работой ферментов, главным образом СОД.

Аконитаза. Железо-серный белок, катализирующий изомеризацию цитрата до изоцитрата в цикле трикарбоновых кислот (Brouquisse et al., 1986). Железо, компонент негемовой простетической группы, необходимо для стабилизации и активации фермента (Hsu, Miller, 1968). Fe-кластер аконитазы отвечает за пространственную ориентацию субстратов (цитрат–изоцитрат). При этом катализ не сопровождается изменением валентности железа (Beinert, Kennedy, 1989).

Ксантиндегидрогеназа/оксидаза. Металлофлавопротеин молекулярной массой 300 кД, состоящий из двух субъединиц (Montalbini, 1998). В каждой субъединице три четко выраженных домена:

- 1) N-терминальный домен массой 20 кД, связывает два кластера $[2\text{Fe}-2\text{S}]$;
- 2) домен массой 40 кД — место связывания ФАД;
- 3) С-терминальный домен, необходимый для связывания Мо-кофактора (МоСо).

Электроны, образующиеся при окислении субстрата, транспортируются либо на НАД^+ , который трансформируется в НАДН, либо на молекулярный кислород, который трансформируется в супероксидные анионы (Yesbergenova et al., 2005). Ксантиндегидрогеназа характеризуется высоким сродством к ксантину и гипоксантину и более низким сродством к пуринам и птеринам (Nguyen, 1986). Вовлечена в катализ уреидов и катаболизм пуринов. Обнаружена в различных растительных организмах и тканях, включая клубеньки бобовых растений (Mendel, Hänsch, 2002).

Наибольшая активность фермента отмечена в клубеньках бобовых культур, где она в 500–1000 раз выше, чем в листьях бобовых и других растений (Nguyen, 1986). В зависимости от транспортных форм связанного азота бобовые растения делятся на два класса: транспортирующие азот в форме амидов: глутамина, аспарагина, и уреидов: аллантаина и аллантаиновой кислоты (Schubert, Boland, 1990). Транспорт в форме уреидов энергетически выгоднее транспорта в форме амидов (Triplett et al., 1982). Катаболизм пуринов происходит следующим образом: гипоксантин \rightarrow ксантин \rightarrow мочевая кислота \rightarrow аллантаин \rightarrow аллантаиновая кислота. В этом процессе ксантиндегидрогеназа катализирует первые две стадии.

Фермент может работать как НАДН-ксантиноксидаза с молекулярным кислородом в качестве акцептора электронов (Yesbergenova et al., 2005). В этом случае ксантиндегидрогеназа может продуцировать кислородные и супероксидные радикалы, что было отмечено в случае воздействия на растения патогенных организмов (Montalbini, 1992), в условиях засухи (Yesbergenova et al., 2005) и при естественном старении организмов (Hesberg et al., 2004).

Клеточная локализация ксантиндегидрогеназы пока слабо изучена. Она обнаружена в цитозоле (Datta et al., 1991) и пероксисомах (Sandalio et al., 1988).

Липоксигеназы. Содержат один атом негемового железа на одну молекулу. Семейство этих ферментов, относящихся к группе оксидоредуктаз, широко распространено в царствах растений и животных (Brash, 1999). Липоксигеназы катализируют присоединение молекулярного кислорода к ненасыщенным жирным кислотам, что сопровождается образованием гидропероксидов жирных кислот. Линолевая и линоленовая кислоты — наиболее типичные субстраты липоксигеназ в растениях. Высокая липоксидазная активность, типичная для быстрорастущих органов и тканей, может быть критичной для стабильности мембран. Пероксидное окисление липидов вовлечено в про-

цесс старения клеток и тканей, а также в реакции устойчивости растений к действию патогенных микроорганизмов (Nagarathna et al., 1992).

В растениях липоксигеназы локализованы главным образом в цитозоле и вакуолях (Porta, Rocha-Sosa, 2002). Изозимы липоксигеназы обнаружены также в хлоропластах (Boudnitskaya, Borisova, 1972; Schaffrath et al., 2000) и жировых телах (Feussner, Kindl, 1992). Кроме того, липоксигеназы могут ассоциироваться с мембранами: плазматическими, тилакоидными и др. (Nellen et al., 1995; Browsher et al., 1992). Недавно с помощью биохимических и иммунохимических методов обнаружены две изоформы липоксигеназы в митохондриях клеток, выделенных из стеблей гороха (Braidot et al., 2004). Физиологическое значение такой локализации липоксигеназ пока не установлено. В клетках млекопитающих содержание липоксигеназ в митохондриях ассоциируется с деградацией последних (Koury et al., 2002). У растений содержание липоксигеназ в митохондриях, возможно, связано с запуском программы апоптоза, что приводит к деградации этих органелл (Braidot et al., 2004).

Ферритин. Запасающий железо белок (Theil, 1987; Briat et al., 2006). На одну макромолекулу ферритина кукурузы, бобов и соевых бобов приходится соответственно 990, 1800 и 2500 атомов железа (Laulhere et al., 1988). Вновь образованный белок, не содержащий железа, называется апоферритин. Покрывающая ядро белковая оболочка состоит из 24 глобулярных субъединиц, каждая молекулярной массой 18,5–21,0 кД. Молекулярная масса нативного апоферритина составляет 480–510 кД (Seckback, 1982; Theil, 1987). Субъединицы апоферритина формируют центральную полость диаметром 5–8 нм, которая загружается ионами Fe^{2+} . В этой полости железо концентрируется и кристаллизуется в гидроксид Fe^{3+} (Laulhere et al., 1989). Ферритин сохраняет железо в окисленной форме, которая, в отличие от его восстановленной формы, не катализирует продукцию свободных радикалов кислорода в реакции Фентона: $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH^-$.

Структура белковой глобулы ферритина консервативна, тогда как железосодержащего ядра вариабельна, особенно по содержанию неорганического фосфора (Wade et al., 1993). Выход железа из молекулы ферритина осуществляется через поры в белковой оболочке и сопровождается восстановлением Fe^{3+} до Fe^{2+} (Theil, Briat, 2004).

Ферритин в листьях локализуется главным образом в не содержащих хлорофилл пластидах: этиопластах и амилопластах. Аккумуляция ферритина происходит в строме пластид (Хьюз, 1983); в их сухой массе накапливается до 12–23% железа (Marschner, 1997). Небольшое количество ферритина находится в зрелых хлоропластах, в основном в листьях (особенно в базальной и верхушечной частях) молодых растений. На более поздних стадиях развития листьев ферритин в зрелых хлоропластах не выявлен (Theil, Hase, 1993). По-видимому, на ранних стадиях развития растений ферритин служит источником железа для фотосинтеза. В стареющих тканях ферритин может вновь синтезироваться (Seckback, 1982). Механизм синтеза ферритина в зависимости от стадии развития листьев не изучен. Не выявлено прямой связи между содержанием в листьях ферритина и уровнем мРНК (Ragland et al., 1990). В высших растениях ферритин идентифицирован также в цитозоле (Becker et al., 1998) и митохондриях (Zancani et al., 2004).

В корнях ферритин выявлен в пластидах. У *Arabidopsis* высокий уровень экспрессии ответственных за синтез ферритина генов *AtFer1* приурочен к эндодерме кончиков корней (Tarantino et al., 2003). Ферритин — своеобразный буфер между железом, сосредоточенным в эпидерме, и железом в коре корня.

В клубеньках бобовых растений ферритин служит источником железа для синтеза нитрогеназы и леггемоглобина. С началом фиксации азота и соответственно увеличением потребности растений в железе концентрация ферритина в клубеньках уменьшается (Bergersen, 1963). Этилен, как и избыток железа, стимулирует синтез ферритина в пластидах (Deak et al., 1999). Экспрессия генов, ответственных за синтез ферритина, возрастает в условиях избыточного содержания в среде железа и окислительного стресса (обработка H_2O_2). Предполагают, что механизмы воздействия этих факторов на экспрессию генов разные (Briat et al., 2006).

Роль ферритина в регуляции у растений окислительно-восстановительных реакций с участием железа особенно важна в стрессовых условиях. Обнаружено накопление ферритина в хлоропластах мезофилла первичных листьев у галофита хрустальной травки (*Mesembryanthemum crystallinum*) при засолении и совместном действии засоления с экзогенным путресцином (Парамонова и др., 2004). Аккумуляция ферритина коррелирует с повышением активности антиоксидантных ферментов. Отмечено возрастание не только количества ферритина, но и содержания в нем железа: Fe-содержащие ядра увеличены по сравнению с контролем в два-три раза. Скопление ферритина свойственно клеткам обкладки хлоропластов, сопровождающим клеткам флоэмы и другим паренхимным клеткам тонких окончаний листа. Обнаружение ферритина в ситовидных элементах флоэмы, по-видимому, свидетельствует в пользу возможности транспорта железа в форме ферритина между органами растений (Парамонова и др., 2007).

В клетках околососудистой паренхимы листьев хрустальной травки отмечены признаки разрушения и превращения ферритина в метаболически неактивную гидрофобную форму — фитосидерин. В клетках обкладки фитосидерин обнаружили не только в хлоропластах, но и в вакуолях, везикулах, прилегающих к пластидам и митохондриям, а также в цитозоле и инвагинациях фрагментов цитоплазмы, отпочковывающихся в вакуоль. Возможно, клетки обкладки участвуют в транслокации Fe-содержащих молекул из мезофилла в паренхиму тонких окончаний — буферную зону, поддерживающую определенную концентрацию железа в мезофилле листа. Превращение ферритина в фитосидерин в паренхиме сосудов может быть эффективным способом выведения избытка активных форм железа из метаболизма клетки и снижения тем самым интенсивности окислительного стресса. Индукция трансформации ферритина происходит, по-видимому, в хлоропластах, а его последующий протеолиз и запасание в виде фитосидерина — в вакуоли (Парамонова и др., 2007).

Участие в фотосинтезе. В тилакоидных мембранах хлоропластов около 20 атомов железа в расчете на каждый пигмент ФС 1 и ФС 2 непосредственно вовлечены в ЭТЦ (Rutherford, 1989). Такая высокая потребность в железе необходима для структурной и функциональной интеграции этих мембран, а также для обеспечения биосинтеза ферредоксина и хлорофилла (рис. 2.10).

Неслучайно хлоропласты в целом и тилакоидные мембраны в частности характеризуются высокой чувствительностью к недостатку железа. Низкую концентрацию хлорофилла в молодых листьях (хлороз) относят к типичным симптомам Fe-дефицита у высших растений.

Идентифицированы три железосерных белка, участвующие в переносе электронов с акцепторной стороны ФС 1 (Рубин, Кренделева, 2003). Расстояние между пигментом P700 ФС 1 и этими Fe-S-центрами соответствует толщине мембраны, т. е. перенос элек-

тронов на этом участке ЭТЦ трансмембранный. Ферредоксин — следующий за ФС 1 компонент ЭТЦ хлоропластов. В расчете на один каталитический центр этот белок содержит два или четыре атома железа и четыре атома серы. Этот белок участвует не только в переносе электронов, но и в формировании структуры белковой глобулы. Следующий Fe-содержащий компонент линейной цепи фотосинтеза — ферредоксин-НАДФ-редуктаза. Этот фермент включает в себя ФАД в качестве простетической группы. В молекуле этого фермента ферредоксин связывается основными аминокислотными остатками. Восстановленный НАДФ и синтезированная в процессе фосфорилирования, сопряженном с транспортом электронов, АТФ обеспечивают восстановление CO₂ в цикле Кальвина (Рубин, Кренделева, 2003).

Цитохромный комплекс *b₆/f* участвует в передаче электронов от ФС 2 к ФС 1. В целом ФС 1 страдает от недостатка железа в большей степени, чем ФС 2 (Marschner, 1997).

Участие в цветении. Железо необходимо для нормального цветения высших растений. У мутантов табака с нарушенным синтезом никотинамина формировались цветки, в которых было больше по сравнению с диким видом увеличенных чашелистиков и меньше пыльцы. Признаки ненормального цветения исчезали после экзогенной обработки мутантов комплексом никотинамина с железом (Takahashi et al., 2003). Контроль транспорта никотинаминовых комплексов железа осуществляется с участием генов *YSL*. У арабидопсиса экспрессия генов этого семейства (*AtYSL1*) зафиксирована в различных частях цветков: цветоножках, чашелистиках, лепестках, незрелых пыльниках, нитях зрелых тычинок, в сосудистой системе пестика (Le Jean et al., 2005; Waters et al., 2006). Семейство генов *OPT*, кодирующих синтез транспортеров металлов, также может участвовать в генетической регуляции цветения с участием железа (Briat, 2007).

Содержание. Содержание железа в растениях больше, чем других металлов-микроэлементов. Обычно его концентрация в корнях в несколько раз выше, чем в побегах. Среднее содержание железа в растительности континентов — 200 мг/кг (Добровольский, 2003). В Забайкалье (Россия) средняя концентрация железа в степной растительности составляет (Кашин, Иванов, 2007) 182 (колебания 82–280) мг/кг, в злаковой растительности лугов — 130 (56–195), в разнотравной — 164 (58–330), осоковой 142 (64–225), в злаковой растительности культурных ценозов 123 (33–183), в растениях рапса — 301 (214–435) мг/кг. Норма железа в кормах для жвачных животных — 50–80 мг/кг (Лебедев, 1990), а максимально допустимый уровень — 400 мг/кг (Кальницкий, 1985).

В хлоропластах локализуется около 80% железа, находящегося в листьях (Brecht, 1990). Большая часть железа сосредоточена в тилакоидах. В тилакоидных мембранах около 20 атомов железа в расчете на единицу ФС 2 и ФС 1 непосредственно включены в ЭТЦ (Rutherford, 1989). Столь высокая потребность в железе необходима для структурной и функциональной интеграции мембран. В связи с этим функционирование хлоропластов в целом и тилакоидов в частности зависит от обеспеченности растений железом.

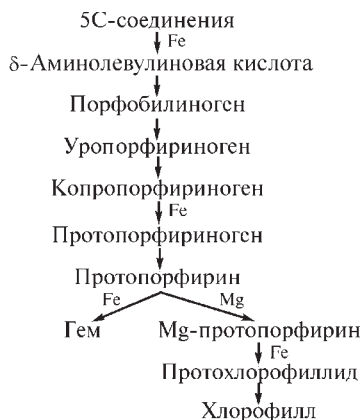


Рис. 2.10. Биосинтез хлорофилла

2.2. МАРГАНЕЦ

Mn	25
МАРГАНЕЦ	
54,938	2
	13
3d⁵4s²	8
	2

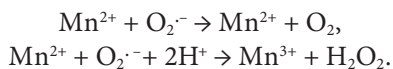
Принадлежит побочной подгруппе седьмой группы периодической системы. Атомный номер 25, атомная масса $54,9380 \pm 1$. В силу своих физико-химических свойств марганец (Mn), как и железо, относится к переходным *3d*-элементам. Обладает переменной валентностью. В биологических системах находится главным образом в следующих стадиях окисления: Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} . Играет важную роль в окислительно-восстановительных реакциях. В растениях доминантной является форма Mn^{2+} (Marschner, 1997). Наиболее хорошо изучены только два Mn-содержащих фермента: Mn-белок в ФС 2 и супероксиддисмутаза (MnСОД).

Mn-белок. Важность марганца для осуществления фотосинтеза в зеленых растениях известна давно. В 1937 г. А. Пирсон (Pirson, 1937) установил, что рост зеленых водорослей *Chlorella* приостанавливался, если в среде не было марганца. Впоследствии на примере зеленых водорослей (*Ankistrodesmus*) было установлено, что марганец вовлечен в процесс выделения кислорода (Kessler, 1955). Аномально низкая скорость реакции Хилла при недостатке марганца обнаружена также у высших растений (Eyster et al., 1958; Spencer, Possingham, 1961). Установлено, что ионы марганца необходимы для выделения кислорода ФС 2, но не играют существенной роли в индуцированном светом транспорте электронов в ФС 1. Физическими методами показано, что марганец играет ключевую роль в катализе расщепления воды, что ведет к выделению протонов и электронов и образованию связей О–О молекулярного кислорода:



Функционирование атомов марганца в этой реакции связано с прохождением Mn-кластера через пять стадий окисления (S_n), где $n = 0-4$ (Kok et al., 1970). Кофактором этой реакции являются ионы кальция. Подробная информация о различных структурных моделях Mn–Ca-кластеров в ФС 2 представлена в ряде обзоров (Kusunoki, 2007; Barber, Murray, 2008; Cady et al., 2008). Функциональную стабильность Mn-кластера в ФС 2 поддерживает Mn-стабилизирующий белок молекулярной массой 33 кД (Wyman, Yocum, 2005).

Супероксиддисмутаза. Участвует в устранении токсичного действия супероксидного радикала. В отличие от других изоформ (FeСОД, CuZnСОД) супероксиддисмутаза, содержащая марганец, не так широко представлена в высших растениях. Внутри клеток локализуется главным образом в митохондриях, а также в пероксисомах (Sandmann, Böger, 1983; Bartosz, 2005). Как и все изоформы СОД, MnСОД катализирует дисмутацию радикала супероксида:

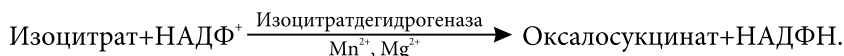
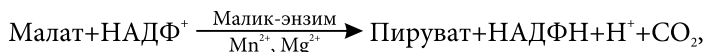


Последующая трансформация H_2O_2 в H_2O и O_2 происходит, как упоминалось, с участием пероксидаз и каталаз.

В трансгенных растениях табака с повышенным уровнем MnСОД деградация хлорофилла на свету и утечка растворов из хлоропластов происходили в меньшей степени,

чем у контрольных растений, характеризовавшихся низким уровнем активности этого фермента (Bowler et al., 1991).

У растений число истинных Mn-содержащих ферментов ограничено, однако марганец играет важную роль в каталитических реакциях в качестве активатора. Известно более 35 ферментов, активируемых марганцем (Burnell, 1988). Большой частью они катализируют реакции окисления—восстановления, декарбоксилирования, гидролиза. Существенно значение марганца как активатора отдельных реакций в цикле трикарбоновых кислот и в процессе фотосинтеза:



В опытах *in vitro* установлено, что во многих случаях Mn^{2+} по своему активирующему действию на ферменты может быть замещен на Mg^{2+} . В связи с более высоким содержанием в клетке Mg^{2+} по сравнению с Mn^{2+} становится очевидным, что активирующее действие марганца важнее для ферментов с наибольшей специфичностью к этому металлу, например для ФЕП-карбоксикиназы (Burnell, 1986), катализирующей следующую реакцию:



Марганец активирует множество ферментов, катализирующих превращения шикимовой кислоты, и соответственно пути, связанные с биосинтезом ароматических аминокислот (тирозина) и многочисленных вторичных продуктов: лигнина, флавоноидов, индолилуксусной кислоты (Burnell, 1988). Деградация аллантиина и аллантииновой кислоты в листьях катализируется аллантиинаминодегидролазой, имеющей абсолютную зависимость от присутствия в среде Mn^{2+} (Winkler et al., 1985). Аргиназа — другой Mn-зависимый фермент азотного метаболизма (Burnell, 1988). Кроме того, марганец может активировать РНК-полимеразу (Ness, Woolhouse, 1980), хотя в целом синтез белка специфически не нарушается в условиях недостатка этого микроэлемента в тканях (Marschner, 1997).

При дефиците марганца повышается содержание нитратов в растениях. Однако пока не получено прямых доказательств непосредственного участия Mn^{2+} в регуляции активности нитратредуктазы (Leidi, Gomes, 1985). Нарушения в восстановлении нитратов, наблюдаемые в условиях Mn-стресса, могут быть следствием дефицита восстановленных эквивалентов в хлоропластах и углеводов в цитоплазме растительных клеток. Кроме того, марганец стимулирует передвижение ассимилятов в растении, однако это неспецифичный эффект, аналогичный результатам действия других микроэлементов (Zn, Cu, Mo, B).

Марганец связан с обменом белка, в частности, через регулирование активности ДНК- и РНК-полимераз, а также с ауксиновым обменом (Marschner, 1997). Из многих металлов только Mn^{2+} стимулирует растяжение клеток coleoptилей овса, индуцированное ИУК. Возможно, Mn^{2+} связан с синтезом специфических белков, необходимых для длительного роста отрезков coleoptилей (Саббах и др., 1978).

Ингибирование роста корней растений в условиях недостатка марганца может быть обусловлено как снижением поступления в корни углеводов, так и необходимостью

этого микроэлемента для процессов роста (Campbell, Nable, 1988). Причем увеличение объемов клеток нарушается в большей степени, чем их деление (Neumann, Steward, 1968).

Содержание. В травах содержание марганца колеблется от 17 до 334 мг/кг. Марганец обычно концентрируют растения, богатые танидами. Довольно много марганца содержат также алкалоидоносы. Содержание марганца повышено в корнеплодах свеклы, понижено во фруктах. Манганофилы могут накапливать марганец до 2000 мг/кг сухой массы. Довольно много манганофилов встречается среди гидрофитов и гигрофитов (Ковалевский, 1991; Marschner, 1997).

В корнях концентрация марганца существенно выше, чем в побегах. В надземных органах трав содержание марганца в листьях выше, чем в стеблях. У древесных форм и кустарников марганец распределен по надземным органам следующим образом: листья (хвоя) > кора > древесина (Ковалевский, 1991).

У гороха и кукурузы до 40% марганца от его общего содержания в клетке приурочено к фракции клеточных стенок (Hernández et al., 1998). В растворимой фракции клеток содержится около 30% от общего содержания марганца, во фракции, обогащенной органеллами, около 20, в мембранной фракции 6%. Эта закономерность верна для корней и побегов растений изученных видов. Из клеточных органелл больше всего марганца содержится в хлоропластах. Самый большой пул свободного марганца в растительной клетке связан с вакуолью. В процессе поглощения растением марганца уровень содержания его свободных форм в цитозоле относительно низок. Вероятно, в растительной клетке существуют системы активного контроля над концентрацией свободного марганца в цитозоле.

После поглощения марганец интенсивно транспортируется в побеги растений. В корнях люпина белого через 28 суток оставалось только 6,5% ⁵⁴Mn от привнесенного количества этого микроэлемента. В центральном цилиндре зафиксировано около 60% поглощенного ⁵⁴Mn, остальные 40% — в коре главного корня люпина белого (Page et al., 2006).

2.3. ЦИНК

Zn	30
ЦИНК	
65,390	2
	18
3d ¹⁰ 4s ²	8
	2

Необходимость цинка растениям впервые показана в опытах с кукурузой (Mazé, 1915), а затем с ячменем и карликовым подсолнечником (Sommer, Lipman, 1926). В растениях цинк находится только в двухвалентной форме и не принимает участия в окислительно-восстановительных реакциях. Метаболические функции цинка основываются на способности этого металла формировать тетраэдрические комплексы с N-, O-, и S-лигандами и таким образом играть ключевую роль в ферментативных реакциях, выполняя при этом каталитическую и структурные функции (Valle, Auld, 1990).

В ферментах, где цинк выполняет каталитическую функцию (карбоангидраза, карбоксипептидаза), этот металл координируется четырьмя лигандами (рис. 2.11, а).

Три лиганда представлены аминокислотными остатками (гистидин, глутамин, аспарагин), а четвертый — молекулой воды. Следовательно, имеется место, необходимое

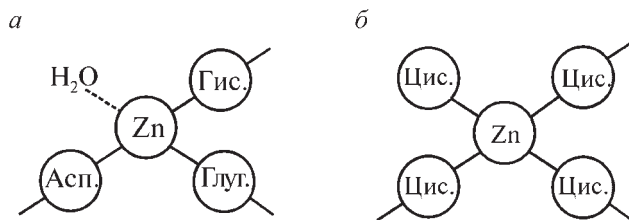


Рис. 2.11. Структура связей цинка в ферментах при выполнении каталитической (а) и структурной (б) функций [по: Coleman, 1992]: объяснения в тексте

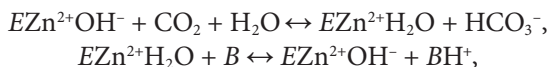
для выполнения цинком каталитических функций. В белках, где цинк выполняет структурную функцию (алкогольдегидрогеназа), атомы цинка координированы S-группами четырех остатков цистеина (рис. 2.11, б).

Цинк — составная часть многих ферментов, играющих важную роль в разнообразных метаболических реакциях. Примеры некоторых Zn-содержащих ферментов представлены дальше.

Карбоангидраза. Содержит в своем составе цинк и катализирует следующую реакцию:



В этой реакции атом цинка связывает ион OH^- и взаимодействует с молекулой CO_2 для образования Zn-связанной формы HCO_3^- (Lindskog, 1997; Kimber, Pai, 2000):



где E — фермент, B — молекула буфера.

Смещение равновесия в этой реакции зависит от значений pH; при значениях pH ниже первой константы диссоциации H_2CO_3 ($\text{pK}_1 = 6,4$) доминирует CO_2 , в диапазоне pH от 6,4 до 10,3 (pK_2) — HCO_3^- , при значениях pH выше 10,3 — формы CO_3^{2-} (Lindskog, 1997).

Различают три типа карбоангидраз: α -, β - и γ -карбоангидразы (Samuelsson, Karlsson, 2001; Иванов и др., 2007). Карбоангидразы первого типа обнаружены у различных организмов: животных, растений, бактерий и вирусов, хотя в целом они больше характерны для животных. Менее изучены карбоангидразы β -типа, обнаруженные только в растениях и зубактериях. Карбоангидразы α -типа представляют собой мономер с молекулярной массой 30 кД. Атом цинка в этом белке координирован атомами азота трех гистидиновых остатков (Lindskog, 1997). Карбоангидразы β -типа — олигомеры молекулярной массой от 140 до 220 кД у двудольных и меньшей массой (около 100 кД) у однодольных растений (Atkins et al., 1972; Atkins, 1974). Карбоангидразы γ -типа обнаружены как у бактерий, так и у растений (Samuelsson, Karlsson, 2001). Выделенные из бактерий *Methanosarcina thermophila* γ -карбоангидразы состояли из трех субъединиц, содержащих по одному атому цинка (Kisker et al., 1996).

В растениях наиболее изучена роль карбоангидраз β -типа, которые могут участвовать в различных реакциях карбоксилирования/декарбоксилирования. Молекула

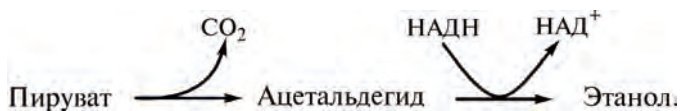
растительной карбоангидразы содержит большое количество SH-групп цистеина и метионина. Активные центры каждого из двух мономеров карбоангидразы гороха расположены на поверхностях их соприкосновения. Связь атома цинка с апоферментом осуществляется через имидазольное кольцо His220. Двумя другими координационными связями цинк связан с Cys160 и Cys223 (Kimber, Pai, 2000). В растениях локализована в хлоропластах и цитозоле. Встречается также в плазмалемме, хотя функциональное значение карбоангидразы такой локализации не понятно. Возможно, плазмалемная карбоангидраза — рудиментарное образование или ее роль связана не с процессами фотосинтеза, а с другими процессами в клетке (Иванов и др., 2007). Предшественник хлоропластной (стромальной) формы фермента транспортируется в хлоропласты, где участвует в процессинге (Johanson, Forsman, 1992).

Карбоангидразы β -типа широко представлены в строме хлоропластов C_3 -растений, где их доля составляет 0,5–2% от содержания растворимых белков в листьях. Однако тесная связь между фотосинтезом и активностью карбоангидразы наиболее четко обнаруживается у C_4 -растений (Dell, Wilson, 1985; Hatch, Burnell, 1990). В трансгенных растениях табака подавление на 98–99% активности карбоангидразы не отражалось на активности фотосинтеза, рассчитанной на единицу поверхности листа (Price et al., 1994). Различия обусловлены тем, что у C_3 -растений (пшеница, рис, соя) основным субстратом для РБФ-карбоксилазы служит CO_2 , а у C_4 -растений (кукуруза, сорго) субстратом для ФЕП-карбоксилазы — HCO_3^- . В растениях без участия карбоангидразы может пополняться внутриклеточный уровень CO_2 в отличие от бикарбоната. В листьях газообразная форма CO_2 не только довольно легко проникает в пространство под устьицами, но и выходит из него (Лайск, 1977). Вот почему недостаток цинка негативно сказывается на скорости фотосинтеза у C_4 -растений.

Вопрос о функциях карбоангидразы C_3 -растений пока остается дискуссионным (см. обзор: Иванов и др., 2007). Возможно, этот фермент, регулирующий приток бикарбоната в комплексе ФС 2, необходим для нормализации в этой фотосистеме транспорта электронов. Кроме того, карбоангидраза может участвовать в защите ФС 2 от фотоингибирования в условиях интенсивного освещения путем связывания избытка протонов. Процесс сопровождается образованием незаряженной молекулы CO_2 , хорошо растворимой в липидной фазе. Карбоангидраза в тилакоидных мембранах ФС 1 может участвовать в транспорте CO_2 к РБФК/О, находящейся в контакте с мембранами стромы, где расположена ФС 1.

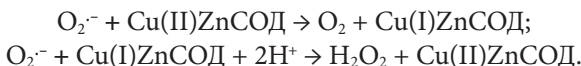
Цинк — конститутивная часть и других ферментов, вовлеченных в фотосинтез, например рибулозобисфосфаткарбоксилазы (Brown et al., 1993). Этот фермент участвует в первой стадии фиксации CO_2 .

Дегидрогеназы. Цинк входит в состав множества дегидрогеназ: алкогольдегидрогеназы, глутаминдегидрогеназы, D-длицеральдегид-3-фосфатдегидрогеназы и др. (Srivastava, Gupta, 1996). Алкогольдегидрогеназа, например, содержащая два атома цинка на молекулу (Coleman, 1992), катализирует восстановление ацетальдегида до этанола:



В аэробных условиях образование этанола происходит главным образом в меристемах. Анаэробные условия в сочетании с Zn-снабжением стимулируют активность фермента, локализованного в корнях (Moore, Patrick, 1988). Дегидрогеназы играют важную роль в метаболизме растений, участвуя в разнообразных окислительно-восстановительных реакциях.

Супероксиддисмутаза. Изофермент СОД (CuZnСОД) молекулярной массой около 32 кД содержит по одному атому цинка и меди, соединенных через общий азот гистидина. Атом меди непосредственно вовлечен в катализ реакций дисмутации супероксидного радикала:



Цинк в этой реакции поддерживает конфигурацию активной части фермента и облегчает стадию окисления (Bartosz, 2005; MacPherson, Murphy, 2007). Кроме того, CuZnСОД может действовать как пероксидаза, окисляя различные органические субстраты, а также нитриты. Однако в присутствии H_2O_2 фермент инактивируется, вероятно, вследствие восстановления Cu^{2+} (Bartosz, 2005). В растениях CuZnСОД локализована в цитозоле и митохондриях (Duke, Salin, 1985), глиоксисомах (Sandalio, Del Rio, 1987), может находиться и в хлоропластах совместно с FeСОД (Kröniger et al., 1992).

Белки «цинковые пальцы» (zinc finger proteins). Играют ключевую роль в различных клеточных процессах, включая регуляцию транскрипции, связывание РНК, регуляцию апоптоза, взаимодействия между белками. Некоторые белки этого класса могут связывать только ДНК, другие — ДНК и РНК или только РНК (Ciftci-Yilmaz, Mittler, 2008). Роль цинка сводится к стимуляции связывания белков этого типа с нуклеиновыми кислотами. Из растений гороха выделен белок PLATZ1 (plant AT-rich sequence- and zinc-binding protein 1). Неспецифическое связывание этим белком ДНК происходило в присутствии цинка, что было доказано экспериментально с использованием 1,10-фенантролина в качестве Zn-хелатирующего агента. Предполагают, что гены PLATZ1 имеют отношение к клеточному делению или регуляции дифференцировки клеток, предшествующей этому процессу (Nagano et al., 2001).

В обсуждаемом классе белков выделяют несколько типов в зависимости от числа и порядка остатков цистеина и гистидина в молекуле, участвующих в связывании ионов цинка во вторичной структуре «цинковых пальцев» (Klug, Schwabe, 1995; Mackay, Crossley, 1998). Наиболее изученные и представительные среди эукариот семейства, относящиеся к типу C2H2: C1, C1-1i, AZF1, AZF2, AZF 3, Zat6. Эта группа белков необходима для транскрипции процессов регуляции и развития организмов, их защиты от патогенов и стрессовых воздействий. В растениях риса (*Oryza sativa*) обнаружено 189 белков — представителей этих семейств, из них 26 белков участвуют в стрессовых реакциях (Agarwal et al., 2007).

Между белками разных семейств возможны взаимодействия. Например, в трансгенных растениях экспрессия генов, участвующих в синтезе белков Zat7, увеличивая толерантность растений к холоду, снижала их толерантность к осмотическому стрессу (Ciftci-Yilmaz et al., 2007). По-видимому, в условиях стресса активируется множество «цинковых пальцев» одновременно.

Выявлено несколько содержащих цинк ферментов, имеющих отношение к транскрипции и участвующих в синтезе нуклеиновых кислот: РНК- и ДНК-полимеразы, гистондиацетазы и др. В настоящее время не вызывает сомнения необходимость цинка для метаболизма и модификации нуклеиновых кислот в пластидах и митохондриях (Krämer, Clements, 2005).

В цитоплазме цинк играет важную роль в процессах трансляции и как кофактор РНК-синтеза. В растениях кукурузы идентифицирован фактор eIF-5, который инициирует трансляцию и связывается с РНК, если взаимодействие с цинком осуществляется по принципу действия «цинковых пальцев» (Lopez, Puigdomenech, 1999). Трансляция в митохондриях и хлоропластах меньше зависит от присутствия цинка. В бактериях при недостатке цинка отмечено замещение Zn-зависимых белков трансляционного аппарата на Zn-независимые (Panina et al., 2003).

Другие ферменты, содержащие цинк. Цинк является компонентом многих других ферментов: щелочной фосфатазы, фосфолипазы, РНК-полимеразы и др. В состав двух первых ферментов входят по три атома цинка, по крайней мере один из них обладает каталитической функцией. РНК-полимераза содержит по два атома цинка на молекулу (Falchuk et al., 1977).

Активируемые цинком ферменты. Цинк активирует множество ферментов: дегидрогеназы, альдолазы, изомеразы, трансфосфорилазы. Например, этот микроэлемент необходим для активации двух ключевых ферментов углеводного обмена — фруктозо-1,6-дифосфатазы и альдолазы. Оба фермента локализованы в хлоропластах и цитозоле. Фруктозо-1,6-дифосфатаза регулирует превращение C_6 -сахаров в хлоропластах и цитоплазме, а альдолаза — перемещение C_3 -фотосинтатов из хлоропластов в цитоплазму и трансформацию метаболитов в цитоплазме гликолитическим путем (O'Sullivan, 1970). Важным компонентом протонной помпы в тонопласте являются неорганические пирофосфатазы (ПФазы). Кроме хорошо известной Mg-зависимой пирофосфатазы (Mg-ПФаза), в листьях существует изозим, активируемый цинком (Zn-ПФаза). У риса соотношение Mg-ПФаза/Zn-ПФаза варьирует от 3 до 6 (Lin, Kao, 1990).

Белковый синтез. Цинк тесно связан с белковым синтезом. Этот металл — структурный компонент рибосом. Содержание цинка в рибосомальной РНК обеспеченных цинком клеток *Euglena* колеблется в диапазоне 650–1260 мкг/г РНК, тогда как при недостатке цинка — в диапазоне 300–380 мкг/г РНК (Prask, Plocke, 1971). В отсутствие данного элемента наблюдается структурная дезинтеграция рибосом. В меристемах побегов риса и в тканях табака дезинтеграция рибосом 80S происходит, когда содержание цинка становится ниже 100 и 70 мкг/г сухой массы соответственно (Marschner, 1997). Влияние цинка на белковый синтез может осуществляться через регуляцию активности РНКазы, существенно возрастающей в условиях Zn-дефицита (Sharma et al., 1982). Цинк защищает РНК от атак этого фермента. Причем повышение активности РНКазы может опережать появление симптомов недостатка цинка у растений (Dwivedi, Takkar, 1974). В связи с важной ролью цинка в белковом синтезе высокие концентрации этого микроэлемента необходимы в меристематических тканях, где активно происходит деление клеток и осуществляется синтез нуклеиновых кислот и белка (Brown et al., 1993). Основная роль цинка в белковом синтезе связана с его влиянием на стабильность и функционирование генетического материала.

Необходимость цинка доказана и для процесса деградации белков, в частности транскрипционных факторов, в темноте (Sullivan et al., 2003). Zn-зависимыми белками могут быть протеазы, играющие важную роль в протеолитическом процессе. Они вовлечены в импорт белков в хлоропласты, а также в процесс разрушения белков, вызываемый повреждающим действием света (Adam, Clarke, 2002). Некоторые белки-переносчики, локализованные во внутренней мембране митохондрий, после выполнения транспортных функций разрушаются Zn-зависимыми протеолитическими ферментами. В случае избыточной аккумуляции транспортных белков возможно нарушение функционирования митохондрий (Stahl et al., 2002).

Обмен индолилуксусной кислоты. Цинк связан с метаболизмом ауксинов: в условиях дефицита цинка в тканях растений снижается уровень индолилуксусной кислоты (ИУК). Уменьшение содержания ИУК может быть обусловлено как нарушениями ее синтеза, так и деградацией ИУК (Cakmak et al., 1989). Предшественником ИУК выступает триптофан. Однако сведения о необходимости цинка для его синтеза противоречивы. Отмечены факты как увеличения, так и уменьшения содержания триптофана в условиях Zn-стресса (Cakmak et al., 1989; Domingo et al., 1992). Низкая концентрация ИУК в тканях при дефиците цинка, скорее всего, обусловлена окислительной деградацией ауксинов (рис. 2.12).

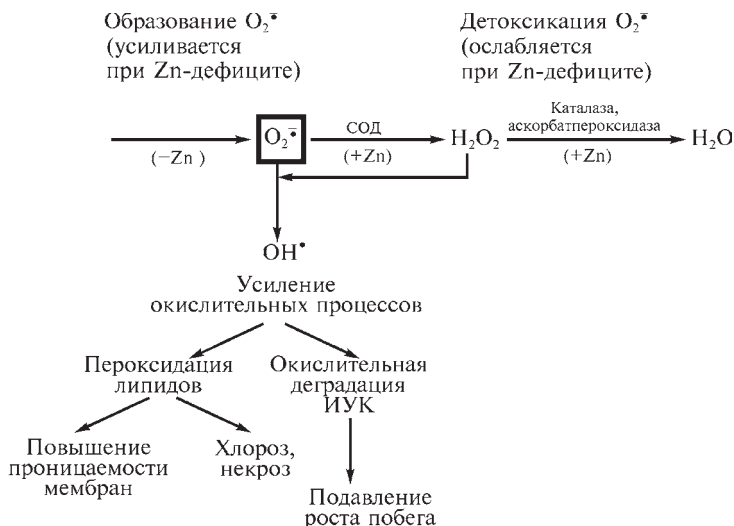


Рис. 2.12. Участие цинка в генерации и детоксикации супероксидных радикалов и влияние свободных радикалов кислорода на функционирование мембран и метаболизм индолилуксусной кислоты [по: Marschner, 1997]

По некоторым данным (Jones, 1994; Napier, 2002), рецептором ИУК является ауксин-связывающий белок АВР1 (auxin-binding protein 1). В результате структурных исследований установлено, что часть АВР1, непосредственно участвующая в связывании ИУК, содержит цинк. Он координируется остатками гистидина и глутаминовой кислоты,

при этом одно координационное место остается свободным. Когда белок не может связывать ауксин, это координационное место заполнено молекулой воды. Белок AVR1 не обладает никакой ферментативной активностью (Woo et al., 2002; Napier, 2004).

Интеграция мембран. Цинк как структурный компонент биологических мембран играет важную роль в их интеграции. Повышение проницаемости мембран — типичный признак Zn-дефицита у растений. Утечка ^{32}P из корней Zn-дефицитных растений пшеницы происходила в большей степени, чем из корней Zn-обеспеченных растений (Welch et al., 1982). Аналогичный эффект обнаружен в отношении утечки из корней аминокислот и углеводов (Marschner et al., 1987). Цинк может связываться с фосфолипидами и сульфгидрильными группами мембран, формировать тетраэдрические комплексы с цистеиновыми остатками полипептидных цепей и таким образом влиять на проницаемость мембран и защищать липиды и белки от окислительной деструкции (Cakmak, Marschner, 1988 a, b).

Содержание. Известно, что содержание цинка, как и других элементов питания, сильно зависит от условий среды и генотипических особенностей растений. Концентрация цинка в растениях обычно колеблется в диапазоне 1–80 мг/кг сухой массы. Высоким содержанием цинка отличаются лишайники и хвойные растения (Ковалевский, 1991). Повышенное содержание цинка отмечается в таких органах растений, как листья, генеративные органы и точки роста. Концентрация цинка, в отличие от концентрации марганца, а также магния и кальция, в меристемах листьев в пять–десять раз выше, чем в листовой пластинке зрелых листьев (Marschner, 1997). В главном корне люпина белого цинк равномерно распределен между корой и центральным цилиндром. Большая часть (67%) поглощенного корнем ^{65}Zn транспортируется в побег. В зрелых кластерных корнях концентрация цинка меньше, чем в корнях молодых или средних по возрасту растений люпина белого (Page et al., 2006).

2.4. МЕДЬ

Cu	29
МЕДЬ	
63,546	1
	18
$3d^{10}4s^1$	8
	2

Считается, что первыми обосновали необходимость меди для высших растений в 1931 г. С. Липман, Ж. Мак-Кинней (Marschner, 1997). По своим биохимическим свойствам и функциям медь сходна с железом, способна образовывать стабильные комплексы и изменять валентность ($\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$). Одновалентная медь, в отличие от меди двухвалентной, нестабильна. В растениях до 98–99% меди содержится в виде комплексных форм, концентрация свободных ионов Cu^{2+} и Cu^+ предельно низкая (Marschner, 1997). Более 50% меди, локализованной в хлоропластах, связано с пластоцианином. Медь характеризуется большим сродством к аминокислотам, чем к органическим кислотам, и средней мобильностью во флоэме.

Большинство функций меди как микроэлемента связано с ее участием в ферментативных окислительно-восстановительных реакциях. Выделено несколько групп белков (Sandmann, Böger, 1983):

1) белки голубого цвета, не обладающие оксидазной активностью (пластоцианин), участвующие в передаче одного электрона;

- 2) белки (пероксидазы), участвующие в окислении монофенолов до дифенолов;
- 3) белки, содержащие по меньшей мере четыре атома меди на молекулу, действующие как оксидазы (аскорбатоксидаза, дифенолоксидаза).

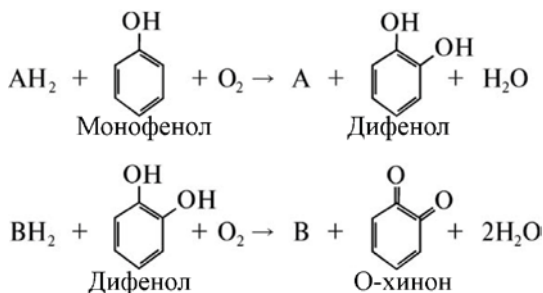
Дальше приведены важнейшие Cu-ферменты.

Пластоцианин. Более 50% меди, локализованной в хлоропластах, связано с пластоцианином (Marschner, 1997). Этот голубой белок содержит по одному атому меди на каждую молекулу. Медь координирована двумя молекулами гистидина, одной молекулой цистеина и одной молекулой метионина в тетраэдрической конфигурации. Как правило, на 1000 молекул хлорофилла приходится три-четыре молекулы пластоцианина (Sigfridsson, 1998). Осуществляет функции цитохром *f*-ФС 1-оксидоредуктазы; в связи с этим в условиях Cu-дефицита активность ФС 1 снижается значительно больше, чем активность ФС 2 (Henriques, 1989).

Пластоцианин невелик по массе (около 10,5 кД); как переносчик он должен легко диффундировать внутри тилакоида (Sigfridsson, 1998). В отличие от высших растений у эукариотических водорослей, а также у многих цианобактерий сходные с пластоцианином функции может выполнять в условиях недостаточной обеспеченности организмов медью цитохром *c*₆ (De la Rosa et al., 2006). В 2002 г. похожий на цитохром *c*₆ белок был обнаружен и в растениях (Gupta et al., 2002; Wastl et al., 2002). На основании филогенетического анализа показано, что цитохром *c*₆ (цитохром *c*_p) высших растений отдаленно напоминает цитохром *c*₆, выделенный из цианобактерий и зеленых водорослей. Цитохром *c*₆ высших растений характеризуется другой последовательностью аминокислот, что благоприятно для выполнения новых функций, не связанных с передачей электронов к ФС 1 (Weigel et al., 2003).

Цитохромоксидаза. Представляет собой оксидазу митохондриальной ЭТЦ, содержит два атома меди и два атома железа в гемовой конфигурации (см. 2.1). Атомы меди (Cu_A) принимают участие в транспорте электрона от цитохрома *c* к гему *a*₃, а затем к биядерному центру, состоящему из гема *a*₃ и атома меди (Cu_B), где происходит связывание и восстановление кислорода (Ferguson-Miller, Babcock, 1996; Michel, 1998). Выяснена структура цитохромоксидазы, выделенной из бактерий *Paracoccus denitrificans* (Hellwig et al., 2008). В условиях недостатка меди активность фермента снижается (Ayala, Sandmann, 1988a, b).

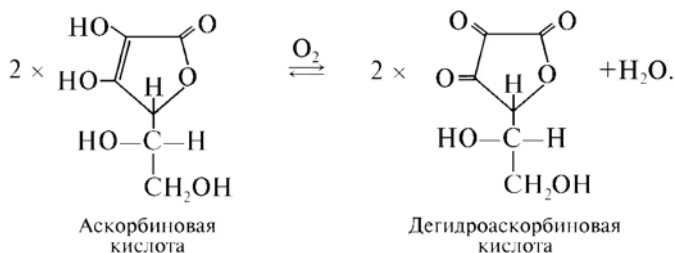
Полифенолоксидаза. Катализирует перенос электронов от ряда фенолов (гидрохинон, пирокатехин, пирогаллол) на молекулярный кислород:



Фермент включен в биосинтез лигнина, алкалоидов, меланинов, иногда формирующихся при ранении растительных тканей (яблоки, клубни картофеля). Эти вещества способны ингибировать прорастание спор и рост грибов. В условиях недостатка меди активность фермента коррелирует с аккумуляцией в растениях фенолов и меланиновых веществ. При нормальном снабжении медью споры *Aspergillus niger* черного цвета, при незначительном дефиците — светло-коричневого, а при полном дефиците — белого. Снижение полифенолоксидазной активности, обусловленное недостатком меди, отмечается как одна из причин нарушений в цветении растений (Marschner, 1997).

Супероксиддисмутаза. Изофермент СОД (CuZnСОД) молекулярной массой около 32 кД, содержит по одному атому меди и цинка, соединенных общим азотом гистидина. Играет важную роль в детоксикации супероксидного радикала O_2^- (см. 2.1).

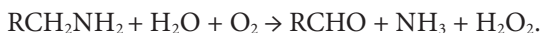
Аскорбатоксидаза. Катализирует окисление аскорбиновой кислоты до дегидроаскорбиновой:



Содержит по четыре атома меди на молекулу, обеспечивающих восстановление кислорода до воды. Локализована в клеточных стенках и цитоплазме. Может работать как терминальная дыхательная оксидаза или в комбинации с полифенолоксидазой, используя молекулярный кислород в качестве акцептора электронов. При недостатке меди активность фермента снижается и потому используется как показатель обеспеченности растений медью (Marschner, 1997).

Аскорбиновая кислота — важный компонент антиоксидантной системы, ответственной за трансформацию H_2O_2 (Noctor, Foyer, 1998). Кроме того, аскорбиновая кислота — кофактор нескольких ферментов, вовлеченных в синтез фитогормонов: этилена, гиббереллинов и, возможно, абсцизовой кислоты (Prescott, John, 1996; Arrigoni, De Tullio, 2000). Отмечено стимулирование аскорбиновой кислотой деления покоящихся клеток. В покоящемся центре меристем корня практически нет аскорбиновой кислоты. Предполагают, что низкая скорость деления этих клеток поддерживается благодаря окислению аскорбиновой кислоты аскорбатоксидазой. Обработка корней аскорбиновой кислотой в течение 48 ч вызывает митотическую активацию клеток покоящегося центра (Kerk, Feldman, 1995). Активность аскорбатоксидазы контролируется ауксином, что обеспечивает связь между метаболизмом аскорбиновой кислоты и формированием корней (Esaka et al., 1992; Tyburski et al., 2006).

Аминоксидаза. Содержащая медь аминоксидаза относится к большому классу оксидаз, катализирующих окислительное дезаминирование аминов:



Эти ферменты обнаружены у различных организмов: бактерий, растений, млекопитающих (Brazeau et al., 2004). В растениях Cu-изоформа аминоксидазы принимает участие в защитных реакциях растений и в многочисленных процессах развития, включая лигнификацию и отложение суберина в ходе формирования пробковой ткани (Moller, McPherson, 1998; Rea et al., 2002). Выделенный из различных организмов белок фермента состоит из двух субъединиц, содержащих по одному атому меди. В молекуле фермента медь координирована тремя остатками гистидина и двумя молекулами воды (в аксиальном и экваториальном по отношению к атому меди положении). Кроме участия в образовании комплексов медь, вероятно, задействована в активации молекулярного кислорода (MacPherson, Murphy, 2007).

Фермент локализован главным образом в апопласте эпидермиса и ксилемы зрелых растительных тканей. Функционирование фермента сопровождается высвобождением H_2O_2 — субстрата для пероксидазы в процессах лигнификации и суберинизации (Angelini et al., 1990). В условиях дефицита меди активность энзима понижена (Marschner, 1997).

Лигнификация. Заметно влияние меди на формирование и химический состав клеточных стенок. По крайней мере два фермента, содержащих медь, — полифенолоксидаза и диаминооксидаза — участвуют в синтезе лигнина. В условиях недостатка меди происходит уменьшение отношения массы материала клеточных стенок к общей сухой массе растений, а также содержания лигнина. Причем, нарушения в лигнификации обнаруживаются даже при незначительном недостатке меди (Robson et al., 1981).

2.5. МОЛИБДЕН

Mo	42
МОЛИБДЕН	
95,940	1 13 18
4d ⁵ 5s ¹	8 2

Д. Арнон и П. Стоут (1939) открыли необходимость молибдена для высших растений, изучая рост томата в гидропонике (Arnon, Stout, 1939). В растениях молибден находится главным образом в виде аниона MoO_4^{2-} . Как компонент в составе ферментов может быть и в таких степенях окисленности, как Mo(IV) и Mo(VI) (Marschner, 1997). Основные биохимические функции молибдена связаны с его способностью изменять валентность и участвовать в реакциях комплексообразования.

Известно более 50 ферментов, содержащих молибден, большей частью они находятся в бактериях. В растениях обнаружено только несколько ферментов, содержащих молибден в качестве кофактора: нитратредуктаза, нитрогеназа, ксантинооксидаза/дегидрогеназа, альдегидоксидаза и, возможно, сульфатредуктаза. В этих энзимах молибден выполняет каталитическую и структурную функции (Sigel, Sigel, 2002).

Молибдокофакторы. У всех организмов молибден связан в комплекс с птеринном (рис. 2.13), при этом формируются так называемые молибдокофакторы (Moco). Свободные ионы молибдена каталитически неактивны. У нитратредуктазы и других Mo-ферментов (кроме нитрогеназы) Moco идентичны. В координации Mo(VI) участвует птериновое кольцо, т. е. 6-замещенный птерин с четырехуглеродной боковой цепью, содержащей дитиольную, гидроксильную и фосфатную группы (Mendel, 2007).

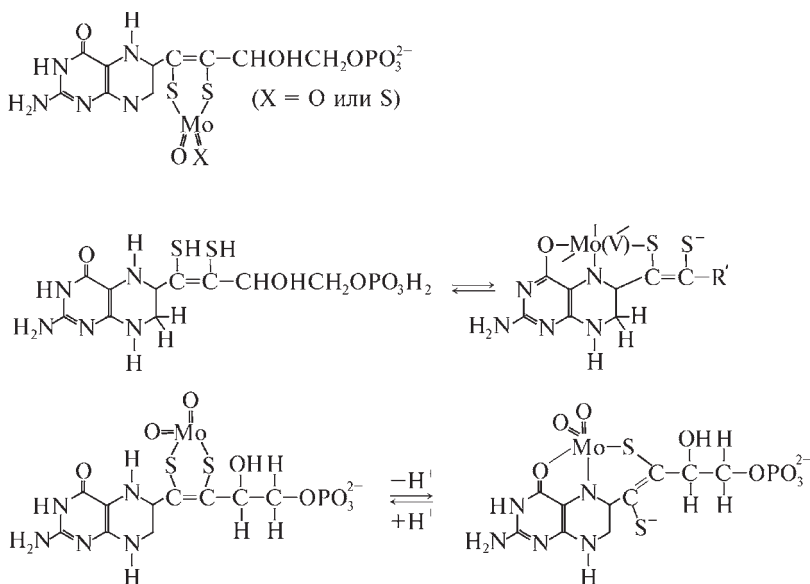


Рис. 2.13. Модели молибдокофактора [по: Львов и др., 1997]

В клетке выделяют три фракции Мосо:

- 1) свободная, или элементарная форма;
- 2) связанная с белковым фрагментом фермента;
- 3) связанная с белком фермента.

Элементарный Мосо активен в препаратах, не прошедших кислотную и термическую обработку в присутствии протекторов и избытка молибдата. В свежeweделенных препаратах ксантиноксидазы содержание элементарного Мосо не превышает 2–3%, в то время как после трех-четырех суток хранения оно может увеличиваться в 10–20 раз (Львов, 1989; Львов и др., 1997).

В ферментах основная функция Мосо — каталитическая. Элементарному молибдокофактору присуща собственная нитратредуктазная активность. Кроме того, Мосо выполняет структурную функцию, объединяя субъединицы фермента в олигомерный комплекс. Структурная роль Мосо проявляется независимо от выполнения им каталитических функций. Вероятно, функциональные группы кофактора, участвующие в самосборке фермента, отличаются от групп, обладающих каталитической активностью. Связь элементарного Мосо с белком ферментов осуществляется через аминокислотные остатки. Поэтому при отделении кофактора от белка в препаратах Мосо обнаруживается пептидный компонент, который включает аспарагиновую кислоту, серин, глутаминовую кислоту, глицерин, аланин, валин и др. (Львов, 1989).

В олигомерном комплексе Мо-ферментов Мосо связан с определенным белковым фрагментом, молекулярная масса которого существенно меньше массы всего фермента. Эту фракцию Мосо рассматривают как элементарную белоксодержащую ячейку Мо-фермента, которая стабильнее нативного фермента или свободного кофактора. Мосо, связанный с белковым фрагментом, также обладает каталитической активностью, например нитратредуктазной, которая выше, чем у элементарного кофактора, но ниже, чем у нативного фермента (Львов и др., 1997).

С молекулой белка фермента Мосо связан нековалентно. Эти связи гидрофобные и чувствительные к кислороду, они разрушаются при сравнительно слабых внешних воздействиях. Поэтому Мо-фермент может быть относительно легко разрушен, что в первую очередь сопровождается диссоциацией молибдена. Присоединение Мосо к белку также происходит довольно легко. По-видимому, непрочность связи молибдокофактора с белком фермента закреплена эволюционно и обусловлена участием Мосо в работе нескольких ферментов. Правда, у разных ферментов прочность связи Мосо с апобелком варьирует. С белком ксантиноксидазы молибдокофактор связан прочнее, чем с белком нитратредуктазы. По данным рентгенокристаллографических исследований молибдоптерин локализован в глубине белка Мо-ферментов, устойчив к окислению и сохраняет активность даже после инактивации фермента. Высвобождение Мосо из молекулы фермента сопровождается потерей атома молибдена и утратой функций кофактора в результате окисления (Mendel, Bittner, 2006). В целом птериновая структура Мосо уникальна, она играет важную роль в поддержании необходимых окислительно-восстановительных состояний молибдена в ферментах.

Молибдокофактор нитрогеназы (FeMosо) имеет ряд своих особенностей. Это нерастворимое в воде вещество коричневого цвета, содержащее кроме молибдена семь атомов негемового железа и девять атомов серы, со следующими степенями окисления металлов в покоящемся состоянии $[\text{Mo}^{4+}6\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}9\text{S}^{2-}]^+$. Молибдокофактор нитрогеназы выполняет каталитическую и структурную функции. Каталитическая функция подробно описана раньше (см. 2.1). Структурная функция FeMosо заключается в объединении мономеров МоFe-белка в димеры. Участки белка (аргинин, лизин, аспартат, глутамат), связывающие FeMosо, существенно влияют на его электростатическое состояние (Lovell et al., 2002).

Кроме нитрогеназы, содержащей молибден, выявлена альтернативная ванадиевая нитрогеназа (V-нитрогеназа). Ее существование доказано методами генной инженерии на примере штаммов двух видов азотобактера (*A. vinelandii*, *A. chroococcum*), лишенных структурных генов для Мо-содержащей нитрогеназы. Синтез этими бактериями V-нитрогеназы происходит в условиях дефицита молибдена и обеспеченности ванадием. V-нитрогеназа, как и Мо-нитрогеназа, состоит из двух компонентов — V-Fe-белка и Fe-белка. Уникальная способность V-нитрогеназы состоит в ее способности восстанавливать в ограниченном количестве ацетилен до этана (Львов, 1989).

Биосинтез. Биосинтез Мосо состоит из четырех этапов. На первом этапе формируется белок, свободный от атомов серы, — предшественник Z. Эта реакция катализируется белками Spx2 и Spx3, первый из них содержит Fe-S-кластер. На второй стадии сера транспортируется с участием молибдоптеринсинтазы к предшественнику Z и формируется птерин, не содержащий молибдена. На третьей стадии происходит связывание молибдоптерина с аденилатом, что сопровождается в присутствии Mg^{2+} гидролизом АТФ. Непосредственное образование Мосо, т. е. включение атомов молибдена в птерин, происходит на завершающем этапе с участием меди. В этом случае медь необходима для защиты от окисления дитиоловых групп молибдоптерина и/или подготовки его групп для связывания молибдена (Mendel, 2007).

Вновь синтезированный Мосо включается в состав апофермента или связывается с транспортным белком MCP (Mosо carrier protein), который защищает его от окисления до момента включения Мосо в состав Мо-фермента. Впервые такой белок массой

16 кД, способный защищать Мосо от окисления, обнаружен у зеленой водоросли *C. reinhardtii* (Aguilar et al., 1992; Ataya et al., 2003). У высших растений белок, гомологичный такому у *C. reinhardtii*, подобен лизинкарбоксилазе (Mendel, Bittner, 2006).

По электронной конфигурации Mo(VI) сходен с ванадием и особенно с вольфрамом, имеющим одинаковые с молибденом атомный и ионный радиусы, близкие значения электроотрицательности и других параметров, характеризующих комплексообразующие свойства. Функции вольфрама в ферментах примитивных организмов сопоставимы с функциями молибдена в ферментах высших организмов (Львов и др., 2002). Кроме того, в ферментах оба элемента (Mo и W) могут связываться одним и тем же лигандом. У большинства прокариот и эукариот вольфрам — антагонист молибдена и легко замещает последний в составе неактивных аналогов молибденсодержащих ферментов. Поэтому вольфрам часто используют при исследовании структуры и свойств молибденовых ферментов.

Большинство прокариот и эукариот легко замещают *in vivo* молибден в Mo-ферментах на вольфрам, в результате образуются неактивные вольфрамовые аналоги Mo-ферментов. Для нитратредуктазы это показано в работах, выполненных с растениями, грибами, водорослями, микроорганизмами. При этом инактивация Mo-ферментов, вызываемая вольфрамом, обычно обратима (см. обзор: Львов и др., 2002).

Вольфрам может также стимулировать нитратредуктазную активность у растений и микроорганизмов. Культивирование толерантных к избытку солей дрожжей *Rhodotorula glutinis* в среде, одновременно содержащей молибден и вольфрам в эквимольном количестве, сопровождалось стимуляцией вольфрамом активности нитратредуктазы. Однако в составе НР вольфрам не обнаружен, его действие проявлялось только на уровне экспрессии Мосо (Носиков и др., 2000; Морозкина и др., 2005). В растительной ткани более 35% НР обнаруживается в состоянии холофермента — фермента с молибдокофактором, лишенным молибдена. Именно эта часть фермента, сохраняющая способность координировать металлы, может стабилизироваться, т. е. защищаться от протеолиза и других процессов, приводящих к инактивации фермента, вольфрамом (Львов и др., 2002).

Выявлены организмы, предпочитающие вольфрам молибдену. Например, из клеток гипертермофильных архей выделены ферменты: формиатдегидрогеназа, форматдегидрогеназа, ферредоксиноксидоредуктаза, редуктаза карбоксикислот и др., которые содержат в активном центре вольфрам и не способны замещать его молибденом. Кроме того, идентифицированы ферменты (формилметанофурандегидрогеназа, триметиламин-N-оксидоредуктаза и др.), проявлявшие каталитическую активность как с молибденом, так и вольфрамом. Активный центр этих ферментов — молибдоптерин способен координировать тот и другой микроэлемент. Мезофильные микроорганизмы синтезируют преимущественно Mo-ферменты, тогда как гипертермофильные бактерии и археобактерии — W-ферменты. Археобактерии — наиболее древние организмы, поэтому предполагают, что кофактор этих ферментов, включающий молибдоптерин и вольфрам, но лишенный нуклеотида, был предком современных молибдокофакторов динуклеотидной природы (см. обзор: Львов и др., 2002).

Вероятно, в ходе эволюции жизненных форм возрастание биологической роли молибдена и снижение значения вольфрама происходило вследствие специфики физико-химических свойств этих элементов и смены условий среды обитания живых организмов. В анаэробных условиях вольфрам был доступнее организмам, чем молибден, так

как вольфрамовые соединения лучше растворяются в сульфидной среде. В аэрируемых растворах, напротив, вольфрам формирует $W(OH)_6$ — соединение, осаждающееся в слабокислой среде, а анион MoO_4^{2-} остается в растворе. По этим причинам вольфрам в высших растениях не несет важной физиологической нагрузки и не рассматривается как необходимый микроэлемент (Williams, 1997).

В клетках восстанавливающей ванадат бактерии *Pseudomonas isachenkovii* (культивировали на среде с высоким содержанием ванадия: 0,5 г/л) выделена периплазматическая НР, содержащая вместо молибдена ванадий. В форме НР, связанной с мембраной, ванадий не был обнаружен. Обе формы НР (периплазматическая и связанная с мембранами) не содержали молибдокофактора. Между содержанием в ферменте ванадия и нитратредуктазной активностью выявлена связь. Предполагают, что бактерии *P. isachenkovii* реализовали в ходе эволюции независимый от Мосо путь диссимиляции нитратов (Antipov et al., 1998).

Основная информация о таких Мо-ферментах, как нитратредуктаза, нитрогеназа и ксантиндегидрогеназа, приведена раньше (см. 2.1). Дополнительно отметим, что в связи с участием молибдена в восстановлении NO_3^- наибольшую потребность в этом микроэлементе испытывают растения, выращиваемые на нитратном, а не на аммонийном фоне (Marschner, 1997). Этот вывод основан на результатах экспериментов, проведенных в стерильных условиях. Потребность в молибдене повышена у бобовых растений и у небобовых, способных к N_2 -фиксации. Так, молибденовые удобрения повышают содержание азота в листьях и урожай семян только у N-дефицитных растений сои, зараженных клубеньковыми бактериями. Однако у бобовых в присутствии нитратов активность нитрогеназы может быть подавлена, что объясняют перехватом в этих условиях потока электронов и АТФ нитратредуктазой, содержащейся в бактериоидах клубеньков. Отметим, что эта точка зрения разделяется не всеми авторами. В клетках азотфиксаторов и бактериоидах клубеньков НР и нитрогеназа конкурируют за молибден. У желтого люпина максимальная конкуренция проявляется в фазе бутонизации, когда синтез НР в листьях и нитрогеназы в клубеньках наиболее активен. При недостатке в среде молибдена нитрогеназа перехватывает этот элемент, что сопровождается значительным снижением активности НР. При выращивании бобовых на нитратном фоне конкуренция за молибден НР и нитрогеназы усиливается, а при достаточном снабжении растений молибденом элиминирует. Нитратредуктаза как Мо-фермент преобладает в листьях (Жизневская, 1972). Молибден необходим бобовым и для нормальной работы ксантинодегидрогеназы. Этот фермент катализирует метаболизм пуринов и контролирует формирование уреидов (Vunkova-Radeva et al., 1988).

Альдегидоксидаза. Этот фермент очень похож на ксантиндегидрогеназу по молекулярной массе, гомологии, кофакторам, форме (состоит из двух субъединиц) и каталитическому действию. Судя по филогенетическому анализу альдегидоксидаза происходит от ксантиндегидрогеназы после дупликации античных генов (Rodriguez-Trelles et al., 2003). Относится к группе строгих оксидаз, т. е. этот фермент не способен связывать $НАД^+$, используя кислород в качестве исключительного акцептора электронов и, как следствие, продуцируя пероксид водорода (Badwey et al., 1981; Yesbergenova et al., 2005). Одна из изоформ альдегидоксидазы (ААО3) предпочтительно использует в качестве субстрата абсцизовый альдегид — предшественник фитогормона абсцизовой кислоты. Этот фитогормон необходим для регуляции многих процессов развития, а также осу-

ществления ответных реакций растений на биотический и абиотический стресс. В условиях стресса (засоление, засуха и др.) или в отсутствие нитрата Мосо преимущественно приурочен к альдегидоксидазе. В результате проявляется универсальная реакция растений на стресс: накопление в растительных тканях АБК и торможение роста.

Сульфитооксидаза. Фермент хорошо изучен у микроорганизмов, катализирует окисление сульфита (SO_3^{2-}) до сульфата (SO_4^{2-}). В отличие от животных у растений сульфитооксидаза не содержит в своем составе цитохрома b_5 . Таким образом, растительная сульфитооксидаза — самый простой по структуре Мо-фермент, обнаруженный в клетках эукариот. Его окислительно-восстановительный центр содержит только Мосо (Eilers et al., 2001). Восстановление сульфида сопровождается переносом двух электронов, восстанавливающих Мо-центр фермента: Мо (VI) до Мо(IV). В растениях сульфитооксидаза переносит электроны на молекулярный кислород, что сопровождается образованием пероксида водорода. В клетках животных электроны передаются на Fe^{3+} -гем цитохрома b_5 и в конечной стадии — на внешний акцептор электронов цитохром c (Hänsch et al., 2006).

Сульфитредуктаза. В растительных клетках сульфитредуктаза обнаружена в пероксисомах (Nowak et al., 2004), ее роль в этих органеллах не совсем понятна. Возможно, этот фермент необходим для удаления из клетки сульфитов, накапливающихся вследствие разложения метионина и цистеина или поглощения больших количеств SO_2 из атмосферы. Кроме того, функции сульфитредуктазы могут быть связаны с метаболизмом активных форм кислорода, поскольку пероксид водорода — продуцируемый ферментом продукт (Mendel, Bittner, 2006).

Описанные четыре Мо-фермента (нитратредуктаза, сульфитредуктаза, ксантиндегидрогеназа и альдегидоксидаза) подразделяют на две группы. Ферменты первой группы (нитратредуктаза, сульфитредуктаза) активируются сразу после присоединения Мосо. Для активации ферментов второй группы (ксантиндегидрогеназы и альдегидоксидазы) после присоединения Мосо необходима еще одна стадия: присоединение к Мо-центру неорганической формы серы. Эта стадия в опытах *in vivo* может осуществляться с помощью белка АВА3, обладающего свойствами Мосо-сульфуразы. N-домен этого белка способен извлекать элементарную серу путем разложения *L*-цистеина. С-домен участвует в связывании обогащенного серой Мосо с целевым белком этой группы ферментов. Заключительная стадия присоединения серы представляет собой эффективный путь контроля в клетке количества активных форм ксантиндегидрогеназы и альдегидоксидазы. Концентрация в клетке таких активных соединений, как фитогормоны и активные формы кислорода, продуцируемых с участием ксантиндегидрогеназы и альдегидоксидазы, может быстро возрастать вследствие изменения соотношения между активными и неактивными формами ферментов второй группы (Bittner et al., 2001; Mendel, Bittner, 2006). Быстрая индукция генов *aba3* обнаружена у *A. thaliana* в условиях засухи и солевого стресса (Xiong et al., 2001).

Другие функции. Принято считать, что в составе ферментов молибден находится в состоянии Мо(VI) и Мо(V). Не исключают, однако, и более низких степеней окисления молибдена (III, IV). В активных центрах ферментов молибден может координироваться с гидроксильными и карбоксильными группами аминокислот, серой цистеина и гисти-

дина, флавиновыми коэнзимами и субстратами. После исследования ксантиноксидазы методом ЭПР установлено, что вероятными лигандами молибдена в этом ферменте могут быть атомы серы и кислорода, в отличие от атомов азота. Функции молибдена состоят в транспорте электронов. Комплексообразующие свойства молибдена оказывают влияние на физико-химические свойства многих соединений растительной клетки. Молибден способствует стабилизации вторичной структуры нуклеиновых кислот. Он понижает гидратацию нуклеиновых кислот, образуя комплексы с функциональными группами, служащими гидратационными центрами. Стабилизация структуры нуклеиновых кислот и изменение их пространственной конформации под влиянием полимеров, образуемых $Mo(YI)$, приводит к блокированию действия ДНК- и РНКазы. Интерпретация связей, образуемых молибдатом с нуклеиновыми кислотами, затруднена. Предполагают, однако, что эти связи типа водородных. В образовании координационных связей с молибденом участвуют и молекулы белка. При этом изменяется распределение электронов и объединяются электронные орбиты белка и молибдена. Такое комплексообразование происходит с переносом заряда. В результате могут изменяться конформация и каталитическая активность ферментов. В живых растительных клетках проявление молибденом регуляторной функции тесно связано со значением рН среды, определяющим образование или разрыв координационных связей молибдена с органическими соединениями (Львов, 1989).

Молибден способен оказывать антистрессовое действие, в частности, осуществлять криопротекторную функцию. Растения с нормальным содержанием молибдена в тканях лучше выживают в период промораживания, а их репарация после воздействия низких температур протекает быстрее. Под влиянием молибдена в тканях увеличивается содержание линоленовой кислоты и соответственно уменьшается содержание линолевой. Эти изменения коррелируют с морозостойкостью растений. Накопление ненасыщенных жирных кислот повышает текучесть мембран и увеличивает устойчивость клеток к действию низкой температуры. Механизм антистрессового действия молибдена связывают с регулированием активности альдегидоксидазы и нитратредуктазы. Такая регуляция может осуществляться при включении молибдокофактора в состав этих ферментов (Ванкова-Радеева, Янева, 1997; Липс, 1997).

Содержание. Содержание молибдена в растениях сильно варьирует в зависимости от их видовых особенностей и почвенно-климатических факторов. Как правило, в бобовых растениях и небобовых, способных к N_2 -фиксации, накапливается больше молибдена, чем в растениях других семейств. До 90% представителей семейства бобовых концентрируют этот микроэлемент, и его уровень в растениях существенно превышает содержание в почве. Распределение молибдена по органам изменяется в ходе онтогенеза бобовых (рис. 2.14). У люпина в течение длительного периода вегетации молибден накапливается главным образом в стеблях и клубеньках. Онтогенез люпина, как и других бобовых, заканчивается накоплением молибдена в семенах. Этот процесс усиливается благодаря подкормкам молибденовыми удобрениями растений в периоды их максимальной потребности в этом микроэлементе. У не клубеньковых растений основное количество молибдена локализовано в надземных органах. Так, в листьях хлопчатника содержание молибдена в несколько раз больше, чем в его стеблях и корнях. У льна наибольшие количества молибдена обнаружены в стеблях, а у пшеницы в листьях.



Рис. 2.14. Изменение содержания молибдена в различных органах желтого люпина в онтогенезе [цит. по: Львов, 1989]:

цифры без скобок означают содержание молибдена в данном органе, процент от молибдена всего растения на данной фазе роста; цифры в скобках — удельное содержание молибдена, мкг/г абсолютно сухой массы.

Фазы роста: I — всходы, II — 4 пары листьев, III — интенсивный рост, IV — цветение, V — плодообразование, VI — начало зернообразования, VII — конец зернообразования. Черным цветом обозначены органы растения, содержащие более 30% молибдена растения, штриховкой — 10–30, белым цветом — содержащие менее 10% молибдена растения

При прочих равных условиях растения, выращиваемые на кислых почвах, содержат меньше молибдена, чем выращиваемые на нейтральных. Известкование кислых почв способствует мобилизации молибдена в почве и увеличению его поступления в растения, этот процесс у бобовых происходит интенсивнее, чем у злаковых. Антагонистами молибдена при поглощении выступают вольфрам и сульфаты. Фосфаты могут усиливать поглощение молибдена корнями растений (Marschner, 1997).

Внесение Mo-удобрений в почву способствует обогащению этим микроэлементом практически всех органоидов клетки, но больше всего молибдена накапливается в надосадочной жидкости, ядрах и рибосомах. Молибден также обнаружен в выделенных препаратах ДНК.

2.6. НИКЕЛЬ

Ni	28
НИКЕЛЬ	
58,693	2
	16
3d ⁸ 4s ²	8
	2

В биологических системах никель преимущественно содержится в форме Ni(II), но может находиться в стадиях окисления Ni(I) и Ni(III) (Cammack et al., 1988). Как и многие другие металлы-микроэлементы, образует устойчивые комплексы с органическими соединениями. Комплексные соединения никеля в растениях имеют молекулярную массу от 1 до 5 кД и общий отрицательный заряд.

Никель входит в число важных микроэлементов для многих бактерий как компонент их уреаз и различных дегидрогеназ (Anker-Fuchs, Thauer, 1988). Установлена необходимость никеля и для высших растений, бобовых и небобовых. В высших растениях наиболее хорошо изучен Ni-содержащий фермент уреазы (Dixon et al., 1975; Fishbein et al., 1976; Eskew et al., 1984; Brown et al., 1987a). Фермент молекулярной массой 590 кД состоит из шести субъединиц (гомогексамер), каждая из них содержит по два атома никеля (Dixon et al., 1980). В субъединицах никель координирован N- и O-лигандами (Alagna et al., 1984). По-видимому, одна N–O-связь может замещаться молекулой воды в ходе реакции гидролиза. Причем никель, содержащийся в уреазе, не может быть замещен кобальтом без потери этим ферментом активности в растениях: цукини, соя (Gerendás et al., 1998).

Связывание Ni²⁺ активным центром уреазы происходит с участием вспомогательных белков — уреазоспецифичных шаперонов. Для этих белков, как и для уреаз различных организмов, выявлена гомология аминокислотных последовательностей (Sirko, Brodzik, 2000). В растениях сои идентифицированы гены *Eu2* и *Eu3*, они кодируют синтез вспомогательных белков, отвечающих за активацию уреазы. Мутации по этим генам сопровождались потерей активности уреазы, однако не отмечалось снижения ее содержания или нарушения поступления либо транспорта никеля (Polacco et al., 1999; Freyermuth et al., 2000). Никель необходим для стабилизации структуры фермента и проявления им каталитических функций (Klusac et al., 1983). Уреазы в растениях локализованы в вегетативных тканях и семенах (см. обзор: Серегин, Кожевникова, 2006). Участие уреазы в трансформации мочевины в растениях представлено на рис. 2.15.

В обеспеченных никелем растениях выше активность уреазы и соответственно ниже содержание мочевины по сравнению с растениями, необеспеченными никелем (Gerendás, Sattelmacher, 1997). Добавление ингибитора уреазы подавляло прорастание семян, вероятно, вследствие накопления избытка мочевины (Zonia et al., 1995). Если в среде содержится небольшое количество никеля, прорастание семян многих видов растений усиливается (см. обзор: Серегин, Кожевникова, 2006). Растения пшеницы, ячменя и овса, выращенные из семян, полученных от материнских растений, при низком уровне обеспеченности никелем, характеризовались слабым ростом, признаками хлороза, накоплением мочевины (Brown et al., 1987b). Однако для риса (*Oryza sativa* L.) при снабжении NH₄NO₃ низкая в условиях недостатка никеля активность уреазы и повышенное содержание в растительных тканях мочевины может и не сопровождаться нарушениями в росте и азотном метаболизме растений. В случае использования в качестве источника азота мочевины, напротив, растения риса при недостатке никеля отставали в росте, характеризовались низкими концентрациями аминокислот и высокими мочевины (Gerendás et al., 1998). Очевидно, потребность растений в никеле строго зависит от источника азотного питания.

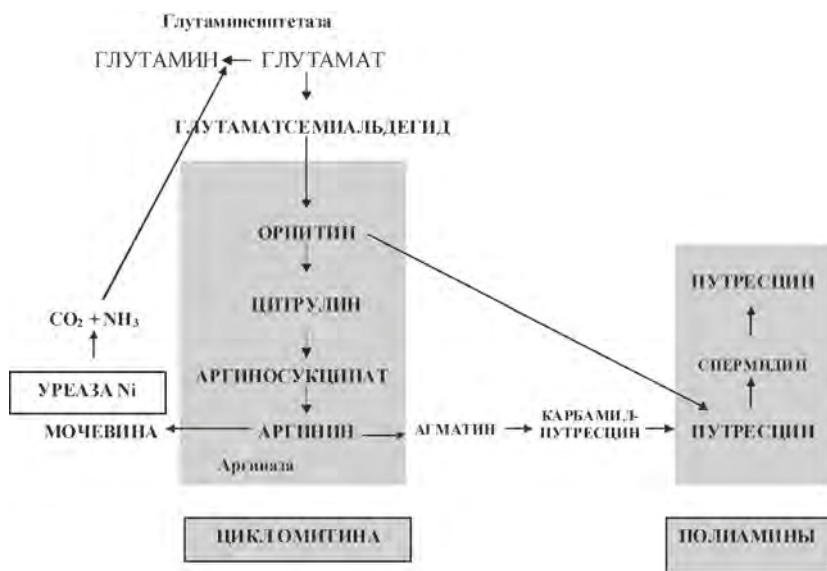


Рис. 2.15. Образование и трансформация мочевины в растениях [по: Gerendás et al., 1998]

В гидрогеназах бактерий (сульфатредуцирующих, фотосинтетических и др.) никель ассоциирован с Fe-S-кластерами, принимая таким образом участие в окислительно-восстановительных реакциях (Cammak et al., 1988). В отсутствие никеля отмечен минимальный уровень гидрогеназной активности *Rhizobium* и *Bradyrhizobium* (Maier et al., 1990).

В целом, несмотря на недостаточную изученность функций никеля, этот микроэлемент рассматривается как необходимый для высших растений. Его замена другими химическими элементами: алюминием, кадмием, оловом, ванадием, хромом, свинцом, оказалась невозможной (Eskew et al., 1984).

Содержание. У большинства растений концентрация никеля в вегетативных органах колеблется в диапазоне от 1 до 10 мкг/кг сухой массы. Растения некоторых видов, особенно из семейства бобовых, накапливают никель преимущественно в семенах (Marschner, 1997). Подробнее о накоплении никеля в растениях-аккумуляторах см. гл. 8. В главном корне люпина основное количество ^{63}Ni после 24-часовой экспозиции зарегистрировано в центральном цилиндре, тогда как в коре — менее 20%. После поглощения корнями никель довольно быстро транспортируется в побег растений. В корнях люпина белого оставалось не более 20% ^{63}Ni от его поглощенного количества. Эти закономерности в распределении по органам объясняют повышенной мобильностью никеля во флоэме и ксилеме растений (Page et al., 2006).

2.7. БОР

В	5
БОР	
10,811	3 2
$2s^2 2p^1$	

Принадлежит главной подгруппе третьей группы периодической системы. Атомный номер 5, атомная масса $10,811 \pm 5$. Содержит на внешних подуровнях (*s* и *p*) три электрона. Металлические свойства у всех элементов этой группы выражены слабее, а у бора (В) преобладают неметаллические свойства. В соединениях проявляет степень окисленности +3.

К. Уорингтон (1923) одним из первых доказал необходимость бора для высших растений (Warington, 1923). Чуть позже необходимость бора для двудольных и однодольных растений была подтверждена А. Зоммером и С. Липманом (Sommer, Lipman, 1926).

В высших растениях бор может находиться в форме мономеров: $B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$, или комплексов с органическими структурами (см. обзоры: Matoh, 1997; Blevins, Lukaszewski, 1998; Balaños et al., 2004; Goldbach et al., 2007; Wimmer, Goldbach, 2007). Растения содержат как водорастворимые, так и не растворимые в воде формы бора. Например, усиленное питание бобов и кукурузы бором приводило к увеличению содержания фракции водорастворимого бора и не влияло на содержание фракции водонерастворимого бора (Marsh, Shive, 1941). Водорастворимые формы бора, например борная кислота, в основном сосредоточены в апопласте растительных тканей. Однако такое распределение бора не исключает возможности его участия в метаболических реакциях симпласта и транспорте по флоэме (Matoh, 1997).

Физиологические функции бора во многом непонятны. Этот элемент не относится ни к структурным компонентам, ни к активаторам ферментов. Вместе с тем бор принимает участие во многих физиологических и биохимических процессах: в регуляции роста, метаболизме фенолов, углеводов, ауксинов и нуклеиновых кислот, транспорте сахаров, дыхании, в процессах синтеза и лигнификации клеточных стенок. Кроме того, недостаток бора ведет к нарушению функций мембран (Parr, Loughman, 1983).

Клеточные стенки. Физиологическую роль бора связывают с формированием клеточных стенок (Kobayashi et al., 1996; O'Neill et al., 1996, 2001; Brown et al., 2002). Основное количество бора (более 90%) сосредоточено в апопласте (т. е. в клеточных стенках и межклеточном пространстве) высших растений. В клеточных стенках бор представлен в виде комплексных соединений. Борная кислота обладает хорошо выраженной способностью образовывать комплексы с диоловыми группами в *цис*-позиции (рис. 2.16).

Все представленные реакции обратимы. Направление реакции зависит от pH раствора и стереохимии диола (Henderson et al., 1973).

К соединениям с *цис*-расположением гидроксильных групп относятся сахара, высокомолекулярные спирты, фенолы, аминокислоты и некоторые другие соединения, однако стабильность комплексов бора с этими соединениями незначительна (Ralston, Hunt, 2001). Из растительных клеточных стенок выделен состоящий из двух субъединиц В-полисахаридный комплекс, идентифицированный как В-рамногалактуронан II (dB-RG II). В этом комплексе бор связывается крест-накрест двумя или четырьмя остатками апиозы рамногалактуронана II (RGII) посредством В-диол-эфирных связей (O'Neill et al., 1996; Matoh, 1997). Молекулярная масса комплекса составила 9,9 кД, содержание бора в комплексе было 0,23%, один моль комплекса В-RG II содержал 2,1 моля бора. В составе

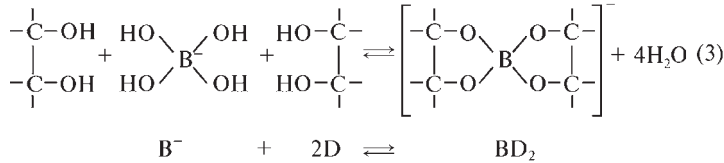
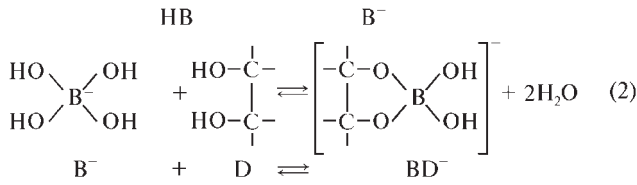
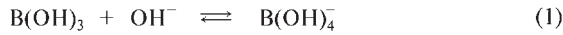


Рис. 2.16. Превращения (1) борной кислоты (HB) и боратных анионов (B⁻), взаимодействие (2, 3) бората с дигидроксильными группами (D) [по: Matoh, Kobayashi, 1998]

RG II идентифицированы 2-О-метилфукоза, 2-О-метилксилоза, апиоза, 2-кето-3-диоксисахара. За связывание бора ответственны апиозные остатки RGII (Thomas et al., 1989). Хотя в мономере последнего содержатся две апиозные группы (участки цепи А и В), только апиоза участка А участвует в формировании стабильной связи с бором (Reuhs P. et al., 2004). В результате перекрещивания двух пектиновых цепей в области расположения RG II с двумя молекулами борной кислоты образуется молекулярная сеть.

Как правило, RG II не идентифицируется в растениях без бора и наоборот. Согласно расчетам от 40 до 80% бора клеточных стенок связано в комплекс dB-RG II, остальные 20–60% апопластных форм бора либо не идентифицированы, либо их функции не известны (Wimmer, Golbach, 2007). В составе нативного комплекса dB-RG II растений многих видов обнаружены такие двухвалентные катионы, как Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺. Извлечение этих катионов хелатором (ЦГДТА) приводит к экстракции бора и разрушению комплекса. Возможно, двухвалентные катионы участвуют в стабилизации комплекса (объединении двух субъединиц) путем формирования координационных связей. Указанным образом могут взаимодействовать двухвалентные катионы с ионным радиусом больше 1,1 Å (O'Neill et al., 1996). Однако в клетках таких ионов (исключение Ca²⁺) немного, их не следует относить к необходимым для растений. Поэтому определяющая роль в стабилизации В-полисахаридных комплексов принадлежит кальцию, который в клеточных стенках практически весь находится в зоне локализации RG II. Перекрестное связывание полисахаридов осуществляется по Ca²⁺-мостикам, фенольным связям, галактуроновым эфирным концам, борат-диэфирным связям. Однако селективность пектиновой кислоты к Ca²⁺ меньше, чем к Sr²⁺. Тем не менее относительно низкое сродство к Ca²⁺ может быть компенсировано его высокой концентрацией. Так, содержание Sr²⁺ в растениях примерно на три порядка ниже, чем Ca²⁺. Существенно выше распространенность кальция и в почвах. Поэтому в настоящее время Ca²⁺ рассматривают в качестве нативного компонента комплекса dB-RG II, усиливающего связь бора с цепями пектина (Matoh, Kobayashi, 1998; Brown et al., 2002). В условиях засоления замещение кальция на натрий приводило к уменьшению связывания бора в апопласте клеток корней *Vicia faba* (Wimmer, Goldbach, 2007).

В отсутствие бора или кальция не происходит стабильного перекрестного связывания пектиновых цепей. В результате разрушается молекулярная пектиновая сеть и дезинтегрируются клеточные стенки. Следует отметить, что в основном бор участвует в формировании ультраструктуры клеточной стенки. В корнях томата (Kouchi, Kumazawa, 1976), листьях подсолнечника (Yamanouchi, 1973), а также в культуре клеток моркови (Goldbach, Amberger, 1986) синтез материала клеточных стенок не снижался в условиях В-дефицита. По-видимому, функция бора, а также Ca^{2+} в клеточных стенках связана с удержанием полисахаридов посредством связывания в области RG II (Matoh, 1997). Модификация бором химических и физических свойств клеточной стенки может влиять на включение в ее состав различных предшественников. При недостатке бора в клеточных стенках клубеньков бобов зафиксировано снижение концентрации некоторых белков (богатых производными пролина), что объясняют нарушениями секреции в клеточную стенку этих белков или ослаблением их удерживания клеточной стенкой (Bonilla et al., 1997).

Концентрация RG II в клеточных стенках возрастала в ходе эволюции сосудистых растений (Matsunaga et al., 2004). Консервативность структуры молекулы RG II и появление генов, ответственных за ее синтез, на ранних этапах эволюции вертикального роста растений позволяют рассматривать RG II как фундаментальную молекулу клеточной стенки (Matsunaga et al., 2004).

Борат-эфирные связи в клеточных стенках относительно слабые (слабее кальциевых), поэтому легко разрываются и вновь образуются при растяжении клеток. При значениях pH, оптимальных для роста растяжением, до 30% боратных эфиров могут превращаться в циклические диэфиры, что сопровождается морфологическими изменениями в клеточной стенке без нарушений композиции составляющих ее полимеров. По существу, бор — важный морфогенетический агент, определяющий развитие специфических форм клеточных стенок высших растений (Matoh, 1997). Согласно современным представлениям сеть пектина в клеточной стенке формируется отдельно от целлюлозы и гемицеллюлозы. В клеточных стенках протопластов моркови пектиновые полисахариды секретируются раньше, чем микрофибриллы целлюлозы (Shea et al., 1989). Вероятно, полимеры пектина ориентируются в направлении удлинения клетки. Образующие в ходе развития растения полисахаридные цепи обволакивают микрофибриллы и таким образом связывают сеть пектина с целлюлозными микрофибриллами. При формировании сети из пектиновых полисахаридов образование В-диэфирных связей в области RG II рассматривают как способ, имеющий преимущества перед Са-мостиками. Сайты RG II специфичны для борной кислоты, значит, клетки могут контролировать количество узлов в полисахаридных цепях, регулируя частоту вставок RG II в пектин (Fry, 1986). Мутанты *Arabidopsis thaliana mur1* (Reuhs B. et al., 2004) и табака *nolac-H18* (Ryden et al., 2003) с нарушенным составом RG II характеризовались ненормальным ростом, что свидетельствует о необходимости dB-RG II для растяжения первичной клеточной стенки и формирования вторичной.

В растительной клетке связывают бор в основном пектиновые полисахариды (Matoh, Kobayashi, 1998), причем, В-содержащие клеточные полисахариды могут растворяться при гидролизе клеточных стенок под действием пектиназ. Это подтверждено на различных объектах (культура клеток сикиморы, побеги гороха и бамбука, главный корень свеклы). Комплекс В-RG II обнаружен в составе пыльцевой трубки, для роста которой давно доказана необходимость бора. Методом иммуноцитохимического анализа

обнаружено высокое содержание В-полисахаридных комплексов в клубеньках корней бобовых. Исключение составили тыквенные растения некоторых видов и гречиха, у которых только половина бора, связанного в клеточной стенке, находится в составе В-RG II комплекса. Вероятно, бор слабо взаимодействует с другими полисахаридами, кроме RG II, чувствительного к действию пектиназы. Повышенная способность клеточных стенок гречихи связывать бор может быть объяснена значительным содержанием в них апиозы (Matoh et al., 1996). Отметим, что апиозы относятся к универсальным компонентам клеточных стенок сосудистых растений. В клеточных стенках апиоза входит в состав апиогалактурона, который представлен апиозилдисахаридом, присоединенным к главной цепи полигалактуроновой кислоты. Очевидно, сильная потребность в боре двудольных (по сравнению с однодольными) объясняется высоким содержанием в клеточных стенках пектинов и полигалактуронов, имеющих цис-конфигурацию гидроксильных групп. В злаках (пшеница), например, содержание боратных комплексов в клеточных стенках корней составляет 3–5 мкг/г сухой массы, в то время как у двудольных (подсолнечник) — более 30 мкг/г сухой массы (Matoh et al., 1996).

Боратные комплексы заряжены отрицательно, что оказывает влияние на формирование связей клеточной стенки с ионами, например с Ca^{2+} . Тесное взаимодействие между бором и кальцием имеет большое значение для роста растительных клеток и транспорта кальция в побег. Типы связей кальция в апопласте определяют его ионообменные свойства. Изменение ионообменных свойств апопласта влияет на интенсивность мембранного и дальнего транспорта Ca^{2+} , что отражается на параметрах роста клетки. Возможно, ряд физиологических эффектов, вызываемых бором, связан с регуляцией пула ионизированного кальция в апопласте (Matoh et al., 1996).

Сходные с бором свойства проявляет германий, образуя комплексы с соединениями, имеющими соседствующие ОН-группы в цис-положении. При внесении германия в условиях дефицита бора у растений восстанавливается целостность клеточных стенок и замедляется проявление симптомов недостатка бора (Skok, 1957).

Функционирование мембран. По-видимому, бор играет определяющую роль в поддержании структурной целостности не только клеточных стенок, но и мембран. Участие бора в функционировании мембран объясняют тем, что в мембранах имеются специфические молекулярные акцепторы, способные формировать комплексы с борной кислотой или боратами, например, дериваты сахаров: манноза, апиоза, галактоза, и другие гидроксильированные лиганды: серин, треонин (Ralston, Hunt, 2000; Brown et al., 2002). Способны связывать бор мембранные белки и другие мембранные структуры (Kohorn, 2000). Среди последних отмечают поверхностные белки, прикрепляющиеся к мембране с помощью гликозилфосфатидилинозитола (Thompson, Okuyama, 2000). Эти белки обычно содержат три остатка маннозы и фосфатидилинозитол, способные довольно прочно связывать бор (Ralston, Hunt, 2000). Модификация молекулы якоря бором может изменять ее доступность фосфолипазе и способствовать высвобождению якоря из мембраны. Следовательно, обеспеченность растений бором может влиять на соотношение между свободными и связанными формами поверхностных белков мембран, заякоренных гликозилфосфатидилинозитолом (Bonilla et al., 1997). Указанные белки являются компонентами так называемых «мембранных мостов» — микродоменов мембран со специфическими функциями (Brown, Rose, 1992). Изменения в концентрации бора и конформации мембранных белков могут приводить к появлению каскада

механических сигналов (Morris, Homann, 2001), проникающих в цитоплазму (Ligterink, Hirt, 2001).

В условиях недостатка бора изменяется состав мембран и активность транспортных процессов. Бор необходим для образования и поддержания мембранного потенциала (Tanada, 1978). Например, дефицит бора изменял мембранный потенциал (Goldbach et al., 1991) и уменьшал активность H^+ -АТФазы. В результате изменялись градиент протонов на плазмалемме (Obermeyer et al., 1996) и активность Fe-редуктазы (Goldbach et al., 1991). Обработка корней В-дефицитного подсолнечника бором сопровождалась небольшой, но достоверной гиперполяризацией мембран (Schon et al., 1990). Бор также влиял на активность в присутствии ИУК H^+ -АТФаз в плазматических мембранах (Goldbach, 1985). При недостатке бора активность H^+ -помпы в клетках корней растений подавлена, но быстро восстанавливается при возобновлении питания бором (Schon et al., 1990). Некоторые из этих изменений проявлялись через несколько минут после изменения В-статуса растений, что возможно вследствие прямого взаимодействия бора с мембранами.

Недостаток бора может влиять на связанные с мембранами процессы прямо и косвенно. Прямое действие связано с участием бора в поддержании структуры мембран вследствие образования комплексов с цис-диоловыми группами гликопротеинов (Tanada, 1983; Brown et al., 2002) или отрицательно заряженными группами фосфолипидов (Verstraeten et al., 2005). Следовательно, бор может влиять на гидратацию и лабильность липидного двойного слоя мембран. Функционирование мембран зависит также от аккумуляции в клетках активных радикалов кислорода, накапливающихся в листьях и корнях растений в условиях недостатка бора (Cakmak, Römheld, 1997). При недостатке бора проницаемость мембран повышается, что регистрируют по усиленному выходу из клетки электролитов: калия, кальция, сахаров, аминокислот и фенолов (Marschner, 1997; Wang Z. et al., 1999), появлению нарушений в перибактероидных мембранах клубеньков (Bolacos et al., 2001), уменьшению содержания связанного с мембранами Ca^{2+} (Wimmer, Goldbach, 2007).

Дефицит бора приводит к нарушениям у растений процессов фотосинтеза (El-Shintawy, 1999). Причина этого явления не известна. Возможно, бор негативно влияет на функционирование мембран хлоропластов, в частности на транспорт электронов в тилакоидах. В опытах с изолированными хлоропластами шпината, однако, обнаруживались лишь слабые эффекты, вызываемые недостатком бора (Goldbach et al., 2007).

Замена бора германием способствует, как и в случае с клеточной стенкой, восстановлению избирательности и нормализации функций плазматической мембраны. Однако в мембранных фракциях значительного количества бора не обнаружено. Например, в микросомной фракции культуры клеток табака содержится не более 0,5% клеточного бора (Marschner, 1997).

Рост и развитие репродуктивных органов. Участие бора в синтезе и функционировании клеточных стенок и плазматических мембран отражается на росте пыльцевой трубки, который в условиях В-дефицита сильно подавлен. Причем бор необходим в большей степени для роста пыльцевой трубки, чем для прорастания пыльцы (Johri, Vasil, 1961). При недостатке бора отмечено появление разрывов пыльцевых трубок и утолщение их кончиков. Этим объясняется более тесная зависимость от условий снабжения растений бором урожая семян по сравнению с урожаем вегетативных органов

(Vaughan, 1977). Возможно, бор вовлечен в контроль над секреторной активностью в пыльцевой трубке: мобилизацией материала клеточной стенки из эндоплазматического ретикулума и аппарата Гольджи или включением этого материала в состав растягивающейся пыльцевой трубки (Jackson, 1989).

Симптомы недостатка бора в репродуктивных органах могут проявляться даже тогда, когда вегетативные органы растения еще не испытывают недостатка в этом микроэлементе. Эти данные свидетельствуют о том, что транспорт к репродуктивным органам — ключевой этап, лимитирующий рост и развитие растений (Nyomora et al., 1997). Затруднения в транспорте бора на репродуктивной стадии развития, вероятно, связаны с анатомическим строением растений: отсутствием непосредственного контакта пыльцы с сосудами, заканчивающимися в тапетуме (Dell, Huang, 1997). Отмечена также низкая эффективность транспорта бора к цветкам, предположительно, по анатомическим причинам (отсутствие прямого контакта с сосудами ксилемы), а также вследствие слабого пассивного транспорта бора по ксилеме, обусловленного низкой у цветков скоростью транспирации (Brown P. et al., 1999). В целом архитектура положения цветочных органов на растении лимитирует скорость транспирации воды и, как следствие, их снабжение бором (Hanson, Vreen, 1985). Вот почему некорневые подкормки бором могут быть очень эффективным приемом повышения урожая семян культурных растений.

Метаболизм фенолов. В целом нарушения структуры и функционирования клеточных стенок и плазматических мембран рассматривают как основной эффект В-дефицита, который обуславливает каскад вторичных изменений в метаболизме и росте высших растений. Эти нарушения тесно связаны с фенольным обменом (рис. 2.17).

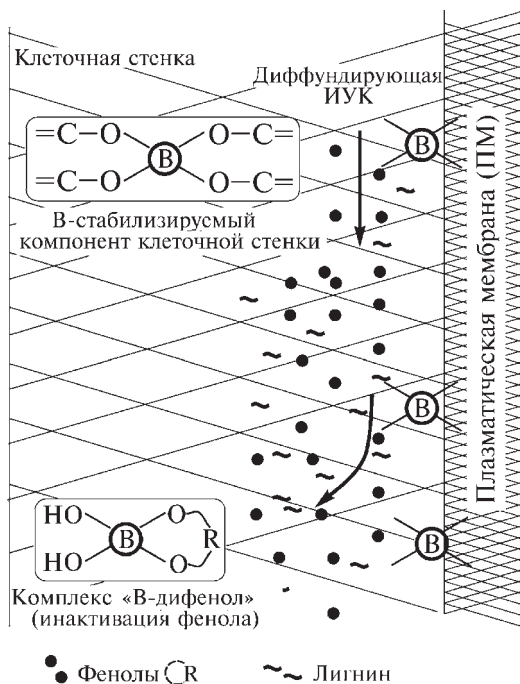


Рис. 2.17. Предполагаемая роль бора в метаболизме клеточной стенки [модифицировано по: Marschner, 1997]:
объяснения в тексте

В условиях недостатка бора накопление фенолов сопровождается увеличением активности полифенолоксидазы (Pilbeam, Kirkby, 1983; Hendricks, van Loon, 1990). Повышенное содержание фенолов и соответствующих энзимов в клеточной стенке обуславливают увеличение реактивности промежуточных продуктов: хинонов и активированных фенолов, способствующих продуцированию супероксидных радикалов. Последние играют важную роль в пероксидном окислении липидов и нарушении целостности мембран (Shkol'nik et al., 1981).

У тех растений, которые в ответ на В-дефицит аккумулируют фенолы, такие как кофейная кислота, обычно регистрируют высокий уровень ИУК. Накопление ИУК может быть обусловлено ингибирующим действием кофейной кислоты на активность ИУК-оксидазы (Birnbaum et al., 1977). Кроме того, бор может влиять на формирование полярных потоков не только кальция, но и ауксина. У сегментов гипокотилей и колеоптилей базипетальный транспорт ИУК ингибируется в условиях дефицита бора (Tang P.M., de la Fuente, 1986).

Метаболизм углеводов и азота. Возможно, бор играет роль в транспорте углеводов и белковом метаболизме. Однако участие бора в этих процессах, по-видимому, вторично. Основной транспортной формой углеводов во флоэме является сахароза, которая не образует устойчивых боратных комплексов, кроме того, бор не включен в механизм загрузки сахарозы во флоэму (Marschner, 1997). Сообщения о том, что борные удобрения повышают содержание углеводов в корнях и выделение этих соединений корнями (Atalay et al., 1988), трудно интерпретировать в пользу прямого влияния бора на транслокацию сахаров. Нет убедительных доказательств и в пользу прямого участия бора в азотном метаболизме: восстановлении нитратов, накоплении аминокислот и белков. Изменения этих показателей под влиянием бора носят вторичный характер (Marschner, 1997).

Фиксация азота. Установлено влияние бора на формирование симбиоза между бобовыми растениями и бактериями рода *Rhizobium* (Bolaños et al., 1994). В клубеньках бор необходим для поддержания структуры клеточных стенок (Bonilla et al., 1997). Показано, что бор необходим для ранней сигнализации между симбионтом и растением, в частности, для активации *nod*-генов экссудатами корней растений и начала образования клубеньков (Redondo-Nieto et al., 2001). В экспериментах с *Medicago truncatula* дефицит бора влиял на экспрессию 60% изученных генов, вовлеченных в различные процессы, связанные с клеточным циклом, формированием клеточной стенки, образованием рибозы. Некоторые из не связанных с клеточной стенкой эффектов, вызванных дефицитом бора, нивелировались после добавления кальция (Redondo-Nieto et al., 2002).

С бором могут взаимодействовать многие молекулы, способные выполнять в растениях сигнальные функции (нуклеиновые кислоты, нуклеотиды, аденилаты, гуанилаты, окисленные никотинамиды), так как конфигурация их компонента — рибозы — оптимальна для взаимодействия с боратными эфирами (Bolaños et al., 2004). Однако роль этих взаимодействий в метаболизме растений изучена слабо.

В клубеньках гороха число инфицированных клеток растения при недостатке бора было значительно ниже, чем при нормальном снабжении этим элементом, вследствие образования растительными клетками ненормально увеличенной инфекционной нити,

которая зачастую рвалась. При таких условиях связывание гликопротеиновым матриксом растений бактериальных клеток *Rhizobium* может прерывать взаимодействие между бактериальной клеткой и растительной мембраной. В результате подавляется процесс эндоцитоза как необходимого этапа внедрения симбионтов в клетки растения-хозяина (Bolaños et al., 1996). Особенно чувствительны к недостатку бора молодые клубеньки сои (Yamagishi, Yamamoto, 1994).

В период после проникновения бактерий *Rhizobium* в клетки растения-хозяина бор способен стимулировать образование симбиосом: участвует в распознавании выделяемых растением специфических для клубеньков гликопротеинов (богатых цис-диоловыми группами), служащих сигналом для дифференциации бактериоидов в форму, способную фиксировать атмосферный азот (Bolaños et al., 2004). При недостатке бора снижаются интенсивность образования клубеньков и их N₂-фиксирующая способность.

Реакции растений на условия стресса. С борным питанием растений связана их устойчивость к действию холода (Ye Z. Q. et al., 2003) и засолению (Wimmer et al., 2005). Например, индуцированная низкими температурами повышенная проницаемость мембран корневых клеток может быть обусловлена нарушениями в поглощении бора растениями чувствительных к холоду видов и сортов (Ye Z. Q. et al., 2003). Возможно, положительная роль бора в устойчивости растений к стрессу связана с его участием в функционировании антиоксидантных систем (Lu, Huang, 2003).

2.8. ХЛОР

<p style="font-size: 2em; margin: 0;">Cl</p> <p style="margin: 0;">ХЛОР</p> <p style="margin: 0;">35,453</p> <p style="margin: 0;">3s²3p⁵</p>	<p style="font-size: 1.5em; margin: 0;">17</p> <p style="margin: 0;">7</p> <p style="margin: 0;">8</p> <p style="margin: 0;">2</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Первые исследования, доказывающие необходимость хлора высшим растениям, провел в 1954 г. Т. К. Бройер с коллегами (Broyer et al., 1954).

В высших растениях хлор, как правило, находится в виде свободного хлорид-аниона или в слабо связанном состоянии. Обнаружено более 30 органических соединений, содержащих хлор. Однако их функции в растениях пока не известны. Средние концентрации хлора составляют 2–20 мг/г сухой массы, что сопоставимо с уровнем, характерным для микроэлементов. Однако реальные потребности растительного организма в этом элементе на один-два порядка ниже (Marschner, 1997).

Одна из важных функций хлора связана с фотосинтезом. Хлор необходим для работы ФС 2 на стадии разложения воды и выделения кислорода. В этом процессе хлориды выполняют функции мостиковых лигандов, стабилизирующих окисленные стадии марганца (Critchley, 1985). Кроме того, хлориды могут быть структурными компонентами ассоциированных полипептидов (Coleman et al., 1987). Взаимодействуя с положительными зарядами последних, хлориды предотвращают их диссоциацию. Вместе с тем существует точка зрения, согласно которой ионы кальция играют более важную, чем хлориды, структурную роль в ФС 2 (Renger, Wydrzynski, 1991).

Хлориды специфически влияют на работу H⁺-АТФаз тонопласта, активность которых практически не зависит (по сравнению с протонной помпой, локализованной в плазмалемме) от влияния моновалентных катионов. В отличие от хлоридов бромиды менее эффективно действуют на H⁺-АТФазу тонопласта, а сульфаты подавляют ее ак-

тивность (Mettler et al., 1982). Выявлена связь между активностью Cl-стимулируемой H⁺-АТФазы и скоростью роста coleoptилей (Hager, Helmle, 1981, цит. по: Marschner, 1997). Возможно, что один из механизмов влияния хлора на рост растений связан с регуляцией работы протонной помпы тонопласта. Кроме того, хлорированные формы ИУК, содержащиеся в семенах растений некоторых видов (горох, бобы), стимулируют рост гипокотилей во много раз интенсивнее, чем собственно ИУК. Этот эффект объясняют большей устойчивостью хлорированных форм ИУК к деградации, обусловленной действием пероксидаз. В целом специфическая роль хлора как микроэлемента в процессах деления и растяжения клеток изучена недостаточно.

Пока получено немного информации и о роли хлора в азотном метаболизме высших растений. Известно, однако, что хлориды стимулируют активность аспарагинсинтетазы, участвующей в переносе NH₃ с глутамина на аспарагин, повышая в десятки раз сродство фермента к субстрату (Rognes, 1980). Поэтому хлориды могут играть важную роль в азотном метаболизме у тех растений, у которых аспарагин является основной транспортной формой азота.

При относительно высоких концентрациях в целом растении или его отдельных частях хлориды могут выполнять и не характерные для микроэлементов функции, связанные с осмотической регуляцией (Marschner, 1997). Наряду с калием хлориды служат главными осмотиками в вакуолях, где эти анионы могут концентрироваться в значительном количестве. Выполнение хлоридами осморегулирующей функции характерно также для зон растяжения корня и побега, стигмы, замыкающих клеток, где концентрация ионов хлора обычно существенно выше, чем в проводящих тканях растений, даже при низком уровне снабжения растений этим элементом.

2.9. КОБАЛЬТ

Co	27
КОБАЛЬТ	
58,933	2
3d⁷4s²	15
	8
	2

Относится к побочной подгруппе восьмой группы периодической системы. Атомный номер 27, атомная масса 58,9332±1. Вместе с железом и никелем кобальт (Co) относится к переходным 3d-элементам. Проявляет свойства металла с переменной валентностью (II, III). По физическим и химическим свойствам сходен с железом.

В тканях растений находится в ионной (Co²⁺, Co³⁺) и комплексной форме. Долгое время рассматривался как элемент, необходимый только для животных и микроорганизмов. Сейчас кобальт относят к металлам, полезным для высших растений. Основная функция кобальта связана с его участием в фиксации атмосферного азота в клубеньках бобовых и небобовых растений. Из корневых клубеньков был изолирован коэнзим кобаламин (витамин B₁₂ и его дериваты), было доказано, что кобальт необходим *Rhizobium* и другим микроорганизмам, фиксирующим азот (Kliewer, Evans, 1963). Коэнзим кобаламин содержит в качестве металлокомпонента Co(III), который хелатирован четырьмя атомами азота в центре порфириновой структуры, напоминающей по своему строению гем железа (рис. 2.18).

В организмах витамин B₁₂ находится в форме аденозилкобаламина или метилкобаламина. Выделено около 30 катализируемых ферментами этапов биосинтеза B₁₂ у бактерий (см. обзор: Raux et al., 2000).

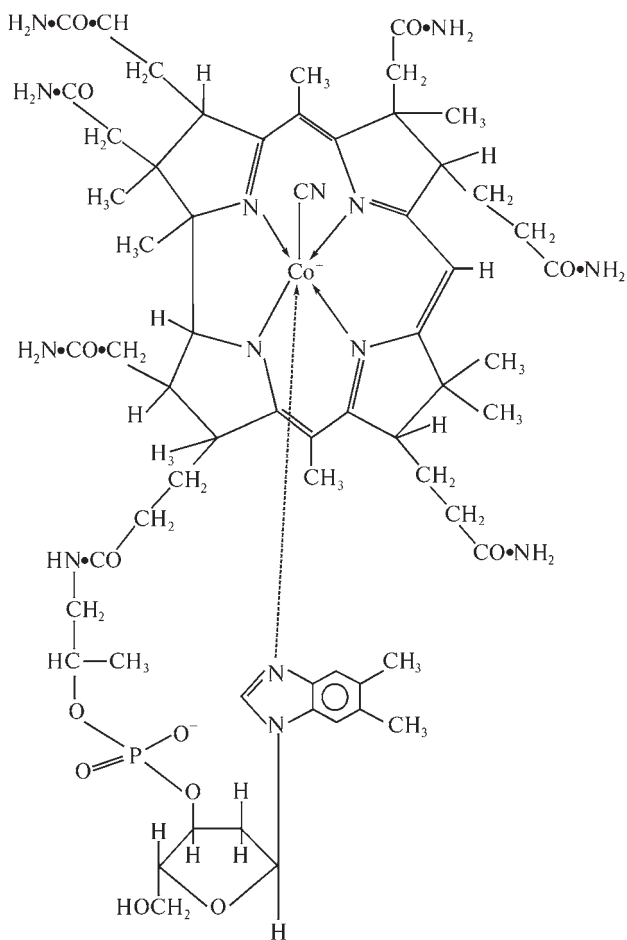


Рис. 2.18. Структура кобаламина (витамина В₁₂)

В биологических системах относительно немного В₁₂-зависимых ферментов. У видов *Rhizobium* и *Bradyrhizobium* известны три Со-зависимых фермента.

Метионинсинтаза. Участвует в синтезе метионина, подавление которого в условиях недостатка кобальта ведет к снижению синтеза белка и уменьшению размеров бактериоидов (Dilworth, Bisseling, 1984).

Рибонуклеотидредуктаза. Катализирует восстановление рибонуклеотидов до дезоксирибонуклеотидов, т. е. фермент включен в синтез ДНК и деление клеток *Rhizobium* (Chatel et al., 1978).

Метилмалонил-коэнзим А-мутаза. Включен в синтез гема в бактериоидах, поэтому в условиях Со-дефицита синтез леггемоглобина напрямую подавляется (Marschner, 1997).

Под влиянием кобальта стимулируется развитие растительной ткани, содержащей бактериоиды, увеличивается число рибосом как в растительной, так и в бактериоидной

клетке, повышается подвижность бактериоидов в клубеньках бобовых растений (Riley, Dilworth, 1985a, b). У бобовых растений при недостатке кобальта в почве обнаруживаются типичные признаки дефицита азота (Robson, Snowball, 1987). Чувствительность бобовых к недостатку кобальта варьирует в зависимости от их вида. Например, *Lupinus angustifolius* чрезвычайно чувствителен по сравнению с *Trifolium subterraneum* (Gladstones et al., 1977).

Участие кобальта в метаболизме высших растений, не способных к N₂-фиксации, может быть специфическим или косвенным. Кобальт может стимулировать клеточную репродукцию листьев растений. В оптимальных концентрациях этот микроэлемент способствует увеличению толщины и объема мезофилла в листьях, числа и размеров клеток столбчатой и губчатой паренхимы листа. Кобальт влияет на формирование и функционирование фотосинтетического аппарата растений. Этот микроэлемент способствует концентрированию хлоропластов и пигментов в листьях, что связано с возрастанием объема пластидного аппарата за счет репликации и роста органелл (Ягодин, 1970).

На структуру фотосинтетического аппарата растений, выращенных в стерильных и нестерильных условиях, кобальт влияет однотипно. Этот факт свидетельствует о специфичности тех функций кобальта, проявление которых напрямую не связано с синтезом витамина B₁₂ микрофлорой. Возможно, кобальт участвует в биосинтезе хлорофилла и его предшественников. Ионы кобальта способны катализировать образование сукцинилкоэнзима А — предшественника Fe- и Mg-порфиринов. Этот элемент участвует в биосинтезе боковых цепей хлорофилла, обеспечивая миграцию радикалов в пределах пиррольного ядра. В оптимальных концентрациях кобальт может окислять каротиноиды и тем самым вовлекать их в окислительно-восстановительные реакции (Ягодин, 1970).

Кобальт может активировать биосинтез хлорофилла, стимулируя синтез белка цитоплазмы и хлоропластов. Под влиянием кобальта фотохимическая активность хлоропластов, оцениваемая по реакции Хилла, возрастает параллельно увеличению содержания в них белка. Связь кобальта с синтезом белка может осуществляться через регуляцию структуры и устойчивости рибосом, а также функционирования РНК (Ягодин, 1970).

Замачивание перед посевом семян (*Cucurbita pepo*) в растворах низкой концентрацией Co²⁺ (не более 1 мг/л) вызывало существенное усиление роста растений: увеличение сухой и сырой массы, площади листьев, количества плодов в расчете на одно растение (Atta-Aly, 1998). Стимуляцию роста кобальтом объясняют участием микроэлемента в пролонгированной индукции продуцирования этилена.

Содержание. Средняя концентрация кобальта в растениях варьирует в широких пределах: от 0,05 до нескольких миллиграммов в расчете на 1 кг сухой массы. У бобовых растений она обычно выше, чем у трав (Kubota et al., 1987; Maschner, 1997). В растениях-гипераккумуляторах значения этого показателя могут составлять 4000–10000 мг/кг (Brookes, Malaisse, 1989). После поглощения большая часть кобальта (больше 55%) задерживается в корнях. Наибольшая концентрация кобальта в главном корне люпина белого выявлена в тканях коры (Page et al., 2006).

2.10. СЕЛЕН

Se	34
СЕЛЕН	
78,96	6 18
4s ² 4p ⁴	8 2

Химический элемент VI-A группы периодической системы Менделеева. Атомный номер 34, атомная масса 78,96, хрупкий блестящий на изломе неметалл черного (устойчивая аллотропная форма) или красного (неустойчивая форма) цвета. В природе существуют шесть изотопов селена (⁷⁴Se, ⁷⁶Se, ⁷⁷Se, ⁷⁸Se, ⁸⁰Se и ⁸²Se), из них пять относительно стабильны, а один (⁸²Se) подвержен двойному бета-распаду с периодом полураспада $9,7 \times 10^{19}$ лет. Имеет несколько степеней окисления: -2 (селениды Se²⁻), 0 (элементарный селен Se), +4 (селениты SeO₃²⁻) и +6 (селенаты SeO₄²⁻). По химическим свойствам

аналогичен сере. Радиус атома селена (0,5 Å) больше, чем атома серы (0,37 Å). Поэтому связь между двумя атомами селена длиннее и слабее, чем связь между двумя атомами серы.

Сейчас во многих развитых странах проводятся обширные исследования по изучению закономерностей накопления селена в растениях и роли этого элемента в их метаболизме. Такие работы во многом стимулируются администраторами, политиками, общественностью, особенно в США, в связи с необходимостью селена для жизнедеятельности человека (Van Campen, 1991) и животных (Miller et al., 1991), с одной стороны, и опасностью загрязнения селеном окружающей среды, с другой (Reilly, 2006).

Нуждающиеся в селене животные организмы обладают широким спектром селенопротеинов, которые содержат от одной до нескольких молекул селеноцистеина, встроенных в цепь полипептида (Berry et al., 2001). Одним из таких белков является глутатионпероксидаза — фермент, участвующий в восстановлении различных пероксидов (водорода, жирных кислот, стеролов), т. е. в защите организма от окислительного стресса. Каждая молекула глутатионпероксидазы содержит по четыре атома селена (Mikkelsen et al., 1989; Van Campen, 1991). Функции этого фермента у животных совпадают с функциями глутатионредуктазы у высших растений. Кроме того, селен — кофактор форматдегидрогеназы (Zinoni et al., 1987) и селенофосфататсинтетазы (Lacourciere, Stadtman, 2001). Минимальная концентрация селена в пище, необходимая для предотвращения возникновения дефицита этого микроэлемента у животных, — 0,1–0,3 мкг/г сухой массы (Miller et al., 1991).

В селене нуждаются такие низшие растения, как планктонные водоросли (Lindström, 1948). В Швеции Se-зависимый вид *Peridinium gatouense* используют в тестах для оценки биодоступности селена в пресной воде (Lindström, Johanson, 1995). Но для высших растений селен — полезный элемент (Marschner, 1997).

Кодон селеноцистеина, найденный у животных, в аналогичных ферментах у высших растений не обнаружен (Sors et al., 2005). Соответственно высшие растения большей частью не нуждаются в селене для завершения своего жизненного цикла и не способны противостоять токсическому действию этого элемента (Novoselov et al., 2002).

Окислительный стресс. Полезное действие селена подтверждают следующие факты. В небольшом количестве (0,1 мг/л) селен стимулировал рост чувствительного к этому элементу салата-латука (Seppänen et al., 2003). Этот эффект сопровождался увеличением уровня транскрипции генов, ответственных за синтез СОД и глутатионпероксидазы,

что свидетельствует в пользу возможного участия селена в активации защитных механизмов в условиях окислительного стресса. Антиоксидантный эффект селена, привносимого в низких концентрациях, также обнаружен в опытах с райграсом. При высоких концентрациях селен, напротив, действовал как вещество, усиливающее окислительные процессы в растениях (Hartikainen et al., 2000).

Селен может сдерживать старение высших растений, сопровождающееся, как известно, образованием свободных радикалов кислорода. В присутствии селена пероксидация липидов, сопровождающая обычно старение растений, подавлена вследствие активации глутатионпероксидазы (Хуе et al., 1993), выше устойчивость растений к окислительному стрессу, вызываемому УФ-излучением, а рост стареющих проростков интенсивнее (Hartikainen, Хуе, 1999; Хуе, Hartikainen, 2000). Селен может также стимулировать репарационные процессы у представителя фототрофных флагеллят *Euglena gracilis* после интенсивного воздействия УФ-излучения, вызывающего продуцирование в процессе фотосинтеза большого количества активных форм кислорода (Ekelund, Danilov, 2001). При этом необходимость селена для роста *E. gracilis* не обнаружена.

В опытах с соей селен стимулировал рост стареющих растений и увеличение в их листьях концентрации хлорофилла. По-видимому, селен действовал как антиоксидант, индуцировавший активность глутатионпероксидазы и СОД. Увеличение активности этих ферментов положительно коррелировало с содержанием в растениях селена. Однако на завершающих этапах развития сои (90 дней после посева) активность глутатионпероксидазы не повышалась. Возможно, это объясняется тем, что селен частично улетучивался из растительных тканей (Djanaguiraman et al., 2005). Благодаря селену, способному предотвращать накопление в растительных тканях активных форм кислорода, активность ФС 2 близка к оптимальной (Foyer, Noctor, 2000; Seppanen et al., 2003).

Следует отметить, что СОД не относится к Se-ферментам. Модификация селеном активности СОД возможна на генетическом уровне вследствие изменения экспрессии генов, ответственных за синтез этого фермента (Djanaguiraman et al., 2005).

В естественных условиях ареалы распространения растений-гипераккумуляторов приурочены к почвам, обогащенным этим элементом. Вместе с тем селенаты и селениты не стимулировали рост каллусной культуры различных видов гипераккумуляторов рода *Astragalus*. Более того, эту культуру поддерживали без добавок селена в питательные среды на протяжении нескольких лет (Ziebur, Shrift, 1971).

Формы. В растениях селен входит в состав разнообразных органических соединений, включая селеноаминокислоты (селеноцистеин, селенометионин) и селенобелки. Ассимиляция сульфатов в растениях происходит в пластидах (Rotte, Leustek, 2000). По-видимому, в этих же органеллах происходит ассимиляция селена (Sors et al., 2005). Частичная ассимиляция селена возможна также в цитозоле (Terry et al., 2000; Ellis, Salt, 2003).

У растений АТФ-сульфурилаза — первый фермент, участвующий в трансформации сульфатов, может катализировать образование аденозин-5'-фосфосульфата и аденозин-5'-фосфоселената из АТФ, сульфатов и селенатов (Murillo, Leustek, 1995). Аденозин-5'-фосфоселенат — нестабильное соединение, быстро трансформирующееся *in vitro* с образованием АМФ и селената в процессе селенолизиса (рис. 2.19). Этот процесс используется для определения активности АТФ-сульфурилазы (Renosto et al., 1993). В восстановлении аденозин-5'-фосфоселената до селенита может принимать участие

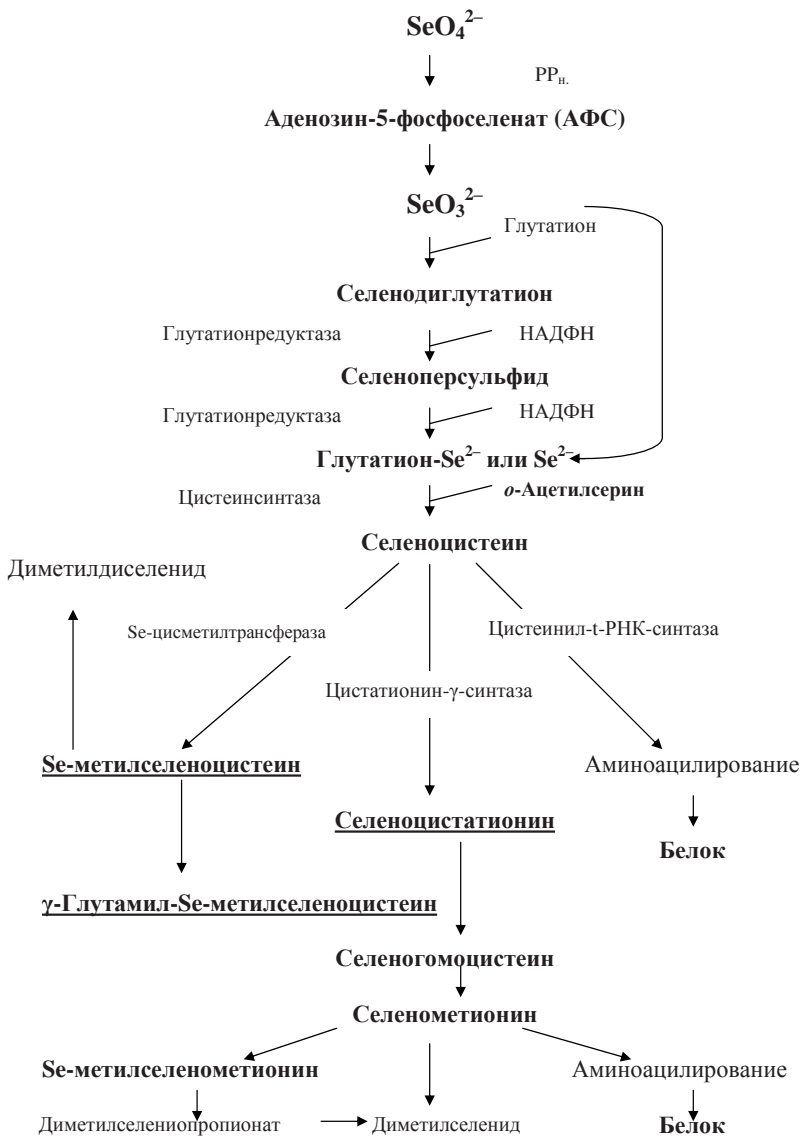


Рис. 2.19. Метаболизм селена в высших растениях [по: Parker et al., 2003]: подчеркнуты соединения, водорастворимые у растений-гипераккумуляторов

аденозин-5'-фосфосульфатредуктаза (Sors et al., 2005). Последующее восстановление селенита до селенида в хлоропластах происходит неферментативным путем с участием глутатиона (Ng, Anderson, 1979). Существование неферментативного пути трансформации селенита объясняет, почему селениты легче ассимилируются в селеноаминокислоты, чем селенаты (De Souza et al., 1998).

Затем селениды могут трансформироваться в Se-цистеин, связываясь с *o*-ацетилсерин, и неспецифическим образом включаться в состав белков (Ng, Anderson, 1979).

Возможно превращение Se-цистеина в Se-метионин. Последняя стадия синтеза метионина катализируется метионинтазой, локализованной в цитозоле. Менее активные изоформы этого фермента обнаружены также в хлоропластах (Hesse et al., 2004; Ravel et al., 2004). Селенометионин может включаться в белки вместо метионина. Такие превращения четко выявлены у Se-неустойчивых растений, не способных аккумулировать селен в большом количестве (Eustice et al., 1981a). Включение селеноаминокислот в белки может вызывать нарушения в их функциях и является основной причиной токсичности селена для растений (Brown, Shrift, 1982). У растений Se-индикаторов и Se-аккумуляторов накопление селеноцистеина ограничено, так как это соединение превращается в различные метилированные формы селеноцистеина, селенометионина, селеноглутамила и др. Особенно много метилселенометионина накапливается в растениях, относящихся к группам Se-индикаторов и Se-неаккумуляторов (White et al., 2006).

Летучие формы селена (диметилселенид) образуются в цитоплазме (особенно клеток корней) в результате ферментативного метилирования Se-метионина. Следовательно, для осуществления этого процесса предшественники диметилселенида, синтезируемые в хлоропластах, должны поступать из листьев в корни (Zayed, Terry, 1994). Первая стадия этого процесса — метилирование селенометионина осуществляется с участием S-аденозил-L-метионин-S-метилтрансферазы (Tagmount et al., 2002). У мутантов *A. thaliana*, лишенных этого фермента, образование летучих форм селена подавлено примерно на 90% по сравнению с растениями дикого вида. Этот же фермент катализирует по аналогии с селеном образование S-метилметионина в растениях. Трансформация последнего в диметилсульфид происходит с участием фермента S-метилметионингидролазы, вовлеченного, вероятно, в трансформацию селенометилметионина в диметилселенид. Альтернативный путь синтеза диметилселенида — превращение селенометилметионина в промежуточное соединение диметилселениопроепанат (Sors et al., 2005).

Диметилдиселенид — еще одна летучая форма селена в растениях. Он образуется в результате окисления и последующего метилирования с участием селеноцистеинметилтрансферазы метилселеноцистеина (Meija et al., 2002). Улетучивание диметилдиселенида отмечено у *A. racemosus* — гипераккумулятора селена, накапливающего, как известно, много метилселеноцистеина (Evans et al., 1968).

Содержание. По способности ассимилировать и аккумулировать селен покрытосеменные растения подразделяют на три группы: Se-неаккумуляторы, Se-индикаторы и Se-аккумуляторы (White et al., 2006). Большинство растений относится к группе неаккумуляторов селена, они не способны к нормальному росту при концентрации селена в тканях, превышающую 10–100 мкг/г сухой массы. Представители родов *Aster*, *Astragalus*, *Atriplex*, *Castilleja*, *Comandra*, *Graia*, *Grindelia*, *Gutierrezia*, *Machaeranthera*, *Mentzelia*, *Sideranthus* растут как на бедных селеном, так и на обогащенных им почвах, накапливая этот элемент в своих тканях в высокой концентрации (>1000 мкг/г сухой массы) без каких-либо отрицательных для себя последствий (Rodriguez et al., 2005). Такие растения относят к группе индикаторов селена. Подробная информация об аккумуляторах селена представлена в гл. 7.

3. ПОГЛОЩЕНИЕ И ТРАНСПОРТ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

3.1. ПОГЛОЩЕНИЕ

3.1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОГЛОТИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Поглощение микроэлементов растениями из почвы носит мультифазный характер. Количество фаз поглощения и величины кинетических констант (K_M и V_{max}) значительно варьируют даже для одного иона в зависимости от особенностей генотипа, возраста растений, диапазона концентраций, продолжительности эксперимента, взаимодействия с другими ионами (рис. 3.1).

Выделяют следующие основные фазы (табл. 3.1) в кинетике поглощения микроэлементов растениями: 1) фаза обменной адсорбции (продолжительность до 20 мин); 2) фаза насыщения свободного пространства (1–3 ч); 3) и 4) — фазы активного поглощения (до 6 ч и более).

В поглощении микроэлементов отмечают пассивный и активный компоненты, соотношение между ними может сильно изменяться в зависимости от свойств и концентрации элемента, биологических особенностей и возраста культур. Связывание катионов микроэлементов клеточными стенками происходит с помощью ионизированных карбоксильных групп полисахаридов (пектиновых веществ, целлюлоз, гемицеллюлоз) и гликопротеинов, входящих в состав матрикса (Рудакова и др., 1987). Эти группы обеспечивают большое число отрицательных фиксированных зарядов в клеточной стенке.

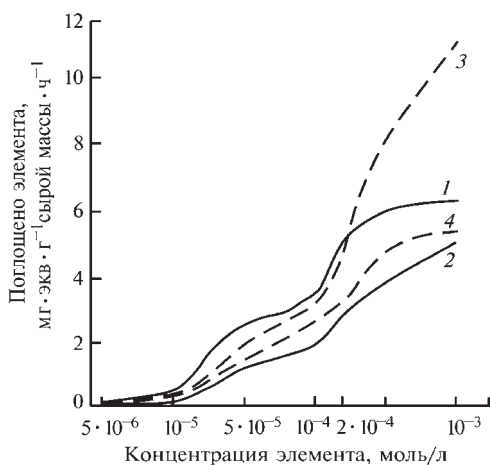


Рис. 3.1. Поглощение цинка (1, 3) и марганца (2, 4) интактными корнями (1, 2) и изолированными клеточными оболочками (3, 4) кукурузы [по: Рудакова и др., 1987]

Таблица 3.1. Кинетические константы и переходы фаз поглощения микроэлементов отделенными корнями гороха и кукурузы [по: Рудакова и др., 1987]

Культура	Фаза	V_{max} , мкмоль/г·ч	K_m , мкмоль	Интервалы перехода, мкмоль
Zn^{2+}				
Горох	1	0,116	1,2	0,1–1,0 (скачок)
	2	Нет данных		Нет данных
	3	2,469	47,0	10–100 (скачок)
	4	3,571	137,0	200–1000
Кукуруза	1	0,025	0,20	0,1–1,0 (скачок)
	2	0,082	2,40	5 (скачок)
	3	1,471	45,0	10–200 (скачок)
	4	1,818	110,0	5000–1000
Mn^{2+}				
Горох	1	0,069	0,34	0,1–1,0 (скачок)
	2	0,100	5,0	1–5
	3	2,857	12,5	10–200 (скачок)
	4	3,704	454,0	500–1000
Кукуруза	1	0,003	0,29	0,1–1,0 (скачок)
	2	0,028	2,50	1–10
	3	0,430	10,0	10–100 (скачок)
	4	0,530	250,0	200–1000

Поглощение катионов осуществляется пропорционально числу свободных карбоксильных групп, содержащихся в клеточных стенках. Микроэлементы могут связываться и карбоксильными группами белков. Однако эти группы сосредоточены главным образом в пектиновых веществах, во фракции которых концентрируются и микроэлементы.

Удаление пектиновых веществ из клетки сопровождается резким снижением поглощения микроэлементов. Растения, содержащие в корнях много пектиновых веществ, как правило, поглощают и большие количества микроэлементов. Например, корни гороха адсорбируют значительно больше цинка и марганца, чем корни кукурузы. Эти различия объясняют большей (примерно на порядок) обогащенностью корней гороха пектиновыми веществами. С помощью специальных методик, позволяющих последовательно удалять из клеточных стенок различные функциональные группы, установлено, что разрушение только карбоксильных групп приводит к элиминированию поглощения ионов клеточными оболочками. Кроме карбоксильных групп в поглощении ионов принимают участие и другие функциональные группы, заряженные как отрицательно (гидроксильные, фосфатные), так и положительно (аминные). Последние придают клеточной стенке анионообменные свойства (Рудакова и др., 1987).

Прочность связи микроэлементов клеточными стенками сильно варьирует в зависимости от физико-химической природы ионов и их концентрации в среде. По устойчивости образуемых с клеточной стенкой связей двухвалентные катионы металлов-микроэлементов располагаются в ряду: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$. С увеличением степени

окисленности металлов их сродство к клеточным стенкам возрастает. Поглощение анионов микроэлементов (бор, молибден) из растворов с их низким содержанием сильно замедлено вследствие электростатического отталкивания одноименных зарядов анионов и клеточных стенок (Рудакова и др., 1987).

Прежде чем попасть в симпласт растений локализованные в питательной среде микроэлементы должны пересечь клеточные мембраны, в частности плазмалемму клеток корней. В результате последних исследований в области молекулярной биологии выявлены следующие поглотительные системы, участвующие в мембранном транспорте металлов (см. обзор: Hall, Williams, 2003).

АТФазы. Широко распространены АТФазы Р-типа: H^+ -АТФазы у растений и грибов, Na^+/K^+ -АТФазы у животных и Ca^{2+} -АТФазы у различных организмов. Ферменты этого семейства осуществляют активный транспорт специфичных для них катионов через клеточные мембраны за счет энергии гидролиза АТФ. Обычно АТФазы Р-типа состоят из 8–12 трансмембранных доменов и длинной цитоплазматической петли с участками для фосфорилирования (Palmgren, Axelsen, 1998).

АТФазы, транспортирующие тяжелые металлы, состоят, предположительно из шести–восьми трансмембранных доменов и относятся к подсемейству P_{1B} (Mills et al., 2003; Argüello et al., 2007). Эта группа называется также CP_x -АТФазы, так как белки этой группы содержат на участке внутри мембраны следующую последовательность аминокислот: цистеин-пролин-цистеин/гистидин/серин (Solioz, Vulpe, 1996). АТФазы этого подсемейства могут участвовать в переносе через мембраны либо одно-, либо двухвалентных катионов: Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} (Argüello et al., 2007).

Белки семейства АВС. Белки этого семейства (АТФ-binding Cassette) представляют собой кассеты, связывающие АТФ. Они широко распространены у всех организмов, выполняют транспортные функции (Theodoulou, 2000; Martinoia et al., 2002). Включают два домена: гидрофобный трансмембранный домен, состоящий из четырех или шести трансмембранных пролетов, и периферический, локализованный в цитозоле домен, связывающий АТФ или нуклеозиды (Theodoulou, 2000). Помпы такого типа работают за счет энергии, получаемой при гидролизе АТФ, и транспортируют через мембраны различные вещества: ионы, сахара, липиды, пептиды, пигменты, ксенобиотики, антибиотики. У растений такие белки задействованы в транспорте в вакуоль кадмия. В вакуоли корней овса этот металл поступал в форме хелата (Clemens, 2001). АВС-белки могут быть задействованы в транспорте Mn^{2+} , но пока это доказано только для цианобактерий *Synechocystis* (Bartsevich, Parcasí, 1996). В корнях ячменя идентифицирован новый локализованный в тонопласте транспортер (IDI7), синтез которого индуцировался дефицитом железа. Природа транспортируемых этим белком субстратов пока не установлена (Yamaguchi et al., 2002).

Белки семейства Nramp. Это семейство (Natural Resistance Associated Macrophage Proteins) представлено у всех организмов интегральными мембранными белками, участвующими в транспорте ионов. У растений белки этого семейства впервые идентифицированы у риса (Belouchi et al., 1995, 1997). Растительные белки Nramp (обнаружены в растениях *Arabidopsis thaliana*) делят на два подсемейства: AtNramps 1 и 6, AtNramps 2–5 (Thomine et al., 2000; Mäser et al., 2001). Растительные белки первой группы хорошо со-

хранились в ходе эволюции, состоят их 12 доменов в расчете на одну молекулу (Williams et al., 2000). Некоторые представители белков Nramps вовлечены в транспорт железа или марганца (Thomine et al., 2000). Например, в корнях *Arabidopsis* синтез белков AtNramp 1, 3 и 4 регулируется уровнем снабжения растений железом. Кроме того, белок AtNramp 3 вовлечен в поглощение не только железа, но и кадмия. Этот белок синтезируется также в проводящих сосудах корней, стеблей и листьев, т. е. участвует в дальнейшем транспорте металлов (Thomine et al., 2003).

У томатов гены *LeNramp1*, локализованные в сосудистой паренхиме, специфически активируются недостатком железа и предположительно задействованы в синтезе транспортеров, участвующих в мобилизации железа в сосудах (Bereczky et al., 2003). Таким образом, выполняя различные функции, некоторые представители этого семейства задействованы в транспорте железа.

Семейство белков, облегчающих диффузию (CDF). Белки семейства CDF (Cation Diffusion Facilitator) облегчают диффузию ионов через мембраны. Представители этого семейства, обнаруженные в клетках дрожжей, животных и растений, вовлечены в транспорт цинка, кобальта и кадмия (Eide, 1998; Van der Zaal et al., 1999). Эти белки состоят из шести доменов, имеют N- и C-терминальные участки, причем в связывании катионов задействованы последние. У представителей эукариот обнаружен обогащенный гистидином домен, способный связывать цинк (Williams et al., 2000).

В растениях *Arabidopsis* идентифицированы гены *ZAT*, экспрессия которых усиливалась с возрастом в среде концентрации цинка. Предполагают, что белки *ZAT* участвуют в перераспределении цинка между везикулами и вакуолями и, следовательно, вовлечены в поддержание в растениях Zn-гомеостаза (Van der Zaal et al., 1999).

Белки семейства ZIP. Белки ZIP (ZRT/IRT-related Proteins): ZRT (Zinc Regulated Transporter), IRT (Iron Regulated Transporter), участвуют в транспорте таких металлов, как железо, цинк, марганец и кадмий (Guerinot, 2000; Mäser et al., 2001; Hall, Guerinot, 2006). Около 85 белков ZIP найдено у бактерий, архей, а также у всех представителей эукариот. У этих белков обнаружено по восемь трансмембранных доменов на молекулу, имеющую расположенные по обе стороны мембраны амино- и карбоксильный концы. Участок молекулы, ответственный за связывание катионов, богат остатками гистидина (Guerinot, 2000).

Белки, участвующие в катион/ H^+ -антипорте. В тонопласте растений обнаружено несколько белков этого семейства, участвующих в регуляции концентрации ионов в цитоплазме путем их перемещения в вакуоль. Вовлеченные в Cd^{2+}/H^+ -антипорт белки, кодируемые генами *CAH2*, способствуют аккумуляции Cd^{2+} в вакуолях (Salt, Wagner, 1993). У табака экспрессия этих генов сопровождалась усилением аккумуляции Ca^{2+} , Cd^{2+} и Mn^{2+} в растениях, а также Cd^{2+} и Mn^{2+} в везикулах тонопласта в корне (Hirschi et al., 2000). Из белков семейства *CAH* только белок *CAH2* способен участвовать в вакулярном транспорте микроэлемента Mn^{2+} (Shigaki et al., 2003).

Другие белки. У растений *Arabidopsis* и других видов обнаружены регулируемые нуклеотидами каналы, аналогичные таковым у животных (Arazi et al., 1999). В частности, выделены белки GNGC, предположительно содержащие шесть трансмембранных

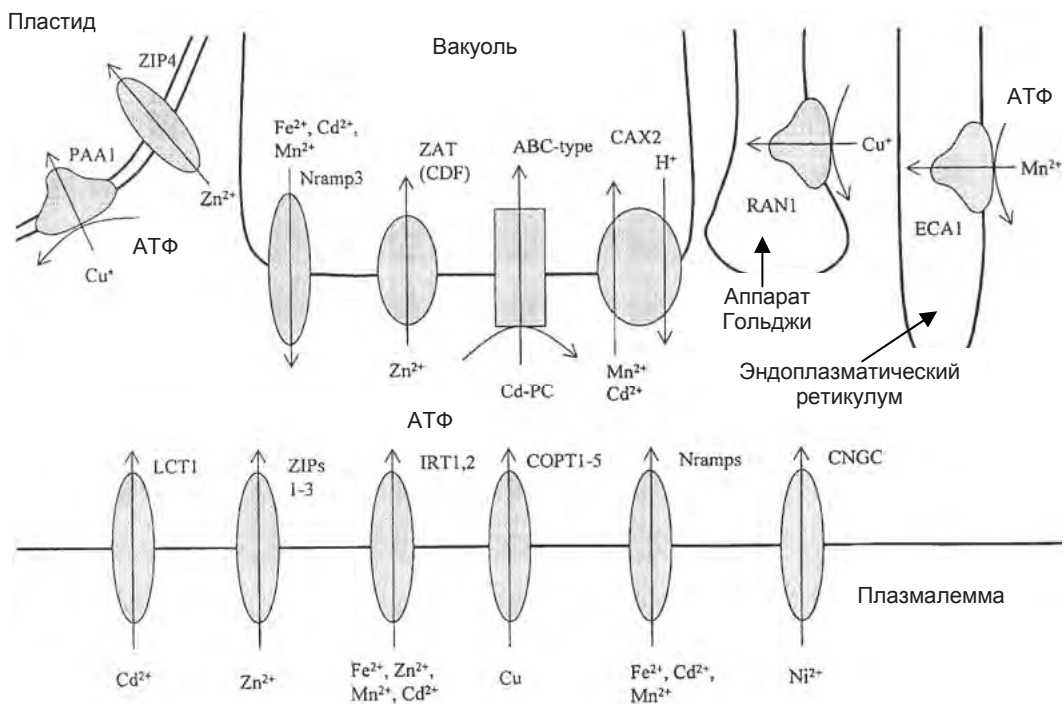


Рис. 3.2. Схема размещения транспортеров металлов в растительной клетке [по: Hall, Williams, 2003]

участков и один участок, связывающий кальмодулин (Mäser et al., 2001). Эти неселективные к переносимым ионам каналы, локализованные в плазмалемме, проницаемы для одно- и двухвалентных катионов (White P. J. et al., 2002). У табака выделены белки NtCBP4, связанные с транспортом в растения Ni^{2+} (Arazi et al., 1999). У злаков обнаружен транспортер для фитосидерофорных Fe^{3+} -комплексов (Curie et al., 2001). Возможно, транспорт молибдена через плазмалемму также осуществляется с помощью белков этой группы, задействованных, как известно, в поглощении сульфатов и фосфатов (Mendel, Hänsch, 2002). Однако гены, кодирующие синтез переносящих молибден специфических белков, пока не обнаружены.

В поглощении одного микроэлемента могут участвовать несколько белков-транспортеров (рис. 3.2). Железо может транспортироваться через мембраны белками Nrapms и ZIP, а марганец, кроме того, Ca^{2+} -АТФазами и белками, участвующими в катион/ H^+ антипорте. Доказана возможность транспортировки цинка белками семейств CDF и ZIP. Некоторые белки семейства Nrapms способны осуществлять перенос не только ионов металлов, но и других субстратов, причем такой транспорт осуществляется не только внутрь клетки, но и в обратном направлении. Задействованные в транспорте металлов белки характеризуются как высоким, так и низким сродством к переносимым ионам (Eide, 1998). Широкий спектр генов, участвующих в синтезе транспортных белков, предоставляет возможность для функционирования регуляторных механизмов, способствующих адаптации растений к разнообразным условиям обеспеченности среды микроэлементами (Hall, Williams, 2003).

3.1.2. ПОГЛОЩЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

3.1.2.1. Железо

У высших растений обнаружено две стратегии поглощения железа корнями: стратегия I и II. Группа растений стратегии I объединяет все двудольные и однодольные растения, не относящиеся к семейству злаков (Gramineae). Соответственно к группе растений стратегии II принадлежат только растения семейства злаков (Römheld, Marschner, 1986; Hell, Stephan, 2003; Kim, Guerinot, 2007).

Стратегия I. Поглощение железа растениями этой группы осуществляется с помощью следующих реакций: 1) выделения протонов; 2) восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} с участием Fe^{3+} -хелатредуктазы; 3) транспорта Fe^{2+} через плазмалемму с помощью переносчика (рис. 3.3). Все компоненты этой стратегии активируются в условиях недостатка железа.

Ацидофикация среды происходит в результате активации на плазмалемме H^+ -АТФазы Р-типа (Palmgren, 2001) и направлена на увеличение в среде растворимости соединений Fe^{3+} . Снижение значений рН на каждую единицу увеличивает растворимость Fe^{3+} в тысячу раз (Olsen et al., 1981). В растениях *Arabidopsis* идентифицированы гены семейства АНА (*Arabidopsis* H^+ -АТФазе), вовлеченные, по-видимому, в этот процесс (Colan-gelo, Guerinot, 2004). В растениях огурца обнаружена, по крайней мере, одна H^+ -АТФаза CsНА1, экспрессия генов которой индуцируется недостатком железа (Santi et al., 2005). Предполагают, однако, что некоторое количество протонов может выделяться корнями по причинам, напрямую не связанным с H^+ -АТФазной активностью (Vansuyt et al., 2003). Более подробная информация о АТФазах этого типа представлена раньше (см. 3.1.1).

Восстанавливая Fe^{3+} до Fe^{2+} , фермент Fe^{3+} -хелатредуктаза создает необходимые предпосылки для транспорта железа через мембрану в форме Fe^{2+} . В растениях гороха и *Arabidopsis thaliana* идентифицированы гены: *FRO1* и *FRO2* соответственно, кодирующие синтез Fe^{3+} -хелатредуктазы (Robinson et al., 1999; Waters et al., 2002). Мутанты *A. thaliana* с инактивированными генами *fro2* характеризовались подавленной активностью фермента, признаками хлороза и слабым ростом при низкой концентрации железа в среде (Robinson et al., 1999). Фермент Fe^{3+} -хелатредуктаза представляет собой интегральный мембранный

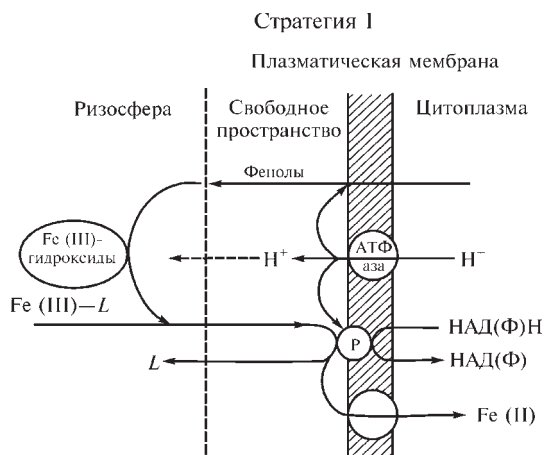


Рис. 3.3. Поглощение железа корнями растений стратегии I [по: Mori, 1998]

белок, который относится к семейству белков, участвующих в транспорте электронов от локализованной в цитоплазме НАДФН к ФАД и затем через железо гема к акцепторам электронов, расположенных на других участках плазмалеммы. Экспрессия генов *FRO* усиливается в ответ на недостаток железа (Robinson et al., 1999; Waters et al., 2002).

Показано, что белок AtIRT (Iron Regulated Transporter) — первый из семейства ZIP-белков, обнаруженный в растениях *Arabidopsis*, может функционировать как белок, участвующий в поглощении Fe^{2+} (Eide et al., 1996). Этот белок рассматривается как главный в корнях растений транспортер железа, обладающий высоким сродством к этому микроэлементу. Экспрессия генов *AtIRT1* сопровождается накоплением в растениях кадмия и цинка, что свидетельствует об участии этого белка в мембранном транспорте не только железа, но и других металлов (Connolly et al., 2002).

В ответ на дефицит железа у растений отмечена экспрессия генов, принадлежащих семействам *IRT1* и *FRO*. Дефицит железа вызывал активацию синтеза не только белка AtIRT1, но и AtIRT2 — другого ZIP-белка. Однако появление белка AtIRT2 не сопровождалось исчезновением белка AtIRT1. Очевидно, эти белки выполняют разные функции в растениях *Arabidopsis* (Grotz, Guerinot, 2002).

У томатов обнаружены гены *LeIRT1* и *LeIRT2*, экспрессия которых в условиях Fe-дефицита возрастала наряду с экспрессией генов, ответственных за транспорт фосфора и калия. По-видимому, регуляция транспортных генов может происходить одновременно для нескольких питательных элементов (Wang et al., 2002).

По данным некоторых авторов (Jakoby et al., 2004), экспрессия генов *IRT1* и *FRO2* в условиях недостатка железа зависит от активности регуляторного гена *FRU* (FER-like regulator of iron uptake), кодирующего образование основного транскрипционного фактора bHLH-типа (basic helix-loop-helix). Этот фактор еще называют *FIT1* (Fe-deficiency induced transcription factor 1) (Colangelo, Guerinot, 2004).

В целом открытие транспортеров IRT1 повлекло за собой обнаружение целого семейства транспортеров металлов, принадлежащих к семейству ZIP. Название дано с учетом названий трех первых изолированных белков (*ZRT1*, *ZRT2*, *IRT1*), ответственных за транспорт цинка и железа (Eide et al., 1996; Fox, Guerinot, 1998). Все ZIP-белки являются трансмембранными, содержат в своем составе от 309 до 476 аминокислот.

В растениях *A. thaliana* обнаружены гены *Nramp*. Они сходны с соответствующими генами млекопитающих животных и ответственны за синтез транспортеров, характеризующихся высоким сродством к железу. Физиологическая роль этих генов в растениях непонятна. Однако в условиях дефицита железа происходит усиление активности *Nramp*. Возможно, они наряду с генами *IRT* участвуют в поддержании гомеостаза железа в растениях (Curie et al., 2000; Thomine et al., 2000). В табл. 3.2 представлена клеточная локализация основных белков, участвующих в поглощении железа растениями наиболее хорошо изученного вида *Arabidopsis thaliana*.

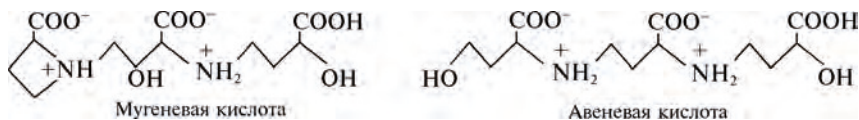
Определенную роль в поглощении железа бобовыми растениями выполняют бактериоды (Burton et al., 1998). Железо в форме Fe(III)-хелатов транспортируется через перибактероидную мембрану и аккумулируется в перибактероидном пространстве (Lavier et al., 1996), где связывается в комплексы бактериальными сидерофорами (Wittenberg et al., 1996). В транспорте железа задействована НАДФН-зависимая Fe(III)-хелатредуктаза, ее активность зафиксирована в перибактероидной мембране. Железо через перибактероидную мембрану может также транспортироваться в форме Fe(II) с помощью транспортера GmDMT1, принадлежащего семейству переносчиков металлов *Nramp* (Kaiser et al., 2003).

Таблица 3.2. Локализация компонентов, участвующих в поглощении железа в клетках растений *Arabidopsis thaliana* [модифицировано по: Puig et al., 2007]

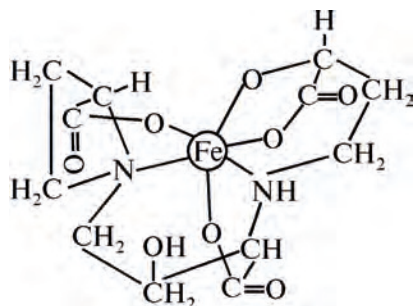
Семейство белков	Название белка	Функции	Локализация в клетке
FRO	FRO2	Fe ³⁺ -хелатредуктаза	Плазмалемма
	FRO3	»	»
	FRO6	»	Оболочка хлоропластов?
ZIP	IRT1	Fe ²⁺ -транспортер	Плазмалемма
	IRT2	»	»
NRAMP	NRAMP1	»	Оболочка хлоропластов
	NRAMP3	»	Тонoplast
	NRAMP4	»	»
MATE	FRD3	Участвующий в выделении цитратов белок	Плазмалемма
OPT	YSL1	Транспортер комплексов железа с фитосидерофорами/никотианамин	Плазмалемма
	YSL2	То же	»
bHLH	FIT1	Fe-регулируемый транскрипционный фактор	Ядро

Примечание. MATE — multidrug and toxin efflux, OPT — oligopeptide transporter, bHLH — basic helix-loop-helix.

Стратегия II. Группа стратегии II представлена только растениями семейства злаков (Römheld, Marschner, 1986). Корни этих растений выделяют особые низкомолекулярные хелатирующие вещества — фитосидерофоры, образующие комплексы с Fe³⁺. У злаков обнаружена высокоэффективная по отношению к комплексам фитосидерофоров с Fe³⁺ поглотительная система — транспортный белок (рис. 3.4). Фитосидерофоры представляют собой производные никотианаминов, относящиеся к семейству мугеневой кислоты:



Название «мугеневая кислота» происходит от японского названия пшеницы: kumugi, и ячменя: oo-mugi (Hell, Stephan, 2003). Фитосидерофоры характеризуются высоким сродством к Fe³⁺ и эффективно связывают в ризосфере этот микроэлемент в комплекс



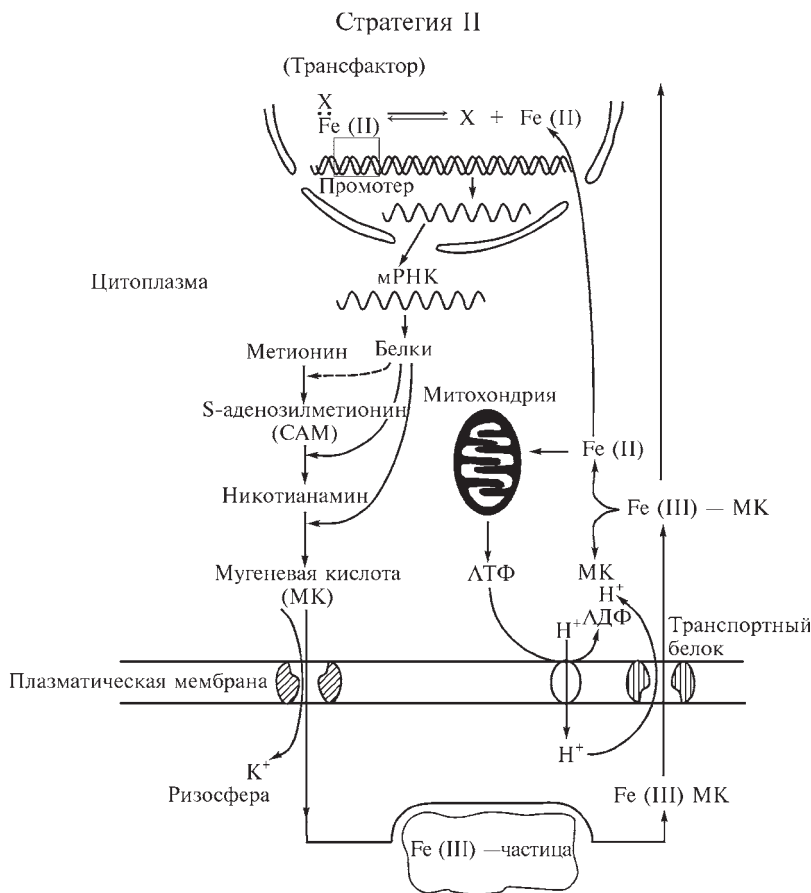


Рис. 3.4. Поглощение железа корнями растений стратегии II [по: Mori, 1998]

Оба процесса — выделение фитосидерофоров и транспорт железа через плазмалемму — усиливаются в условиях недостатка железа. Впервые фитосидерофоры обнаружены у овса и риса (Takagi, 1976).

Биосинтез мугеневой кислоты начинается с метионина, трансформация которого в никотианамин осуществляется с участием никотианаминсинтазы (рис. 3.4). В растительных клетках никотианамин — универсальный хелатор, способный связывать в комплекс как железо, так и другие микроэлементы (Scholz et al., 1992; Schmidke et al., 1999). Активность никотианаминсинтазы строго регулируется степенью доступности железа растениям стратегии II (Higuchi et al., 1999, 2001).

Механизм секреции мугеневой кислоты корнями растений пока неизвестен. Предполагают, однако, что в этот процесс вовлечен везикулярный транспорт (Negishi et al., 2002). Основной ген *YS1* (Yellow Stripe 1), ответственный за продуцирование фитосидерофоров и транспортирующего их белка, подробно изучен на примере трав различных видов (Mori, 1999; Curie, Briat, 2003).

Индукцированное недостатком железа выделение фитосидерофоров корнями подчинено довольно четкому суточному ритму (см. обзор: Fett et al., 1998). Оно начинается

примерно через два часа после начала освещения и продолжается в течение четырех-шести часов. Такое интенсивное выделение в течение дня фитосидерофоров снижает вероятность их деградации микроорганизмами ризосферы и повышает эффективность мобилизации железа в почве. Механизмы регуляции суточной ритмики выделения корнями фитосидерофоров полностью не ясны. В течение суток не отмечено изменений активности ферментов биосинтеза фитосидерофоров: никотианаминсинтетазы и никотианаминтрансферазы. Суточная динамика выделения фитосидерофоров коррелирует с появлением и исчезновением в клетках кончиков корней везикул и, вероятно, не связана с динамикой фотоассимилятов.

Фитосидерофорный комплекс железа, образованный в ризосфере, поглощается специфической поглотительной системой, локализованной в мембране эпидермальных клеток корня. Мутант кукурузы с нарушенной поглотительной системой характеризовался появлением у листьев типичных признаков хлороза (Curie et al., 2001). Транспортная система, кодируемая геном *YS1*, представлена интегральным транспортным белком из семейства олигопептидов с 12 трансмембранными доменами. Этот белок способен стимулировать поглощение дрожжами железа в форме комплекса с диоксисмугеновой кислотой. Экспрессия генов *YS1* возможна не только в корнях, но и побегах растений. Это обстоятельство свидетельствует в пользу участия белков *YS1* в дальнем транспорте железа. Однако выделенный из ячменя белок Hv*YS1* синтезировался только в корнях. Видимо, он специфически задействован только в поглощении железа (Murata et al., 2006).

Растения стратегии II, как и стратегии I, могут поглощать железо и в форме двухвалентного катиона. Например, растения риса способны наряду с фитосидерофорными комплексами транспортировать железо в форме Fe^{2+} с помощью белка *OsIRT* (Ishimaru et al., 2006). Экспрессия генов *OsIRT1* риса, как и генов *ITR1 Arabidopsis*, в корнях в условиях Fe-дефицита возрастает. В то же время в корнях риса не выявлено экспрессии генов *FRO*, ответственных за хелатредуктазную активность. Возможно, в анаэробных условиях, характерных для мест обитания риса, количество образуемых восстановленных форм железа достаточное, чтобы не активировать Fe^{3+} -редуктазную активность.

Поглощение растениями железа, как и других микроэлементов, начинается в апопласте эпидермальных клеток корня. Сначала железо диффундирует через свободное пространство апопласта к плазмалемме. Однако в мембранном транспорте непосредственно участвует только часть находящегося в апопласте железа. В аэробных условиях много железа окисляется и осаждается в форме гидроксидов или нерастворимых солей (фосфатов), формируя так называемый апопластный пул (Bienfait et al., 1985), где концентрируется до 95% железа, содержащегося в корне. При недостатке железа в среде апопластный пул может быть частично израсходован, по крайней мере в условиях гидропоники (Becker R. et al., 1995).

3.1.2.2. Марганец

Из почвы марганец поступает в растения главным образом в форме двухвалентного катиона. Белки *IRT*, идентифицированные у *A. thaliana*, рассматривают как вероятный транспортер через мембраны не только Fe^{2+} , но Mn^{2+} (Korshunova et al., 1999). В транспорте марганца белки этого семейства задействованы также у микобактерий *S. cerevisiae* (Supek et al., 1996). У растений стратегии II аналогичную функцию в отношении марганца может выполнять белок *YS1* (Schaaf et al., 2004).

3.1.2.3. Цинк

Корнями растений цинк поглощается в форме катиона Zn^{2+} . В большинстве работ по кинетике поглощения корнями цинка значения константы Михаэлис—Ментен (K_m) колеблются в диапазоне 1,5–50 мкмоль/л (Broadley et al., 2007). Дефицитные по цинку растения обычно характеризуются более высокими значениями K_m и V_{max} по сравнению с Zn-обеспеченными.

В поглощение цинка вовлечено несколько транспортных систем, относящихся к семейству белков ZIP и IRT. Первыми были обнаружены белки ZIP1 и ZIP2 у мутанта *Arabidopsis* с нарушенным процессом поглощения цинка. Стадия транскрипции генов ZIP1-5 и ZIP9 также регулировалась уровнем обеспеченности растений цинком (Grotz et al., 1998). У *Arabidopsis* вероятные транспортеры, кодируемые этими генами, могут участвовать в транспорте цинка из почвы в симпласт корня. Однако локализация этих генных продуктов в клетках и тканях корней пока слабо изучена (Krämer, Clemens, 2005).

Белки ZIP могут участвовать в поглощении цинка не только у двудольных, но и у однодольных растений. Например, при недостатке цинка возрастал уровень экспрессии генов *OsZIP1* и *OsZIP3*, выделенных в зоне эпидермальных клеток и сосудов корня риса (Ramesh et al., 2003).

В поглощении цинка могут быть задействованы и белки семейства IRT1, участвующие, как известно, в поглощении железа. Подобный факт установлен у дефектного по отношению к транспорту железа мутанта *A. thaliana irt1*, не способного к одновременному накоплению железа и цинка в своей биомассе (Henrique et al., 2002). Белки IRT1 вовлечены также в поглощение клеткой Mn^{2+} , Co^{2+} и Cd^{2+} (Korshunova et al., 1999). При низком уровне обеспеченности растений железом синтез белков IRT1 специфически индуцировался эпидермальными клетками зоны корневых волосков. Мутант *A. thaliana fro2*, как и мутант *irt1*, характеризовался нарушениями в поглощении железа. По-видимому, вклад белков FRO2 в транспорт цинка, в отличие от железа и меди, минимальный (Krämer, Clemens, 2005).

Выделяемые корнями двудольных растений экссудаты (растворимые органические соединения углерода) могут участвовать в мобилизации почвенных форм цинка путем его связывания в комплексы, облегчающие диффузию цинка к корням (Degryse et al., 2008).

У злаков (стратегия II) специфический белок YS1, участвующий в транспорте Fe^{3+} -фитосидерофоров, может транспортировать через мембрану комплексы диоксиму-геновой кислоты с двухвалентными катионами, главным образом с Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , в меньшей степени с Mn^{2+} и Cd^{2+} . Этот белок участвует также в мембранном транспорте комплексов Ni^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} с никотианамином (Schaaf et al., 2004). Правда, эти экспериментальные факты подтверждены лишь частично в других исследованиях (Roberts et al., 2004). Возможно, белок YS1 может быть претендентом на роль переносчика цинка в форме как никотианаминовых, так и фитосидерофорных комплексов.

3.1.2.4. Медь

Поглощение меди растениями осуществляется с участием белков из семейства CTR, широко распространенных среди эукариот (Puig, Thiele, 2002). Первым выделен белок CORT1 из растений *Arabidopsis thaliana* (Kampfenkel et al., 1995), для которых он ключевой белок, ответственный за транспорт меди в корнях. Однако субклеточная локали-

зация этого белка пока слабо изучена. Показано, что синтез СОРТ1 происходит в различных тканях. В зрелых тканях экспрессия генов, кодирующих синтез белков этого семейства, обнаружена в кончиках корней, устьицах, трихомах, пыльце (Sancenon et al., 2004).

Как упоминалось раньше, белки ZIP также могут переносить медь через мембраны внутрь клеток. Транскрипция генов ZIP2 усиливалась в условиях недостатка меди (Wintz et al., 2003).

Не доказано, в какой форме транспортируется медь: Cu^+ , Cu^{2+} или комплексов. Предполагают, однако, что в клетках дрожжей и млекопитающих животных субстратом для белков-транспортеров CTR (Copper Transporter) служит одновалентная медь (Lee et al., 2002). Аналогичные данные получены для растительных белков СОРТ (Sancenon et al., 2003). Если это так, то восстановление двухвалентной меди до одновалентной должно предшествовать связыванию меди белком-переносчиком. По данным физиологических исследований условия Fe-дефицита индуцировали в плазмалемме корней двудольных растений не только Fe^{3+} -, но и Cu^{2+} -редуктазную активность (Holden et al., 1995). По-видимому, поглощение этих микроэлементов связано с работой одной и той же редуктазы (Cohen et al., 1997). В растениях *Arabidopsis* Fe^{3+} -хелатредуктаза активировалась значительно сильнее при одновременном дефиците железа и меди (эффект синергизма), чем при дефиците одного или другого микроэлемента. Возможно, в ответных реакциях на недостаток железа и меди задействован один ген (Romera et al., 2003), по некоторым данным FRO2 (Georgatsou et al., 1997).

В транспорте меди через плазмалемму участвуют белки с высоким сродством к переносимому иону из семейства CTR (см. обзор: Puig et al., 2007). Белки этого же семейства, локализованные в тонопласте, могут участвовать в мобилизации меди из вакуолей. У арабидопсиса белки семейства CTR, названные СОРТ, участвуют как в транспорте меди в цитоплазму — СОРТ1 и СОРТ2, так и во внутриклеточном транспорте — СОРТ3 и СОРТ5 (Puig et al., 2007). Участие в этом транспорте белка СОРТ4 пока не доказано.

Выделяемые корнями двудольных растений органические соединения углерода облегчают диффузию катионов меди в почве к корням (Degryse et al., 2008). В карбонатной почве концентрация органических соединений углерода и растворимых форм меди в зоне ризосферы соответственно в три и шесть раз больше по сравнению с зонами почвы, не затронутыми деятельностью корней (Cattani et al., 2006).

3.1.2.5. Молибден

Поступление в растительные клетки молибдена пока слабо изучено. Участвующие в транспорте этого микроэлемента молекулярные системы изучены у бактерий и некоторых эукариот низшего порядка (Kaiser et al., 2005). Например, у *Escherichia coli* идентифицированы три такие системы (Maupin-Furlow et al., 1995; Self et al., 2001):

- 1) первичная с высоким сродством к переносимому иону типа ABC;
- 2) сульфатный транспортер того же типа;
- 3) неспецифический анионный транспортер.

На основе сходства некоторых ответных реакций у простейших и эукариот предполагают, что в растительную клетку молибден может поступать в форме молибдата с помощью сульфатных и/или фосфатных транспортеров (Kaiser et al., 2005).

3.1.2.6. Никель

Молекулярные механизмы поглощения корнями растений никеля слабо изучены. Известно, что такое поглощение может быть активным и пассивным. Добавление в питательный раствор метаболического яда 2,4-Д ингибировало поглощение никеля растениями на 90%, т. е. активный транспорт явно преобладает над пассивным (Aschmann, Zasoski, 1987). Наибольший вклад активной составляющей поглощения отмечается при низких внешних концентрациях никеля, меньше 34 мкмоль/л (Тэмп, 1991). Возможно, в растения ионы никеля поступают через активированные кальциевые каналы (Ehklén, Kirchner, 2002), так как специфических транспортеров Ni^{2+} пока не найдено.

3.1.2.7. Бор

Первоначально поглощение растениями бора трактовалось только как пассивный процесс, осуществляющийся с массовым потоком воды (Hu, Brown, 1997). Однако позднее на молекулярном уровне удалось идентифицировать компоненты активного транспорта этого микроэлемента.

Известно, что транспорт воды через плазмалемму осуществляется через специфические водные каналы (Steudle, 2000). Эти же каналы играют важную роль и в поглощении растениями бора (Dordas, Brown, 2000; Dordas et al., 2000). Блокирование водных каналов неспецифическим ядом HgCl_2 приводило к подавлению на 30–39% транспорта бора через изолированные плазмалеммы везикул корней (Dordas et al., 2000). У трансгенных растений табака, характеризующихся незначительным количеством формирующих водные каналы белков ZmPIP в плазмалемме, выявлены признаки острого недостатка бора (Goldbach et al., 2001).

Мембранный транспорт бора по водным каналам особенно важен при относительно высоких внешних концентрациях этого микроэлемента в среде. При низких концентрациях (<1 мкмоль/л) задействуется активная составляющая транспорта бора (Dannel et al., 2000, 2002; Brown et al., 2002), т. е. транспорт осуществляется с участием локализованных в мембранах белков-транспортеров, например BOR1. В растениях *A. thaliana* этот белок отвечает за загрузку бором ксилемы (Takano et al., 2002). Кроме того, в транспорте может участвовать белок BOR1-GEP, который образуется в плазмалемме при недостатке бора и распадается в течение нескольких часов после восстановления нормального В-снабжения (Takano et al., 2002, 2005). Накопление и распад BOR1 в плазмалемме регулируются уровнем обеспеченности бором растений, что позволяет им избежать как избыточной концентрации, так и недостатка этого микроэлемента в тканях.

3.1.2.8. Хлор

Растения поглощают хлор из почвы в форме аниона (Cl^-), наиболее интенсивно в зоне растяжения клеток корня (Scott et al., 1968). Поступление хлора через мембраны корня зависит от электрохимического потенциала на мембране и может быть как активным, так и пассивным. В диапазоне концентраций Cl^- в среде от 10 до 60 ммоль/л осуществляется активный транспорт за счет гидролиза АТФ (первично-активный транспорт) или градиента вторичных ионов, в основном H^+ (вторично-активный транспорт). Ак-

тивное поглощение хлоридов корнями подавляли ингибиторы окислительного фосфорилирования (азид, цианид, арсенат), электронного транспорта (2,4-ДНФ) или аноксия (Lüttge, Laties, 1966; Jacoby, Plessner, 1970). При высокой концентрации Cl^- в среде эффективность этих ингибиторов снижалась, что свидетельствует о доминировании пассивной составляющей транспорта. В условиях засоленных почв (см. обзор: White, Broadley, 2001) поступление хлора в растения обычно пассивное (по электрохимическому градиенту), осуществляется по мембранным каналам или с помощью переносчиков (облегченная диффузия).

Хлорные каналы — белки CLC, обнаруженные во всех биологических мембранах (Krol, Trebacz, 2000), могут активироваться как при деполяризации мембран, так и при их гиперполяризации. Эти белки задействованы в транспорте анионов в клетку или из клетки; играют важную роль в установлении мембранного потенциала, в клеточной регуляции тургора, осмоса и сигнализации (White, Broadley, 2001). В плазмалемме клеток корней хлорные каналы не отличаются высокой селективностью, они могут также транспортировать анионы NO_3^- и I^- , не чувствительны к реакции среды и концентрации экзогенного кальция (Garrill et al., 1996).

В растениях молекулы белков CLC состоят из двух субъединиц. Домены этих белков, локализованные в цитоплазме, ответственны за их анионную селективность (Bardier-Brygoo et al., 2000).

3.1.2.9. Кобальт

Белки IRT, идентифицированные у *A. thaliana*, рассматривают как мембранный транспортер не только Fe^{2+} и Mn^{2+} , но и Co^{2+} (Korshunova et al., 1999). На примере водоросли *Chara corallina* показано, что в клетки, вероятнее всего, кобальт поступает в форме Co^{2+} . Поглощение кобальта зависит от реакции среды (оптимум pH 7–9) и подавляется, как упоминалось раньше, другими катионами: $\text{Cu}^{2+} >> \text{Cd}^{2+}$, $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} = \text{Mn}^{2+} =$ контроль (Liu et al., 1998).

3.1.2.10. Селен

Поглощение селена корнями растений зависит от его химических форм и концентрации, ОБП и pH почвы, содержания конкурирующих ионов: сульфатов и фосфатов (Mikkelsen et al., 1989; White et al., 2006). Растения поглощают селен преимущественно в форме селенатов (Brown T. A., Shrift, 1982; Smith O. S., Watkinson, 1984; Zhao et al., 2005; White P. J. et al., 2007). Например, овес поглощает селен в форме селенатов в 40 раз интенсивнее, чем в форме селенитов (Gissel-Nielsen, 1973). Доступны для растений и органические формы селена — селенометионин (Abrams et al., 1990a, b). Недоступны для растений коллоидная форма элементарного селена и селениды металлов (White P. et al., 2006).

Поглощение растениями селена осуществляется с помощью сульфатных транспортеров (HATS), имеющих высокое сродство к переносимому иону и локализованных в плазмалемме эпидермальных клеток корня (Sors et al., 2005). Вторичная структура сульфатных транспортных белков представлена 12 трансмембранными доменами (Takahashi et al., 1997).

Поглощение сульфатов и селенатов корнями происходит в симпорте с H^+ в стехиометрической пропорции 1:3, что необходимо для аккумуляции этих ионов против электрохимического потенциала (Smith et al., 2000), а также для обеспечения высокой скорости их поглощения при подкислении ризосферы (Vange et al., 1974). У растений *A. thaliana* в поглощении селенатов и сульфатов задействованы транспортные гены *Sultr1:2*, экспрессия которых фиксировалась в кончиках корней и боковых корнях (Shibagaki et al., 2002). Выявлены 14 генов, кодирующих синтез сульфатных транспортеров, у растений *A. thaliana* и других видов (Hawkesford, De Kok, 2006). Несколько таких транспортеров задействованы в поглощении селена. Сверхэкспрессия в корнях трансгенных растений генов, кодирующих синтез транспортеров с высоким сродством к сульфатам (HATS), приводила к увеличению поглощения не только сульфатов, но и селенатов (Terry et al., 2000).

Доминирующие системы HATS у Se-аккумуляторов различных видов покрытосеменных растений селективны к селену, тогда как у Se-неаккумуляторов — селективны к сульфату. Указанные особенности поглощительных систем обуславливают различия между этими группами растений в величине соотношения Se:S в листьях (White P. J. et al., 2007).

Поглощение корнями селенатов подавлено в присутствии сульфатов, что свидетельствует о прямой конкуренции между этими анионами (Zayed, Terry, 1992; Arvy, 1993; White P.J. et al., 2004; Lyi et al., 2005). При одновременном содержании в среде сульфатов и селенатов в тканях растений значение отношения концентраций S:Se редко превышает таковое в ризосфере (Sors et al., 2005). Отклонения от этой закономерности свидетельствуют о проявлении дискриминации в отношении либо сульфатов, либо селенатов. Растения-аккумуляторы поглощают преимущественно селен, тогда как растения-неаккумуляторы — сульфаты (White P.J. et al., 2004).

Поглощение селенатов и органических соединений селена — активный процесс, тогда как поглощение селенитов — пассивный, ингибируемый фосфатами (Abrams et al., 1990; Sors et al., 2005). Поглощенные селениты, в отличие от селенатов, быстро восстанавливаются в органические соединения (Sors et al., 2005). В тканях некоторых видов растений селениты в небольшом количестве способны окисляться до селенатов (Shrift, Ulrich, 1969).

3.2. ТРАНСПОРТ

3.2.1. ТРАНСПОРТНЫЕ ФОРМЫ

Транспорт микроэлементов между органами растения (дальний) имеет много общего с транспортом макроэлементов. В надземные органы растений поглощенные корнем микроэлементы попадают с восходящим током воды по ксилеме. Проводящие элементы ксилемы расположены в центральном цилиндре или стеле корня. Поэтому поглощенные вещества, прежде чем поступить в ксилему, должны проникнуть через ткани, окружающие центральный цилиндр корня (ризодерму, кору, эндодерму, перидерму). Такое передвижение веществ к центральному цилиндру называется радиальным транспортом.

Передвижение поглощенных микроэлементов может происходить как в ионной форме, так и в виде комплексов в зависимости от химической природы элемента и

условий среды. Скорость транспорта катионов микроэлементов ограничивают отрицательно заряженные функциональные группы (особенно карбоксильные) пектина и гемицеллюлоз. Эти вещества формируют клеточные стенки и придают им свойства катионообменника.

Никотианамин в ксилеме — универсальный хелатор, связывающий катионы многих микроэлементов (Fe, Zn, Ni, Mn, Cu, Co), обнаружен у всех растений (см. обзоры: Krämer, Clemens, 2005; Haydon, Cobbett, 2007). Комплексы микроэлементов с анионом никотианамина (L^{3-}) характеризуются следующими константами устойчивости (pK_s): Fe^{2+} –12,8, Co^{2+} –14,8, Zn^{2+} –15,4, Ni^{2+} –16,1, Cu^{2+} –18,6, Fe^{3+} –20,6. Величины этих констант могут варьировать в зависимости от конкретных условий среды. В зонах деления клеток, дифференциации и растяжения корня регистрируются наибольшие концентрации никотианамина (Stephan et al., 1990). Мутант томата *chloronerva* с нарушенным синтезом никотианамина характеризовался слабым ростом, дефектами в развитии и проявлением типичных симптомов Fe-дефицита (Stephan, Scholz, 1993). Биосинтез никотианамина тесно связан с биосинтезом метионина. Экспрессия генов *NAS*, кодирующих синтез никотианаминсинтазы, возрастает в условиях недостатка в среде железа, цинка и меди (Wintz et al., 2003). При избытке тяжелых металлов экспрессия *NAS*-генов также усиливается, что свидетельствует о вовлеченности никотианамина в механизмы толерантности растений к этой разновидности минерального стресса (подробнее см. гл. 8).

У злаков (стратегия II) важным транспортным лигандом являются фитосидерофоры, в частности производные мугеновой кислоты (см. 3.1.2). Эти соединения способны образовывать комплексы не только с железом, но и с другими микроэлементами: цинком, медью, никелем (Schaaf et al., 2004) и, возможно, кобальтом (Roberts et al., 2004). В корнях ячменя обнаружено накопление мугеновой кислоты при недостатке не только железа, но и цинка. Причем, в форме фитосидерофорного комплекса цинк поглощался лучше, чем в форме двухвалентного катиона (Suzuki et al., 2006).

Катионы микроэлементов также транспортируются в форме органических кислот и аминокислот (см. обзор: Haydon, Cobbett, 2007). Вклад этих лигандов в транспорт микроэлементов существенно зависит как от химической природы транспортируемых элементов, так и от условий произрастания растений.

3.2.2. РАДИАЛЬНЫЙ ТРАНСПОРТ В КОРНЕ

В радиальном направлении микроэлементы перемещаются, как известно, двумя путями: по клеточным стенкам (транспорт по апопласту) и через цитоплазму по плазмодесмам (транспорт по симпласту). На уровне эндодермы отдельных зон корня апопластный транспорт веществ может прерываться не проницаемыми для воды поясками Каспари. В этом случае попадание веществ в центральный цилиндр осуществляется по симпласту (после пересечения плазмалеммы клеток эндодермы или коры). Таким образом, в зоне эндодермы транспорт по апопласту сменяется на транспорт по симпласту. Однако непроницаемость для водных растворов клеточных стенок эндодермы относительна. Смены типов транспорта не происходит в растущих зонах корня (эндодерма без поясков Каспари), а также в местах образования боковых корней (разрывы в эндодерме).

Особенности радиального транспорта микроэлементов изучены недостаточно. Известно, что к сосудам ксилемы двухвалентное железо может транспортироваться по

симпласту в форме комплексов с никотианамином (Stephan et al., 1990). Эти низкомолекулярные комплексы молекулярной массой 356 Д легко перемещаются по плазматическим мембранам от клетки к клетке по электрохимическому градиенту. Радиальный транспорт цинка возможен по симпласту (Lasat, Kochian, 2000) и апопласту White P. J. et al., 2002). Аналогичный путь установлен для анионов хлора. При низкой внешней концентрации хлора его перемещение по симпласту осуществляется против электрохимического потенциала, т. е. активно (Dunlop, Bowling, 1971). Транспорт хлора по апопласту — неселективный процесс, происходит с потоком воды. Коэффициент диффузии ионов хлора в апопласте (D_{Cl}) составляет примерно 10^{-10} м²/с. В большинстве случаев транспорт хлора по симпласту доминирует над таковым по апопласту (Pitman, 1982).

Радиальный транспорт селена и серы осуществляется по симпласту корня. Величина соотношения Se/S в листьях зависит от селективности следующих процессов в клетках корня (White P. J. et al., 2007):

- 1) поглощения селена и серы через плазмалемму;
- 2) трансформации этих элементов в другие формы;
- 3) компартментации метаболитов селена и серы в вакуолях;
- 4) загрузки ксилемы этими элементами.

В целом путь по симпласту управляется транспортной активностью плазматической мембраны и тонопласта, а по апопласту — катионообменной емкостью (КОЕ) клеточных стенок, образованием поясков Каспара в эндодерме, скоростью потока воды.

3.2.3. ТРАНСПОРТ ПО КСИЛЕМЕ

Ксилема состоит из проводящих клеток, лишенных живого содержимого. У покрытосеменных растений ксилема представлена в основном сосудами — полыми трубками из клеточных стенок. У голосеменных растений функцию проведения выполняют остроконечные клетки — трахеиды. Сосуды ксилемы сообщаются между собой через поры — углубления во вторичных клеточных стенках. Корневое давление и градиент водного потенциала между корнями и листьями — основные движущие силы ксилемного транспорта питательных веществ, включая микроэлементы.

Загрузка сосудов ксилемы микроэлементами осуществляется с помощью передаточных клеток и представляет собой процесс, контролирующий поступление питательных элементов в побег (Schurr, 1999). Молекулярные механизмы загрузки ксилемы микроэлементами пока слабо изучены.

В момент загрузки ксилемы двухвалентное железо восстанавливается до трехвалентных форм (Tiffin, 1966), что может произойти после его высвобождения из комплекса с никотианамином. Это замещение и образование комплексов типа $[Fe\text{-цитрат-ОН}]^{-1}$ или $[Fe\text{-цитрат}]^{-3}$ достаточно легко происходит в диапазоне pH 5,5–6,0 (López-Milán et al., 2000).

К сосудам ксилемы медь перемещается по симпласту либо в форме комплексов с никотианамином, либо в форме катиона. Соответственно проникновение меди в сосуды ксилемы может происходить с участием никотианамина или АТФаз Р-типа. Возможно, в транспорте меди задействованы также белки неидентифицированной природы (Krämer, Clements, 2005). В растениях *Arabidopsis* описано более 30 генов, кодирующих синтез белков-переносчиков с доменами типа Atx, способных связывать различные металлы (Wintz et al., 2002).

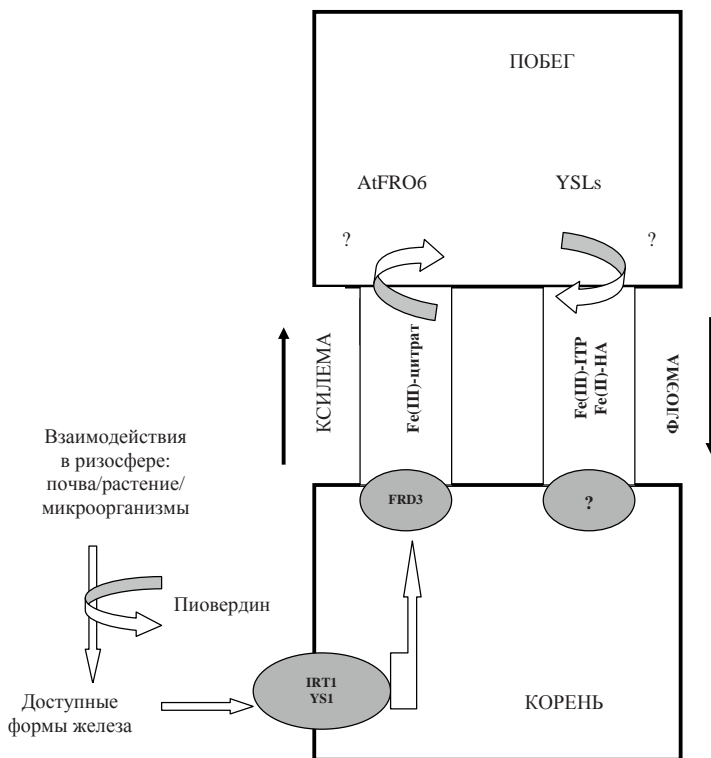


Рис. 3.5. Распределение железа между органами растений [по: Briat, 2007]

Транспорт микроэлементов по ксилеме может осуществляться как в ионной, так и в хелатированной форме. В целом мобильность и форма, в которой микроэлементы транспортируются по ксилеме, во многом зависят от значений pH и Eh ксилемного сока. Реакция среды сока ксилемы находится в диапазоне pH 5,5–6,5 (Marschner, 1997), она определяется буферными свойствами компонентов ксилемного сока (органических кислот и др.), а также активностью H^+ -транспортных систем, расположенных в мембранах клеток ксилемной паренхимы. Пока мало сведений о величине Eh сока ксилемы. У сахарного клена (*Acer saccharium*) значения этого потенциала находятся в диапазоне от 220 до 250 мВ (Welch, 1995).

Железо по ксилеме транспортируется главным образом в виде Fe^{3+} -цитратного комплекса (Tiffin, 1966; White et al., 1981; рис. 3.5). У мутанта *Arabidopsis frd3(man1)* с низкой по сравнению с диким видом концентрацией цитрата в экссудате ксилемы железо аккумулировалось преимущественно в корнях, а не в побеге (Halliwell, Gutteridge, 1992). Гены *FRD3* кодируют трансмембранный белок, образующийся в перицикле и сосудах корней и имеющий отношение к поступлению цитратов в ксилему (Green, Rogers, 2004). Следует отметить, что у мутантов недостаток железа в ксилемном экссудате сопровождался накоплением железа в апопласте побега. Возможно, нарушения в ксилемном транспорте железа могут компенсироваться его транспортом в побег по апопласту или по флоэме, куда железо может поступать из ксилемы (Kim, Guerinot, 2007).

В транспорте железа по ксилеме участвует не только лимонная кислота, но и никотианамин. В трансгенных растениях табака, у которых синтез никотианамина был подавлен, в листьях и цветках отмечались пониженные концентрации железа, а также меди и цинка (Takahashi et al., 2003).

В ксилемном соке риса (стратегия II) встречались также комплексы железа с муге-невой кислотой. Однако в такой форме транспортировалось не более 12% железа (Mori et al., 1991). Видимо, у риса кроме фитосидерофоров в транспорте железа могут быть задействованы лимонная кислота или другие лиганды, так как концентрация свободных ионов железа в ксилемном соке была экстремально низкой. Отмечена способность фитосидерофоров образовывать комплексы и с ионами других микроэлементов: Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} (Sugiura, Nomoto, 1984).

Никотианамин — основной лиганд, участвующий в транспортировке по ксилеме цинка и меди. У томата *chloronerva* с нарушенным синтезом никотианамина наблюдали снижение накопления меди в листьях на 80% по сравнению с диким видом (Pich et al., 1994). Аналогичные результаты получены с мутантами табака (Takahashi et al., 2003).

В растениях-гипераккумуляторах значительная часть цинка, никеля, а также кадмия связана в комплексы с органическими кислотами и аминокислотами (Rausser, 1999; Haydon, Cobbett, 2007). В ксилемном соке сои никель ассоциирован преимущественно с органическими кислотами и аминокислотами (Cataldo et al., 1988). Распространены также комплексы никеля с малатом, однако цитратные комплексы превалируют над малатными так как первые стабильнее (Homer et al., 1991). Увеличение концентрации никеля в среде сопровождалось адекватным увеличением концентрации гистидина в ксилемном экссудате у растений-гипераккумуляторов никеля *Alyssum lesbiacum* (Krammer et al., 1996). Такое возрастание накопления гистидина сопровождалось усилением экспрессии генов *ATP-PRT1*, кодирующих синтез ферментов первой стадии биосинтеза этой аминокислоты (Ingle et al., 2005). В ксилемном экссудате на ранних этапах развития *Glycine max* превалировали комплексы никеля с аминокислотами или пептидами, а на более поздних — с органическими кислотами, содержание последних с возрастом увеличивалось (Cataldo et al., 1988). Помимо комплексов никеля с органическими лигандами в ксилеме идентифицированы аквакомплексы $Ni(H_2O)_6^{2+}$ (Kersten et al., 1980).

Преимущественно в несвязанных формах транспортируются хлор (Cl^-), молибден (MoO_4^{2-}) и бор (H_3BO_3) (Tiffin, 1972). Ксилемный транспорт хлора зависит от скорости роста побега и транспирации. В листьях галофита *Atriplex spongiosa* уровень концентрации Cl^- составлял при влажности воздуха 95–100% 8 ммоль/л, а при влажности 40–45% — 93 ммоль/л (Pitman, 1982). В целом концентрация ионов хлора в ксилеме возрастает с увеличением внешней концентрации этого аниона, однако, амплитуда прироста концентрации хлора в ксилеме во многом определяется внешними условиями (White, Broadley, 2001). При аммонийном питании концентрация хлора в ксилеме возрастала сильнее, чем при нитратном питании растений (Siebrecht, Tischner, 1999). Транспорт аммония в побег осуществляется в форме органических соединений. Следовательно, увеличение в этом случае концентрации в ксилеме ионов хлора необходимо для поддержания ионного баланса и предотвращения изменений значений pH, сопровождающих процесс N-ассимиляции.

Механизмы разгрузки ксилемы в побеге также пока мало понятны. Железо из сосудов ксилемы может высвобождаться в форме комплексов с никотианамином или цитратом, а также в форме двухвалентных катионов железа (Hell, Stephan, 2003). У мутанта

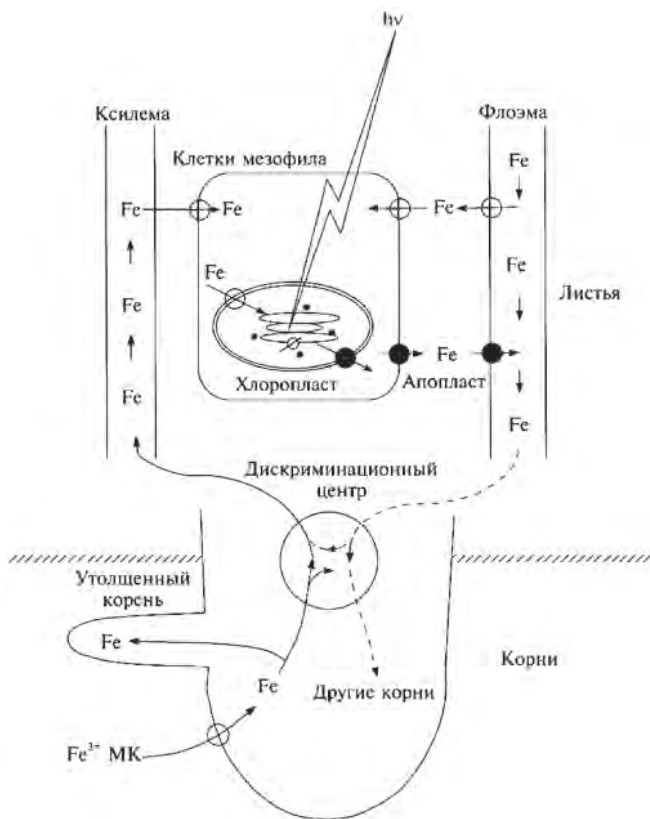


Рис. 3.6. Транспорт железа в ячмене (стратегия II) в темноте и на свету [по: Morigi, 1998]:

белыми кружками обозначены переносчики, активируемые на свету, черными — в темноте

томатов *chloronerva* (нарушен синтез никотианамина) основное количество железа откладывалось вдоль жилки и не транспортировалось в листовые пластинки, что вызывало пожелтение последних (Stephan, Scholz, 1993).

С помощью ^{59}Fe у ячменя в базальной части листьев обнаружена зона меристематических клеток, которая получила название «дискриминационный центр» транспорта питательных веществ (рис. 3.6). Предположительно, этот центр участвует в контроле над перераспределением железа в растениях стратегии II.

Транспорт Fe-фитосидерофорных комплексов в побег зависит от условий освещения. Например, транспорт ^{59}Fe из корней в полностью затемненные листья ячменя прекращается. Когда затемняли только среднюю часть листьев, поступление железа в мезофилл затемненных участков листовой пластинки уменьшалось, а транспорт ^{59}Fe происходил в жилках листа. Следовательно, радиальный транспорт железа в листе из ксилемы к клеткам мезофилла регулируется светом. Возможно, светозависимый контроль за поступлением железа в клетки мезофилла осуществляют хлоропласты, в которых содержится основное количество железа в листе. Освещение хлоропластов ячменя в те-

чение часа способствовало увеличению поглощения этими органеллами железа с 0,4 до 1,15 мкг/мг хлорофилла. Поглощение железа хлоропластами на свету почти полностью подавляется дихлорфенилдиметилмочевинной (10^{-5} моль/л), значит, поглощение железа хлоропластами не связано напрямую с фитохромной системой. Конкретные механизмы транспорта железа в хлоропласт к настоящему времени изучены недостаточно.

В темноте хлоропласты не поглощают, а выделяют железо. Этот феномен лежит в основе ремобилизации железа в листьях, более интенсивной в темноте. Затемнение нижних листьев у Fe-дефицитных бобов способствует накоплению этого микроэлемента в верхних листьях и «излечиванию» растений от хлороза. Ремобилизация железа в листьях, вероятно, осуществляется следующим образом: хлоропласт → цитоплазма → апопласт → флоэма (Mori, 1998).

Важную роль в доставке в ткани листа железа может иметь фотовосстановление комплексов трехвалентного железа с органическими кислотами за счет энергии света (Bienfait, Scheffers, 1992; Битюцкий, 1993, 1995).

Проникновение меди из ксилемы в клетки листьев возможно в ионной или комплексной (никотианаминовой) форме. Соединения, участвующие в дальнейшем транспорте цинка, поступившего в листья с ксилемным соком, пока не изучены. У люпина белого транспортируемый по ксилеме ^{54}Mn накапливался главным образом по периферии старых листьев, где скорость транспирации наибольшая (Page et al., 2006). В растениях поглощенный селен трансформируется в селенаты и транспортируется по ксилеме (Asher et al., 1977; Zayed et al., 1998). Предполагают, что растения запрограммированы направлять сульфаты и селенаты к растущим верхушечным листьям (Hawkesford, De Kok, 2006). Причем, селен лучше транспортируется в побег в форме селенатов, чем селенитов или органических соединений (Shrift, 1969). По ксилеме передвижение соединений селена осуществляется без каких-либо их трансформаций (De Souza et al., 1998).

У *A. bisulcatus* (гипераккумулятора селена) селенаты концентрировались преимущественно в старых листьях, а метилселеноцистеин — в молодых тканях (Pickering et al., 2000). В старых листьях *A. bisulcatus* более 80% от общего содержания серы и селена накапливалось в вакуолях, в молодых листьях 99% селена и 48% серы накапливалось в восстановленных формах (Pickering et al., 2003). По-видимому, в растениях-гипераккумуляторах селена молодые ткани побега — основной донор органических форм этого элемента для других органов. У обычных растений (*B. juncea*), обработанных селенатами, 80% селена (от общего содержания) в побеге и 60% в корнях оставались в форме селенатов (Kahakachchi et al., 2004). Очевидно, трансформация селена в органическую форму — важный компонент Se-толерантности растений (Sors et al., 2005).

3.2.4. ТРАНСПОРТ ПО ФЛОЭМЕ

Осуществляется по живым ситовидным трубкам и клеткам-спутникам. Этот вид транспорта играет важную роль в переносе питательных элементов к частям и органам растений со слабой транспирацией: почкам, молодым листьям, плодам, семенам. Когда снабжение растений железом осуществлялось только через ксилему, в апикальную часть побега этот микроэлемент мог попадать только после его ремобилизации из старых листьев, т. е. по флоэме (Zhang et al., 1995).

Во флоэме химический состав сока существенно отличается от такового в ксилеме. Обычно сок флоэмы характеризуется более высокими по сравнению с соком ксилемы

значениями pH (> 7), более низкими значениями Eh, повышенным содержанием сахара и химических элементов, включая микроэлементы (Maas et al., 1988). Например, у *Nicotiana glauca* концентрация микроэлементов (Fe, Zn, Mn, Cu, Cl) в соке флоэмы в 4–17 раз выше, чем в соке ксилемы (Hocking, 1980).

В соке флоэмы *Ricinus communis* обнаружен белок IRT (Iron transport protein) молекулярной массой 11 кД, участвующий в специфическом транспорте трехвалентного железа (Kruger et al., 2002). Этот белок относится к семейству белков зародышевого происхождения.

Во флоэмном транспорте железа принимает участие кроме белка IRT никотианамин (Von Wiren et al., 1999). Во флоэме злаков идентифицированы производные мугеновой кислоты в количестве, достаточном для связывания всего находящегося здесь железа. Предполагают, что при значениях pH флоэмного сока (pH >7) железо скорее связывается с мугеновой кислотой, чем с другими органическими кислотами или аминокислотами (Mori et al., 1991).

Никотианамин — основное транспортное соединение для меди, цинка и марганца содержится во флоэмном соке в соотношении с этими микроэлементами 1:1 (Schmidke et al., 1999). У мутантов томата (*chloronerva, naat-A*) с нарушенным синтезом никотианамина наблюдали резкое уменьшение поступления к цветочным органам меди, цинка и железа, в отличие от марганца. При использовании экзогенных форм никотианамина эти негативные эффекты частично исчезали (Takahashi et al., 2003). Загрузка флоэмы микроэлементами (Cu, Zn, Mn) в форме комплексов с никотианамином возможна при участии YSL-белков. В экссудате флоэмы цинк обнаружен также в форме отрицательно заряженных комплексов с фитохелатинами (Taylor et al., 1988). С фитохелатинами (подробнее см. гл. 8) и цистеином во флоэме могут также связываться медь и никель. Оба микроэлемента предпочитают взаимодействовать с сульфгидрильными группами органических лигандов (Welch, 1995).

Интенсивность флоэмного транспорта марганца невысокая, что отмечено для растений разных видов: кукурузы и конских бобов (El-Baz et al., 1990), люпина белого (Page et al., 2006). В побеге слабую мобильность марганца объясняют ограниченной загрузкой флоэмы его растворимыми формами или потерей растворимости его соединений в листьях (Page et al., 2006). В диапазоне pH флоэмного сока молибден существует в форме MoO_4^{2-} и, вероятно, связывается серосодержащими аминокислотами: цистеином, глутатионом (Tiffin, 1972).

Бор во флоэме находится в форме борной кислоты или ее аниона (Welch, 1995). Часть бора может связываться сахарами, имеющими в своем составе дигидроксильные группы в цис-положении (Kochian, 1991). Как показано в некоторых исследованиях (Brown, Hu, 1996), после некорневой обработки листьев растворами бора (^{10}B) отток этого микроэлемента из листьев к плодам был наибольшим у видов древесных культур с высоким содержанием сорбитола: миндаля (*Prunus amygdalus* B.), яблони (*Malus domestica* B.) и нектарина (*Prunus persica* L. B.). Слабая способность продуцировать сорбитол характерна для инжира (*Ficus carica* L.), фисташки (*Pistacia vera* L.), грецкого ореха (*Juglans regia* L.). Сорбитол содержит гидроксильные группы в цис-положении, соответственно может образовывать прочные комплексы с бором и предотвращать его иммобилизацию нерастворимыми компонентами листьев, например пектином (Hu, Brown, 1994). При значениях pH 7, характерных для сока флоэмы, сорбитол находится в комплексе с бором в соотношении 1:2 (Маккей et al., 1985). Высокая мобильность бора во флоэме от-

мечена у представителей сем. Oleaceae и Celastraceae. Они характеризуются высоким содержанием во флоэме соединений с диоловыми группами (Brown, Hu, 1996).

Хлориды характеризуются относительно высокой мобильностью во флоэме и значительной скоростью рециркуляции между флоэмой и ксилемой (White, Broadley, 2001). Концентрация хлоридов во флоэме варьирует в зависимости от условий засоления. Например, у люпина концентрация ионов хлора в соке флоэмы прямолинейно увеличивалась с 6 до 47 ммоль/л при увеличении концентрации ионов хлора в питательном растворе с 1 до 40 ммоль/л (Jeschke et al., 1986). У кукурузы значения этого показателя возрастали с 9 до 32 ммоль/л на фоне увеличения концентрации хлора в растворе от 0,1 до 100 ммоль/л (Lohaus et al., 2000).

Сведения об относительной мобильности химических элементов во флоэме представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Мобильность питательных элементов во флоэме [по: Gupta, Gupta, 2005]

Мобильность высокая	Мобильность средняя	Мобильность условная
P	Fe	Ca
Na	Zn	Sr
Mg	Cu	Ba
S	Mn	B
Cl	Mo	

Условно мобильные элементы отличает в целом низкая подвижность во флоэме. Однако на определенной стадии развития растений они могут быть относительно мобильными (Kochian, 1991). Отмечается очень низкая мобильность молибдена в условиях его дефицита (Yu et al., 2002), а также селена (Gupta, Gupta, 2005).

Молекулярные механизмы разгрузки флоэмы (транспорта микроэлементов из флоэмы в акцепторные органы) изучены недостаточно. Железо, возможно, транспортируется из флоэмы по симпласту, при этом никотианамин предположительно выполняет функции посредника между транспортными формами железа по флоэме (ИТР) и акцепторными участками растения (Hell, Stephan, 2003). В отношении меди известно, что ее разгрузка из флоэмы может происходить в форме свободных ионов или комплексов с никотианамином (Krämer, Clemens, 2005).

Флоэмный транспорт играет важную роль в перераспределении некоторых микроэлементов между органами растений. Отток цинка из старых листьев пшеницы в молодые осуществляется исключительно по флоэме (Haslett et al., 2001). Такие же результаты получены в отношении ^{65}Zn , а также ^{63}Ni и в другой работе с пшеницей (Page, Feller, 2005). Причем в ряду изученных металлов (Zn, Mn, Co, Ni, Cd) мобильность во флоэме никеля самая высокая, а марганца и кобальта самая низкая. Допускается также возможность перераспределения органических соединений серы и селена из побегов в корни по флоэме (Bell et al., 1992).

3.2.5. ОБМЕН МЕЖДУ КСИЛЕМОЙ И ФЛОЭМОЙ

Некоторые клетки сосудистого пучка ксилемы снабжены выростами стенок, выстланных плазмалеммой, что значительно увеличивает ее площадь. Эти клетки участвуют в транспорте веществ в сосуды и обратно и называются передаточными (переходными). Они могут граничить с сосудами ксилемы и ситовидными трубками флоэмы.

Связь между ксилемой и флоэмой с помощью передаточных клеток осуществляется в корне, стебле, листьях и других частях растений (Marschner, 1997). В растениях пшеницы передаточные клетки сосредоточены в области вегетативных и колосковых узлов (Busby, O'Brien, 1979), где осуществляется обмен растворами между ксилемой и флоэмой (Pate, 1975). По таким узлам может интенсивно транспортироваться рубидий из ксилемы во флоэму (Huang et al., 2001).

Ретранслокация бора в растущие соцветия люпина и брокколи (происходит по флоэме) существенно зависит от количества бора, поглощаемого корнями растений, т. е. от интенсивности поступления этого микроэлемента из ксилемы во флоэму (Shelp et al., 1998). Аналогичные данные получены по поступлению бора в молодые слабо транспирирующие колоски пшеницы (Huang et al., 2001). Следовательно, интенсивность транспорта бора по флоэме определяется интенсивностью его ксилемного транспорта, зависящей, в свою очередь, от скорости транспирации листьев. Во влажном климате стерильность цветков, вызванная недостатком бора, может быть обусловлена ограниченным вследствие слабой транспирации ксилемным транспортом бора в листья (Huang et al., 2001).

Цинк, транспортируемый по ксилеме, прежде чем поступить в зерновку пшеницы, попадает во флоэму плодоножки и ости (Pearson et al., 1998). В сок флоэмы содержимое ксилемы может попасть после транспорта через плазматические мембраны ее ситовидных трубок или клеток-спутников. В кончики корней пшеницы радиоактивный изотоп ^{65}Zn , нанесенный на поверхность главного корня, поступал сложным путем: сначала транспортировался в побег вверх по ксилеме, а затем вниз по флоэме в кончики корней (Page, Feller, 2005). Такая траектория движения цинка позволяет предположить возможность перемещения цинка из ксилемы во флоэму. Аналогичный путь допустим для ^{54}Mn и ^{63}Ni , в отличие от ^{57}Co (Page, Feller, 2005).

Загрузка флоэмы железом ксилемного происхождения осуществима при участии специфических транспортеров. Белок YS1 — один из вероятных кандидатов на эту роль (Briat et al., 2007).

Элементы флоэмы, в отличие от ксилемы, состоят из живых клеток (ситовидных трубок и клеток-спутников), связанных между собой многочисленными плазмодесмами. Поэтому дальнейшее перемещение микроэлементов по растению, например к репродуктивным органам, происходит по симпласту.

3.2.6. ТРАНСПОРТ ВНУТРИ КЛЕТОК

Внутри клеток транспорт микроэлементов осуществляется по направлению к целевым органеллам. Сведения о путях регуляции в растениях ионного гомеостаза на уровне клетки пока ограничены. Мембраны органелл имеют свои специфические по отношению к микроэлементам транспортные системы. Несколько таких белков идентифицированы как транспортеры железа. Белки AtNRAMP3 локализованы в тонопласте, участвуют в экспорте железа из вакуолей в цитозоль в условиях Fe-дефицита, а также в накоплении в вакуолях марганца и цинка (Thomine et al., 2003). Высокий уровень экспрессии генов AtNRAMP3 обнаружен в стеле корней, в сосудистых пучках листьев и стеблей, что свидетельствует в пользу возможного участия этого белка не только во внутриклеточном, но и в дальнем транспорте железа. Эта гипотеза, однако, нуждается в экспериментальном подтверждении.

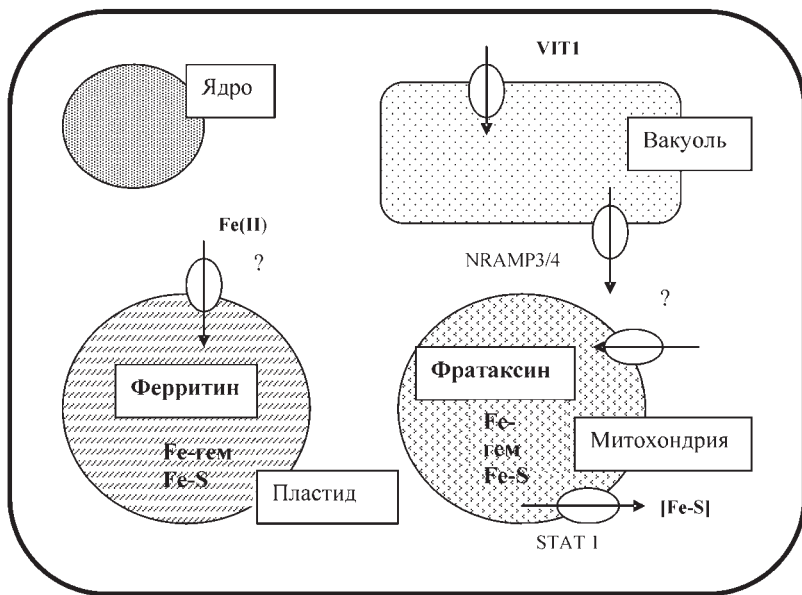


Рис. 3.7. Распределение железа внутри клеток растений [модифицировано по: Briat, 2007]:
объяснения в тексте

Поддержание в растворимой форме железа, локализованного в вакуолях, возможно с участием никотианамина. В его отсутствие у мутанта *chln* железо в вакуолях находилось в форме нерастворимых Fe(III)-фосфатов (Becker et al., 1995). У *Arabidopsis* обнаружен белок VIT1 (Vacuolar Iron Transporter), участвующий в переносе Fe^{2+} через тонопласт (Kim et al., 2006). Экспрессия генов этого белка происходит на стадиях развития зародыша семян. Следовательно, VIT1 необходим для запасаания железа в семенах и развития проростков на ранних этапах. Проростки мутанта *vit1* отличались слабым ростом в дефицитных по железу почвах. В тонопласте *Arabidopsis* обнаружена группа белков семейства Nramp (Nramp3, Nramp4), интенсивность синтеза которых определялась обеспеченностью растений железом (Thomine et al., 2003).

Известно, что более 90% железа в клетках листьев приурочено к хлоропластам (Terry, Abadia, 1986), где этот микроэлемент может откладываться в форме ферритина. В хлоропласты железо, видимо, попадает с помощью какого-то неспецифического механизма, так как этому транспорту мешали другие микроэлементы (Shingles et al., 2002). В опытах с изолированными хлоропластами показано, что этот процесс зависит от интенсивности света и катализируется Fe^{3+} -хелатредуктазой (Bughio et al., 1997). Экспрессия генов FRO6 (*Arabidopsis*), кодирующих синтез этого фермента, также зависела от света (Feng et al., 2006).

В митохондрии железо преимущественно поступает в форме Fe-S-кластеров. В поглощении железа может принимать участие белок фратаксин, обнаруженный у разных организмов: дрожжей, человека, растений. Однако конкретная функция этого белка в растениях пока не изучена (см. обзор: Bauer, Hell, 2006). Схема распределения железа в растительной клетке представлена на рис. 3.7.

В цитозоле цинк находится в форме комплексов с белками или низкомолекулярными соединениями, в частности глутатионом. При нормальных значениях pH в цитозоле глутатион, как и никотианамин, обладает высоким сродством к цинку (Krämer, Clemens, 2005). Оба лиганда облегчают перемещение цинка как к внутриклеточным органеллам, так и по симпласту.

Фотосинтетические органы — основные акцепторы микроэлементов у растений. Следовательно, для регулирования процессов поглощения микроэлементов корнем и их транспорта к верхушке побега необходима дальняя сигнализация. Молекулярные механизмы этой регуляции мало изучены. Судя по результатам опытов с прививками мутантов гороха (*dgl*, *brz*) и их родительских форм, для формирования ответной реакции корней на условия Fe-дефицита, в частности в результате активации Fe³⁺-редуктазной активности, необходим сигнал, поступающий из растущего побега (Grusak, Pezeshgi, 1996). Природа этого сигнала не известна.

3.2.7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ

Для нормального роста и развития растений необходима сбалансированность минерального питания. В сложных по химическому составу почвенных растворах содержится множество элементов. Взаимодействие между ними оказывает существенное влияние на доступность элементов для растений, в частности на проявление их дефицита. Взаимодействие химических элементов, в том числе и микроэлементов, может быть антагонистическим или синергическим (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). Антагонизм проявляется, когда физиологический эффект суммы нескольких элементов меньше суммарного физиологического эффекта элементов, взятых в отдельности. О проявлении синергизма можно говорить тогда, когда физиологическое действие нескольких элементов больше, чем отдельно взятых. Дефицит того или иного элемента у растений возникает, когда взаимоотношения между элементами носят конкурентный, антагонистический характер.

Конкуренция между элементами может возникать на стадии их физико-химической адсорбции клеточными стенками. Этим структурам принадлежит ведущая роль в формировании доннановской фазы свободного пространства растительной клетки. Конкуренции ионов способствует ограниченное число адсорбционных мест и обратимость большинства сорбционных процессов.

Наиболее прочные связи с клеточными оболочками формируются при низких концентрациях микроэлементов в среде. С повышением концентрации связи микроэлементов с клетками корней существенно ослабевают. Возможно, при низких концентрациях ионов в растворе сначала насыщаются сайты, дающие с катионами микроэлементов наиболее прочные связи, в том числе координационные. По мере насыщения первоначальных мест поглощения включаются другие функциональные группы, связи которых с катионами микроэлементов значительно слабее. Этот факт установлен для микроэлементов с разной комплексообразующей способностью (Zn, Mn, Li) на примере отделенных корней и изолированных клеточных оболочек гороха и кукурузы. При высоких концентрациях микроэлементов в среде на поверхности корней могут также образовываться нерастворимые соединения металлов (Рудакова и др., 1987).

Проявление конкуренции вероятнее всего между ионами, имеющими сходные свойства, механизмы поглощения и места связывания клеточными оболочками. Избира-

тельность поглощения растениями ионов зависит от величины их заряда и радиуса, гидратационной и поляризующей способности, координационных свойств, коэффициентов диффузии. В результате polyvalентные металлы сильнее экранируют отрицательный заряд клеточных стенок, чем одновалентные. Антагонизм между ионами, как правило, регистрируют при более высоких концентрациях в растворах, т. е. в диапазоне поглотительной системы LATS (Low Affinity Transport System) с низким сродством к переносимым ионам, осуществляющей их поглощение в основном пассивным способом. Классический пример антагонизма представляют собой железо и марганец (Школьник, 1950, 1974; Scherer, Höfner, 1980).

Взаимодействие между марганцем и железом может носить более сложный характер (Izaguirre-Mayoral, Sinclair, 2005). Возрастающие в среде концентрации марганца существенно снижали концентрацию железа в листьях сои только на фоне высокой обеспеченности растений железом. При низкой концентрации железа в среде влияния возрастающих концентраций марганца на поступление в растения железа не выявлено.

Антагонизм обнаружен также между цинком и медью, цинком и марганцем (Mathys, 1973; Рудакова и др., 1987; Кукушкин и др., 1988), цинком и железом (Rosen et al., 1977; Scherer, Höfner, 1980; Воскресенская, Аксенова, 1990), медью и марганцем (Растения..., 1983), медью и железом (Wallace et al., 1980). В присутствии никеля уменьшалось поглощение растениями магния, железа и цинка (Барсукова, Гамзикова, 1999). По силе подавления поглощения клетками *Chara* кобальта двухвалентные катионы располагались в следующем ряду: $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+}$, $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} = \text{Mn}^{2+} = \text{контроль}$ (Liu et al., 1998). Внесение калийных удобрений в возрастающих дозах приводило к снижению накопления никеля овсом (Губин и др., 2007).

Конкуренция между ионами обычно сопровождается снижением их накопления в растениях (рис. 3.8; 3.9). Вследствие проявления антагонизма между железом и другими микроэлементами у растений появляется хлороз (Rosen et al., 1977; Pich et al., 1994). Однако добавление в обогащенные кадмием почвы комплекса Fe-ЭДТА, увеличивавшего концентрацию мобильных форм почвенного железа, приводило к ограничению поступления кадмия в растения риса. Этот положительный

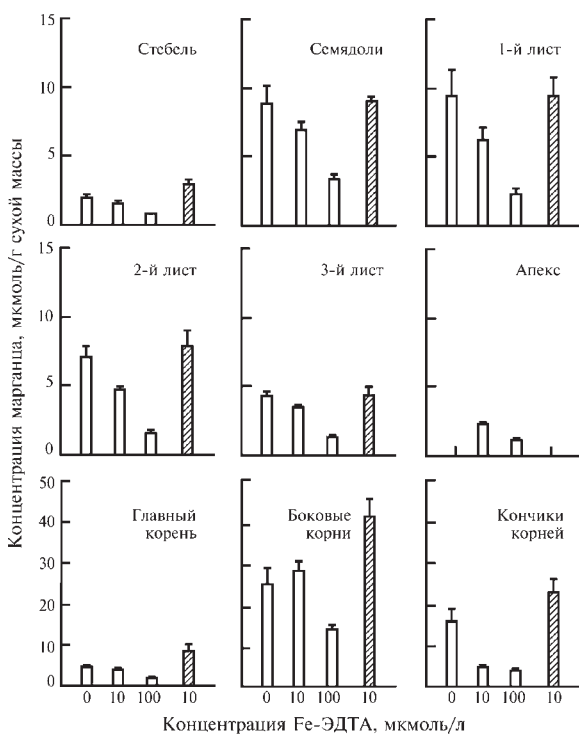


Рис. 3.8. Концентрация марганца в различных частях растений томата в зависимости от содержания железа в питательном растворе [модифицировано по: Pich et al., 1994]:

светлые столбики — дикий вид, заштрихованные — мутант *chloronerva*, у которого симптомы хлороза проявляются даже при нормальной обеспеченности растений железом

эффект не обнаруживался при внесении в почву сульфата железа (FeSO_4) или при опрыскивании им листьев (Shao GuoSheng et al., 2008).

Взаимодействие элементов происходит не только на этапе поглощения корнем, но и на этапе их транспорта и метаболизации в растении. В диапазоне высоких концентраций в питательном растворе солей никеля (10^{-4} – 10^{-3} моль/л) содержание в растениях макро- и микроэлементов обычно снижается вследствие ингибирования их поглощения и транспорта (Rubio et al., 1994). Конкуренция между металлами может проявляться в ферментных системах за места связывания с апобелком, что отражается на скорости каталитических реакций. Например, никель в избыточных концентрациях может подавлять Mg^{2+} -зависимые АТФазы в плазмалемме (Ros et al., 1992).

Из макроэлементов фосфор, кальций и магний выступают главными конкурентами микроэлементов в процессе поглощения растениями (табл. 3.4).

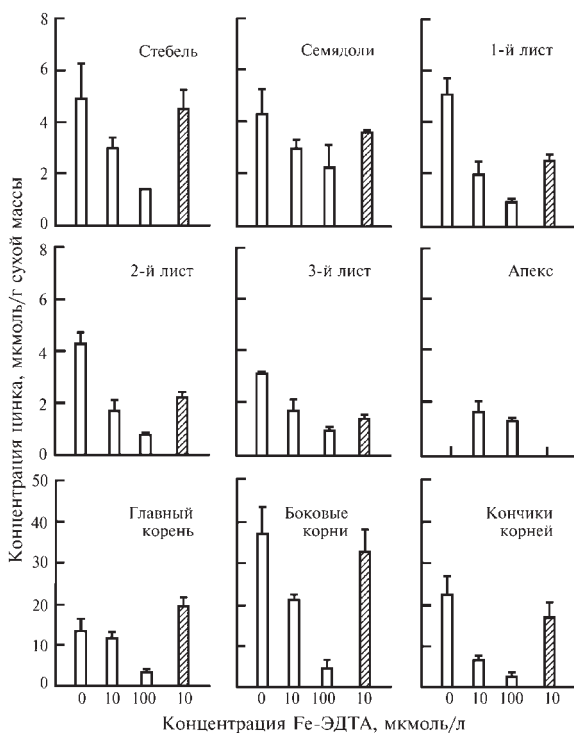


Рис. 3.9. Концентрация цинка в различных частях растений томата в зависимости от содержания железа в питательном растворе: обозначения, как на рис. 3.8.

Таблица 3.4. Взаимодействие макро- и микроэлементов в растениях [модифицировано по: Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989]

Макроэлемент	Микроэлементы и другие химические элементы	
	Антагонизм	Синергизм
Ca	Al, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn	Cu, Mn, Zn
Mg	Al, Be, Ba, Cr, Mn, F, Zn	Al, Zn
P	Al, As, B, Be, Cd, Cr, Cu, F, Fe, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Si, Sr, Zn	Al, B, Cu, F, Fe, Mo, Mn, Zn
K	Al, B, Cd, Cr, F, Mo, Mn, Rb	—
S	As, Ba, Fe, Mo, Pb, Se	F, Fe
N	B, F, Cu	B, Cu, Fe, Mo

Примечание. Жирным шрифтом выделены необходимые микроэлементы и полезные для растений питательные элементы.

С увеличением концентрации фосфора в почве концентрация меди, цинка и бора в соке ксилемы сосны существенно снижалась, особенно весной (Saur et al., 1995).

Особая роль в регуляции избирательной специфичности оболочек растительной клетки принадлежит кальцию. Катионы кальция стабилизируют биологические мембраны и влияют на величину трансмембранного электрохимического потенциала. В случае недостатка ионов кальция в среде избирательность мембран при поглощении ионов понижена, что сопровождается интенсивным выделением из клетки относительно низкомолекулярных соединений. Для различных культур описана сильная конкуренция между марганцем, с одной стороны, и магнием и кальцием, с другой. Антагонизм ионов этих металлов обнаружен на стадии их поступления в клетку. В повышенных концентрациях кальций и магний могут ограничивать поступление марганца не только в корни, но и в побег. Напротив, с возрастанием концентрации марганца в среде подавляется поступление кальция и магния в растительные ткани, в том числе и в семена (Битюцкий, 2005).

На поступление микроэлементов в растение и их аккумуляцию в растительных тканях сильное влияние оказывают тяжелые металлы. Многие из них (Cd, Pb и др.) не относятся к группе необходимых растениям и в повышенных концентрациях фитотоксичны. Например, под влиянием кадмия значительно подавляется поглощение корнями многих микроэлементов (Fe, Mn), что сопровождается снижением их концентрации в растительных тканях (Hernández et al., 1998). Вместе с тем токсичное действие тяжелого металла может приводить к относительному увеличению поступления микроэлементов в надземные органы по сравнению с корнем. Например, увеличивается поступление марганца под воздействием повышающейся концентрации кадмия в питательной среде (Hernández et al., 1998).

Конкуренция наблюдается и между анионами. Хорошо известны такие примеры конкуренции, как взаимодействие сульфата и фосфата, с одной стороны, и молибдата, с другой (Stout et al., 1951; Heuwinkel et al., 1992). Поглощение хлора корнями растений ингибируют ионы брома и нитрата (Elzam, Epstein, 1965; Xu et al., 2000).

Взаимодействие ионов не всегда приводит к одинаковым результатам. Например, описаны случаи не только антагонистического, но и синергического, а также индифферентного взаимодействия ионов. Поглощение растениями хлора усиливалось в присутствии в среде катионов аммония (Xu et al., 2000) и не изменялось в присутствии анионов фтора и йода (Elzam, Epstein, 1965). С увеличением дозы фосфорных удобрений возрастала концентрация марганца в ксилемном соке морской сосны (Saur et al., 1995).

В целом физиологическое проявление взаимодействия ионов зависит от многих факторов: биологических особенностей культур (в частности, их толерантности к действию тяжелых металлов), природы и концентрации в среде ионов, а также специфики органа или органеллы растения, где определяли концентрацию элементов. Однозначное взаимодействие ионов регистрируется только при их установленных соотношениях и одинаковой длительности воздействия.

4. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В СЕМЕНАХ

Семя — орган размножения и расселения у высших растений, источник запасных соединений, необходимых для растения на ранних этапах развития. Накопление элементов питания в семенах происходит в период формирования последних на материнском растении.

4.1. ФОРМИРУЮЩИЕСЯ СЕМЕНА

Формирование семян высших растений начинается с момента оплодотворения и заканчивается образованием зрелых семян. Условно этот период делят на три фазы (Bewley, 1997). Во время фазы I происходит интенсивное деление клеток и формирование структур семени. После окончания интенсивного клеточного деления начинается фаза II. На этой стадии развития резервные вещества интенсивно аккумулируются в семенах, что сопровождается увеличением сухой массы последних. После накопления сухой массы начинается фаза III, в течение которой достигается физиологическая зрелость семян. Наступление этой фазы определяет, по существу, окончание продукционного процесса у культурных растений.

Особенности распределения микроэлементов по органам зрелого семени во многом зависят от транспорта микроэлементов в семенах в ходе их формирования. Различают два основных транспортных потока элементов питания в семена: а) почва → корень → стебель → семена; б) вегетативные органы → семена. Первый путь тесно связан с транспортом элементов питания по ксилеме, который зависит от транспирации и корневого давления (см. гл. 3). Однако на стадии репродуктивного развития растений значительно снижается активность корней и соответственно поглощение питательных элементов из почвы. Поэтому при формировании семян возрастает роль ремобилизации минеральных веществ из других органов растений.

Под ремобилизацией понимают совокупность физиологических и биохимических процессов, направленных на вторичное использование минеральных элементов и запасных веществ формирующимися органами. Ремобилизация минеральных элементов включает следующие стадии: мобилизацию в индивидуальных клетках, ближний транспорт элементов по симпласту к флоэме, загрузку флоэмы и флоэмный транспорт. На стадии формирования семян интенсивность ремобилизации зависит от специфической потребности семян в конкретном элементе, минерального статуса вегетативных

частей, мобильности элементов при движении по флоэме. У хлебных злаков более 90% общего фосфора в зерновках может обеспечиваться ремобилизацией этого элемента из вегетативных органов. Для азота эта величина составляет 51–91% в зависимости от условий культивирования растений (Marschner, 1997).

Высокой степенью ремобилизации характеризуются и некоторые микроэлементы. В плоды люпина поступает до 50% микроэлементов от их исходного количества в листьях. Обнаружена высокая мобильность железа и меди в растениях пшеницы. В ее наливающуюся зерновку попадало около 77% железа от его общего содержания в стебле, и 40–62% меди от ее общего содержания в растениях. В пшенице интенсивность ремобилизации железа и меди заметно выше, чем таковая цинка, и намного выше, чем марганца (Garnett, Graham, 2005).

Интенсивность ремобилизации цинка из листьев определяется скоростью их старения (Marschner, 1997). В листьях цинк локализован в протопластах мезофилла, в меньшей степени в протопластах эпидермиса; основное же количество этого микроэлемента приурочено к цитоплазме (Brune et al., 1994). В созревающую зерновку пшеницы поступает менее 20% запасенного в вегетативных органах железа, тогда как запасы цинка вегетативных органов используются на 70% (Miller et al., 1993). В развивающиеся стручки соевых бобов может поступать до 40% железа и до 50% цинка от общего содержания этих элементов в листе (Wood et al., 1986). Значительным может быть также отток из листьев в семена никеля (Welch, 1995) и меди (Loneragan, 1981).

Скорость ремобилизации микроэлементов зависит также от минерального статуса растений. У пшеницы за весь период развития зерновки растения с высоким содержанием меди могут терять до 62% этого элемента, а с низким — до 40% (Garnett, Graham, 2005). Различия объясняют тем, что в листьях при дефиците микроэлементов велика доля их прочно связанных форм.

В ремобилизации микроэлементов из стареющих листьев участвуют транспортеры семейства YSL. У дикого вида арабидопсиса зафиксирована экспрессия генов *YSL1* и *YSL2* в стареющих листьях, у мутантов *ysl1* и *ysl3* — уменьшение интенсивности мобилизации из листьев металлов, включая железо (Waters et al., 2006).

Принято считать, что у высших растений обмен веществами между «дочерними» (зародышем и эндоспермом) и вегетативными органами по проводящим элементам (ксилеме или флоэме) невозможен. Обнаруженные в оболочках семян окончания сосудов не проникают в зародыш или эндосперм (Прокофьев, 1968; Гужов, 1991).

Сок флоэмы отличается от сока ксилемы большим содержанием ионов калия, сахарозы, аминокислот, органических кислот и амидов (Курсанов, 1976). Значения pH сока флоэмы: $\approx 8,0$, превышают значения pH сока ксилемы: 5,5–6,0 (Kochian, 1991). Биохимический состав сока флоэмы предполагает существование специфичных форм для транспорта микроэлементов. Вероятные лиганды, связывающие микроэлементы во флоэме, — цитрат, аминокислоты и мугеневая кислота (Marschner, 1997), никотианамин (Von Viren et al., 1999), глутатион (Steffens, 1990), фитохелатины (Rauser, 1999).

Мобильность химического элемента во флоэме играет важную роль в его транспорте. Этот показатель зависит от генотипа и минерального статуса растений. Однако при передвижении по флоэме (опыты *in vivo*) наиболее высока мобильность хлора, сопоставимая с мобильностью макроэлементов: калия, магния, фосфора, серы, азота (Marschner, 1997). Низкая мобильность отмечена для марганца, а из макроэлементов — для кальция. Железо, цинк, медь, бор и молибден отличает переменная (в зависимости

от условий) мобильность во флоэме. Однако однозначно оценить мобильность химических элементов во флоэме достаточно сложно.

По данным J. F. Loneragan (1981), подвижность меди во флоэме сильно меняется в зависимости от стадии развития растения. Марганец может передвигаться из листьев в созревающие семена, но не перемещается из старых листьев в молодые (Loneragan, 1988). Однако J. N. Pearson и Z. Rengel (1994) не обнаружили притока марганца в зерновку из листьев даже в условиях явного дефицита марганца. В целом мобильность микроэлементов во флоэме может зависеть от стадии развития растения, складывающихся донорно-акцепторных отношений и химической природы элемента (Kochian, 1991). На репродуктивной стадии развития растений ремобилизация микроэлементов и кальция обычно выше, чем в период вегетативного роста. Формирующиеся семена и плоды индуцируют старение листьев, в которых изменяется гормональный баланс, играющий важную роль в ремобилизации. Старение листьев могут также усиливать затенение и дефицит питательных веществ (азота), что соответственно повышает степень ремобилизации микроэлементов из этих органов. Отметим, что до сих пор не установлен вклад флоэмного транспорта микроэлементов в их аккумуляцию в зерновке по сравнению с транспортом по ксилеме.

К формирующейся зерновке пшеницы цинк поступает из вегетативных органов преимущественно по флоэме, в то время как марганец – по ксилеме (Herren, Feller, 1994). В колоске пшеницы цинк и марганец аккумулируются в колосковой чешуе, нижней цветочной и цветочной чешуях. Для макроэлементов такая аккумуляция не характерна (Pearson et al., 1995). В созревающую зерновку цинк поступает из колосковой и цветочных чешуй. Оттока марганца из этих органов не обнаружено (Pearson et al., 1995). До 75% от общего количества марганца, поступившего в ость колоса пшеницы, может аккумулироваться в колосковой и цветочных чешуях без последующей транслокации в зерновку (Pearson, Rengel, 1994). Этот факт объясняют низкой мобильностью марганца во флоэме и его неспособностью перемещаться из ксилемы во флоэму в области колосковой и цветочных чешуй (Herren, Feller, 1994).

Предполагают, что транспорт марганца в зерновку происходит в основном по ксилеме ости колоса. Из ости колоса марганец попадает в ксилему перикарпа и по апопласту достигает семенной кожуры и алейрона (Pearson et al., 1995), где концентрируется (Mazzolini et al., 1985). Экспериментально доказана возможность поступления марганца в область разрывов ксилемы в плодоножке, откуда этот элемент поглощается передаточными клетками и по симпласту попадает в проводящую систему зерновки (O'Brian et al., 1985).

Установлено ингибирующее действие меди на транспорт в зерновку цинка (Pearson et al., 1996b). Этот эффект возможен вследствие конкуренции между микроэлементами во флоэме, что может свидетельствовать о ее низкой емкости для микроэлементов. Аналогичного влияния меди, а также железа на транспорт в зерновку марганца не обнаружено.

После проведения экспериментов с изотопами ^{54}Mn и ^{65}Zn удалось выяснить, что скорость поступления этих микроэлементов в зерновку выше на ранних стадиях генеративного развития пшеницы, чем на завершающих (Pearson et al., 1996a; Pearson et al., 1998). Причем максимальное количество микроэлементов аккумулируется в наиболее интенсивно растущих в этот период тканях перикарпа (рис. 4.1). Это может быть обусловлено аттракцией микроэлементов перикарпом, масса которого на раннем этапе

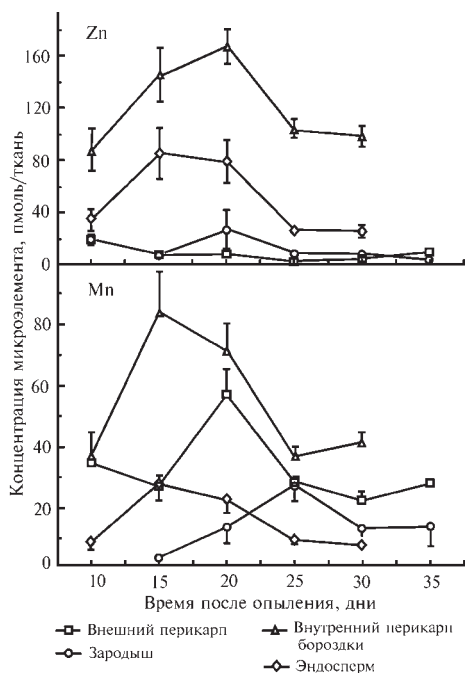


Рис. 4.1. Аккумуляция ^{65}Zn и ^{54}Mn в тканях зерновки пшеницы в процессе их развития [по: Pearson et al., 1998]

Цинк и марганец, поступившие непосредственно в зерновку, в основном перемещаются по флоэме проводящей системы бороздки и накапливаются в тканях ее эндокарпа. В зоне бороздки располагается основная проводящая система плода злаков, состоящая из одного или нескольких пучков. При разрушении флоэмы бороздки над зародышем (введением внутрь проводящего пучка горячей иглы) резко снижается поступление марганца и цинка в эндокарп, а также марганца в зародыш (рис. 4.2).

В дорсальные ткани перикарпа транспорт марганца и цинка может осуществляться по протофлоэме стенок завязи. Туда поступает менее 5% цинка и 15% марганца, транспортируемых в зерновку. В дорсальной области перикарпа располагаются три пучка протофлоэмы. Два из них локализованы на боковой стенке завязи и тянутся по всей длине зерновки. Третий пучок находится напротив складки на дорсальной стороне стенки завязи и простирается лишь на часть завязи. Эти пучки существуют до времени полусозревания зерновки или дольше, а затем постепенно отмирают с базипетального конца. В это время уменьшается поступление в перикарп цинка и особенно марганца. Возможно, марганец и цинк транспортируются в дорсальную часть перикарпа и через алейроновый слой зерновки: он выделяет соединения, попадающие через эндокарп в экзокарп. Для подтверждения этого предположения необходимы дополнительные исследования.

Основной приток цинка в зародыш созревающей зерновки пшеницы осуществляется по флоэме пучка, начинающегося в плодоножке. Разрушение флоэмы бороздки в зоне выше зародыша практически не влияет на поступление микроэлемента в этот орган в ходе его развития (рис. 4.2). В то же время транспорт в зародыш марганца может

созревания зерновки превышает массу других ее частей (Цингер, 1956). Кроме того, стенки завязи, из которых формируется перикарп, выполняют роль физиологического барьера, регулирующего транспорт веществ из тканей вегетативных в генеративные (Физиология семян, 1982, Сравнительная анатомия..., 1985).

Аккумуляция марганца и цинка в зародыше происходит на более поздних этапах развития зерновки. На заключительном этапе созревания зерновки пшеницы происходит усиленная ретранслокация цинка и марганца в зародыш (Pearson et al., 1998). При этом цинк из перикарпа оттекает по флоэме проводящего пучка плодоножки. Подобный путь транспорта не характерен для марганца. Отток марганца из флоэмного пучка бороздки перикарпа происходит по апопласту через полость эндосперма, т. е. по системе симпласт–апопласт–симпласт (Pearson et al., 1998).

Преимущественную аккумуляцию цинка в зародыше и алейроне пшеницы объясняют повышенной концентрацией в этих частях зерновки белков и фитина (Ozturk et al., 2006).

проходить по флоэме как пучка плодоножки, так и бороздки. Поэтому разрушение последней существенно снижает поступление марганца в зародыш (Pearson et al., 1998).

У кукурузы, проса и сорго разгрузка флоэмы локализована в плодоножке, т. е. у основания развивающейся зерновки (Bewley, Black, 1994). Затем транспорт веществ осуществляется по симпласту халазы, представляющей собой материнскую ткань (Bewley, Black, 1994; Kosegarten, Mengel, 1998). Запасяющие ткани семян не связаны с тканями материнского растения симпластом. Поэтому переход соединений из симпласта в апопласт семян обычно происходит в зоне зародыша (Kosegarten, Mengel, 1998). Подобные факты обнаружены в зерновках риса (Oparka, Gates, 1981), ячменя и пшеницы (Cook, Oparka, 1983), кукурузы (Felker, Shannon, 1980) и в семенах бобовых (Kosegarten, Mengel, 1998).

Перемещаясь по апопласту, органические и минеральные соединения достигают специализированных передаточных клеток, локализованных в эндосперме (Bewley, Black, 1994; Wobus, Weber, 1999). Форма этих клеток увеличивает площадь поглощения растворов эндоспермом (Bewley, Black, 1994). Затем ассимиляты снова переходят в симпласт и транспортируются к местам запасаения (Kosegarten, Mengel, 1998). Подобный путь транспорта характерен для фотоассимилятов, а также минеральных форм азота и фосфора (Wolswinkel, 1992).

У риса, в отличие от пшеницы, не отмечается разрывов в ксилеме в зоне основания зерновки, соответственно транспорт микроэлементов к созревающим зерновкам риса может осуществляться с транспирационным током по ксилеме. В эндосперм риса минеральные вещества поступают по апопласту в направлении от эпидермиса нуцеллуса через клетки алейронового слоя (Krishnan, Dayanandan, 2003). Накопление цинка в зерновках коричневого риса мало менялось с увеличением концентрации цинка в среде (Jiang et al., 2008).

Интенсивное поступление микроэлементов в зерновку совпадает с их сильным оттоком из вегетативных органов. Сахароза преимущественно транспортируется по проводящей системе бороздки к эндосперму, где распределяется в радиальном направлении и запасается в виде крахмала. Микроэлементы, как уже упоминалось, поступают в эндосперм в значительно меньшем количестве (Pearson et al., 1998).

На заключительных этапах созревания марганец и цинк могут перераспределяться внутри зерновки (пшеница) с током воды (Pearson et al., 1998). Ретранслокация из перикарпа отмечена для марганца. Аккумуляция цинка в зародыше и эндосперме происходит за счет оттока этого металла из верхней и нижней цветковых чешуй. Возможно, марганец не перемещается из вегетативных тканей вторичного колоска и накапливается

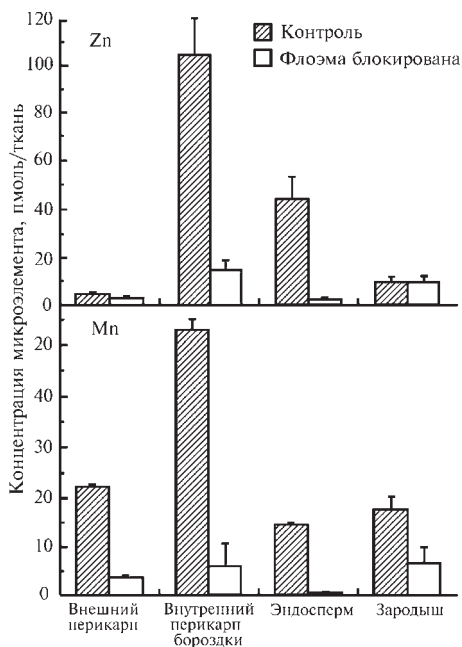


Рис. 4.2. Аккумуляция ^{65}Zn и ^{54}Mn в тканях зерновки пшеницы после разрушения флоэмы бороздки выше зоны зародыша [по: Pearson et al., 1998]

в зерновке в результате транспорта из запасных фондов в плодоножке и ости. По мере созревания зерновки клетки перикарпа разрушаются и большинство его ассимилятов попадает в эндосперм. Несмотря на возможность ремобилизации микроэлементов из перикарпа на завершающей стадии развития, в зрелых зерновках этот орган продолжает сохранять довольно много микроэлементов (см. 4.2). Поэтому использование технологий приготовления муки, в которых перикарпий изымается (лущение), приводит к сильному обеднению микроэlementного состава муки.

На примере арабидопсиса показано, что у двудольных растений этого вида накопление в семенах железа и никотианамина связано с белком AtYSL1. Мутанты *ysl1* с нарушенными функциями этого белка концентрировали в семенах значительно меньше железа и никотианамина по сравнению с диким видом даже в условиях избыточного содержания в среде железа (Jean et al., 2005).

4.2. ЗРЕЛЫЕ СЕМЕНА

4.2.1. ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ

Уровень содержания микроэлементов в зрелых семенах и вариabельность микроэlementного состава растений в основном определяются генотипическими особенностями культур, возрастом растений и экологическими факторами. Принято считать, что у высших растений элементный состав репродуктивных органов отличается большим постоянством, чем таковой вегетативных. Относительный консерватизм генеративных органов обусловлен более строгим генетическим контролем. В условиях острого дефицита минеральных элементов формирование генеративных органов заторможено или вовсе не происходит. Избыточному накоплению элементов в семенах и плодах препятствуют барьерные функции вегетативных органов, например концентрирование металлов в апопласте корней.

Вместе с тем содержание микроэлементов в семенах растений варьирует в довольно широком диапазоне (табл. 4.1; 4.2), что обусловлено генетическими и экологическими факторами (Ягодин и др., 1989, 1990). У злаков высокая концентрация железа обнаружена в зерновках ячменя и риса, а марганца в зерновках овса (табл. 4.1). Среди бобовых концентрации бора, железа, меди и цинка в семенах сои обычно выше, чем в семенах гороха и фасоли (табл. 4.2). Самые высокие концентрации кобальта установлены в семенах фасоли. Среднее содержание молибдена в семенах бобовых уменьшается в ряду: горох > соя > фасоль. В целом содержание микроэлементов в семенах бобовых выше, чем в зерновках злаков. Наиболее сильные различия между этими группами растений установлены по содержанию в семенах молибдена и бора. Не случайно бобовые культуры относят к растениям — концентраторам микроэлементов. Выявленные закономерности следует рассматривать как ориентировочные, поскольку они базируются на результатах усреднения многочисленных данных, полученных с использованием различных методических подходов. Концентрация микроэлементов в семенах может варьировать у растений не только разных видов, но и в пределах одного вида (табл. 4.3).

Уровень накопления и состав микроэлементов в семенах в значительной степени зависят и от почвенно-климатических факторов. В зоне тайги и подтайги в зерновках пшеницы, ячменя, ржи и овса содержится больше марганца, но меньше меди и молиб-

Таблица 4.1. Концентрация микроэлементов в зерновках злаков
[модифицировано по: Ягодин, 1989]

Элемент	Концентрация, мг/кг сухой массы		
	Средняя	Минимальная	Максимальная
Пшеница			
Fe	37,5 ± 3,1	20,7 ± 2,7	64,5 ± 9,6
Mn	38,6 ± 3,4	21,3 ± 4,2	71,1 ± 8,4
Cu	4,99 ± 0,29	2,78 ± 0,34	8,05 ± 1,19
Zn	30,1 ± 2,1	19,8 ± 1,9	47,4 ± 4,9
Co	0,104 ± 0,032	0,079 ± 0,021	0,252 ± 0,076
Mo	0,382 ± 0,063	0,197 ± 0,038	0,872 ± 0,165
B	1,44 ± 0,32	0,78 ± 0,36	1,62 ± 0,53
Ячмень			
Fe	74,8 ± 13,7	35,1 ± 5,8	120,8 ± 20,9
Mn	30,3 ± 4,8	15,5 ± 2,3	50,8 ± 12,7
Cu	6,03 ± 0,79	3,61 ± 0,58	9,80 ± 2,07
Zn	30,3 ± 2,7	19,9 ± 3,0	37,7 ± 3,7
Co	0,14 ± 0,09	0,07 ± 0,04	0,21 ± 0,13
Mo	0,44 ± 0,14	0,18 ± 0,04	0,66 ± 0,17
B	2,74 ± 0,60	1,72 ± 0,59	2,87 ± 1,06
Овес			
Fe	48,9 ± 4,6	37,3 ± 4,8	75,1 ± 10,0
Mn	54,8 ± 10,0	28,3 ± 7,8	117,9 ± 30,5
Cu	6,15 ± 0,69	3,85 ± 0,73	9,11 ± 1,19
Zn	26,7 ± 6,8	18,1 ± 5,1	48,6 ± 17,2
Co	0,080 ± 0,001	0,027 ± 0,007	0,113 ± 0,028
Mo	0,48 ± 0,10	0,23 ± 0,06	0,73 ± 0,13
B	2,24 ± 0,51	1,06 ± 0,53	2,41 ± 0,80
Кукуруза			
Fe	28,1 ± 4,3	18,2 ± 1,7	30,4 ± 2,8
Mn	9,2 ± 1,9	6,1 ± 1,4	9,5 ± 1,5
Cu	2,91 ± 0,47	1,94 ± 0,53	3,44 ± 0,29
Zn	28,3 ± 3,0	23,4 ± 2,4	40,3 ± 4,8
Co	1,92	1,82	2,02
Mo	0,142 ± 0,044	0,070 ± 0,031	0,403 ± 0,208
B	2,93 ± 0,07	2,50 ± 0,50	3,50 ± 0,50
Рис			
Fe	58,4 ± 19,4	38,0 ± 10,3	90,6 ± 38,5
Mn	35,1 ± 10,9	18,4 ± 5,4	79,1 ± 29,6
Cu	5,95 ± 1,09	3,69 ± 0,76	7,92 ± 0,86
Zn	25,5 ± 3,0	17,9 ± 2,3	35,5 ± 4,3
Mo	0,74	0,24	3,23

дена, чем у растений лесостепи и степи. В зоне тайги и подтайги обнаружено и более низкое содержание меди в семенах гороха. Встречаются сведения о довольно сильных колебаниях в микроэлементном составе семян растений в разные годы (Битюцкий, 2005). Реакция почв и содержание в них карбонатов являются важными экологическими факторами, влияющими на состав семян растений (табл. 4.4). У растений, выращенных на карбонатных почвах, более низкая концентрация в семенах кобальта и марганца, а также цинка.

Таблица 4.2. Концентрация микроэлементов в семенах зернобобовых культур
[модифицировано по: Ягодин, 1990]

Элемент	Концентрация, мг/кг сухой массы		
	Средняя	Минимальная	Максимальная
Горох			
Fe	56,4 ± 5,0	36,6 ± 6,3	75,2 ± 8,5
Mn	20,9 ± 2,6	10,5 ± 1,1	23,7 ± 1,8
Cu	10,2 ± 1,0	6,2 ± 0,7	15,7 ± 1,6
Zn	36,4 ± 2,4	28,6 ± 4,3	55,6 ± 5,6
Co	0,31 ± 0,08	0,23 ± 0,06	0,63 ± 0,22
Mo	5,4 ± 0,8	1,35 ± 0,41	14,53 ± 5,39
B	7,00 ± 0,78	6,48 ± 0,48	12,78 ± 2,49
Соя			
Fe	131,9 ± 23,5	86,0 ± 11,4	178,0 ± 40,1
Mn	31,2 ± 2,7	19,5 ± 2,3	45,8 ± 5,4
Cu	14,8 ± 1,6	9,4 ± 1,8	19,3 ± 2,2
Zn	51,3 ± 3,7	33,7 ± 3,2	67,6 ± 8,9
Co	0,37 ± 0,08	0,13	0,46
Mo	3,89 ± 1,08	1,04 ± 0,53	13,13 ± 3,00
B	24,4 ± 2,7	23,0 ± 3,8	40,3 ± 6,3
Фасоль			
Fe	61,7 ± 10,5	61,1 ± 20,5	98,1 ± 24,7
Mn	17,5 ± 3,2	6,0	87,0 ± 67,0
Cu	8,5 ± 0,6	3,6 ± 1,3	9,9 ± 1,8
Zn	32,4 ± 4,4	29,4 ± 6,2	46,3 ± 6,8
Co	0,73 ± 0,54	0,45 ± 0,32	9,17 ± 4,47
Mo	2,42 ± 0,54	0,27 ± 0,14	8,16 ± 1,29
B	15,8 ± 4,7	14,7 ± 1,3	25,3 ± 4,7

В условиях агроценозов содержание микроэлементов в семенах растений зависит от вида и способов применения макро- и микроудобрений. Спектр эффектов, вызываемых макроудобрениями, весьма широк. На территории Забайкалья максимальные значения концентраций железа в зерне пшеницы отличались от минимальных в 2,2 раза: 37–81 мг/кг, а в зерне овса — в два раза: 24–47 мг/кг (Кашин, Иванов, 2007).

Под влиянием внесения в почву минеральных удобрений (N, P, K) концентрация микроэлементов в семенах может как увеличиваться, так и уменьшаться (Rengel et al., 1999). Под влиянием фосфорных удобрений снижается концентрация в семенах разных видов растений железа, цинка и других микроэлементов. Во многих случаях увеличение содержания микроэлемента в удобрениях сопровождается его накоплением в семенах. Масштабы накопления зависят от способа применения микроудобрений. Так, наиболее сильное запасание молибдена в семенах люпина происходит при некорневой подкормке этим элементом, а не при предпосевной обработке семян (Львов, 1989).

На микроэлементный состав семян влияют взаимоотношения: синергизм или антагонизм элементов в системе почва—растение (см. 3.2.7). Например, содержание марганца в зерновках кукурузы при внесении в почву молибденовых удобрений увеличивается (синергизм), а содержание железа в зерновках риса и кукурузы при внесении цинковых удобрений уменьшается (антагонизм). Фосфор негативно влияет на поступление в семена цинка и марганца, а сера на поступление молибдена. Конкуренция микроэлементов происходит не только на стадии их поглощения корнем, но и при транс-

Таблица 4.3. Концентрация микроэлементов в частях зерновок кукурузы различных образцов через 24 ч после замачивания [модифицировано по: Битюцкий и др., 1999]

Разновидности	Концентрация, мкг/г сухой массы		
	Fe	Mn	Zn
Зародыш			
1	157,0 ± 9,0	26,9 ± 0,9	64,0 ± 4,9
2	129,6 ± 7,7	23,6 ± 1,3	46,5 ± 3,1
3	133,1 ± 7,4	22,5 ± 1,4	45,2 ± 2,6
4	151,0 ± 5,0	29,5 ± 0,1	64,2 ± 1,3
5	149,1 ± 2,4	26,2 ± 0,8	55,1 ± 2,9
6	156,0 ± 9,3	30,5 ± 0,4	61,4 ± 3,6
7	146,7 ± 8,0	21,4 ± 1,3	54,1 ± 2,6
Эндосперм			
1	55,4 ± 4,0	17,6 ± 0,7	11,3 ± 1,6
2	44,2 ± 2,3	13,7 ± 4,3	10,1 ± 0,2
3	41,6 ± 3,6	11,1 ± 1,0	8,8 ± 0,2
4	42,7 ± 3,4	13,0 ± 2,2	8,1 ± 0,9
5	46,2 ± 1,2	13,1 ± 1,4	8,3 ± 1,4
6	42,9 ± 0,7	11,4 ± 0,2	7,5 ± 0,4
7	53,0 ± 1,8	16,2 ± 0,6	9,7 ± 0,4
Семенные покровы			
1	124,5 ± 3,8	32,1 ± 1,5	41,6 ± 1,8
2	117,9 ± 2,9	28,0 ± 2,4	42,9 ± 0,8
3	146,9 ± 7,5	27,6 ± 4,1	39,5 ± 5,7
4	137,9 ± 5,0	27,2 ± 2,1	43,2 ± 3,4
5	140,8 ± 23,4	27,0 ± 2,7	40,8 ± 6,5
6	138,1 ± 4,6	29,0 ± 1,8	43,4 ± 2,6
7	148,5 ± 19,0	40,2 ± 4,8	39,8 ± 1,8

- Примечание. 1. Зубовидная красная с желтой верхушкой (*Zea mays indentata* Sturt. var. *luteoapicularis*. Kulesch. et. Kozhhuh.), местная, США (695 — номер по каталогу мировой коллекции ВИР);
 2. Зубовидная белая (*Zea mays indentata* Sturt. var. *leucodon* Al.), местная, США (689);
 3. Зубовидная желтая с белой верхушкой (*Zea mays indentata* Sturt. var. *xanthodon* Al.) Minnesota 23, США (1106);
 4. Кремнистая желтая (*Zea mays indurata* Sturt. var. *vulgata* Korn.), местная, Дагестан (1994);
 5. Кремнистая желтая (*Zea mays indurata* Sturt. var. *vulgata* Korn.), местная, Молдавия (2225);
 6. Кремнистая белая (*Zea mays indurata* Sturt. var. *alba* Al.), местная белая кремнистая, Северный Кавказ (7103);
 7. Крахмалистая белая (*Zea mays amyloperla* Sturt. var. *nivea* Kulesch. et Kozhhuh.), Киргизия (11806).

порте в растении. Микроэлементы, нанесенные на поверхность вегетативных органов (некорневые подкормки), влияют на элементный состав семян. Так, при опрыскивании растений ячменя соединениями меди в зерновках достоверно снижается концентрация марганца. В свою очередь, поступление в зерновки меди ингибируют кобальтовые удобрения (Битюцкий, Кащенко, 1996).

Несмотря на то что экологические факторы оказывают существенное влияние на элементный состав семян, растительный организм может в какой-то мере поддерживать необходимый уровень содержания минеральных элементов в семенах. Некоторые элементы, находящиеся в среде в малоподвижной форме, преимущественно концен-

Таблица 4.4. Средняя концентрация элементов в семенах растений 35 видов различных семейств Asteraceae, Apiaceae, Papilionaceae, Caryophyllaceae, Rosaceae, Polygonaceae [модифицировано по: Tyler, Zohlen, 1998]

Элемент	Концентрация, мкмоль/г сухой массы	
	Карбонатные почвы, pH 7,5–8,5	Кислые почвы, pH 4,5–6,0
K	229	228
Rb	0,14	0,32
Mg	95	104
Ca	246	199
Mn	0,9	1,4
Fe	1,3	1,3
Co	0,0021	0,0045
Cu	0,17	0,19
Zn	0,53	0,65
Mo	0,016	0,013
B	3,4	3,3
P	134	152
S	77	76

трируются в семенах. Такой вывод был сделан на основании анализа отношения концентраций микроэлементов в семенах и листьях растений, которые были выращены на карбонатных и кислых почвах (рис. 4.3). Под влиянием дефицита (карбонатные почвы) концентрация марганца, железа, бора в листьях уменьшалась в большей степени, чем в семенах. Как известно, подвижность указанных элементов в почве очень сильно сни-

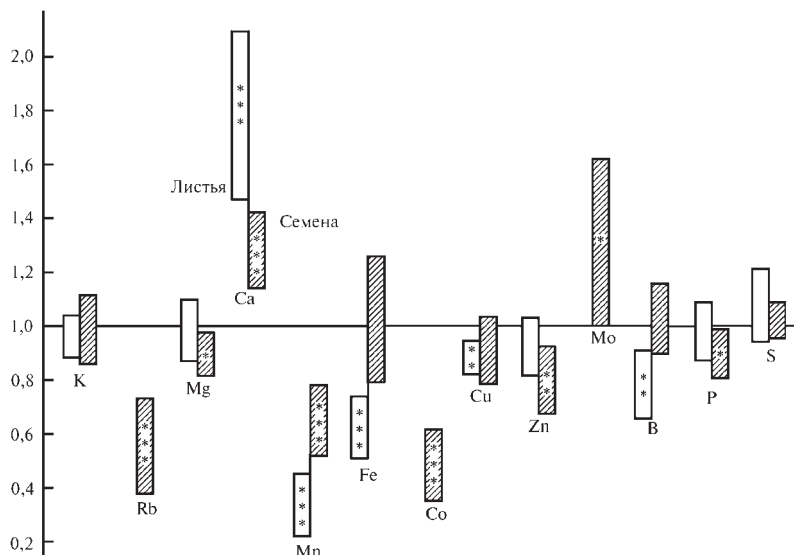


Рис. 4.3. Средние отношения (карбонатная почва: кислая почва) концентраций элементов в листьях и семенах растений 35 видов семейств Asteraceae, Apiaceae, Papilionaceae, Caryophyllaceae, Rosaceae, Polygonaceae [по: Tyler, Zohlen, 1998]:

достоверность различий: * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$, *** $p < 0,001$

жается с повышением рН среды. В семенах концентрация микроэлементов может стабилизироваться в результате их перераспределения между вегетативными и генеративными органами.

4.2.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Относительно микроэлементов, в отличие от органических веществ (белков, углеводов, липидов) и макроэлементов (N, P, K, Ca, Mg), этот вопрос изучен слабо. Основные сведения получены на примере зерновок злаков (Битюцкий и др., 1999, 2000; Bityutskii et al., 2002). В зрелых зерновках кукурузы наиболее высокие концентрации микроэлементов (расчет на единицу сухой массы), как правило, регистрируют в тканях семенных покровов и зародыша, а наиболее низкие — в тканях эндосперма (табл. 4.3).

Высокие концентрации меди и цинка отмечены в зародышах злаков (Школьник, 1974; Longnecker, Robson, 1993). Однако запасы элементов питания в зародыше пшеницы невелики и составляют от 4 до 10% от их общего содержания в зерновке. Содержание цинка, марганца и бора в зародыше может достигать соответственно 20, 27 и 13% от общего содержания этих микроэлементов в зерновке пшеницы (Moussavi-Nik et al., 1998). Плодовые и семенные оболочки также значительно обогащены питательными элементами. Аккумуляция микроэлементов (Fe, Mn, Zn, Cu) в семенной кожуре пшеницы может достигать 60% от их общего содержания в зерновке (Moussavi-Nik et al., 1998). В покровах зерновки пшеницы обнаружена высокая концентрация хлора (Mazzolini et al., 1985), а также макроэлементов: магния, кальция и серы (Moussavi-Nik et al., 1998). Обычно наибольшей зольностью отличаются непосредственно примыкающие к зародышу внутренние слои семенной оболочки (Кретович, Козьмина, 1950).

Вместе с тем у злаков основным запасующим органом многих минеральных элементов, в том числе и микроэлементов, служит эндосперм — самый крупный орган зерновки злаков, занимающий около 83% объема всего плода. У кукурузы запасы цинка в эндосперме и зародыше сопоставимы, что связано с высокой концентрацией этого элемента в тканях зародыша (Bityutskii et al., 2002). В зрелом эндосперме пшеницы сосредоточено от 20 до 40% запасов минеральных питательных элементов (P, K, S, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, B) зерновки (Moussavi-Nik et al., 1998).

В зерновках пшеницы и других зерновых культур концентрация селена варьирует в диапазоне 5–720 мкг/кг (Lyons et al., 2005). В зерновках пшеницы, выращенной в Мексико, концентрация селена находится в диапазоне 30–200 мкг/кг, а выращенной на юге Австралии — в диапазоне 70–280 мкг/кг. Наибольшая концентрация селена характерна для зерновок диплоидной пшеницы, *Aegilops tauschii* и ржи. Темноокрашенные зерновки ржи имели более высокое содержание селена, серы и марганца по сравнению с зерновками светлой окраски. Причины таких различий не известны. Не выявлено существенных различий между коммерческими генотипами твердой и мягкой пшеницы, тритикале и ячменя. Предполагают, что концентрация селена в зерновках детерминирована концентрацией доступных для растений форм этого элемента в почвах (Lyons et al., 2005).

При использовании сканирующего электронного микроскопа в комбинации с рентгеновским микроанализом была получена информация о детальном распределении микроэлементов в пределах отдельных органов зрелой зерновки (табл. 4.5). Так,

Таблица 4.5. Концентрация микроэлементов в различных частях зерновки пшеницы *Triticum aestivum* [модифицировано по: Mazzolini et al., 1985]

Часть зерновки	Концентрация, мкг/г сухой массы			
	Mn	Fe	Cu	Zn
Эндосперм	$(3 \pm 1) \cdot 10$	$< 4 \cdot 10$	< 8	$(4 \pm 1) \cdot 10$
Зародышевый корешок	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(2,1 \pm 0,8) \cdot 10^2$	$(2 \pm 1) \cdot 10$	$(5,5 \pm 0,9) \cdot 10^2$
Проводящий пучок	$(6,0 \pm 0,9) \cdot 10^2$	$(5 \pm 2) \cdot 10$	$(4 \pm 0,8) \cdot 10$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^2$
Щиток	$(5,7 \pm 1) \cdot 10^2$	$(5,7 \pm 1) \cdot 10^2$	$(8 \pm 2) \cdot 10$	$(6 \pm 1) \cdot 10^2$
Колеориза	$(2 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$< 4 \cdot 10$	$(4,2 \pm 0,7) \cdot 10^2$
Листовое примордие	$(2,9 \pm 0,5) \cdot 10^2$	$(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(8 \pm 2) \cdot 10$	$(4,1 \pm 0,7) \cdot 10^2$
Семенные покровы	$(5 \pm 0,9) \cdot 10^2$	$(9 \pm 2) \cdot 10$	$(1 \pm 0,5) \cdot 10$	$(7 \pm 2) \cdot 10$

Примечание. Концентрации определены с помощью протонного микроанализа. Ошибка ± 1 sd.

для пшеницы наибольшая концентрация марганца отмечена в зародышевом корешке (рис. 4.4), а наименьшая в колеоризе. Концентрация цинка выше в щитке, ниже в листовом примордии. Самая высокая концентрация железа установлена в сосудистом пучке и щитке, а самая низкая в колеоризе и листовых примордиях (Mazzolini et al., 1985).

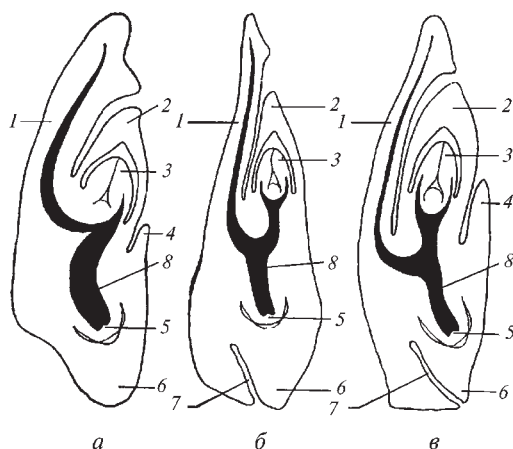


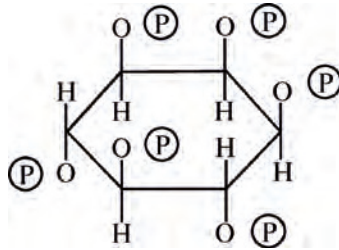
Рис. 4.4. Основные типы строения зародышей злаков [модифицировано по: Жизнь растений, 1982]:

а — фестукоидный (у ежи — *Dactylis*); б — паникоидный (у ветвянки — *Brachiaria*); в — эрагrostидный (у травы бизонов — *Buchloe*); 1 — щиток, 2 — колеоптиль, 3 — почечка, 4 — эпибласт, 5 — зародышевый корень, 6 — колеориза, 7 — щель между нижней частью щитка и колеоризой, 8 — проводящий пучок

Неоднородно распределение минеральных элементов и в эндосперме. В этом органе злаков различают ткань, обогащенную крахмалом, и алейроновый слой. Обычно алейроновый слой однорядный, клетки выглядят прямоугольными, однако у *Hordeum sativum* он трех-четырёхрядный. В целом форма, размеры, строение этого слоя варьируют у представителей различных подсемейств и триб злаков. В алейроновом слое сосредоточены макро- и микроэлементы, но содержание микроэлементов, как правило, на один-два порядка ниже, чем макроэлементов.

4.2.3. ФОРМЫ

В семенах микроэлементы находятся в ионной и связанной форме. Металлы-микроэлементы в основном входят в состав фитатов — нерастворимых комплексов с различными катионами (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+) фитиновой кислоты или миоинозитолгексафосфата



Фитаты представляют собой смешанные K-, Mg-, Ca-соли *мио*-инозитолгексафосфорной кислоты (Овчаров, 1976; Физиология и биохимия..., 1982). Калий и магний — постоянные компоненты фитатов. Концентрация в фитатах кальция широко варьирует в зависимости от вида растений (Физиология семян, 1982; Соболев, 1985; Bewley, Black, 1994). В небольших количествах в фитине содержатся натрий, железо, марганец, медь (Физиология семян, 1982; Barba et al., 1997), а также цинк и барий (Reid et al., 1999a, b). У бобовых и злаков содержание фитина в семенах достигает 1,5%, у масличных — 3% от сухой массы (Азаркович и др., 1999). Общее содержание фитатов в зерновках кукурузы изменяется от 3 до 6 мкмоль/г сырой массы (Gibson, Ullah, 1990; Barba et al., 1997).

Фитин в клетках растений приурочен к алейроновым зернам — белковым телам вакуолярного происхождения (Физиология семян, 1982; Соболев, 1985; Bewley, Black, 1994). Такая приуроченность фитина указывает на взаимосвязь процессов накопления в семенах запасных белков и питательных элементов (Kosegarten, Mengel, 1998). Установлена корреляция между скоростью накопления в семенах запасных белков и калия, а также фосфора (Grusak et al., 1999). В зерновках злаков концентрация белка коррелировала с концентрацией в них марганца, цинка, железа и меди (Rengel et al., 1999).

В клетках семян белковые тела размерами от 0,1 до 25 мкм окружены однослойной мембраной (Соболев, 1985; Bewley, Black, 1994). У некоторых злаков такая мембрана может отсутствовать (Bewley, Black, 1994). В качестве включений белковые тела содержат растворимые (глобиды) и нерастворимые (кристаллоиды) соединения белковой природы, а также друзы оксалата кальция (Физиология семян, 1982). В связи с этим алейроновые зерна делят на простые (без включений) и сложные (с включениями). Кристаллический фитин в глобоиде «сложных» зерен погружен в зону, образованную фитин-белковыми комплексами (Физиология семян, 1982; Соболев, 1985). Алейроновые зерна содержат кроме запасных соединений (фитина, белков) необходимые для их расщепления ферменты (Прокофьев, 1968; Измайлов, 1986; Jones, 1995).

Синтез фитина происходит в цитозоле в шероховатом эндоплазматическом ретикулуме (Bewley, Black, 1994). Присоединение катионов макро- и микроэлементов к фосфатным группам *мио*-инозитолгексафосфорной кислоты осуществляется за счет электростатических связей (Lott et al., 1995). Затем происходит упаковка фитатов в транспортные везикулы и их миграция к вакуолярной мембране белковых тел. После слияния с вакуолярной мембраной фитат достигает глобоида, где и откладывается (Bewley, Black,

1994). Внутри белковых тел отложение запасных белков происходит одновременно с отложением фитатов. Транспортные везикулы для фитатов и белков образуются с участием аппарата Гольджи (Bewley, Black, 1994).

В семенах фитаты являются основным резервом фосфора. В зависимости от вида растений и органа семян содержание фосфора в фитиновой кислоте может варьировать от 40 до 86% общего фосфора (Кретович, Козьмина, 1950; Цингер, 1956; Reid et al., 1999a). Фитин встречается главным образом в виде глобидных включений внутри белковых тел, имеющих вакуолярное происхождение. При этом доля фитина в составе глобидных кристаллов наиболее высока. Глобидные кристаллы той или иной формы (призмы, друзы) по-разному распределены в белковых телах (Bewley, Black, 1994).

Зародыш, алейроновый слой, эндосперм, семядоли, щиток идентифицированы как органы биосинтеза и локализации фитина (Gibson, Ullah, 1990). Исключение составляет такой злак, как кукуруза, у которой до 88% фитиновой кислоты сосредоточено в зародыше (Barba et al., 1997). Этот факт объясняют тем, что белковые тела крахмалистого эндосперма не содержат глобидов, внутри которых локализуются фитаты (Bewley, Black, 1994). Однако А. М. Соболевым (1985) было установлено, что в простых алейроновых зернах, не содержащих глобидов, фитин может откладываться в виде фитин-белковых комплексов.

Концентрация фитина в кукурузе колеблется от 3 до 6 мкмоль на 1 г сырой массы зерновки. В формирующихся зерновках риса фитиновая кислота синтезируется в алейроновом слое и щитке, а в крахмалистом эндосперме она не образуется. Вероятно, биосинтез фитина начинается в цистернах эндоплазматического ретикулума, затем фитин «упаковывается» в транспортные везикулы, которые мигрируют к вакуолярной мембране и сливаются с ней (Bewley, Black, 1994). На заключительных этапах биосинтеза частицы фитина накапливаются в полости вакуоли и формируют глобид. Биохимические стадии синтеза фитиновой кислоты до конца не выяснены. Предположительно, сначала из глюкозы-6-фосфата формируется миоинозитол-1-фосфат, к которому присоединяются еще пять фосфорных групп (донор АТФ) и образуется миоинозитолгексафосфорная кислота (фитиновая кислота). Переходных форм от моно- к гексафосфорилированным формам миоинозитола не выявлено.

Ионы минеральных элементов присоединяются к фитиновой кислоте в результате взаимодействия с отрицательно заряженными фосфатными группами. Из минеральных элементов глобидные кристаллы в наибольших количествах содержат фосфор, калий и магний, отмечаются также кальций, железо, марганец и другие микроэлементы. Глобидные кристаллы из алейронового слоя пшеницы, удаленного от зародыша, содержат больше кальция, а вблизи зародыша больше железа. Элементный состав фитатов в различных частях семян неоднороден. В семенах бобовых наибольшее количество кальция находится в фитине зародышевого корешка и гипокотыля, наименьшее — в фитине семядолей (Физиология и биохимия..., 1982). У ячменя фитаты алейрона содержат больше кальция, но меньше магния, калия и фосфора, чем фитаты щитка (Ockenden, Lott, 1988).

Фитаты — плохо растворимые в воде соединения (Боннер, Варнер, 1968; Овчаров, 1976). Однако растворимость фитатов сильно зависит от их элементного состава. Высокая растворимость в воде установлена для фитатов калия и натрия, тогда как фитаты двух- и трехвалентных металлов образуют гораздо менее растворимые формы (Lott et al., 1995; Wise, 1995). Цинк в составе фитатов увеличивает их устойчивость к гидролизу при прорастании семян (Marschner, 1997).

Хотя минеральные вещества концентрируются главным образом в глобоидных кристаллах, некоторое количество элементов непосредственно связывается белками белковых тел. В белковых телах семян сосны (*Picea glauca* Moench Voss) содержались наряду с обычными фитатами небольшие частицы размерами 0,14–0,25 мкм, представлявшие собой обогащенную железом форму фитатов. С помощью рентгенофлуоресцентного анализа в них обнаружено очень много железа и фосфора, много калия и магния и мало кальция и цинка (Reid et al., 1999b).

Ферритин — одна из форм запасаания железа (Briat, Lobréaux, 1997), синтезирующаяся в листьях, цветках и семенах растений (Lobréaux, Briat, 1991; Barcelo et al., 1995). В семенах гороха в форме ферритина сосредоточено около 90% от общего содержания железа (Marentes, Grusak, 1998). Ферритин локализуется в зародышах и семенных покровах (Lobréaux, Briat, 1991). В ходе прорастания ферритин разрушается, а содержащееся в нем железо используется растущим проростком. Деградация ферритина в прорастающих семенах сопровождается образованием свободных радикалов. Эти радикалы модифицируют ферритиновую белковую оболочку, которая затем разрушается протеазами (Briat et al., 1995, 2006). Вместе с тем существует мнение: предположение о том, что ферритин — основной источник железа для проростков, нуждается в подтверждении (Briat, 2007).

Часть питательных элементов в семенах растений связана с пектиновыми веществами срединной пластинки и клеточной стенки (Школьник, 1974; Рудакова и др., 1987). Такой тип связи характерен для щелочных (K), щелочноземельных элементов (Ca, Mg), а также микроэлементов (Cu, Fe, Zn) (Физиология растительных..., 1989). Последние задействованы в биосинтезе клеточных стенок и образуют прочные координационные связи с карбоксильными группами пектиновых веществ и целлюлозы (Рудакова и др., 1987; Каракис и др., 1989). В клеточных стенках бор вместе с кальцием обеспечивает перекрестное связывание полисахаридов (см. гл. 2).

Сведения о формах молибдена в семенах немногочисленны. Возможно, молибден связывается группой запасных белков, имеющих к нему высокое сродство. Часть этих белков представляет собой молибдокофактор (Мосо), которого много в семенах бобовых: горох, фасоль, люпин, соя (Львов и др., 1997). В покоящихся семенах гороха Мосо обнаружен в трех основных формах: термостабильных белков, термолабильных белков и диализируемого низкомолекулярного кофактора. Во всех выделенных формах Мосо находится в виде безмолибденового предшественника. Возможно, у бобовых молибден включается в состав предшественника Мосо при прорастании семян. Об этом свидетельствует появление активности ксантиндегидрогеназы и нитратредуктазы в процессе прорастания семян гороха одновременно с исчезновением в них Мосо-белков. Таким образом, Мосо-белки в семенах выступают донорами активного Мосо в процессе прорастания и, кроме того, предшественниками Мо-ферментов.

4.3. ПРОРАСТАЮЩИЕ СЕМЕНА

4.3.1. ДИНАМИКА

Процессы мобилизации элементов питания в семенах приурочены к периоду прорастания семян и формирования проростка. Термин «прорастание» трактуется неоднозначно. По правилам ISTA (International Seed Testing Association) прорастание — это появление и формирование из зародыша семени важнейших структур, определяющих способность зародыша развиваться в почве в нормальное растение при благоприятных условиях (Физиология семян, 1982). С морфологических позиций под прорастанием понимают превращение зародыша в проросток (Физиология семян, 1982). Прорастание заканчивается появлением на поверхности почвы первого зеленого листа и переходом растения к автотрофному способу питания (Корнев, 1990; Обручева, Антипова, 1997). Существует мнение, что прорастание состоит из ряда процессов, начинающихся с поглощения семенем воды и заканчивающихся проклевыванием корешка или гипокотила через семенные покровы (Bewley, Black, 1994). В этом случае прорастание ограничивают стадией наклевывания семени. Соответственно процессы, происходящие в семенах после проклевывания, в том числе мобилизацию запасных соединений, не относят к стадии прорастания.

Мобилизация органических и минеральных веществ семян в онтогенезе высших растений имеет ключевое значение. При низком содержании в среде элементов питания (особенно микроэлементов) минеральные резервы семени играют важную роль в росте и развитии растительного организма. Высокое содержание микроэлементов в семенах положительно влияет на прорастание (Rengel, Graham, 1995b) и развитие проростка (Dang et al., 1993), повышает устойчивость растений к грибным и микробным инфекциям (Graham, Webb, 1991). Некоторые авторы (Tyler, Zohlen, 1998) рассматривают накопление микроэлементов в семенах как один из универсальных механизмов адаптации растений к дефициту микроэлементов в почве. В этих условиях повышенное содержание микроэлементов в семенах положительно влияет на формирование вегетативной массы растений. Этот факт установлен на примере кобальта для люпина (Robson, Snowball, 1987), молибдена для кукурузы (Weir, Hudson, 1966), бора для фасоли (Bell et al., 1989), цинка для пшеницы (Rengel, Graham, 1995b), марганца для ячменя (Longnecker et al., 1991a, b). Повышенное содержание марганца (Marcar, Graham, 1986) и цинка (Rengel, Graham, 1995c) в зерновке пшеницы приводило к формированию более высокого урожая зерна.

В некоторых случаях концентрацию микроэлементов в семенах используют в качестве диагностического показателя обеспеченности растений элементами питания (Rashid, Fox, 1992; Moraghan, Grafton, 1999). Вместе с тем корреляция между содержанием микроэлементов в семенах и показателями продуктивности растений обнаруживается не всегда. В зерновках пшеницы не выявлено критического уровня концентрации цинка (Takkar, Walker, 1993) и марганца (McCay-Buis et al., 1995). Сорты пшеницы с разной продуктивностью не отличались по содержанию железа в колосе (Кузьмина, Ершов, 1999). По мнению этих авторов, увеличение концентрации железа в растении отражает интенсивность процессов метаболизма в листьях, а не в семенах. Следовательно, данные о влиянии элементного состава семян на рост растений весьма противоречивы, что ставит под сомнение использование концентрации микроэлементов в зерне в качестве диагностического показателя урожайности сельскохозяйственных культур.

Изменения в минеральном составе семян начинаются в первые часы после начала набухания, сопровождающегося выделением семенами во внешнюю среду различных соединений. При замачивании семян бобовых из них выделялись адсорбированные газы (СО₂, этилен), белки, аминокислоты и органические кислоты (Овчаров, 1976). Набухание зерновок кукурузы сопровождается поступлением в среду аминокислот, амидов, а также большого числа сахаров (сахарозы и фруктозы) и минеральных соединений (Овчаров, 1976; Bewley, Black, 1994).

Утечка минеральных форм элементов из семян может быть весьма значительной. При набухании зерновок ржи вклад ионов калия в величину общей электропроводности среды, обусловленной выделением из них К⁺, Са⁺², Cl⁻ и NO₃⁻, составил 60% (Чикалин и др., 1990). За шесть часов набухания зерновки ячменя теряли до 16% калия, 5% кальция, 7% марганца и 9% хлора от стартового содержания этих элементов в зерновке (Lott et al., 1991). Из изолированного эндосперма зерновок риса утекало более 50% калия, магния и марганца, около 80% хлора от их изначального содержания. Наибольший отток минеральных форм элементов в среду происходил из семенной кожуры гороха и соевых бобов (Lott et al., 1991).

Утечка щелочных элементов (К⁺, Na⁺) из набухающих семян происходит в большем масштабе, чем щелочноземельных элементов или микроэлементов. Значительное вымывание отмечено также для анионов: PO₄³⁻, Cl⁻ и NO₃⁻ (Чикалин и др., 1995).

В целом утечка соединений из набухающих семян представляет собой пассивный процесс (диффузию), характерный как для живых (Овчаров, 1976), так и для мертвых тканей (Жизнеспособность семян, 1978). Он затрагивает клеточные стенки и внутриклеточные компартменты семян (Lott et al., 1991; Bewley, Black, 1994). Масштабы утечки электролитов из семени зависят от состояния мембран и семенных покровов (Чикалин и др., 1990; 1995), массы семян (Жизнеспособность семян, 1978), уровня активности гидролаз (Физиология и биохимия..., 1982). Утечку сахаров и элементов питания из набухающего семени рассматривают как безвозвратную потерю этих веществ зародышем, ограничивающую жизнеспособность семени (Жизнеспособность семян, 1978; Lott et al., 1991), хотя эта точка зрения некоторыми исследователями не разделяется (Bewley, Black, 1994). Утечка из семени сахаров и белков благоприятна для развития в почве патогенной микрофлоры (Lott et al., 1991).

Утечка микроэлементов и кальция за 117 ч инкубации из изолированного эндосперма зерновки кукурузы, покрытого семенными оболочками, меньше, чем из эндосперма, лишённого оболочек (табл. 4.6).

Таблица 4.6. Утечка микроэлементов (Fe, Mn, Zn) и кальция из изолированного от зародыша эндосперма зерновки кукурузы, мкг /сухой эндосперм

Элемент	Эндосперм с семенными оболочками	Эндосперм без семенных оболочек
Fe	1,9	3,0
Mn	0,8	1,4
Zn	0,2	0,5
Ca	19,1	60,0

Однако в наибольшей степени оболочки препятствовали утечке кальция и цинка. Этот эффект можно объяснить двумя причинами: барьерными свойствами оболочек и поступлением элементов из оболочек в эндосперм. Барьерный эффект семенных покро-

вов зависит, как известно, от их физических параметров: толщины, структуры, и биохимических свойств (Овчаров, 1969, 1976; Жизнеспособность семян, 1978). Транспорт элементов из оболочек в эндосперм возможен благодаря непосредственному контакту этих частей зерновки и высокому концентрационному градиенту между ними. Вероятный путь такого транспорта — по апопласту, например, как в зерновке, формирующейся на материнском растении (Kosegarten, Mengel, 1998). Диффузия по апопласту зависит от подвижности и концентрации питательных элементов. В семенных покровах кукурузы количество водорастворимых форм кальция и цинка значительно больше, чем марганца и железа (Битюцкий и др., 1999). Поэтому семенные покровы представляют собой кроме механического препятствия часть прорастающей зерновки, способную обогащать эндосперм растворимыми формами элементов.

Влияние оболочек на гидролиз запасных веществ в семенах неспецифично. В семенах огурца удаление кожуры активизировало деструкцию запасных жиров, что объясняют усилением окисления жирных кислот за счет дополнительной аэрации тканей. В семядолях гороха после удаления оболочек активировался синтез α -амилазы и гидролиз крахмала. Такой эффект может быть обусловлен содержанием особого ингибитора в оболочках гороха (Bewley, Black, 1994).

Семенная кожура может также влиять на интенсивность прорастания семян. Из кожуры могут выделяться различные ингибиторы, тормозящие прорастание семян (Цингер, 1956; Жизнеспособность семян, 1978; Физиология и биохимия..., 1982). Кроме того, в семенах с оболочками может быть лимитирован газообмен (Физиология семян, 1982). В зерновке пшеницы гиалиновый слой семенной кожуры выполняет функцию светофильтра и обеспечивает возможность фитохромной регуляции прорастания (Овчаров, 1976).

Интенсивная мобилизация запасных веществ в семенах обычно начинается после прорастания семян (рис. 4.5). Под прорастанием понимается цепь событий от поглощения покоящимися семенами воды до проникновения части зародыша (обычно зародышевого корешка) за пределы окружающих его структур семени. Усвоение формирующимися осевыми органами зародыша минеральных элементов зависит от донорно-акцепторных отношений между органами семени и проростка, а также от обеспеченности среды минеральными элементами. Кинетика поглощения проростком запасов

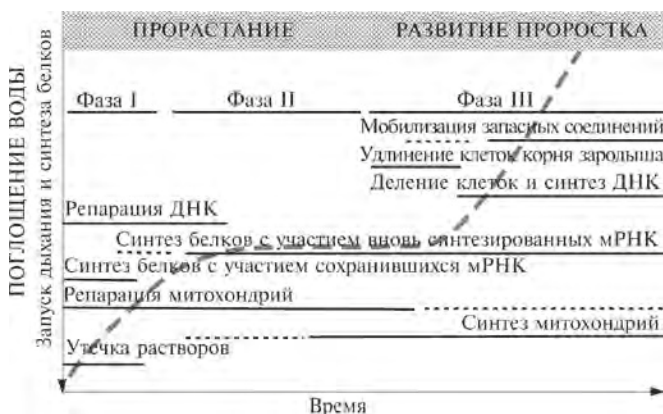


Рис. 4.5. Основные события, происходящие на ранних стадиях развития растений [по: Bewley, 1997]

минеральных элементов, сосредоточенных в семенах, определяется физиологическими потребностями зародыша, а также интенсивностью превращения (мобилизации) запасенных форм питательных веществ в растворимые. Мобилизация резервов минеральных веществ в семенах особенно важна для обеспечения проростка металлами-микроэлементами. В отличие от щелочноземельных (Ca, Mg) и особенно щелочных (K) металлов 3d-элементы (главным образом, железо и медь, а также цинк) характеризуются повышенной способностью образовывать устойчивые комплексы с органическими соединениями. Поэтому свободные формы, т. е. катионы этих металлов содержатся в растениях в небольшом количестве или вовсе не встречаются.

В прорастающих семенах злаков высокая концентрация цинка отмечена в метаболически активных тканях: в прорастающем корешке и coleoptиле, что свидетельствует о важной роли цинка на ранних стадиях развития семян (Ozturk et al., 2006). Вероятно,

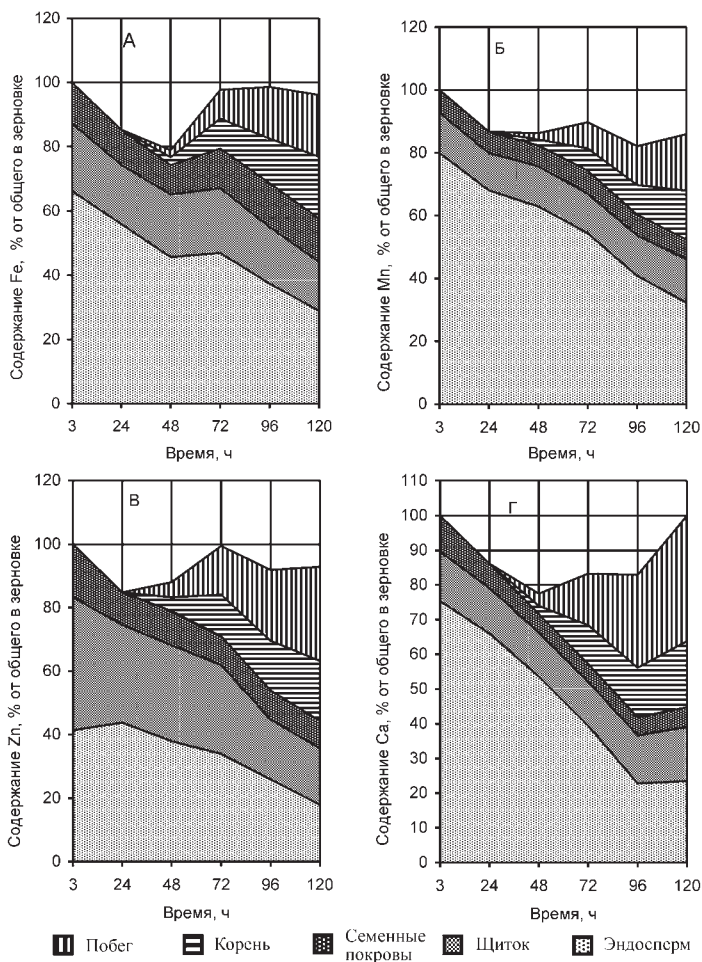


Рис. 4.6. Динамика оттока микроэлементов и кальция из различных частей прорастающей зерновки кукурузы [по: Битюцкий и др., 2000]

цинк участвует в синтезе белков, функционировании мембран, растяжении клеток и механизмах устойчивости растений к стрессовым факторам (Сакмак, 2000).

Динамика транспорта микроэлементов в прорастающих семенах наиболее детально изучена на примере зерновок кукурузы (Битюцкий и др., 2000; Bityutskii et al., 2002). Мобилизация микроэлементов (Fe, Mn, Zn) в щитке, эндосперме и семенных покровах прорастающих зерновок кукурузы происходит с разной интенсивностью (рис. 4.6).

В течение первых пяти суток прорастания зерновок кукурузы на дистиллированной воде основной отток мобильных форм железа и марганца происходит из эндосперма, а цинка — из щитка и (несколько меньше) из семенных покровов. Значительная мобилизация цинка — из эндосперма регистрируется только после четырех и пяти суток инкубации зерновок на дистиллированной воде.

Специфика мобилизации цинка объясняется, вероятно, особенностями распределения этого металла в зрелой зерновке. Высокая концентрация цинка отмечается в щитке и семенных покровах. При этом функциональные группы клеточных структур, участвующих в его связывании, по-видимому, насыщены, что приводит к накоплению в щитке и семенных оболочках свободных и обменных форм цинка.

По мере роста проростка вклад эндосперма в формирование в зерновке общего фонда мобильных форм микроэлементов железа и марганца возрастает. Аналогичная зависимость отмечена и в отношении накопления в зерновке мобильных форм цинка за счет резервов щитка. Характерная особенность эндосперма растений различных видов состоит в том, что в ходе прорастания из этого органа довольно легко извлекаются многие минеральные вещества, как макро- (K, Mg, Ca, P), так и микроэлементы (Fe, Mn, Zn). Этот факт объясняют высокой проницаемостью тканей эндосперма.

Из расчетов следует, что даже в условиях голодания фонд образуемых в прорастающей зерновке кукурузы растворимых форм микроэлементов, а также кальция лишь частично используется растущими осевыми органами зародыша. Только через пять суток прорастания зерновки эффективность утилизации проростком растворимых форм металлов (Ca, Fe, Zn) превышает 90%. Следовательно, на ранних этапах прорастания общий фонд микроэлементов и кальция, мобилизуемых во всех структурах зерновки, в целом, оказывается достаточным, чтобы обеспечить необходимое минеральное питание проростка.

Высокая скорость ремобилизации цинка из зерновки в корни и побег отмечена у пшеницы на ранних этапах развития. Особенно интенсивно цинк аккумулировался в кончиках растущих корней и coleoptile, достигая концентрации 219 мг/кг. Даже в семенах с изначально низкой концентрацией цинка (12 мг/кг) этот показатель в корнях и coleoptileх превышал 89 мг/кг (Ozturk et al., 2006). Эти данные свидетельствуют о высокой мобильности цинка в прорастающих семенах и его необходимости для меристем корня и побега у интенсивно формирующегося проростка.

Питательные элементы не только поступают в формирующийся проросток из семян, но и откладываются в них. При нормальной обеспеченности среды питательными веществами часть поглощенных проростком макроэлементов аккумулируется в органах семян: эндосперме, семядолях (Мазель, 1989; Ockenden, Lott, 1988). Например, поступление кальция из среды в побег и эндосперм зерновки кукурузы зависит от дифференцировки сосудов ксилемы корня. По мере формирования проводящей системы корня проростка может усиливаться приток кальция в органы зерновки. В случае достаточной обеспеченности среды минеральными элементами при сформировавшейся проводя-

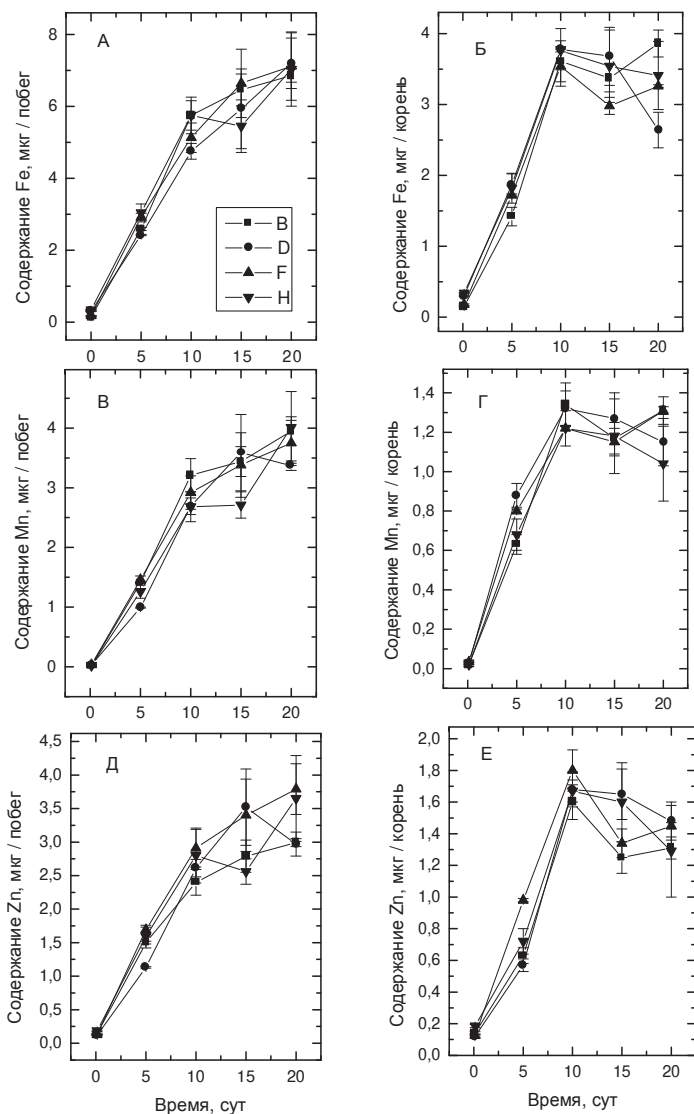


Рис. 4.7. Динамика содержания железа, марганца и цинка в побегах (А, В, Д) и корнях (Б, Г, Е) кукурузы различных образцов при произрастании в течение 20 суток в условиях дефицита этих микроэлементов в среде:

В–Н — сорта: В — Pusey blond, D — Brewero yellow, F — Oregon grown, H — Corriente de gallina

щей системе калий, кальций и фосфор эндосперма, вероятно, не играют существенной роли в питании проростка кукурузы. В семенных покровах зерновки кукурузы, прорастающей на воде, может накапливаться железо (рис. 4.6, А). При этом аккумуляцию в оболочках марганца наблюдали только при росте растений на питательном растворе. Возможно, семенные оболочки использовались для резервирования избыточного количества марганца.

После исчерпания резервов зерновки в период автотрофного питания кукурузы побег — главный акцептор микроэлементов (Fe и Zn), а корень — их донор (рис. 4.7). Очевидно, ремобилизация микроэлементов из корней в побег — способ адаптации растений к дефициту микроэлементов, направленный на обеспечение функционирования автотрофного органа. При этом образцы кукурузы с более высокой стартовой концентрацией железа в щитке лучше адаптированы к условиям недостатка этого микроэлемента.

4.3.2. МЕХАНИЗМЫ МОБИЛИЗАЦИИ

Растущие осевые органы зародыша осуществляют основной контроль над мобилизацией запасных веществ семени. Отделение осевых органов от эндосперма замедляет или вовсе приостанавливает мобилизацию запасных веществ зерновки, включая микроэлементы (рис. 4.8).

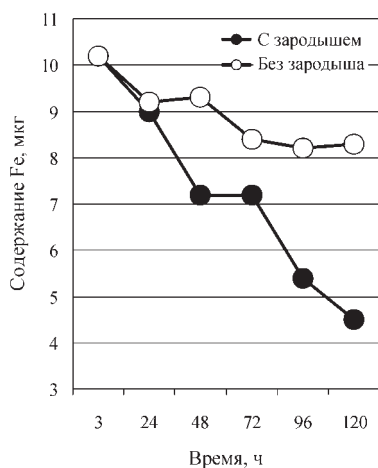


Рис. 4.8. Динамика оттока железа из интактного и изолированного от растущего зародыша эндосперма кукурузы [по: Bityutskii et al., 2004]

Самый большой отток марганца из эндосперма отмечен у наиболее интенсивно растущих генотипов кукурузы. Между скоростью проростков и оттоком из эндосперма железа обнаруживалась прямолинейная корреляция средней силы (рис. 4.9).

Отток из эндосперма цинка существенно не коррелировал с массой проростков. Тесная связь между оттоком из эндосперма марганца и скоростью роста образцов (рис. 4.9, а) объясняется тем, что при прорастании зерновок на воде эндосперм — главный источник марганца для осевых органов (см. 4.3.1). В снабжении осевых органов железом и особенно цинком кроме эндосперма участвует щиток. Поэтому отток из эндосперма железа зависел от роста зародыша в меньшей степени, чем отток марганца, а отток цинка вовсе не зависел от роста зародыша.

Эффективность использования осевыми органами проростка мобилизованных микроэлементов зависит от локализации этих веществ в прорастаю-

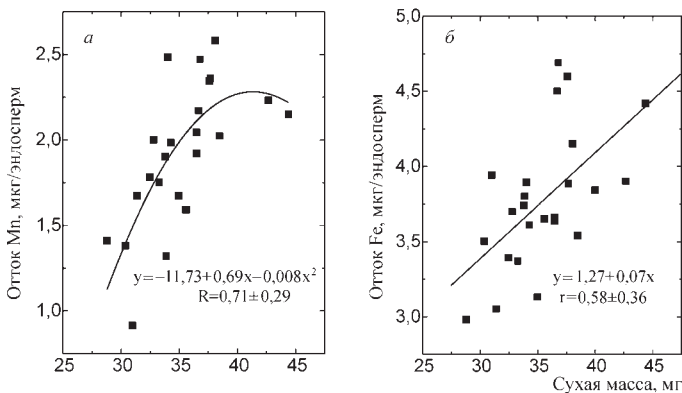


Рис. 4.9. Зависимость оттока из эндосперма марганца (а) и железа (б) от сухой массы проростков кукурузы 25 образцов

щей зерновке. На ранних этапах прорастания эффективнее используются микроэлементы, локализованные в зародыше. У злаков наибольшее количество минеральных элементов зародыша сосредоточено в его самой массивной части — щитке. Сухая масса щитка кукурузы достигает 90% всей массы зародыша. Щиток является специализированным органом зерновки злаков, который запасает питательные вещества, выполняет транспортную и ацидофицирующую функции, осуществляет связь между эндоспермом и зародышевой осью. По существу, щиток представляет собой единственную семядолю зерновок злаков, которая образуется в результате асимметричного деления клеток предзародыша. По этой причине вторая семядоля остается в зачаточном состоянии. В зрелой зерновке щиток дорсальной стороной прилегает к эндосперму, а вентральной охватывает зародыш.

Основную массу щитка составляют паренхимные клетки многоугольно-округлой формы. Цитоплазма клеток паренхимы содержит многочисленные липидные капли и белковые тела. Запасные вещества паренхимных клеток исчезают в первые три дня после начала прорастания зерновок. С осевыми органами щиток связан единой проводящей системой, что благоприятствует транслокации из него элементов питания (Щипарев, 1997).

На самых ранних этапах прорастания (до двух суток) щиток по своим потенциальным возможностям способен выполнять функцию основного источника растворимых форм некоторых микроэлементов (Fe, особенно Zn) для зародышевой оси (Битюцкий и др., 2000). В первые сутки прорастания образование мобильных форм отдельных микроэлементов в щитке мало связано с трансформацией в нем нерастворимых соединений этих металлов, обусловленной работой фитаз и/или ацидофикацией фитатсодержащих компартиментов. Основной отток этих микроэлементов происходит благодаря легкообменным формам, накопленным в период созревания зерновки на материнском растении (рис. 4.10).

В связи с этим резервирование в зародыше мобильных форм микроэлементов в период созревания зерновки может рассматриваться как путь формирования генеративных органов у злаков, направленный на быструю оптимизацию минерального питания растений на ранних этапах развития. Создание в зародыше фонда мобильных форм микроэлементов (особенно металлов) — сильных комплексообразователей, по-видимому, достигается за счет их интенсивного концентрирования в тканях (Битюцкий и др., 2000). Высокие концентрации микроэлементов способствуют насыщению функциональных групп соединений растительной клетки, образующих комплексы с микроэлементами, и появлению их относительно подвижных форм.

Наиболее тесные связи выявлены между длиной корней проростков и концентрацией железа и цинка в зародышах или щитках кукурузы различных образцов (рис. 4.11). При этом между ростом корня и содержанием этих микроэлементов в пересчете на орган такая зависимость не проявлялась. По-видимому, интенсивность роста корней на

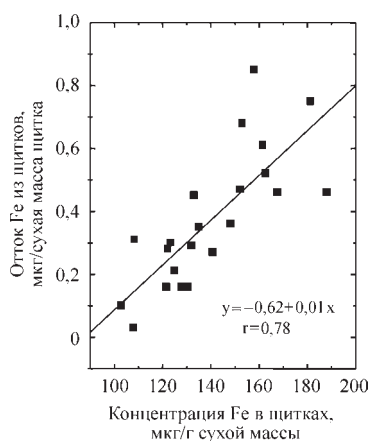


Рис. 4.10. Зависимость оттока железа из щитков от стартовой концентрации железа в щитках у кукурузы различных образцов в первые сутки набухания

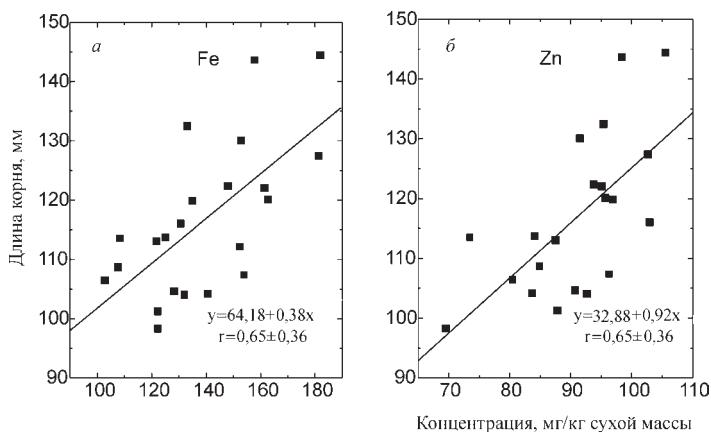


Рис. 4.11. Зависимость длины корня проростков кукурузы 25 образцов от стартовой концентрации в щитке железа (а) и цинка (б)

гетеротрофной стадии питания проростка в основном зависит от стартовой концентрации микроэлементов в тканях зародыша, в частности щитка, масса которого составляет около 90% от массы зародыша кукурузы. Кроме того, рост корня коррелировал с концентрацией в щитке только тех микроэлементов (Zn и Fe), которые оттекали из этой части прорастающей зерновки и, следовательно, могли участвовать в регуляции роста. Отток цинка и железа из щитка в первые сутки прорастания возможен благодаря тому, что эти микроэлементы в легко обменной форме накоплены в период созревания зерновки на материнском растении.

Как упоминалось раньше (см. 4.2.3), в семенах значительное количество микроэлементов запасается в фитине, мобилизация которого зависит от активности фитаз (в меньшей степени кислой фосфатазы) и от реакции среды в содержащих фитаты вакуолях (Овчаров, 1976; Ильчуков, 1982; Varba et al., 1997). При этом белковые тела щитка и алейрона подвергаются автолизу и превращаются в пищеварительную вакуоль (Физиология семян, 1982; Wang et al., 1996).

Распад фитина в алейроновых зернах обычно предшествует мобилизации в них белка (Соболев, 1985; Азаркович и др., 1999). Гидролиз фитатов в семенах осуществляется с момента набухания, но в течение первых трех суток интенсивность прорастания невелика. В эндосперме семян клещевины за 64 ч с момента набухания распалось около 14% фитина, а за 112 ч — 69% (Азаркович и др., 1999). Максимальная активность фитазы в зерновках кукурузы отмечена на пятые сутки после проклевывания (Laboure et al., 1993).

Гидролиз фитатов начинается с отщепления катионов, что увеличивает растворимость фитина, необходимую для его ферментативного распада. Затем под действием фитазы происходит отщепление фосфатных групп от мио-инозитола (Соболев, 1985; Азаркович и др., 1999). Для работы фитазы в зерновках кукурузы оптимально значение pH 4,8 (Laboure et al., 1993). Однако в компартаментах щитков кукурузы, содержавших фитаты, отмечено снижение значений pH до 4,0 (Varba et al., 1997). Столь значительная внутриклеточная ацидификация способствует повышению мобильности фитата в прорастающих зерновках кукурузы. В результате фитаты могут транспортироваться в

осевые органы, где подвергаются воздействию фитаз (Barba et al., 1997). Это предположение согласуется с данными работы (Hubel, Beck, 1996). Авторы зафиксировали высокую активность фитазы в побегах и корне кукурузы на пятый–восьмой день после прорастывания зерновок. Однако некоторые авторы предполагают, что фитин не может транспортироваться из прорастающих семян в зародышевую ось, соответственно гидролиз фитина происходит только в местах его первоначального отложения, т. е. в семенах (Bewley, Black, 1994).

У *Arabidopsis thaliana* мобилизация в ходе прорастания семян источников железа, локализованных в глобоидах вакуолей, происходит с участием белков сем. Nramp: AtNramp3 и AtNramp4 (Lanquar et al., 2005). Вопрос об универсальности этого процесса для всего царства растений остается открытым (Briat, 2007).

В растущих осевых органах возможен частичный ресинтез фитатов за счет продуктов гидролиза (катионов, фосфат-ионов, инозита, инозит-фосфата), поступающих из тканей семян (Соболев, 1985; Азаркович и др., 1999). Отмечен случай синтеза фитина в семядолях бобов при инкубации их в среде с высокой концентрацией фосфат-ионов (Bewley, Black, 1994).

Уровень концентрации микроэлементов в зародыше важен для роста проростка на гетеротрофной стадии развития. Например, концентрация в зародышах кукурузы различных образцов железа и цинка коррелировала со скоростью роста корней (Битюцкий и др., 1999). Позднее, по мере возрастания потребностей осевых органов в минеральных элементах и истощения запасов их растворимых форм в щитке, основное минеральное питание проростка осуществляется вследствие мобилизации резервов эндосперма, в которой главная роль принадлежит щитку и алейроновому слою. В зерновке злаков эндосперм анатомически разобщен с зародышем. Поэтому мобилизация запасных веществ в эндосперме напоминает внеклеточное «переваривание» веществ в желудке животных организмов.

В конце XIX в. было известно, что щиток, выполняя секреторную и всасывающую функции, участвует во внеклеточном переваривании крахмалистого эндосперма злаков. Мобилизация запасных веществ эндосперма осуществляется благодаря ацидофицирующей способности щитка. По данным С. М. Щипарева с коллегами (1976), секреция протонов щитком начинается на ранних стадиях набухания зерновок. В результате после первых 14 ч прорастания зерновок кукурузы pH гомогенатов эндосперма снижается с 5,6 до 4,8. Согласно нашим данным, величина pH в тканях интактного эндосперма снизилась за семь суток прорастания зерновки кукурузы на 0,8 единицы, тогда как в изолированном от зародыша эндосперме эта величина оставалась стабильной на протяжении всего периода наблюдений (рис. 4.12).

Подкисление эндосперма происходит неравномерно. Волна подкисления начинается

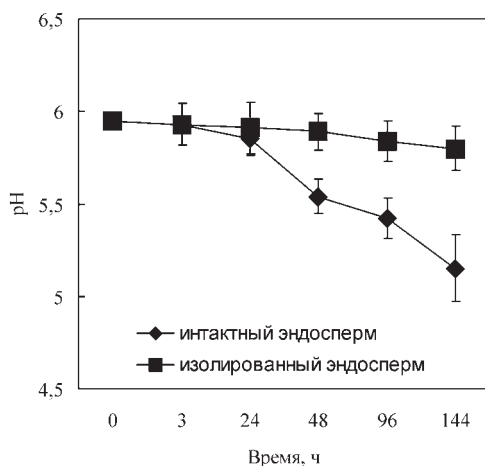


Рис. 4.12. Изменение значений pH тканей изолированного и интактного эндосперма кукурузы во время прорастания при 28°C

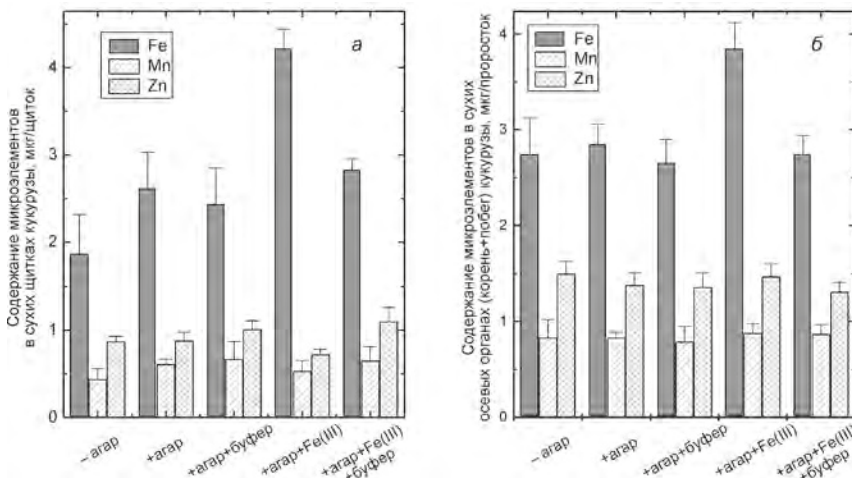


Рис. 4.13. Влияние $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ($C_{\text{Fe}}=40$ мкг/г) и буфера (триэтаноламин/ HCl) на поступление из агаровой среды железа, марганца и цинка в щитки (а) и осевые органы (б) семисуточных проростков кукурузы К-247 МВ [по: Bityutskii et al., 2004]

от зоны непосредственного контакта эндосперма со щитком. В этой же зоне происходит наиболее интенсивное растворение эндосперма. Подкисление клеточных стенок эндосперма сопровождается извлечением кальция из клеточных стенок, что приводит к их разрыхлению и последующему гидролизу под действием глюканаз (Hamabata et al., 1988).

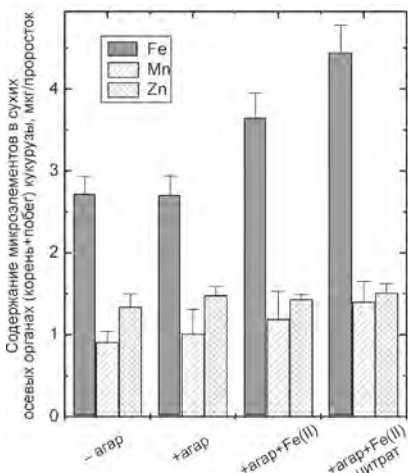


Рис. 4.14. Влияние FeSO_4 или Fe-цитрата ($C_{\text{Fe}}=40$ мкг/г) на поступление железа из агаровой среды в осевые органы шестисуточных проростков кукурузы [по: Bityutskii et al., 2004]

В средах с изолированными щитками увеличивается концентрация органических кислот: глюконовой, лимонной, уксусной, пропионовой, масляной и фосфорной кислоты (Щипарев и др., 1976; Чупрова, Щипарев, 1977; Егорова, 1995). Эти соединения способствуют растворению резервных форм микро- и макроэлементов в эндосперме. По нашим данным (Bityutskii et al., 2004), в присутствии кислотно-основного буфера (pH 6,0) транспорт микроэлементов через щиток к растущим осевым органам кукурузы уменьшается: цинк, или вовсе прекращается: железо (рис. 4.13). Железо в форме комплекса (Fe-цитрат) поглощается щитком кукурузы на 20% интенсивнее, чем в минеральной форме (рис. 4.14).

Секреция H^+ щитками — активный процесс, требующий затрат энергии. Подавляют секрецию протонов анаэробияз и дыхательные яды (малонат, фторид натрия, динитрофенол), стимулируют катионы K^+ и Ca^{2+} (Щипарев, 1997). Конкретные механизмы ацидофицирующей деятельности щитка

изучены к настоящему времени недостаточно. Вероятно, в этом процессе участвуют H^+ -АТФазы и окислительно-восстановительные цепи в плазмалемме эпителиальных клеток щитка. Ингибиторы транспортных АТФаз плазмалеммы (ортованадат, ДЭС, ДЦКД) подавляют выделение протонов щитками кукурузы на 20–40%. С помощью гистохимического метода установлено, что изолированные щитки кукурузы восстанавливают феррицианид, который служит индикатором редокс-цепей, причем наибольшая феррицианидредуктазная активность отмечается на поверхности щитка, обращенной к эндосперму. Восстановление феррицианида сопровождается усилением подкисления щитками внешней среды, что свидетельствует о выполнении редокс-цепью функций H^+ -помпы. Выделение кислот щитками стимулируют фитогормоны: ИУК и особенно кинетин в сочетании с ИУК. Фитогормоны также положительно действуют на секрецию щитками белков и поглощение сахаров и аминокислот. Подкисление эндосперма может также происходить и за счет углекислого газа, выделяемого щитками. Для щитков характерна высокая интенсивность дыхания, их дыхательный коэффициент больше единицы (1,5–1,8). Наибольшая активность декарбоксилирующих ферментов отмечена в дорсальной части щитка, прилегающей к эндосперму. Возможна также пузырьковая секреция кислот щитком в везикулах аппарата Гольджи (Щипарев, 1997).

Множественность механизмов подкисления эндосперма щитком повышает надежность мобилизации запасных веществ в период прорастания зерновки. Блокирование отдельных механизмов ацидофикации эндосперма ванадатом (H^+ -АТФаз) или пиразолом (алкогольдегидрогеназы) не вызывало существенных изменений в интенсивности транспорта железа через щиток в растущие осевые органы кукурузы (рис. 4.15).

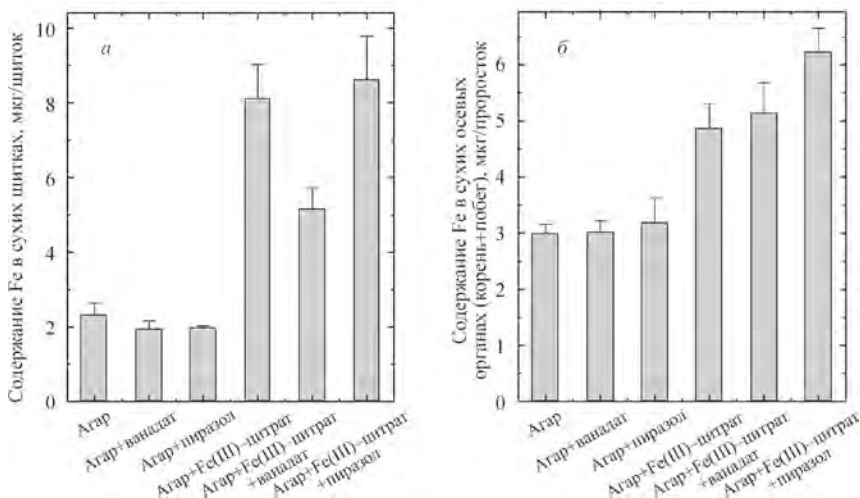


Рис. 4.15. Влияние ортованадата (1 ммоль/л) и пиразола (1 ммоль/л) на поступление железа из агаровой среды в щитки (а) и осевые органы (б) семи-суточных проростков кукурузы К-247 МВ [по: Bitvutskii et al., 2004]

Ацидофикация эндосперма опережает активную секрецию в него α -амилазы и других гидролаз. Функциональное значение такого опережения состоит в оптимизации реакции среды для работы кислых гидролаз (Чупрова, Щипарев, 1977; Егорова, 1995).

Кроме того, подавляется активность белковых ингибиторов амилазы и усиливается работа систем эпителиальных клеток, ответственных за транспорт продуктов гидролиза эндосперма.

Щиток злаков (кукурузы) способен восстанавливать трехвалентное железо с помощью своих выделений. Экскреция щитком редуцирующих веществ — физиологический процесс, блокируемый при низких температурах. Скорость восстановления железа мало зависит от реакции среды, по крайней мере, в диапазоне рН 3,5–6,5. Микроэлементы (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}) не могут подавлять редуктазную активность щитка, как это происходит в корнях двудольных растений (Bityutskii et al., 2002).

В алейроновом слое эндосперма резервы (в том числе минеральные) и ферменты для их утилизации сосредоточены в вакуолях. Клетки алейронового слоя секретируют различные гидролитические ферменты. Это β -глюканаза и ксилоназа, которые разлагают клеточные стенки эндосперма, кроме того, α -амилазы, другие гликозидазы, протеазы, пептидазы, кислые фосфатазы, ДНКазы, РНКазы, последовательно разрушающие содержимое клеток эндосперма. Деградация эндосперма начинается вблизи зародыша, а затем распространяется по всей зерновке, что коррелирует с большей активностью α -амилазы в призародышевой части эндосперма (Полевой, Саламатова, 1997).

Поскольку для работы гидролаз оптимален узкий (кислый) интервал рН, активность этих ферментов регулируется в основном реакцией среды. Низкий уровень рН не только активизирует работу вакуолярных гидролаз, но и создает электрохимический H^+ -градиент в тонопласте, способствующий вторичному транспорту резервов вакуоли в цитозоль. При этом аминокислоты, образующиеся вследствие гидролиза запасных белков вакуолей алейрона, используются для синтеза гидролаз *de novo*. Неорганические ионы, появляющиеся при разрушении вакуолярного фитина алейрона, поступают в эндосперм (Barba et al., 1997).

Гидролитическую активность алейронового слоя жестко контролирует рост зародыша. Посредниками в этом процессе служат фитогормоны, в основном гиббереллины и абсцизовая кислота, известные как антагонисты (Физиология и биохимия..., 1982; Bewley, Black, 1994; Jones, 1995; Николаева и др., 1999). Гиббереллины, секретируемые зародышем, усиливают, а АБК подавляет синтез и активность гидролаз алейроновым слоем. Регуляция фитогормонами гидролитической активности алейрона тесно связана с регуляцией концентрации ионов кальция и рН в цитозоле, а также с экспрессией гена α -амилазы алейронового слоя. Индуцируемые гиббереллинами высокая концентрация ионов кальция в цитозоле и низкое значение рН благоприятны для секреции и активации гидролаз. Напротив, АБК вызывает понижение концентрации ионов кальция в цитозоле и повышает значение рН в клетке.

После завершения секреторных функций клетки алейрона отмирают (Щипарев, 1997). Их гибель рассматривается как запрограммированная (апоптоз), сопровождается сжатием ядра, конденсацией хроматина, повреждением ДНК. Процесс апоптоза эволюционно консервативен и играет существенную роль в эмбриогенезе и развитии. У растений апоптоз наблюдается под действием стресса и грибной инфекции. При прорастании зерновки наиболее интенсивная фрагментация ДНК происходит в частях алейрона вблизи зародыша. В запуске апоптоза могут участвовать гиббереллины, выделяемые зародышем. Апоптоз клеток алейрона, вероятнее всего, обусловлен (по аналогии с клетками млекопитающих) интенсивной секрецией в нем гидролаз, особенно протеаз, под влиянием гиббереллинов зародыша. Осмотический стресс, возникающий

в зерновке при накоплении в ней продуктов деградации крахмала, не рассматривается в качестве возможного триггера апоптоза. Возможно, АБК предотвращает вступление алейрона при неблагоприятных условиях в состояние апоптоза через регулирование активности и синтеза гидролаз, например в результате изменения концентрации кальция и/или рН в клетке (Wang et al., 1996; Bethke et al., 1999).

Питательные элементы, сосредоточенные в семенных покровах, не используются проростком (Физиология и биохимия..., 1982; Физиология семян, 1982). Однако М. Moussavi-Nik с соавторами (1998) обнаружил поступление калия в осевые органы из семенной кожуры. Эти исследователи не отрицают возможности оттока из семенных оболочек в побег и корень части кальция, магния, цинка, меди и бора. Разрушение семенной кожуры под действием почвенных микроорганизмов может благоприятствовать мобилизации из нее минеральных элементов. Однако этот процесс продолжительный и к моменту его окончания основным источником элементов для проростка становится почва, а не резервы семенных оболочек (Физиология и биохимия..., 1982).

Эффективность перераспределения минеральных элементов между органами прорастающего семени и проростка варьирует в зависимости от вида растений и природы элемента. Из семядолей в осевые органы развивающегося люпина может поступать до 90% фосфора, калия и серы, до 60–90% магния, железа, цинка, марганца, но только 25–30% кальция (Hocking, 1980). Пастбищные травы и бобовые используют семенные резервы фосфора, железа и серы более эффективно, чем азота и калия. Весьма эффективно утилизируются микроэлементы в прорастающих зерновках кукурузы (табл. 4.7). У пшеницы, напротив, больше половины запасов цинка, меди и бора сосредоточено в семенных оболочках зерновки, т. е. в малодоступных формах (Moussavi-Nik et al., 1998).

Таблица 4.7. Утилизация микроэлементов, запасенных в эндосперме и щитке, проростками кукурузы различных образцов за пять дней роста на воде при 28°C [по: Bityutskii et al., 2002]

Микроэлемент	Отток из зерновки (эндосперм + щиток), мкг/сухая зерновка	Содержание в проростке, мкг/ сухое растение	Эффективность утилизации проростком, %
Puseu blond			
Fe	4,3 ± 0,3	4,4 ± 0,2	100
Mn	2,4 ± 0,7	2,0 ± 0,1	83
Zn	2,8 ± 0,5	2,1 ± 0,1	75
Brewero yellow			
Fe	4,5 ± 0,4	4,0 ± 0,1	89
Mn	2,2 ± 0,3	1,8 ± 0,1	82
Zn	2,5 ± 0,2	1,6 ± 0,1	64
Oregon grewn			
Fe	4,7 ± 0,3	4,5 ± 0,2	96
Mn	2,6 ± 0,1	2,0 ± 0,1	77
Zn	2,9 ± 0,1	2,5 ± 0,1	86
Corriente de gallina			
Fe	4,9 ± 0,5	4,6 ± 0,1	94
Mn	2,4 ± 0,2	2,0 ± 0,1	83
Zn	2,7 ± 0,2	2,3 ± 0,1	85

Интенсивность мобилизации питательных элементов из семян зависит от биологических особенностей растений и условий роста. В темноте в осевые органы проростка тыквы поступало до 65% калия и 30% кальция от содержания этих элементов в семядолях. На свету отток калия и кальция замедлялся, что было, вероятно, обусловлено необходимостью этих элементов для фотосинтезирующих семядолей (Ockenden, Lott, 1988). Удаление побега тормозит мобилизацию калия в семядолях, но не влияет на накопление калия в корне (Физиология и биохимия..., 1982). Это может свидетельствовать об отсутствии конкуренции за элементы питания между осевыми органами на начальном этапе развития проростка (Guardiola, Sutcliffe, 1972).

5. ДЕФИЦИТ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

5.1. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАРУШЕНИЯ У РАСТЕНИЙ И ВИЗУАЛЬНЫЕ СИМПТОМЫ

5.1.1. ЖЕЛЕЗО

Дефицит железа — явление, очень широко представленное у растений в регионах распространения карбонатных почв, которые занимают около 30% поверхности суши. Недостаток в этих почвах подвижных форм железа обуславливает возникновение карбонатного (известкового, железного) хлороза — опасного заболевания, способного существенно ограничивать продуктивность культурных растений, а при сильном развитии приводить к их гибели. Дефицит железа может также проявляться при высоком содержании в почве марганца, цинка и меди, применении повышенных доз фосфора и извести. Уровень общего железа в листьях колеблется в зависимости от вида растений в диапазоне 15–150 мг/кг сухой массы (см. обзор: Pestana et al., 2004). При значениях содержания железа ниже этого уровня происходят функциональные нарушения и появляются визуальные симптомы недостатка железа. В меристематических и интенсивно растягивающихся клетках критический уровень железа выше — около 200 мг/кг сухой массы.

Условия карбонатного хлороза вызывают нарушения в дальнем транспорте железа при его перемещении из корней в побег и в распределении железа, поступившего в листья (Mengel, 1995; Grusak et al., 1999). Железо в листьях аккумулируется в апопласте в неактивной форме (Kosegarten et al., 1999; González-Vallejo et al., 2000). Сведения о причинах нарушений в дальнем транспорте железа противоречивы. Некоторые авторы связывают их появление с увеличением значений рН ксилемного сока под воздействием ионов бикарбоната, что приводит к разрушению транспортных форм железа (Mengel et al., 1994). Согласно противоположной точке зрения бикарбонаты не влияют на содержание железа в ксилеме, а нарушения в дальнем транспорте обусловлены другими причинами (Lucena, 2000). Более того, сообщают, что под воздействием бикарбонатов значения рН в ксилемном соке и апопласте листьев (сахарная свекла) слегка снижаются (López-Millán et al., 2001a, b).

Концентрация железа в желтых листьях, подверженных хлорозу, может быть такой же, как и в листьях зеленых, обеспеченных железом. Возможно, в условиях, вызывающих хлороз, большая часть железа аккумулируется в апопласте листьев и становится физиологически недоступной (Mengel, Geutzen, 1988). Физиологически активная фракция железа характеризуется способностью участвовать в окислительно-восстановительных реакциях ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$). Извлечение из листьев с помощью разбавленных кислот или хелаторов так называемого «активного железа» более адекватно отражает реаль-

ную обеспеченность тканей растений доступными формами железа. Но ни состав, ни локализация этих форм в клетках неизвестны (Abadía, 1992).

Недостаток железа больше сказывается на росте растений, чем на содержании в листьях хлорофилла. Нарушения в росте в карбонатных почвах возможны в отсутствие видимых симптомов хлороза у растений (Gruber, Kosegarten, 2001). Одна из причин подавления роста меристем листьев, вызванного нитратами (накапливаются в карбонатных почвах), состоит в уменьшении активности рибонуклеотидредуктазы. Этот фермент содержит железо и катализирует восстановление рибозы до дезоксирибозы. В результате при нарушении снабжения молодых листьев железом подавляется синтез ДНК. В наибольшей степени симптомы хлороза проявляются при содержании в питательной среде нитратов и бикарбонатов.

Наиболее сильные изменения происходят в пластидном аппарате листьев. Пластиды становятся меньше, система тилакоидов сильно редуцирована. Граны в хлоропластах содержат всего два-три тилакоида с взаимно нарушенной ориентацией, появляются пузырьки в периферической части пластид (Brecht, 1990; Abadía, Abadía, 1993; Guller, Krucká, 1993). Эти изменения происходят на фоне низкой концентрации железа в тилакоидах (Terry, Low, 1982). Снижение активности рибонуклеотидредуктазы — Fe-содержащего фермента, препятствует синтезу ДНК и росту меристем (Mengel, 1995; Kosegarten et al., 1998). При недостатке железа синтез белка в хлоропластах подавляется в значительно большей степени, чем в цитоплазме.

Fe-дефицит вызывает снижение концентрации в листьях хлорофилла и каротиноидов и подавление активности фотосистем. Снижение содержания зеленых пигментов обусловлено главным образом недостатком хлорофилла *b* (Bavaresco et al., 1992). При недостатке железа тормозится синтез δ -аминолевулиновой кислоты — предшественника хлорофилла и гемовых соединений. Fe-стресс приводит также к уменьшению содержания в растениях ферредоксина и подавлению регенерации его восстановленной формы. Уменьшается и концентрация каротиноидов (в меньшей степени, чем хлорофилла), что приводит к снижению значений отношения хлорофилл/каротиноиды (Abadía, Abadía, 1993). Аналогичные изменения в концентрации в листьях хлорофилла возможны при недостатке азота и серы (Imsande, 1998).

Активность ФС 1 подавляется намного больше, чем ФС 2 (Pestana et al., 2004). Значительное снижение активности ФС 2 наблюдают только при строгом Fe-дефиците. После нормализации питания растений железом восстановление активности ФС 2 происходит медленнее, чем ФС 1.

Нарушения структуры и работы пигментного аппарата листьев вследствие недостатка железа приводит к снижению интенсивности фотосинтеза. Ингибирование фотосинтеза объясняют в первую очередь подавлением скорости транспорта электронов (Abadía et al., 1999). Дефицит железа вызывает смещение транспорта электронов в направлении более интенсивного восстановления кислорода. В результате в хлоропластах накапливаются токсичные для растений супероксидные и гидроксильные радикалы, тогда как активность FeСОД снижается. Кроме того, при пониженной активности пероксидаз и каталазы в клетках накапливается пероксид водорода (Hellín et al., 1995). Эти формы активного кислорода способны вызывать нарушения пигментного аппарата хлоропластов: разрушение пигментов, пероксидное окисление липидов и дезинтеграцию мембран.

Изменения фотосинтеза, обусловленные недостатком железа, отражаются на углеводном обмене растений, в частности, отмечается низкое содержание сахаров и крах-

мала в листьях. Активность РБФК/О подавлена (Arulanathan et al., 1990; Winder, Nishio, 1995). Дыхание листьев, в отличие от фотосинтеза, существенно не меняется при Fe-дефиците (Pushnik, Miller, 1989).

Симптомы Fe-дефицита отмечаются визуально (фото 1–3). В начале ткани листа между жилками становятся белесыми, бледно-зелеными, желтыми. При усиливающемся недостатке железа жилки листьев бледнеют, а ткани отмирают. Первые признаки хлороза появляются на молодых листьях, старые листья дольше остаются зелеными вследствие слабой реутилизации железа. В дальнейшем заболевание может распространиться и на другие ярусы. У травянистых растений верхние молодые листья желтеют, формирующиеся соцветия мелкие и слабые. У плодовых деревьев усыхают кончики ветвей и побегов (Bergmann, 1976; Marschner, 1997; Pestana et al., 2004; Reddy, 2006). У бобовых растений ослабляется образование клубеньков (Brand et al., 2000).

5.1.2. МАРГАНЕЦ

Симптомы недостатка марганца чаще всего проявляются у растений на карбонатных и известкованных кислых почвах. Критическая минимальная концентрация марганца в зрелых листьях варьирует от 10 до 20 мг/кг сухой массы листьев. У люпина значения этого показателя в два раза выше (Hannam, Ohki, 1988). При недостатке марганца в первую очередь уменьшается продуцирование кислорода, а содержание хлорофилла и сухой массы листа меняется незначительно (Kriedemann et al., 1985). Отмечены изменения в ультраструктуре мембран тилакоидов, а при остром Mn-дефиците — сильное уменьшение концентрации хлорофилла в листьях, липидов в хлоропластах (Simpson, Robinson, 1984; Polle et al., 1992). Нарушения в фотосинтезе сопровождаются резким уменьшением содержания углеводов в растениях, особенно в корнях. Недостаток углеводов рассматривают в качестве ключевого фактора, ограничивающего рост корневых систем в условиях Mn-дефицита. Несмотря на активацию в присутствии Mn^{2+} РНК-полимеразы (Ness, Woolhouse, 1980), при недостатке этого микроэлемента содержание белка в растениях изменяется мало (Lerer, Bar-Akiva, 1976). Вместе с тем увеличивается содержание растворимых форм азота вследствие уменьшения в клетках редуцирующих эквивалентов (Marschner, 1997). Снижается содержание липидов в хлоропластах (Constantopoulos, 1970). Растения в условиях недостатка марганца становятся более чувствительными к заморозкам (Longnecker et al., 1991b).

В качестве кофактора марганец участвует в катаболизме в листьях бобовых растений (сои) уреидов (Todd, Polacco, 2004). Поэтому при недостатке марганца в листьях сои уреиды аккумулируются (Vadez, Sinclair, 2001; Izaguirre-Mayoral, Sinclair, 2005).

Недостаток марганца существенно влияет на ультраструктуру мезофилла листьев и клубеньков (сои). В мезофилле листьев обнаружены пролиферация аппарата Гольджи и эндоплазматического ретикулума, разрушенные тилакоиды, хлоропласты, наполненные липидными глобулами и обедненные крахмальными гранулами. Плазмалемма кажется отделенной от клеточной стенки, центральные вакуоли неправильной формы, митохондрии увеличенной формы с разрушенными кристами, разрушены мембраны ядер, гетерохроматин сконцентрирован на периферии, а эухроматин — в центре ядра. В клубеньках сои выявлены пролиферация эндоплазматического ретикулума в цитоплазме клеток, содержащих симбиосомы, разрушение перибактероидной мембраны, симбиосомы с уменьшенным перибактероидным пространством. О преждевременной

деградации бактериоидов свидетельствует множество везикул и мембраноподобных структур в цитоплазме инфицированных клеток (Izaguirre-Mayoral, Sinclair, 2005).

При визуальной оценке главным симптомом дефицита марганца у двудольных служит межжилковый хлороз (фото 4–7), а у трав — появление зеленовато-серых пятен на базальных листьях (серая пятнистость). Листья приобретают светло-зеленый, красный или серый оттенок. Наблюдается задержка роста, но верхушечные точки роста не отмирают. У картофеля на обратной стороне пораженных листьев нет некротичных точек. У свеклы столовой листья становятся темно-красными, пораженные участки буреют и отмирают. У плодовых культур кроме межжилкового хлороза наблюдается слабая облиственность деревьев, ранний листопад (Bergmann, 1976; Marschner, 1997; Izaguirre-Mayoral, Sinclair, 2005; Reddy, 2006).

5.1.3. ЦИНК

Соответствующие симптомы проявляются в основном у растений в условиях кислых почв, подверженных сильному выветриванию, а также известкованных и карбонатных почв. Симптомы дефицита наблюдаются, если содержание цинка в листьях ниже 15–20 мг/кг сухой массы (Marschner, 1997).

Обнаружена тесная прямая связь между обеспеченностью цинком, фотосинтетической ассимиляцией CO_2 и ростом растений. Фотосинтез нарушается сильнее у C_4 -растений по сравнению с C_3 -растениями (Burnell et al., 1990). Различия обусловлены тем, что у C_3 -растений основным субстратом для РБФ-карбоксилазы служит CO_2 , а у C_4 -растений субстрат для ФЕП-карбоксилазы — HCO_3^- . Образование бикарбоната катализирует Zn-содержащий фермент карбоангидраза. Из ферментов углеводного метаболизма наиболее чувствительна к недостатку цинка карбоангидраза, затем фруктозо-1,6-дифосфатаза, а ФЕП-карбоксилаза и РБФ-карбоксилаза чувствительны в меньшей степени (Marschner, 1997). Несмотря на подавление активности этих ферментов и фотосинтеза, в растениях могут накапливаться сахара и крахмал, особенно при повышенной интенсивности освещения. Аккумуляцию углеводов объясняют сильной депрессией роста растений, главным образом апексов побегов (Sharma et al., 1982). Подавление роста растений при недостатке цинка сопровождается снижением уровня ИУК в тканях (Сакмак et al., 1989). В условиях недостатка цинка сильно подавлена активность альдолазы. Этот показатель рекомендуют использовать в качестве индикатора для оценки обеспеченности растений цинком.

Кроме того, для растений характерны низкая скорость белкового синтеза и пониженное содержание белка на фоне повышенного накопления аминокислот (Сакмак et al., 1989). Причем увеличение активности РНКазы наблюдают раньше, чем другие симптомы Zn-дефицита: нарушения в росте или анатомии листа (Dwivedi, Takkar, 1974; Sharma et al., 1982). Для поддержания белкового синтеза в меристемах содержание цинка в них не должно быть ниже 100 мкг/г сухой массы (Kitagishi et al., 1987).

Повышенная пассивная проницаемость мембран — типичный признак недостатка цинка, свидетельствует о важной роли этого элемента в мембранной интеграции (Welch et al., 1982). Пониженное содержание в мембранах фосфолипидов и полиненасыщенных кислот сопровождается усиленным выходом из клеток низкомолекулярных растворов, что благоприятно для развития патогенных микроорганизмов (Сакмак, Marschner, 1988с). Высокая проницаемость мембран может приводить к накоплению в растениях

токсичных количеств фосфора, а также хлоридов и бора (Welch et al., 1982; Singh J. P. et al., 1990). Недостаток цинка может также вызывать увеличение экспрессии кодирующих синтез Р-транспортёров генов и накопления фосфора в растениях (Huang et al., 2000).

Образование активных форм кислорода — типичная реакция растений на дефицит микроэлементов, сопровождающаяся пероксидным окислением липидов, денатурацией белков, изменениями в структуре ДНК и другими неблагоприятными для растений нарушениями. При недостатке цинка обнаружено существенное снижение активности CuZnСОД — важного компонента антиоксидантной системы растений, которое не всегда компенсируется увеличением активности других изоформ СОД, например, MnСОД (Yu, Rengel, 1999), что ведет к увеличению в растительных тканях уровня радикалов кислорода и его дериватов (Cakmak, Marschner, 1988a).

Выявлена отрицательная корреляция между обеспеченностью растений цинком и подверженностью злаков заболеванию корневой гнилью (Thongbai et al., 1993).

Характерные внешние признаки недостатка цинка — заторможенный рост, короткие междоузлия, маленькая поверхность листа. Рост побега обычно подавляется больше, чем рост корней (Zhang et al., 1991). Эти симптомы могут комбинироваться с признаками хлороза и проявляются резче при высокой интенсивности освещения. Симптомы хлороза (фото 8) старых листьев обычно вторичного происхождения, обусловлены токсичностью фосфора или бора. У двудольных симптомы Zn-дефицита сходны с признаками вирусной инфекции. При недостатке цинка урожай семян снижается больше, чем вегетативных органов. У картофеля на верхних и средних, а иногда и на нижних листьях появляется серовато-бурый, бронзовый оттенок. Листья становятся узкими с завернутыми вовнутрь краями. Клубни мелкие. У бобовых культур появляется крапчатость листьев. Особенно чувствительна к недостатку цинка фасоль. У риса центральные жилки базальной части листьев приобретают симптомы хлороза, на поверхности старых листьев появляются коричневые пятна, нарушается кущение (Neue et al., 1998). У пшеницы кроме признаков хлороза края листьев приобретают красноватый или коричневый оттенок. У плодовых и цитрусовых тормозится рост побегов, на их апексах образуются розетки мелких узких листьев (розеточность). На остальных частях побегов нет листьев либо они крапчатые.

Интересно, что симптомы недостатка цинка: редуцированный рост междоузлий («розеточность») корней, семян и плодов, хлороз, у растения-гипераккумулятора цинка (*Thlaspi caerulescens*) идентичны таковым у обычных растений, например у *Arabidopsis thaliana* (Talukdar, Aarts, 2008). Ветвление многолетних побегов слабое, поэтому крона становится редкой. Плоды приобретают уродливые формы и нетипичную окраску. Плоды цитрусовых толстокожие с сухой мякотью, преждевременно опадают. У винограда хлоротичные листья, ягоды в гроздьях мелкие и деформированные. Кукуруза, хлопок, яблоня более чувствительны к недостатку цинка, чем пшеница, овес, горох (Bergmann, 1976; Marschner, 1997; Neue et al., 1998; Reddy, 2006; Broadley et al., 2007).

5.1.4. МЕДЬ

Симптомы недостатка меди обычно проявляются у растений на кислых песчаных и торфянистых почвах. Критический уровень дефицита меди в вегетативных частях растений составляет 1–5 мг/кг сухой массы (Robson, Reuter, 1981). Типичные анатомии-

ческие изменения, индуцированные Cu-дефицитом, связаны с нарушениями лигнификации клеточных стенок (Normans, 1990). В наибольшей степени эти изменения отмечаются в склеренхиме клеток стебля. Недостаточная лигнификация сосудов ксилемы, обусловленная подавлением активности полифенолоксидаз, проявляется даже при незначительном дефиците меди. Этот показатель рекомендуют использовать в целях растительной диагностики (Pissarek, 1974).

При недостатке меди снижается активность ключевых ферментов, участвующих в процессах фотосинтеза и дыхания. Низкое содержание пластоцианина у растений обуславливает значительно большее уменьшение активности ФС 1 по сравнению с ФС 2. При остром дефиците меди в ФС 2 изменяется состав полипептидов (Droppa et al., 1984) и липидов, что проявляется в доминировании ненасыщенных жирных кислот (Ayala et al., 1992). Нарушения фотосинтеза сопровождаются снижением в растениях уровня растворимых углеводов (Mizuno et al., 1982). При низком содержании меди нарушается формирование пыльцы, т. е. возникает стерильность (Graham, 1980). У бобовых, кроме того, подавляется N_2 -фиксация. Формирование семян и зерен страдает от недостатка меди больше, чем вегетативный рост. Иными словами, для нормального образования генеративных органов необходимы более высокие дозы меди, чем для формирования вегетативных частей растений. Критическая стадия — микроспорогенез (Graham, 1975, Dell, 1981).

Вызываемые недостатком меди нарушения в фотосинтезе и дыхании отражаются на энергетическом обмене растений, что вызывает у растений каскад вторичных физиологических эффектов. Дефицит меди отрицательно сказывается на активности CuZnСОД, локализованной в хлоропластах и в цитозоле (Ayala, Sandmann, 1988a; Yu, Rengel, 1999).

К типичным визуальным признакам дефицита меди у растений относятся заторможенный рост, искривление и бледная окраска молодых листьев, некроз апикальных меристем. Наиболее ярко признаки дефицита проявляются у чувствительных к недостатку меди культур: пшеницы, ячменя, овса, подсолнечника, льна, шпината, яблони, сливы, груши, цитрусовых. У злаков заторможен рост, растения светло-зеленые, верхние листья сухие скрученные. Колосья и метелки недоразвиты, цветки стерильны. При остром дефиците колосья и метелки не развиваются вовсе. У подсолнечника образуется мелкое, искривленное соцветие, листья верхнего яруса бледные. У льна наблюдаются укороченные междоузлия, розеточность листьев, склонность к полеганию. Из плодовых индикатором на недостаток меди выступает слива. У этой культуры молодые листья в условиях недостатка меди желтеют, наблюдается ранний листопад, кора растрескивается, образуются натёки камеди, плодоношение слабое. У яблони увядают кончики побегов, образуются пучки новых побегов («ведьмины метлы»), рано опадают верхние листья. Цитрусовые при остром дефиците меди практически не плодоносят, при умеренном недостатке проявляются симптомы, характерные для сливы и яблони. Более устойчивы к недостатку меди горох, рожь, рапс (Bergmann, 1976; Matschner, 1997; Reddy, 2006).

5.1.5. МОЛИБДЕН

Симптомы дефицита обычно проявляются у растений, произрастающих на кислых минеральных почвах с высоким содержанием гидроксидов железа и марганца. Обострению дефицита способствует содержание в почвенном растворе сульфатных анионов, конкурирующих с анионами молибдата, в результате поглощение последних корневыми системами растений уменьшается. Критический уровень концентрации молиб-

дена в растениях варьирует в зависимости от их вида и источников азотного питания в диапазоне 0,1–1 мг/кг сухой массы листьев (Gupta, Lipsett, 1981; Bergmann, 1988).

В условиях недостатка молибдена изменяется строение листа, так как происходит сжатие эпидермиса (Bussler, 1970). Перед появлением визуальных признаков хлороза в молодых листьях уменьшаются размеры хлоропластов. По мере развития хлороза объем хлоропластов увеличивается за счет зерен крахмала. Хлоропласты распадаются, превращаясь в диффузную массу с отрицательной реакцией на белок, липиды и РНК. Происходит лизис хлоропластов, крахмальные зерна хлоропластов сморщиваются и растворяются вне этих структур.

Недостаток молибдена в первую очередь негативно отражается на метаболизме азота и соответственно на росте растений. В листьях регистрируют низкую активность нитратредуктазы и повышенный уровень концентрации нитратов (Jones et al., 1976; Agarwala et al., 1978; Unkles et al., 2004). В ряде случаев прослеживается тесная связь между обеспеченностью растений молибденом, активностью нитратредуктазы и урожаем, наиболее отчетливая у растений, возделываемых на нитратном фоне (Yaneva et al., 2000; Chatterjee, Nautiyal, 2001). Зависимость азотного метаболизма от снабжения молибденом у растений на аммонийном фоне меньше. Однако в нестерильных условиях почвы быстро нитрифицируются аммонийные формы азота и потребность растений в обеспеченности молибденом повышается. У бобовых и небобовых растений, имеющих клубеньки, недостаток молибдена отрицательно сказывается на фиксации азота, что в основном обусловлено подавлением активности нитрогеназы (Anderson, 1956; Vieira et al., 1998). Кроме того, при недостатке аммония нарушается отток восстановленных форм азота из клубеньков (Kaiser et al., 2005).

Некоторые изменения в метаболизме под влиянием Мо-дефицита напрямую не связаны с известными специфическими функциями молибдена. Например, при недостатке этого элемента в растениях накапливаются органические кислоты (Höfner, Grieb, 1979) и аминокислоты (Gruhn, 1961), отмечается высокая активность рибонуклеазы (Agarwala et al., 1978), низкое содержание РНК и ДНК в листьях (Chatterjee et al., 1985). При дефиците молибдена растения чувствительны к низкой температуре и недостатку воды (Vunkova-Radeva et al., 1988). У таких растений наблюдаются нарушения в формировании пыльцы, которая характеризуется низкой инвертазной активностью, плохим прорастанием, плоды не формируются (Gubler et al., 1982).

Внешние признаки недостатка молибдена у растений имеют много общего с симптомами дефицита азота. У многих растений симптомы Мо-дефицита начинаются с образования бледных пятен между жилками листа, обычно возле центра или основания молодых листьев. В пораженных участках тканей появляются многочисленные перфорации. Позднее пораженные хлорозом и некрозом участки располагаются вдоль края нижней части молодых листьев, в результате по периферии листьев образуются неровности и разрывы. Пятнистость сопровождается увяданием краев листьев (капуста) или закручиванием листовых пластинок (томат, картофель). Виды рода *Brassica* характеризуются специфическим симптомом недостатка молибдена — нитевидностью (кнотовидностью) листьев: удлинение молодых листьев опережает развитие их пластинок. Болезнь широко распространена в различных странах, особенно у растений на кислых почвах. Недостаток молибдена негативно сказывается и на формировании цветков. У томатов цветки становятся мелкими, почти сидячими на стебле и теряют способность раскрываться. У кукурузы запаздывает появление метелки, формируются

пыльники небольших размеров, слабо развиваются тычинки и пыльца. У цветной капусты соцветия деформируются и делаются рыхлыми. У бобовых при недостатке молибдена нарушается образование клубеньков на корнях. У винограда грозди недоразвитые (Bergmann, 1976; Marschner, 1997; Kaiser et al., 2005; Reddy, 2006).

5.1.6. НИКЕЛЬ

До сих пор нет четких доказательств проявления дефицита никеля у растений в естественной среде. В экспериментальных условиях недостаток никеля вызывает нарушения метаболизма мочевины: подавлены уреазная активность и прорастание семян, отмечены избыточное накопление мочевины и некроз растительных тканей. Критический уровень содержания никеля в побегах составляет менее 0,1 мг /кг сухой массы (Marschner, 1997).

Внешне это проявляется в виде некроза кончиков листьев или хлороза старых листьев. Более сильные нарушения отмечаются у растений, образующих симбиоз с азотфиксирующими бактериями (см. обзор: Серегин, Кожевникова, 2006).

5.1.7. БОР

Симптомы недостатка бора обычно проявляются у растений на почвах с высокими значениями рН: известкованных, карбонатных, а также на почвах с утяжеленным гранулометрическим составом. Симптомы дефицита бора начинают проявляться у злаков при содержании этого элемента 5–10, у большинства двудольных 20–70 мг/кг сухой массы (Bergmann, 1992). К наиболее типичным признакам недостатка бора относится подавление точек роста у растений, главным образом у двудольных. У проростков последних не образуются придаточные корни (Josten, Kutschera, 1999), а на корнях не формируются корневые волоски (Goldbach et al., 2001). Эти нарушения сопровождаются изменениями в дифференцировке тканей. В корнях растений подавление роста растяжением сопровождается изменениями направления клеточных делений: с нормального продольного на радиальное (Robertson, Loughman, 1974). Происходит пролиферация камбиальных клеток, нарушается дифференцировка клеток ксилемы (Lewis, 1980; Lovatt, 1985). Однако модификации дифференцировки клеток рассматриваются как вторичные проявления недостатка бора. Первичные — изменения клеточных стенок (Kobayashi et al., 1996; Matoh, 1997; Fleischner et al., 1999; Goldbach et al., 2001). В условиях В-дефицита клеточные стенки утолщаются, в их составе увеличивается содержание пектиновой субстанции. Недостаток бора влияет на процессы образования вторичных клеточных стенок. В экспериментах с суспензией клеток обнаружена потеря стабильности клеточных стенок и разрывы клеток (Goldbach et al., 2001).

Кроме того, повышается проницаемость плазматических мембран (Goldbach et al., 2001). Проницаемость мембран может повышаться вследствие окисления фенолов активными формами кислорода (Cakmak, Römheld, 1997). Этот вывод косвенно подтверждают данные о снижении в условиях В-дефицита концентрации в листьях сильного восстановителя — аскорбиновой кислоты (Lukaszewski, Blevins, 1996). Обнаружено также быстрое (в течение 5 мин) снижение оксидоредуктазной активности мембран (Goldbach et al., 1991, 2001). Типичный признак недостатка бора — аккумуляция фенолов, в том числе ИУК. При недостатке бора нарушается формирование генеративных

органов растений. У злаков критический период приходится на этап от появления в средней части зачаточного колоса тычиночных бугорков до образования тетрад. Нарушается образование и прорастание пыльцы, а также формирование семян.

В целом изменения, вызванные недостатком бора, в синтезе клеточных оболочек и дифференцировке клеток обуславливают комплекс вторичных нарушений метаболизма, например азотного и углеводного обмена. Степень их проявления зависит от остроты В-дефицита, возраста и органа растений.

При недостатке бора подавляется рост почек и молодых листьев (фото 9–11). При остром дефиците терминальные почки отмирают. Междоузлия становятся укороченными, растения приобретают признаки кустистости и «розеточности». У листьев появляется межжилковый хлороз. Типичные признаки недостатка бора — опадание почек и цветков, плоды не формируются. У злаков уменьшается количество цветков, редуцируются тычинки (фото 11), у кукурузы початки становятся мелкими и искривленными, на листьях появляются белесые пятна, позднее листья засыхают. У картофеля клубни мелкие с бурыми пятнами, водянистые при варке. Капуста цветная формирует бурую рыхлую головку. У корнеплодов темнеет сердцевина, ее некроз приводит к появлению заболевания «гниль сердечка». Увеличение диаметра стебля часто сопровождается его растрескиванием, как у сельдерея и брокколи. У плодовых культур засыхают верхушки побегов, у основания формируется розетка листьев измененной формы. Плоды становятся мелкими, уродливыми, на коже и в мякоти образуется опробковевшая ткань, кожа растрескивается (Marschner, 1997; Reddy, 2006).

5.1.8. ХЛОР

Недостаточное содержание хлора типично для сильно выщелоченных почв. В этих условиях Cl-дефицит может проявляться даже у растений с относительно низкой потребностью в этом элементе (злаки). Критический уровень концентрации хлора, при котором наблюдаются симптомы дефицита, составляет примерно 0,1–5,7 г/кг сухой массы (Xu et al., 2000). В листовых пластинках сахарной свеклы критический уровень дефицита хлора составляет 0,7–1,7 г/кг сухой массы.

Главный эффект Cl-дефицита заключается в подавлении деления и растяжения клеток, что отражается на размерах и массе листьев растений (Terry, 1977). Нарушения в росте, связанные, возможно, с нарушениями в регуляции работы устьиц (Brasconnier, d'Auzas, 1990), сочетаются с признаками хлороза между жилками листьев. Корни становятся мелкими, образование боковых корней заторможено (Xu et al., 2000).

Нетто-фотосинтез в меньшей степени изменяется при недостатке хлоридов в среде (Terry, 1977). Проявление симптомов недостатка хлора у растений во многом зависит от их генотипической специфики. В полевых условиях это заболевание редкое, так как растениям необходимо относительно немного этого микроэлемента.

К наиболее типичным визуальным признакам недостатка хлора у растений относятся увядание листьев, особенно их краев, преждевременное старение листьев, а также появление трещин на поверхности стебля. На начальных стадиях симптомы недостатка хлора похожи на признаки магниевой недостаточности. При этом на межжилковых участках листьев появляются пятна хлороза, хорошо заметные в отраженном свете. Кроме того, у пораженных растений усиливается образование боковых утолщенных корней (Marschner, 1997; Reddy, 2006).

5.1.9. КОБАЛЬТ

Недостаток кобальта проявляется у растений на бедных по этому элементу почвах. Критические концентрации кобальта в почве, вызывающие его дефицит, у растений бобовых обычно выше, чем для трав. У бобовых недостаток кобальта проявляется (в зависимости от вида растений) при содержании этого микроэлемента в клубеньках в диапазоне от 20 до 170 мг/кг сырой массы (Robson et al., 1979). Недостаток кобальта отражается главным образом на процессе N_2 -фиксации (Dilworth et al., 1979; Robson, Snowball, 1987). У бобовых, произрастающих в условиях Co-дефицита, отмечена низкая активность клубеньков, а интенсивность образования бактериоидной ткани и подвижность бактериоидов подавлены. Количество рибосом в цитоплазме как растительной, так и бактериоидной клеток уменьшено. Эти изменения сопровождаются комплексом нарушений в азотном метаболизме растений. У растений некоторых видов, не обладающих способностью к фиксации молекулярного азота, при недостатке кобальта может снижаться содержание в листьях хлорофилла, каротиноидов, витамина E (Ягодин, 1970).

Внешние проявления недостатка кобальта у растений аналогичны симптомам дефицита азота. Наблюдается хлороз листьев, замедляется рост растений. Цикл развития растений укорочен. Наиболее четко симптомы недостатка кобальта проявляются у бобовых (Robson, Snowball, 1987).

5.1.10. СЕЛЕН

Недостаток селена в растениях отрицательно отражается главным образом на здоровье потребляющих их животных. Пахотные почвы Австралии, Новой Зеландии, Финляндии, Китая большей частью характеризуются низкой концентрацией селена (Reilly, 2006). В почвах на территории России (нечерноземная зона, Центральная и Восточная Сибирь) также отмечается низкое содержание этого элемента. В продукции растениеводства, выращенной на таких почвах, концентрация селена зачастую не превышает 0,02 мкг/г. Во многих странах злаки — основной источник селена для человека. В зерновках пшеницы, выращенной в Великобритании, концентрация селена ниже, чем в зерновках пшеницы, выращенной в Канаде или США, главным образом по причине более высокого содержания селена в почвах последних двух стран. Кроме того, отмечается снижение за последние годы содержания селена в растениеводческой продукции Великобритании, что объясняют использованием вместо простого тройного суперфосфата (содержит меньше селена) и эффектом биологического разбавления, вызываемого ростом урожая. Меньшее поступление селена в почвы и продукцию растениеводства может объясняться сужением (с целью очищения атмосферы) масштабов сжигания угля и/или использованием угля с низким содержанием серы (Broadley et al., 2006).

Недостаток селена в пище вызывает у человека различные заболевания: кардиомиопатию, остеоартрит, панкреатит, астму, воспалительный синдром, ослабление иммунной системы, женское и мужское бесплодие и др. (см. обзор: Broadley et al., 2006).

5.2. ПРИЧИНЫ ДЕФИЦИТА МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Недостаток микроэлементов у растений, вызывающий у них разнообразные функциональные нарушения, — широко распространенное явление (Lucca et al., 2001; Cakmak, 2002; Welch, 2002). Около 30% площадей почв мира, занятых под сельскохозяйственное использование, характеризуются недостатком подвижных форм железа (Chen, Barak, 1982) и около 50% почв, используемых для выращивания зерновых культур, — недостатком цинка (Magen, Imas, 2004). В связи с этим дефицит микроэлементов в почвах рассматривается как одна из основных причин, лимитирующих в настоящее время продуктивность и качество культурных растений во многих странах мира. Причины возникновения дефицита микроэлементов у растений обусловлены как свойствами почвы, так и физиологическими факторами, связанными с особенностями питания растений. Рассмотрим эти причины.

5.2.1. ДОСТУПНОСТЬ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕ

Степень обеспеченности почв подвижными биологически доступными формами микроэлементов играет ключевую роль в усвоении растениями микроэлементов. Доступным будет то количество вещества, которое способно мигрировать к поверхности корня в результате всех возможных процессов, происходящих в почве. В связи с объективной сложностью количественной оценки этих процессов в реальной агрохимической практике количество доступных для растений форм питательных элементов оценивают косвенно по их концентрации в той или иной вытяжке. Наиболее широкое распространение при оценке содержания в почвах подвижных форм микроэлементов получили методы равновесной экстракции, основанные на извлечении элементов из почвы с помощью химических соединений: кислот, щелочей, солей, комплексонов.

Содержание подвижных (экстрагируемых) форм микроэлементов в почве определяется ионообменными процессами. Их интенсивность и направленность зависят от многих факторов, прежде всего от свойств почвенно-поглощающего комплекса (ППК). Под ППК понимают совокупность минеральных, органических и органоминеральных компонентов твердой части почвы, обладающих ионообменной способностью. Кроме свойств ППК на поглощение влияют химическая природа ионов, климатические факторы, вещества, способные изменять электрохимические потенциалы и физиологические особенности растений. В результате подвижность микроэлементов может сильно варьировать как в пределах одного типа, так и между типами почв (табл. 5.1).

Таблица 5.1. Концентрация экстрагируемых форм микроэлементов в почвах СССР, мг/кг (по: Анспок, 1990)

Почва	B	Cu	Zn	Mn	Mo	Co
Дерново-подзолистая	0,08–0,38	0,05–5	0,12–20	50–150	0,04–0,97	0,12–3,0
Чернозем	0,38–1,58	4,5–10	0,10–0,25	1,0–75	0,02–0,33	1,10–2,2
Серозем	0,23–0,62	2,5–10,0	0,09–1,12	1,5–125	0,03–0,15	0,90–1,5
Каштановая	0,30–0,90	8,0–14,0	0,06–0,14	1,5–75	0,09–0,62	0,10–6,0
Бурая	0,38–1,95	6,0–12,0	0,03–0,20	1,5–75	0,06–0,12	0,57–2,25

Примечание. Концентрацию бора измеряли в водной вытяжке, марганца — в вытяжках 1,0 н. растворов кислот (соляной, серной, азотной), цинка — в вытяжке хлористого калия, молибдена — в вытяжке щавелевокислого аммония.

5.2.1.1. Влияние свойств почвы

Рассмотрим наиболее важные свойства ППК, влияющие на подвижность соединений микроэлементов в почве.

Минералогический и гранулометрический состав почвы. Известные микроэлементы большей частью приурочены к тонкодисперсным фракциям почв и материнских пород (Ковалевский, 1964; Зырин, Чеботарева, 1979; Ильин, 1985). В отличие от грубых тонкие фракции обогащены так называемыми глинистыми минералами, аккумулирующими значительные количества микроэлементов. Первичные минералы практически не участвуют в сорбционных процессах, но служат потенциальными источниками микроэлементов. Не случайно поэтому глинистые минералы рассматривают как минералогическую основу ППК. Термин «глинистые минералы» строго не определен. Обычно в почвах к глинистым минералам относят следующие группы: каолиниты, монтмориллониты, иллиты, хлориты, вермикулиты. Все они являются слоистыми алюмосиликатами. Глинистые минералы могут содержать незначительное количество микроэлементов в качестве структурных компонентов, однако основная их роль в регуляции подвижности элементов питания растений связана с высокой сорбционной емкостью, обусловленной функциональными группами и большой площадью поверхности. Способность почв поглощать катионы или анионы характеризуют с помощью понятий «емкость катионного обмена» (ЕКО) и «емкость анионного обмена» (ЕАО). С уменьшением размеров почвенных частиц ЕКО существенно возрастает. В почвах многих типов до 90% обменных катионов связано с фракцией ила. Высокая обменная емкость илистой фракции обусловлена не только большой адсорбционной поверхностью. Тонкие фракции почв, особенно верхних горизонтов, содержат много гуминовых веществ, способствующих аккумуляции микроэлементов.

Обменная емкость глинистых минералов, как правило, изменяется в следующей последовательности: монтмориллонит = вермикулит > иллит, хлорит > каолинит > галлузит (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). Сорбция микроэлементов минералами группы монтмориллонита в значительной степени зависит от заряда и величины катиона. Сорбированные монтмориллонитами микроэлементы достаточно легко переходят в жидкую фазу и служат важным резервом минеральных элементов для растений. Сорбция и десорбция микроэлементов глинистыми минералами зависят от рН среды.

Подвижность многих тяжелых металлов в почве снижают цеолиты. Будучи емкими ионообменниками, цеолиты способны поглотить наиболее мобильные формы металлов и снизить их поток в побеги растений (Битюцкий и др., 1992). Благодаря этому свойству цеолиты рекомендуют, например, для использования в качестве сорбентов тяжелых металлов при избыточном содержании последних в почве (Байдина, 1994).

Выявлена количественная зависимость между дисперсностью субстрата и поглощением растениями элементов питания. С увеличением дисперсности субстрата концентрация в растениях многих макро- и микроэлементов существенно уменьшается (Рамане, 1975; Рамане, Фрейберга, 1975; Ринькис и др., 1979, 1989). При этом воздействие частиц пылеватого песка в среднем вдвое слабее, чем глинистых. Наиболее сильно негативное влияние глинистых фракций почвы сказывается на поглощении растениями меди, цинка, марганца, кобальта и молибдена.

Оксиды и гидроксиды. Из многочисленных соединений этого типа наибольшее влияние на подвижность микроэлементов в почве оказывают оксиды железа и марганца, а также алюминия. Благодаря высокому содержанию железа и марганца в литосфере их оксиды и гидроксиды широко распространены в почвах в виде кристаллических и аморфных образований. Они формируют пленки на отдельных частицах, заполнения трещин и жилок, конкреции и включения. С помощью электронного микронзонда установлено, что многие микроэлементы концентрируются в пленках оксидов почвенных частиц. Около 50% тяжелых металлов в почвах связано с гидроксидами железа (Norrish, 1975).

Своеобразными депонентами (ловушками) металлов в почве являются железо-марганцевые конкреции (Тимофеева, Голов, 2007). Стяжению в конкреции особенно подвержены следующие металлы: кобальт, марганец, свинец и никель. Менее интенсивно стягиваются медь, хром и молибден, тогда как цинк и кадмий практически не накапливаются в конкрециях. Железо-марганцевым конкрециям лугово-болотных почв свойственно более активное накопление тяжелых металлов, чем конкрециям лугово-бурых почв залежи. В конкрециях может накапливаться до 90% почвенного кобальта, от 60 до 75% марганца и никеля, от 35 до 47% меди, свинца и молибдена, от 16 до 20% хрома и кадмия (рис. 5.1). Причем, аккумуляция в железо-марганцевых конкрециях металлов сопровождается переводом последних в труднодоступную форму. С одной стороны, это может привести к снижению в почвенном растворе концентрации тяжелых металлов, с другой, — к дефициту необходимых растениям микроэлементов.

При типичных для почвенных условий значениях реакции среды оксиды и гидроксиды заряжены положительно. Поэтому поглощение оксидами металлов не может осуществляться в результате электростатического взаимодействия, оно происходит как реакция специфической адсорбции (Химия..., 1985). Механизм сорбции включает изоморфное замещение ионов железа и марганца катионами металлов-микроэлементов и окислительные эффекты на поверхности оксидов. При этом наибольшее сродство гидроксидов железа и марганца проявляется к сходным по размерам ионам металлам: Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{4+} , Ag^{+} (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). Повышение содержания полуторных оксидов в питательном субстрате сопровождается негативными физиологическими эффектами, в частности снижением концентрации многих макро- и микроэлементов в надземных органах (Пейве, Ринькис, 1962; Ринькис и др., 1989; Benítez et al., 2002).

Карбонаты. В кислых почвах карбонатов практически нет, в нейтральных и щелочных их содержание составляет 15–20% и более. Почвенные карбонаты встречаются в виде метастабильных и полиморфных форм, чувствительных к условиям дренажа. Кальцит является наиболее распространенной и относительно подвижной формой кар-

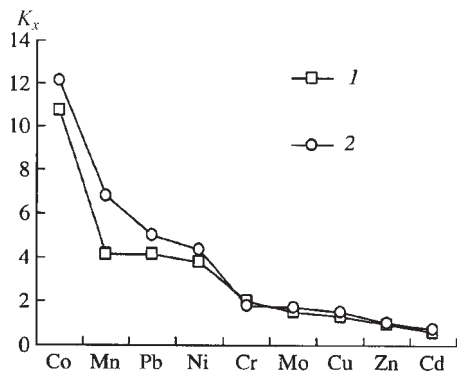


Рис. 5.1. Коэффициенты накопления (K_x) тяжелых металлов в железо-марганцевых конкрециях лугово-болотных почв различного типа природопользования [по: Тимофеева, Голов, 2007]:

1 — залежь, 2 — пашня. $K_x = C_k/C_n$, где C_k и C_n — содержание элемента в конкрециях и почве

боната кальция (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). Это соединение весьма дисперсное и сильно влияет на рН почв, а следовательно, и на поведение микроэлементов. Кроме того, карбонаты снижают подвижность микроэлементов вследствие сорбции собственными высокодисперсными фракциями, а также оксидами железа и марганца, оседающими на поверхности карбонатов. Слабая подвижность микроэлементов в карбонатных почвах негативно сказывается на минеральном питании растений (Островская и др., 1960; Островская, 1965; Рамане, Фрейберга, 1975; Небольсин, 1979, 1983; Небольсин и др., 1980; Lindsay, Schwab, 1982). Концентрация в растениях (*Agrostis capillaris*) большинства из исследованных 55 химических элементов уменьшалась с увеличением значений рН от 5,2 до 7,8, вызванным привнесением в почву карбоната кальция (Tyler, Olsson, 2001). Заметное уменьшение концентрации отмечено для различных элементов (Ag, As, B, Ba, Eu, Ge, Li, Mn, Ni, P и Sr). Увеличение концентрации обнаруживалось только в отношении кальция, ртути, магния, молибдена и серы.

Внесение мела, особенно в сочетании с навозом, приводило к существенному снижению подвижности цинка в черноземе (Минкина и др., 2007). Адсорбция цинка чистым карбонатом кальция (CaCO_3) происходила до концентрации около 0,5 мкмоль/г. Выше этого предела адсорбция цинка сопровождалась образованием осадка смитсонита — ZnCO_3 (Brummer et al., 1983).

Уменьшение содержания мобильных микроэлементов в почве до критического уровня сопровождается появлением признаков их дефицита у растений. Наиболее типичное и опасное заболевание культурных растений, выращиваемых на автоморфных нейтральных и щелочных почвах, — карбонатный хлороз.

Однако низкая активность катионов кальция в растворах кислых почв отрицательно сказывается на интегральной целостности мембран, интенсивности многих метаболических процессов (Гордон и др., 1973; Marme, 1985), что приводит к появлению симптомов кальциевой недостаточности у растений, а также к избыточному накоплению в них микроэлементов. Поэтому известковые материалы входят как обязательный элемент в систему удобрений кислых почв (Кедров-Зихман, 1957, 1961; Небольсин, 1979; Козловский и др., 1983). Негативная сторона этого агрономического приема состоит в уменьшении подвижности микроэлементов в почве и их доступности растениям.

Фосфаты. В почвах в основном представлены метастабильными и метаморфными разновидностями. Некоторые формы фосфатов металлов характеризуются слабой растворимостью в воде. Поэтому повышенное содержание фосфатов в почве и интенсивное применение фосфорных удобрений, особенно при нейтральной и щелочной реакции среды, способствуют закреплению металлов почвенно-поглощающим комплексом (Пейве, 1980). В дерново-подзолистых почвах с повышенным содержанием фосфатов возможна иммобилизация микроэлементов (Cu, Zn) и проявление симптомов их недостатка у растений (Минеев и др., 2007).

Сульфиды, сульфаты, хлориды. В почвах, формирующихся в условиях влажного климата, большого влияния на подвижность микроэлементов не оказывают, но играют в этом процессе важную роль в почвах аридных климатических зон. Микроэлементы могут осаждаться в виде сульфидов, которые в аэрируемых условиях превращаются в более растворимые сульфаты. Хлориды и сульфаты металлов хорошо растворимы и поэтому легко доступны растениям.

Органическое вещество. Состоит из разнообразных органических соединений и продуктов их взаимодействия с минеральными компонентами почв. Условно органические соединения почвы подразделяют на две большие группы — органические остатки и гуминовые вещества (Орлов, 1990). Органические остатки служат источником формирования гумуса и представляют собой отмершие части живых организмов, которые еще не утратили своего анатомического строения. В форме органических остатков временно резервируются многие микроэлементы. Скорость высвобождения микроэлементов из растительных остатков зависит от интенсивности их разложения и гумификации. Темпы минерализации фитомассы тесно связаны с химическим составом растительных остатков. Например, листья клевера (соответственно и высвобождение из них микроэлементов) минерализуются значительно быстрее, чем хвоя голосеменных растений.

В почве подвижность микроэлементов зависит от их взаимодействия с гуминовыми веществами (рис. 5.2). Реакционная способность гуминовых веществ определяется разнообразными функциональными группами в их составе (Карпухин, 1989; Орлов, 1990; Varanini, Pinton, 2006). К наиболее важным из них относятся карбоксильные, спиртовые,

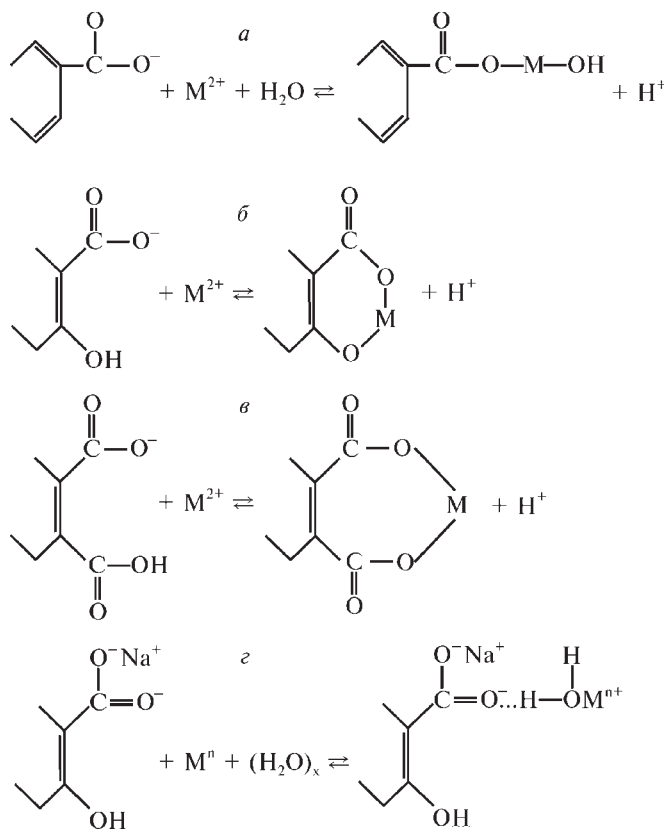
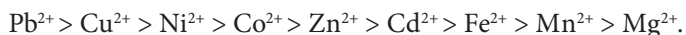


Рис. 5.2. Вероятные варианты (а–г) взаимодействия гуминовых и фульвокислот с металлами [Schnitzer, 1986, цит. по: Орлов, 1990]

фенольные, метоксильные, амидные группы. Кроме того, отмечены эфирные и кетонные группы. Количество реакционных центров увеличивается по мере повышения степени гумификации органического вещества. Взаимодействие гуминовых веществ почвы с ионами металлов идентифицируют как ионообменные реакции, адсорбция на поверхности, комплексообразование, реакции коагуляции (Зырин, Чеботарева, 1979; Орлов, 1990). В результате таких взаимодействий образуются простые соли (гуматы, фульваты) и комплексные соединения (Орлов, Нестеренко, 1960; Орлов, Ерошичева, 1967; Кауричев и др., 1977). Устойчивость комплексов гуминовых кислот с металлами уменьшается в следующей последовательности (Stevenson, 1994, цит. по: Varanini, Pinton, 2006):



Однако при значениях pH 5,0 существенных различий в показателях устойчивости между комплексами таких металлов, как кальций, магний, кобальт, никель, цинк, не выявлено (Schnitzer, Khan, 1972, цит. по: Varanini, Pinton, 2006).

Преобладающая часть микроэлементов, связанных органическим веществом почвы, аккумулируется в фульвокислотах. По сравнению с фракцией гуминовых кислот фульвокислоты обладают большей дисперсностью, гидрофильностью, в большей степени обогащены функциональными группами. Взаимодействие металлов с гуминовыми веществами сопровождается появлением растворимых или малорастворимых в воде соединений. Растворимость органоминеральных комплексов зависит от химической природы и соотношения их компонентов, а также от реакции среды. Гуминовые кислоты характеризуются большей, чем фульвокислоты, склонностью к образованию нерастворимых в воде соединений с металлами (Степанова, 1976). Однако этот вывод в большей степени относится к катионам двухвалентных металлов, а также к катионам железа и алюминия.

Гуматы щелочных металлов считаются хорошо растворимыми. При взаимодействии растворов гумусовых кислот со щелочами образуются истинные растворы гуматов после начальной стадии пептизации. Фульвокислоты также образуют нерастворимые соединения с микроэлементами, но только при очень низких значениях отношения органического вещества к микроэлементу, которые крайне редко встречаются в почвах.

Гуминовые вещества могут чисто химическим путем восстанавливать металлы с переменной валентностью, увеличивая таким образом их мобильность (Struyk, Sposito, 2001). Наибольшая скорость восстановления железа гуминовыми кислотами отмечена при pH < 4, тогда как при более высоких значениях pH Fe-редуктазная активность ограничена образованием гуминовых Fe³⁺-комплексов. Косвенный механизм повышения доступности растений железа связан с участием высокомолекулярных фракций гуминовых соединений в стабилизации аморфных оксидов железа, препятствующей кристаллизации последних (Schwertmann, 1991).

При образовании нерастворимых гуматов металлов основная роль принадлежит адсорбции и коагуляции. Состав образующихся органоминеральных соединений зависит не только от количества и качественного состава функциональных групп, но и от pH среды и вида катиона. Соединения гумусовых кислот с катионами агрегативно неустойчивы, они максимально растворимы в двух диапазонах pH: кислом и щелочном (Орлов, 1990).

В почвах с нейтральной реакцией среды гуминовые вещества могут закреплять значительные количества меди, цинка и даже марганца, особенно если в составе гумуса гуминовые кислоты преобладают над фульвокислотами (чернозем). Обнаруживается

повышенное сродство гуминовых кислот к цинку и кадмию. Причем термодинамическая устойчивость комплексов гуминовых кислот с цинком выше, чем с кадмием. Прочность связи этих металлов с гуминовыми кислотами, выделенными из темно-серой лесной почвы, значительно выше, чем с таковыми из дерново-подзолистых почв, и она возрастает с увеличением молекулярных масс исходных фракций гуминовых кислот (Карпухин, Бушуев, 2007).

В природных водах ландшафтов, расположенных в гумидных условиях, значительная часть металлов мигрирует в форме органических комплексов. В аридных условиях в связи с уменьшением содержания растворимых органических веществ возрастает значение неорганических комплексных соединений. Определенное количество микроэлементов может временно резервироваться в напочвенном органическом веществе. По мере его минерализации микроэлементы и другие соединения вовлекаются в миграционные потоки (Добровольский, 2003).

Влияние органического вещества на питание растений микроэлементами зависит от растворимости и устойчивости образующихся в почве органоминеральных соединений, а также значений pH и Eh среды. Гуминовые Fe-комплексы могут служить доступным для растений источником железа. Например, комплексы железа с извлекаемыми водой фракциями гуминовых веществ эффективнее устраняли симптомы заболевания хлорозом огурца (стратегия I) в сравнении с другими источниками железа: Fe-ЭДТА, Fe-цитратом, FeCl₃ (Pinton et al., 1999). Причем железо из гуминовых комплексов поглощалось растениями даже при высоких значениях pH (7,5), т. е. при низкой подвижности железа в почве (Cesco et al., 2002). У ячменя (стратегия II) наибольшее количество ⁵⁹Fe из гуминовых комплексов (растворимых в воде) поглощалось в период максимального выделения корнями фитосидерофоров (Cesco et al., 2002). По-видимому, происходил обмен лигандами, и извлеченное из гуминовых комплексов железо поглощалось все-таки в привычной для растений стратегии II форме фитосидерофорных комплексов. Отмеченное в работе слабое поглощение корнями ⁵⁹Fe на фоне незначительного выделения фитосидерофоров возможно вследствие прямой утилизации железа из гуминовых комплексов. Аналогичный механизм лежит в основе утилизации злаками железа из сидерофоров микробного происхождения (Yehuda et al., 1996).

В пониженной дозе (0,02 и 0,06 г/кг почвы) гуминовые вещества существенно повышали эффективность действия на растения белого люпина сульфата железа и вивианита: Fe₃(PO₄)₂ · 8 H₂O (De Santiago et al., 2008). Применение гуминовых веществ в более высокой дозе (0,5 г/кг сухой почвы) отрицательно влияло на рост люпина. Положительный и отрицательный эффекты в наибольшей степени проявлялись с минеральными (сульфатом и вивианитом), а не хелатированными формами железа. Положительный эффект гуминовых веществ объясняют их непосредственным воздействием на метаболизм и рост корней растений, отрицательный — токсическим действием ароматических компонентов фракции гуминовых веществ, когда последние применялись в высоких концентрациях (De Santiago et al., 2008).

Возможно, положительное действие на растения низкомолекулярных фракций гуминовых веществ связано с регулированием активности H⁺-АТФаз и проницаемости плазмалеммы корней, что было показано на везикулах овса (Varanini et al., 1993). Стимуляция активности H⁺-АТФазы гуминовыми веществами, полученными с участием дождевых червей, происходила вследствие экспрессии кодирующих синтез этого фермента генов (Quaggiotti et al., 2004).

Воздействие гуминовых веществ на поглощение питательных элементов может быть опосредовано модифицирующим влиянием на морфологию корней. Экстракты гуминовых веществ, извлеченные из вермикомпоста, вызывали стимуляцию роста корней и образования боковых корней, возможно, обусловленную содержанием в экстрактах соединений, подобных гормонам, например ауксина (Canellas et al., 2002). Увеличение плотности корней может способствовать увеличению их адсорбционной поверхности и скорости поглощения питательных элементов (Varanini, Pinton, 2006).

Роль гуминовых веществ в питании растений железом отражена на рис. 5.3.

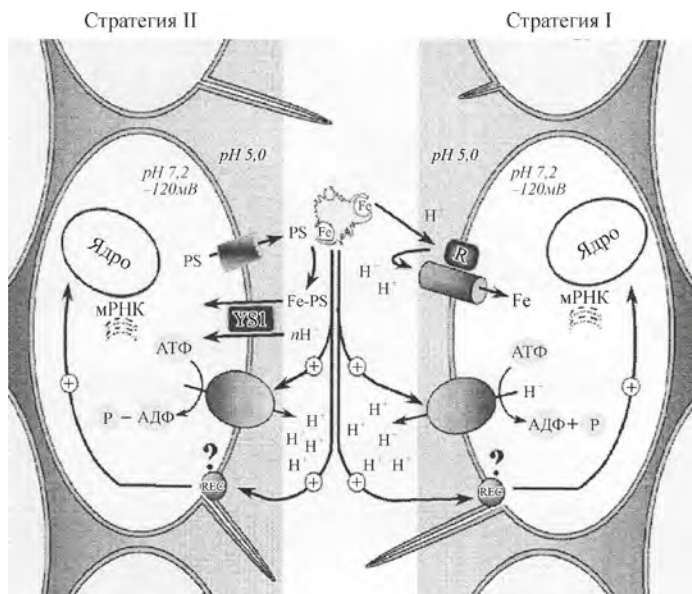


Рис. 5.3. Схема возможных взаимодействий, возникающих между гуминовыми веществами и реакциями корней растений стратегий I и II, вовлеченных в поглощение железа [по: Varanini, Pinton, 2006]:

R — индуцибельная Fe^{3+} -хелатредуктаза, знак вопроса — гипотетический рецептор для растворимых в воде молекул гуминовых веществ

Известны многочисленные факты негативного влияния органического вещества на усвоение растениями микроэлементов. При повышенном содержании в питательном субстрате торфа (Юдинцева, Демин, 1968; Рамане, Фрейберга, 1975) и препаратов гуминовых веществ (Степанова, 1976; Ринькис, Ноллендорф, 1982; Ринькис и др., 1989) у растений наблюдались симптомы дефицита микроэлементов. Обнаружено сильное негативное влияние гуминовых веществ на поглощение растениями бора, хотя этот элемент и не образует прочных связей с органическим веществом почвы. В меньшей степени отрицательный эффект проявлялся по отношению к молибдену. Вместе с тем, фульватные комплексы железа и марганца доступны растениям (Карпухин, 1980, 1983, 1986).

Специфическое влияние на мобильный фонд микроэлементов в почве оказывают органические удобрения. В течение первого года после их внесения может наблюдаться

уменьшение концентрации в почве подвижных соединений микроэлементов, что обусловлено поглощением их органическим веществом и переводом в трудно растворимое состояние. В дальнейшем по мере минерализации органических веществ подвижность микроэлементов, как правило, возрастает (Панасин, 1986). Длительное применение органических и минеральных удобрений, а также извести способствует увеличению плотности отрицательного заряда ППК и усилению селективного поглощения почвой двухвалентных катионов. По влиянию на величину отрицательного заряда ППК агротехнические приемы распределяют в следующем ряду: навоз + известь > NPK + известь > навоз > известь > NPK > неудобренная почва, где NPK — минеральные удобрения, содержащие азот, фосфор и калий. Наиболее сильно плотность отрицательного заряда увеличивается в интервале pH 3–8 (Шаймухаметов, Березина, 1988).

Адсорбционные свойства почвенно-поглощающего комплекса. Химическая неоднородность компонентов ППК влияет на состав и свойства функциональных групп на поверхности частиц почвы (табл. 5.2), а следовательно, и на степень их участия в ионообменных и адсорбционных процессах. В основе одного из механизмов образования зарядов на поверхности почвенных частиц лежит диссоциация функциональных групп ППК, определяющая ионообменные процессы в почве (Пинский, 1997). Наибольшую концентрацию на поверхности почвенных частиц имеют следующие функциональные группы: $-\text{SiOON}$, $-\text{COON}$, $=\text{CON}$, $=\text{AlOH}$, $=\text{FeOH}$. Две первые группы более активны в кислой среде, а три последние в нейтральной и щелочной. Вероятно, участие других

Таблица 5.2. Свойства функциональных групп почвенно-поглощающего комплекса [по: Пинский, 1997]

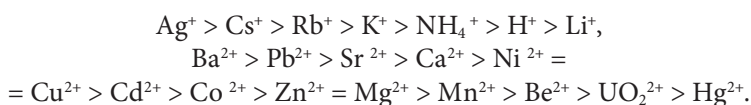
Функциональные группы	Тип диссоциации	pK	pH	ИЭТ	Типы ионообменников
SO_3H	H^+	<1	1–14	Нет данных	Сильнокислотные
SiOON^*	H^+	4–5	4–14	1–3,7	Среднекислотные
R_2POOH	H^+	4–5	4–14	Нет данных	«
(по 1-й ступени)					
$-\text{R-PO}(\text{OH})_2$	H^+	4–5	4–14	То же	«
(по 1-й ступени)					
$-\text{COON}^*$	H^+	5–9	5–14	«	Слабокислотные
$-\text{R-PO}(\text{OH})_2$	H^+	5–9	5–14	«	«
(по 2-й ступени)					
$-\text{CON}^*$	H^+	5–9	5–14	«	«
(фенолы)*		Нет	Нет	5,8–9,4	«
$-\text{AlOH}$	OH^-	данных	данных	4,2–8,5	«
$-\text{FeOH}$	OH^-	То же	То же	Нет	Сильноосновные
R_3NOH	OH^-	<1	10–14	данных	Среднеосновные
$\text{RNH} + \text{H}_2\text{O}$	OH^-	3–5	8–9	То же	Слабоосновные
$\text{R}_2\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	OH^-	3–5	8–9	«	«
$\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	OH^-	6–9	8–9	«	«

Примечание. Звездочкой отмечены функциональные группы, имеющие небольшую концентрацию на поверхности почвенных частиц; ИЭТ — изоэлектрическая точка.

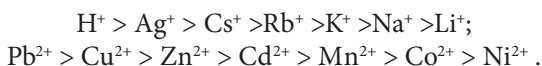
функциональных групп в катионообменных процессах значительно меньше, что обусловлено более низким содержанием этих групп в почве, а также их химическими свойствами.

Многие из этих функциональных групп в нормальных условиях заряжены положительно и проявляют свойства анионитов. В то же время они могут образовывать координационные соединения с некоторыми металлами, особенно с переходными металлами-микроэлементами, и обеспечивать их избирательное поглощение из растворов ППК.

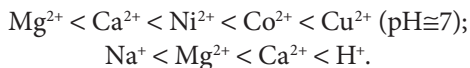
Сродство адсорбентов, обладающих свойствами сильных кислот, к катионам прямо пропорционально величине их заряда. Взаимодействие таких адсорбентов с катионами осуществляется за счет сил электростатической природы. В ряду одинаково заряженных ионов избирательность возрастает с увеличением радиуса негидратированных ионов, что обусловлено увеличением поляризуемости их электронных оболочек и уменьшением степени гидратации. С уменьшением радиуса гидратированных ионов уменьшаются энергетические затраты на трансформацию гидратных оболочек при адсорбции. Для таких адсорбентов можно привести следующие лиотропные ряды [Мархол, 1985, цит. по: Пинский, 1997] :



Среднекислые адсорбенты обладают высоким сродством к протону, поэтому их сорбционные свойства зависят от pH среды. Взаимодействие функциональных групп такого рода адсорбентов с катионами происходит как за счет электростатических сил, так и за счет образования координационных связей. По этой причине селективность сорбции катионов соединениями со среднекислыми функциональными группами зависит не только от заряда иона, но и от строения его внешних электронных оболочек. В обобщенном виде лиотропные ряды ионов для среднекислых адсорбентов в кислой среде могут быть представлены следующим образом [Мархол, 1985, цит. по: Д.П. Пинский, 1997]:



Адсорбенты со слабокислыми свойствами отличаются повышенным сродством к протонам, ионам тяжелых металлов и щелочноземельных элементов [Мархол, 1985, цит. по: Пинский, 1997]:



В связи с тем что компоненты ППК характеризуются различным набором кислотно-основных свойств, лиотропные ряды ионов зачастую сильно отличаются от приведенных и зависят от свойств конкретной почвы.

Сорбция ионов ППК определяется не только свойствами его компонентов, но и свойствами катионов. Например, при низких концентрациях микроэлементов наибольшее количество Zn^{2+} неспецифически связывается оксидами железа и марганца. При тех же условиях наибольшее количество катионов Cu^{2+} специфически связывается органическим веществом почвы.

Ионообменные реакции и адсорбционные процессы в почве (в том числе с участием функциональных групп) тесно связаны с реакцией среды и окислительно-восстановительным потенциалом. От значений того и другого показателя зависит подвижность в почве большинства микроэлементов. С увеличением рН и Eh происходит селективное поглощение почвой катионов с меньшей плотностью заряда (Савич, 1981). Наиболее сильная зависимость подвижности соединений микроэлементов от реакции среды и окислительно-восстановительного потенциала отмечена для железа и марганца. Специфика сорбционных процессов для отдельных микроэлементов, обусловленная влиянием окислительно-восстановительных условий среды, подробнее рассмотрена дальше (см. 5.2.1.2). Влияние рН на адсорбцию ионов опосредовано регуляцией активности функциональных групп ППК и механизмов ионного обмена в почвах.

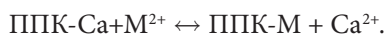
Колебания емкости катионного обмена (ЕКО) отдельных компонентов ППК довольно значительны (табл. 5.3), что объясняется природной вариабельностью свойств компонента и спецификой методов при определении значений ЕКО.

Таблица 5.3. Значения емкости катионного обмена (ЕКО) различных компонентов почв [по: Пинский, 1997]

Компонент	ЕКО, мг-экв / 100 г
Монтмориллонит	80–150
Вермикулит	100–150
Каолинит	3–15
Хлорит	10–40
Мусковит	10–50
Иллит	10–40
Галлуазит	5–50
Аллофаны	50–100
Цеолиты природные	100–300
Смектиты	55–120
Гидроксиды Fe и Al (рН 8)	0,5–1,0
Коагели ($m\text{SiO}_2 \cdot n\text{R}_2\text{O}_3$)	16–95
Гуминовые кислоты	500–900
Фульвокислоты	до 700
Гумус в целом	41–300

Вклад каждого компонента в формирование общей ЕКО почвы зависит как от содержания данного компонента в почве, так и от его ЕКО. Вместе с тем общую емкость катионного обмена почвы нельзя получить, просуммировав вклады отдельных компонентов ППК. Значения этого показателя сильно изменяются в результате взаимодействия компонентов между собой (Пинский, 1997).

В обобщенном виде механизмы катионного обмена в почвах могут быть представлены в виде следующей схемы (рис. 5.4). К закреплению ионов тяжелых металлов компонентами твердой фазы почвы приводят следующие основные типы взаимодействий: неспецифический и специфический ионные обмены, необменное поглощение, образование трудно растворимых соединений (Ладонин, Пляскина, 2004). Неспецифический ионный обмен приводит к поглощению ионов тяжелых металлов ППК и эквивалентному вытеснению в раствор катионов щелочных и щелочноземельных элементов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}):



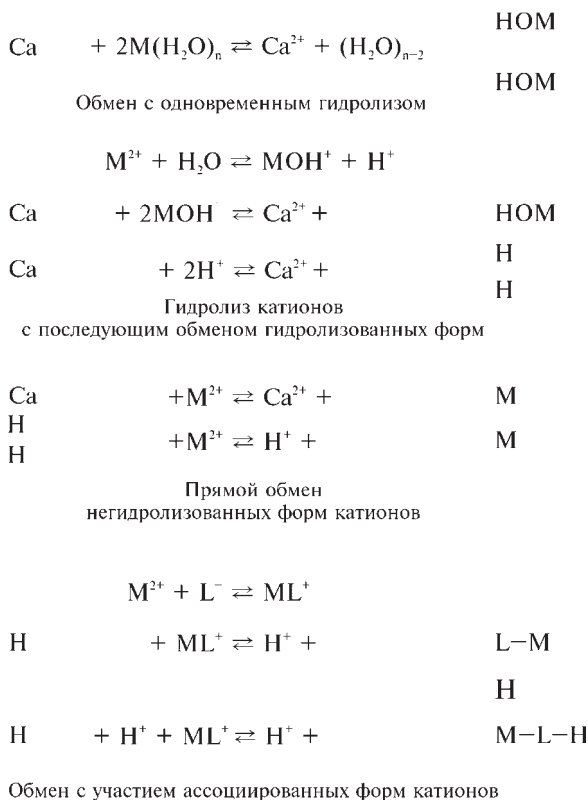


Рис. 5.4. Механизмы катионного обмена в почвах
[модифицировано по: Пинский, 1997]

В результате специфического обмена ионы тяжелых металлов вытесняют в раствор более прочно связываемые почвой ионы: H^+ , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} . Необменный поглощение тяжелых металлов происходит без выделения в раствор других элементов вследствие образования поверхностных комплексов с различными функциональными группами органических соединений и ОН-группами почвенных минералов. Необходимым условием образования трудно растворимых соединений тяжелых металлов является уровень содержания соответствующих анионов и катионов, достаточный для образования малорастворимого соединения. Твердая фаза почвы лишь косвенно влияет на такие реакции.

Закрепление некоторых микроэлементов (Cu^{2+} , Zn^{2+}) различается в тех или иных горизонтах почвы (Ладонин, Пляскина, 2004). Доля специфического обменного поглощения этих микроэлементов в дерново-подзолистой почве максимальна при их низких концентрациях в растворе.

Взаимодействие с ППК анионов, в частности анионов микроэлементов, изучено заметно меньше, чем катионов. В значительной степени это обусловлено тем, что анионообменная емкость почв существенно ниже, чем катионообменная емкость. Считается, что селективность положительно заряженных центров ППК к анионам выше, чем отрицательно заряженных к катионам. Причина этого состоит в специфике природы положительно заряженных центров и их меньшей гидратированности. С ростом pH от-



Рис. 5.5. Распределение тяжелых металлов (ТМ) в почве [по: Минкина и др., 2007]

мечена устойчивая тенденция к уменьшению сорбции почвой анионов молибденовой кислоты, а также арсената, триполифосфата, пиро- и ортофосфата.

Соединения тяжелых металлов (включая микроэлементы) в почве отражены на рис. 5.5.

Микроорганизмы почвы. Практически во всех элементарных почвенно-биологических процессах, прямо или косвенно влияющих на подвижность микроэлементов и их доступность растениям, участвуют микроорганизмы (Виноградский, 1952; Аристовская, 1965; Звягинцев, 1973, 1987; Звягинцев и др., 2005; Marschner, 2007). В качестве важнейших процессов Т. В. Аристовская (1980) выделяет разложение растительного опада, образование гумусовых веществ, разложение гумуса, деструкцию минералов почвообразующей породы и новообразование минералов. Главная роль в пополнении запасов микроэлементов в почве и изменении ее физико-химических свойств принадлежит биохимической деструкции минералов. Выделяют два основных вида воздействия микроорганизмов на породу: ферментативное разрушение и деструкцию слизями микроорганизмов (Тейт, 1991). Прямому воздействию микробных ферментов подвержены минералы, содержащие в своем составе элементы с переменной валентностью. Освобождающаяся в ходе окислительно-восстановительных реакций энергия используется микроорганизмами для обеспечения метаболических процессов. Примером ферментативного разложения минералов служит деструкция пирита, халькопирита и других сульфидов представителями рода *Thiobacillus*, способными окислять серу и двухвалентное железо. Эти окислительно-восстановительные реакции происходят при непосредственном контакте микробных клеток с поверхностью минералов (Аристовская, 1980).

Ферментативным путем могут разрушаться минералы, имеющие в своем составе соединения не только Fe(II), но и Fe(III). Многие гетеротрофные микроорганизмы в анаэробных условиях используют в процессе дыхания в качестве акцептора электронов Fe(III) вместо кислорода (Аристовская, 1980). Восстановление окисленных форм железа под влиянием редуктаз микроорганизмов способствует повышению мобильности этого элемента в почве (Neilands, 1984). У микроорганизмов известны по крайней мере две редуктазные системы, участвующие в восстановлении Fe(III): ферриредуктазная и

нитратредуктазная. В первой системе в качестве акцепторов электронов используется только Fe^{3+} , она обнаружена у облигатных анаэробов. В нитратредуктазной системе акцепторами электронов могут быть NO_3^- и Fe^{3+} , эта система характерна главным образом для факультативно анаэробных бактерий. В присутствии нитратов восстановление железа подавляется, так как микроорганизмы переключаются на нитратное дыхание — более энергетически выгодный процесс, чем восстановление Fe(III) . При достаточном количестве легко разлагаемого органического вещества бактериальное восстановление аморфных и кристаллических форм оксидов Fe(III) может способствовать увеличению в почве количества доступных для растений форм железа (Munch, Ottow, 1980).

Микроорганизмы могут принимать участие в восстановлении не только оксида железа, но и диоксида марганца (Аристовская, 1980; Звягинцев и др., 2005). Восстановление бактериями окисленных форм марганца ускоряется при добавлении в среду глюкозы и лимонной кислоты. Вероятно, этот процесс может происходить как в анаэробных, так и в аэробных условиях, если в среде находятся адекватные доноры электронов. В восстановлении окисленных форм марганца принимают участие разнообразные гетеротрофные микроорганизмы. Наиболее ярко Mn-редуцирующая способность выражена у *Bacillus circulans* и *Clostridium polymyxa*. Практически все бактерии, восстанавливающие железо, способны восстанавливать марганец, однако обратная закономерность прослеживается далеко не всегда. В ризосфере растений (пшеница) количество редуцирующих марганец организмов варьирует в зависимости от генотипических особенностей растений (Rengel et al., 1996). Восстановление окисленных форм марганца не является достаточным условием повышения подвижности этого элемента в почве. При определенных значениях pH возможно образование нерастворимых карбонатов и гидроксидов Mn(II) .

Иммобилизацию марганца в почвах определяет окисление его двухвалентной формы. Эта реакция осуществляется под воздействием кислорода, образующегося в результате разложения пероксида водорода каталазой или пероксидазой, и сопровождается накоплением окисленных форм марганца на поверхности клеток микроорганизмов. Окисленные формы марганца накапливаются вследствие не только ферментативного, но и небактериального окисления. Образующиеся с помощью микроорганизмов оксиды марганца могут катализировать химическое окисление элемента. В окислении восстановленных форм марганца принимают участие бактерии, мицелиальные грибы и дрожжи. Процесс может осуществляться одновременно двумя организмами, например ассоциацией грибов с микоплазмой *Metallogenium*. Постепенная кристаллизация накопленных на поверхности микробных клеток нерастворимых форм металлов — широко распространенный механизм биогенного образования минералов в почвах. Так образуется кальцит при минерализации обогащенных кальцием органических остатков, а также формируются минералы оксидов железа и марганца (Аристовская, 1980; Звягинцев и др., 2005).

Необходимо отметить, что ферментативная деструкция минералов может происходить при непосредственном или опосредованном (через микробные выделения) воздействии микроорганизмов на минералы. В целом, однако, ферментативная деструкция минералов специфична, поскольку оксидазная или редуктазная активность микроорганизмов проявляется при наличии в минералах элементов с переменной валентностью (Аристовская, 1980).

Менее специфична деструкция почвообразующих пород, опосредованная продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, в частности слизями (Аристовская, 1980).

Способностью к слизиобразованию обладают многие почвенные бактерии и водоросли. По химическому составу слизи представляют собой в основном полисахариды, содержащие уоновые кислоты. Функциональные группы этих полимеров (фенольные, гидроксильные) участвуют в образовании комплексных соединений с микроэлементами и таким образом способствуют их переводу в более доступную для растений форму.

Важная роль в мобилизации микроэлементов из минералов принадлежит микроорганизмам, продуцирующим сильные химические реагенты — минеральные и органические кислоты, щелочи, различные хелаторы и редуцтанты (Аристовская, 1980). На ранних стадиях почвообразования мобилизацию питательных веществ из минералов определяют микроорганизмы, выделяющие сильные минеральные кислоты. Так, образуемая культурой *Thiobacillus thiooxidans* серная кислота способствует интенсивному разрушению алюмосиликатов. В биогеоценозах с интенсивным круговоротом углерода решающее значение в выветривании имеют органические, а не минеральные кислоты микроорганизмов. В микробных выделениях идентифицированы разнообразные органические кислоты: муравьиная, уксусная масляная, молочная, щавелевая, лимонная, янтарная, винная и др. Органические кислоты выделяют не только бактерии, но и микроскопические грибы, причем наиболее активными продуцентами выступают представители родов *Penicillium* и *Aspergillus*. Интенсивность разрушения минералов органическими кислотами не всегда соответствует степени их диссоциации, так как действие органических кислот связано не только с их кислотными свойствами, но и с комплексобразующими. Последние способствуют поступлению в почвенный раствор разнообразных по составу хелатов микроэлементов. Разрушающее действие на минералы относительно высокомолекулярных органических кислот, как правило, меньше, чем низкомолекулярных. Сильная деструкция алюмосиликатов происходит под влиянием лимонной кислоты.

Источниками биогенных щелочей в почвах могут быть соли слабых органических кислот и сильных оснований, образующиеся при разложении растительных остатков: карбонаты и бикарбонаты (Аристовская, 1980). Образование щелочей происходит также в процессе аммонификации веществ белковой природы. С накоплением в среде щелочных продуктов азотного обмена некоторых бактерий связывают разложение труднорастворимых фосфатов. Под влиянием продуктов аммонификации уробактерий происходит деструкция даже прочных минералов: плагиоклаза и кварца.

Важная роль в мобилизации микроэлементов (особенно железа) принадлежит соединениям, названным сидерофорами (Neilands, 1981; Crowley, Rengel, 1999). Сидерофоры выделяют многие микроорганизмы, особенно грибы, в ответ на недостаток железа в среде. Сидерофоры представляют собой производные никотианаминов, способные формировать стабильные водорастворимые комплексы с металлами, в частности с Fe(III). У сидерофоров бактериального происхождения (пиовердин) выше сродство к железу, чем у фитосидерофоров. Бактериальные сидерофоры способны извлекать его из фитосидерофорных комплексов. Комплексы железа с сидерофорами грибов (*Rhizopus arrhizus*) и фитосидерофорами сопоставимы по устойчивости к диссоциации, поэтому первые могут быть вполне доступным для растений источником железа (Yehuda et al., 1996).

В стерильных карбонатных почвах растения (кукуруза, подсолнечник) проявляли типичные симптомы Fe-дефицита, тогда как в нестерильных условиях этот эффект не наблюдался (Masalha et al., 2000). Пиовердин как один из основных представителей сидерофоров, продуцируемых флуоресцирующими бактериями *Pseudomonas*, поло-

жительно влиял на поступление железа в растения (Sharma et al., 2003). Аналогичные результаты получены в отношении других сидерофоров микробного происхождения: ферриоксамина, родоторуловой кислоты (см. обзор: Briat, 2007).

Концентрация сидерофоров в почвенном растворе варьирует в зависимости от типа почвы в интервале 10–300 нмоль/л (Powell et al., 1985), наибольшее выделение сидерофоров отмечено в ризосфере (Reid et al., 1984). Выявлена способность сидерофоров угнетать развитие фитопатогенных микроорганизмов в ризосфере (O'Sullivan, O'Gara, 1992; Glick, 1995). Механизм такого угнетения объясняют появлением в почве Fe-дефицита, обусловленного связыванием Fe^{3+} в прочный комплекс. Этот комплекс могут усваивать продуценты сидерофоров, а микроорганизмы-патогены не могут. Высшие растения, как правило, не страдают от недостатка железа, вызванного продуцированием сидерофоров, и могут расти при гораздо более низких (~ в 1000 раз) концентрациях железа, чем микроорганизмы.

Однако переоценивать роль Fe-сидерофоров в минеральном питании высших растений не следует. Концентрация сидерофоров в почве слишком мала, чтобы существенно влиять на питание растений (Marschner, Crowley, 1997). Сидерофоры разрушаются в ризосфере бактериями (Shi et al., 1988), а сидерофорные комплексы достаточно сильно адсорбируют частицы почвы (Cline et al., 1982). Наконец, микроорганизмы могут продуцировать сидерофоры, характеризующиеся высоким сродством к железу, что ограничивает возможности растений поглощать этот микроэлемент.

Степень воздействия микроорганизмов на подвижность микроэлементов различна, что определяется почвенными условиями и составом биоты. Доступность микроэлементов растениям снижается при усилении аккумулятивных и окислительных процессов в результате деятельности микроорганизмов. Напротив, подвижность микроэлементов существенно возрастает при функционировании микроорганизмов, редуцирующих окисленные соединения металлов, а также выделяющих хелатирующие агенты.

Беспозвоночные животные. Почва — среда обитания многих беспозвоночных животных: дождевых червей, коллембол, мокриц и др. Они играют важную роль в трансформации органического вещества и соединений питательных элементов в наземных экосистемах. Например, поток почвенного азота (N) через популяцию дождевых червей в непахотных экосистемах достигает 63 кг/га в год (Parmelee, Crossley, 1988). Вследствие высокой скорости поглощения пищи и локомоторной активности черви модифицируют среду обитания, состав и численность популяций микроорганизмов, вызывая тем самым изменения в направленности и кинетике разнообразных процессов (Anderson, 1988).

Влияние дождевых червей на популяции почвенных микроорганизмов (численность, разнообразие, активность) неоднозначно. В процессе переваривания пищи животные могут уменьшать микробную биомассу: убивают значительно больше микроорганизмов, чем ассимилируют. Процесс переваривания микроорганизмов начинается с деструкции их клеточных мембран «киллерными» веществами пищеварительного отдела кишечника животных (Vuzov et al., 1998; Бызов, 2003). После нарушения целостности микробной клетки ее содержимое становится доступным как для автолитических ферментов микроорганизмов, так и для ферментов животных. В мертвой микробной биомассе, подвергшейся в кишечнике или экскрементах животных автолизу и лизису, мобилизация питательных элементов возрастает.

В пищеварительном тракте дождевых червей возможно уменьшение соотношения между биомассами грибов и бактерий. При этом в сотни раз возрастает численность бактерий-аммонификаторов, вероятно, за счет реутилизации бактериями грибной массы (Anderson, Ineson, 1983). Бактериальная масса обогащена азотом в большей степени, чем масса грибная. Высокое содержание азота стимулирует минерализацию в органических субстратах. Поэтому в экскретах дождевых червей минерализация обычно усиливается. Вызванное животными перераспределение доминирования в микробном сообществе носит долговременный характер.

В то же время встречаются сведения об отсутствии каких-либо изменений в величине микробной биомассы. Этот факт объясняют селективным поведением дождевых червей, т. е. поглощением ими фрагментов почвы, обогащенных микроорганизмами (Daniel, Anderson, 1992). Кроме того, не все микроорганизмы погибают в кишечнике (Edwards, Fletcher, 1988; Hendriksen, 1990; Битюцкий и др., 2005). Селекция микроорганизмов происходит вследствие выборочного «киллерного» воздействия пищеварительных секретов дождевых червей на микробные клетки (Бызов, 2003). Эти секреты не убивают клетки толерантных микроорганизмов.

Некоторые быстро растущие бактерии интенсивно размножаются в заднем отделе кишечника, что приводит к увеличению их численности и биомассы. Экскреты (мукус) в полости кишечника стимулируют этот процесс. Мукус представляет собой органическую смесь гликопротеинов, глюкозидов и небольших белковых молекул. Он служит пищей для гетеротрофных микроорганизмов и быстро включается в состав микробной биомассы кишечника. В целом мукус в полости кишечника обеспечивает лучшие условия для развития микроорганизмов, чем органическое вещество не обработанной червями почвы (Barois, Lavelle, 1986). Экскреты дождевых червей обогащены необходимым для микроорганизмов аммонийным азотом, способным стимулировать минерализацию в почве, вызывая долговременные кумулятивные эффекты (Битюцкий и др., 2002; 2007).

Эффекты, индуцируемые взаимодействием между беспозвоночными животными и микроорганизмами, определяют разнообразие модифицирующего действия дождевых червей на подвижность микроэлементов в почве. Описано как увеличение, так и уменьшение мобильности микроэлементов в почве под влиянием дождевых червей. Черви *Eisenia fetida* стимулировали увеличение в почве концентрации растворимых в воде фракций меди и цинка (Wen et al., 2004), тогда как *Aporrectodea tuberculata* не влияли на эти показатели (Coeurdassier et al., 2007). Черви *Lumbricus terrestris* повышали концентрацию в почве извлекаемых ЭДТА форм меди и марганца, но не влияли на содержание аналогичных форм железа и цинка (Devliegher, Verstraete, 1997), как и на концентрацию форм железа и цинка, извлекаемых ДТПА (Abdul Rida, 1996). Увеличение в почве концентрации цинка (экстракция ДТПА или $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -смесью) вызывали дождевые черви *Pheretima* sp. (Cheng, Wong, 2002). В копролитах *Aporrectodea caliginosa* зарегистрировано повышенное содержание молибдена, а у растений в присутствии копролитов — активирование Mo-зависимых реакций: нитратредуктазной способности и N_2 -фиксации (Tomati et al., 1996). Известны также случаи отрицательного действия вермикомпостирования на мобильность меди и цинка в компосте (Dominguez et al., 1997).

По нашим данным (табл. 5.4), дождевые черви (*E. fetida*, *A. caliginosa*, *L. terrestris*) могут стимулировать (в 5–10 раз) образование в копролитах (односуточных) растворимых в воде форм железа и марганца в случае трансформации почвы с изначально низкой

Таблица 5.4. Концентрация экстрагируемых водой форм железа и марганца и значения pH в дерново-подзолистой супесчаной почве и копролитах дождевых червей [по: Битюцкий, Кайдун, 2008]

Вариант	Концентрация, мкг/г сухой почвы		pH
	Fe	Mn	
Почва не высушивалась			
Почва	$12,0 \pm 0,9$ Не опр.	$0,95 \pm 0,17$ Не опр.	Не опр.
Копролиты <i>E. fetida</i>	$16,4 \pm 7,1$ Не опр.	$0,42 \pm 0,05$ Не опр.	»
Копролиты <i>A. caliginosa</i>	$9,6 \pm 3,2$ Не опр.	$0,15 \pm 0,01$ Не опр.	»
Копролиты <i>L. terrestris</i>	$4,8 \pm 1,2$ Не опр.	$0,52 \pm 0,02$ Не опр.	»
Почва высушивалась			
Почва	$1,3 \pm 0,1$ $1,3 \pm 0,1$	$0,10 \pm 0,02$ $0,1 \pm 0$	$5,1 \pm 0,1$ $5,1 \pm 0,1$
Копролиты <i>E. fetida</i>	$11,5 \pm 1,0$ Не опр.	$1,14 \pm 0,20$ Не опр.	$6,5 \pm 0,3$ Не опр.
Копролиты <i>A. caliginosa</i>	$12,8 \pm 3,3$ $17,9 \pm 7,4$	$0,83 \pm 0,25$ $1,6 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,3$ $5,6 \pm 0,2$
Копролиты <i>L. terrestris</i>	$9,8 \pm 3,0$ $31,6 \pm 7,9$	$0,81 \pm 0,22$ $2,4 \pm 0,8$	$5,7 \pm 0,2$ $5,9 \pm 0,2$
Почва высушивалась + CaCO ₃			
Почва	$0,4 \pm 0,1$ $0,4 \pm 0,1$	$0,04 \pm 0,02$ $0,04 \pm 0,02$	$6,2 \pm 0,1$ $7,5 \pm 0,1$
Копролиты <i>E. fetida</i>	$2,1 \pm 0,2$ Не опр.	$0,16 \pm 0,04$ Не опр.	$7,2 \pm 0,1$ Не опр.
Копролиты <i>A. caliginosa</i>	$1,9 \pm 1,1$ $3,8 \pm 1,2$	$0,16 \pm 0,07$ $0,30 \pm 0,17$	$7,0 \pm 0,4$ $7,4 \pm 0,1$
Копролиты <i>L. terrestris</i>	$2,1 \pm 0,6$ $4,8 \pm 1,3$	$0,26 \pm 0,05$ $0,59 \pm 0,16$	$6,8 \pm 0,3$ $7,5 \pm 0,1$

Пр и м е ч а н и е. В числителе значения через сутки инкубации, в знаменателе — через девять.

стартовой мобильностью этих микроэлементов. В девятисуточных копролитах эффект индуцированного червями повышения растворимости микроэлементов, как правило, усиливался. Снижению мобильности микроэлементов в почве (в 5–10 раз) способствовали ее сушка и привнесение карбоната кальция. Трансформация в кишечнике червей почвы с исходно высокой концентрацией микроэлементов, напротив, либо не влияла на концентрацию в копролитах извлекаемых водой микроэлементов (Fe), либо уменьшала значения этого показателя (Fe, Mn), возможно, вследствие их частичной иммобилизации. По-видимому, приведенные противоречивые сведения о влиянии червей на подвижность микроэлементов во многом объясняются разнообразием стартовых значений этого показателя в субстратах.

Повышение мобильности химических элементов в копролитах по сравнению с исходной почвой связывают с активностью ассоциированных с червями микроорганизмов (Cheng, Wong, 2002), в частности, с индуцируемой ими деградацией органических

соединений в кишечнике червей (Bhattacharya, Chattopadhyay, 2006). Однако такой путь вероятен при относительно длительных периодах вермикомпостирования (10–50 сут), как это было в работе (Bhattacharya, Chattopadhyay, 2006). Мы регистрировали повышение подвижности микроэлементов в копролитах (экстракция дистиллированной водой) практически сразу (через сутки) после их выделения, происходившего при относительно низкой температуре +6°C и сопровождавшегося подщелачиванием копролитов (табл. 5.4).

В таких условиях мобилизация микроэлементов возможна благодаря образованию их растворимых комплексов с органическими лигандами, выделяемыми стенками кишечника червей или кишечными микроорганизмами. Повышению мобильности железа может также способствовать Fe³⁺-редуктазная активность экскретов (Битюцкий и др., 2004). Образуемые в ходе этой реакции формы Fe²⁺ растворимы в воде при более высоких значениях pH, чем формы Fe³⁺, и биологически более активны.

Экскреты дождевых червей (поверхностные + кишечные), изменяющие подвижность микроэлементов в почве, могут быть их непосредственным источником (табл. 5.5).

Таблица 5.5. Концентрация микроэлементов в экскретах дождевых червей разных видов, в расчете на одну особь [по: Битюцкий, Кайдун, 2008]

Вид дождевого червя	Масса червя, г	Концентрация, мкг/л		
		Fe	Mn	Zn
<i>E. fetida</i>	0,2 ± 0,1	<u>12 ± 1</u> He опр.	<u>0,2 ± 0,1</u> 0,2 ± 0,1	<u>2 ± 1</u> 3 ± 1
<i>A. caliginosa</i>	0,4 ± 0,1	<u>167 ± 2</u> 193 ± 12	<u>3,7 ± 1,5</u> 3,3 ± 1,7	<u>4,6 ± 1</u> 10 ± 3
<i>L. rubellus</i>	0,4 ± 0,1	<u>234 ± 15</u> He опр.	<u>2,3 ± 1,3</u> 1,3 ± 0,7	<u>4,6 ± 2</u> 6 ± 2
<i>L. terrestris</i>	1,5 ± 0,4	<u>195 ± 41</u> 67 ± 21	<u>5,3 ± 3,3</u> 2,0 ± 0,7	<u>62 ± 22</u> 10 ± 2

Пр и м е ч а н и е. В числителе значения через двое суток инкубации, в знаменателе — через четверо.

Наибольшая концентрация микроэлементов обнаружена у наиболее массивных червей: *L. terrestris*, *L. rubellus* и *A. caliginosa*, а наименьшая — у самого мелкого червя *E. fetida*. Значимых различий между массивными видами червей по концентрациям большинства микроэлементов не выявлено, однако, экскреты *L. terrestris* характеризовались наибольшей концентрацией цинка. Более 80% от общего железа приурочено к коллоидной фракции экскретов (слизи) червей (*A. caliginosa*, *E. fetida*). В целом аналогичная закономерность (60–80%) отмечена и в отношении марганца (Битюцкий, Кайдун, 2008).

Железо — доминирующий микроэлемент в составе экскретов червей (табл. 5.5). Не случайно вызываемое экскретами червей (*L. rubellus* и *A. caliginosa*) увеличение концентрации хлорофилла в листьях огурца (выращивали без Fe, Mn и Zn), происходило только вследствие поступления в побег железа (табл. 5.6) в отличие от других микроэлементов (Mn, Zn). Следовательно, экскреты червей могут служить источником железа для растений.

Физиологическое действие на растения (концентрацию хлорофилла в листьях, содержание Fe в побегах) зоогенных форм железа в основном зависело от его концентрации в питательном растворе. При уровнях железа не менее 0,7 мкмоль/л физиологи-

Таблица 5.6. Концентрация хлорофилла в листьях и содержание микроэлементов в побегах (над чертой) и корнях (под чертой) огурца Муромские [по: Битюцкий, Кайдун, 2008]

Вариант	Концентрация хлорофиллов в листьях, мг/г сырой массы		Содержание микроэлементов в побегах/ корнях, мкг/сухая масса органа		
	Хлорофилл <i>a</i>	Хлорофилл <i>b</i>	Fe	Mn	Zn
+ Fe, Mn, Zn (контроль)	1,33 ± 0,19	0,33 ± 0,06	<u>45 ± 8</u> 7,1 ± 0,2	<u>30 ± 6</u> 4,0 ± 0,3	<u>7,7 ± 0,9</u> 1,0 ± 0,1
-Fe, Mn, Zn (фон)	0,34 ± 0,16	0,09 ± 0,07	<u>18 ± 5</u> 2,4 ± 0,2	<u>12 ± 5</u> 1,3 ± 0,2	<u>3,2 ± 1,5</u> 0,5 ± 0,1
Фон + экскретыв <i>E. fetida</i>	0,29 ± 0,09	0,11 ± 0,09	<u>22 ± 7</u> 2,5 ± 0,1	<u>18 ± 3</u> 1,4 ± 0,1	<u>3,8 ± 0,6</u> 0,4 ± 0,1
Фон + экскретыв <i>A. caliginosa</i>	0,78 ± 0,10	0,21 ± 0,15	<u>27 ± 4</u> 4,1 ± 0,2	<u>17 ± 4</u> 2,0 ± 0,1	<u>4,5 ± 1,4</u> 0,6 ± 0,1
Фон + экскретыв <i>L. rubellus</i>	0,70 ± 0,24	0,25 ± 0,08	<u>28 ± 4</u> 2,7 ± 0,2	<u>17 ± 4</u> 1,5 ± 0,1	<u>4,3 ± 0,7</u> 0,5 ± 0,1

ческое действие экскретов червей идентично традиционным Fe-источникам: Fe₂(SO₄)₃ и Fe-цитрату. При более низких концентрациях железа (0,06 мкмоль/л) экскретыв существенно уступали по своему действию хелату железа — Fe-цитрату (Битюцкий, Кайдун, 2008). Очевидно, какая-то часть содержащегося в экскретах железа мало доступна растениям. Однако суточной дозы экскретыв, полученной от трех особей *A. caliginosa*, было достаточно, чтобы снабжать растения огурца железом в течение 41 сут. Подобного эффекта не наблюдалось в опытах с экскретами маленького червя *E. fetida*, характеризовавшимися самыми низкими концентрациями железа, даже при еженедельной смене растворов. Очевидно, наибольший биологический эффект от экскретыв как источников железа можно ожидать при относительно высокой плотности дождевых червей в почве и их локомоторной активности (Битюцкий, Кайдун, 2008).

Несмотря на положительное влияние червей на подвижность микроэлементов в обогащенной CaCO₃ почве, привнесение в нее экскретыв червей (в суточной дозе) не вызвало ожидаемых улучшений в питании огурца (Битюцкий, Кайдун, 2008). Аналогичный результат получен нами в почвенной культуре с другими видами растений: подсолнечником, горчицей.

Фактическая эффективность минерального питания растений во многом зависит от их генотипически обусловленной способности усваивать труднодоступные формы питательных элементов. Не случайно использование химических экстракций для оценки «биодоступности» элементов до сих пор остается под вопросом (Reijnenburg, Jager, 2003). Надежнее оценка доступности питательных элементов с помощью анализа киселемного сока (пасоки) растений (Noguchi et al., 2001).

Из результатов анализа следует, что внесение в почву карбоната кальция вызывало наибольшие нарушения в транспорте из корней в побег огурца цинка и марганца (соответственно в 5 и 2,2 раза по сравнению с контролем), но не железа (табл. 5.7).

Двудольные растения могут специфически адаптироваться к дефициту железа, продуцируя корнями Н⁺ или увеличивая в корнях активность Fe³⁺-редуктазы (подробнее см. гл. 6). Объекты наших исследований — различные сорта огурца также вызывали снижение в питательных растворах значений рН (Δ рН 2,1 ± 0,8) в ответ на Fe-дефицит. Четких ответных реакций растений (разных видов) на недостаток других микроэлементов до сих пор не описано. Видимо, поэтому опытные растения огурца могли относительно успешно преодолевать ограниченную (карбонатом кальция) мобильность

Таблица 5.7. Содержание микроэлементов в пасоке и сухая масса органов огурца Семкросс при выращивании растений в дерново-подзолистой супесчаной почве, обогащенной CaCO₃ [по: Битюцкий, Кайдун, 2008]

Вариант	Скорость поступления микроэлементов с пасок, мг/ч · растение			Сухая масса, мг/растение	
	Fe	Mn	Zn	Побег	Корень
Почва (контроль)	16 ± 7	36 ± 9	39 ± 6	102 ± 17	13 ± 8
Почва+CaCO ₃ (фон)	12 ± 4	16 ± 4	8 ± 3	85 ± 16	16 ± 6
Фон + экскреты <i>E. fetida</i>	12 ± 7	13 ± 5	6 ± 4	82 ± 14	12 ± 2
Фон + экскреты <i>A. caliginosa</i>	7 ± 4	10 ± 2	5 ± 2	83 ± 6	13 ± 3
Фон + экскреты <i>L. rubellus</i>	7 ± 2	11 ± 2	5 ± 1	83 ± 15	12 ± 3

только железа. Экскреты червей, в частности, привнесенные в небольшой дозе, не держали достаточного количества цинка и марганца, находившихся в фактическом дефиците (табл. 5.5). Поэтому не удивительно, что в почвенной культуре не наблюдалось положительных эффектов после внесения экскретов червей.

Таким образом, зоогенные эффекты зависят не только от специфики почвы, но и от физиологических особенностей поглощения микроэлементов, присущих растениям.

Карбонатные почвы наименее благоприятны для возделывания культурных растений. Они характеризуются высоким содержанием карбонатов и щелочной реакцией среды, что вызывает снижение мобильности большинства микроэлементов (кроме Mo) и появление у растений типичных признаков карбонатного хлороза. Кроме того, они характеризуются низким содержанием органического вещества, доступного азота и фосфора. Карбонатные почвы, занимающие около 800 млн. га, наиболее типичны для засушливых регионов. Низкой обеспеченностью питательными элементами (включая микроэлементы) характеризуются песчаные почвы, занимающие около 900 млн. га. Они распространены главным образом в засушливых регионах (FAO, 2000). В Западной Сибири наиболее низкой обеспеченностью подвижными микроэлементами отличаются почвы каштановые и черноземы южные, дерново-подзолистые легкого гранулометрического состава и торфяные. Перечисленные почвы — основа земельного фонда Западной Сибири (Ильин, Сысо, 2001).

В целом дефицит микроэлементов — глобальное явление, широко распространенное у культурных растений на различных континентах нашей планеты (Micronutrient deficiencies ..., 2008).

5.2.1.2. Подвижность отдельных микроэлементов

ЖЕЛЕЗО

Один из главных компонентов литосферы, составляет около 5% ее массы и занимает четвертое место после кислорода (49,4%), кремния (28,6%) и алюминия (8,3%). Встречается преимущественно в магматических и ультраосновных породах. Содержание общего железа в почвах колеблется от 0,02 до 3,8% (Chen, Barak, 1982). В почвах различают силикатные и несиликатные (свободные) формы. Силикатные формы входят в состав

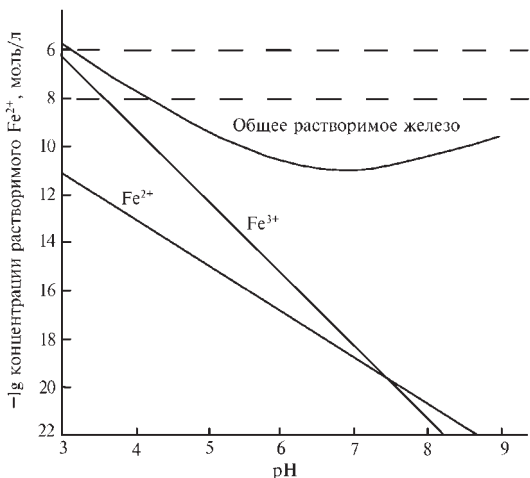


Рис. 5.6. Растворимость соединений железа в зависимости от pH [по: Lindsay, 1974]:

пунктирными линиями обозначены 100%-ный (верхняя линия) и 1%-ный (нижняя линия) уровни потребности растений в этом микроэлементе

Последние имеют наибольшее значение для минерального питания растений. В почвах подвижные формы железа представлены в основном органоминеральными соединениями и ионами. Подвижность железа в почве определяется растворимостью его соединений, зависящей как от реакции среды pH (рис. 5.6) и ее окислительно-восстановительного потенциала Eh, так и от процессов комплексообразования (Lindsay, 1974). Из расчетов диаграмм растворимости большого числа соединений железа следует, что наименьшей растворимостью в воде характеризуется гидроксид Fe^{3+} . Он образуется при более низких значениях pH (2,3–3,4), чем гидроксид Fe^{2+} (5,8–7,8) (Возбуцкая, 1968).

Растворимость гидроксида трехвалентного железа входит в число основных факторов, контролирующих подвижность железа в почве. С увеличением на одну единицу значений pH концентрация Fe^{3+} в почвенном растворе уменьшается в 1000 раз, достигая в диапазоне pH 6,5–8 самого низкого уровня 10^{-22} моль/л. Концентрация растворимого железа, необходимая для нормального роста растений, должна быть на несколько порядков выше: 10^{-6} – 10^{-5} моль/л (Lindsay, 1974). Отрицательная корреляция между значениями pH, с одной стороны, и концентрацией в почве форм железа, экстрагируемых ДТПА, обнаружена для аридных почв (Joshi et al., 1983). Не выявлено связи между концентрацией хлорофилла в листьях (оливы) и содержанием в почве карбонатов (Benítez et al., 2002). Эти данные свидетельствуют, что в индукции хлороза у растений, вызываемого недостатком железа в почве, принимают участие активные формы карбонатов (тонкодисперсные фракции), существенно влияющие на pH и концентрацию бикарбонатов. Экстремально низкое содержание подвижных форм, вызывающее у растений симптомы дефицита железа, отмечено в широко распространенных в аридных районах карбонатных почвах, а также в переизвесткованных кислых почвах, характеризующихся повышенными значениями pH и Eh.

Гранулометрический состав почв также влияет на появления у растений Fe-хлороза. Выявлена положительная прямолинейная связь между концентрацией хлорофилла в

кристаллических решеток первичных и вторичных минералов. К основным почвообразующим минералам железа относятся следующие: гематит (α - Fe_2O_3), преимущественно встречающийся в почвах аридных, семиаридных и тропических регионов; маггемит (γ - Fe_2O_3), формирующийся в почвах тропических зон; гетит (α - $FeOOH$), широко распространенный в почвах всех климатических зон; лепидокрокит (γ - $FeOOH$), характерный для слабо дренируемых почв, его образование обычно происходит при низких значениях pH и температуры; пирит (FeS_2), сульфид железа (FeS) и ярозит ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), распространенные в богатых серой затопляемых почвах (Зонн, 1982; Lindsay, 1991, 1995).

Несиликатные формы железа подразделяют на окристаллизованные, аморфные и подвижные (обменные, водораст-

листьях оливы и содержанием в почве глинистой фракции (Benítez et al., 2002), так как последняя обогащена, как известно, относительно доступными для растений оксидами железа (Torrent, 1994). Для оливковых деревьев критический уровень содержания в почве оксидов железа, экстрагируемых оксалатом, ниже которого проявлялись признаки хлороза, составил 0,35 г/кг почвы (Benítez et al., 2002).

В кислых, особенно гидроморфных почвах, создаются благоприятные условия для восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} , что способствует повышению растворимости соединений железа. Однако концентрация железа в растворах гидроморфных почв может достигать токсичного для растений уровня.

Соединения железа с органическим веществом почвы представляют собой важный резерв доступных соединений этого металла для растений. Взаимодействуют с железом в основном гуминовые вещества, органические кислоты, фенолы и сидерофоры (подробнее см. 5.2.1.1).

МАРГАНЕЦ

Один из наиболее распространенных микроэлементов в литосфере. Среднее содержание марганца в земной коре 1000 мг/кг (Виноградов, 1962), в горных породах 350–2000 мг/кг, он превалирует в основных почвообразующих породах (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). В почвах встречается в виде различных солей, оксидов, гидроксидов и комплексных ионов. Оксиды в основном представлены аморфными соединениями, но в некоторых почвах идентифицированы и кристаллические разновидности. Из последних наиболее устойчивы *пирролюзит* (β - MnO_2), *манганит* (γ - $MnOOH$) и *гаусманит* (Mn_3O_4). Марганец образует ряд минералов, в которых обычно находится в степени окисленности Mn(II), Mn(III) и Mn(IV). В породообразующих силикатных минералах более распространено состояние Mn(II). Геохимия марганца сложна и в значительной степени определяется значениями pH и Eh среды (рис. 5.7).

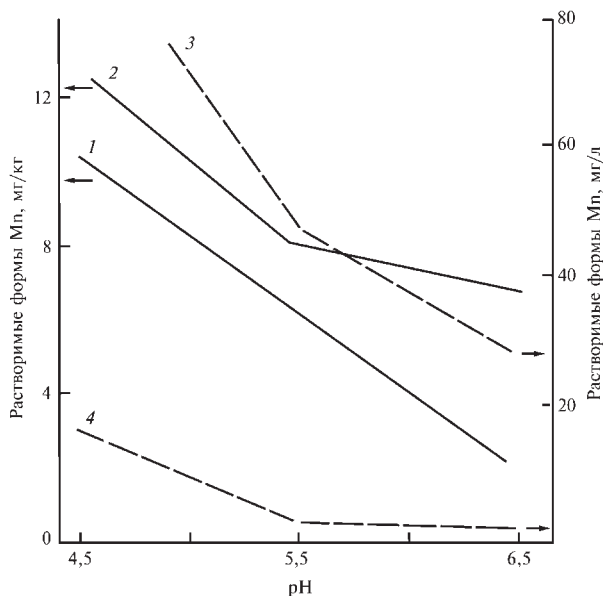


Рис. 5.7. Растворимость соединений марганца в почвах при различных значениях pH [по: Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989]:

1 — в почве в целом (0,01 моль/л $CaCl_2$), 2 — в почве из ризосферы (0,01 моль/л $CaCl_2$), 3 — в растворе цитрата (0,01 моль/л), 4 — в корневых экссудатах через 72 ч после выделения

В аэробных условиях при значениях pH, близких к нейтральным, соединения марганца характеризуются низкой растворимостью (Joshi et al., 1983). Снижение растворимости марганцевых соединений в щелочной среде обусловлено образованием гидроксидов. В кислом и нейтральном почвенных растворах меньшей, чем гидроксиды, растворимостью характеризуется гидрофосфат марганца, образование которого контролирует подвижность этого металла в указанных условиях. Следовательно, почвы с нейтральной и щелочной средой характеризуются потенциальными предпосылками для возникновения у растений Mn-дефицита.

Направленность окислительно-восстановительных реакций с участием соединений марганца в значительной степени зависит от деятельности микроорганизмов. Из микроорганизмов, участвующих в окислении и аккумуляции марганца, наиболее изучен *Metallogenium*.

Марганец образует соединения с гуминовыми веществами почв. Повышенной миграционной способностью и доступностью для растений отличаются соединения марганца с фульвокислотами. Основными геохимическими барьерами на пути миграции марганца в почвах выступают щелочная реакция среды, карбонаты, повышенное содержание гумуса.

Больше всего подвижных форм марганца (экстракция 0,1 н. раствором H_2SO_4) находится в дерново-подзолистых почвах (50–150 мг/кг). В черноземах количество подвижного марганца колеблется в пределах 1–75 мг/кг, в сероземах 1,5–125, в каштановых и бурых 1,5–75 мг/кг. Наименьшее содержание подвижных форм марганца отмечено для карбонатных и перегнойно-карбонатных почв (Пейве, 1980).

ЦИНК

Широко распространен в природе, среднее содержание цинка в земной коре составляет около 83 мг/кг, а в поверхностных слоях почв изменяется от 17 до 125 мг/кг. Содержание валовых форм цинка в кислых породах ниже, чем в основных (Виноградов, 1957, 1962; Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). В породах цинк присутствует главным образом в виде простого сульфида (ZnS), может также замещать Mg^{2+} в силикатах. При выветривании минералов образуется подвижный Zn^{2+} , который может быть легко адсорбирован как минералами, так и органическими соединениями. В большей части почв цинк аккумулируется в поверхностных горизонтах и в основном ассоциирует с гидроксидами железа и алюминия и глинистыми минералами. Адсорбция Zn^{2+} может ослабляться при низких значениях pH (< 7) вследствие конкуренции с другими ионами. Это приводит к повышению мобильности цинка в кислых почвах.

Растворимость содержащих цинк минералов уменьшается в следующем ряду: $Zn(OH)_2$ (аморфный) $> \alpha-Zn(OH)_2 > \beta-Zn(OH)_2 > \gamma-Zn(OH)_2 > \varepsilon-Zn(OH)_2 > ZnCO_3$ (смитсонит) $> ZnO > Zn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (виллемит) $> Zn$, адсорбированный твердой фазой почвы $> ZnFe_2O_4$ (франклинит) (Kiekens, 1995). Все гидроксиды цинка, ZnO и $ZnCaCO_3$ представляют собой основной потенциальный источник доступных форм цинка, так как их растворимость примерно в 10^5 раз больше, чем у цинка, адсорбированного твердой фазой почвы.

Растворимость цинка в почвах, следовательно, и доступность растениям, зависит от содержания глинистых минералов и гидроксидов железа и алюминия, а также от величины pH среды (Цинк..., 1992). При значениях pH $< 7,7$ цинк находится в почве

преимущественно в форме Zn^{2+} , в диапазоне pH 7,7 — 9,9 — в форме $ZnOH^+$, при более высоких значениях pH (> 9,9) доминирует $Zn(OH)_2$. Концентрация Zn^{2+} при значениях pH 5 составляет 10^{-4} моль/л, а при pH 8 уменьшается до 10^{-10} моль/л (Kiekens, 1995). Следовательно, в карбонатных почвах осаждение цинка (в отличие от железа и марганца) в виде гидроксидов и карбонатов имеет второстепенное значение для питания растений. Вместе с тем существует обратная зависимость между растворимостью соединений цинка и насыщенностью почв кальцием и фосфором, что обусловлено повышенной сорбционной способностью таких почв.

Взаимодействие цинка с карбонатами представляет собой разновидность хемосорбции. Она начинается с адсорбции цинка поверхностью карбонатов ($Zn_xCa_{1-x}CO_3$) и заканчивается осаждением цинка в форме карбонатов: $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ и $ZnCO_3$ (Papadopoulos, Rowell, 1989). Фиксация цинка в карбонатных почвах многократно усиливается в присутствии оксидов железа, что увеличивает риск возникновения у растений симптомов Zn-дефицита (Uygur, Rimmer, 2000).

В полевых условиях концентрация подвижных форм цинка может уменьшаться под влиянием фосфорных удобрений вследствие образования слабо растворимого в воде $Zn_3(PO_4)_2$ (Bierman, Rosen, 1994). В то же время применение в течение 16 лет различных минеральных и органических удобрений не вызывало существенного снижения в почве мобильности цинка, а также других микроэлементов: меди, железа и марганца (Li et al., 2007).

Цинк может взаимодействовать с низкомолекулярными органическими кислотами, образуя растворимые комплексы. Константы устойчивости комплексов цинка с органическим веществом почвы относительно низки, доля таких комплексов в почвенных растворах возрастает при pH > 7 (Орлов, 1990). Во многих случаях образование комплексов цинка с органическим веществом приводит к уменьшению адсорбции цинка на поверхности минералов и увеличению его доступности растениям (Barrow, 1993). Однако в почвах, обогащенных органическим веществом, доступность растениям цинка может быть низкой вследствие образования прочно связанных с твердой фазой почвы комплексов.

В затопляемых почвах, предназначенных для выращивания риса, концентрация подвижных форм цинка может сильно снижаться, особенно при невысоком содержании органического вещества. Такое снижение мобильности, возможно, связано с образованием при низких значениях Eh почв, используемых для выращивания риса, нерастворимых в воде сульфидов цинка (Van Den Berg et al., 1998). Кроме того, в затопляемых карбонатных почвах могут возрасти значения pH, отрицательный заряд почвенных частиц и, как следствие, адсорбция почвой катионов металлов (Kashem, Singh, 2001). При низких значениях pH (< 5) цинк обменивается на H^+ , в диапазоне pH от 5 до 8 — на структурные формы марганца, что приводит к закреплению цинка в почвах (Stahl, James, 1991). Уменьшение мобильности цинка в затопляемых почвах может сопровождаться появлением у риса характерных симптомов недостатка цинка (Kashem, Singh, 2001).

В воде при отсутствии других комплексообразователей и адсорбентов цинк координируется шестью молекулами воды и находится в форме аква-иона ($Zn(H_2O)_6$)²⁺. В свежей воде цинк существует исключительно в виде аква-иона в диапазоне pH 4–7. В этой же форме цинк встречается в типичных речных водах, кроме того, в виде $ZnHCO_3^+$, $ZnCO_3$ и $ZnSO_4$ (Eisler, 1997).

В почвах различают водорастворимые, обменные, легкорастворимые (непрочносвязанные), кислоторастворимые, фиксированные и прочно фиксированные формы цинка. Классификацию детализируют в зависимости от природы соединений, в состав которых входит цинк: органическое вещество, глинистые минералы и др. (Химия..., 1985).

Дефицит цинка широко распространен в мире (Alloway, 2008). Весьма характерен для Индии, Пакистана, Китая, Ирана, Турции и других стран (Сакмак, 2008). Основная причина возникновения дефицита цинка — его низкая подвижность в почвах.

В кислых дерново-подзолистых почвах России содержание подвижных форм цинка (1 н. KCl) выше (0,12–20 мг/кг), чем в почвах с близкой к нейтральной и щелочной реакцией среды. В черноземах, сероземах, каштановых и бурых почвах содержание подвижных форм цинка обычно не превышает 0,25 мг /кг (Пейве, 1980).

МЕДЬ

Общее содержание меди в земной коре сравнительно невелико — не превышает 0,01% (Виноградов, 1962). Высоким содержанием меди характеризуются основные изверженные породы, менее богаты ею кислые массивно-кристаллические породы, незначительные количества меди содержатся в известняках, доломитах, валунных суглинках и песках (Химия..., 1985). Медь образует множество минералов, среди них наиболее распространены первичные минералы — простые и сложные сульфиды. Они подвержены выветриванию (особенно в кислой среде), которое сопровождается появлением в среде ионов меди. В почвах различают следующие формы меди: водорастворимые, обменные (поглощенные органическими и минеральными коллоидами), труднорастворимые медные соли, медьсодержащие минералы, комплексные органические соединения (Пейве, 1980). Преобладающей формой меди является ее двухвалентный катион Cu^{2+} , но отмечаются и другие формы, в том числе анионные: $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ и др.

Медь представляет собой один из наименее подвижных в почве микроэлементов. Ее подвижность в почве и доступность растениям во многом зависят от процессов адсорбции и комплексообразования. Наибольшие количества меди адсорбируют оксиды железа и марганца (гематит, гётит, бернессит), аморфные гидроксиды железа и алюминия, глинистые минералы (монтмориллонит, вермикулит, имоголит). Практически все минералы почв способны адсорбировать ионы меди. Адсорбция зависит от заряда поверхности адсорбента, который строго контролируется величиной pH среды. Растворимость большинства катионных и анионных форм меди понижается при pH 7–8. Выявлена обратная зависимость между значениями pH и концентрацией в почве извлекаемых ДТПА форм меди (Joshi et al., 1983).

Комплексообразование с органическими соединениями представляет собой ключевую реакцию, определяющую состояние меди в почве. Гуминовые вещества образуют растворимые и нерастворимые комплексы с этим металлом. Их растворимость зависит от свойств и количества органических соединений, а также от условий комплексообразования. В почвенном растворе среди растворимых форм меди преобладают ее комплексы с органическими соединениями, что обусловлено высокой комплексообразующей способностью металла. Количество извлекаемых ДТПА форм меди положительно коррелировало с содержанием в почве органических форм углерода (Joshi et al., 1983).

Наиболее доступны для растений водорастворимые и обменно-сорбированные почвой соединения меди. Наименьшее содержание подвижных форм (1 н. HCl) этого

металла отмечается в торфянистых и дерново-подзолистых почвах (0,05–5 мг/кг). В черноземах, каштановых и других почвах концентрация подвижных соединений меди колеблется от 4 до 14 мг / кг (Пейве, 1980; Микроэлементы..., 1981).

МОЛИБДЕН

Содержание молибдена, по сравнению с другими микроэлементами, в земной коре весьма незначительно. В гранитах и других кислых магматических породах оно составляет 1–2 мг/кг, в глинистых отложениях, богатых органическим веществом, может превышать 2 мг /кг, в глинистых сланцах — 300 мг/кг. В почвах мира валовое содержание молибдена колеблется от следовых значений до 17 мг/кг (Пендиас, Кабата-Пендиас, 1989; Fortescue, 1992).

Входит в состав многих минералов, среди которых молибденит (MoS_2) известен как концентратор большей части земного молибдена. Геохимия молибдена в основном связана с его анионными формами, образование которых зависит от pH и Eh среды. В нейтральном и умеренно щелочном интервале pH преобладает MoO_4^{2-} , а в кислом HMoO_4^- . В почвах минеральные формы молибдена адсорбированы главным образом оксидами металлов (Fe, Al, Mn), глинистыми минералами, растворимыми органическими соединениями и карбонатами. Адсорбция положительно заряженными оксидами металлов зависит от реакции среды и максимальна в диапазоне pH 4–5 (Smith et al., 1997). Формы молибдена, адсорбированные свежесажженным гидроксидом железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ относятся к легко обменным. Со временем, однако, эти формы становятся менее растворимыми вследствие образования ферримолибдита ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) или других плохо растворимых FeMo-полукристаллических форм. Растворимость MoO_4^{2-} возрастает с увеличением значений pH (примерно в 100 раз на каждую единицу pH) вследствие снижения адсорбции этого аниона оксидами металлов (Lindsay, 1979).

Для растений доступна анионная форма молибдена MoO_4^- (Lindsay, 1979). Ее образование во многом зависит от pH и Eh среды (рис. 5.8). В увлажненных щелочных почвах подвижность молибдена выше, что обусловлено, по-видимому, повышенной раствори-

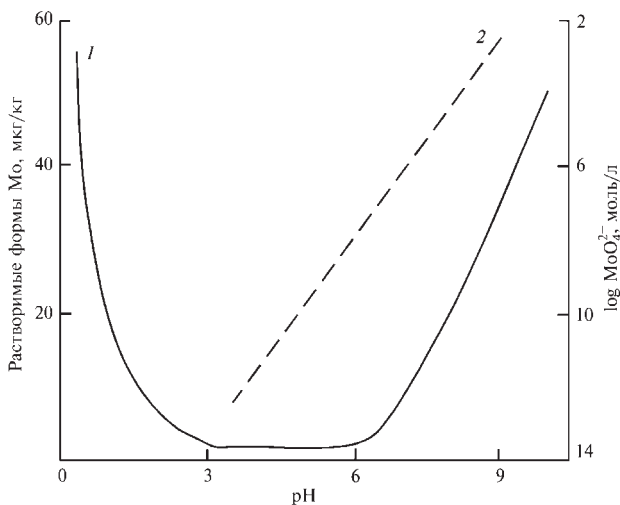


Рис. 5.8. Растворимость (1) соединений молибдена и его активность (2) в зависимости от pH почвы [по: Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989]

мостью образуемого при этих условиях MoO_4^{2-} , а также тиомолибдатов (в восстановительных условиях).

В кислых почвах при $\text{pH} < 5$ молибден трудно доступен растениям. Один из эффективных способов повышения доступности молибдена растениям состоит в известковании кислых почв.

Растениям доступны водорастворимые и обменные формы молибдена. Меньше всего подвижных и валовых форм молибдена содержат дерново-подзолистые почвы легкого гранулометрического состава, а также торфяные почвы верховых и переходных болот (до 0,06 мг/кг). В карбонатных почвах концентрация растворимых форм молибдена может достигать 1 мг/кг.

НИКЕЛЬ

По закономерностям распределения в земной коре сходен с кобальтом и железом. Наиболее высокое содержание никеля обнаружено в ультраосновных породах (1400–2000 мг/кг), в кислых породах (гранитах) этот показатель составляет 5–15 мг/кг. Из осадочных пород глинистые отложения отличаются более высоким содержанием никеля, чем песчаные (Виноградов, 1957). Никель находится в почвах главным образом в форме сульфидов и арсенидов. Способен замещать железо в железомagneзиальных отложениях, а также ассоциироваться с карбонатами, фосфатами, силикатами, оксидами марганца и железа. В верхних горизонтах почв находится в форме органических комплексов. В почвенном растворе представлены следующие ионные формы никеля: Ni^{2+} , NiOH^+ , HNiO_2^- , $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$. Они формируются в условиях, когда никель не полностью связан в хелатные комплексы. Высокие концентрации никеля обнаружены в богатых органическим веществом глинистых и суглинистых почвах, сформированных на основных и вулканических породах. По степени влияния на концентрацию никеля свойства почв распределяются в следующей последовательности: содержание физической глины > содержание ила > емкость поглощения > содержание CaCO_3 > pH > содержание гумуса (Архипов, 2008).

В результате антропогенной деятельности (работа промышленных предприятий, применение в земледелии осадков сточных вод и некоторых видов фосфорных удобрений) никель может накапливаться в почвах, его повышенные концентрации токсичны.

БОР

Относится к числу рассеянных элементов и в небольших количествах встречается повсеместно. В магматических породах содержание бора возрастает с увеличением их кислотности. Образует ряд минералов, в основном гидроксидов и силикатов, в почвах широко представлены минералы группы турмалина. В процессе химического выветривания образует анионы BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, BO_3^{3-} , H_2BO_3^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Может сорбироваться глинами, органическим веществом и полуторными оксидами, последними наиболее сильно (Goldberg, 1997). Основная роль в этом процессе, по-видимому, принадлежит ассоциации бора с кислородными и гидроксильными радикалами алюмосиликатов. По данным макро- и микроскопических исследований: с аморфными формами алюминия, аллофанами, бор формирует сугубо внутрисферные комплексы (Su, Suarez, 1997). Внешнесферные комплексы бора образуются главным образом с аморфными формами

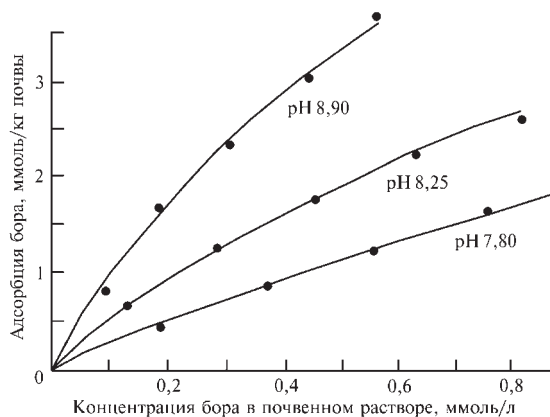


Рис. 5.9. Адсорбция бора почвой в зависимости от pH почвы и концентрации бора в растворе [по: Mengel, Kirkby, 1987]

оксидов железа, такие комплексы относительно хорошо растворимы в воде и доступны растениям. Адсорбция бора оксидами железа зависит от реакции среды, максимальна при pH 8 (рис. 5.9).

Между обеспеченностью растений бором и концентрацией в почве подвижных форм этого микроэлемента, извлекаемых водой, смесью ДТПА с сорбитолом или ацетатом аммония, выявлена тесная связь (Goldberg, Su, 2007).

Концентрация бора в почвенном растворе контролируется реакциями адсорбции/десорбции этого микроэлемента (Goldberg, 1997). В большинстве случаев адсорбция почвами бора обратима. Скорость десорбции бора зависит от значений pH, минералогического состава и размера частиц почв. Она самая интенсивная при низких значениях pH, высокой дисперсности почвенных частиц, в присутствии иллитов, хлоритов (Goldberg, Su, 2007). Следовательно, в щелочных почвах и в почвах легкого гранулометрического состава подвижность бора и его доступность растениям минимальна.

Важнейшие свойства бора, определяющие его распределение в почвенном профиле, — относительно высокая миграционная способность в водных растворах, активное биогенное поглощение, способность адсорбироваться высокодисперсными минеральными и органоминеральными компонентами почв (Азаренко, 2007). Как правило, содержание бора выше в горизонтах с большей долей тяжелых гранулометрических фракций почвы. Значительная часть бора связана с органическим веществом почвы. К малообеспеченным почвам относятся песчаные и супесчаные почвы различных типов, в которых содержание водорастворимых форм бора не превышает 0,2 мг/кг. Однако в почвах солонцовых комплексов Омского Прииртышья содержится высокое количество валового (50,4–126 мг/кг) и подвижного (3,8–37 мг/кг) бора, что свидетельствует об их борном засолении (Азаренко, 2007).

ХЛОР

Среднее содержание хлора в земной коре составляет $1,7 \cdot 10^{-2}\%$ по массе, в кислых изверженных породах — $2,4 \cdot 10^{-2}$, а в основных и ультраосновных $2 \cdot 10^{-2}\%$. В природе этот элемент встречается только в виде соединений, главным образом хлоридов. По растворимости различают две основные группы природных хлоридов. К первой группе относят растворимые водные и безводные хлориды натрия, калия, аммония, маг-

ния, кальция, алюминия, марганца, железа. Основные минералы этой группы: *галит* (NaCl), *сильвин* (KCl), *нашатырь* (NH₄Cl), *бишофит* (MgCl₂ · 6H₂O), *карналит* (KMgCl₃ · 6H₂O), *риннеит* (NaK₃FeCl₆) и др. Ко второй группе относят нерастворимые хлориды меди, свинца, серебра, ртути, мышьяка, сурьмы и других элементов. Минералы этой группы — *нантокит* (CuCl), *коннелит* (Cu₁₉Cl(OH)₃₂SO₄ · 4H₂O), *матлокит* (PbFCl) и др. — образуются в зоне окисления рудных месторождений в условиях сухого климата. В верхних горизонтах подзолистых почв содержание хлора составляет 2–4 · 10⁻³% от массы сухой почвы, серых лесных около 3 · 10⁻³%, черноземов 2,5–4,5 · 10⁻³%. Подвижная форма хлора в почвах представлена анионом Cl⁻, адсорбционная способность которого ниже H₂PO₄⁻ и SO₄²⁻, но выше NO₃⁻. Анион хлора не образует комплексов, слабо сорбируется частицами почвы и не подвержен химической трансформации почвенными организмами (Bohn et al., 1979). Закономерности распределения хлора по профилю почвы в основном определяются водной миграцией (Tisdale et al., 1985). Однако во влажных почвах с высокими значениями концентрационного градиента часть хлора перемещается в результате диффузии. Коэффициент диффузии для хлора составляет 2–9 · 10⁻⁶ см²/с (Rowell et al., 1967). В почве часть хлора связывается с органическими соединениями с помощью микроорганизмов, растений и грибов (Öberg, 1998).

В почвы часть хлора может привноситься с осадками, удобрениями, поливными водами, в зависимости от региона и сельскохозяйственной практики от 1 до 1000 кг/га в год (White, Broadley, 2001). Дефицит хлора в почвах встречается редко.

КОБАЛЬТ

Содержание кобальта в земной коре невысокое — 18 мг/кг (Виноградов, 1962). Повышенные концентрации кобальта (100–200 мг/кг) отмечаются лишь в ультраосновных породах, в кислых породах значения этого показателя составляют (1–15 мг/кг), а в осадочных 0,1–20 мг/кг (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). Не имеет собственных породообразующих минералов, обычно входит в состав минералов железа, а также мышьяка, серы и селена. В природных средах имеет два состояния окисленности: Co²⁺ и Co³⁺, может также образовывать комплексный анион Co(OH)₃⁻. Колебания концентрации кобальта в почвах зависят от состава материнских пород (Виноградов, 1957; Ковда и др., 1959). Распределение кобальта по генетическим горизонтам зависит от распределения в профиле почв физической глины, илистой фракции, органического вещества, оксидов железа. Преимущественно кобальт фиксируют частицы физической глины. Преобладают соединения кобальта с глинистыми минералами, гумусовыми соединениями и оксидами железа. На долю таких соединений, фиксирующих кобальт в неподвижной или слабо подвижной форме, приходится около 95% валовых количеств этого элемента (Зырин, Титова, 1979). Однако в почвах, богатых минералами марганца, доминируют соединения кобальта и марганца. Сорбция кобальта на кристаллических оксидах марганца зависит от значений pH среды, она происходит по типу обменных реакций и путем образования Co(OH)₂ на поверхности оксидов. С увеличением pH среды взаимодействие кобальта с минеральными и органическими компонентами почвы усиливается, а доступность микроэлемента растениям снижается. Из глинистых минералов наиболее существенная роль в фиксации кобальта принадлежит монтмориллониту и иллиту. Сорбция кобальта почвой зависит от процессов комплексообразования. Положительно заряженные комплексы кобальта сорбируются почвенно-поглощающим

комплексом практически полностью. В профиле почвы наиболее мобильны комплексы кобальта, несущие отрицательный заряд.

Концентрация кобальта в растворах большинства почв относительно низкая: от 0,3 до 87 мкг/л. Содержание подвижных (1 н. HNO_3) форм кобальта составляет в дерново-подзолистых почвах 0,12–3 мг/кг; в черноземах 1,1–2,2; в сероземах 0,9–1,5; в каштановых 1,1–6,0; в бурых лесных 0,6–2,2 мг/кг почвы (Небольсин, 1965; Панасин, 1979; Пейве, 1980).

СЕЛЕН

Широко распространен в горных породах, однако его содержание здесь редко превышает 0,1 мг/кг. Характеризуется склонностью концентрироваться в осадочных, а не изверженных породах. Входит в состав более 60 минералов. Среднее содержание селена в земной коре — 0,05–0,09 мг/кг (Adriano, 1986).

По обеспеченности общим селеном почвы классифицируют следующим образом (мг Se/кг): < 0,15 — дефицит; 0,175–0,40 — умеренное содержание; \geq 0,40–3,0 — высокое содержание; > 3,0 — избыточное содержание (Tan et al., 1994). В большинстве почв концентрация селена относительно низкая, около 0,01–2,0 мкг/кг. Почвы с высоким содержанием селена (> 1200 мг/кг) обогащены глинистыми сланцами, песчаниками, известняками, сформировавшимися в меловой, юрский, триасский, каменноугольный, ордовикский и пермский периоды (Dhillon, Dhillon, 2003). Богатые селеном почвы распространены в России, Канаде, Южной Америке, Австралии, Индии, Китае, в США на территории Великой равнины. Этот микроэлемент концентрируется в почвах засушливых регионов. Общее содержание селена в почвах и речных отложениях Великобритании колеблется от 0,1 до 4 мг/кг. Однако в основной массе (> 95%) не превышает 1 мг/кг (Broadley et al., 2006). Содержание селена в почвах центральной части Испании колеблется от 0,20 до 4,38 мг/кг (Rodriguez et al., 2005).

В хорошо дренированных щелочных почвах селен находится главным образом в форме доступных для растений селенатов (SeO_4^{2-}) и их протонированных форм (HSeO_4^-). В этих условиях могут также образовываться нерастворимые селениты железа. Почвенный элементарный селен в целом стабилен и не трансформируется в растворимые формы. Кроме селенатов (SeO_4^{2-}) в почвах доминируют селениты (SeO_3^{2-}). В природных водах концентрация селена обычно низкая, не более 1 мкг/л (Mikkelsen et al., 1989; Reilly, 2006).

Поступление в окружающую среду селена антропогенного происхождения зависит от использования ископаемых энергетических ресурсов, деятельности металлургического производства, использования удобрений, извести, осадков сточных вод (Broadley et al., 2006). В Великобритании с атмосферными осадками за год поступает от 2,2 до 6,5 г/га селена, а концентрация селена в природных водах варьирует от 0,01 до 1 мкг/л (Fordyce, 2005). Важным ресурсом пополнения почвенного селена являются минеральные удобрения. Например, концентрация селена в сульфате аммония достигает 36 мг/кг, фосфатном сырье – 55, простом суперфосфат – 25 мг/кг (White et al., 2006).

Доступность селена растениям зависит от свойств почвы: значений pH, содержания органического вещества и гранулометрического состава. Скорость поглощения селена пшеницей (*Triticum aestivum* L.) и рапсом (*Brassica napus* L.) значительно больше при относительно высоких значениях pH (6,2–6,9) по сравнению с относительно низкими значениями (4,5–5,4), особенно в песчаной почве (Johnsson, 1991). Аналогичные законо-

мерности отмечены в суглинистой почве с низким содержанием органического вещества: увеличение значений рН от 5,9 до 6,5 приводило к увеличению доступности селена (Erich-Greatorex et al., 2007).

Наиболее высока скорость поглощения селена растениями в песчаной почве. С увеличением содержания в почве глинистых минералов (от 7 до 39%) поглощение селена пшеницей и рапсом существенно снижалось: при высоких значениях рН примерно на 70% (Johnsson, 1991). Максимальное количество селена закрепляется каолинитом, вермикулитом и монтмориллонитом в диапазоне значений рН 3–5. Фиксация глинистыми минералами значительно уменьшается при рН 7 в связи с замещением почвенных селенидов ионами OH^- (Hamdy, Gissel-Nielssen, 1977a).

Аналогичный эффект проявлялся при увеличении в почве содержания органического вещества (с 1,4 до 39%). В этом случае поглощение селена пшеницей снижалось на 88%, а рапсом — на 69% (Johnsson, 1991). По-видимому, соединения селена связываются компонентами органического вещества в менее доступную для растений форму (Hamdy, Gissel-Nielssen, 1975b). Этот эффект органического вещества особенно четко проявлялся на фоне относительно высоких значений рН (Erich-Greatorex et al., 2007). По-видимому, при высоких значениях рН в почвах с высоким содержанием органического вещества преобладает включение селена с участием микроорганизмов в состав низкомолекулярных гуминовых веществ, тогда как при низких значениях рН происходит непрочное связывание органическим веществом анионов селена. Агротехнические мероприятия, направленные на подщелачивание почв, богатых органическим веществом, не улучшают доступность селена растениям. Кроме того, при высоких значениях рН существенно возрастает вымывание селена из почвы (до 16% от внесенного количества) (Erich-Greatorex et al., 2007).

Негативное действие органического вещества на подвижность в почве селена в меньшей степени проявляется, как и в случае с глинистыми минералами, при высоких значениях рН. Неразложившееся свежее органическое вещество стимулирует микробиологическую активность и приводит к образованию летучих форм селена (диметилселена), а также связыванию его почвой (Hamdy, Gissel-Nielssen, 1975c).

5.2.2. ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ

Низкая подвижность микроэлементов в почве — не единственная причина, вызывающая у растений симптомы дефицита микроэлементов. Выявлено несколько факторов, снижающих эффективность поглощения растениями микроэлементов и вызывающих нарушение их транспорта. Наиболее важные среди них — повышенные концентрации в питательной среде бикарбонатов, нитратов, фосфатов и тяжелых металлов.

Бикарбонаты. Ключевая роль в регуляции обмена железа у растений стратегии I принадлежит бикарбонатам (HCO_3^-), входящим как составная часть в буферную систему карбонатных почв. Концентрация бикарбонатов в почвенном растворе зависит от величины рН, парциального давления CO_2 в почвенном воздухе и растворимости CaCO_3 (Вохта, 1972).

Выявлена сильная связь между концентрацией в почве HCO_3^- и симптомами дефицита железа у растений, особенно стратегии I (Chaney, 1984; Inskeep, Bloom, 1987; Dockendorf, 1989). Переувлажнение и уплотнение почвы усугубляют заболевание растений

хлорозом, что происходит вследствие повышения концентрации в почве бикарбонатов (Perret, 1979).

Механизм физиологического действия HCO_3^- связывают с регуляцией pH среды. Увеличение концентрации бикарбонатов в почве способствует не только повышению pH и снижению подвижности соединений железа в почве (подробнее см. 5.2.1.2), но и нейтрализации продуцируемых корнями протонов и подщелачиванию ризосферы растений. В результате нарушаются функционирование Fe-редуктаз корня и поглощение железа корнями (Kolesch, 1985; Römheld, Marschner, 1986).

Однако концентрация железа в корнях растений в карбонатной почве может быть гораздо выше, чем у растений в кислой почве. Следовательно, признаки карбонатного хлороза — результат не только нарушений в поглощении железа корнями из почвы, но и в транспорте поглощенного железа из апопласта в симпласт корня (Mengel, 1994; Kosegarten, Коуро, 2001). В присутствии бикарбонатов значения pH в апопласте корней и корневых волосков достигают 7 (Kosegarten, Коуро, 2001). Однако в щелочной среде Fe^{3+} -редуктазная активность корней подавлена (Toulon et al., 1992), что приводит к аккумулярованию в апопласте эпидермы плохо растворимых в воде оксидов и гидроксидов Fe^{3+} (Longnecker, Welch, 1990). В этих условиях концентрация в апопласте железа достигает 2000 мкг/г сухого вещества (Bienfait et al., 1985). Причем часть указанных форм железа может быть мобилизована только после выдерживания корней в растворах с химическими восстановителями окисленных форм железа (Kosegarten, Коуро, 2001). В кислых условиях железо распределяется по тканям корня однороднее, его концентрации ниже (Kosegarten, Коуро, 2001). Такая иммобилизация в апопласте эпидермальных клеток корня железа приводит к нарушению транспорта этого микроэлемента по направлению к стеле корня и побегу растений (Kosegarten, Коуро, 2001).

Нарушения в поглощении железа корнем, вызванные бикарбонатами, негативно отражаются на последующем транспорте этого микроэлемента в побеги и его распределении в листьях (Rutland, Bukovac, 1971). Нарушения в усвоении листьями железа возможны вследствие его инактивации при увеличивающихся в тканях этих органов значениях pH (Mengel, Malissiovas, 1981; Marigo et al., 1983; Kolesch, 1984). Однако опытами с водными культурами подсолнечника эта точка зрения не подтверждена (Dockendorf, 1989; Dockendorf, Höfner, 1990). Более того, в опытах с сахарной свеклой при дефиците железа происходило даже небольшое снижение величины pH (на 0,3–0,4 единицы) кислого сока и апопластной жидкости. Причиной такого эффекта может быть повышенная активность H^+ -АТФаз плазматической мембраны (López-Millán et al., 2000). В опытах с грушей значения pH увеличивались с 5,5–5,9 до 6,5–6,6. Правда, такое увеличение незначительно для индукции нарушений в поглощении железа клетками мезофилла листьев (López-Millán et al., 2001b).

В целом реакция растений на воздействие бикарбонат-иона биологически специфична. Наибольшей устойчивостью характеризуются Fe-эффективные виды (Olsen, Brown, 1980a; Hamze, Niman, 1982). Правда, так не считают Römheld с коллегами (1982). Различия в мнениях могут быть связаны с выбором генотипа и экспериментальными условиями.

Нитраты. Обострение признаков карбонатного хлороза у растений может наблюдаться и при использовании нитратов в качестве источника азотного питания. Механизмы действия нитратов и бикарбонатов на обмен железа у растений могут быть

сходны и заключаются в регуляции реакции среды. Образование OH^- и подщелачивание цитоплазмы клеток происходят в процессе поглощения нитратов или их восстановления (Ullrich, 1992). Поглощение нитратов осуществляется в симпорте с поглощением протонов (H^+ -котранспорт), соответственно сопровождается подщелачиванием апопласта клеток корней, особенно в зоне корневых волосков (Kosegarten et al., 1999) или листьев (Hoffmann, Kosegarten, 1995). Бикарбонаты усиливают вызываемый нитратами эффект подщелачивания корней (значения pH увеличиваются на 0,20–0,25 вследствие нейтрализации бикарбонатами протонов, выделяемых в апопласт корней в результате работы H^+ -АТФаз. Максимальное поражение листьев хлорозом зафиксировано при одновременном содержании в растворе нитратов и бикарбонатов (Römheld et al., 1982; Wallace, Cha, 1986).

В листьях подсолнечника при одновременном содержании нитратов и бикарбонатов в питательной среде отмечено увеличение значений pH апопласта и уменьшение концентрации хлорофилла (Kosegarten et al., 2001). После исключения нитрата из состава среды подобные эффекты не проявлялись. Опрыскивание поверхности листьев растворами кислот (особенно лимонной) способствовало подкислению апопласта листьев и исчезновению признаков хлороза, индуцированных нитратами. Потребность в железе у подсолнечника, растущего на питательной среде с нитратом, выше, чем у растений на аммонийной среде, в 1,6 раза.

Вместе с тем утверждение о возможности инактивации железа в апопласте листьев в присутствии нитратов, как и бикарбонатов, не является бесспорным. До сих пор не доказано, что HCO_3^- транспортируется по ксилеме из корней в побег в концентрациях, достаточных для того, чтобы вызывать существенное увеличение значений pH сока ксилемы (Bialczyk, Lechowski, 1995). Поэтому бикарбонаты и нитраты способны обострять вызываемый Fe-дефицитом хлороз, ограничивая приток железа к листьям вследствие высоких значений pH в корне (Nikolic, Römheld, 2002, 2003). Предполагают также, что уровень pH — не самый важный фактор, контролирующий Fe^{3+} -хелатредуцирующую активность (López-Millán et al., 2001b), способную влиять на мобильность железа в листьях. Результаты воздействия pH на активность этого фермента зависят от того, какой выбран объект исследования: препараты плазматических мембран, протопласты, диски листьев (López-Millán et al., 2001b).

Более существенным фактором, влияющим на Fe-хелатредуцирующую активность, является изменение отношения НАДФН/НАДФ⁺ и НАДН/НАД⁺ в клетках мезофилла. С увеличением этого отношения Fe^{3+} -хелатредуцирующая активность на плазматической мембране возрастает (López-Millán et al., 2001b). Кроме того, активность фермента зависит от отношения между содержанием органических кислот и железа. С увеличением молярного отношения цитрат/железо в апопластной жидкости Fe-дефицитных листьев поступление железа в клетки мезофилла может снижаться вследствие уменьшения активности Fe^{3+} -хелатредуктазы (López-Millán et al., 2001b). Активность Fe^{3+} -хелатредуктазы в листьях Fe-достаточных и Fe-дефицитных растений зависит также от интенсивности освещения (González-Vallejo et al., 2000). С его увеличением поглощение железа (⁵⁹Fe) листьями возрастает (Nikolic, Römheld, 2003).

Видовые и сортовые различия в азотном обмене и нитратредуктазной активности растений, вероятно, взаимосвязаны с генотипической спецификой их Fe-адаптивных реакций (Kolesch, 1985).

Фосфаты. Мнения о характере влияния фосфатов на обмен железа у растений неоднозначны. В полевых опытах с длительным и интенсивным применением фосфорных удобрений не выявлено корреляции между содержанием в почве фосфора и степенью проявления у растений хлороза (Kolesch, 1985). В водных культурах повышенная концентрация фосфора в питательном растворе может индуцировать типичные признаки хлороза растений (Azarabadi, Marschner, 1979). Одна из причин иммобилизации железа заключается в образовании малорастворимых в воде фосфатов металла. При этом возможно подавление активности Fe-редуктаз корня (Brown, Olsen, 1980; Olsen, Brown, 1980b). В природных условиях, по мнению некоторых авторов, этот эффект практически не наблюдается, вероятно, вследствие пониженного содержания фосфора в области корневых систем и пространственной разобщенности зон поглощения этих элементов на поверхности корня (Azarabadi, Marschner, 1979). Однако при высоких дозах фосфорных удобрений у гибридного тополя обнаруживались характерные симптомы дефицита цинка и меди, не появлявшиеся при заблаговременном внесении в почву источников этих микроэлементов в форме солей и хелатов (Teng, Timmer, 1990).

Антагонизм ионов. Обострение дефицита микроэлементов возможно вследствие антагонизма между микроэлементами и другими ионами, особенно ионами тяжелых металлов (см. 3.2.7). Широко распространенный у риса недостаток цинка, а также меди, обнаруживается вследствие подавления поглощения этих микроэлементов железом и марганцем. Концентрация последних в затопленных для выращивания риса почвах обычно высокая, что объясняется низкими значениями Eh в этих условиях (Kashem, Singh, 2001). В карбонатных почвах Пакистана у риса симптомы дефицита цинка отмечены на фоне незначительного увеличения подвижности этого микроэлемента (Rahmatullan et al., 1976). Применение цинковых удобрений на карбонатных почвах улучшало снабжение риса цинком и одновременно подавляло поглощение меди, что свидетельствует о проявлении Zn/Cu-антагонизма (Kausar et al., 1976). Явление антагонизма между ионами необходимо учитывать в практике применения удобрений.

Под влиянием тяжелых металлов: меди, никеля, молибдена, цинка, марганца, подавлялась Fe-редуктазная активность корней. Наибольший ингибирующий эффект вызывали медь и никель. Толерантность к действию тяжелых металлов выше у растений стратегии I Fe-эффективных видов, характеризовавшихся наибольшими значениями редуктазной активности (Olsen, Brown, 1980b). Эффект ингибирования Fe-хелатредуктазной активности обнаружен в присутствии трехвалентных редких элементов (10 мкмоль/л): скандия (Sc), хрома (Cr), иттрия (Y) и лантана (La). Кроме того, эти элементы подавляли выделение корнями растений стратегии I (огурца) протонов. В форме комплексов с ЭДТА отрицательный эффект редких элементов не проявлялся (Johnson, Barton, 2007). Возможно, редкие элементы ингибируют синтез этилена, играющего, как известно, регуляторную роль в реакциях растений на условиях Fe-дефицита. Кроме того, редкие элементы могут ингибировать рост корня и соответственно его реакции на условия Fe-дефицита (Johnson, Barton, 2007).

Влияние кремния. Для большинства высших растений кремний (Si) — полезный химический элемент (Marschner, 1997). Он способствует повышению механической прочности листьев (Rafi et al., 1997) и устойчивости растений к грибковым заболеваниям (Wiese et al., 2005). В присутствии кремния растения лучше переносят неблагоприятные

условия: дефицит влаги, несбалансированность питательных элементов, токсичность тяжелых металлов, засоление почв, действие экстремальных температур (Epstein, 1999; Richmond, Sussman, 2003; Ma, 2004; Матыченков, 2008).

Многие эффекты, вызываемые кремнием, объясняют его модифицирующим влиянием на сорбционные свойства клеток (клеточных стенок), где он может накапливаться в форме аморфного кремнезема и связываться различными органическими соединениями: липидами, белками, углеводами, органическими кислотами, лигнином, полисахаридами и др. (Колесников, 2001). Зафиксировано увеличение в присутствии кремния сорбции клеточными стенками марганца и, как следствие, устойчивости растений к его избытку в среде (Iwasaki et al., 2002). Подобный же механизм лежит в основе положительного влияния на растения кремния в условиях избытка ионов алюминия (Al^{3+}), устраняемого путем формирования Al-Si-комплексов (Ma et al., 1997). В форме силикатов возможна иммобилизация избытка ионов цинка в цитоплазме растительной клетки, что установлено на примере устойчивого к повышенным концентрациям цинка вида *Cardaminopsis halleri*. В присутствии кремния ослабляется негативное воздействие на растения кадмия вследствие ограничения транспорта последнего в побеги (Qin, Huang, 1997). В условиях засоленных почв кремний способен препятствовать накоплению в побегах натрия (Ahmad et al., 1992).

Очевидно, при избыточном содержании в среде многих химических элементов кремний полезен для растений. Его соединения способны адсорбировать ионы токсичных элементов, ограничивая их мобильность как в среде обитания, так и в тканях растений. Действие кремния на растения при недостатке химических элементов, особенно необходимых в небольшом количестве, например, микроэлементов, до сих пор не исследовано.

В выполненных нами исследованиях установлено, что влияние кремния на концентрацию в листьях пигментов (хлорофиллов *a*, *b*, каротиноидов) проявлялось при недостатке железа и было двойственным по своей направленности. С одной стороны, растворы с кремнием усугубляли хлороз, заметно ускоряя индуцированное Fe-дефицитом снижение концентрации пигментов в листьях. Такие случаи зафиксированы у злаков: ячменя, кукурузы (табл. 5.8; фото 12), а также двудольных растений: огурца, тыквы с отделенными семядолями (табл. 5.9) или с семядолями, потерявшими свои функции вследствие естественного старения: пожелтевшими, усыхающими (табл. 5.10).

Таблица 5.8. Концентрация пигментов в листьях ячменя и кукурузы в возрасте 23 сут при добавлении кремния, мг/г сырой массы [по: Битюцкий и др., 2010]

Вариант	Хлорофилл <i>a</i>	Хлорофилл <i>b</i>	Каротиноиды
Ячмень			
+ Fe, Mn (контроль)	1,24 ± 0,29	0,47 ± 0,18	0,21 ± 0,08
+ Si (1 ммоль/л)	1,12 ± 0,24	0,44 ± 0,09	0,24 ± 0,05
- Fe	0,63 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,18 ± 0,01
+ Si (1 ммоль/л)	0,46 ± 0,08	0,16 ± 0,03	0,15 ± 0,02
- Mn	1,13 ± 0,09	0,44 ± 0,05	0,22 ± 0,09
+ Si (1 ммоль/л)	1,07 ± 0,18	0,44 ± 0,06	0,17 ± 0,08
Кукуруза			
- Fe (контроль)	1,36 ± 0,23	0,52 ± 0,08	0,32 ± 0,05
+ Si (4,5 ммоль/л)	0,54 ± 0,21	0,21 ± 0,07	0,17 ± 0,05

С другой стороны, выявлены факты торможения в присутствии кремния развития хлороза, что отмечалось исключительно у молодых двудольных растений с интактными зелеными семядолями (табл. 5.11; объяснения в гл. 6.1). В условиях нормального снабжения растений микроэлементами, а также Mn-дефицита концентрация пигментов в листьях оставалась стабильной независимо от содержания кремния в среде (табл. 5.8–5.11).

Таблица 5.9. Концентрация пигментов в листьях огурца Семкросс в возрасте 29 сут с удаленными семядолями при добавлении кремния, мг/г сырой массы [по: Битюцкий и др., 2010]

Вариант	Хлорофилл <i>a</i>	Хлорофилл <i>b</i>	Каротиноиды
Растения с семядолями			
+ Fe (контроль)	1,20 ± 0,14	0,44 ± 0,05	0,31 ± 0,03
+ Si (4,5 ммоль/л)	1,51 ± 0,23	0,61 ± 0,20	0,42 ± 0,13
– Fe	0,09 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,01
+ Si (4,5 ммоль/л)	0,27 ± 0,03	0,12 ± 0,01	0,09 ± 0,01
Растения через 18 сут после удаления семядолей			
+ Fe (контроль)	0,99 ± 0,34	0,41 ± 0,14	0,29 ± 0,11
+ Si (4,5 ммоль/л)	1,16 ± 0,21	0,44 ± 0,07	0,28 ± 0,04
– Fe	0,22 ± 0,04	0,10 ± 0,02	0,07 ± 0,01
+ Si (4,5 ммоль/л)	0,13 ± 0,02	0,07 ± 0,01	0,05 ± 0,01

Таблица 5.10. Концентрация пигментов в листьях тыквы в возрасте 36 сут при добавлении кремния, мг/г сырой массы [по: Битюцкий и др., 2010]

Вариант	Хлорофилл <i>a</i>	Хлорофилл <i>b</i>	Каротиноиды
+ Fe, Mn (контроль)	1,59 ± 0,06	0,57 ± 0,01	0,34 ± 0,03
+ Si (1 ммоль/л)	1,38 ± 0,17	0,46 ± 0,06	0,29 ± 0,03
– Fe	0,84 ± 0,17	0,25 ± 0,05	0,24 ± 0,04
+ Si (1 ммоль/л)	0,54 ± 0,12	0,14 ± 0,06	0,21 ± 0,03
– Mn	1,58 ± 0,15	0,56 ± 0,06	0,34 ± 0,03
+ Si (1 ммоль/л)	1,34 ± 0,29	0,50 ± 0,12	0,26 ± 0,03

Таблица 5.11. Концентрация пигментов в листьях огурца Феникс в возрасте 26 сут при добавлении кремния, мг/г сырой массы [по: Битюцкий и др., 2010]

Вариант	Хлорофилл <i>a</i>	Хлорофилл <i>b</i>	Каротиноиды
Фон 1 (+ Fe)	1,25 ± 0,39	0,49 ± 0,17	0,30 ± 0,10
Фон 1 + Si (ммоль/л)			
0,5	1,15 ± 0,20	0,45 ± 0,06	0,28 ± 0,04
1,5	1,20 ± 0,31	0,46 ± 0,12	0,29 ± 0,09
4,5	1,14 ± 0,22	0,46 ± 0,08	0,29 ± 0,06
13,5	0,90 ± 0,19	0,35 ± 0,07	0,23 ± 0,03
Фон 2 (– Fe)	0,27 ± 0,07	0,14 ± 0,07	0,09 ± 0,02
Фон 2 + Si (ммоль/л)			
0,5	0,30 ± 0,06	0,12 ± 0,04	0,10 ± 0,02
1,5	0,65 ± 0,14	0,14 ± 0,06	0,11 ± 0,04
4,5	0,60 ± 0,22	0,24 ± 0,15	0,17 ± 0,10
13,5	0,65 ± 0,17	0,26 ± 0,05	0,18 ± 0,04

Обострение хлороза, вызываемое кремнием, можно объяснить нарушениями в рециркуляции в растениях эндогенного железа вследствие его связывания (иммобилизации) кремнекислыми группами клеток. О реальности подобных нарушений свидетельствуют приведенные факты уменьшения у Si-обработанных растений концентрации железа в соке побегов (табл. 5.12). Описано аналогичное снижение концентрации марганца и бора, в отличие от концентрации цинка, вызываемое кремнием в межклеточной жидкости листьев огурца (Rogolla, Römheld, 2002; Wiese et al., 2007). Такое снижение — следствие увеличения сорбции микроэлементов, по крайней мере марганца, клеточными стенками.

Таблица 5.12. Концентрация железа в соке надземной массы кукурузы в возрасте 26 сут при добавлении кремния, мкг/л [по: Битюцкий и др., 2010]

Вариант	Концентрация железа
+ Fe (контроль)	1358 ± 137
+ Si (1 ммоль/л)	1298 ± 118
- Fe	1078 ± 185
+ Si (1 ммоль/л)	671 ± 42

Стабильность силикатных комплексов с металлами специфична. С Mo^{2+} и Mg^{2+} формируются относительно устойчивые комплексные соединения, а с Zn^{2+} и K^+ — неустойчивые (Marshall, Warakomski, 1980; Schwieger et al., 1987). Устойчивые комплексы могут ограничивать доступность питательных элементов организмам, вызывая нарушения в их росте. Например, причиной уменьшения в присутствии кремния скорости роста культур *Saccharomyces cerevisiae* в питательной среде с низким содержанием магния, называют формирование с ионами этого элемента при его недостатке в среде относительно стабильных комплексных Si–Mg-соединений (Brasser et al., 2006).

Согласно результатам наших исследований (табл. 5.12) клетки Si-обработанных растений способны связывать железо с прочностью, достаточной для ограничения его перемещения по растению. Однако такое связывание возможно только в условиях недостатка железа. При бесперебойном снабжении растений этим микроэлементом его возможная сорбция кремнекислыми группами клеток физиологически не существенна. По крайней мере, она (сорбция) не отражалась ни на концентрации эндогенного железа в стебле, ни на концентрации пигментов в листьях.

5.3. ДИАГНОСТИКА

Оценка обеспеченности растений микроэлементами необходима для предотвращения появления или своевременного устранения у растений симптомов дефицита микроэлементов. Диагностику обычно проводят по результатам анализа образцов почв и растений.

5.3.1. АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ

Это распространенный способ получения предварительной информации об обеспеченности растений питательными элементами. В реальной агрохимической практике косвенную оценку доступности растениям почвенных микроэлементов проводят с использованием методов равновесной экстракции, основанных на извлечении микроэле-

ментов из почвы с помощью различных химических соединений: кислот, щелочей, солей, комплексонов. Относительно простые технические приемы обеспечили успех этим способам в мировой агрохимической практике.

Универсальным методом определения концентрации в почве доступных для растений форм цинка, меди, марганца и железа, получившим широкое распространение, является метод экстракции с помощью ДТПА с последующим определением микроэлементов на атомно-абсорбционном спектрометре (Lindsay, Norwell, 1978). Для этого метода, а также для методов определения разработаны и критические уровни содержания микроэлементов, ниже которых возможно появление у растений признаков дефицита микроэлементов (табл. 5.13).

При диагностике обеспеченности растений бором на кислых почвах наилучшие результаты дает экстракция почвы бора горячей водой и горячим раствором CaCl_2 (Sarkar et al., 2008).

Таблица 5.13. Экстрагенты, используемые при определении подвижных форм микроэлементов, и критические концентрации микроэлементов в почве [по: Chatterjee, Dube, 2004a]

Микроэлемент	Вытяжка	Критическая концентрация в почве, мг/кг
Zn	ДТПА	0,6
Cu	»	0,2
Fe	»	4,5
Mn	»	2,0
B	Горячая вода	0,5
Mo	Оксалат аммония	0,2

В нашей стране широкое распространение получили определенные способы оценки обеспеченности почв подвижными формами микроэлементов (Методические рекомендации..., 1989). Для извлечения подвижных форм микроэлементов из некарбонатных почв, главным образом лесной зоны, используют метод Пейве—Ринькиса (Практикум..., 2001) с известными характеристиками экстрагентов (табл. 5.14). Согласно методу

Таблица 5.14. Характеристика экстрагентов при определении подвижных форм микроэлементов по Пейве—Ринькису

Микроэлемент	Вытяжка	Экстрагируемая форма	Реагент-комплексобразователь
B	Кипящая H_2O	Водорастворимая	Хинализарин
Mn	0,1 н. H_2SO_4	Подвижная	Персульфат аммония
Co	1 н. HNO_3	«	Нитрозо-R-соль
Cu	1 н. HCl	«	Дитизон
Zn	1 н. KCl	Обменная	«
Mo	1 н. KCl	Подвижная	Роданистый калий
	Раствор щавелевой кислоты и ее аммонийной соли (рН 7 или 5)		

Крупского—Александровой (Практикум..., 2001) экстракция микроэлементов (Mn, Co, Cu, Zn) из почв выполняется с помощью ацетатно-аммонийного буфера, pH 4,8. Этот групповой экстрагент рекомендуют для оценки содержания микроэлементов в различных почвах, включая карбонатные и засоленные. Определение в почве содержания подвижных форм молибдена в большинстве исследований проводят с использованием реактива Григга (раствор оксалата, pH 3,5).

В России ориентировочную оценку обеспеченности почв подвижными формами микроэлементов проводят с учетом интенсивности их выноса с урожаем растений по шкалам (табл. 5.15, 5.16), разработанным Почвенным институтом им. В. В. Докучаева. Однако почвенный анализ не всегда дает адекватную оценку обеспеченности растений микроэлементами. В дополнение к почвенному анализу применяют анализ растений.

Таблица 5.15. Обеспеченность почв микроэлементами для растений разных групп, определяемая с использованием экстрагентов по Пейве-Ринькису [по: Микроэлементы в почвах..., 1981]

Обеспеченность микроэлементами	Содержание микроэлементов, мк/кг почвы					
	Mn (0,1 н. H ₂ SO ₄)	Cu (1 н. HCl)	Zn (1 н. HCl)	Co (1 н. HNO ₃)	Mo (по Григгу)	B (H ₂ O)
1-я группа растений (невысокий вынос элементов)						
Низкая	<15	<0,5	<0,3	<0,3	<0,05	<0,1
Средняя	15–30	0,5–1,5	0,3–1,5	0,3–1	0,05–0,15	0,1–0,3
Высокая	>30	>1,5	>1,5	>1	>0,15	>0,3
2-я группа растений (повышенный вынос элементов)						
Низкая	<45	<2	<1,5	<1	<0,2	<0,3
Средняя	45–70	2–4	1,5–3	1–3	0,2–0,3	0,3–0,5
Высокая	>70	>4	>3	>3	>0,3	>0,5
3-я группа растений (высокий вынос элементов)						
Низкая	<100	<5	<3	<3	<0,3	<0,5
Средняя	100–150	5–7	3–5	3–5	0,3–0,5	0,5–1
Высокая	>150	>7	>5	>5	>0,5	>1

Таблица 5.16. Обеспеченность почв микроэлементами для растений разных групп, определяемая с использованием ацетатно-аммонийного буфера [по: Микроэлементы в почвах..., 1981]

Обеспеченность	Содержание микроэлементов, мг /кг почвы			
	Mn	Cu	Zn	Co
1-я группа растений (невысокий вынос элементов)				
Низкая	<5	<0,1	<1	<0,07
Средняя	5-10	0,1-0,2	1-2	0,07-0,15
Высокая	>10	>0,2	>2	>0,15
2-я группа растений (повышенный вынос элементов)				
Низкая	<10	<0,2	<2	<0,15
Средняя	10-20	0,2-0,5	2-5	0,15-0,3
Высокая	>20	>0,5	>5	>0,3
3-я группа растений (высокий вынос элементов)				
Низкая	<20	<0,5	<5	<0,3
Средняя	20-45	0,5-1	5-10	0,3-0,7
Высокая	>45	>1	>10	>0,7

5.3.2. АНАЛИЗ ИНДИКАТОРНЫХ ОРГАНОВ РАСТЕНИЙ

Этот вид анализа может отражать результаты влияния множества факторов на мобильность микроэлементов в почве и их доступность растениям. Критериями такого анализа являются общая концентрация микроэлементов растений, концентрация активных форм микроэлементов, ферментативная активность в индикаторных органах или тканях.

В качестве индикаторного органа используют различные части растений, чаще всего листья (Ulrich, 1952). При оценке обеспеченности микроэлементами злаков отбирают лист, расположенный в непосредственной близости от колоса. Оценку обеспеченности злаков цинком целесообразнее всего вести, отбирая третий или четвертый лист (Ohki, 1976). Листья, расположенные возле колосков, формируются поздно и можно не успеть вовремя произвести необходимую корректировку питания растений микроэлементами (Kelling et al., 2000). Сведения об индикаторных органах и времени их отбора для некоторых групп культурных растений представлены в табл. 5.17. Правда, некоторые авторы считают, что рекомендуемые для плодовых деревьев сроки отбора индикаторных органов слишком поздние для устранения симптомов заболевания до конца текущей вегетации (Sanz, Montañés, 1995).

Таблица 5.17. Индикаторные органы овощных культур [по: Chatterjee, Dube, 2004b] и плодовых деревьев [модифицировано по: Tandon, 1993]

Растения	Индикаторная часть растений	Стадия онтогенеза
Овощные культуры		
Картофель	4–6-й лист от верхушки побега	30–40-й день после посадки
Томат	То же	Начало цветения
Перец	Молодые созревшие листья	Начало образования плодов
Капуста цветная	То же	Стадия бутонизации
Капуста кочанная	Первый молодой созревший лист из центрального завитка	Перед началом формирования кочана
Бобы	2–3-й развивающийся лист от верхушки побега	Начало цветения
Корнеплоды	Молодые созревшие листья из центральной части	Перед началом формирования корнеплода
Клубнеплоды	То же	Перед началом образования клубней
Зеленные культуры	Самый молодой созревший лист	В середине вегетации
Плодовые деревья		
Банан	Черешки третьего листа сверху	Появление бутонов, 4 месяца после посадки
Цитрусовые	Первый лист побега	Июнь
Гуаява	Третья пара недавно созревших листьев	Цветение, август или декабрь
Манго	Листья + черешки	Старые листья (4–7- месячные) в середине побега
Папая	Шестой черешок от верхушки	6-й месяц после посадки

Концентрация в индикаторных органах растений питательного элемента должна отражать его доступность растениям в почве. В связи с этим при проведении растительной диагностики учитывают (см. обзор: Moraghan, 1985):

1) минимальные критические концентрации элемента в индикаторном органе, при котором можно получить около 90% от максимально возможного в конкретных почвенно-климатических условиях урожая растений;

2) максимальные критические концентрации элемента, превышение которых сопровождается уменьшением урожая растений. Определение критических уровней элементов в полевых условиях достаточно сложно вследствие большой вариабельности состава почвы. Вместе с тем положительные примеры таких попыток, по крайней мере в отношении отдельных микроэлементов, все же существуют.

Содержание микроэлементов в почвах и растениях определяют с помощью различных химических и физико-химических методов: эмиссионной спектроскопии, атомно-абсорбционной спектрометрии, колориметрических и других (Moraghan, 1985). Концентрации питательных элементов в индикаторной части растений, при которых урожай последних снижается на 10%, называют пороговым дефицитом элемента, на 50% — строгим дефицитом. Собственно процедура диагностики сводится к сравнению полученных результатов диагностики с литературными данными. Уровень концентрации питательных элементов в растениях — величина непостоянная, зависящая от множества факторов, и значения критических концентраций, приводимые разными авторами, могут существенно различаться.

В Висконсинском университете (Мэдисон, США) разработаны шкалы оценки обеспеченности тканей кукурузы и люцерны питательными элементами, включая микроэлементы (табл. 5.18). В табл. 5.19 приведены диапазоны критических концентраций микроэлементов для овощных культур и фруктовых деревьев. Для диагностики питания микроэлементами наиболее адекватным индикаторным органом плодовых деревьев являются листья (табл. 5.20).

Таблица 5.18. Обеспеченность микроэлементами тканей кукурузы и люцерны
[модифицировано по: Kelling et al., 2000]

Элемент	Уровень обеспеченности микроэлементами, мг/кг				
	Дефицит	Низкий	Достаточный	Высокий	Избыток
Кукуруза. Лист около колоса. Фаза выметывания метелки					
Zn	< 12	12–18	19–75	76–150	> 150
B	< 2	2–5	5,1–40	41–55	> 55
Mn	< 12	12–18	19–75	> 75	
Fe	< 10	10–49	50–250	251–350	
Cu	<	< 3	3–15	16–30	> 30
Люцерна. Верхние шесть бутонов. Первое цветение					
Zn	<	< 20	20–60	60–300	> 300
B	< 20	20–25	26–60	> 60	
Mn	< 15	15–20	21–100	101–700	> 700
Fe	<	< 30	30–250	> 250	
Cu	<	3	3–30	> 30	

В случае отсутствия листьев оценку минерального статуса плодовых деревьев оценивают по результатам анализа коры (табл. 5.21).

Кроме того, для плодовых деревьев разработан также способ, основанный на оценке содержания железа в цветках (Sanz et al., 1995). Преимущество этого метода по сравне-

Таблица 5.19. Критические концентрации микроэлементов в овощных культурах
[модифицировано по: Chatterjee, Dube, 2004b]

Растение	Элемент	Часть растения	Уровни концентраций микроэлемента, мг/кг			
			Строгий дефицит	Пороговый дефицит	Адекватный	Токсичный
Горох	Mn	ЛС	< 12	20	22–80	100
	Cu	ЛМ	< 4	10	11–14	14
	Zn	ЛС	< 12	20	22–80	80
	B	Л	< 3	10	11–50	50
Вигна	Zn	«	< 20	45	50–150	150
	B	ЛМ	> 9	12	13–75	75
	Fe	Верхушка	< 70		> 100	
Капуста кочанная	Cu	Л		5	5,2	60–200
	Zn	«	< 10		10–200	
	Fe	«	< 50		50	
	B	«	< 20		30–60	
	Mo	«	< 0,1	0,2	0,3–0,5	
Томат	Fe	«				> 172
	Mn	«	< 25			
	Cu	ЛМ		25–50	50–500	
	Zn	«	< 20	20–30	5,15	
	Mo	«	0,13	0,68	30–200	
	B	«	< 12		51–88	
Морковь	Fe	«			120–350	> 332
	Mn	«			190–350	
	Cu	«	< 5		10–25	
	Zn	«		18	20–50	
	B	«		20	29–35	
Огурец	Cu	«	< 8		7–10	> 10
	Zn	«			20–40	> 300
	B	«	< 20		40–120	
Картофель	Fe	«			70–150	> 1000
	Mn	«	< 20	20–40	40–300	
	Cu	«	< 3	3,5	6–20	
	Zn	ЛС	< 10	10–15	15–30	
	Mo	«		0,1	0,1–1,5	
	B	ЛМ	< 10	10–20	20–50	
Шпинат	Fe	«			220–245	
	Mn	Стебель	12		31	
	Cu	ЛМ			45–65	
	Zn	«			50–75	
	Mo	«	0,1		1,61	
	B	«			42–63	

Примечание. Л — листья, ЛМ — листья молодые, ЛС — листья средние.

нию с анализом листьев заключается в более ранних сроках проведения диагностики. В южных регионах анализ листьев плодовых деревьев обычно проводят в середине лета — в период наибольшей стабильности концентраций питательных элементов, тогда как диагностика цветков возможна в апреле (Igartua et al., 2000). Еще раньше появляются

Таблица 5.20. Критические концентрации микроэлементов в листьях плодовых деревьев
[модифицировано по: Chatterjee, Dube, 2004a]

Растение	Элемент	Уровни концентраций микроэлемента, мг/кг		
		Дефицит	Достаточный	Избыток
Папая	Fe	20–24	25–100	> 100
	Mn	10–19	20–150	> 150
	Zn	10–14	14–40	> 40
	Cu	< 4	4–10	> 10
	B	< 20	20–30	> 30
	Mo	0,15–0,19	0,20–20	> 20
Манго	Fe	25–49	50–250	> 250
	Mn	25–49	50–250	> 250
	Zn	15–19	20–200	> 200
	Cu	5–6	7–15	> 50
	B	20–49	50–100	> 100
	Mo	0,01–0,04	0,05–1,0	> 1
Банан	Fe	80–90	100–300	> 300
	Mn	150–199	200–2000	> 2000
	Zn	10–12	13–50	> 50
	Cu	4–5	6–30	> 30
	B	25–49	30–100	> 100
	Mo	0,03–0,29	0,3–3,0	> 3
Цитрусовые	Fe	50–59	60–100	> 100
	Mn	15–19	20–200	> 200
	Zn	15–19	20–50	> 50
	Cu	3–4	5–100	> 100
	B	22–24	25–60	> 60
	Mo	0,2–0,4	0,5–0,8	> 0,8
Гуаява	Fe	50–59	60–250	> 250
	Mn	20–29	30–100	> 100
	Zn	20–24	25–200	> 200
	Cu	3–4	5–20	> 20
	B	17–19	20–70	> 70

Таблица 5.21. Критические концентрации микроэлементов в коре
и симптомы дефицита микроэлементов у плодовых деревьев
[модифицировано по: Bould et al., 1983, цит. по: Chatterjee, Dube, 2004a]

Растение	Элемент	Концентрация, мг/кг сухой массы	Симптомы дефицита
Яблоня	Mn	187–600	Некроз внутренней части коры, поверхность коры бугристая
	Cu	1,3–1,6	Раздвоение побегов
	Zn	2–10	Маленькие листья, розеточность
Абрикос	B	63–206	Раздвоение побегов
Слива	B	412	»

цветки у листопадных деревьев (нектарина, персика, груши, яблони) — до появления листьев (Abadía et al., 2000). Однако корреляция между концентрациями железа в цветках, с одной стороны, и листьях на более поздних стадиях развития плодовых деревьев, с другой, может проявляться не всегда.

Обычно концентрация в листьях общего железа не отражает степени проявления у растений признаков карбонатного хлороза (Rao et al., 1987; Mengel et al., 1994; Pestana et al., 2001). Более того, в пораженных хлорозом листьях концентрация железа в расчете на единицу сухой массы может быть даже больше, чем в листьях зеленых (здоровых). В литературе этот феномен получил название «хлорозный парадокс» (Morales et al., 1998; Römheld, 2000). Причины его возникновения связывают либо с инактивацией железа в тканях листьев, либо с торможением роста последних. В условиях недостатка железа концентрация этого микроэлемента в листовой пластинке (здесь аккумулируются так называемые «активные» формы железа) меньше, чем в черешках или жилках листьев (Morales et al., 2000).

Разработаны способы оценки содержания в растениях «активных» форм микроэлементов. Допускают, что эти формы способны вовлекаться в метаболические процессы, хотя клеточная локализация таких форм микроэлементов не известна. Из листьев «активные» формы железа извлекают следующими экстрагентами: 1,5%-ным раствором о-фенантролина (Katyal, Sharma, 1980; Rao et al., 1987), 0,1 н. растворами ЭДТА и ДТПА (Mehrotra et al., 1985), 1 н. раствором соляной, щавелевой и лимонной кислот (Elgala, Maier, 1964; Mehrotra et al., 1985). Недостаток метода состоит в том, что экстрагентами могут частично извлекаться трудно доступные для растений формы трехвалентного железа, локализованного, например, в фитоферритине (Abadía, 1992).

Распространено использование в качестве диагностического показателя обеспеченности растений железом (Montañes et al., 1993) индекса DOP (Deviation from Optimum Percentage), отражающего процентное отклонение концентрации питательного элемента в изучаемом образце (С) от оптимальной концентрации ($C_{\text{опт}}$):

$$(100C/C_{\text{опт}}) - 100.$$

Расчет концентраций проводится на единицу сухой массы растительного образца. Отрицательные значения этого показателя свидетельствуют о недостатке, а положительные — об избытке железа в растениях. По этой формуле можно рассчитывать отклонения как общего содержания элементов, так и содержания их активных форм.

Еще один показатель — так называемый Fe-индекс, который рассчитывается следующим образом:

$$(10P + K) 50/Fe,$$

где P и K — концентрации в растениях фосфора и калия, % от сухой массы; Fe — концентрация в растениях железа, мкг/г сухой массы. По некоторым данным (Pestana et al., 2004), использование этого индекса весьма хорошо себя зарекомендовало в диагностике разных сельскохозяйственных культур.

Обеспеченность растений микроэлементами можно оценивать по активности ферментов, содержащих микроэлементы в качестве кофакторов или активируемых микроэлементами. Например, проявление симптомов дефицита железа оценивают по активности пероксидазы (Bar-Akiva et al., 1978), цинка — по активности карбоангидразы (Gibson, Leese, 1981) или рибонуклеазы (Dwivedi, Takkar, 1974).

В целом анализ индикаторных частей растений — информативный способ оценки минерного статуса растений. Однако интерпретация результатов анализа растений может быть осложнена рядом обстоятельств. Во-первых, необходимостью исследований по определению критических (достаточных) концентраций микроэлементов для

конкретных видов растений и выбора индикаторных органов или тканей. Во-вторых, проявлением у растений симптомов дефицита одновременно по нескольким химическим элементам или возникновением между ними взаимодействия. В-третьих, симптомы недостатка микроэлементов у растений могут возникать по косвенным причинам (вследствие избыточной влажности почв, климатических факторов, воздействия патогенных микроорганизмов), напрямую не связанным со степенью обеспеченности почв доступными формами микроэлементов. В-четвертых, результаты анализа могут ввести в заблуждение, если отбор образцов и измерения проведены с нарушениями существующих требований. Наилучшие результаты могут быть получены при комплексном подходе к диагностике с учетом биологических особенностей растений, истории их культивирования, влияния факторов среды, результатов почвенных анализов. При таком подходе анализ индикаторных частей растений становится завершающей стадией диагностики, направленной на повышение эффективности минерального питания растений и продуктивности агроэкосистем.

6. УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТЕНИЙ К ДЕФИЦИТУ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

6.1. АДАПТИВНЫЕ РЕАКЦИИ РАСТЕНИЙ

Комплекс адаптивных реакций растений позволяет им приспосабливаться с большей или меньшей эффективностью к условиям дефицита микроэлементов (см. гл. 5). Эти реакции направлены на повышение растворимости трудно доступных форм питательных элементов и/или увеличение скорости их поглощения корнем через плазмалемму и транспорта внутри растения. Трансформация недоступных форм питательных элементов в более доступные формы особенно важна для адаптации растений к дефициту питательных элементов, перемещающихся к поверхности корня в результате диффузии. Этот процесс характеризуется, как известно, небольшой скоростью (Rengel, 2000). Ответные реакции растений на дефицит микроэлементов, приуроченные к различным частям: корням, листьям, семенам, направлены на повышение не только доступности микроэлементов в почве, но и эффективности использования эндогенных форм микроэлементов.

6.1.1. РЕАКЦИИ, ПРИУРОЧЕННЫЕ К КОРНЯМ

Условно вероятные механизмы адаптации растений к недостатку питательных элементов можно разделить на специфические и неспецифические. Специфические механизмы адаптации обеспечивают прямую физиологическую реакцию растений на дефицит микроэлементов, направленную на повышение их подвижности и доступности в среде. Действие неспецифических механизмов не связано с прямой реакцией растений на недостаток конкретного элемента. В этом случае мобилизация микроэлементов в почве и улучшение минерального питания растений достигаются с помощью комплекса физико-химических и биохимических процессов в ризосфере корней.

6.1.1.1. Специфические реакции

ДЕФИЦИТ ЖЕЛЕЗА

К настоящему времени наиболее детально изучена специфическая реакция растений на дефицит железа. Эта реакция обусловлена комплексом адаптивных механизмов. Химические способы повышения растворимости и доступности железа растениям ограничиваются восстановлением Fe(III) до Fe(II), уменьшением pH ризосферы и про-

дуцированием растением хелатирующих соединений. Видовые различия между адаптивными реакциями растений на дефицит железа классифицируют как стратегию I и стратегию II (см. гл. 3).

Стратегия I. Растения этой группы характеризуются двумя четкими физиологическими реакциями на Fe-дефицит: повышением в клетках корней нетто-эксекреции корнями протонов и активацией Fe³⁺-хелатредуктаз (Schmidt, 2003). Во многих случаях эти реакции сопровождаются продуцированием корнями редуцирующих или хелатирующих низкомолекулярных органических соединений (Schmidt, 1999).

Выделение H⁺ связано с работой H⁺-АТФаз в плазмалемме корня, их активность в условиях Fe-дефицита может возрасти на 18–100% (см. обзор: Schmidt, 1999). При этом снижение значений pH в ризосфере, четко регистрируемое различными методами (Wei et al., 1998), достигает в зависимости от особенностей растений и буферной способности почвы двух единиц и более (Marschner et al., 1987). Подкисление ризосферы способствует повышению растворимости и доступности растениям оксидов железа (Schwertmann, 1991), а также созданию условий, благоприятных для работы Fe³⁺-редуктаз (Toulon et al., 1992). Белок индуцируемой Fe-дефицитом H⁺-АТФазы до сих пор не идентифицирован, но выявлены вовлеченные в этот процесс гены семейства АНА: H⁺-АТФаза *Arabidopsis* (Colangelo, Guerinot, 2004).

При дефиците железа в эпидермальных клетках корней *Arabidopsis* обнаружена экспрессия генов *FRO2*, кодирующих синтез Fe(III)-хелатредуктазы (Connolly et al., 2003). Повышение редуктазной активности ведет к интенсивному восстановлению растворимых Fe(III)-хелатов и увеличению скорости их расщепления, что необходимо, по-видимому, для успешного поглощения железа корнями. Экспрессия генов семейства *FRO* в условиях Fe-дефицита может происходить не только в эпидерме, но и в сосудах центрального цилиндра корня, что свидетельствует о вовлеченности Fe-редуктаз как в поглощение из почвы, так и в ксилемную загрузку железа (Kim, Guerinot, 2007). В условиях недостатка железа доказана необходимость транскрипции генов *AtBHLH29*, кодирующих синтез белка BHLH для экспрессии генов *AtFRO2*, в отличие от *AtIRT1*, кодирующих синтез Fe-NATS (Zhang et al., 2006).

Регуляция ответных реакций стратегии I, по-видимому, осуществляется с участием генов семейства *FER*, кодирующего синтез основного транскрипционного фактора bHLH. Мутант томата *fer* оказался неспособным индуцировать механизмы стратегии I в ответ на Fe-дефицит (Ling et al., 2002). Причем экспрессию генов *FER* наблюдали как во внешнем слое коры кончиков корней, так и в области расположения сосудов в зоне корневых волосков. Эти данные позволяют предположить, что белок FER участвует как в регуляции поглощения железа из почвы, так и в распределении поглощенного железа уже в самом растении. Содержание белка FER в растениях зависит от их обеспеченности железом. В трансгенных растениях томатов этот белок обнаружен в диапазоне внешних концентраций железа от 10 до 100 мкмоль/л, при более высоких концентрациях железа он не найден (см. обзор: Kim, Guerinot, 2007). В целом молекулярные механизмы регуляции ответных реакций растений на условия Fe-дефицита изучены недостаточно.

Две первые описанные реакции растений стратегии I сопровождаются в ряде случаев появлением низкомолекулярных корневых экссудатов. В их составе идентифицированы соединения фенольной природы, рибофлавин, органические кислоты (Schmidt, 1999). Корневые экссудаты могут напрямую увеличивать доступность растениям железа путем

подкисления ризосферы, образования растворимых комплексов или восстановления Fe(III). Основным донором электронов для восстановления окисленных форм железа являются фенолы: кофейная и хлорогеновая кислоты (Olsen et al., 1981; Deiana et al., 1992). Например, кофейная кислота может восстанавливать Fe(III) до Fe(II). Реакция состоит из двух основных этапов (рис. 6.1).

Первый этап очень короткий. Он состоит в переносе пяти электронов от молекулы кофейной кислоты до Fe(III) и образовании промежуточного продукта (I) неидентифицированной природы. На втором этапе относительно длинном он распадается с образованием двух компонентов A и B неустановленной природы. С участием компонентов A и B осуществляется перенос еще четырех электронов на Fe(III). Рассмотренная реакция восстановления кофейной

кислотой Fe(III) до Fe(II) может происходить в свободном пространстве и ризосфере корня. Вместе с тем оптимум этой реакции находится в кислой среде (pH 3–4), что ограничивает ее адаптивное значение в почвах с высокими значениями pH и буферной способностью (Deiana et al., 1992). В целом редуцтанты фенольной природы, по-видимому, не играют большой роли в восстановлении Fe³⁺, так как их вклад не превышает 6% от общей Fe³⁺-редуктазной активности корней (см. обзор: Schmidt, 1999).

Более важную роль в мобилизации трудно растворимых почвенных соединений железа играют органические кислоты: лимонная, яблочная и др. В ответ на Fe-дефицит концентрация в корнях растений стратегии I (горох, сахарная свекла, бобы, яблоня, огурец) яблочной и особенно лимонной кислоты может возрасти в 2–26 раз (см. обзор: Abadía et al., 2002). Увеличение содержания органических кислот связывают с усилением фиксации корнями CO₂, когда углерод включается в состав органических кислот, особенно лимонной, аминокислот и углеводов (Miller et al., 1990). Индуцированная Fe-дефицитом CO₂-фиксация — следствие увеличения (в 2–14 раз) активности ФЕПК (см. обзор: Abadía et al., 2002). После восстановления нормального снабжения железом корней активность ФЕПК понижена: на 50% (López-Millán et al., 2001b). Активность в корнях других ферментов, связанных с фиксацией углерода, например карбоангидразы, под воздействием Fe-дефицита не менялась.

В ризосферу органические кислоты выделяются путем диффузии, т. е. по электрохимическому градиенту (Jones, Darrah, 1994), по ионным каналам или с помощью переносчика (Dinkelaker et al., 1995). В почвах с высокими значениями pH комплексы железа с яблочной и лимонной кислотами нестабильны (Jones et al., 1996). В кислом диапазоне pH, напротив, органические кислоты образуют достаточно прочные комплексы с железом, что благоприятствует поглощению железа растением.

Из расчетов с помощью компьютерных моделей следует, что в ризосфере концентрация цитратных комплексов Fe(III) составляет от 0,1 до 50 мкмоль/л (Jones et al., 1996). Имеются данные (Dinkelaker et al., 1997), что органические кислоты находятся в ризосфере в значительно более высоких концентрациях — до 90 ммоль/л.



Рис. 6.1. Стадии окислительно-восстановительной реакции между Fe(III) и кофейной кислотой [по: Deiana et al., 1992]:

объяснения в тексте

Роль выделяемого корнями растений рибофлавина (рибофлавин-3'(5')-сульфата) в мобилизации железа пока не изучена. Это соединение — слабый восстановитель окисленных форм железа (Susín et al., 1993). Возможно, рибофлавин, обладающий, как известно, антимикробным действием, способен ограничивать рост микроорганизмов, конкурирующих с растениями за доступные формы железа (Susín et al., 1994).

Рассмотренные ответные реакции растений стратегии I на Fe-стресс тесно связаны с морфологическими и анатомическими изменениями в структуре клеток корня — утолщением кончиков корней, образованием корневых волосков и ризодермальных передаточных клеток в апикальной зоне. Индуцированное Fe-стрессом утолщение кончиков корней связано с увеличением объема клеток коры и их числа в антиклинальном направлении (Landsberg, 1996). Такое временное прекращение удлинения клеток не имеет ничего общего с симптомами недостатка бора или избытка алюминия, сопровождающихся деформацией клеток (Foy et al., 1978). Образование корневых волосков усиливается в ответ не только на условия Fe-дефицита, но и на действие других факторов среды: дефицита фосфора и кислорода, повышенных температур, плотности почвы и др. (Michael, 2001). Дифференциация клеток корневых волосков при недостатке железа происходит, как и в обычных условиях, с участием этилена и ауксина (Schikora, Schmidt, 2002).

У растений некоторых видов (сем. Proteaceae) в условиях Fe-дефицита появляются кластеры корней, которые состоят из множества боковых корней, обогащенных корневыми волосками (см. обзор: Schmidt, 1999). Ничего подобного не происходит в условиях недостатка бора (Josten, Kutschera, 1999).

Передаточные клетки характеризуются интенсивным развитием протуберанцев клеточной стенки, плотной цитоплазмой с множеством митохондрий, шероховатым эндоплазматическим ретикулумом, амебоидными пластидами (Landsberg, 1994). У растений некоторых видов (р. *Plantago*) выросты клеточных стенок передаточных клеток простые по форме, у других (р. *Capsicum*, *Helianthus*) — более сложные, лабиринтообразные, похожие на протуберанцы (Schmidt, 1999). В нормальных условиях передаточные клетки найдены в вегетативных и генеративных частях растений, где осуществляется интенсивный транспорт питательных веществ (Wimmers, Turgeon, 1991; Briggs, 1995). В корнях передаточные клетки найдены в смежном с клубеньками перицикле бобовых растений (Newcomb, Peterson, 1979), сосудистой паренхиме (Kramer et al., 1977), в местах образования боковых корней (Letvenuk, Peterson, 1976).

Образование в апикальной зоне корня передаточных клеток в ответ на Fe-дефицит связано с дифференциацией клеток в центральном цилиндре. У многих растений стратегии I передаточные клетки формируются в зоне корневых волосков со зрелыми элементами ксилемы; возможно, передаточные клетки задействованы в дальнем транспорте железа. В зоне растяжения передаточные клетки могут распространяться до гиподермы, если гибнут внешние эпидермальные клетки. Передаточные клетки встречаются также в зоне коры корня (Landsberg, 1994). В пределах одной и той же корневой системы формирование эпидермальных передаточных клеток отмечено только в частях корня, испытывавших дефицит железа. Следовательно, образование передаточных клеток в корне в большей степени зависит от локальных условий среды, а не от общего минерального статуса растений. Образование корневых волосков у мутанта *Arabidopsis tan1/frd3*, накапливавшего железо в побеге вследствие конститутивной экспрессии генов, вовлеченных в ответные реакции на Fe-дефицит, зависело, тем не менее, от обеспе-

ченности среды железом (Schikora, Schmidt, 2001). Все эти данные свидетельствуют о реальном существовании локальных механизмов адаптации растений к изменяющимся условиям внешней среды.

Образование передаточных клеток — адаптивный механизм, направленный на усиление транспорта железа из апопласта в симпласт. Во многих случаях эти клетки отвечают за увеличение в условиях Fe-дефицита выделения корнями H^+ и повышение Fe-редуктазной активности (Landsberg, 1996). По-видимому, скопление митохондрий в передаточных клетках необходимо для обеспечения энергией индуцируемых Fe-дефицитом процессов (Schmidt, Bartels, 1996).

Следует отметить, однако, что индуцированное образование передаточных клеток, сопровождающееся увеличением выделения протонов, не всегда влечет за собой увеличение редуктазной активности (Römheld, Kramer, 1983). Например, не выявлено различий в редуктазной активности между диким видом *Arabidopsis* и его мутантом RM57, не обладавшим способностью к формированию передаточных клеток (Moog et al., 1995). К выводу о том, что индуцируемое Fe-дефицитом восстановление Fe(III) до Fe(II) и образование передаточных клеток — два независимых процесса, приходят и другие авторы. Так, в опытах с мутантами-сверхнакопителями железа гороха (*drl* и *brz*) и *Arabidopsis (man 1)* увеличение активности Fe-редуктазы в корнях индуцировал не только недостаток, но и избыток железа. Однако образование передаточных клеток зафиксировано только при недостатке железа (Schikora, Schmidt, 2002). Обработка корней предшественником этилена 1-аминоциклопропанкарбоновой кислотой и аналогом ауксина 2,4-D вызывала, как и в условиях Fe-дефицита, образование передаточных клеток, но не были отмечены изменения Fe-редуктазной активности (Schikora, Schmidt, 2002). Очевидно, образование передаточных клеток не является необходимым для индуцированного Fe-стрессом транспорта электронов (Schmidt, 1999).

В целом образование передаточных клеток рассматривается как типичный морфологический признак растений стратегии I.

Вызываемые недостатком железа реакции корней — увеличение Fe-редуктазной активности, утолщение кончиков корней, выделение рибофлавина — проявлялись быстрее при одновременном дефиците железа и меди (Romera et al., 2003). Этот обнаруженный в опытах с огурцом, горохом, соей и арабидопсисом эффект — результат синергического действия железа и меди. Дефицит меди вызывал у растений аналогичные индуцируемым дефицитом железа реакции, которые проявлялись с запаздыванием и с меньшей интенсивностью.

Эффект синергизма между железом и медью вряд ли возможен вследствие обострения в присутствии меди недостатка железа, так как медь не может транспортироваться селективной транспортной системой NATS, участвующей в поглощении железа. Возможно, проявление синергизма связано с регуляцией экспрессии кодирующих синтез Fe-редуктазы генов *FRE 1*, индуцируемой недостатком железа или меди. При недостатке железа транскрипция этих генов активируется транскрипционным фактором ATF1, при недостатке меди — MAC1. При одновременном дефиците железа и меди оба активатора транскрипции могут, по-видимому, связываться промотером Fe-редуктазы, вызывая эффект синергизма. Скорость других реакций может регулироваться промотером неизвестной природы. Предполагают также, что эффект синергизма, возможно, связан с участием меди в трансдукции сигнала для синтеза этилена. В присутствии кобальта — ингибитора синтеза этилена, ответные реакции растений на условия Fe, Cu-дефицита не

проявлялись, тогда как в присутствии 1-аминоциклопропан-1-карбоновой кислоты — предшественника этилена, напротив, усиливались (Romera et al., 2003).

Стратегия II. Группа стратегии II представлена только растениями семейства злаков (см. гл. 3). Недостаток железа не только индуцирует синтез фитосидерофоров (мугеновой кислоты и ее производных), но и повышает скорость работы транспортирующей их комплексы с Fe(III) системы за счет дополнительного синтеза транспортного белка YS1 (Yellow Stripe 1). Усиление образования фитосидерофоров происходит вследствие увеличения экспрессии генов, кодирующих синтез никотианаминсинтазы и никотианаминтрансферазы (Mori, 1999; Hell, Stephan, 2003).

Недостаток железа может индуцировать синтез сидерофоров не только у высших растений, но и у микроорганизмов, особенно у грибов (см. обзор: Fett et al., 1998). Сидерофоры способны формировать доступные для растений Fe(III)-хелаты, устойчивость которых сопоставима с этим показателем для фитосидерофоров. Снижению конкуренции между фитосидерофорами и сидерофорами за железо способствует пространственное разделение зон корня, активно участвующих в выделении и поглощении фитосидерофоров, и зон с высокой колонизацией бактерий.

В целом у растений стратегии I и II Fe-дефицит может индуцировать экспрессию множества генов (у ячменя около 200), однако далеко не все они вовлечены в ферментативные процессы, связанные со спецификой механизмов этих стратегий (Schmidt, 2003).

Регуляция ответных реакций. Возможна на локальном уровне (в корне) и с участием побега. Раньше упоминалось, что образование передаточных клеток в корне больше зависит от условий среды, чем от общего минерального статуса растений. Вместе с тем допускают возможность участия в регуляции ответных реакций корней на условия Fe-дефицита побега. Например, мутанты гороха *brz* и *dgl* формировали в побеге сигнал неизвестной природы, участвовавший в регуляции активности Fe-хелатредуктазы и H⁺-АТФазы в корнях (Grusak, Pezeshgi, 1996). Природа поступающего из побега в корни сигнала пока не установлена. Предположительно в такой коммуникации могут быть задействованы фитогормоны, Fe-связывающие соединения, например белки IRT1 или экспортируемое из побега железо (см. обзор: Schmidt, 2003; Pestana et al., 2004).

В передаче сигнала задействованы по меньшей мере два локализованных в побеге и корне сенсора (Schmidt, 2003). Вероятный кандидат на роль сенсора в корне — продукт, кодируемый генами *FRD3*. Мутант *frd3* характеризовался проявлением ответных реакций всех трех типов на условия Fe-дефицита, что приводило к избыточному накоплению железа в корнях и листьях *Arabidopsis*. Экспрессия генов *FRD3* в корнях происходила как при избытке, так и при недостатке железа. Роль кодируемых *FRD3* продуктов предположительно сводится к восприятию сигнала о Fe-статусе побега или участию в транспорте такого сигнала к внутриклеточному рецептору неизвестной природы (Rogers, Guerinot, 2002). Природа сенсора, локализованного в побеге, пока не установлена. В трансляции сигнала о возникновении Fe-дефицита может участвовать повсеместно встречающийся у растений газообразный оксид азота (NO). Обработка этим газом изменяла фенотип Fe-неэффективных мутантов обеих стратегий адаптации к Fe-дефициту (см. обзор: Schmidt, 2003).

Влияние кремния. Направленность действия кремния на развитие хлороза у двудольных растений (тыквы, огурца) двойственная, целиком зависящая от функционирования семядолей. На ранних стадиях развития, когда у растений присутствовали зеленые (функционирующие) семядоли, кремний, несмотря на отсутствие железа в питательном растворе, препятствовал уменьшению концентрации хлорофилла в листьях, иными словами, замедлял проявление Fe-хлороза (рис. 6.2; 6.3,*a*). Обратный эффект кремния (обострение Fe-хлороза) наблюдали в двух случаях — у молодых растений после искусственного отделения зеленых семядолей (рис. 6.3,*a*) и у взрослых растений с семядолями, потерявшими свои функции вследствие естественного старения: пожелтевшими, усохшими (рис. 6.2).

Согласно результатам анализа у молодых двудольных растений (огурец Журавленок F1) с интактными зелеными семядолями при добавлении кремния железо концентрировалось в соке надсемядольной части побега (эпикотиль и черешки листьев). Па-

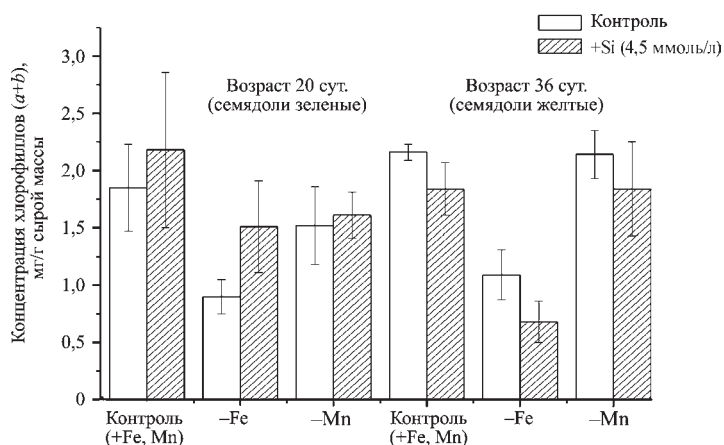


Рис. 6.2. Концентрация хлорофилла в листьях тыквы в зависимости от обеспеченности растений, микроэлементами (Fe, Mn), содержания кремния и функционирования семядолей

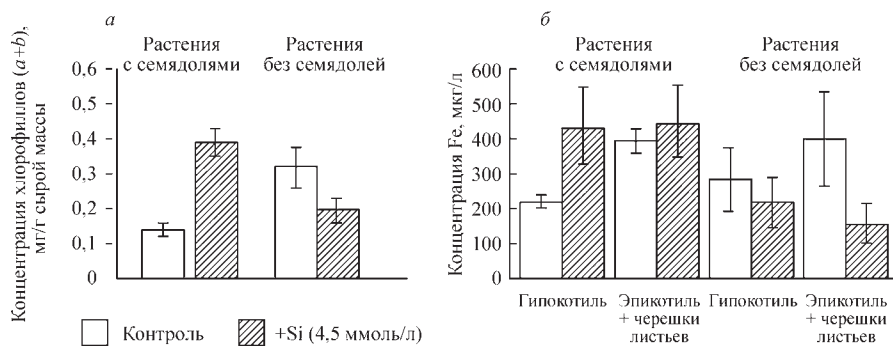


Рис. 6.3. Влияние кремния и семядолей на концентрацию хлорофилла в листьях (*a*) и железа в соке побегов (*b*) огурца Семкросс F1 в условиях недостатка железа. Указан доверительный интервал при $P = 0,05$

раллельно исчезал типичный признак, сопутствующий Fe-недостатку, — повышенная концентрация марганца, возникающая вследствие Fe/Mn-антагонизма. Вызываемое кремнием увеличение концентрации железа в соке стебля отмечено и у гибрида огурца Семкросс F1 (рис. 6.3,б). Влияние кремния на концентрацию железа в гипокотиле (части побега, расположенной ниже семядолей) не обнаружено (табл. 6.1).

Таблица 6.1. Концентрация железа и марганца в соке гипокотилей огурца Муромские с зелеными семядолями в зависимости от содержания кремния [по: Битюцкий и др., 2010]

Вариант	Концентрация элементов		
	Fe	Mn	Si, мг/л
	мкг/л		
В присутствии Fe, Mn, Zn, Cu (фон 1)	77 ± 15	224 ± 114	Ниже предела обнаружения
Фон 1 + Si (ммоль/л)			
1	65 ± 11	134 ± 58	1.4 ± 0.1
4	68 ± 14	148 ± 35	19.0 ± 8.2
8	85 ± 19	152 ± 44	14.4 ± 2.0
Без Fe, Mn, Zn, Cu (фон 2)	64 ± 25	14 ± 3	Ниже предела обнаружения
Фон 2 + Si (ммоль/л)			
1	48 ± 17	11 ± 2	3.0 ± 1.1
4	50 ± 14	8 ± 2	27.4 ± 4.6
8	49 ± 20	7 ± 1	23.5 ± 4.6

Искусственное удаление семядолей у молодых растений индуцировало противоположный эффект кремния: сильное (на 63%) уменьшение по сравнению с контролем концентрации эндогенных форм железа в надсемядольной части побега (рис. 6.3,б). Сходным было действие кремния на концентрацию железа в соке стеблей злаков (см. гл. 5.2.2).

Очевидно, влияние кремния на концентрацию хлорофилла в листьях (проявление Fe-хлороза) связано с его воздействием на транспорт в растениях эндогенных форм железа. Когда у двудольных семядоли функционировали, привнесение в среду кремния способствовало поддержанию в соке проводящей части побега, особенно расположенной над семядолями, повышенной концентрации железа (рис. 6.3,б) и увеличению тем самым сопротивляемости растений к заболеванию хлорозом (рис. 6.2; 6.3,а; фото 13). Такая физиологическая реакция на кремний на фоне отсутствия железа в среде возможна вследствие возникновения в растениях условий, благоприятных для ремобилизации железа из семядолей или корней. Не случайно убыль железа из семядолей огурца (Семкросс F1) на фоне Fe-дефицита мы регистрировали только в присутствии кремния (табл. 6.2). Кстати, аналогичный спровоцированный Fe-дефицитом отток эндогенного радиоактивного железа из семядолей по направлению к верхним листьям и цветочным примордиям замечен и в опытах с почвенной культурой сои (Brown, Holmes, 1955; Tiffin, Chaney, 1973).

Таблица 6.2. Содержание железа в семядолях огурца Семкресс в условиях недостатка железа и добавления кремния [по: Битюцкий и др., 2010]

Вариант	Сухая масса одной семядоли, мг	Содержание Fe	
		мкг/г сухой массы	мкг/ 1 семядоля
4-дневные растения			
Проращивание на воде	8,0 ± 1,3	213 ± 9	1,7 ± 0,2
30-дневные растения			
Контроль (+Fe)	15,6 ± 2,1	219 ± 24	3,4 ± 0,3
+ Si (4,5 ммоль/л)	20,5 ± 5,7	187 ± 21	3,8 ± 0,6
- Fe	16,7 ± 3,6	201 ± 11	3,5 ± 0,4
+Si (4,5 ммоль/л)	18,0 ± 1,8	160 ± 10	2,9 ± 0,2

Механизм столь удивительного синергического взаимодействия кремния с семядолями, вызывающего у двудольных растений улучшение акропетального транспорта эндогенных форм железа, пока не ясен. Скорее всего, кремний вовлечен в локализованный в семядолях синтез транспортных лигандов, например никотианамина, способных препятствовать клеточной сорбции железа и облегчать ремобилизацию этого микроэлемента в вегетативных частях растений. В растениях никотианамин играет важную роль в дальнем транспорте микроэлементов (Haydon, Cobbett, 2007). Обработка никотианамином мутанта томата с нарушенным синтезом этого соединения приводила к усилению в условиях Fe-дефицита оттока ^{59}Fe из семядолей и гипокотыля (Scholz, 1989). Однако в настоящее время у нас нет информации, отражающей роль кремния в синтезе задействованных в транспорте железа лигандов. Необходимы дальнейшие исследования.

В регуляции эндогенного транспорта железа могут быть задействованы и гормоны, играющие, как известно, важную роль в адаптации растений к Fe-дефициту (Schmidt et al., 2000). Обработка корней фасоли гибберелловой кислотой стимулировала перемещение поглощенного корнями железа к другим частям растений (Kannan, Mathew, 1970). Гиббереллины могут вырабатываться в семядолях (огурца, томатов) — органах, контролирующих уровень этого фитогормона и его предшественников в гипокотылях (Asahina et al., 2007). Однако механизм влияния кремния на синтез гиббереллинов (или других гормонов) в семядолях также не изучен. Хотя известно о положительном влиянии кремния на эндогенный уровень гиббереллинов в побегах риса (Soo-Won-Jang et al., 2007).

Таким образом, мы впервые показали, что кремний способен выполнять уникальную роль — увеличивать устойчивость двудольных растений к условиям дефицита железа. В присутствии кремния у молодых растений (огурец, тыква) замедлялось развитие симптомов Fe-хлороза вследствие возрастания концентрации железа в соке проводящей части побега, особенно над семядолями (эпикотиль и черешки листьев). Этот эффект исчезал с прекращением функционирования семядолей в результате их естественного старения или после их искусственного удаления, и не проявлялся у злаков (ячменя, кукурузы). В условиях нормального снабжения растений микроэлементами (Fe, Mn, Zn) влияние кремния на концентрацию хлорофилла в листьях и рост побегов было несущественным.

Специфичность адаптивных реакций растений к дефициту других микроэлементов не столь очевидна. Так, при дефиците меди у растений стратегии I проявляются реакции, характерные для растений в условиях Fe-дефицита: увеличение Fe-редуктазной активности и утолщение кончиков корней, выделение корнями рибофлавина, но менее интенсивно и с запаздыванием (Romera et al., 2003).

Дефицит цинка, как и дефицит железа, может усиливать экссудацию корнями фитосидерофоров у растений пшеницы, устойчивых к этой разновидности стресса (Сакмак et al., 1994, 1996; Rengel et al., 1998). Однако положительной корреляции между показателями Zn-эффективности растений и интенсивностью выделения корнями фитосидерофоров у пшеницы не выявлено (Erenoglu et al., 1996).

Общее количество фитосидерофоров, выделяемых корнями пшеницы при недостатке железа, превышает таковое при недостатке цинка (Rengel, Römheld, 2000). Однако в том и другом случае выделяемые корнями фитосидерофоры идентичны по химическому составу: диоксимугеневая кислота (Сакмак et al., 1994). С увеличением продолжительности стресса (больше 24 сут) различия в выделении корнями фитосидерофоров в условиях Fe- и Zn-дефицита исчезали в связи с возможными нарушениями в интенсивности синтеза и/или выделения фитосидерофоров при недостатке железа.

Механизм выделения фитосидерофоров корнями в условиях Zn-дефицита связан с возникающими нарушениями в снабжении побега железом. «Косвенный» Fe-дефицит способен вызывать в побеге сигнал, индуцирующий в корнях (по крайней мере, у Zn-эффективных растений пшеницы) усиление выделения фитосидерофоров (Rengel et al., 1998) и поглощения железа (Rengel, Römheld, 2000). С возрастом растений и соответственно увеличением продолжительности Zn-дефицита транспорт железа из корней в побег может восстанавливаться, что было показано на примере образцов пшеницы с различной эффективностью усвоения цинка (Rengel, Römheld, 2000). Кроме фитосидерофоров корни Zn-дефицитных растений (риса) могут выделять органические кислоты, особенно лимонную кислоту (Hoffland et al., 2006).

Недостаток цинка в почве (но не в питательном растворе) вызывал увеличение максимальной скорости нетто-поглощения цинка корнями (I_{\max}), но только у Zn-эффективных сортов пшеницы. В условиях нормального снабжения цинком различия по этому показателю между сортами с различной способностью усваивать цинк не проявлялись. К тому же образцы эффективных растений транспортировали цинк из корней в побег в большем количестве, чем образцы неэффективных (Rengel et al., 1998). Эти данные свидетельствуют в пользу возможности существования у пшеницы специфической ответной реакции на условия Zn-дефицита, связанной с усилением поглотительной деятельности корней (Rengel, Wheal, 1997).

Между сортами ячменя выявлены различия по эффективности усвоения марганца из почв с его низким содержанием. Причем эти различия проявлялись при выращивании растений только в почвенной, а не в водной культуре (Huang et al., 1994). Предполагают, что механизмы адаптации растений к Mn-дефициту связаны с превращением недоступных форм марганца в более доступные для растений формы. У растений *Chloris gayana* недостаток марганца в щелочной почве, куда азот привносили в форме нитратов, индуцировал незначительное (примерно на 0,3 единицы pH) подкисление ри-

зоферы. Этот адаптивный эффект проявлялся в наибольшей степени в зоне меристем, а в наименьшей — в зоне зрелых тканей корня (Kopittke, Menzies, 2004).

Растения различных видов и сортов по-разному влияют на состав микробных популяций в ризосфере. Предполагают, что различия по Mn-эффективности растений связаны с неодинаковым влиянием корневых экссудатов на соотношение в ризосфере численности организмов, участвующих в окислении и восстановлении марганца. В ризосфере Mn-эффективных сортов овса численность окисляющих марганец микроорганизмов была ниже по сравнению с Mn-неэффективными сортами. Возможно, эффективные сорта овса были способны выделять токсичные для микроорганизмов-окислителей экссудаты (Timonin, 1965). Однако такое предположение не нашло подтверждения в опытах с различными сортами пшеницы (Rengel, 1999). У арабидопсиса выявлено увеличение в ответ на недостаток меди экспрессии нескольких генов, кодирующих синтез транспортеров меди (*COPT1*, *COPT2*, *ZIP2*), редуктазы металлов (*FRO3*), Cu-шаперонов (СШ) и FeСОД в хлоропластах (см. обзор: Puig et al., 2007). Специфических ответных реакций корней растений, направленных на устранение дефицита большинства других микроэлементов, до сих пор не описано.

6.1.1.2. Неспецифические реакции

Ключевая роль в функционировании неспецифических механизмов принадлежит корневым выделениям, в частности корневым слизям.

Корневые слизи. На поверхности корня находится слой ризодермальных клеток, связанных с ризосферой тонкой оболочкой слизи. В выделении слизи участвует внешний слой эпидермиса. Особенно много слизи выделяют апикальные зоны корней. Перемещение молекул растительных слизи из протопласта к плазмалемме осуществляется комплексом Гольджи, на поверхность корня слизь выделяется через клеточные стенки. Слизь представляют собой высокомолекулярный гелевый материал с фибриллярной структурой. Корневые слизи состоят в основном из полисахаридов, включающих в зависимости от вида растений от 20 до 50% полиуроновых кислот (Morel et al., 1986; Ray et al., 1988). Сеть фибрилл формирует поровую систему, которая вместе с апопластом образует свободное пространство (СП) корня. Взаимодействие мономеров фибрилл осуществляется через солевые мостики между карбоксильными группами, стабилизированные водородными связями ОН-групп. Важную роль в формировании солевых мостиков играют ионы кальция. С повышением в среде концентрации ионов кальция степень гидратированности фибриллярной сети возрастает. Слизь играют важную роль в защите апикальных зон корня при его передвижении в почве и в поглощении ионов. Будучи высоко гидратированными, слизи находятся в непосредственном контакте с почвой и усиливают обменные процессы корня (Crowley, Rengel, 1999).

Взаимодействие корневых слизи с ионами среды может быть обменным и необменным. Обменное взаимодействие (в обмен на Ca^{2+}) характерно для химических форм, электростатически связываемых с сетчатыми структурами (Morel et al., 1986). В результате обменных реакций и пассивного транспорта в слизях поглощаемые ионы способны

мобилизоваться в апопласте клеток корня. По типу обменного происходит взаимодействие корневых слизей с Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} . Необменное взаимодействие отмечается в том случае, если формы ковалентно связаны с участками фибриллярной структуры. Такие химические формы не могут быть перенесены к плазмалемме, они снижают гидратированность фибриллярной сети и ее пористость.

Необменное взаимодействие характерно для алюминия и многих тяжелых металлов, особенно для свинца, меди и кадмия при их высоком содержании в почве (Morel et al., 1986). В нормальных условиях, т. е. при относительно низком содержании в среде микроэлементов и высоком содержании оснований корневые слизи, сохраняя гидратированность, способны участвовать в поглощении элементов питания. При недостатке влаги в почве выделение корневых слизей в ответ на возрастающее механическое сопротивление корню усиливается, что положительно сказывается на поступлении в растения микроэлементов. Благоприятное косвенное влияние на этот процесс оказывает повышение корневыми слизями в почве количества водопрочных агрегатов (Morel et al., 1991; Marschner, 1997).

Низкомолекулярные корневые выделения. Ризосфера представляет собой область почвы (среды), в которой концентрируются разнообразные по химическому составу относительно низкомолекулярные корневые выделения. Их главными компонентами являются сахара, органические кислоты, аминокислоты и фенолы, обычно преобладают сахара и органические кислоты. Общее количество и соотношение компонентов низкомолекулярных корневых выделений сильно варьируют в зависимости от вида растений и их минерального статуса. В нестерильных условиях точное определение количества низкомолекулярных соединений затруднено вследствие их быстрой утилизации микроорганизмами. Обычно в апикальной части корня выделяется больше низкомолекулярных соединений, чем в базальной части (Marschner, 1997).

Наиболее сильное прямое действие на мобилизацию микроэлементов в почве оказывают органические кислоты и фенолы. Воздействие на этот процесс сахаров обычно незначительно (Crowley, Rengel, 1999). Лимонная, яблочная, уксусная, фумаровая, янтарная, молочная, щавелевая кислоты типичны для корневых экссудатов (Crowley, Rengel, 1999). Повышение растворимости соединений микроэлементов под влиянием корневых выделений происходит за счет восстановления окисленных форм микроэлементов, например марганца, и образования растворимых хелатов (Mn, Fe, Zn) (рис. 6.4). Специфическая роль фенолов и органических кислот в мобилизации соединений железа будет рассмотрена дальше.

Для мобилизации микроэлементов почвы важен ацидофицирующий эффект корневых выделений. Здесь не рассматриваются механизмы ацидофикации, связанные с прямой реакцией растений на дефицит микроэлементов. Величина pH ризосферы может быть меньше pH почвы, не затронутой деятельностью корней, более чем на две единицы. В пределах индивидуальной корневой системы разница значений pH вдоль оси корня и между основными и боковыми корнями также может достигать двух единиц (Marschner, Römheld, 1983).

Изменения реакции среды в ризосфере связаны с нетто-выделением корнями H^+ , $\text{HCO}_3^- / \text{OH}^-$ и органических кислот. Кроме того, органические кислоты появляются в ризосфере вследствие микробиологической активности, стимулируемой выделяемыми корнями органическими соединениями. Значительное влияние на pH ризосферы ока-

зывает баланс скорости поглощения корнями катионов и анионов. В случае более интенсивного поглощения корнями катионов усиливается продуцирование H^+ и pH ризосферы понижается. При более интенсивном поглощении корнями минеральных форм анионов pH ризосферы повышается за счет выделения HCO_3^- или OH^- . Особенно важную роль в регуляции ионного баланса растений и pH ризосферы играют источники азотного питания. Если это нитраты, то происходит увеличение pH ризосферы. При аммонийном питании наблюдается обратная зависимость. В нейтральных и щелочных почвах подкисление ризосферы у растений, питающихся аммонийными формами азота, способствует усилению поглощения корнями микроэлементов (Tagliavini et al., 1995; Marschner, 1997). В кислой среде снижение величины pH ризосферы у растений, выращиваемых с использованием аммонийных источников питания, может быть причиной торможения их роста и продуктивности. Этот эффект обусловлен тем, что продуцируемые растением в апопласт протоны препятствуют поступлению и оттоку в листья катионов. Устойчивая нейтрализация среды у растений на аммонийном фоне способствует устранению отмеченного выше отрицательного физиологического эффекта.

У бобовых, обеспечивающих свои потребности в азоте с помощью симбиотической азотфиксации, соотношение минеральные катионы: анионы и соответственно экскреция H^+ корнями выше, чем у растений тех же видов на нитратном фоне (Raven et al., 1991). Поэтому в тканях растений, фиксирующих азот, содержание микроэлементов выше по сравнению с растениями тех же видов, питающихся нитратными формами азота (Marschner, 1997; Kopittke, Menzies, 2004). О масштабах подкисления ризосферы бобовыми можно судить по следующему примеру. Растения люцерны, фиксирующие атмосферный азот, при урожае 10 т/га снижают кислотность почвы на величину, эквивалентную внесению в почву 600 кг/га $CaCO_3$ (Nyatsanaga, Pierre, 1973). При длительном выращивании бобовых на одном месте, а также в севооборотах с высокой долей бобовых подкисление почвы растениями, фиксирующими азот, может вызывать увеличение концентрации марганца до токсичного уровня (Bromfield et al., 1983a, b).

На подвижность микроэлементов в почве оказывает влияние и величина окислительно-восстановительного потенциала ризосферы, которая зачастую существенно отличается от этого показателя для почвы, не затронутой деятельностью корней. Зона

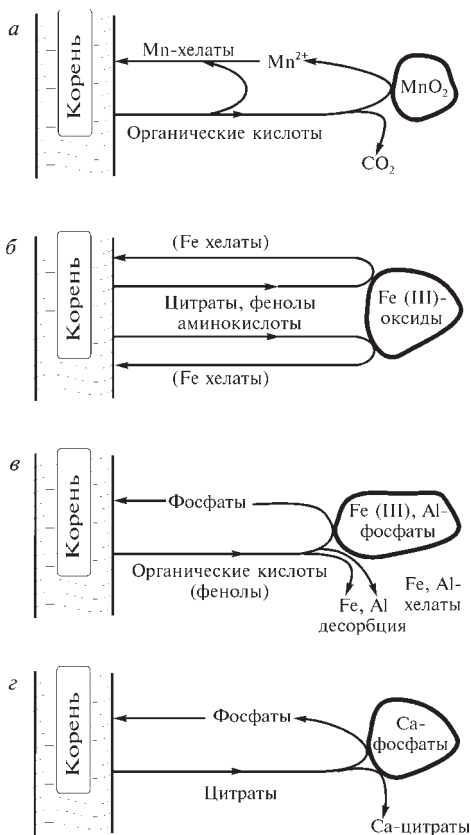


Рис. 6.4. Варианты (а–г) растворения корневыми выделениями плохо растворимых неорганических соединений в ризосфере растений [модифицировано по: Marschner, 1997]

действия корней на величину Eh может распространяться на нескольких миллиметрах от поверхности корня (Flessa, Fischer, 1992). Кроме того, Eh ризосферы изменяется под влиянием микроорганизмов, концентрация которых в ризосфере существенно выше, чем за ее пределами. Как уже упоминалось (см. 5.2.1), уменьшение Eh коррелирует с повышением растворимости многих микроэлементов.

Выделение корневых экссудатов тесно связано с минеральным статусом растений. В условиях недостатка элементов питания (не обязательно микроэлементов) количество низкомолекулярных корневых выделений увеличивается. Этот эффект установлен для растений различных видов при недостатке в почве фосфора (Lipton et al., 1987; Hoffland et al., 1989; Rengel, 1999). Скорость выделения органических кислот в условиях недостатка фосфора составляет в среднем 0,57 нмоль/см корня в час (Hoffland et al., 1989).

Индукцированное недостатком макроэлементов выделение корневых экскретов может благоприятно сказываться и на доступности для растений микроэлементов. Высокая скорость локальной экссудации корнями органических кислот и протонов обеспечивает растениям экологическое преимущество, особенно в почвах с большой буферной способностью. Этот принцип довольно хорошо реализован у растений (белый люпин) с протеоидной (кластерной) корневой системой. Высокая плотность корней в кластере способствует более эффективному подкислению почвы и лучшей адаптации растений к условиям недостаточной подвижности в среде элементов питания. Функционирование протеоидной корневой системы белого люпина обеспечивает локальное подкисление даже карбонатных почв. При нормальном снабжении люпина растворимыми фосфатами подавляется формирование протеоидных корней и выделение ими лимонной кислоты (Gardner et al., 1983a,b; Johnson et al., 1996).

Количество корневых выделений в ризосфере зависит от множества эндогенных и экзогенных факторов. К важнейшим из них относятся биологические особенности культур, динамика питательных веществ в ризосфере, подвижность минеральных элементов, минеральный статус растений. Кроме того, на выделение корневых экссудатов оказывает влияние механическое сопротивление почвы. С повышением плотности почвы количество корневых выделений в ризосфере возрастает. Вероятно, с увеличением механического сопротивления тормозится в основном рост корня, а транспорт к этому органу фотосинтатов не меняется. В результате потребление фотосинтатов в расчете на единицу длины корня может возрасть в несколько раз. Продуцирование корневых выделений оказывает в определенных случаях положительное влияние на питание растений микроэлементами. Однако рассмотренные здесь физиологические реакции растений, индуцированные различными факторами, напрямую не связаны с ответом растительного организма на дефицит микроэлементов в почве.

6.1.2. РЕАКЦИИ, ПРИУРОЧЕННЫЕ К ПОБЕГУ

6.1.2.1. Дефицит железа

Многokратное увеличение концентрации в ксилеме органических кислот, особенно цитрата и малата, — характерная ответная реакция растений различных стратегий (I и II) на условия Fe-дефицита (см. обзор: Abadía et al., 2002). Вместе с увеличением при таких условиях концентрации органических кислот возрастает отношение органические кислоты/железо: с 8 до 400—600 у бобов (Nikolic, Römhald, 1999), с 35 до 2000 у сахарной

свеклы (López-Millán et al., 2000). Связывание катионов железа с органическими кислотами сопровождается образованием отрицательно заряженных комплексов, что повышает эффективность транспорта железа по ксилеме (López-Millán et al., 2000).

Индукцированное Fe-дефицитом увеличение концентрации органических кислот обнаружено в листьях (*Beta vulgaris*) на фоне снижения концентрации хлорофилла и активности ферментов, участвующих в синтезе органических кислот: малатдегидрогеназы, аконитазы, цитратсинтазы, изоцитратдегидрогеназы. Предположили, что увеличение в листьях концентрации органических кислот происходит вследствие увеличения их притока из корней, а не фиксации углерода листьями (López-Millán et al., 2001a, b).

Следует, однако, отметить, что избыточное накопление органических кислот в сочетании с аккумуляцией некоторых тяжелых металлов (Cu, Mn), обычно наблюдаемой в условиях Fe-дефицита, может привести к подавлению фотохимической активности хелатов, участвующих в транспорте железа в побег, и обострению признаков хлороза (подробнее см. 8.3.3).

В побеге железо транспортируется в трехвалентной форме (см. 3.2). Некоторые авторы предполагают, что эти формы должны быть восстановлены, прежде чем они будут поглощены мезофиллом листа (Brüggermann et al., 1993). Экспрессию генов *froh*, кодирующих синтез Fe-хелатредуктазы, наблюдали как в корнях, так и в листьях *Arabidopsis* (Robinson et al., 1997c). Однако пока не ясно, в какой мере Fe-хелатредуктаза, локализованная в листьях, идентична таковой в корнях.

Сведения о влиянии Fe-дефицита на активность редуктаз в листьях противоречивы. В изолированной плазмалемме листьев у сахарной свеклы Fe-дефицит индуцировал увеличение (в 1,5 раза) редуктазной активности (Robinson et al., 1999), а у *Vigna* такой эффект не наблюдался (Brüggermann et al., 1993). Не обнаружено также увеличения под воздействием Fe-дефицита редуктазной активности в экспериментах с дисками листьев (Brüggermann et al., 1993; Nikolic, Römheld, 1999) и протопластами (González-Vallejo et al., 2000). По данным последней работы условия Fe-дефицита могут даже подавлять рассчитанную на единицу поверхности редуктазную активность протопластов, изолированных из мезофилла листьев сахарной свеклы. С точки зрения других исследователей (Pich, Scholz, 1991), восстановительная стадия не рассматривается как этап, лимитирующий поглощение железа в листьях. По сравнению с диким видом протопласты листьев мутанта томата *chloronerva* характеризовались такой же величиной Fe-редуктазной активности, но большей скоростью поглощения железа.

Передаточные клетки, формирующиеся в ответ на условия Fe-дефицита, обнаружены в узлах стеблей, жилках листьев, зонах контакта флоэмы и ксилемы (Landsberg, 1984). Вероятно, эти клетки играют важную роль в транспорте железа по сосудам (Marschner et al., 1986).

6.1.2.2. Дефицит других микроэлементов

Локализованные в побеге специфические реакции растений в ответ на дефицит других микроэлементов практически не изучены. Показано, правда, что устойчивость сортов пшеницы к дефициту цинка в почве (оценивали по сухой массе и визуальным признакам) скорее связана с эффективностью поглощения цинка корнями, чем с распределением и утилизацией цинка в корнях и побеге. Однако некоторые из изученных Zn-эффективных сортов мягкой пшеницы характеризовались более высоким содержа-

нием цинка в побеге (Genc et al., 2006). В целом адаптация растений к недостатку цинка представляет собой весьма сложный процесс, который трудно свести к функционированию отдельного механизма.

В апопласте листьев *Lupinus albus* недостаток бора специфично вызывал появление белка, подобного белкам PR-1 (Alves et al., 2006). Эти белки, как известно, индуцируются в тканях растений в ответ на действие стрессовых факторов, в частности патогенных организмов (Van Loon, Van Strien, 1999). Какую роль играют эти белки в условиях недостатка бора, пока не известно.

6.1.3. РЕАКЦИИ В СЕМЕНАХ

На ранних стадиях развития проросток злаков поглощает железо не только из почвы, но и из зерновки. В зерновке основные запасы железа сосредоточены в эндосперме — анатомически обособленной от зародыша части, из которой мобилизация железа (по существу, экстрацеллюлярного) осуществляется с участием щитка зародыша (Bityutskii et al., 2004). В прорастающей зерновке щиток выполняет функцию, аналогичную функции корня (поглотительную), поэтому мы предположили, что и у щитка злаков Fe-дефицит может индуцировать какую-то ответную реакцию, направленную на усиление мобилизации железа из эндосперма (Битюцкий, 2003; Bityutskii, 2007).

Проверка гипотезы осуществлена в опытах с выращиваемыми в условиях гидропоники проростками кукурузы (*Zea mays* L.), ячменя (*Hordeum vulgare* L.), озимой пшеницы (*Triticum aestivum* L.), озимой ржи (*Secale secale* L.) — типичными представителями злаков, реакции корней которых на Fe-дефицит хорошо изучены и классифицированы как стратегия II. Скорость ацидофикации среды щитками, отделенными от эндосперма, но с растущими осевыми органами, исследовали с помощью агаровой тест-системы, содержащей бромкрезоловый пурпурный. Этот кислотно-основной индикатор меняет цвет с красного (pH 5,2–6,8) до желтого (pH ≤ 4,5). По окончании инкубации измеряли площадь желтого пятна, образуемого вокруг щитков в результате выделения ими кислых продуктов. В предварительных экспериментах была установлена сильная ($r = 0,99$) линейная связь между концентрацией в агаровой среде кислоты и площадью желтого пятна вокруг щитков. Кроме того, проводили прямые измерения значений pH инкубационного раствора (раствор KCl, 0,05 моль/л) с помощью pH-метра. Скорость восстановления щитками Fe^{3+} до Fe^{2+} оценивали по изменению при 540 нм оптической плотности комплекса Fe^{2+} с о-фенантролином.

У кукурузы недостаток железа в корневой зоне индуцировал увеличение (на 18–28%) выделения щитками кислых продуктов (рис. 6.5), что приводило к дополнительному снижению pH инкубационного раствора (Битюцкий, 2003). Эта индивидуальная реакция щитка была специфична: дефицит марганца (рис. 6.5, Б), цинка (рис. 6.5, В), а также кальция и бора не вызывал подобного ответа. Аналогичные реакции выявлены у других злаков: ячменя, озимой пшеницы и озимой ржи (Bityutskii, 2007). Более того, индуцированное Fe-стрессом выделение кислот щитками характеризовалось внутривидовой спецификой. Наибольшее подкисление среды отмечено для щитков образца кукурузы (К-7882), характеризовавшегося наименьшей Fe-эффективностью (Bityutskii, 2007).

Усиление ацидофицирующей функции щитка в условиях Fe-дефицита сопровождалось увеличением скорости оттока из эндосперма железа — максимально на 26% (рис. 6.6). Очевидно, выделение кислых продуктов щитком — биологический феномен, важный для транслокации железа в растущие осевые органы злаков.

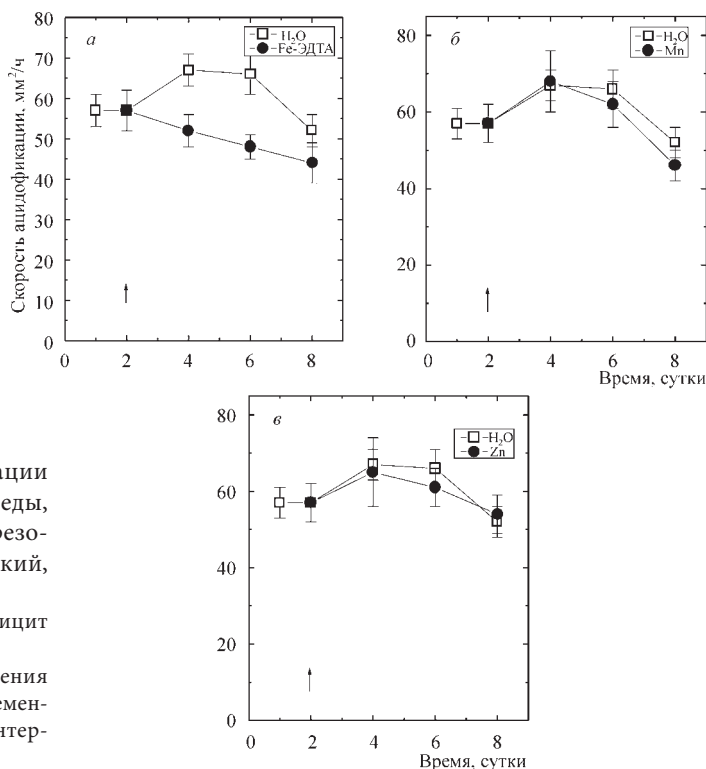


Рис. 6.5. Скорость ацидофикации щитками кукурузы агаровой среды, содержащей индикатор бромкрезоловый пурпурный [по: Битюцкий, 2003]:

а — дефицит железа, *б* — дефицит марганца, *в* — дефицит цинка.

Стрелкой указано время помещения проростков в растворы с микроэлементами. Приведены доверительные интервалы при $P = 0,05$

Описанная ответная реакция щитка на Fe-дефицит не сопровождалась какими-либо изменениями в его Fe³⁺-редуктазной способности (Bityutskii, 2007), причем, восстановление щитком Fe³⁺ до Fe²⁺ происходило экстрацеллюлярно, т. е. не было приурочено к его плазматической мембране, как это наблюдается у корней двудольных растений (подробнее см. 6.1). Очевидно, для щитков злаков характерен один из специфических ответов на Fe-стресс — увеличение скорости выделения кислых продуктов, что присуще корням двудольных растений (стратегия I). Другая известная специфическая реакция двудольных на Fe-дефицит — увеличение Fe³⁺-редуктазной способности корней у щитков злаков (кукурузы) не проявлялась вовсе.

Существует мнение, что у корней двудольных Fe³⁺-редукция вряд ли может быть критическим фактором, контролирующим устойчивость растений этой группы к недостатку железа, так как она осуществляется на плазматической мембране и не может способствовать растворению соединений железа в питательной среде (Wei et al., 1997). По нашим данным, несмотря на экстрацеллюлярную локализацию Fe³⁺-редуктазы в щитке, как и в корне двудольных растений, играет минорную роль в механизме адаптации кукурузы к Fe-дефициту. Возможно, это обусловлено изначально высокой скоростью Fe³⁺-редукции

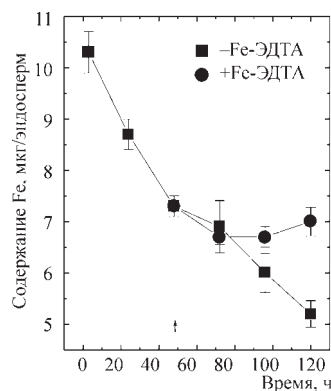


Рис. 6.6. Динамика оттока железа из эндосперма кукурузы под влиянием Fe-дефицита [по: Битюцкий, 2003]

в щитке, о чем свидетельствуют результаты ее определения у проростков, нормально снабжавшихся железом (+ Fe-ЭДТА). Согласно расчетам даже при самой низкой Fe^{3+} -редуктазной активности (1,7 мкг Fe^{2+} / щиток · ч), наблюдавшейся в наших экспериментах, весь запас железа в эндосперме зерновок кукурузы изученных образцов (около 13 мкг) мог быть восстановлен менее чем за 8 ч. Реальное исчерпание этого запаса в эндосперме происходило через 8–10 дней после замачивания зерновок кукурузы. Очевидно, в условиях Fe-дефицита проростку кукурузы не целесообразно регулировать интенсивность процесса (Fe^{3+} -редукции), скорость которого не лимитирует мобилизацию железа из эндосперма (Битюцкий, 2003; Bityutskii, 2007).

Пока не ясно, функционирует ли в зерновке злаков механизм стратегии II (выделение щитком фитосидерофоров). Однако показано, что элиминирование подкисления среды щитком с помощью кислотно-основного буфера полностью подавляло транспорт железа в растущие осевые органы кукурузы из имитировавшей эндосперм агаровой среды (Bityutskii et al., 2004). Поэтому в настоящее время нет оснований предполагать, что возможное выделение щитком фитосидерофоров представляет собой специфический механизм, способный в достаточной степени обеспечить потребности растущего проростка злаков в железе.

Таким образом, у щитков злаков проявляется нехарактерный для злаков специфический ответ на Fe-дефицит: индуцированное (Fe-дефицитом) усиление выделения кислых продуктов (H^+). Эта адаптивная реакция приурочена к дорсальной стороне щитка, и сопровождается увеличением скорости оттока железа из эндосперма.

6.2. ЭВОЛЮЦИЯ МЕХАНИЗМОВ АДАПТАЦИИ РАСТЕНИЙ К ДЕФИЦИТУ ЖЕЛЕЗА

Реакция на дефицит железа щитка злаков (усиление выделения кислых продуктов), выполняющего в зерновке поглотительную функцию (Битюцкий, 2003; Bityutskii, 2007), удивительно похожа на одну из ключевых реакций, характерных для корней двудольных растений (стратегия I). У злаков, правда, описаны сходные на первый взгляд со стратегией I физиологические реакции, облегчающие поглощение железа: Fe^{3+} -редукция, подкисление ризосферы, выделение редуктантов (табл. 6.3). Однако в корнях, в отличие от щитка, эти реакции не активируются недостатком железа, следовательно, их нельзя классифицировать как специфические ответные реакции на Fe-стресс.

Таким образом, у проростков злаков обнаружены маркерные ответы на Fe-дефицит по типу стратегии I (в щитке) и по типу стратегии II (в корнях), характерные для разных таксономических групп растений (двудольных и злаков). Этот факт может служить в пользу предположения об эволюции механизма стратегии II от механизма стратегии I, имеющегося у двудольного предка (Битюцкий, 2003; Bityutskii, 2007). Некоторые эмбриологи склонны считать, что зародыш однодольных растений представляет собой результат эволюционного преобразования зародыша двудольных (Батыгина, Красников, 1997). При этом первый лист однодольных рассматривают как орган, гомологичный одной из семядолей двудольных растений. Возможно, в ходе развития однодольности и соответственно поглотительной (гаусториальной) функции у щитка злаков сохранялся и / или совершенствовался наиболее важный механизм адаптации двудольных к Fe-дефициту: увеличение скорости выделения кислых продуктов.

Таблица 6.3. Физиологические реакции по типу стратегии I или стратегии II у растений различных видов [модифицировано по: Charlson, Shoemaker, 2006]

Растение	Стратегия	Реакции по типу стратегии I				Реакции по типу стратегии II			
		Fe-редукция	Подкисление ризосферы	Секретция редуцтантов	Индукированные Fe-дефицитом ответы	Предшественник фитосидерофоров, НА	Фитосидерофоры		
							ДМК	МК	ЭГМК
Сосна	I	+	+	+	+	+	НС	НС	НС
Арабидопсис	I	+	+	+	+	+	НС	НС	НС
Медунка	I	+	+	+	+	+	НС	НС	НС
Соя	I	+	+	+	+	+	НС	НС	НС
Картофель	I	+	+	+	+	+	НС	НС	НС
Томат	I	+	+	+	+	+	НС	НС	НС
Кукуруза	II	+	+	+	-	+	+	-	-
Сорго	II	НС	+	+	-	+	+	-	-
Рис	II	+	НС	НС	-	+	+	-	-
Пшеница	II	НС	НС	НС	НС	+	+	-	-
Ячмень	II	+	+	НС	-	+	+	+	+

Примечание. «+» — реакция обнаружена, «-» — реакция не обнаружена, НС — нет сведений. ДМК — диоксимугеневая кислота, МК — мугеневая кислота, ЭГМК — эпигидроксимугеневая кислота.

Недавно гипотеза о вторичном происхождении стратегии II подтверждена на генетическом уровне (Charlson, Shoemaker, 2006). У представителей злаков (стратегия II) обнаружены гены, отвечающие за реакции стратегии I, в то же время у представителей стратегии I не идентифицированы гены, кодирующие синтез именно фитосидерофоров: стратегия II (табл. 6.4).

Таблица 6.4. Гены, кодирующие синтез ферментов или транспортеров, участвующих в мобилизации и транспорте железа у растений стратегии I и II [модифицировано по: Charlson, Shoemaker, 2006]

Растение	Стратегия	Стратегия I				Стратегия II			
		FRO2	IRT1	FRD3	FER	YS1	NAS1	NAAT-B	IDS3
Сосна	I	-	+	+	-	+	+	-	-
Арабидопсис	I	+	+	+	-	+	+	-	-
Медунка	I	+	+	+	-	+	+	-	-
Соя	I	+	+	+	-	+	+	-	-
Картофель	I	+	+	-	+	+	+	-	-
Томат	I	+	+	+	+	+	+	-	-
Кукуруза	II	+	+	+	-	+	+	+	+
Сорго	II	-	+	+	-	+	+	+	+
Рис	II	+	+	+	-	+	+	+	+
Пшеница	II	+	+	+	-	+	+	+	+
Ячмень	II	-	+	+	-	+	+	+	+

Примечание. FRO2 — Fe-редуктаза, IRT1 — Fe²⁺-транспортер, FRD3 — сопутствующий белок, FER — bHLH-транскрипционный фактор, YS1 — транспортер фитосидерофоров, NAS1 — никотианамин-синтаза, NAAT-B — никотианаминотрансфераза, IDS3 — синтаза мугеневой кислоты, «+» — обнаружен, «-» — не обнаружен.

У представителей стратегии I не выявлено также никаких физиологических проявлений действия механизмов стратегии II: синтеза и выделения в ответ на Fe-дефицит фитосидерофоров (табл. 6.2). На основании этих данных предположили, что эволюционно стратегия I предшествовала стратегии II. При этом кооптация потомками злаков генов предков (стратегии I) сопровождалась эволюцией адаптивных механизмов, связанных с синтезом фитосидерофоров (Charlson, Shoemaker, 2006). Гены *NAAT*, ответственные за синтез никотианаминаминотрансферазы, могли произойти от генов аминотрансферазы (Mehta et al., 1989), а гены *IDS2* и *IDS3* (кодируют образование синтазы, вовлеченной в синтез мугеновой кислоты, и диоксигеназы) — от 2-оксиглутаратзависимой диоксигеназы (Nakanishi et al., 2000). Гены, типичные для растений стратегии I, обнаружены у *Pinus taeda*. Возможно, этот физиологический адаптивный механизм существовал у голосеменных в период до появления цветковых растений.

Известно, что злаки, обладая механизмом стратегии II, могут использовать железо эффективнее растений стратегии I (подробнее см. 6.3.2). По-видимому, у злаков в ходе эволюции происходила частичная утрата механизмов стратегии I и их замена механизмами, связанными с обменом фитосидерофоров. Механизмы стратегии I утрачивались в корнях (Charlson, Shoemaker, 2006), однако в щитках злаков эти механизмы сохранились. Их функционирование в прорастающей зерновке позволяет проросткам эффективнее использовать сосредоточенные в эндосперме ресурсы железа (возможно, и других микроэлементов) на ранних этапах развития, особенно у Fe-неэффективных представителей злаков (Битюцкий, 2003, 2008; Bityutskii, 2007; Bityutskii et al., 2004).

6.3. ВИДОВАЯ И ГЕНОТИПИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАСТЕНИЙ

Адаптация растений к условиям недостатка микроэлементов — сложный процесс, включающий физиологические и биохимические реакции, находящиеся под генетическим контролем. Проявление адаптивных реакций у растений тех или иных видов, сортов, линий или экотипов в условиях минерального стресса происходит по-разному. В связи с этим в реальной практике мы встречаемся с биологическим разнообразием растительных организмов, различающихся между собой по эффективности поглощения и усвоения микроэлементов.

6.3.1. ПРИЗНАКИ ЭФФЕКТИВНЫХ РАСТЕНИЙ

Так называемые эффективные или устойчивые растения, в отличие от растений неэффективных (неустойчивых), лучше растут (формируют биомассу) в условиях дефицита питательных элементов в связи с более высокой эффективностью их поглощения и/или утилизации (Marschner, 1997). По мнению Z. Rengel (1999), величина массы побега растений (W) при определенном уровне обеспеченности растений микроэлементом зависит от поглощения растениями микроэлемента из почвы (Q), распределения микроэлемента между корнем и побегом (P) и утилизации микроэлемента в растении (E):

$$W = Q \cdot P \cdot E.$$

По массе эффективность растений характеризуют с помощью процентного отношения массы побега растений, выращенных при недостатке микроэлемента (W_M^-), к ана-

логичному показателю при нормальном снабжении микроэлементом (W_M^+)100 (Genc et al., 2006):

$$(W_M^-/W_M^+) 100.$$

Эффективность поглощения растениями микроэлемента определяют как процентное отношение содержания микроэлемента в целых растениях (или его части) при дефиците микроэлемента (Q_M^-) к аналогичному показателю, полученному в нормальных условиях (Q_M^+):

$$(Q_M^-/Q_M^+) 100.$$

Наконец, эффективность утилизации микроэлемента — процентное отношение величины сухой биомассы растений в расчете на единицу концентрации в ней элемента при его дефиците (E_M^-) к аналогичному показателю, полученному в нормальных условиях снабжения этим микроэлементом (E_M^+):

$$(E_M^-/E_M^+) 100.$$

Идентификация признаков эффективных растений — сложный процесс, не всегда дающий однозначные результаты. В дефиците могут находиться одновременно несколько питательных элементов (карбонатные почвы). Рост растений в стрессовых условиях зависит не только от проявления специфических ответных реакций растений, но и от действия неспецифических механизмов (подробнее см. 6.1.1), а также от возраста растений (Marschner, 1997). Кроме того, проводимые исследования зачастую ограничены небольшим количеством сравниваемых образцов, что не позволяет оценить вариабельность в пределах конкретной группы растений: эффективных или неэффективных.

Мы попытались обобщить признаки, способные в той или иной степени характеризовать эффективность поглощения и усвоения растениями отдельных микроэлементов в условиях их дефицита.

6.3.1.1. Fe-эффективность

Стратегия I. Для растений стратегии I в ряде случаев обнаружена тесная положительная корреляция между активностью их адаптивных реакций на Fe-дефицит (активностью редуктаз и протонной помпы, структурных и биохимических изменений) и устойчивостью растений к заболеванию карбонатным хлорозом. Например, Fe-эффективные виды *Vitis berlandieri* и *V. vinifera* характеризовались более интенсивным выделением органических кислот в ризосферу и более высокой активностью Fe^{3+} -хелатредуктазы по сравнению с Fe-неэффективным видом *V. riparia* (Brancadoro et al., 1995). Fe-эффективные сорта яблони (Zhang et al., 1996) и сои (Longnecker, Welch, 1990) в большей степени, чем Fe-неэффективные сорта, аккумулировали в корнях апопластные формы железа, важные для снабжения им побега. Выявлены неэффективные сорта сои, характеризовавшиеся слабым транспортом железа в побег (Brown et al., 1967).

Однако устойчивость к недостатку железа растений не всегда может быть связана с их способностью к увеличению скорости одновременно несколько ответных реакций. Характерным признаком устойчивых к Fe-дефициту сортов *Vigna radiata* была ацидофицирующая способность корней, однако редуктазная активность корней не индуцировалась Fe-дефицитом (Ohwaki et al., 1997). Fe^{3+} -редуктазная активность коррелиро-

вала с генотипической устойчивостью к Fe-дефициту сои (Jolley et al., 1992) и персика (De la Guardia et al., 1995), в отличие от люпина (White, Robson, 1989), цитрусовых (Treeby, Uren, 1993) или оливы (De la Guardia, Alcántara, 2002).

В группе растений стратегии I повышенной Fe-эффективностью характеризуются так называемые кальцефилы — растения, приспособленные к росту в карбонатных почвах. Устойчивость этих растений связывают с их большей по сравнению с растениями-кальцефобами способностью к выделению в ризосферу органических кислот (Tyler, Ström, 1995). Эффективность кальцефилов некоторых видов (*Artemisia rupestris* L., *Gypsophila fastigiata* L.) главным образом обусловлена более высоким по сравнению с кальцефобами (*Veronica officinalis* L., *Lychnis viscaria* L., *Rumex acetosella* L.) содержанием в листьях «активных» форм железа, которые извлекаются раствором 1,10-фенантролина (Zohlen, Tyler, 2000).

Однако повышенная активность H^+ -АТФаз не всегда отражает различия в генотипической устойчивости растений к Fe-дефициту. В большинстве работ, за исключением работы Yi, Guerinot (1996), в корнях *Arabidopsis* не выявлено экспрессии генов, кодирующих синтез H^+ -АТФаз. Аналогичные результаты получены в опытах с соей (Zocchi et al., 2007).

Противоречива информация и о причинах различной видовой эффективности люпина. По данным Tang et al. (1995), вид *Lupinus albus* устойчивее к условиям щелочных почв по сравнению с *L. angustifolius* или *L. luteus* вследствие более высокой ацидофицирующей способности корней (Dinkelaker et al., 1989). Противоположные результаты получены в работе Tang et al. (2006): *L. albus* отличался наименьшей устойчивостью к Fe-дефициту, а процесс образования клубеньков на его корнях наиболее чувствителен к высоким значениям pH. В то же время максимальная Fe-эффективность отмечена у сорта *L. albus* P27486, обладавшего наибольшей способностью подкислять ризосферу, что создавало более благоприятные условия для усвоения растениями железа и образования на корнях клубеньков, чувствительных к повышенным значениям pH (Tang et al., 2006).

Устойчивость растений к недостатку железа может также зависеть от содержания железа в семенах. Так, горох устойчивее люпина к недостатку железа в связи с более высоким содержанием этого микроэлемента в семенах (White, Robson, 1990). Аналогичным образом объясняют повышенную по сравнению с чечевицей *Lens culinaris* L. Fe-эффективность нута *Cicer arietinum* L. (Mahmoudi et al., 2005).

В целом интегральная Fe-эффективность растений определяется множеством адаптивных реакций, возникающих в ответ на условия Fe-дефицита. Чем большее количество этих реакций задействуется в конкретных условиях, тем более эффективным будет питание железом растения того или иного вида/сорта (Zocchi et al., 2007).

Стратегия II. Устойчивость видов семейства злаков, а также отдельных форм в пределах одного вида к заболеванию карбонатным хлорозом может быть тесно связана с их способностью выделять фитосидерофоры. По активности выделения фитосидерофоров в условиях Fe-дефицита виды злаков располагаются в ряду: пшеница > ячмень > рожь, овес >> кукуруза >>> сорго (Singh et al., 1993 цит. по: Marschner, 1997). Незначительным количеством выделяемых сидерофоров отличаются корни риса в затопленных почвах (Mori et al., 1991).

Эффективность растений может быть связана не только с количеством фитосидерофоров, но и с временем их максимального выделения корнями. У ячменя эффек-

тивного сорта (Stephoe) период наибольшего выделения фитосидерофоров наступал за шесть дней до появления симптомов Fe-дефицита, тогда как у ячменя неэффективных сортов (Dicktoo, Morex) — после их появления (Crowley et al., 2002). При этом неэффективные сорта характеризовались большей скоростью выделения фитосидерофоров, в 1,3–1,6 раза. Генотипические различия в эффективности растений стратегии II могут быть также обусловлены различиями в интенсивности продуцирования сидерофоров ризосферными микроорганизмами (Marschner, 1997).

6.3.1.2. Zn-эффективность

Различия между видами растений по эффективности усвоения цинка могут быть обусловлены различиями в интенсивности подкисления корнями ризосферы и выделения экссудатов, колонизации корней везикулярно-арбускулярными микоризами, более эффективной утилизацией и распределением цинка внутри растений (Marschner, 1997; Rengel, 1999). Корни растений стратегии II способны выделять фитосидерофоры в ответ не только на недостаток железа, но и на недостаток цинка (см. 6.1.1). Например, растения Zn-эффективных сортов пшеницы выделяли значительно больше фитосидерофоров по сравнению с растениями Zn-неэффективных сортов (Cakmak et al., 1994; Rengel et al., 1998).

Наиболее четкую связь между интенсивностью выделения корнями фитосидерофоров и показателями Zn-эффективности можно проследить при сопоставлении твердой (неустойчивой) и мягкой (устойчивой) пшеницы (Rengel et al., 1998). В пределах генотипов мягкой пшеницы такая связь не обнаружена. Очевидно, интенсивность выделения фитосидерофоров — важный, но не единственный механизм толерантности растений к Zn-дефициту (Rengel, Römheld, 2000). Детальные исследования генотипов мягкой пшеницы показали, что поглощение цинка растениями (рассчитывали по содержанию цинка в побеге) — наиболее информативный показатель, отражающий способность растений к росту при недостатке цинка в почве. Другие показатели — распределение цинка между корнем и побегом, сухая масса растений в расчете на 1 мг Zn/кг сухой массы побега, содержание цинка в семенах — адекватно не отражали сортовую Zn-эффективность у растений этого вида пшеницы (Genc et al., 2006).

Различия в устойчивости к недостатку цинка между различными видами злаков: рожь > тритикале > ячмень > мягкая пшеница > овес > твердая пшеница, объясняют различиями в интенсивности поглощения из почвы и эффективности утилизации цинка в растительных тканях, а не различиями в интенсивности выделения фитосидерофоров корнями (Cakmak et al., 1998). При этом такой показатель, как активность ZnСОД в листьях, довольно успешно отражал эффективность утилизации цинка в тканях у изученных генотипов ржи и пшеницы. Различия между сортами кукурузы обнаруживались в скорости поглощения цинка из фитосидерофорных комплексов и последующего транспорта цинка из корней в побег, хотя нетто-эксекреция фитосидерофоров была сходной (Von Wiren et al., 1996).

Следует отметить, что связь между скоростью поглощения цинка и урожайностью сортов пшеницы может проявляться далеко не всегда (Rengel, Graham, 1995a). Такая связь выявлена только при сопоставлении между собой сортов пшеницы, наиболее сильно различавшихся по способности формировать сухую массу (Rengel, Graham, 1996).

На ранних этапах роста Zn-эффективные сорта пшеницы могут отличаться более высокой по сравнению с Zn-неэффективными сортами интенсивностью транспорта цинка из корней в побег (Wheal, Rengel, 1997). По другим данным, однако, распределение цинка между корнем и побегом не отражало устойчивость сортов мягкой пшеницы к недостатку цинка в почве (Genc et al., 2006). Кроме того, не выявлено различий по общей концентрации цинка в растениях между Zn-эффективными и Zn-неэффективными сортами растений (см. обзоры: Rengel, 1999; Genc et al., 2006). Возможно, растения более эффективных сортов способны с большей эффективностью утилизировать цинк, формируя более высокий урожай при идентичных с неэффективными сортами концентрациях эндогенных форм этого микроэлемента (Rengel, 1999).

В качестве одного из показателей Zn-эффективности рассматривают ферментативную активность растений. Выявлено, что у Zn-эффективных сортов пшеницы карбоангидразная активность (как и скорость фиксации CO₂) выше, чем у Zn-неэффективных сортов (Rengel, 1995a; Fischer et al., 1997). Кроме того, в условиях Zn-дефицита эффективные образцы пшеницы отличались наименьшим снижением активности СОД, что свидетельствует об их большей толерантности к типичному при недостатке микроэлементов окислительному стрессу (Cakmak et al., 1997).

Устойчивость растений к недостатку цинка может быть обусловлена изменениями в биохимическом составе плазмалеммы клеток корней, в частности, повышенным содержанием в ней реактивных сульфгидрильных групп (Rengel, 1995b), а также полипептида молекулярной массой 34 кД, что обнаруживалось у эффективных образцов пшеницы в ответ на недостаток цинка в среде (Rengel, Hawkesford, 1997). Очевидно, в этом направлении необходимы дальнейшие исследования.

Скорость роста корней и морфология корневых систем слабо меняются в условиях недостатка цинка. Однако при недостатке других питательных элементов эти показатели могут изменяться, косвенно влияя на эффективность усвоения растениями цинка. В корневых системах Zn-эффективных образцов пшеницы отмечена большая доля тонких корней, диаметром не более 0,2 мм, что, возможно, способствует поглощению большего количества цинка (Dong et al., 1995). Важную роль в поглощении цинка играют корневые волоски. Дефицит цинка, в отличие от дефицита фосфора, не индуцирует образования корневых волосков у растений (ячменя). Однако поглощение цинка ячменем сорта Pallas, способным формировать корневые волоски, было на 30% выше по сравнению с его мутантом *brb*, лишенным способности формировать корневые волоски. Других различий по морфологическим показателям корневых систем: длине корней, их диаметру и площади поверхности, между этими образцами ячменя не выявлено (Genc et al., 2007).

6.3.1.3. Mn-эффективность

Устойчивость растений к недостатку марганца может зависеть от скорости поглощения марганца корнями и их морфологии, эффективности утилизации марганца в надземных органах и уровня физиологической потребности растений в этом микроэлементе (Graham, 1988). Различия между растениями ячменя разных сортов в эффективности усвоения марганца проявлялись только при выращивании растений в почве. По-видимому, механизмы адаптации растений к недостатку марганца связаны с физиологическими реакциями корней, направленными на повышение доступности растениям трудно растворимых форм марганца (Huang et al., 1994).

Косвенно доступность марганца растениям может увеличиваться благодаря активации их ответных реакций на условия недостатка железа. Например, выделяемые злаками в условиях Fe-дефицита фитосидерофоры могут способствовать мобилизации в почве не только железа, но и других микроэлементов, включая марганец (Treeby et al., 1989; Takagi et al., 1988; Singh et al., 1992; Zhang, 1993). Растения Fe-эффективного сорта овса были способны поглощать в большем по сравнению с Fe-неэффективным сортом количестве не только железо, но и другие микроэлементы: марганец, цинк и никель (Mench, Fargues, 1994). Однако у ячменя уровень экспрессии гена *Ids1*, специфически индуцируемого Fe-дефицитом, не зависит от обеспеченности растений марганцем и был идентичным у различающихся по Mn-эффективности сортов (Huang et al., 1996). Уровень экспрессии гена *Ids2* может возрастать при недостатке и железа, и марганца (Okumura et al., 1994). Но и в этом случае экспрессия *Ids2* недостатком марганца не сопровождалась улучшением в снабжении этим микроэлементом растений ячменя (Huang et al., 1996). Какую роль играет *Ids2* в механизмах Mn-эффективности растений, пока не понятно.

Питание растений аммонийным азотом, в отличие от нитратного азота, может сопровождаться подкислением ризосферы и улучшением снабжения растений питательными элементами (Marschner, 1997). Однако устойчивость ячменя к дефициту марганца в почве не зависела от формы азотного питания, что свидетельствует о вовлеченности в механизмы устойчивости растений к Mn-дефициту реакций растений, напрямую не связанных с ацидофикацией ризосферы (Tong et al., 1997). Отметим, что в карбонатных почвах снижение значений pH, вызываемое поглощением растениями аммонийного азота, обычно незначительное, меньше 0,2 (Marcar, 1986, цит. по: Tong et al., 1997).

6.3.2. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЗЛАКОВ И ДВУДОЛЬНЫХ РАСТЕНИЙ

В условиях карбонатных почв злаки усваивают микроэлементы зачастую лучше двудольных растений. В Китае питание железом арахиса — стратегия I, заметно улучшалось в смешанном посеве с кукурузой — стратегия II (Zhang et al., 2004). Устойчивость ячменя и кукурузы (стратегия II) к действию повышенных концентраций карбоната кальция выше, чем огурца и подсолнечника — стратегия I (табл. 6.5).

Таблица 6.5. Сухая масса растений при добавлении CaCO₃, мг/растение [по: Битюцкий и др., 2008]

Вид растений	Контроль		+ CaCO ₃	
	Корень	Побег	Корень	Побег
Ячмень	37 ± 6	112 ± 8	35 ± 9	111 ± 15
Кукуруза	116 ± 27	750 ± 77	150 ± 21	740 ± 89
Кукуруза*	510 ± 30*	3450 ± 140*	370 ± 30*	2750 ± 100*
Огурец	81 ± 18	362 ± 98	46 ± 6	210 ± 53
Подсолнечник*	120 ± 10*	1740 ± 100*	110 ± 10*	1080 ± 50*

Примечание. * — содержание CaCO₃ в почве 20%, во всех остальных случаях — 10%.

Пока нет единого мнения о причинах различий в эффективности злаков и двудольных растений. Возможно, высокая эффективность растений стратегии II связана с меньшей зависимостью их механизмов поглощения микроэлементов от высоких зна-

чений pH среды, столь характерных для карбонатных почв (Römheld et al., 1982; Chaney, 1984; Marschner, 1997). Внедрение с помощью генетических методов в растения стратегии I характерных для стратегии II механизмов хелатирования Fe^{3+} улучшало снабжение первых железом. Такие результаты получены в опытах с трансгенными растениями табака (стратегия I), у которых вызывалась сверхэкспрессия генов *NAS*, кодирующих синтез никотианаминосинтазы (Douchkov et al., 2005).

Вместе с тем в корнях часть поглощенных микроэлементов (особенно Fe) может быть иммобилизована, т. е. адсорбирована анионными участками клеточных стенок или осаждена в форме оксидов (Fe^{3+} -оксидов или Fe^{3+} -гидроксидов). В кислых условиях железо более однородно распределено по тканям корня. В щелочных условиях даже относительно подвижные хелаты (Fe^{3+} -хелаты) аккумулируются в апопласте корневой эпидермы в результате увеличения его значений pH, вызванного высокими концентрациями бикарбонатов (HCO_3^-) и поглощением корнями нитратов (NO_3^-) как единственной формы азота в растворе карбонатной почвы (Mengel, 1995; Kosegarten et al., 1999). Потеря в корне подвижности микроэлементов препятствует их дальнейшему транспорту в побег и может индуцировать хлороз (Kolesch et al., 1984; Kosegarten, Коуро, 2001). Очевидно, устойчивость растений к карбонатному хлорозу должна определяться не только эффективностью механизмов поглощения микроэлементов корнями, но и эффективностью последующего (за поглощением) распределения и утилизации микроэлементов в растениях.

В присутствии карбонатов злаки способны к более интенсивному транспорту микроэлементов из корней в побег, чем двудольные растения (Битюцкий и др., 2008). У ячменя и кукурузы на фоне индуцированного карбонатом кальция (10% от массы почвы) уменьшения (на 30%) поступления железа в корни, его содержание в побегах остается неизменным (табл. 6.6). При более высокой концентрации карбоната кальция в почве (20%) содержание железа в побеге кукурузы все же снижается (на 30%), но в меньшей степени, чем подсолнечника (41%). Аналогичная закономерность установлена в отношении марганца, иногда цинка.

Различия между злаками и двудольными по эффективности транспорта микроэлементов в побег могут быть вызваны разной мобильностью микроэлементов в корнях растений этих групп. В корнях кукурузы, выращенной в почве с высоким содержанием карбонатов, обнаружены слабосвязанные формы железа и марганца, тогда как в корнях подсолнечника и огурца их не было (Битюцкий и др., 2008). Аналогичная закономерность выявлена при измерении апопластных форм железа по методу Н. Bienfait с коллегами (1985): корни двудольных растений (сои, огурца), выращенных на карбонатной почве, характеризовались низкой концентрацией апопластных форм железа или не содержали такие формы, тогда как злаки — высокой концентрацией этих форм (Zhang et al., 1999). Отчуждение таких форм (методом вакуумной инфльтрации) вызывало в условиях Fe-дефицита более раннее проявление хлороза у кукурузы (Битюцкий и др., 2008).

По данным опытов с мембранами, препятствовавшими непосредственному контакту корней с почвой, доля апопластных форм железа в корнях растений стратегии I: *Cucumis sativus*, *Lycopersicon esculentum*, *Vicia faba*, *Ricinus communis*, также была значительно ниже (13–34%) по сравнению с этим показателем (43–64) у растений стратегии II: *Hordeum vulgare*, *Zea mays* (Strasser et al., 1999). Правда, авторы, основываясь только на абсолютных значениях концентрации апопластных форм железа в корнях и не сопо-

Таблица 6.6. Содержание микроэлементов в растениях при добавлении CaCO₃, мкг/ сухой орган
[по: Битюцкий и др., 2008]

Микро-элемент	Контроль			+ CaCO ₃		
	Корень	Побег	Корень + побег	Корень	Побег	Корень + побег
Ячмень						
Fe	92 ± 12	22 ± 3	112 ± 11	62 ± 9	19 ± 3	82 ± 7
Mn	10 ± 2	17 ± 2	27 ± 2	6 ± 1	12 ± 2	18 ± 2
Zn	4 ± 1	6 ± 1	10 ± 1	2 ± 1	4 ± 1	6 ± 1
Кукуруза						
Fe	253 ± 83	147 ± 32	400 ± 76	190 ± 43	137 ± 15	327 ± 53
Mn	21 ± 2	115 ± 22	136 ± 32	22 ± 3	80 ± 12	102 ± 8
Zn	10 ± 2	74 ± 6	84 ± 20	8 ± 1	29 ± 5	37 ± 5
Кукуруза*						
Fe	1497 ± 281	1056 ± 99	2553 ± 93	332 ± 31	751 ± 31	1083 ± 32
Mn	48 ± 3	207 ± 17	255 ± 20	21 ± 1	118 ± 9	139 ± 11
Zn	58 ± 4	317 ± 16	375 ± 15	16 ± 2	308 ± 39	324 ± 36
Огурец						
Fe	218 ± 16	112 ± 40	330 ± 87	64 ± 13	36 ± 13	100 ± 12
Mn	29 ± 5	83 ± 16	112 ± 18	8 ± 1	20 ± 5	28 ± 8
Zn	19 ± 8	32 ± 6	51 ± 4	3 ± 1	9 ± 3	12 ± 3
Подсолнечник*						
Fe	112 ± 5	444 ± 26	556 ± 26	93 ± 5	262 ± 42	355 ± 37
Mn	8 ± 1	183 ± 10	191 ± 11	5 ± 0	34 ± 3	39 ± 5
Zn	8 ± 1	191 ± 11	199 ± 11	3 ± 0	42 ± 4	45 ± 4

Примечание. Обозначения, как в табл. 6.5.

ставляя между собой Fe-эффективность растений этих двух групп, констатируют незначительность для растений апопластных форм как запасного пула железа. С нашей точки зрения, доля апопластных форм микроэлементов — относительный показатель, характеризующий скорее мобильность в растительных тканях и доступность для наземных органов микроэлементов, а не масштабы их запасных форм. К тому же в естественных условиях запасы микроэлементов в корне могут пополняться даже при очень низкой обеспеченности растений доступными формами микроэлементов. Об этом свидетельствует, например, парадоксально высокая концентрация в тканях растений железа в условиях его дефицита (подробнее см. 5.1), а также приведенные в обсуждаемой работе сведения о возможности увеличения пула апопластных форм железа в корнях растений в случае непосредственного контакта последних с почвой (Strasser et al., 1999).

Следовательно, способность злаков формировать в корне относительно большой пул мобильных форм микроэлементов — важное преимущество этой группы растений по сравнению с растениями двудольными.

Основную роль в связывании микроэлементов клеточными оболочками выполняют свободные карбоксильные группы (–COO[–]), большая часть которых входит в состав пектиновых веществ (Рудакова и др., 1987). После удаления –COO[–] клеточные стенки утрачивают способность к сорбции ионов (Dainty, Hore, 1969). В клеточных стенках двудольных преобладают пектиновые вещества, а однодольных — гемицеллюлозы (Рудакова и др., 1987).

Прочность закрепления микроэлементов неразрывно связано с их общей концентрацией в тканях корня. Обычно с повышением общей концентрации микроэлементов (Fe, Mn и Zn) доля их слабосвязанных форм в корне возрастает (Рудакова и др., 1987). Подобная закономерность — следствие насыщения микроэлементами карбоксильных групп клеточных оболочек, предпочтительно связывающих многовалентные катионы, и вовлечения в иммобилизацию других функциональных групп (гидроксильных, фосфатных), образующих с микроэлементами менее прочные связи.

Почвенные карбонаты по-разному влияют на концентрирование в корнях пектинов (иммобилизирующих микроэлементы веществ) и микроэлементов. Если концентрация пектинов мало изменяется под влиянием карбоната кальция, то концентрация микроэлементов существенно уменьшается (Битюцкий и др., 2008). У двудольных растений такое уменьшение особенно сильное, возможно, вследствие меньшей по сравнению со злаками эффективности механизмов поглощения микроэлементов (Zhang et al., 1999). По этой причине и в связи с более высокой концентрацией пектинов расчетная степень насыщенности микроэлементами функциональных групп пектиновых веществ (оценивали по величине отношения концентраций микроэлемент/пектиновые вещества, микромоли) в корнях двудольных растений гораздо меньше, чем в корнях злаков, особенно в присутствии карбоната кальция (табл. 6.7). Поэтому неудивительно, что в таких условиях иммобилизация микроэлементов в корнях двудольных растений сравнительно высокая, а эффективность усвоения микроэлементов низкая.

Таблица 6.7. Молярные концентрации микроэлементов в расчете на 1 моль галактурновой кислоты в сухих корнях растений [по: Битюцкий и др., 2008]

Микроэлемент	Контроль	+CaCO ₃
Кукуруза		
Fe	1,183	0,726
Mn	0,101	0,079
Zn	0,043	0,021
Fe + Mn + Zn	1,327	0,826
Огурец		
Fe	0,270	0,117
Mn	0,036	0,015
Zn	0,018	0,005
Fe + Mn + Zn	0,324	0,137

Таким образом, злаки в силу своих биологических особенностей (высокая эффективность механизмов поглощения микроэлементов, низкая концентрация пектиновых веществ) характеризуются более высоким по сравнению с двудольными растениями отношением микроэлементы/пектиновые вещества в корнях. Эти признаки благоприятствуют обмену микроэлементов и лежат в основе относительно высокой по сравнению с двудольными растениями эффективности злаков в условиях карбонатной почвы.

6.3.3. ДИАГНОСТИКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗЛАКОВ

Устойчивость злаков к условиям карбонатного хлороза во многом объясняется высокой эффективностью их адаптивных механизмов, в частности, эксклюзивной способностью корней выделять фитосидерофоры (подробнее см. 6.1). Эти природные хе-

латоры довольно успешно растворяют труднодоступные в условиях карбонатных почв формы железа и, возможно, других микроэлементов. Однако связь между интенсивностью выделения корнями фитосидерофоров и видовой/сортовой устойчивостью злаков к карбонатному хлорозу обнаруживается не всегда (см. 6.3.1). Адаптация растений к условиям, вызывающим это заболевание, определяется комплексом механизмов. Это не только ответные физиологические реакции растения на границе корень—почва, но и транспорт поглощенных корнями микроэлементов к растущему побегу. В связи со сложностью проблемы до сих пор не разработаны надежные диагностические критерии устойчивости растений, включая злаки, к условиям карбонатного хлороза.

Такую диагностику у злаков целесообразно осуществлять на ранних стадиях развития, когда питание растений микроэлементами может осуществляться из двух источников (Битюцкий, Давидовская, 2008): почвы (через корни) и эндосперма зерновки (через щиток — часть зародыша, прилегающую к эндосперму). В эндосперме, как известно, сосредоточены основные запасы микроэлементов (см. 4.2.2). Скорость оттока железа из эндосперма регулируется минеральным статусом растений: увеличивается с ухудшением снабжения проростков этим микроэлементом (Битюцкий, 2003). Следовательно, на ранних стадиях развития снабжение растущего побега злаков микроэлементами контролируется путем изменения интенсивности ответственных за поглощение этих питательных веществ физиологических реакций, локализованных в зерновке. Одной из таких реакций является выделение дорсальной стороны щитка зародыша, непосредственно контактирующей с эндоспермом, кислых продуктов — протонов (Bityutskii et al., 2004). Согласно нашей гипотезе ацидофицирующая способность щитка зародыша связана с устойчивостью злаков к условиям карбонатного хлороза, в частности, к основному вызывающему это заболевание фактору — Fe-дефициту (Битюцкий, Давидовская, 2008).

Проверку гипотезы проводили на примере типичных видов хлебных злаков: пшеницы озимой Мироновская-808 *Triticum aestivum* L. (K-43920), ржи озимой Саратовская-6 *Secale cereale* L. (K-11444), овса Гунтер *Avena sativa* L. (K-14957), ячменя Dvoran *Hordeum vulgare* L. (K-19913). Скорость ацидофикации среды отделенными от эндосперма щитками с растущими осевыми органами оценивали прямыми измерениями pH инкубационного раствора (раствор KCl, 0,05 моль/л) с помощью pH-метра.

По реакции на избыток карбоната кальция в почве изученные злаки можно подразделить на две группы: относительно неустойчивые (пшеница, рожь) и устойчивые (овес, ячмень) виды (табл. 6.8). Растения первой группы (неустойчивые виды) реагировали на избыток карбоната кальция существенным ослаблением роста и снижением содержания в биомассе микроэлементов. Например, в варианте с добавлением CaCO₃ сухая масса корней пшеницы и ржи после 70 дней произрастания была меньше, чем контрольных, в среднем на 50%, а сухая масса побегов — на 20–30%. Содержание железа и марганца у этих растений также уменьшилось под воздействием CaCO₃: в корнях в среднем на 54%, а в побегах на 20–50% по сравнению с контролем. У представителей второй группы (овса и ячменя) значения этих показателей были стабильными независимо от условий выращивания. На ранних стадиях развития (3–5 сут) выделенные группы злаков отличались и по ответной реакции щитков зародышей на недостаток железа (табл. 6.9).

У пшеницы и ржи (относительно неустойчивые к условиям карбонатного хлороза злаки) отчетливо регистрировали увеличение в ответ на Fe-дефицит выделения щит-

Таблица 6.8. Влияние карбоната кальция на рост злаков и содержание в них микроэлементов
[по: Битюцкий, Давидовская, 2008]

Злак	Контроль				+CaCO ₃			
	Масса, мг/сухой орган	Содержание, мг/сухой орган			Масса, мг/сухой орган	Содержание, мг/сухой орган		
		Fe	Mn	Zn		Fe	Mn	Zn
Побег								
Пшеница	217±18	54±6	44±2	12±1	172 ± 16	32±7	22±5	10±1
Рожь	291±32	76±4	51±12	16±1	202±18	60±9	40±10	14±3
Овес	206±17	61±13	47±11	11±1	196±17	62±9	41±3	8±1
Ячмень	164±25	32±5	24±3	9±1	227±55	39±3	23±3	8±2
Корень								
Пшеница	41±10	29±10	9±3	4,6±1,7	19±8	14±2	4±1	1,5±0,7
Рожь	50±8	29±1	9±1	5,5±1,5	26±15	14±7	4±2	1,1±0,5
Овес	22±3	26±10	4±1	2,2±0,2	19±7	16±1	3±1	0,8±0,3
Ячмень	17±4	15±5	4±1	1,5±0,6	27±8	20±7	4±1	1,2±0,6

Таблица 6.9. Значения pH инкубационного раствора после двух часов опыта
[по: Битюцкий, Давидовская, 2008]

Обработка	Трехсуточные проростки		Пятисуточные проростки	
	pH	Δ pH	pH	Δ pH
Пшеница				
Исходный раствор	6,08 ± 0,05		6,01 ± 0,07	
После инкубации щитков проростков:				
Fe-достаточных	6,06 ± 0,07	0	5,85 ± 0,04	0,16
Fe-дефицитных	5,69 ± 0,09	0,39	5,49 ± 0,07	0,52
Рожь				
Исходный раствор	6,02 ± 0,02		6,06 ± 0,07	
После инкубации щитков проростков:				
Fe-достаточных	5,94 ± 0,02	0,08	5,98 ± 0,06	0
Fe-дефицитных	5,70 ± 0,08	0,32	5,56 ± 0,02	0,50
Овес				
Исходный раствор	6,01 ± 0,15		6,06 ± 0,13	
После инкубации щитков проростков:				
Fe-достаточных	5,95 ± 0,13	0	6,07 ± 0,09	0
Fe-дефицитных	6,00 ± 0,13	0	6,03 ± 0,05	0
Ячмень				
Исходный раствор	6,08 ± 0,07		6,01 ± 0,04	
После инкубации щитков проростков:				
Fe-достаточных	6,04 ± 0,11	0	5,97 ± 0,04	0
Fe-дефицитных	6,01 ± 0,11	0	5,90 ± 0,09	0

ком кислых продуктов, что сопровождалось заметным снижением значений pH инкубационного раствора. У овса и ячменя (относительно устойчивые злаки) подобный феномен не наблюдался.

Наименее устойчивые виды злаков (пшеница, рожь), у которых поглощение микро-элементов из почвы и их транспорт в побеги больше всего страдали от избытка карбоната кальция (табл. 6.8), характеризовались и наибольшим выделением щитками зародышей кислых продуктов (H^+), вызываемым Fe-дефицитом (табл. 6.9). Такая индуцированная (Fe-дефицитом) ацидофикация — адаптивная реакция злака, направленная на компенсацию недостающих для побега микроэлементов (Fe) за счет эндосперма зерновки (Битюцкий, 2003). Экспериментальное элиминирование ацидофицирующей способности щитка приводит к существенному ограничению (Zn) или даже блокированию (Fe) транспорта микроэлементов из эндосперма в растущие осевые органы злака (Bityutskii et al., 2004). У устойчивых растений активации ацидофицирующей способности щитков Fe-дефицитом не происходило вследствие отличительной способности таких растений к более эффективному поглощению микроэлементов из почвы и их акропетальному транспорту (табл. 6.8).

Связь между индуцированной Fe-дефицитом ацидофицирующей способностью щитка и устойчивостью растений к избытку карбоната кальция в почве не случайна. По сравнению с другими микроэлементами растворимость соединений железа в почве особенно сильно снижается с увеличением pH среды, вызываемым карбонатом кальция. Установление такой связи дает уникальную возможность ранней диагностики видовой толерантности злаков к подобной разновидности минерального стресса.

Зависимость ацидофицирующей способности щитка от обеспеченности среды железом (от Fe-статуса растений) свидетельствует о высокой интеграции растительного организма и позволяет одновременно учитывать несколько факторов, влияющих на устойчивость злаков к Fe-дефициту (условиям карбонатного хлороза): эффективность поглощения микроэлемента корнями и эффективность его транспорта из корней в побеги. В случае каких-либо нарушений, приводящих к сбоям в снабжении растущего побега микроэлементом (Fe), злаки на ранних стадиях развития имеют возможность усиливать ремобилизацию недостающего питательного вещества из альтернативного источника — зерновки, например, путем дополнительной секреции в эндосперм кислых продуктов щитком зародыша (Битюцкий, Давидовская, 2008). Очевидно, при таком диагностическом подходе нет необходимости в разработке каких-либо шкал обеспеченности растений микроэлементами. Требуется лишь контроль ключевой ответной реакции растительного организма на условия Fe-дефицита, т. е. ацидофицирующей способности щитка в прорастающей зерновке.

Таким образом, установлена связь между ацидофицирующей активностью щитков зародышей и толерантностью различных видов злаков (пшеницы, ржи, овса, ячменя) к условиям карбонатного хлороза. Виды злаков, неустойчивые к этой разновидности минерального стресса (пшеница, рожь), характеризовались на ранних стадиях развития (3–5 сут) усилением ацидофицирующей способности щитков, вызываемым Fe-дефицитом. Такое индуцированное недостатком железа выделение щитком кислых продуктов (H^+) может быть использовано в качестве критерия видовой устойчивости злаков к условиям карбонатного хлороза.

7. ИЗБЫТОК МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

7.1. КРИТИЧЕСКИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

В природных средах микроэлементов обычно немного. Фоновые концентрации цинка редко превышают в воде 40 мкг/л, в почвах 200 мг/кг, в воздухе 0,5 мкг/м³ (Eisler, 1997). Относительно высокий уровень микроэлементов отмечается в первичных и вторичных минералах. Однако силикатные формы микроэлементов (в составе кристаллических решеток минералов) мало доступны для высших растений. Подвижность в почве несиликатных форм также ограничена прочными связями с гидроксидами железа, нерастворимыми компонентами органического вещества или сорбцией глинистыми минералами. Неслучайно многие почвы мира обеднены мобильными формами микроэлементов (подробнее см. гл. 5).

Однако растворимость почвенных микроэлементов нестабильна. Она повышается со снижением рН или Eh среды, ростом температуры, появлением в среде лигандов, формирующих растворимые комплексы металлов. В определенных физико-химических условиях мобильность микроэлементов так высока, что в почве возникают их критические концентрации, при которых рост и развитие растений нарушаются, так как положительная реакция любого организма на увеличение в среде обитания концентрации необходимого элемента проходит через максимум (рис. 7.1). При превышении оптимального значения концентраций ответ организма становится негативным, а необходимый элемент переходит в разряд токсичных веществ.



Рис. 7.1. Ответная реакция организмов на изменение в среде концентрации необходимых и токсичных элементов

Чрезмерно высокие концентрации микроэлементов характерны для гидроморфных почв. Деятельность человека — другой фактор, вызывающий критический уровень микроэлементов в природных средах (Добровольский, 1983; Химия ..., 1982; Геохимия..., 1990; Черных и др., 1999). Антропогенное загрязнение индуцирует рост концентрации цинка до 100 мг/л в воде, 5 г/кг в почвах, 118 г/кг в отложениях, 0,84 мкг/м³ в воздухе. В США в результате плавки металлов только за 1969 год в атмосферу поступило около 50 тыс. т цинка (Eisler, 1997). Вследствие антропогенной эмиссии металлов их концентрации в промышленно развитых районах превышают фоновые в десятки, а иногда и в сотни и тысячи раз (табл. 7.1). Глобальное поступление микроэлементов и свинца в атмосферу от антропогенных источников многократно превышает таковое от природных источников (табл. 7.2).

Таблица 7.1. Концентрация химических элементов в пыли различных производств
[модифицировано по: Геохимия ..., 1990]

Виды производств	Ряды относительной концентрации			
	n1000	n100	n10	n1
Переработка цветных металлов				
Производство лома баббита	Mg, Sb, Cd	In, Bi, Pb, Sn, Ag, Zn, As	Cu, Cr, Tl	W, Ni, Mo
Производство алюминия	—	Cd, Zn, Sb, Pb, Cu	W, Sn, Cr, Bi, Mo	Mn, Ag, B, Co
Выплавка олова	—	Sb, Ag, Sn, Zn, Pb, Cd, W	Cr, Ga, Bi, Mo	Cu, Co, V, Ni
Производство аккумуляторов	Sb, Ag	Bi, Pb, Cd, Sn	Ni, As, Co, Cu, Zn, W, In, Tl	—
Машиностроение и металлообработка				
Литье чугуна	—	—	Zn, W	Mo, Sn, Pb, Cu, Cr
Литье стали	—	—	Sn, Sb, Ni, W	Mn, Zn, B, Pb, Mo
Кузнечно-прессовое производство	—	Zn	W, Mn	Mo, Ni, Sn, Co, Pb
Механическая обработка черных металлов	—	W, Mo, Cu	Cr, Ni, Co, Zn	Mn, V, Pb, Sn
Механическая обработка цветных металлов	Cu, Zn, Pb	Cr, Ni	W, Sn	Co, Mo, V
Химическое производство				
Изготовление масляных красок	Hg, Cd	Ag, Zn, Sn, Cu, Bi, W	Sb, Mo	Co, Sn, Ni
Коксохимическое производство	Hg	—	Sb, W, Zn, Pb	Mo, Sn
Производство стройматериалов				
Обжиг цементной шихты	—	Ag	Sb, Zn, Bi, W	Sn, Tl, Cu, Mo, Ba
Производство керамзита	—	Pb	W, Ag, Bi, Mo	Co, Zn, Cu, Li, Ni, Cr, V
Производство огнеупорного кирпича	—	Sb, Pb	Bi	V, Cu, Cr, Sn, B, Ga, Zn, Nb
Энергетика				
Сжигание угля на ТЭС	—	—	B, Pb, Mo, Ge	Be, Li, V, Ni, Cu, Zn, Ag, W
Сжигание мазута на ТЭС	—	V, Ni	Cr, Zn, Mo, W, Pb	Cu, Ag, Sn

Примечание. Жирным шрифтом выделены необходимые и полезные для растений в оптимальных концентрациях микроэлементы. ТЭС — тепловая электростанция.

Таблица 7.2. Глобальное поступление тяжелых металлов в атмосферу в 1975 г.
[по: Nriagu, 1979]

Источник	Поступление, тыс. т/год			
	Pb	Zn	Cu	Ni
Природные источники				
Ветровая пыль	16	25	12	20
Лесные пожары	0,5	2,1	0,3	3,8
Вулканические частицы	6,4	7,0	3,6	1,6
Растительность	1,6	9,4	2,5	0,6
Морские соли с ветром	0,02	0,01	0,08	0,04
Всего	24,5	43,5	18,5	26,04
Антропогенные источники				
Добыча цветных металлов	8,2	1,6	0,8	—
Первичное производство металлов:				
меди	27	6,6	19,7	1,5
свинца	31	0,44	0,29	0,34
никеля	2,5	0,68	—	7,2
цинка	16	99	0,78	0,36
Вторичное производство металлов	0,77	9,5	0,33	0,2
Производство железа и стали	50	35	5,9	1,2
Промышленное использование	7,4	26	4,9	1,9
Сжигание:				
угля	14	15	4,7	0,66
нефти и бензина	273	0,07	0,74	27
отходов	4,5	37	12	3
древесины	8,9	75	5,3	3,4
Фосфорные удобрения	0,05	1,8	0,6	0,6
Другие источники	5,9	4,5	—	—
Всего	499	314	56,04	47,36

Значительное количество тяжелых металлов попадает в окружающую среду с твердыми отходами и стоками. Даже в условно чистых стоках промышленных предприятий максимальные концентрации меди, кадмия, стронция, фтора могут превышать фоновые концентрации в десятки раз (Геохимия..., 1990). В результате промышленной и коммунально-бытовой деятельности в крупных городах возникают зоны техногенных геохимических аномалий с высокой концентрацией микроэлементов в природных средах. Расширению зон таких аномалий, особенно в пригородных районах, способствует сельскохозяйственная деятельность, направленная на использование в качестве удобрений осадков сточных вод и бытового мусора. Избыточные концентрации металлов характерны для мест биогеохимических аномалий. Они возникают вследствие выхода на поверхность обогащенных металлами горных пород или подземных вод. В пределах таких аномалий концентрация химических элементов в растениях превышает геохимический фон в сотни и тысячи раз, вызывая у неустойчивых видов и экотипов появление тератологических (уродливых) и угнетенных форм (Добровольский, 2003).

При оценке экологического состояния почв наибольшее распространение получил расчет концентраций тяжелых металлов на единицу (1 кг) сухой массы почвы. Такой

**Таблица 7.3. Концентрации подвижных форм тяжелых металлов (мг/кг)
для групп почв с разным экологическим состоянием
[модифицировано по: Методические указания..., 2003]**

Металл	Класс опасности	Группы почв				
		1	2	3	4	5
Свинец	1	<3	3,0– 6,0	6,1–12	13–18	>18
Цинк	1	<10	10– 23	24–46	47–69	>69
Медь	2	<1,5	1,5– 3,0	3,1–15	16–30	>30
Никель	2	<2,0	2,0– 4,0	4,1–20	21–40	>40
Кобальт	2	<2,5	2,5– 5,0	5,1–25	26–50	>50

Примечание. Здесь и в табл. 7.4: 1 — концентрация металлов ниже 0,5 ПДК (предельно допустимой концентрации); 2 — верхняя граница диапазона концентраций равна ПДК (выделена жирным шрифтом); 3 — неудовлетворительное экологическое состояние; 4 — чрезвычайное экологическое состояние; 5 — экологическое бедствие.

**Таблица 7.4. Концентрации валовых форм тяжелых металлов (мг/кг)
для групп почв с разным экологическим состоянием
[модифицировано по: Методические указания..., 2003]**

Металл	Класс опасности	Группы почв				
		1	2	3	4	5
Почвы песчаные и супесчаные						
Свинец	1	<16	16– 32	33–64	65–96	>96
Цинк	1	<27	27– 55	56–110	111–165	>165
Кадмий	1	<0,25	0,26– 0,50	0,6–1,0	1,1–1,5	>1,5
Медь	2	<16	16– 33	34–165	166–330	>330
Никель	2	<10	10– 20	21–100	101–200	>200
Почвы суглинистые и глинистые, pH ≤ 5,5						
Свинец	1	<32	32– 65	66–130	131–195	>195
Цинк	1	<55	55– 100	101–220	221–330	>330
Кадмий	1	<0,5	0,5– 1,0	1,1–2,0	2,1–3,0	>3,0
Медь	2	<33	33– 66	67–330	331–660	>660
Никель	2	<20	20– 40	41–200	201–400	>400
Почвы суглинистые и глинистые, pH > 5,5						
Свинец	1	<65	65– 130	131–260	261–390	>390
Цинк	1	<110	110– 220	221–400	401–660	>660
Кадмий	1	<0,1	1,0– 2,0	2,1–4,0	4,1–6,0	>6,0
Медь	2	<66	66– 132	133–660	661–1320	>1320
Никель	2	<40	40– 80	81–400	401–800	>800

подход дает корректные результаты, когда сравниваемые почвы сходны по плотности сложения. Для почв органогенных рекомендуется расчет на единицу массы органического вещества. Емкость катионного обмена таких почв коррелирует с содержанием органического материала. В том и другом случае учитывают не только подвижные (табл. 7.3), но и валовые (табл. 7.4) формы тяжелых металлов.

В целом проводить оценку экологической ситуации в агроценозе по валовому содержанию металлов затруднительно, так как даже на сильнозагрязненной почве накопление тяжелых металлов в растениях может быть весьма незначительным благодаря

буферным свойствам почвы и защитным механизмам растений (Ильин, 2007). Весьма информативным может быть показатель подвижности металлов (Кп). Он представляет собой отношение содержания непрочно связанной группы (НС) к содержанию прочно связанной группы (ПС) соединений металла в почве (Минкина и др., 2007):

$$K_p = \text{НС/ПС.}$$

Чем больше значение этого показателя, тем выше риск загрязнения металлами окружающей среды.

Для извлечения подвижных форм тяжелых металлов из почвы используют различные реагенты:

1) 1 н. аммонийно-ацетатный буфер ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) — ААБ, рН 4,8 (соотношение почва: раствор 1:5, время экстракции 18 ч);

2) 1%-ный раствор ЭДТА в ААБ (соотношение почва: раствор и время экстракции те же);

3) 1 н. HCl (соотношение почва: раствор 1:10, время экстракции 1 ч).

Извлекаемые ААБ формы металлов принято считать «обменными» (Практикум..., 2001). Эти формы образуются в результате ионного обмена, гидролиза некоторых соединений под действием протонов, образования растворимых ацетатных или аммонийных комплексных соединений. Введение в состав ААБ комплексона ЭДТА позволяет в дополнение к обменным формам извлекать металлы из почвенных комплексов. При этом в раствор переходят металлы, слабо связанные с органическим веществом (McLaren, Crawford, 1973). По разнице между содержанием металлов во второй (ААБ + ЭДТА) и первой (ААБ) вытяжках можно рассчитать количество комплексных соединений в почве (Садовникова, 1997). Потенциальный запас подвижных соединений металлов в почве можно оценить по уровню концентрации металлов в солянокислой вытяжке. В эту вытяжку попадают металлы, входящие в состав аморфных соединений и карбонатов, обменные и специфически сорбированные соединения. По разнице между содержанием металлов в вытяжках HCl и ААБ определяют количество специфически сорбированных соединений металлов (Минкина и др., 2007). Тяжелые металлы извлекают также водой (водорастворимые формы) и солями кальция (обменные формы).

Критические концентрации микроэлементов (тяжелых металлов) оценивают не только в почвах, но и в тканях растений. Однако химические элементы неравномерно распределены в пределах одного и того же индивида, что затрудняет выбор индикаторного органа и определение критических концентраций элементов для целого растения. Корень — типичная часть растения, аккумулирующая микроэлементы. Больше всего их зафиксировано в коре, а меньше всего — в проводящих элементах корня (ксилеме и флоэме). В нижней части стебля злаков концентрация тяжелых металлов намного выше, чем в верхней части. В целом у трав, кустарников и деревьев многих видов концентрация тяжелых металлов уменьшается от нижней части побега к его верхней части. В стволах деревьев высокие концентрации химических элементов приурочены к внешним и средним слоям коры (Ковалевский, 1991). Очевидно, диапазоны критических концентраций тяжелых металлов в растениях ориентировочные (табл. 7.5). Варьирование в местах обитания растений критических концентраций микроэлементов объясняется их высокой реакционной способностью, а также неоднородностью среды.

Повреждение растений в почве происходит при более высоких концентрациях микроэлементов, чем в гидропонике. Протекторная функция (буферная способность)

Таблица 7.5. Диапазон критических концентраций микроэлементов в тканях растений различных видов [модифицировано по: Welch, 1995]

Элемент	Вид и часть растения	Концентрация, мкг/ г сухой массы		
		Дефицит	Норма	Токсичность
Fe	Соя (<i>Glycine max</i> L.), побег	28–38	44–60	—
	Горох (<i>Pisum sativum</i> L.), лист	14–76	100	>500
	Кукуруза (<i>Zea mays</i> L.), лист	24–56	57–178	—
	Томат (<i>Lycopersicon esculentum</i> Mill.), лист	93–106	107–250	—
Mn	Соя (<i>Glycine max</i> L.), лист	2–5	14–102	>300
	Картофель (<i>Solanum tuberosum</i> L.) лист	7	40	—
	Томат (<i>Lycopersicon esculentum</i> Mill.), лист	5–6	70–400	—
	Пшеница (<i>Triticum aestivum</i> L.), побег	4–10	75	>750
Zn	Сахарная свекла (<i>Beta vulgaris</i> L.), лист	5–30	70–1700	>1700
	Картофель (<i>Solanum tuberosum</i> L.), лист	<30	30–87	—
	Томат (<i>Lycopersicon esculentum</i> Mill.), лист	9–15	65–200	>500
	Кукуруза (<i>Zea mays</i> L.), лист	9–15	>15	—
Cu	Овес (<i>Avena sativa</i> L.)	<20	>20	—
	Пшеница (<i>Triticum aestivum</i> L.), побег	<14	>20	>120
	Огурец (<i>Cucumis sativa</i> L.), лист	<2	7–10	>10
	Картофель (<i>Solanum tuberosum</i> L.), побег	<8	11–20	>20
Ni	Томат (<i>Lycopersicon esculentum</i> Mill.), лист	<5	8–15	>15
	Кукуруза (<i>Zea mays</i> L.), лист	<2	6–20	>50
	Пшеница (<i>Triticum aestivum</i> L.), побег	<2	5–10	>10
	Соя (<i>Glycine max</i> L.)	<0,004	0,05–0,1	>50
В	Ячмень (<i>Hordeum vulgare</i> L.), зерно	<0,1	>0,1	—
	Овес (<i>Avena sativa</i> L.)	<0,2	>0,2	—
	Брокколи (<i>Brassica olearaces</i>), лист	2–9	10–71	—
	Картофель (<i>Solanum tuberosum</i> L.), лист	<15	21–50	>50
Mo	Томат (<i>Lycopersicon esculentum</i> Mill.), лист	14–34	35–96	>97
	Кукуруза (<i>Zea mays</i> L.), побег	<9	15–90	>100
	Пшеница (<i>Triticum aestivum</i> L.), солома	5–6	17	>34
	Ячмень (<i>Hordeum vulgare</i> L.), побег	—	0,03–0,07	—
Cl	Картофель (<i>Solanum tuberosum</i> L.), лист	210	2580	>5000
	Сахарная свекла (<i>Beta vulgaris</i> L.), лист	40–100	>200	—

Примечание. Прочерк – нет данных.

почвы связана с иммобилизацией микроэлементов ее компонентами: органическим веществом, глинистыми минералами и микроорганизмами. Чем выше защитные свойства почвы, тем большее количество химических элементов она переводит в малодоступные для растений и слабо мигрирующие соединения. Буферная способность почвы во многом определяется содержанием в ней гумуса, глинистых частиц, карбонатов, реакций среды (табл. 7.6).

В почвах с низкой концентрацией глинистых минералов, например лесных, органический материал становится ключевым иммобилизующим звеном. Стабильность образуемых органоминеральных комплексов обычно снижается с уменьшением элек-

Таблица 7.6. Буферная способность отдельных компонентов почвы по отношению к тяжелым металлам [по: Ильин, 1995]

Показатель	Пределы содержания (ранги)	Начисляемое число баллов
Гумус,%	<1	1
	1,1-2	2
	2,1-4	3,5
	4,1-6	5
	6,1-8	6,5
	8,1-10	8
	< 10	9
Физическая глина,%	<10	2,5
	11-20	5
	21-45	10
	46-60	15
	<60	20
Полуторные оксиды (подвижные Fe + Al),%	<1	1
	1,1-2	2,5
	2,1-3	4
	3,1-4	5,5
	4,1-5	7
Карбонаты,%	<0,5	1,5
	0,6-1,5	3,5
	1,6-2,5	6,5
	2,6-3,5	9,5
	3,6-4,5	12,5
	>4,5	15,5
Реакция среды (рН _{водн})	5,1-5,5	2,5
	5,6-6,0	5
	6,1-6,5	7,5
	6,6-7,0	10
	7,1-7,5	12,5
	7,6-8,0	15

троотрицательности металла (Pb > Cu > Ni > Co > Zn > Cd > Mn), однако эта последовательность меняется в зависимости от физико-химических условий. Устойчивость гуматных и фульватных комплексов микроэлементов зависит от реакции среды (см. 8.3.1.1). Гуминовые кислоты преимущественно связывают катионы меди.

Доступность растениям тяжелых металлов и, следовательно, их токсичность зависят от микробиологической активности в ризосфере (подробнее см. 5.2). Важную роль в этом процессе могут играть микоризы. Например, если на корнях ивы находились штаммы эктомикоризного гриба *Paxillus involutus*, в почве возрастала подвижность кадмия (Baum et al., 2006). В опытах in vitro арбускулярные грибы *Glomus intraradices* увеличивали растворимость в воде карбонатов цинка и особенно кадмия (Giasson et al., 2005).

Шкала суммарной буферной способности почв по отношению к тяжелым металлам представлена в табл. 7.7.

Таблица 7.7. Шкала буферной способности почв по отношению к тяжелым металлам
[модифицировано по: Ильин, Сысо, 2001]

Буферная способность почвы	Характеристика почвы	Число баллов
Очень низкая	Песчаные, слабо гумусированные, малоплодородные	≤10
Низкая	Супесчаные с невысоким содержанием гумуса	11–20
Средняя	Многие пригодные для выращивания растений почвы	21–30
Повышенная	Суглинистые, глинистые, богатые гумусом, с близкой к нейтральной реакцией среды	31–40
Высокая	Глинистые, обильно гумусированные, щелочные	41–50
Очень высокая	То же	>50

Наиболее низкая буферная способность характерна для легких, а наиболее высокая — для тяжелых гумусированных почв.

7.2. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАРУШЕНИЯ В РАСТЕНИЯХ

7.2.1. ОБЩИЕ НАРУШЕНИЯ

Негативное действие на растения тяжелых металлов, включая микроэлементы, связано с индуцированием ими окислительного стресса, блокированием функциональных групп молекул, вытеснением микроэлементов, входящих в состав ферментов. Тяжелые металлы большей частью представляют собой катионы с незаполненной δ -орбиталью. Самоокисление переходных металлов (Fe^{2+} , Cu^+), участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, сопровождается появлением радикалов O_2^- и последующим образованием H_2O_2 и OH^- в реакциях Фентона. Аналогичный эффект могут вызывать и элементы (цинк, никель, кадмий), не участвующие в окислительно-восстановительных реакциях (Schützendübel, Polle, 2002). При высоких концентрациях металлов в растениях отмечено снижение активности ферментов-антиоксидантов (СОД, аскорбатпероксидазы, каталазы, глутатионредуктазы) (Schützendübel, Polle, 2002) и накопление в избыточном количестве активных форм кислорода, что приводит к неспецифическому окислению белков, липидов мембран, повреждению ДНК, концентрированию в растительных тканях этилена (Ames et al., 1993). Действие Ni^{2+} на активность антиоксидантных ферментов (СОД) у растений-аккумуляторов (*Allyssum argentums*) и неаккумуляторов (*A. maritimum*) различалось: у неаккумулятора выявлено повышение активности, у аккумулятора — снижение (Schickler, Caspi, 1999). Устойчивость растений к избытку металлов (Cd) во многом определяется их способностью к синтезу восстановителей, в частности глутатиона, способных противостоять отрицательному действию окислительного стресса (Schützendübel, Polle, 2002).

Катионы тяжелых металлов взаимодействуют с функциональными группами молекул, содержащими кислород, азот и особенно серу (Nieboer, Richardson, 1980). Блокирование металлами этих групп приводит к потере функциональной активности последних. Избыток тяжелых металлов ингибирует многие ферменты, вызывая их денатурацию или маскируя каталитически активные группы белков. Возможны также случаи изменения конформации ферментов и проявления конкуренции между тяжелыми металлами и элементами-активаторами ферментативных реакций. Например, двухва-

лентные металлы (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) могут вытеснить Mg^{2+} из молекулы РБФК/О и вызвать потерю активности этого фермента (Wildner, Henkel, 1979). Перечень ферментов, ингибируемых никелем, представлен в работе И. В. Серегина и А. Д. Кожевникова (2006). Среди них — РБФК/О, глицеральдегид-3-фосфатдегидрогеназа, альдолаза, фруктозо-1,6-бисфосфатаза, нитратредуктаза, глутаминсинтетаза и другие. В этой же работе отмечены факты как ингибирования, так и стимулирования активности ферментов. С увеличением концентрации в среде NiCl_2 до 50 мкмоль/л активность ИУК-оксидазы, аскорбатоксидазы, каталазы и пероксидазы в проростках *Oriza sativa* возрастала, а при более высокой концентрации снижалась (Das et al., 1978). Вытеснение кадмием (Cd^{2+}) кальция из кальмодулина ингибировало активность фосфодиэстеразы, регулируемой этим белком (Rivetta et al., 1997). Обнаружено подавление тяжелыми металлами (Hg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) движения устьиц в листьях конских бобов (Янг и др., 2004).

Неспецифический механизм токсического действия тяжелых металлов заключается в ингибировании поглощения корнями ионов питательных элементов. При избытке никеля снижалось поглощение растениями железа и магния, что сопровождалось появлением признаков хлороза (Piccini, Malavolta, 1992; Bekiaroglou, Karataglis, 2002). Подавление поглощения растениями питательных элементов возможно вследствие конкуренции между ионами, а также структурной перестройки мембран и изменения активности мембранных ферментов (Ros et al., 1990). При высоких концентрациях никеля в среде концентрация цинка в растениях *Triticum aestivum* снижалась, тогда как в растениях *T. durum* не изменялась. Уменьшение под влиянием избытка никеля содержания в зерновках меди, кальция и магния происходило только у неустойчивого сорта *T. aestivum*, у устойчивого сорта эти показатели оставались неизменными (Барсукова, Гамзикова, 1999). При низких концентрациях в среде никеля (10^{-6} – 10^{-5} моль/л) возможно его стимулирующее действие на содержание в растениях питательных элементов (Piccini, Malavolta, 1992; Барсукова, Гамзикова, 1999).

Токсичность никеля может отразиться на водном обмене растений путем снижения водного потенциала листьев, устьичной проводимости, скорости транспирации, общего содержания воды, особенно в самом верхнем листе, где аккумулируется наибольшее количество этого металла (Bishnoi et al., 1993). Уменьшение площади поверхности листьев (Sheoran et al., 1990), числа устьиц в расчете на единицу площади листа и их закрывание (Molas, 1997) — вероятные причины снижения интенсивности транспирации при избытке никеля.

Высокие концентрации тяжелых металлов в среде могут также подавлять интенсивность фотосинтеза вследствие нарушения ультраструктуры хлоропластов и транспорта электронов, ингибирования синтеза хлорофилла и активности ферментов цикла Кальвина, недостатка CO_2 в результате закрывания устьиц (Серегин, Иванов, 2001, см. обзор: Серегин, Кожевникова, 2006).

Один из первых признаков интоксикации растений тяжелыми металлами — угнетение роста растений, что используется при оценке уровня загрязнения окружающей среды (Wang, 1987; Bekiaroglou, Karataglis, 2002). Пожалуй, наиболее сильное торможение роста корней по сравнению с ростом побегов обнаружено у растений-исключателей, адаптация которых к избытку металлов направлена на их аккумуляцию в корнях. По токсическому действию на рост корней проростков *Lolium perenne* химические элементы расположены в следующем ряду: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Al} > \text{Hg} > \text{Cr} > \text{Fe}$ (Wong, Bradshaw, 1982). Расположение химических элементов в ряду может быть и в другой по-

следовательности (Серегин, Кожевникова, 2006). Тяжелые металлы (Pb, Cu, Cd, Zn) в концентрациях 10^{-5} – 10^{-3} моль/л вызывали сильные морфологические изменения в корнях и надземной части традесканции (*Zebrina pendula* Schnizl.): подавление роста корней, краевой некроз листьев. Корнеобразование у этого вида растений подавляли и более низкие концентрации металлов (от 10^{-9} до 10^{-7} моль/л). В кончиках корней отмечены цитологические изменения, в частности увеличение количества многоядрышковых клеток (особенно под влиянием нитратов свинца и меди), что свидетельствует об усилении генетической активности. Проявление эффекта генотоксичности коррелировало с содержанием тяжелых металлов в почвах придорожной полосы (Федорова и др., 2007).

Общее угнетение роста растений может сопровождаться нарушениями в формировании семян (Piccini, Malavolta, 1992). Механизм ингибирующего действия тяжелых металлов на рост растений объясняют также снижением пластичности клеточных оболочек (Pandolfini et al., 1992) и нарушениями в делении клеток (Демченко и др., 2005).

Культурные растения многих видов не способны накапливать селен в большом количестве и испытывают симптомы отравления при достаточно низких концентрациях этого элемента в тканях (Mikkelsen et al., 1989): меньше 100 мкг/г (люцерна) или меньше 10 мкг/г (пшеница). Средняя концентрация селена в пшенице, выращенной в Северной Америке и Австралии, соответственно 0,15 и 0,33 мкг/кг (Ferretti, Levander, 1974; Tinggi et al., 1992). В овощах и фруктах этот показатель колеблется в зависимости от вида растений и региона выращивания от 0,001 до 0,063 мг Se/кг (Schubert et al., 1987). Однако при выращивании культурных растений в обогащенных селеном почвах концентрация этого элемента в продукции растениеводства может достигать токсичного для «пользователя» уровня. В некоторых провинциях Китая концентрация селена превышает в рисе 2,5 мкг/кг, в кукурузной муке — 7,5, в листовых овощах — 7,6 мкг/кг (Yang et al., 1989).

Прорастание семян — нечувствительная к избытку тяжелых металлов стадия онтогенеза. Высокие концентрации в среде никеля, кадмия, свинца, а также стронция ($Cd > Ni \approx Pb > Sr$) не влияли на наклевывание зерновок кукурузы, но ингибировали последующие стадии развития растений. Если кадмий и свинец главным образом накапливались во внешних оболочках семени, то никель и стронций — в зародыше, эндосперме и щитке. Несмотря на аккумуляцию в покровах семени кадмий — наиболее токсичный для прорастания зерновок кукурузы элемент. Свободное проникновение через семенные оболочки стронция практически не влияло на наклевывание семян в связи с низкой токсичностью этого элемента и его преимущественной локализацией в апопласте клеток зародыша и эндосперма кукурузы (Серегин, Кожевникова, 2005).

7.2.2. НАРУШЕНИЯ ПРИ ИЗБЫТКЕ ОТДЕЛЬНЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

7.2.2.1. Железо

Избыток железа типичен в гидроморфных почвах, особенно на территориях, занятых под выращиванием риса (Becker, Asch, 2005). В затопленных водой почвах концентрация растворимых форм железа увеличивается с 0,1 до 50–100 мг/кг. Критические концентрации железа в листьях растений превышают 500 мг Fe/ кг сухой массы (Yamachi, 1989). Ионы железа вызывают образование в реакциях Фентона гидроксильных радикалов, повреждающих компоненты клеток (Guerinot, Yi, 1994). В то же время избы-

ток нитрата железа снижает активность оксалактоксидазы (Berna, Bernier, 1999). Культивирование каллусов пшеницы на среде с нитратом железа приводило к замедлению роста, разрыхлению их плотных участков, а также ослабляло устойчивость каллусов к возбудителю твердой головни *Tilletia caries*. Предполагают, что уменьшение устойчивости каллусов к фитопатогенным организмам связано с ингибированием нитратом железа активности оксалактоксидазы. Эти данные свидетельствуют в пользу возможности использования каллусных культур растений с патогенными грибами для оценки токсического воздействия химических соединений по уровню нарушений морфологических и защитных реакций растительных клеток (Трошина и др., 2007).

При избытке железа выявлен недостаток фосфора, калия и цинка в листьях риса (Ottow et al., 1983). Гидроксиды железа обладают большой поверхностью, способной сорбировать катионы и анионы, включая фосфаты (Kuo, 1986; Batty, Younger, 2003). При визуальной оценке обнаруживаются: плотное оранжевое окрашивание кончиков корней (осадок железа), отсутствие их ветвления, низкорослые побеги, пятна на поверхности листьев, придающие им бронзовый оттенок (Peng, Yamauchi, 1993; Becker et al., 1998; Batty, Younger, 2003).

Сельскохозяйственные животные, как правило, устойчивы к избыточному потреблению железа. Клинические признаки железного токсикоза — дискоординация движений, спазматические сокращения мышц, одышка, конвульсии — отмечены при скормлении рациона с высоким уровнем сернокислого закисного железа: 5000 мг/кг сухого вещества (Кальницкий, 1985).

7.2.2.2. Марганец

Критические концентрации марганца в тканях растений варьируют в широком диапазоне (200–5300 мг/кг сухой массы). При избытке марганца в среде нарушается гормональный обмен растений. Уровень индолилуксусной кислоты (ИУК) снижается вследствие активации ИУК-оксидазы. То же происходит с активностью протонной помпы, стимулируемой ИУК (Horst, 1988). Нарушения в гормональном обмене сопровождаются подавлением растяжения клеток. У двудольных эти симптомы сочетаются с деформацией листьев, как при кальциевой недостаточности. Избыток марганца вызывает отмирание терминальных почек и усиливает рост боковых побегов (Marschner, 1997). На поверхности листьев появляются коричневые пятна (MnO_2), окруженные светло-зелеными или желтыми участками тканей (Wissemeier, Horst, 1992). Предполагают, что осаждение марганца в листьях подвержено ферментативному регулированию. Вторичные симптомы токсичности марганца — признаки хлороза, как при недостатке железа или магния, а также изогнутые листья, как при недостатке кальция (Horst, Marschner, 1978).

Избыток марганца в рационе животных может приводить к уменьшению содержания гемоглобина и размеров эритроцитов в крови, к снижению потребления кормов, перевариваемости клетчатки, истощению (Кальницкий, 1985).

7.2.2.3. Цинк

Менее распространен, чем дефицит этого металла. Встречается в почвах, расположенных в зонах металлургической и горной промышленности, в почвах сельскохозяйственных, удобряемых сточными водами, в почвах городских, обогащенных цинком в

результате его поступления из атмосферы, особенно при низких значениях рН (Chaney, 1993). В перечне основных металлов-загрязнителей почвенного покрова в 165 городах бывшего СССР цинк и свинец занимают ведущие позиции (Большаков и др., 1993). Цинк — приоритетный загрязнитель почв Новосибирска (Ильин, 2007) и городов Белоруссии (Хомич и др., 2004).

Видимые симптомы токсичности обычно проявляются при концентрации цинка в листьях, превышающей 300 мг/кг сухой массы, но возможны и при меньших концентрациях (<100) (Chaney, 1993; Marschner, 1997). Гибель чувствительных видов наземных растений возможна при концентрациях цинка в почве, превышающих 100 мг/кг (Eisler, 1997). Для толерантных видов они значительно выше.

Избыток цинка вызывает подавление роста растений, синтеза хлорофилла, деградацию хлоропластов, нарушения в поглощении питательных элементов (Foy et al., 1978; Broadley et al., 2007). Активность РБФ-карбоксилазы подавлена вследствие конкуренции цинка с магнием (Van Assche, Clijsters, 1986). Низкая активность ФС 2 обусловлена конкуренцией цинка с марганцем в тилакоидных мембранах хлоропластов. Типично проявление хлороза.

Проявление симптомов отравления зависит от вида/генотипа растений. В кислых почвах злаки устойчивее к избытку цинка по сравнению с двудольными растениями, в щелочных почвах — обратная закономерность (Chaney, 1993). В пределах вида генотипические различия в устойчивости выявлены у сои и риса (см. обзор: Broadley et al., 2007).

7.2.2.4. Медь

Для растений большинства видов критический уровень меди составляет 10–20 мг/кг сухой массы растений (Welch, 1995). У растений некоторых устойчивых к избытку меди видов концентрация меди в листьях может превышать 1000 мг/кг сухой массы (Morrison et al., 1981). Рост побегов и корней подавлен (Hunter, 1981), однако образование боковых корней усиливается (Savage et al., 1981). Нарушается интеграция мембран, что приводит к утечке содержимого клеток, особенно у растений чувствительных видов и экотипов (De Vos et al., 1991). Подавлены активность ферментов (Walker, Webl, 1981), фотосинтез (Lanaras et al., 1993), понижена концентрация в листьях хлорофилла, особенно хлорофилла *b* (Fargašová, 2001). В побегах и корнях снижается концентрация азота, фосфора и калия (Ali et al., 2002). Больше всего меди накапливается в корнях, в меристемах которых выявлены нарушения в структуре и функциях ядер: конденсация хроматина, подавление синтеза ДНК (Doncheva et al., 1996).

Скармливание обогащенных медью растений животным вызывает у них медный токсикоз: снижение концентрации гемоглобина в крови, желтуху, уменьшение прироста живой массы, преждевременную гибель (Кальницкий, 1985).

7.2.2.5. Молибден

Биогеохимические провинции с избытком в почвах молибдена встречаются в различных регионах: Кулундинская степь, Алтай, Кавказ, западные районы США, Австралия, Новая Зеландия. Критические концентрации молибдена в растениях колеблются в широком диапазоне от 0,1 до 1000 мг/кг сухой массы листьев. При интоксикации молибденом листья становятся светло-желтыми и уродливыми (Marschner, 1997). Повышенные кон-

центрации молибдена в кормовых растениях (больше 5–10 мг/кг сухой массы) вызывают у животных, особенно у жвачных, молибденовый токсикоз: расстройство желудка, истощение, нарушения в обмене меди и фосфора (Gupta, Lipsett, 1981). У человека при избытке молибдена нарушается обмен веществ, задерживается рост костей, появляется подагра.

7.2.2.6. Никель

Обычно в почве низкая концентрация никеля, однако в почвах, образованных на изверженных породах, этот показатель в 20–40 раз превышает средний уровень. Концентрация никеля (также кобальта, меди и хрома) высокая в продуктах выветривания ультраосновных пород. К районам почв, сформированных на таких породах, приурочена специфическая *серпентиновая флора*: растения отличаются очень высоким содержанием металлов. Критические концентрации никеля в растениях варьируют в диапазоне 10–50 мг/кг сухой массы; для пшеницы этот показатель выше: 60–110 мг/кг (Welch, 1995; Singh et al., 1990). Типичные симптомы интоксикации растений никелем — хлороз между жилками листьев, подавленные фотосинтез, дыхание, рост, водный обмен (Foy et al., 1978; Schickler, Caspi, 1999; Dan et al., 2002). Признаки хлороза обычно вторичного происхождения, обусловлены недостатком железа или марганца вследствие конкуренции никеля с этими микроэлементами (см. гл. 5).

7.2.2.7. Бор

Обычен для почв, сформированных на морских осадках. Высокая концентрация бора выявлена в степных районах Западной Сибири (Ильин, Сысо, 2001). В других почвах избыток бора возникает вследствие привнесения этого микроэлемента вместе с поливными водами и борными удобрениями. Для большинства растений концентрация бора 0,5 мг/л в почвенном растворе безопасна, однако при концентрации более 1 мг/л бор токсичен для чувствительных растений (Ильин, Сысо, 2001). Критические концентрации бора в растениях колеблются в диапазоне 100–1000 мг/кг сухой массы.

Токсичное действие бора проявляется в угнетении роста, увеличении пероксидного окисления липидов и проницаемости мембран растений (Гунес и др., 2009). При визуальной оценке главные симптомы отравления растений бором следующие: желтые верхушки листьев, некроз растительных тканей (начинается с краев листьев), преждевременный листопад (Marschner, 1997). На почвах с интенсивным борным засолением встречаются участки, лишенные растительности («плешины») — индикаторный признак месторождений бора. По устойчивости к избытку бора растения располагаются в следующем ряду: просо = горох < ячмень < пшеница < овес < донник < люцерна (Орлова, Неупокоев, 1990). Чувствительны к избытку бора персик, виноград, инжир и фасоль.

У человека и животных при употреблении в пищу растений, обогащенных бором (60–600 мг/кг сухой массы), нарушается обмен веществ, подавляется активность протеолитических ферментов, появляется эндемическое заболевание желудочно-кишечного тракта — борный энтерит.

7.2.2.8. Хлор

Типичен для засоленных почв аридных регионов. Критические концентрации Cl⁻ варьируют от 4–7 до 15–50 мг/г сухой массы соответственно для чувствительных и устойчивых видов растений. Различия между видами /сортами обусловлены различиями

в способности растений ограничивать поступление ионов хлора в побег (White, Broadley, 2001). При избытке хлора отмечаются усыхание краев листьев и появление на их поверхности бронзового оттенка, преждевременный листопад. Чувствительны к избытку хлора цитрусовые, плодовые деревья, бобы, хлопок; толерантны ячмень, шпинат, салат, сахарная свекла.

7.2.2.9. Кобальт

Критический уровень кобальта у большинства растений колеблется от 0,4 до нескольких миллиграммов на 1 кг сухой массы (Marschner, 1997). Наиболее чувствительны к избытку кобальта хлебные злаки (Ильин, Сысо, 2001). В растениях некоторых видов-гипераккумуляторов кобальт накапливается в высоких концентрациях: 4000–10000 мг/кг (Brookes, Malaisse, 1989). Токсическое действие кобальта и других тяжелых металлов: цинка, меди, никеля, марганца, сходно. В избыточных концентрациях кобальт тормозит поглощение корнями и/или транспорт из корней в побег железа и марганца, вызывая у растений симптомы хлороза вторичного происхождения (Liu et al., 2000).

Признаки кобальтового токсикоза у животных — истощение, слабость, анемия, выделение слюны, одышка (Кальницкий, 1985).

7.2.2.10. Селен

На содержание селена в растениях обратили внимание в 30-х годах XX века после установления фактов отравления этим микроэлементом травоядных животных в тех регионах, где почвы обогащены селеном (Brown, Shrift, 1982). Почвы могут загрязняться предприятиями горной промышленности, заводами по переработке угля и нефти и др.

Вследствие включения селена в пищевые цепи он может приводить к отравлению животных, особенно рыб и птиц (Lemly, Ohlendorf, 2002; Hamilton, 2004). Токсичный для животных уровень селена в кормах — 1–5 мкг/г сухой массы (Miller et al., 1991).

Критические концентрации селена в побегах (мкг/г), ингибировавшие рост растений, следующие: для *Brassica juncea* Czern L. — 105, кукурузы — 41, риса и пшеницы — 19. В дозе больше 1,5–3 мг/кг почвы селен накапливался в этих растениях до токсичного для потребления животными уровня — больше 5 мг Se/кг биомассы (Rani et al., 2005). При концентрации селена в почве больше 0,5 мг/кг продукция растениеводства токсична для животных (Dhillon, Dhillon, 2004).

Токсичны для растений селениты и селенаты. Обе эти формы быстро поглощаются и включаются в метаболизм растений (Wu et al., 1988). Токсичность селена обусловлена прежде всего нарушениями в функциональной активности белков, возникающими вследствие замещения цистеина и метионина их аналогами, содержащими селен — селеноцистеином и селенометионином. Вытеснение серы селеном сопровождается изменениями в структуре этих аминокислот, приводящими к потере или к снижению каталитической активности ферментов, в состав которых входят белки, содержащие серу (Eustice et al., 1981b; Brown, Shrift, 1982). Кроме того, селен вызывает нарушения в синтезе хлорофилла (Padmaja et al., 1989) и глутатиона (Bosma et al., 1991), а также в ассимиляции нитратов (Aslam et al., 1990).

В целом степень интоксикации растений зависит как от природы и концентрации микроэлемента, так и от толерантности растительного организма. Токсичность мик-

роэлементов-металлов убывает в следующем порядке: $Cd > Cu > Pb > Zn$ (при эквимольных концентрациях). Однако эта последовательность может модифицироваться физико-химическими условиями мест обитания растений. Кроме того, по разным информационным источникам, экспозиции тяжелых металлов, а также толерантность растений не сопоставимы между собой, что затрудняет исследования.

Толерантность растений может меняться, если на корнях появляются микоризы. Последние (особенно эктомикоризы) могут аккумулировать в своем мицелии металлы, что ограничивает их поступление в ткани растения-хозяина (Smith, Read, 2000).

7.2.3. НАРУШЕНИЯ, ВЫЗВАННЫЕ КОСВЕННЫМИ ПРИЧИНАМИ

Механизм косвенного действия избытка микроэлементов на растение связан с подавлением биологической активности почвы, т. е. с уменьшением количества доступных для растений минеральных форм питательных элементов (см. обзор: Tyler et al., 1989). Почвы, загрязненные тяжелыми металлами, характеризуются низкой интенсивностью многих процессов: ферментативных реакций (гидролитических), разложения органического материала, минерализации азота, дыхания и других (Черных и др., 1999). Превышение геохимического фона тяжелых металлов в два–десять раз сопровождается депрессией минерализации на 20–40%. При этом модифицируются обилие и видовой состав популяций почвенных микроорганизмов. Высокие концентрации металлов вызывают уменьшение численности беспозвоночных животных, участвующих в минерализации почвенных органических соединений и косвенно влияющих на доступность растениям питательных элементов. Уменьшение выживаемости дождевых червей обнаружено при концентрациях в почве цинка от 470 до 662 мг/кг. При концентрации 300 мг Zn/кг почвы слизни прекращали принимать корм, а при концентрации 1000 мг/кг погибали (Eisler, 1997).

7.3. МЕХАНИЗМЫ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТЕНИЙ

Концепция устойчивости живых организмов к избытку тяжелых металлов в среде обитания включает несколько механизмов: *избегание, исключение, иммобилизация, выделение, ферментативные изменения* (табл. 7.8).

7.3.1. ИЗБЕГАНИЕ

Этот механизм характерен для почвенных беспозвоночных животных. Они избегают отравления тяжелыми металлами, мигрируя в течение своего жизненного цикла из загрязненных мест обитания в места незагрязненные. Неоднородность почвы (гетерогенность) — важная предпосылка для проявления этого механизма и у почвенных организмов, не способных мигрировать на относительно большие расстояния. Грибы р. *Hypholoma* (Polyporaceae) выживают в загрязненных почвах, так как питаются древесиной. В ней тяжелые металлы в большом количестве не аккумулируются. Высшие растения избегают отравления путем перемещения корней из загрязненных тяжелыми металлами верхних слоев почвы в более глубокие слои. Вертикальное перемещение корней по профилю почвы подобно миграции беспозвоночных животных в ответ на избыток тяжелых металлов (Tyler et al., 1989).

7.3.2. ИСКЛЮЧЕНИЕ

Означает способность живых организмов селективно поглощать необходимые питательные вещества из обогащенных микроэлементами (тяжелыми металлами) субстратов или корма. У высших растений этот механизм может осуществляться при поглощении микроэлементов корнем и при транслокации микроэлементов из корней в побег. Большинство растений не изменяют кинетику поглощения корнями металлов или металлоидов, хотя этот механизм кажется весьма простым в плане достижения устойчивости к этим поллютантам (Meharg, 2005).

Известен только один элемент — мышьяк, ограничение поглощения которого корнями широко распространено в качестве механизма исключения (Meharg, Hartley-Whitaker, 2002). Арсенаты — аналоги фосфатов, поглощаются фосфатными транспортными системами HATS и LATS. У устойчивых растений (*Holcus lanatus*, *Agrostis capillaris*, *Deschampsia cespitosa*, *Silene vulgaris*) система HATS находится в подавленном состоянии, что сильно ограничивает поглощение мышьяка. И все-таки корни устойчивых растений накапливают этот элемент в избыточном количестве, что требует включения дополнительных механизмов устойчивости.

Ограничение притока никеля в побег у большинства растений-исключателей происходит путем аккумуляции этого металла в корнях. Однако при превышении порогового уровня никель поступает в побег в избыточном количестве, вызывая гибель растений (Серегин, Кожевникова, 2006). Аналогичная стратегия выявлена у Cu/Co-толерантных экотипов *Silene burchelli*, Zn-толерантных экотипов *S. maritime* и Cu-толе-

Таблица 7.8. Механизмы устойчивости организмов к избытку микроэлементов — тяжелых металлов [по: Tyler et al., 1989, с изменениями]

Механизм устойчивости	Организмы	Реакции
Избегание	Грибы Беспозвоночные животные Растения	Субстратная селективность Отказ от корма, миграции Перераспределение биомассы корней
Исключение	Растения, животные, микроорганизмы Растения	Селективное поглощение Селективная транслокация в побег
Иммобилизация	Растения, мхи, лишайники, грибы Различные организмы	Иммобилизация лигандами клеточной стенки Синтез комплексообразователей (металлотиионеинов, фитохелатинов, щавелевой, лимонной или яблочной кислот, H ₂ S и др.); локализация в органах
Выделение	Растения Беспозвоночные животные Бактерии	Секреция солей, образование летучих веществ, вымывание из листьев, сброс листьев; обновление тонких корней (?) Линька (омоложение кишечника), экскреция запасующих органов Образование летучих веществ (главным образом, Hg)
Ферментативные изменения	Микроорганизмы, растения, животные (?)	Усиление синтеза ферментов; снижение потребностей в продуцировании ингибируемых систем; изменения в свойствах ферментов

рантных экотипов *S. cucubalus* (Lolkema, Vooijs, 1986; Baker, Walker, 1990). Устойчивость растений к избытку хлора также связана с их способностью к ограничению транспорта этого элемента в побег (White, Broadley, 2001). Ограничение поступления в корни и побеги растений лежит в основе устойчивости растений к избытку бора (Nable, 1991). Механизм ограничения притока бора в корни связывают с низкой пассивной проницаемостью мембран (Huang, Graham, 1990).

Стратегия исключения доминирует у гликофитов, слабо приспособленных к росту в условиях засоленных почв, она направлена главным образом на уменьшение интенсивности транспорта солей в побег. Высокая толерантность к засолению почв растений-галофитов, напротив, обеспечивается благодаря интенсивному поглощению солей, способствующему поддержанию тургора клеток (Gorham et al., 1985). Выявлены генотипические различия в интенсивности исключения Cl^- и Na^+ между сортами ячменя (Greenway, Munns, 1980) и лимона (Maas, 1993).

В условиях засоления поступление солей в растения регулируется проницаемостью плазматических мембран клеток корня. У разных по солеустойчивости сортов винограда выявлена отрицательная корреляция между содержанием хлора в листьях и концентрацией определенных фосфолипидов в плазмалемме клеток корней (Kuiper, 1968). У лимона с уменьшением в плазмалемме клеток корней отношения фосфолипиды/свободные стеролы транспорт хлора в побег увеличивался (Douglas, Sykes, 1985).

У растений, накапливающих соли в своей массе, важную адаптивную роль играет перераспределение солей между органами побега: старыми и молодыми листьями, вегетативными и генеративными органами. У солеустойчивых растений отмечено эффективное ограничение притока ионов натрия и хлора в физиологически активные молодые листья по сравнению с листьями старыми (Robertson, Wainwright, 1987). Кроме того, такие растения способны защищать процессы фотосинтеза от солевого стресса путем поддержания на сравнительно низком уровне концентрации хлора в мезофилле листьев (Huang, Van Steveninck, 1989). Резистентность факультативного галофита хрустальной травки (*Mesembryanthemum crystallinum* L.) к избытку кадмия достигается преимущественной аккумуляцией последнего в апикальной части корня, где избыток этого металла локализуется в апопласте и, возможно, связывается пектатами (Шевякова и др., 2003).

У древесных растений (*Pinus sylvestris*) механизм исключения может проявляться в форме осаждения цинка в клетках эктомикоризных грибов, что ограничивает приток цинка в корни растения-хозяина и повышает его устойчивость к избытку этого тяжелого металла (Colpaert, Van Assche, 1992).

В прикладном аспекте ослабленный транспорт тяжелых металлов в побег предпочтителен для культурных растений, так как их надземные органы (побеги, плоды или семена) употребляются в пищу. Для *фиторе медиации*, напротив, перспективны растения, аккумулирующие в своей надземной биомассе тяжелые металлы (подробнее см. 7.5).

7.3.3. ИММОБИЛИЗАЦИЯ

Предусматривает трансформацию катионов микроэлементов (тяжелых металлов) в безвредную для организмов форму. У высших растений в этот механизм вовлечены клеточные стенки, запасные компартменты внутри клеток и образуемые внутри клеток или тканей комплексообразователи: органические кислоты, фитин, металлотиионеины и фитохелатины.

7.3.3.1. Клеточная стенка

Важный компонент устойчивости к тяжелым металлам бактерий, грибов и растений большинства видов. Клеточная стенка действует по принципу катионообменника, т. е. адсорбирует металлы из питательного раствора (отчасти специфично). У мхов (*Sphagnum*) кинетика обмена тяжелых металлов коррелирует с концентрацией в клеточной стенке пектиновых веществ, особенно уруновой кислоты. С этим параметром тесно связана и устойчивость высших растений к избытку цинка (Tyler et al., 1989). В иммобилизации тяжелых металлов участвуют главным образом карбоксильные группы пектиновых веществ. Связывание ионов металлов клеточной оболочкой зависит от сродства металла к полигалактуроновой кислоте (Рудакова и др., 1987). Преимущественно в апопласте (клеточных стенках) накапливаются кадмий и свинец (Серегин и др., 2004), тогда как никель — в протопластах клеток (Серегин и др., 2003).

Пока еще мало сведений о роли плазматической мембраны (первого барьера на пути проникающих в растительную клетку веществ) в ограничении загрузки внутреннего пространства клетки тяжелыми металлами. Поддержание высокой интеграции плазматических мембран специфично для Cu-устойчивых экотипов *Agrostis capillaries*, *Mimulus guttatus* и других видов. В репарацию поврежденных тяжелыми металлами мембран вовлечены белки, участвующие в метаболизме липидов (Tyler et al., 1989).

7.3.3.2. Компартиментация внутри клеток

Один из неспецифических механизмов детоксикации направлен на ограничение содержания химических элементов в метаболически активных компартментах клетки: цитоплазме, хлоропластах, митохондриях, путем депонирования в мало активном компартменте — вакуолях (Серегин, Иванов, 2001; Серегин, Кожевникова, 2006; Gasic, Korban, 2006). В зрелых клетках центральная вакуоль может занимать более 80% их объема. В растениях-гипераккумуляторах (*Alyssum bertolonii*, *A. lesbiacum*, *T. goesingense*) никель преимущественно накапливался в вакуолях листьев и стеблей (Kürper et al., 2001). Сведения о роли Ni^{2+}/H^{+} -антипорта в транспорте никеля через тонопласт противоречивы. Отсутствие Ni^{2+}/H^{+} -антипорта и Ni-нуклеотид-зависимой помпы отмечено при изучении транспорта никеля в вакуоли клеток корня *Avena sativa*, тогда как у гипераккумулятора *A. murade* такой антипорт обнаружен (Gries, Wagner, 1998).

Толерантные клоны *Deschampsia caespitosa* отличались от клонов нетолерантных способностью аккумулировать цинк при его высокой концентрации в среде преимущественно в вакуолях (Brookes et al., 1981). Концентрирование в вакуолях — важный механизм толерантности растений к избытку меди (Wu et al., 1975). Часть селена иммобилизуется в вакуолях в форме селенатов или селеноаминокислот (Terry et al., 2000).

Транспорт металлов в вакуоль осуществляется с помощью локализованных в тонопласте белков-переносчиков. У *T. goesingense* найдены белки TgMTP1t1 и TgMTP1t2 (Metal Tolerance Proteins), отличающиеся по составу аминокислот участвующего в связывании металлов домена, богатого гистидином. Синтез этих белков кодируется единой последовательностью ДНК (TgMTP1). Экспрессия в трансформированных дрожжах TgMTP1t1 обеспечивала устойчивость растений к кадмию, кобальту и цинку, а TgMTP1t2 — к никелю. У гипераккумулятора *T. goesingense* обнаружен повышенный по сравнению с обычными видами растений уровень экспрессии гена TgMTP1, что

обеспечивало более эффективные транспорт никеля в вакуоль и его обезвреживание (Persans et al., 2001). Изолированные вакуолярные везикулы Zn-устойчивого экотипа *Silene vulgaris* аккумулировали цинк в больших количествах, чем везикулы Zn-неустойчивого экотипа (Chardonens et al., 1999). В вакуолях тяжелые металлы связываются органическими лигандами в комплексы и таким образом становятся менее токсичными для растений. Компартиментация ионов натрия и хлора в вакуолях характерна для растений, адаптивная стратегия которых направлена на накопление в своей массе солей (Coughlan, Wyn Jones, 1980).

7.3.3.3. Органические кислоты

Эта группа органических соединений связывает катионы металлов в комплексы и таким образом поддерживает ионный гомеостаз растений. Лучше всего изучена иммобилизация металлов с участием органических лигандов внутри клеток: в цитозоле, вакуолях и пространстве проводящих элементов растений. Вклад этих клеточных структур в иммобилизацию меняется в зависимости от растительной ткани. В меристемах апекса корня большую часть клеток занимает цитоплазма. Объем вакуолей обычно не превышает 6% от общего объема ткани. Поэтому в меристемах доминируют хелаторы цитоплазмы. В зрелых тканях корня, напротив, основной объем клеток занимают вакуоли. В паренхиме коры корня лука на долю вакуолей приходится 78%, тогда как на долю цитоплазмы 8% общего объема клеток. Остальное пространство межклеточное или занято клеточной стенкой. Следовательно, в зрелых клетках преобладает иммобилизация металлов с участием хелаторов вакуолей. Принято считать, что специфика внутриклеточного распределения хелаторов играет роль в эволюции толерантности высших растений к избытку тяжелых металлов (см. обзор: Rauser, 1999).

Концентрация *органических кислот* в растительных тканях варьирует в зависимости от толерантности растений к тяжелому металлу, природы металла и его концентрации в среде. Устойчивость многих видов растений к избытку цинка коррелирует с концентрацией в них лимонной и яблочной кислот. Например, представители толерантных экотипов *Deschampsia caespitosa* приспосабливаются к избытку этого металла путем многократного увеличения концентрации лимонной кислоты в соке корней (Thurman, Rankin, 1982; Godbold et al., 1984). В вакуолях листьев табака также преобладают цитраты цинка, хотя концентрация лимонной кислоты меньше концентрации яблочной (Wang et al., 1992). Щавелевая кислота — еще один представитель органических кислот, связывающий катионы цинка и кадмия в более безопасные для растений комплексные соединения. Однако вклад щавелевой кислоты, как и яблочной, в иммобилизацию кадмия намного меньше, чем вклад лимонной кислоты (Wang et al., 1992). В протопластах листьев табака содержание перечисленных кислот следующее (ммоль/л): малат 17, оксалат 0,5, цитрат 6. Они связывают соответственно 15,3 и 60% кадмия, содержащегося в протопластах. Увеличению доли цитратов кадмия способствует повышение значений pH (Wang et al., 1991). В целом цинк и кадмий взаимодействуют главным образом с кислородсодержащими центрами лимонной кислоты.

Органические кислоты связывают тяжелые металлы в комплексы у растений разных групп, в том числе у *гипераккумуляторов*. Последние накапливают в своих органах чрезмерно высокие концентрации тяжелых металлов. Большая часть гипераккумуляторов (75% общего числа видов) специализируется в накоплении никеля. Его содержание

в листьях *Allisum bertolonni* достигает 1% сухой биомассы. Этот уровень в 100–1000 раз больше, чем в листьях растений обычных видов, произрастающих поблизости. В листьях гипераккумуляторов восемнадцати видов концентрация никеля положительно коррелировала с концентрацией лимонной кислоты. У растений двух видов около 80% поглощенного никеля находилось в форме цитратов и малатов, пяти видов — только в форме цитратов (Kersten et al., 1980). В латексе деревьев *Sebertia acuminata* 37% никеля связано в цитратный комплекс в отсутствие богатых сульфгидрильными группами пептидов (Sanger et al., 1998).

Индукция образования органических кислот в клетках — важный, но не единственный механизм толерантности высших растений к тяжелым металлам. Из расчетов следует, что органических кислот может быть недостаточно для иммобилизации всех тяжелых металлов, накапливающихся в клетках в условиях минерального стресса. Кроме того, в присутствии белков, богатых сульфгидрильными группами, кадмий тяготеет к серосодержащим центрам этих молекул (Rausser, 1999).

7.3.3.4. Аминокислоты и их производные

Азотный метаболизм играет центральную роль в адаптации растений к избытку тяжелых металлов. В ответ на их воздействие в растениях накапливаются специфические аминокислоты, пептиды, амины, металлотioneины, фитохелатины и др., участвующие в детоксикации тяжелых металлов (см. обзор: Sharma S.S., Dietz, 2006).

Пролин. Накопление этого соединения — характерная реакция растений на воздействие различных разновидностей абиотического стресса: избытка тяжелых металлов засоления, водного дефицита, экстремальных температур. Индуцированная металлами аккумуляция пролина сопоставима по своей амплитуде и другим характеристикам с действием иных стрессовых факторов абиотической природы (Sharma S.S., Dietz, 2006). В листьях неустойчивого вида *Silene vulgaris* концентрация пролина под воздействием тяжелых металлов (Cd>Zn>Cu) возросла более чем в 20 раз (Schat et al., 1997). В корнях эта ответная реакция проявлялась в меньшей степени.

Уровень пролина в корнях устойчивых к избытку металлов растений (*Armeria maritime*, *Deschampsia cespitosa*, *Silene vulgaris*) выше по сравнению с неустойчивыми даже в отсутствие избытка металлов. Экоотипы Cu-толерантного вида *Armeria maritime*, выращенные в почве с высоким содержанием меди, характеризовались более высоким содержанием пролина в корнях, чем выращенные в почве с низким содержанием этого металла (Farago, Mullen, 1979). Аналогичная зависимость — у Zn-толерантных и Zn-нетолерантных клонов *Deschampsia cespitosa* (Smirnoff, Stewart, 1987). По сравнению с диким видом трансгенные водоросли *Chlamydomonas reinhardtii* продуцировали на 80% больше пролина и лучше росли при более высокой концентрации кадмия в среде (Siripornadulsil et al., 2002).

Детоксикация с участием пролина тяжелых металлов возможна в результате их связывания в комплексы (иммобилизации), а также проявления пролином свойств антиоксиданта и регулятора. В корнях толерантного вида *A. maritima* (опыты *in vivo*) медь находилась в форме комплексов с пролином (Farago, Mullen, 1979). В отличие от меди кадмий не входил в состав пролиновых комплексов, его избыток индуцировал синтез других хелатирующих соединений — фитохелатинов (Sharma S.S., Dietz, 2006).

Окислительный стресс вызывает у растений повреждения в условиях избытка химических элементов. Описаны реакции взаимодействия пролина с активными формами кислорода, в частности с $\text{OH}\cdot$, но не с супероксидными радикалами (см. обзор: Sharma S.S., Dietz, 2006). Обработка *Chlorella vulgaris* экзогенными формами пролина предотвращала пероксидное окисление липидов в мембранах, вызываемое тяжелыми металлами: медью, хромом, никелем, цинком. Концентрация в водорослях эндогенных форм пролина также возрастала (Mehta, Gaur, 1999). В клетках трансгенных штаммов *C. reinhardtii*, продуцировавших много пролина, концентрация окисленных форм глутатиона (важнейшего антиоксиданта) была в четыре раза меньше, чем в клетках дикого вида (Siripornadulsil et al., 2002).

Гистидин. Играет важную роль в транспорте никеля из корней в побег и адаптации растений к избытку этого металла. У гипераккумулятора никеля *Alyssum lesbiacum* концентрация гистидина (Гис) в ксилемном соке с увеличением концентрации никеля в среде возрастала. У представителей *A. montanum*, не накапливающих в своей биомассе в обычных условиях Гис и никеля, после обработки экзогенным Гис обнаружено усиление транспорта этого металла в побег и увеличение Ni-толерантности растений (Krämer et al., 1996). Комплексы Гис с цинком обнаружены в корнях гипераккумулятора цинка *Thlaspi caerulescens* (Salt et al., 1999). Трансгенные растения *Arabidopsis thaliana*, характеризовавшиеся вдвое большим уровнем Гис, формировали при токсичных концентрациях никеля, биомассу в 10 раз более высокую, чем представители дикого вида (Wycisk et al., 2004). Связь между уровнем содержания Гис в клетках и толерантностью к никелю и другим металлам выявлена у дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* (Pearce, Sherman, 1999).

Другие аминокислоты. В детоксикации тяжелых металлов в тканях растений могут участвовать кроме Гис другие аминокислоты, в частности аспарагин. Его количество в корнях и соответственно устойчивость нетолерантных клонов *Deschampsia cespitosa* к избытку цинка были выше на фоне аммонийного в отличие от нитратного питания растений (Smirnov, Stewart, 1987).

В соке ксилемы катионы меди, никеля и цинка связываются не только цитратом, но и аминокислотами (Гис). В ксилемном соке растений *Alyssum* обнаружены следующие комплексы никеля (процент от общего содержания никеля): гистидиновые 19, глутаминовые 15, цитратные 9, малатные 3. В комплексах с Гис никель координирован аминокислотным азотом. В целых листьях и корнях растений этого рода зарегистрированы идентичные спектры (Krämer et al., 1996). В ксилемном соке сои и томатов количество свободных катионов меди не превышает 1% (Mullins et al., 1986). Преимущественное связывание цинка аминокислотами отмечено при более высоких значениях pH ксилемного сока (White et al., 1981). В клетках мезофилла (ячменя) общая концентрация аминокислот в компартментах, окружающих вакуоль, была вдвое выше, чем в вакуолях, и составляла около 100 ммоль/л. Повышенный уровень аминокислот в компартментах с активным метаболизмом, возможно, необходим для связывания металлов (Dietz et al., 1990).

В соке флоэмы (*Yucca*) катионы меди и цинка связаны следующими аминокислотами: аспаратом (Асп), глутамином (Глу) и тирозином (Тир). В форме оксалатов отмечены железо, кальций и магний. Примерно половина щавелевой кислоты содержалась в свободном виде (Mullins et al., 1986).

Относительно высокая устойчивость растений-аккумуляторов селена к его избытку обусловлена их способностью предотвращения появления селеноцистеина и селенометионина в клетках и включения этих соединений в состав белков (Nigam et al., 1969; Brown, Shrift, 1982). Селенометионин не синтезируется вследствие трансформации его предшественника селеноцистеина в небелковые аминокислоты: селенометилцистеин, γ -глутамил-Se-метилселеноцистеин, селеноцистатионин (Brown, Shrift, 1981; Burnell, 1981).

Полиамины. Полимеры, содержащие в повторяющемся звене макромолекулы первичные, вторичные, третичные или четвертичные аминогруппы. Термин «полиамины» используют также для обозначения низкомолекулярных и олигомерных аминов, содержащих в молекуле две или более аминогруппы.

Играют важную роль в регуляции роста и развития растений. Полиамины, содержащие первичные и вторичные аминогруппы, образуют комплексы с ионами металлов: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Связываясь с отрицательными зарядами мембран, полиамины способны предотвращать вызываемое кадмием и медью пероксидное окисление мембранных липидов (Groppa et al., 2001). Полиамины спермин, спермидин, путресцин и кадаверин нейтрализовали отрицательное действие свободных радикалов (Drolet et al., 1986). Избыток тяжелых металлов в среде индуцирует неоднозначные изменения в концентрации полиаминов в растениях. У фасоли в ответ на Cd-стресс концентрация путресцина увеличивалась в корнях, гипокотиле и эпикотиле. Концентрация спермидина увеличивалась в гипокотиле, уменьшалась — в листьях. Концентрация спермина уменьшалась во всех органах (Weinstein et al., 1986). Под влиянием кадмия концентрация полиаминов (путресцина, спермидина и спермина) увеличивалась в клубеньках и уменьшалась в корнях сои (Balestrasse et al., 2003). Очевидно, в корнях синтез этих азотсодержащих дериватов подавлялся больше, чем в клубеньках.

Глутатион. Трипептид (2-амино-5-[[2-[(карбоксиметил)амино]-1-(меркаптометил)-2-оксоэтил]амино]-5-оксопентановая кислота, содержащий необычную пептидную связь между аминогруппой цистеина и карбоксигруппой боковой цепи глутамата. Роль глутатиона в клетке определяется его участием в связывании тяжелых металлов и переносе их на металлотионеины и фитохелатины (Freedman et al., 1989), а также антиоксидантными свойствами (Inzé, Van Montagu, 1995). Глутатион защищает клетку от токсического действия радикалов и в целом определяет величину окислительно-восстановительного потенциала внутриклеточной среды. Уменьшение уровня глутатиона в растениях — один из главных признаков раннего проявления токсического действия тяжелых металлов, свидетельствующий об опасности нарушения клеточного гомеостаза (Schützendübel, Polle, 2002; Rellán-Álvarez et al., 2006). Выявлена тесная связь между концентрацией глутатиона в растениях гороха десяти сортов и их толерантностью к избытку кадмия (Metwally et al., 2005). Склонность растений *Thlaspi* к сверхнакоплению никеля также зависела от концентрации в растениях глутатиона (Freeman et al., 2004).

Металлотионеины. Группа богатых цистеином (Цис) молекул, связывающих тяжелые металлы в комплекс с помощью восстановленных тиоловых групп. Металлотионеины (МТ) встречаются у организмов разных групп. Металлотионеины млекопитающих состоят из 61 молекулы аминокислот, 20 из них — молекулы цистеина. Последние

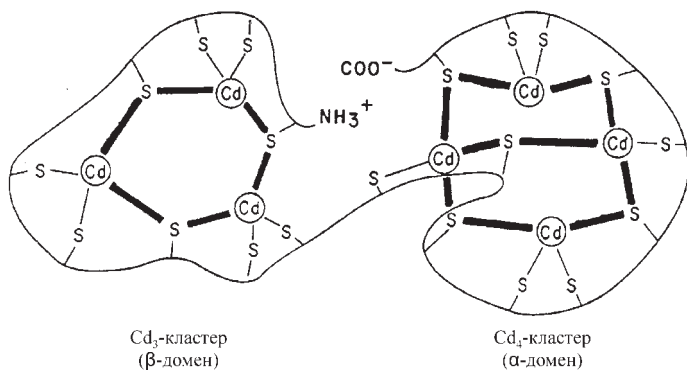


Рис. 7.2. Модель комплекса кадмия с металлотионеинами [по: Klassen et al., 1999, с изменениями]

потенциально связывают семь эквивалентов катионов двухвалентных металлов (см. обзор: Rauser, 1999). Типичный МТ-комплекс состоит из двух доменов: металл₃Цис₉ и металл₄Цис₁₁ (рис. 7.2). Оба домена сопряжены двумя–четырьмя молекулами аминокислот.

Выделены три класса металлотионеинов (Rauser, 1999). Первый класс (МТ-I) включает молекулы МТ, в которых цистеин представлен следующими сочетаниями: Цис-Цис, Цис-Х-Цис, и Цис-ХХ-Цис, где Х — другие аминокислоты. Металлотионеины этого класса обычны для млекопитающих, некоторых рыб, крабов, устриц и мидий. Пептиды второго класса (МТ-II) отличаются от пептидов первого лишь спецификой позиций цистеина. Этот класс обнаружен у дрозофил, нематод, грибов, цианобактерий и растений (зародыши пшеницы). Пока лучше всего изучен механизм связывания молекулами МТ-II кадмия и цинка. У растений некоторых экотипов транскрипция МТ-II индуцируется кадмием, цинком и медью.

Металлотионеины третьего класса (МТ-III) устроены нетипично: цистеин сочетается с γ-глутаминовой кислотой (Глу) и образует последовательности (γ-Глу-Цис)_n-Глу, где n варьирует от 2 до 11; МТ-III характерны для цветковых и голосеменных растений, грибов, водорослей, мхов, папоротников (Gekeler et al., 1988, 1989). Впервые выявлены в делящихся клетках дрожжей *Schizosaccharomyces pombe* (Murasugi et al., 1981). Относительно недавно металлотионеины класса МТ-III стали называть фитохелатинами (Grill et al., 1985).

Фитохелатины. По структуре фитохелатины сходны с глутатионом и классифицируются по виду терминальной аминокислоты пептида (см. обзор: Rauser, 1999; Grill et al., 2007). Всего выделено пять семейств фитохелатинов: семейство глицина, β-аланина (Ала), цистеина, серина (Сер) и глутаминовой кислоты. В каждом семействе пара γ-Глу-Цис повторяется от двух до семи раз в зависимости от вида организма и условий среды. Фитохелатины семейства глицина (Гли) характеризуются следующим составом: (γ-Глу-Цис)_n-Гли. Представители этого семейства появляются у растений различных видов (от мхов и лишайников до высших растений) в ответ на добавление кадмия в среду. Структура пептидов семейства β-аланина (γ-Глу-Цис)_n-β-Ала. Они обнаружены в растениях семейства бобовых (Fabacea). Бобовые тринадцати видов продуцируют в ответ на

загрязнение кадмием только пептиды семейства β -аланина, тогда как двадцати двух видов — пептиды не только семейства β -аланина, но и семейства глицина. Третье семейство фитохелатинов, типичное для злаков (Poaceae), включает пептиды $(\gamma\text{-Глу-Цис})_n$. Они служат субстратом для биосинтеза глутатиона. Четвертое семейство $(\gamma\text{-Глу-Цис})_n\text{-Сер}$ также характерно для злаков: риса, пшеницы, ржи и овса, за исключением кукурузы. Наконец, представители пятого семейства — $(\gamma\text{-Глу-Цис})_n\text{-Глу}$ — изолированы из корней кукурузы после выращивания растений в обогащенной кадмием среде.

Глутатион — субстрат для синтеза фитохелатинов, катализируемого γ -глутамилцистеиндипептидилтрансептидазой или фитохелатинсинтазой (Grill et al., 2007). Фитохелатинсинтаза *Arabidopsis thaliana* молекулярной массой 55 кД состоит из 485 аминокислот (Vatamaniuk et al., 1999). Биосинтез глутатиона происходит в вакуолях. Поэтому в растениях фермент локализован в тканях с высокой вакуолизацией: листьях (главным образом, в трихомах), корнях, семядолях, стеблях, его нет в кончиках корней или корневых волосках.

Биосинтез фитохелатинов индуцируют следующие имеющие сродство к SH-группам ионы химических элементов: Ag^+ , As^{5+} , Au^+ , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Se^{4+} , Sn^{2+} , Te^{4+} , W^{6+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ga^{2+} , In^{3+} , Pb^{2+} , La^{3+} (Grill et al., 2007). Эффективнее всего действует кадмий, а также серебро, висмут, свинец, цинк, медь, ртуть и золото. В растениях кукурузы аккумуляцию фитохелатинов вызывал кадмий, но не ртуть (Rellán-Álvarez et al., 2006). Синтез фитохелатинов могут также индуцировать и необходимые для растений микроэлементы: цинк, никель, железо, молибден, марганец (Grill et al., 1987; Chen et al., 1997), однако участия фитохелатинов в детоксикации таких микроэлементов не выявлено (Schat et al., 2002; Brune et al., 1995). Защитная роль фитохелатинов обнаружена главным образом в отношении элементов, не относящихся к группе необходимых для растений: кадмия, ртути, мышьяка (см. обзор: Grill et al., 2007), за исключением цинка (Kneer, Zenk, 1992).

Детоксикация тяжелых металлов осуществляется благодаря связыванию их катионов SH-группами фитохелатинов. Эти соединения защищают от пагубного действия тяжелых металлов (Cd, Zn) многие растительные ферменты: РБФ-карбоксилазу, оксигеназу, нитратредуктазу, глицеральдегид-3-фосфатдегидрогеназу, алкогольдегидрогеназу, уреазу. После связывания фитохелатинами цинка и кадмия пороговые концентрации этих металлов, вызывающих падение активности ферментов на 50%, возрастали в 10–150 раз. Фитохелатины эффективнее, чем глутатион или цитрат, восстанавливали активность поврежденной кадмием нитратредуктазы (Kneer, Zenk, 1992).

Наиболее детально изучен механизм связывания фитохелатинами кадмия. Этот процесс осуществляется в два этапа:

- 1) образование низкомолекулярных комплексов;
- 2) образование высокомолекулярных комплексов.

Низкомолекулярные комплексы кадмия формируются в цитоплазме, а затем транспортируются в вакуоль с помощью АТФ-зависимых белков семейства ABC. Синтез высокомолекулярных фитохелатиновых комплексов локализован в вакуолях, т. е. в компартментах клетки с высоким содержанием катионов кадмия и сульфидов. В высокомолекулярных комплексах кадмия больше, чем в низкомолекулярных (Ortiz et al., 1995). В целом прямое определение концентрации комплексов фитохелатинов с металлами или металлоидами затруднено, что ограничивает наши представления о стехиометрии образования таких комплексов (Meharg, 2005).

Растения многих видов реагируют на уменьшение в среде концентрации тяжелых металлов снижением содержания фитохелатинов (период полураспада около трех дней). Обратная зависимость — увеличение концентрации фитохелатинов в тканях в ответ на увеличение концентрации тяжелых металлов в среде — обнаруживается не всегда, так как у толерантных растений в детоксикации металлов могут быть задействованы другие органические лиганды или механизмы, не связанные с синтезом фитохелатинов (Rauser, 1999; Grill et al., 2007). Например, растения-гипераккумуляторы меди, кадмия, мышьяка и цинка характеризовались низким уровнем продуцирования фитохелатинов, не коррелированным с концентрацией этих элементов в среде (Ebbs et al., 2002).

Энергетические затраты, связанные с восстановлением серы и синтезом фитохелатинов, трудно признать целесообразными в эволюционном плане, если предположить, что фитохелатины задействованы только в механизме устойчивости растений к избытку кадмия. Возможно, эволюция биосинтеза фитохелатинов связана с их ролью переносчиков серы в восстановлении сульфатов (Steffens, 1990), веществ, защищающих растительный организм от окислительного стресса (Tsuji et al., 2002) или лигандов, транспортирующих металлы из корней в побег (Gong et al., 2003).

Фитин. Встречается главным образом в виде глобоидных включений внутри белковых тел (см. 4.2.3). Основные запасы фитина сосредоточены в зрелых семенах, но и он встречается в вегетативных органах растений. В молодых корнях *Deschampsia caespitosa* фитин приурочен к кортикальным клеткам зон растяжения. Толерантные растения *D. caespitosa* формировали фитаты цинка интенсивнее, чем чувствительные (Van Steveninck, 1987). Образование таких отложений в клетках эндодермы и перицикла кончиков корней — специфическая реакция на избыток цинка многих культурных растений (Van Steveninck et al., 1993). В присутствии кадмия подобный ответ не зафиксирован.

Ферритин. Встречается главным образом в стромах пластид хлоропластов. Способен связывать железо, предотвращая отложение этого металла в хлоропластах в случае его избытка. В пластидах хрустальной травки (*Mesembryanthemum crystallinum* L.) отложения ферритина обнаружены в условиях избытка, а не дефицита железа (Шевякова и др., 2009). Ферритин в цитоплазме и в пространстве между плазмалеммой и клеточными стенками рассматривают как результат утечки ферритина из поврежденных избытком железа хлоропластов. В мутантах *dgl* и *brz* гороха, способных накапливать железо и другие двухвалентные катионы в различных органах, в форме ферритина аккумулировалась только часть поступающего в избытке железа (Becker et al., 1998).

7.3.4. ВЫДЕЛЕНИЕ

Существуют несколько способов выведения избытка микроэлементов за пределы растения: секреция солевыми железами или волосками, аккумуляция в отделяемых органах, удаление с гутационной жидкостью, испарение и вымывание дождем с поверхности побега. Секреция солей — активный процесс, осуществляемый с помощью мембранных насосов или везикул. Секреторные системы растения непосредственно не связаны с проводящей системой. В железах или волосках ионы транспортируются по симпласту, так как боковые стенки их клеток пропитаны лигнином и суберином. В плазмалемме клеток солевых железок лимониума функционирует хлорный насос,

направленный наружу. Ионы натрия и хлора секретируются обычно в эквивалентных количествах. Активность секреции индуцируется высокой концентрацией солей в наружном растворе (Gorham, 1987; Полевой, 1989). У мангрового дерева *Avicennia marina* солевыми железами экскретируется до 40% солей, транспортируемых в побег по ксилеме (Waisel et al., 1986). Однако секреция солей — вторичный механизм солеустойчивости растений. Первичным и наиболее важным механизмом является ограничение или исключение притока солей в клетки корня (Gorham, 1987).

Солеустойчивость высших растений зависит от эффективности перераспределения солей между органами одного индивида. Растения солеустойчивых видов накапливают, как уже упоминалось, хлор и натрий в старых листьях и тем самым ограничивают приток солей в листья молодые. Обогащенные солями старые листья преждевременно опадают. Отчуждение избытка солей с опадающими листьями у растений напоминает механизм экскреции солей у животных.

Многие макроэлементы (калий, магний, кальций) удаляются за пределы растений, например подсолнечника, с гутационной жидкостью (Tanner, Beevers, 2001). У люпина белого найден такой же путь экскреции в отношении марганца, накапливавшегося преимущественно в периферических частях листьев (Page, 2006).

В надземных (аэрируемых) частях растений некоторое количество селена обезвреживается вследствие его улетучивания. В последнее время этот феномен интенсивно изучается в связи с проблемами фиторемедиации: использованием растений для обезвреживания обогащенных селеном почв и природных вод (подробнее см. 7.5). Основное летучее соединение селена диметилселенид, его предшественник — селенометионин. Скорость улетучивания селена зависит от вида растений, а также от концентрации и химических форм селена и серы в почвах, от времени года. В лабораторных экспериментах наибольшая скорость улетучивания зарегистрирована у брокколи и кочанной капусты (300–350 мкг Se/ м² листа в сутки), тогда как у свеклы, бобов, салата-латука, лука этот показатель значительно меньше: < 15 (Terry et al., 1992). У растений брокколи, способных к накоплению до нескольких сотен мкг Se / г сухой массы, скорость улетучивания селена при низком уровне снабжения серой в семь раз выше, чем при высоком. Сера — конкурент селена, она подавляет поглощение селена корнями и его ассимиляцию внутри растений (Zayed, Terry, 1992).

В конденсатах испарений с поверхности растений зафиксированы наряду со щелочными и щелочноземельными элементами летучие органические комплексы тяжелых металлов. За сутки один гектар хвойного леса продуцирует до 30 кг летучих соединений, содержащих минеральные вещества. В год с поверхности растительности площадью в один квадратный километр выделяется до 9 кг цинка и 5 г свинца (Добровольский, 2003).

В листьях концентрация многих химических элементов снижается после дождя: на 50–80% по сравнению с первоначальным уровнем. Наиболее интенсивно вымываются из листьев микроэлементы бор, молибден и цинк. Поэтому пробы растений для анализа рекомендуется отбирать спустя два-три дня после сильного дождя (Ковалевский, 1991). Эффективность вымывания тяжелых металлов из листьев детерминирована количеством и интенсивностью выпадающих осадков. В засушливых условиях соли скапливаются на поверхности листьев в кристаллическом виде.

У Cu-толерантных растений *Silene vulgaris* избыток меди может выводиться за пределы клеток через плазматическую мембрану с участием АТФаз Р-типа (Van Hoof et al., 2001).

Подавление активности генов *ActP*, кодирующих синтез таких переносчиков, провоцировало у *Rhizobium leguminosarum* и *Sinorhizobium meliloti* появление признаков сверхчувствительности к меди (Reeve et al., 2002). Повышенную устойчивость алжирского ячменя сорта Sahara-3771 к избытку бора связывают с высокой активностью транспортера Bot1, участвующего в выделении бора из клеток (Sutton et al., 2007).

7.3.5. ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ

Повышение устойчивости клеточной плазмы рассматривают как часть общего механизма толерантности высших растений к избытку химических элементов. Избыток меди приводил не только к изменению структуры некоторых форм пероксидаз и СОД, но и к появлению в корнях двух новых катионных и двух новых анионных форм пероксидаз. Кроме того, существенно возросла активность Mn-СОД в корнях и Cu,Zn-СОД в листьях кукурузы (Doncheva et al., 2006).

У солеустойчивых видов растений в опытах *in vitro* выше оптимальный уровень концентраций солей (K^+ , Mg^{2+}), необходимый для белкового синтеза, по сравнению с неустойчивыми видами (Flowers, Dalmond, 1992). В условиях засоления солеустойчивые виды улучшают водный обмен клетки с помощью органических протекторов: сорбитола, пинитола, глицин-бетаина, пролина (Marschner, 1997). Накопление в условиях солевого стресса полиаминов (путресцина) в растениях благоприятно для их роста, повышения содержания хлорофилла, ДНК и РНК (Krishnamurthy, 1991). В целом природа механизма ферментативных изменений пока не изучена. Возможно, в него вовлечены процессы, связанные с усилением синтеза чувствительных ферментов или изменением их свойств. Сводка ответных реакций растений на избыток металлов приведена в работе (Shah, Nongkynrih, 2007).

В целом высокая устойчивость к тяжелым металлам характерна для растений многих таксономических групп: Poaceae, Caryophyllaceae, Brassicaceae и др. Злаки родов *Agrostis* (*A. capillaris*) и *Festuca* (*F. ovina* и *F. rubra*) — типичные обитатели обогащенных металлами почв. Однако эти виды обычны и в нормальных условиях произрастания, на лугах и пастбищах. В качестве индикатора загрязнения почв медью широко используется *Viscaria alpine* (Caryophyllaceae). Различные виды ярутки *Thlaspi*, Brassicaceae, — гипераккумуляторы тяжелых металлов (Tyler et al., 1989).

7.4. РАСТЕНИЯ-ГИПЕРАККУМУЛЯТОРЫ

7.4.1. ВИДЫ РАСТЕНИЙ

Насчитывается около 450 видов таких растений. Растения-сверхнакопители (гипераккумуляторы) способны накапливать в своих органах металлы: их концентрации на один-три порядка превышают концентрации металлов в тканях обычных растений (Shah, Nongkynrih, 2007). Встречаются на территориях сильного загрязнения металлами. В золе представителей так называемой галмейной растительности (виды растений — индикаторов цинковых руд) концентрация оксида цинка достигает 10–20%, что более чем в 150 раз превышает средний уровень, характерный для растительности суши (Добровольский, 2003). Сверхнакопление установлено для следующих элементов (см.

обзор: Прасад, 2003): цинка (до 4% от биомассы надземных органов), никеля (до 3,8%), кобальта (до 1,2%), селена (до 0,4%), кадмия (до 0,2%), мышьяка (до 0,75%).

Типичные растения — сверхнакопители никеля — видов сем. Brassicaceae (*Alyssum*, *Thlaspi*), цинка — сем. Brassicaceae (*Thlaspi*), меди и кобальта — сем. Lamiaceae, Scrophulariaceae. Более 75% обнаруженных видов-гипераккумуляторов входят в группу накопителей никеля. Большинство из них относится к семействам Asteraceae (27), Brassicaceae (82), Вухасеae (17), Euphorbiaceae (83), Flacourtiaceae (19), Rubiaceae (12), Violaceae (9), произрастают в тропических и субтропических зонах: Куба, Новая Каледония, Индонезия, Филиппины, Бразилия, Австралия, Южная Африка, Средиземноморье (Phytoremediation..., 2000).

Закономерности распределения никеля по органам и тканям растений подробно отражены в работе И. В. Серегина и А. Д. Кожевниковой (2006). Большинство растений накапливают никель преимущественно в корнях, по крайней мере, до пороговой концентрации этого металла в почве. Превышение этого порога может сопровождаться бесконтрольным накоплением никеля в побегах и гибелью растений. Гипераккумулятор *Sebertia acuminata* накапливал больше всего никеля в стебле, особенно во флоэме, и плодах. Аккумуляция никеля в плодах уменьшалась в следующей последовательности: рудиментарный эндосперм > мякоть плода > ткани семядолей зародыша > кожура плода > семенная кожура (Sagner et al., 1998). В корнях кукурузы содержание никеля в протопластах клеток выше, чем в клеточных оболочках. Наибольшая концентрация обнаружена в эндодерме и перицикле. Следовательно, эндодерма не препятствует, как в случае с кадмием и свинцом, поступлению никеля в ткани центрального цилиндра корня. Скопление никеля обнаружено и в местах перфорации сосудов ксилемы, что может рассматриваться как один из механизмов ограничения транспорта никеля в надземные органы растений. Связывание в ксилемном соке — еще один механизм детоксикации металлов в растениях-гипераккумуляторах (Серегин и др., 2003).

В естественной среде обитания представители диких видов — сверхаккумуляторов металлов обычно характеризуются медленным ростом, небольшой биомассой, ограниченной селективностью к металлам. Виды рода *Thlaspi* преимущественно обитают на обогащенных никелем почвах и могут накапливать до 3% этого металла от сухой массы. Однако некоторые виды этого рода отличает способность аккумулировать одновременно несколько металлов: *T. caerulescens* — кадмий, никель, свинец, цинк; *T. goesingense* и *T. ochroleucum* — никель, цинк; *T. rotundifolium* — никель, свинец, цинк (см. обзор: Shah, Nongkynrih, 2007). В то же время растения *T. caerulescens*, способные к повышенной аккумуляции в своих надземных органах кадмия и цинка, характеризовались более низкой по сравнению с обычными видами интенсивностью накопления меди (Benzarti et al., 2008).

Отдельные виды сем. Fabaceae (*Astragalus bisulcatus*, *A. racemosus*), сем. Asteraceae (*Aster occidentalis*, *Machaeranthera ramosa*) и сем. Brassicaceae (*Stanleya pinnata*) известны как аккумуляторы селена, способные накапливать более 40 мг Se/г сухой массы. Плодовые растения сем. Lecythydaceae (*Bertholletia excelsa*, *Lecythis zabucaja*, *L. ollaria*, *L. elliptica*) также относят к этой группе (Broadley et al., 2006; White et al., 2007).

Выявлены большие видовые различия по содержанию селена в побегах растений. Типичные аккумуляторы селена — представители родов *Astragalus*, *Xylorrhiza*, *Stanleyea*. Содержание селена в побегах таких растений превышает 20–30 мг Se /кг сухой массы (Rosenfeld, Beath, 1964). Однако содержание селена в побегах у представителей

видов и экотипов *Astragalus* может различаться в 100–200 раз (Shrift, 1969; Davis, 1986). Очень высокий уровень аккумуляции селена в побеге (несколько сотен мкг/г массы) отмечен у видов сем. Cruciferae (Zayed, Terry, 1992).

В целом определение понятия «растение-гипераккумулятор» затруднено, поскольку концентрация накапливаемых в побегах элементов сильно варьирует в зависимости от природы последних (Baker, Whiting, 2002). Хотя стратегия гипераккумуляции менее распространена, чем стратегия исключения, феномен гипераккумуляции — привлекательная модель для изучения механизмов адаптации высших растений к избытку тяжелых металлов. Однако ни механизм, ни экологическая функция этого явления до сих пор не расшифрованы (Meharg, 2005).

7.4.2. ТРАНСПОРТНЫЕ СИСТЕМЫ

В поглощении растениями избыточного количества металлов-микроэлементов задействованы такие же транспортные системы, как и при их обычной концентрации: ZRT, ZIP, CDF (см. 3.1), АТФазы (см. обзор: Gasic, Korban, 2006). Транспортёры, участвующие в поглощении различных металлов (необходимых и токсичных), представлены в табл. 7.9.

Таблица 7.9. Транспортёры металлов в растениях
[модифицировано по: Clemens, 2001]

Локализация в клетке	Транспортёр	Транспортируемые металлы
Цитоплазма	ZIP4	Zn ²⁺ , Cd ²⁺
	ZNT1	Zn ²⁺ , Cd ²⁺
	ITR1	Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺
	COPT1	Cu
	AtVramp1/3/4	Fe ²⁺ , Cd ²⁺
	LCT1	Cd ²⁺ , Ca ²⁺
Вакуоль	ZAT1	Zn ²⁺
	AtMRP	Cd-фитохелатин
	HMT1	Cd-фитохелатин
	CAX2	Cd
Аппарат Гольджи	RAN1	Cu-комплекс

Белки семейства ZIP способны поглощать не только необходимые микроэлементы (Fe, Mn, Zn), но и кадмий. Представители сверхнакопителя цинка и кадмия *Thlaspi caerulescens* отличались от не способных к сверхнакоплению растений вида *T. arvense* более высоким уровнем экспрессии в корнях и побегах генов *ZNT1*, отвечающих за транспорт ионов Zn²⁺ и Cd²⁺ (Krammer, 2000; Lasat et al., 2000). Отметим, что у сверхнакопителя цинка и кадмия *Arabidopsis halleri* обнаружены небольшие изменения в ответ на высокие, но не токсичные концентрации цинка или кадмия в уровне экспрессии генов, причастных к сверхнакоплению металлов и к металлоустойчивости растений. В то же время высоким был уровень экспрессии генов, вовлеченных в поддержание гомеостаза (Becher et al., 2004; Weber et al., 2004). В результате в корнях и побегах увеличивалось количество транспортирующих металлы ZIP- и MTP1-белков, а также АТФаз Р-типа и изоформ никотианаминсинтазы. Последний фермент участвует, как известно, в синтезе никотианамина, вовлеченного в связывание металлов и их детоксикацию

(см. 7.3.3). У *A. halleri* белок МТP1 приурочен к тонопласту и, по-видимому, вовлечен в детоксикацию цинка путем транспорта этого металла в вакуоль (Dräger et al., 2004).

Предполагают, что сверхнакопление цинка происходит вследствие снижения у растений порога чувствительности Zn-сенсора (Krämer, Clemens, 2005). В транспорте цинка в надземные органы, возможно, участвует белок НМА4 (Papouan, Kochian, 2004).

При сопоставлении гипераккумулятора *Thlaspi caerulescens* с видом, не способным к сверхнакоплению металлов *T. arvense*, не выявлено различий по значениям константы Михаэлиса (K_m), характеризующим поглощение корнями Zn^{2+} : 6 и 8 мкмоль/л соответственно. Однако у растений-гипераккумуляторов максимальная скорость поглощения цинка (V_{max}) была в пять раз выше в сравнении с обычными растениями (Lasat et al., 1996). На основе этих данных авторы предположили, что в плазмалемме корней растений-гипераккумуляторов сосредоточено больше транспортеров, чем у растений, не обладающих феноменом гипераккумуляции. Позже показано, что гипераккумуляция цинка в растениях *T. caerulescens* коррелировала с зависящим от Zn-статуса растений высоким уровнем экспрессии генов *ZNT1*, ответственных за синтез Zn-транспортеров в корнях и побегах (Kochian et al., 2002).

Растения-гипераккумуляторы (*T. caerulescens*) способны избирательно сосредоточивать свои корни в участках почвы, характеризующихся высоким содержанием цинка и/или кадмия (Whiting et al., 2000). Очевидно, такие растения обладают сенсорными системами, воспринимающими высокие концентрации металлов. Последние в свою очередь действуют как триггер, вызывающий усиление роста корней у растений-гипераккумуляторов.

Существует мнение, что феномен гипераккумуляции и устойчивость растений к избытку металлов или металлоидов — независимые характеристики. Устойчивость растений к избытку цинка находится под контролем одного гена, тогда как гипераккумуляция цинка — под контролем нескольких генов (см. обзор: Meharg, 2005). Эти данные свидетельствуют в пользу предположения, что эволюция устойчивости растений к избытку металлов предшествовала эволюции их сверхнакопления.

7.4.3. БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ГИПЕРАККУМУЛЯЦИИ

Биологическое значение гипераккумуляции металлов однозначно не определено. Наибольшее распространение получила гипотеза «защиты», согласно которой высокая концентрация металлов в растительных тканях, особенно покровных, препятствует проникновению в растения патогенных микроорганизмов. В накапливавших много никеля растениях *Streptanthus polygaloides* патогенный штамм *Xanthomonas campestris* не развивался, а рост паразитического гриба *Erysiphe polygoni* и нектротрофного гриба *Alternaria brassicola* подавлялся. Гипераккумуляция металлов может защищать растения от травоядных организмов (Boyd, Martens, 1994), предпочитающих поедать растения с низкой концентрацией металлов. Личинки *Pieris rapae* не окукливались, если им скармливали листья *S. polygaloides*, выращенные на обогащенной никелем почве (Boyd et al., 1994). Недавно предложена гипотеза (Palomino et al., 2007), согласно которой избыточное накопление никеля повышает толерантность растений к повреждениям, вызываемых травоядными организмами, путем усиления поглощения растениями из почвы других питательных элементов и, следовательно, повышения жизнеспособности растений. Возможно, накопление в надземных органах никеля уменьшает транспирацию

влаги через кутикулу и тем самым повышает устойчивость растений к засухе — гипотеза «засухоустойчивости» (Severne, 1974).

Растения-аккумуляторы населяют главным образом обогащенные селеном почвы и редки в почвах с низким содержанием этого элемента (Brown T.A, Shrift, 1982). Существуют предположения о необходимости селена для растений этой группы. Произрастание на обогащенных селеном почвах дает таким растениям (White, 2006) эволюционное преимущество, т. е. возможность осваивать незанятые экологические ниши. Высокая концентрация селена в тканях служит растениям-аккумуляторам защитой от грибных инфекций и насекомых (Vickerman et al., 2002; Hanson et al., 2003, 2004). Возможно, Се-аккумуляторы — остатки древней флоры, сформировавшейся в период широкого распространения обогащенных селеном почв (Brown, Shrift, 1982).

7.5. ФИТОРЕМЕДИАЦИЯ

Это распространенный способ использования зеленых растений для извлечения из окружающей среды веществ-загрязнителей (поллютантов) или для их обезвреживания (Микроэлементы ..., 2009). Фиторемедиация применяется для очистки почв, природных вод и воздуха от поллютантов органической и неорганической природы. Обогащенные поллютантами части растений (обычно надземные) сжигаются, компостируются или хранятся с соблюдением мер предосторожности, предъявляемым к особо опасным материалам. Кроме того, имеются специальные технологии извлечения тяжелых металлов из биомассы растений (Salt et al., 1998; Sriprang, Murooka, 2007). Важнейшие виды растений, используемые для восстановления окружающей среды, представлены в табл. 7.10.

Таблица 7.10. Важнейшие виды растений, используемые для восстановления окружающей среды [по: Прасад, 2003, Shah, Nongkynrih, 2007]

Виды растений	Функции
<i>Allysum</i>	Накопитель никеля
<i>Phytolacca acinosa</i>	Накопитель марганца
<i>Amaranthus retroflexus</i> , <i>Brassica canola</i>	Накопители ¹³⁷ Cs
<i>Armoracia rustica</i> , <i>Phaseolus acutifolius</i>	Накопители тяжелых металлов
<i>Armeria maritima</i>	Накопитель цинка
<i>Antriplex prostrate</i>	Накопитель солей
<i>Azolla pinnata</i> , <i>Hydrocotyle umbrellata</i>	Накопитель свинца, меди, кадмия и железа
<i>Brassica juncea</i> , <i>Cannabis sativa</i> , <i>Cardamonopsis hallerii</i>	Сверхнакопители металлов
<i>Ceratophyllum demersum</i>	Накопитель металлов
<i>Datura innoxia</i>	Накопитель бария
<i>Eucaliptus sp.</i>	Накопитель натрия и мышьяка
<i>Helianthus annuus</i>	Накопитель свинца и урана, удаляет ¹³⁷ Cs и ⁹⁰ Sr в гидропонных реакторах
<i>Lemna minor</i>	Накопитель свинца, меди, кадмия и железа
<i>Pteris vittata</i>	Сверхнакопитель мышьяка
<i>Salix sp.</i> , <i>Pistia stratiotes</i> , <i>Azolla caroliniana</i> ,	Накопители тяжелых металлов

Весьма перспективна для фиторемедиации душистая герань (*Pelargonium sp.*). Ее преимущества — в густой листве (связывает большие количества металлов), разветвленной корневой системе (эффективно поглощает металлы из почвы), невысокой потребности

в питательных элементах и воде. Кроме того, биомасса душистой герани может служить источником экстрактивных масел (Dan et al., 2002).

Существует несколько направлений фиторемедиации загрязненных тяжелыми металлами территорий: фитоэкстракция, фитостабилизация, перевод с помощью растений загрязняющих веществ в летучие формы, ризофилтрация (Salt et al., 1998).

7.5.1. ФИТОЭКСТРАКЦИЯ

Фитоэкстракция — направление фиторемедиации, сосредоточенное на извлечении из почв с помощью растений тяжелых металлов и радионуклидов. Фитоэкстракция может быть естественной и химически индуцированной (Salt et al., 1998).

7.5.1.1. Естественная фитоэкстракция

Дикие виды растений. Эта технология основана на извлечении тяжелых металлов из почвы с помощью растений-гипераккумуляторов. Содержание в таких растениях никеля, цинка, меди часто достигает 1–5% от сухой массы (Raskin et al., 1997). Фиалка (*Viola calaminaria*) и ярутка (*Thlaspi caerulescens*) — типичные представители таких растений. В биомассе растений этих видов содержание цинка достигает соответственно 1 и 1,7% от сухой массы (Ingrouille, Smirnoff, 1986). Обычно уровень цинка колеблется в диапазоне 0,001–0,02%. Селен аккумулируют (примерно 0,6%) растения рода *Astragalus*, а никель (примерно 1% от сухой массы) — *Alyssum bertolonii* (см. обзор: Salt et al., 1998).

Эффективность использования растений-сверхнакопителей определяется скоростью накопления металлов в биомассе в расчете на один год. Накопление микроэлементов растениями ограничивают следующие факторы: доступность микроэлемента-загрязнителя в почве, скорость его поглощения корнями, степень устойчивости растений к избытку микроэлемента, транспорт микроэлемента из корней в побег. Практическое значение имеют годовые масштабы удаления металлов с помощью растений, исчисляемые сотнями или тысячами килограммов с гектара. Однако даже при таких масштабах очистка почв с помощью растений-сверхнакопителей занимает 15–20 лет. Эти сроки слишком велики, чтобы рассматривать такие технологии в качестве практически пригодных (Chaney et al., 1997). По некоторым расчетам (Brown et al., 1994), может понадобиться 28 лет, чтобы очистить с помощью *T. caerulescens* почву, загрязненную цинком на уровне 2,1 г/кг.

Многие загрязненные селеном почвы не пригодны для выращивания культурных растений. В связи с этим разработано несколько стратегий их очистки и использования:

- 1) выращивание толерантных видов/сортов растений, не способных к накоплению селена в большом количестве;
- 2) использование сульфатов для ограничения поглощения селена растениями;
- 3) превращение почвенных форм селена в формы, не доступные для растений.

Последняя стратегия включает использование микроорганизмов для превращения селена в летучую или элементарную формы (Frankenburger, Arshad, 2001; Dhillon, Dhillon, 2003) и наиболее эффективна для снижения концентрации селена в частях растений, употребляемых в пищу. Обогащенные селеном растения целесообразнее всего не сжигать, а использовать в качестве «зеленых» удобрений для внесения в недостаточно обеспеченные селеном почвы (Terry et al., 2000; Dhillon, Dhillon, 2003).

В настоящее время выявлены виды р. *Brassica* (*B. juncea*, *B. napus*), перспективные для фиторемедиации загрязненных селеном почв. Представители этих видов не только устойчивы к высоким концентрациям селена, но и способны аккумулировать и эффективно превращать его в летучие формы (White et al., 2006). В условиях гидропоники скорость улетучивания селена из растений может превышать 2,5 мг/кг фитомассы в сутки (Terry et al., 2000).

Растения *Stanleya pinnata* (Pursh.) также можно использовать в целях фиторемедиации селена (Parker et al., 2003). Этот вид многолетних растений сем. Brassicaceae, широко распространенный в западной части США, — гипераккумулятор селена. Экоотипы растений этого вида характеризуются вариабельностью в аккумуляции селена. Все изученные популяции *S. pinnata* предпочитают поглощать SeO_4^{2-} , а не SO_4^{2-} , при этом селен в побегах сосредоточен главным образом в пуле растворимых аминокислот — предшественников летучих форм селена (диметилдиселенида). Возможно, поэтому представители указанного вида характеризуются необычайно высокой способностью испарять селен: от 21 до 45% от его общего содержания в листьях, что может повысить эффективность фиторемедиации. Растения *S. pinnata* обладают превосходной устойчивостью к избытку в почве бора и умеренной устойчивостью к засолению. Представители р. *Astragalus* (гипераккумуляторы селена) отличаются медленным ростом, что ограничивает перспективы их использования для фиторемедиации в широком диапазоне почвенно-климатических условий.

Малая биомасса растений-гипераккумуляторов — главный недостаток метода фитоэкстракции. Рослые растения чувствительны к тяжелым металлам и не способны накапливать их в большом количестве. Перспективными быстрорастущими видами-сверхаккумуляторами никеля являются *Allisum bertolonii* и *Berkheya coddii*, формирующие массивные побеги, соответственно 9 и 22 т сухой массы/га (Robinson B. H. et al., 1997a,b). Относительно высоким потенциалом экстракции цинка и кобальта характеризуются растения *Brassica napus* (Abdel-Sabour, Al-Salama, 2007). Однако быстрорастущих видов растений, аккумулирующих цинк, медь, свинец, кадмий, хром, пока не обнаружено.

В прямой зависимости от величины биомассы находится накопление металлов обычной растительностью. В степной растительности Забайкалья (Россия), продуктивность которой в восемь раз ниже луговой и культурной, накопление железа составляло в среднем 129 г/га. В луговой злаковой растительности значение этого показателя составило 481 г/га, в луговой разнотравной — 827, осоковой — 515, культурной злаковой — 329 г/га (Кашин, Иванов, 2007). Не случайно, агрохимические мероприятия (применение макро- и микроудобрений), стимулирующие рост растений одновременно усиливают фитоэкстракцию многих тяжелых металлов: кадмия, свинца, меди, цинка (Sun et al., 2007).

Ацидофикация ризосферы и выделение корневых экссудатов — механизмы, с помощью которых растения модифицируют почву для улучшения поглощения питательных элементов. Однако значения pH ризосферы гипераккумулятора *Thlaspi caerulescens* могут даже возрастать (Luo et al., 2000). Предполагают, что корневые экссудаты растений этого вида не играют существенной роли в мобилизации металлов (Zhao et al., 2001). В вегетационных опытах установлено, что наиболее интенсивное накопление в побегах *T. caerulescens* цинка происходило преимущественно за счет поглощения его наиболее растворимых форм (Whiting et al., 2001). Очевидно, корни растений из группы сверхнакопителей обладают слабым растворяющим по отношению к соединениям цинка

действием. Поэтому эффективность использования *T. caerulescens* в целях фиторемедиации во многом зависит от свойств очищаемых почв, влияющих на мобильность тяжелых металлов.

Прогресс в развитии фитоэкстракции связан с методами генетической модификации растений или поиском новых интенсивно растущих видов растений-гипераккумуляторов. Проблему медленного роста растений преодолевают, отбирая или создавая формы растений, свойства которых способствуют сверхнакоплению металлов в побегах. В целях фиторемедиации вместо растений-гипераккумуляторов применяют также культурные растения обычных видов: кукурузу, табак, индийскую горчицу, овес, ячмень, горох, подсолнечник и др. (см. обзор: Evangelou et al., 2007). Перспективным для фиторемедиации считают факультативный галофит хрустальную травку (*Mesembryanthemum crystallinum* L.). Растения этого вида способны к значительной аккумуляции тяжелых металлов и их выносу с биомассой в расчете на одно растение: до 50 мкг меди и 560 мкг цинка (Холодова и др., 2005).

Генетически модифицированные растения. Выделяют следующие направления генной инженерии растений для целей фиторемедиации: обеспечение высокого уровня экспрессии генов, контролирующих транспорт избыточного количества тяжелых металлов в растения, трансформация в обычные растения чужеродных генов, вовлеченных в сверхаккумуляцию металлов (Sriprang, Murooka, 2007).

Генетическая модификация растений табака, направленная на повышение в них содержания белка NtCDP4 — катионного канала в плазматической мембране, увеличивала в два раза транспорт свинца в побег, чувствительность растений к свинцу и устойчивость к никелю (Arazi et al., 1999). С помощью регуляции переносчиков семейства генов ZIP у *T. caerulescens* и анализа мутантов *Arabidopsis*, различавшихся по ответу на воздействие металлов, обнаружены новые гены, отвечающие за устойчивость растений к тяжелым металлам, и сформулированы перспективные направления создания растений со свойствами сверхнакопителей металлов (Lasat et al., 2000).

Отметим, что решение проблемы сверхнакопления неразрывно связано с повышением устойчивости растений к высоким концентрациям загрязняющих элементов. В растениях-сверхнакопителях детоксикация металлов достигается различными путями: хелатированием металлов, их внутриклеточной компартментацией в вакуолях, концентрированием в апопласте, а также эпидермисе или трихомах листьев. Методы генной модификации растений направлены на усиление в трансгенных растениях продуцирования хелатирующих или иных связывающих токсичные элементы веществ, выведения элементов из цитоплазмы в вакуоль, а также химической трансформации токсичных соединений — перевода в летучую форму (см. обзоры: Прасад, 2003; Shah, Nongkynrih, 2007).

Кроме того, методы модификации растений включают индукцию сверхэкспрессии генов, кодирующих синтез тех ферментов, которые участвуют в образовании S-содержащих органических лигандов: глутатиона, гистидина, фитохелатинов и других представителей металлотионеинов. Внедрение в растения *Nicotiana* sp., *Brassica* sp., *A. thaliana* чужеродных генов MT (мышей, человека, дрожжей, гороха), кодирующих синтез металлотионеинов, увеличивало устойчивость трансгенных растений к кадмию, однако скорость поглощения растениями металлов существенно не менялась (см. обзор: Sriprang, Murooka, 2007). Генетическая модификация синтеза ферментов, вовлеченных в обра-

зование глутатиона и фитохелатинов, может повышать устойчивость растений к тяжелым металлам и их аккумуляцию в растениях (Zhu et al., 1999). Трансгенные растения индийской горчицы, характеризовавшиеся сверхэкспрессией генов, ответственных за синтез фитохелатинсинтазы и глутатионсинтазы, накопили в 1,5–2 раза больше кадмия и цинка по сравнению с особями дикого вида. Кроме того, растения с высоким уровнем фитохелатинсинтазы отличала более высокая аккумуляция меди, хрома и свинца (Bennett et al., 2003).

Введение в растения *Arabidopsis thaliana* микробных генов, кодирующих синтез АТФ-фосфорибозилтрансферазы (катализирует первую стадию синтеза гистидина), приводило к увеличению по сравнению с представителями дикого вида концентрации гистидина в трансгенных растениях и их устойчивости к избытку никеля (Wycisk et al., 2004). Вместе с тем дикие и трансгенные растения не отличались по накоплению в листьях никеля. Трансгенные растения *Brassica juncea* с высоким уровнем экспрессии генов, кодирующих АТФ-сульфурилазу, характеризовались по сравнению с диким видом повышенной интенсивностью накопления селена и устойчивостью к селену и другим элементам: кадмию, цинку, меди, ртути, мышьяку (Van Huysen et al., 2003). Трансформация в растения *Arabidopsis* гена *E. coli Znt A*, кодирующего синтез транспортеров Pb^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} , сопровождалась повышением устойчивости трансгенных растений к свинцу и кадмию (Lee et al., 2003).

Растения *A. thaliana* с внедренными бактериальными генами, кодирующими синтез органомеркуриаллиазы, которая катализирует образование $Hg(II)$ из органических соединений ртути, и Hg^{2+} -редуктазы, восстанавливающей $Hg(II)$ до газообразной формы $Hg(0)$, были в 50 раз устойчивее к избытку ртути по сравнению с представителями дикого вида (Bizily et al., 2000). Положительный эффект достигался вследствие превращения высокотоксичных органических соединений ртути в менее токсичный ион Hg^{2+} и улетучивания элементарной ртути из растений.

Введение в растения *A. thaliana* генов *Saccharomyces cerevisiae*, кодирующих синтез вакуолярных транспортеров металлов, сопровождалось повышением устойчивости трансгенных растений к избытку свинца и кадмия и увеличением более чем в два раза накопления этих металлов в побегах (Song et al., 2003). Перенос генов *SAX2* (кодируют синтез вакуолярного Ca^{2+}/H^{+} -антипортера) из растений *Arabidopsis* в растения табака *Nicotiana tabacum* приводило к изменению содержания Ca^{2+} , Cd^{2+} и Mn^{2+} в трансгенных растениях и повышению устойчивости последних к избытку Mn^{2+} (Hirschi et al., 2000).

Методы генной инженерии по созданию перспективных для фиторемедиации селена растений включают (см. обзор: White et al., 2006): сверхэкспрессию генов, ответственных за синтез АТФ-сульфурилазы, γ -глутамилцистеинсинтазы, глутатионсинтазы, селеноцистеинметилтрансферазы, а также сверхэкспрессию генов, ответственных за синтез связывающего селен белка (AtSBP1).

Симбиотические системы. Повышение эффективности фитоэкстракции может достигаться с помощью формирования и генетической модификации симбиотических систем. Малоперспективно исключительное использование в биоремедиации микроорганизмов, так как после их естественного разложения поглощенные ими металлы осаждаются в почве. Тяжелые металлы могут накапливаться в клубеньках, что позволяет обезвреживать почву, изымая накопившееся в клубеньках металлы вместе с бобовыми растениями (Sriprang et al., 2002). Небезуспешны попытки генетической модификации

бактероидов в направлении повышения скорости поглощения ими тяжелых металлов (Sriprang, Murooka, 2007).

Применение микоризных грибов — другая стратегия создания в целях фиторемедиации симбиотических систем. Она базируется на увеличении с помощью грибов площади комбинированной поверхности корней у растения-хозяина и, как следствие, интенсивности поглощения им различных элементов (Badri, Springuel, 1994). В корнях соевых, зараженных грибами *Paxillus*, токсические эффекты кадмия не были обнаружены. Возможно, в детоксикации этого тяжелого металла участвовали вторичные метаболиты (фенолы), образование которых в корнях растения-хозяина индуцировали грибы *Paxillus*, формирующие эктомикоризы. Грибной чехол, окружающий корни, может служить механической защитой от повреждающего действия тяжелых металлов (Schützendübel, Polle, 2002).

7.5.1.2. Индуцированная фитоэкстракция

Технология химически индуцированной фитоэкстракции предусматривает повышение мобильности в почве тяжелых металлов с помощью химических реагентов и извлечение металлов растениями.

Хелатирующие агенты. Положительный результат получен вследствие применения различных синтетических аминокислот: ЭДТА, ДТПА, ЭГТА, НТА и др. (см. обзор: Shah, Nongkynrih, 2007; Evangelou et al., 2007). В почве хелаторы связывают тяжелые металлы в мобильные комплексы и тем самым увеличивают их доступность растениям-экстракторам. В результате такого химического воздействия на почву значительно возрастает масса отчуждаемых с растениями тяжелых металлов. По различным данным, после внесения в почву ЭДТА увеличивался вынос растениями различных видов тяжелых металлов (Pb, Cu, Zn, Cd) в 1,4 – 111 раз. Аналогичные данные получены относительно других аминокислот (Evangelou et al., 2007).

По эффективности действия свинца на аккумуляцию горохом и кукурузой синтетические хелаторы расположились в следующем ряду: ЭДТА > ГЭДТА > ДТПА > ЭГТА > ЭДДГА (Huang et al., 1997). После применения ЭДТА количество мобильных форм металлов в почве обычно превышает абсорбционную способность растений. Для растений *Zinnia elegans* Jacq выявлена оптимальная концентрация ЭДТА (2,4 ммоль/кг). При такой концентрации отмечалась стимуляция не только поглощения свинца, но и роста проростков этого вида (Shuang Cui et al., 2007). Выявлена высокая эффективность индуктивного действия НТА в отношении накопления в растениях мышьяка и цинка (Chiu et al., 2005). Сведения о фитотоксичности НТА противоречивы, она зависит от вида растений и экспериментальных условий (Evangelou et al., 2007).

Перспективны для целей фитоэкстракции природные аминокислоты, например этилендиаминдисуццинат (ЭДДС), который продуцируется многими микроорганизмами (Goodfellow et al., 1997) и может быть получен искусственным путем. Установлено, что ЭДДС эффективнее ЭДТА индуцирует поглощение растениями меди, никеля и цинка в отличие от кадмия и свинца (Meers et al., 2005). Более эффективное действие на фитоэкстракцию свинца ЭДТА по сравнению с ЭДДС отмечено и в других работах (Epelde et al., 2008). По некоторым данным (Hauser et al., 2005), ЭДДС эффективен в равной степени по отношению к свинцу и меди. В опытах с растениями *Brachiaria*

decumbens ЭДДС, действующий на окружающую среду менее пагубно, эффективнее ЭДТА стимулировал вынос побегами кадмия, цинка и свинца (Santos et al., 2006). Одинаковая эффективность ЭДТА и ЭДДС отмечена при изучении влияния этих хелаторов на увеличение концентрации в тканях растений *Solanum nigrum* L. цинка. Однако если применение хелаторов сочеталось с инокуляцией корней *S. nigrum* арбускулярными грибами (*Glomus*), то эффективность действия ЭДТА на накопление в надземных органах растений цинка превышала таковую ЭДДС (Marques et al., 2008).

Мало что известно о механизмах поглощения растениями комплексов ЭДДС с тяжелыми металлами. Возможно, вследствие токсического действия ЭДДС происходит разрушение физиологических барьеров в корнях, что приводит к поглощению меди корнями в комплексной форме — Cu-ЭДДС (Luo et al., 2005). Различные изомеры ЭДДС характеризуются разной скоростью биodeградации. Особенно быстрому разрушению подвержены SS-изомеры, период полураспада которых в почве находится в диапазоне 2,5–4,6 дня, тогда как R,R-изомеры ЭДДС относительно инертны (Schowanek et al., 1997). Скорость разложения комплексов S,S-изомеров зависит от свойств металлов. Быстрая деградация после небольшого лаг-периода отмечена для комплексов [S,S]-ЭДДС с кальцием, хромом (III), железом (III), свинцом, алюминием, кадмием, магнием, натрием, цинком, медленная — с медью, никелем, кобальтом и ртутью (Vandevivere et al., 2001). В целом период биodeградации ЭДДС существенно зависит от почвенных условий.

Определенный интерес представляет использование в качестве хелаторов низкомолекулярных органических кислот: лимонной, щавелевой, яблочной. При внесении таких кислот в почву отмечено усиление накопления в растениях тяжелых металлов. Однако лимонная кислота уступала по действию на накопление растениями свинца синтетическими лигандами: ЭДТА, ГЭДТА, ДТПА (Shen et al., 2002). В целом низкомолекулярные органические кислоты подвержены быстрой биodeградации, что делает процедуру их внесения в почву в целях усиления фитоэкстракции тяжелых металлов (Cu, Pb) мало перспективной (Evangelou et al., 2006).

Следует отметить, что эффект индукции синтетическими хелаторами, привносимыми в почву, достигается только в том случае, когда они применяются в дозах, примерно на два порядка больших, чем это необходимо для выращивания растений в условиях гидропоники (Salt et al., 1998).

Несмотря на высокую эффективность некоторых хелаторов (ЭДТА) они или их комплексы с металлами в высоких концентрациях могут быть токсичными для почвенных организмов (Grěman et al., 2001; Epelde et al., 2008) или растений (Chen, Cutright, 2001) и вызывать загрязнение окружающей среды (см. обзор: Evangelou et al., 2007). Выявлено отрицательное действие синтетических хелаторов (особенно ЭДТА в сравнении с ЭДДС) на колонизацию корней растений *Solanum nigrum* L. микоризными грибами *Glomus clarodeum* и *G. intraradices* (Marques et al., 2008). Аналогичный ингибирующий эффект ЭДТА в отношении арбускулярных микоризных грибов выявлен в опытах с растениями *Zea mays* (Chen et al., 2004). Вот почему при проведении индуцированной фитоэкстракции необходимо контролировать состояние водных систем. Для обогащенных тяжелыми металлами дренажных вод рекомендуется использовать вторичную очистку с помощью растений (Madrid et al., 2003). В связи с риском загрязнения грунтовых вод металлами, мобилизованными привносимыми хелатами, некоторые авторы склонны рассматривать технологию непрерывной фитоэкстракции как экологически более безопасную по сравнению с индуцированной фитоэкстракцией (Wenzel et al., 2003).

Гуминовые кислоты. Подробное изложение перспектив использования гуминовых кислот при проведении индуцированной фитоэкстракции представлено в работе М. W. H. Evangelou et al. (2007). Привнесение этих кислот в почву (20 г/кг) в опытах с сосудами на 65% повышало поглощение растениями табака кадмия, хотя концентрация подвижных форм этого металла в почве оставалась неизменной (Evangelou et al., 2004). В ряде работ фиксировали снижение концентрации в почве экстрагируемых форм тяжелых металлов, вызываемое гуминовыми кислотами (Halim et al., 2003). В целом применение препаратов гуминовых и фульвокислот в полевых условиях рассматривается как мало пригодный прием для фиторемедиации (Evangelou et al., 2007).

Подкисление почвы. Кислотность — один из ключевых показателей, влияющий на мобильность химических элементов почвы. Снижение значений pH, как правило, сопровождается увеличением мобильности тяжелых металлов в почве (см. 5.2). Подкисление почвы добавлением серы повышало не только мобильность почвенных форм цинка и кадмия, но и поглощение этих металлов *T. caerulescens* (Wang et al., 2006), а также растениями других видов: *Brassica juncea*, *Nicotiana tabacum*, *Salix viminalis*, *Helianthus annuus*, *Zea mays* (Kayser et al., 2000). В последнем случае примененные дозы серы вызвали незначительное подкисление почвы, хотя мобильность цинка и кадмия в ней увеличивалась существенно.

Однако подкисление почвы может приводить к увеличению в ней мобильности некоторых элементов (Al, Mn) до уровня, токсичного для растения-экстрактора, например *T. caerulescens*. Видимо, по этой причине наибольшая экстракция кадмия и цинка растениями *T. caerulescens* обнаруживалась при средних (pH 5,27), а не самых низких (pH 4,74) в опыте значениях pH (Wang et al., 2006). Очевидно, при проведении индуцированной фитоэкстракции с применением подкисляющих почву реагентов необходимо подбирать толерантные к избытку алюминия и марганца растения-экстракторы.

В целом влияние подкисления почвы на эффективность фиторемедиации варьирует в зависимости от индивидуальных особенностей почвы. Согласно расчетам (Wang et al., 2006) при использовании подкисления время фиторемедиации можно сократить на 3–24 года в зависимости от свойств почвы и химической природы удаляемого металла. Однако даже после фитоэкстракции концентрация в почве растворимых форм металлов (Cd, Zn) может возрастать до нового равновесного состояния вследствие высокой буферной способности почвы.

Применение удобрений. Накопление тяжелых металлов в растениях можно увеличить, повышая обеспеченность растений питательными элементами. С увеличением дозы азота возрастало накопление марганца в зеленой массе яровой пшеницы (Панин, Королев, 2007). Чем выше уровни минерального питания и загрязнение почвы никелем, тем выше доля этого металла, накапливающегося в зерне яровой пшеницы (Говорина и др., 2007).

7.5.2. ФИТОСТАБИЛИЗАЦИЯ

В этой технологии определенные виды растений используют для стабилизации содержания загрязняющих веществ в почве на низком уровне в результате их поглощения или осаждения в корневой зоне. Например, растения *Agrostis tenuis* уклоняются от

поглощения кадмия, меди и цинка, осаждая эти металлы в ризосфере (Dahmani-Muller et al., 2000). С помощью такой технологии нельзя очистить почву, но мобильность и миграционную способность загрязняющих веществ можно ограничить, предотвращая тем самым их проникновение в грунтовые воды и атмосферу.

7.5.3. ПЕРЕВОД ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ЛЕТУЧИЕ ФОРМЫ С ПОМОЩЬЮ РАСТЕНИЙ

Технология пригодна только для химических элементов, способных формировать летучие соединения: селена и ртути. В растениях р. *Brassica* селен может трансформироваться до летучей формы диметилселенида (Banuelos, Meek, 1989), примерно в 600 раз менее токсичной, чем неорганические формы селена (Berken et al., 2002). Для улетучивания селенатов необходимо каталитическое превращение селена в органическую форму с участием Se-метилирующих ферментов (LeDuc et al., 2004).

Для фиторемедиации селена перспективен вид *Brassica juncea*, характеризующийся не только высокой интенсивностью аккумуляции и улетучивания селена, но и скоростью роста (Pilon-Smits, 2005). Аналогичная технология разработана для ртути (Bizily et al., 2000). К недостаткам технологии можно отнести загрязнение атмосферы летучими формами микроэлементов.

7.5.4. РИЗОФИЛЬТРАЦИЯ

Это технология извлечения металлов из воды с помощью корней растений (Kumar et al., 1995). Сконструированы проточные системы, в которых загрязненная вода многократно подается периодически удаляемым растениям. Система очистки может функционировать *in situ* — плоты на прудах и *ex situ* — сконструированные резервуары (Dushenkov et al., 1996). После процедуры очистки воды корни растений изымают для захоронения или выделения металлов. Использование одноклеточных водорослей, например *Chlamydomonas reinhardtii*, — одна из разновидностей ризофильтрации. Эти водоросли способны поглощать значительные количества тяжелых металлов. Некоторые водоросли хорошо переносят избыток тяжелых металлов благодаря выделению фитохелатинов (Cai et al., 1999).

7.5.5. ИСКУССТВЕННО ЗАБОЛОЧЕННЫЕ ТЕРРИТОРИИ

Представляют собой искусственные экосистемы, в которых в очистке сточных вод и осадков участвуют растения и микроорганизмы (Прасад, 2003; LeDuc, Terry, 2005). Роль растений сводится к снабжению микроорганизмов, участвующих в трансформации загрязняющих веществ, органическими формами углерода и аккумуляции загрязняющих веществ. В результате некоторые металлы и металлоиды могут превращаться в менее токсичные или летучие формы и удаляться из грунта очищаемой экосистемы. В подтопленных экосистемах создается ряд благоприятных для удаления металлов условий: окисление металлов и их осаждение в форме гидроксидов, бактериальное восстановление сульфатов и осаждение сульфидов металлов, сорбция и осаждение металлов гидроксидами железа, поглощение металлов растениями. При очистке используют

растения разных видов, особенно свободно плавающие и укорененные макрофиты, в частности сорняки, что удешевляет применение такой технологии.

В Калифорнии с помощью искусственно заболоченных систем удалялось до 69% селена от его исходного содержания в экосистеме. Эффективность извлечения селена выше в бассейнах с вегетирующими растениями (Lin, Terry, 2003). В опытах с сосудами значение этого показателя для селена — 67%, мышьяка — 79%, бора — 57%. При этом большая часть загрязняющих сточные воды веществ удалялась с осадком (Ye Z. H. et al., 2003). При конструировании искусственно заболоченных систем, предназначенных для очистки вод от металлов, необходимо учитывать свойства металла, чтобы его удаление было максимально эффективным.

В целом фиторемедиацию рассматривают как экологически благоприятную технологию очистки окружающей среды. При использовании этих технологий не нужны дополнительные искусственные источники энергии. Кроме того, выращивание растений на загрязненных территориях способствует их озеленению и ограничивает водную и ветровую эрозию почв. Недостатки фиторемедиации следующие: медленная очистка загрязненных территорий вследствие низкой скорости роста растений; растения, обогащенные загрязняющими веществами, могут представлять опасность для потребляющих их в пищу животных; загрязнение атмосферы летучими формами микроэлементов, образуемых в растениях-экстракторах; отрицательная реакция общества на использование генетически модифицированных растений (Shah, Nongkynrih, 2007).

Согласно экономическим расчетам затраты на фиторемедиацию составляют около 60–100 тыс. долларов США на один гектар. Затраты на проведение фиторемедиации в США самые большие: в 1999 г. 100–150 млн., тогда как в Канаде и странах Европы не более 2–5 млн. долларов (Evangelou et al., 2007).

8. ОБОГАЩЕНИЕ РАСТЕНИЙ МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ

8.1. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ПРОДУКЦИИ РАСТЕНИЕВОДСТВА И ЗДОРОВЬЕ ЧЕЛОВЕКА

Изначально низкое содержание доступных для растений форм микроэлементов — широко распространенное явление, характерное для многих почв мира. Это в значительной степени обусловлено относительно более низким содержанием микроэлементов в земной коре по сравнению с другими химическими элементами (рис. 8.1).

В почвах агроэкосистем дополнительному уменьшению содержания подвижных соединений микроэлементов способствуют использование различных агротехнических приемов, применение безбалластных минеральных удобрений и разнообразных химических мелиорантов. К тому же усиливается сорбция микроэлементов почвой (см. 5.2). Кроме того, применение интенсивных технологий сопровождается отчуждением микроэлементов из корнеобитаемого слоя почвы с продукцией растениеводства (табл. 8.1).

Таблица 8.1. Годовой вынос микроэлементов растениями, г/га [по: Анспок, 1990]

Культура	B	Mo	Zn	Cu	Co	Mn
Зерновые	20–60	1–2	8–140	10–30	1,0–1,2	120–140
Овощи	70–140	15–20	400–800	80–170	4–12	300–800
Сахарная свекла и кормовые корнеплоды	130–270	10–20	150–200	50–100	2,1–2,3	600–700
Травы на сено	40–80	5–15	10–100	10–30	1,2–1,3	120–290
Соя	40–80	4–8	260–340	44–60	1,0–1,2	250–290
Рис	20–40	2–4	260–300	20–40	0,9–1,3	300–400
Лен	50–100	1–3	180–260	24–32	1,2–1,8	320–400

Растения — первичный источник большинства микроэлементов для организма человека и животных. Поэтому недостаток микроэлементов в растениях вреден не только растениям (подробнее см. гл. 7), но и потребляющим их человеку и животным (рис. 8.2). Для нормальной жизнедеятельности человеку необходимо не менее 50 различных питательных веществ, из которых 17 — различные микроэлементы (табл. 8.2).

Собственно вывод о необходимости человеку микроэлементов и витаминов и стал возможным вследствие возникновения различных заболеваний, вызываемых дефицитом этих веществ (Shenkin, 2006). Около 60–80% людей, населяющих нашу планету, страдают от недостатка железа и цинка, более 30% — от недостатка йода (Combs, 2001; White, Broadley, 2005). В Новосибирской области и Алтайском крае часты

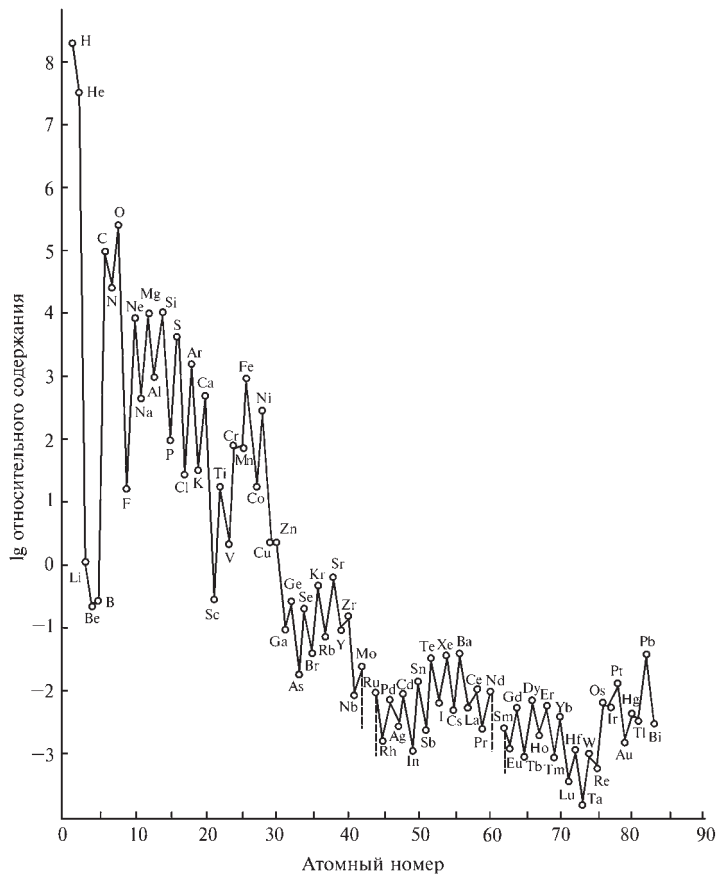


Рис. 8.1. Содержание химических элементов в земной коре в зависимости от их атомного номера [по: Williams, 1997]

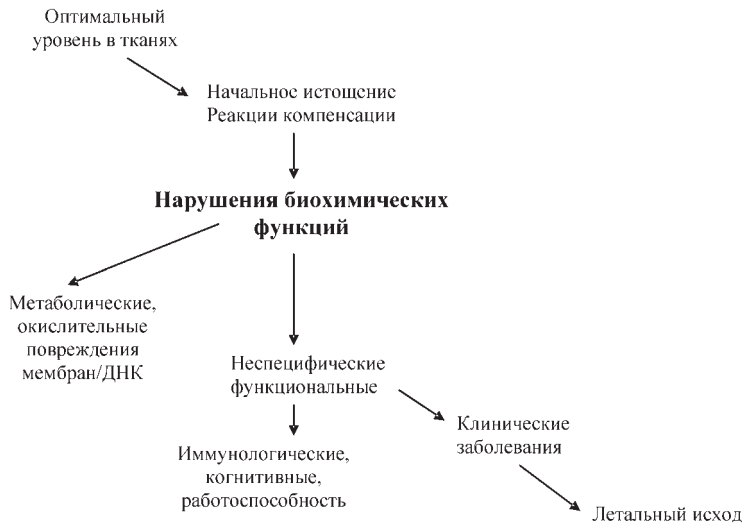


Рис. 8.2. Заболевания человека, обусловленные дефицитом микроэлементов [модифицировано по: Shenkin, 2006]

Таблица 8.2. Необходимые для жизнедеятельности человека питательные вещества [по: Welch, Graham, 2005]

Вода и энергия	Белки, аминокислоты	Липиды	Макроэлементы	Микроэлементы	Витамины
Вода	Гистидин	Линолевая кислота	Na	Fe	A
Углеводы	Изолейцин	Линоленовая кислота	K	Zn	D
	Лейцин		Ca	Cu	E
	Лизин		Mg	Mn	K
	Метионин		S	I	C
	Фенилаланин		P	F	B ₁ (тиамин)
	Треонин		Cl	B	B ₂ (рибофлавин)
	Триптофан			Se	B ₃ (пантотеновая кислота)
	Валин			Mo	B ₆
				Ni	Фолиевая кислота
				Cr	Биотин
				Si	Ниацин
				As	B ₁₂ (кобаламин)
				Li	
				Sn	
				V	
				Co (B ₁₂)	

заболевания эндемическим зобом, кариесом, сахарным диабетом, анемией, половым недоразвитием у детей, селенодефицитными состояниями.

Вероятная причина этих заболеваний — нарушения в содержании и соотношении макро- и микроэлементов в продуктах питания и воде (Ильин, Сысо, 2001).

Около 15% населения нашей планеты испытывают недостаток селена (White, Broadley, 2005), вызывающего у человека различные заболевания: сердечно-сосудистые, гипотиреоз, ослабление иммунной системы, мужское бесплодие, онкологические заболевания (White et al., 2006). У животных недостаток селена вызывает беломышечную болезнь (овцы, крупный рогатый скот), алиментарный гепатит (свиньи), экссудативный диатез (домашняя птица). Вероятность возникновения заболеваний возрастает, если концентрация селена в кормах не превышает 0,01–0,1 мг/кг сухой массы, в почвах — 0,05–0,1 мг/кг, в воде — 10 мкг/л (Эйхлер, 1985; Авцин и др., 1991).

В большинстве продуктов питания концентрация селена не превышает 1 мг/кг (табл. 8.3). Отметим, что концентрация селена в продуктах питания варьирует не только в разных странах, но и в разных регионах одной страны.

Хлеб — один из наиболее важных по масштабам потребления продуктов растениеводства — характеризуется относительно низким уровнем концентрации селена. В конце 80-х годов прошлого века в Великобритании в организм человека с хлебом поступало около 47% потребляемого селена. Через 10 лет вклад хлеба в снабжение населения селеном снизился до 20% в связи с уменьшением потребления хлебобулочных изделий (Barclay et al., 1995). Вариации в концентрации селена в хлебе обусловлены как различным содержанием селена в пшенице, так и технологическими особенностями хлебопечения.

Таблица 8.3. Концентрация селена (мкг/кг) в продуктах питания различных стран
[модифицировано по: Reilly, 2006]

Продукт питания	Великобритания	США	Австралия	Ирландия	Тайланд	Новая Зеландия
Хлеб	43–92	282–366	93–125	15–158	—	32–59
Рис	4–13	75	25	10–17	29–65	0
Говядина	30–76	134–190	72–121	61–105	72–226	22–83
Свинина	140	144–450	94–205	82–129	142–250	19–150
Курятина	60–70	190–276	116–280	86–147	156–271	137–145
Яйца	90–120	225–308	190–414	56–282	145–420	157–161
Рыба	200–500	126–502	20–632	268–298	196–1137	195–512
Молоко	10–15	20–21	2–26	14–22	19–36	1–14
Сыр	7–12	14	70–79	10–12	—	23
Овощи	3–22	2–19	0,5–32	10–38	1–127	0–2,5
Грибы	90	88	255	25–38	8–15	77
Арахис	30	75	140	—	32–186	46–105

Примечание. Прочерк — нет данных.

Многие страны, особенно в Азии, характеризуются высоким потреблением риса. В Тайланде потребление риса в расчете на душу населения составляет 250 г/сут, а суточное потребление человеком селена с этим продуктом — около 12 мкг (Shirichakwal et al., 2005). Концентрация селена в рисе, выращенном в Японии, изменяется в зависимости от содержания селена в почве от 0,011 до 0,182 мг/кг (Yoshida, Yasumoto, 1987). В целом низким содержанием селена (< 0,1 мг/кг) характеризуются овощи (табл. 8.3). Концентрация селена (мг/кг) в луке и чесноке, выращенных в обычных условиях (при низком содержании селена в почве), весьма незначительна: соответственно 0,002–0,01 и 0,03–0,25 (Block, 1998).

Анемия — одно из наиболее распространенных заболеваний человека, вызванное дефицитом железа, усиливающимся с каждым годом. В период 1960–2000 гг. число подверженных этому заболеванию людей в мире возросло с 35 до 50% (World Health Organization, 2002). В развивающихся странах около 40–45% процентов детей школьного возраста анемичны (Zimmermann, Hurrell, 2002). Типичный симптом анемии — низкая концентрация гемоглобина в крови. Заболевшие анемией дети имеют слабый иммунитет, ограниченную работоспособность, плохо обучаемы. Женщины в детородном возрасте особенно склонны к анемии, что служит причиной преждевременных родов, рождения детей с небольшим весом, повышенной детской смертности (Frossard et al., 2000).

Не менее опасен недостаток цинка. У человека он проявляется в нарушении роста и развития, полового созревания, иммунитета, активности центральной нервной системы. До недавнего времени бор не рассматривался как необходимый для человека и животных микроэлемент. Теперь установлено, что недостаток бора у человека может вызывать определенные нарушения в состоянии здоровья. Бор может участвовать в предотвращении остеопороза, атеросклероза, онкологических заболеваний, формировании кратковременной памяти и других функциональных расстройств (см. обзор: Gupta, Gupta, 2005).

Голод, недоедание, ожирение, пища низкого качества — основные причины многих заболеваний (World Health Organization, 2002; Friis, 2007). Дефицит микроэлементов

у людей обусловлен недостаточным потреблением в пищу богатых минералами продуктов: овощей, фруктов, рыбы, продукции животноводства. Заболевания, вызванные недостатком железа и цинка, особенно распространены в тех странах, где традиционна злаковая диета: в Индии, Пакистане, Бангладеш, развивающихся странах (Welch, Graham, 2005).

Злаковая продукция — основной источник углеводов. Содержание в ней белков и многих микроэлементов незначительно. Даже самые высокие концентрации цинка (< 30 мг/кг), обнаруженные в зерновках коричневого риса, недостаточны для обеспечения потребностей в этом микроэлементе людей, преимущественно употребляющих в пищу рис (Jiang et al., 2008). В зерновках злаков железо и цинк сосредоточены в оболочках, удаляемых в процессе приготовления муки (Graham et al., 2001; Sakmak, 2002, 2008). После шлифовки риса концентрация микроэлементов в зерновках значительно снижается (табл. 8.4).

Таблица 8.4. Влияние переработки зерновок коричневого риса на концентрацию в них микроэлементов [модифицировано по: Welch, 2002]

Микроэлемент	Концентрация микроэлемента, мг/кг сухой массы		Уменьшение концентрации, %
	Целые зерновки	Шлифованные зерновки	
Fe	30	10	67
Cu	3,3	2,9	12
Mn	17,6	10,9	62
Zn	18	13	30

В странах с остро проявляющимися у населения заболеваниями, вызываемыми дефицитом микроэлементов, почвы, недостаточно обеспеченные микроэлементами, занимают обширные территории (White, Zasoski, 1999). Аграрные системы этих стран в лучшем случае способны предотвратить голод, снабжая растущее население зерновой продукцией, обедненной микроэлементами (Welch, 2002). В целом усредненные концентрации многих микроэлементов в семенах злаков и бобовых культур (табл. 8.5) рассматриваются как недостаточные для полноценного питания людей.

Таблица 8.5. Средние концентрации микроэлементов в целых семенах злаков и бобовых культур [по: Gupta, Gupta, 2005]

Растение	Концентрация, мг/кг						
	Fe	Zn	Mn	Cu	Mo	Se	B
Бобы (mung beans)	87	41	14	13	3,2	—	—
Черный горошек (black gram)	139	36	19	7,9	0,16	—	—
Красная фасоль	64	30	12	6,8	—	—	—
Соя	76–97	43–54	26–34	7,0–15,5	3,55	0,92–1,3	27,4
Пшеница	29	34	14	5,1	0,12	0,02	0,1
Ячмень	24	36	16	6,6	0,23	0,023	0,1
Рис	22	14	11	2,4	0,78	—	—

Примечание. Прочерк — нет данных.

Обеспеченность микроэлементами семян бобовых культур в целом лучше по сравнению со злаками. И без того низкую концентрацию микроэлементов в семенах злаков усугубляют технологии переработки. Обычно в пищу попадает наименее обогащенная

микроэлементами часть зерновки — эндосперм, тогда как наиболее богатые микроэлементами части — зародыш, семенная кожура, удаляются в ходе приготовления муки (см. 4.2).

Еще ниже концентрация микроэлементов в свежих овощах (табл. 8.6).

Таблица 8.6. Средние концентрации микроэлементов в свежих овощах
[по: Анспок, 1990]

Овощная культура	Концентрация микроэлементов, мг/кг сырой массы					
	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Mo
Капуста кочанная	3,7	0,87	0,41	1,29	0,017	0,053
Капуста цветная	8,1	1,98	0,90	2,72	0,009	0,015
Морковь	8,1	4,15	1,04	2,65	0,022	0,035
Брюква столовая	5,9	2,74	0,75	3,28	0,014	0,030
Редис	4,5	1,13	0,50	2,02	0,015	0,041
Редька	7,9	1,53	0,82	5,68	0,018	0,105
Свекла красная:						
листья	37,4	38,90	2,35	4,90	0,042	0,065
корни	17,1	9,29	1,20	3,93	0,022	0,027
Сельдерей:						
листья	17,9	4,72	1,16	11,49	—	0,159
корни	10,1	3,38	1,56	11,71	—	0,033
Петрушка:						
листья	30,6	7,18	2,21	7,76	—	—
корни	19,2	3,09	2,25	4,85	—	—
Салат	18,1	4,4	0,89	3,28	—	0,065
Шпинат	24,5	9,11	1,04	5,34	0,021	0,051
Томат:						
открытый грунт	10,5	1,22	0,62	0,80	0,021	0,029
защищенный грунт	8,5	1,61	0,76	0,82	—	0,020
Огурец	3,7	1,27	0,44	1,00	0,09	0,026
Тыква	5,2	0,98	0,69	2,12	0,053	0,026
Лук-репка	7,3	2,70	1,34	2,62	0,023	0,080
Лук зеленый	16,1	8,26	0,87	1,52	—	0,087
Лук-порей	10,5	2,42	0,88	4,90	—	—
Щавель	16,5	7,30	1,09	3,43	0,032	0,067
Ревень, черешки	11,4	8,84	0,73	1,50	—	0,049

Примечание. Прочерк — нет данных.

В кормовых культурах концентрация микроэлементов может быть достаточной для нормального роста растений, но ее может быть недостаточно при использовании таких растений в качестве корма (Gupta, Gupta, 2005). Критерии оценки обеспеченности растений и растительных кормов микроэлементами представлены в табл. 8.7, 8.8.

Ценность пищи зависит не только от общего содержания в ней питательных веществ, но и от их биологической доступности. Биологическая доступность микроэлементов человеку зависит от многих причин: общего содержания в растениях, работы пищеварительного аппарата, утилизации, индивидуальных особенностей человека и других (Welch, Graham, 2004).

**Таблица 8.7. Критерии оценки обеспеченности растений
и растительных кормов важнейшими микроэлементами, мг/кг сухой массы
[модифицировано по: Биогеохимические..., 1993; Ильин, Сысо, 2001]**

Элемент	Ниже нормы			Норма 1	Выше нормы		
	<0,25	0,25–0,5	>0,5		<2	2–5	>5
Fe	—	<20	>0–50	>50–100	>100–200	>200–500	>500
Mn	—	<20	>20–50	>50–100	>100–500	>500–1000	>1000
Zn	—	< 10	>10–30	>30–60	>60–100	>100–500	>500
Cu	<3	>3–5	>5–10	>10–20	>20–80	>80–100	>100
Mo	<0,2	>0,2–1	>1–2	>2–3	>3–10	>10–50	>50
Co	—	<0,1	>0,1–0,3	>0,3–1	>1–5	>5–10	>50
Se	<0,02	>0,02–0,05	>0,05–0,1	>0,1–0,5	>0,5–5	>5–50	>50
F	<2	>2–5	>5–10	>10–20	>20–50	>50–200	>200
I	<0,05	>0,05–0,1	>0,1–0,2	>0,2–2	>2–5	>5–20	>20
B	—	<0,1	>0,1–1	>1–30	>30–100	>100–300	>300

Примечание. Прочерк — нет данных.

**Таблица 8.8. Концентрации микроэлементов в кормовых культурах,
достаточные для их роста и использования в качестве корма для животных
[по: Gupta, Gupta, 2005]**

Микроэлемент	Концентрация микроэлементов в растениях, мг/кг	
	Достаточная для нормального роста растений	Достаточная для нормального роста животных
Cu	Люцерна 6–12 Тимофеевка луговая 4–8 Пастбищные травы 5–12	Овцы 6–10 Поросята 50–60
Co	Люцерна и тимофеевка луговая 0,012–0,032	Жвачные животные 0,1 Овцы 0,07
Fe	Люцерна 35–50 Тимофеевка луговая 23–47	Цыплята Леггорн 60–80 Цыплята-бройлеры 80
Mn	Люцерна 31–49 Тимофеевка луговая 34–53	Домашняя птица, цыплята 50 Жвачные животные 40
Zn	<i>Crotolana anagyroides</i> 10 Люцерна, райграс 12–28	Свиньи 50–100 Молочный скот, быки 50 Домашняя птица 35–65

В растениеводческой продукции имеются вещества, способные как уменьшать, так и увеличивать усвояемость микроэлементов организмом человека и животных. Первая группа веществ получила название антинутриентов, вторая — активаторов (табл. 8.9).

Питание — ключевой элемент любой глобальной стратегии, направленной на сохранение здоровья человека (World Health Organization, 2002). Неслучайно увеличение до максимально возможного уровня производства продуктов питания, обогащенных микроэлементами, становится в настоящее время государственной политикой во многих развитых странах. Она приходит на смену агрономической практике, сконцентрированной главным образом на увеличении производства продуктов питания с минимальными затратами. Многие страны формируют свои национальные программы, на постоянной основе контролируемые в продуктах питания уровень питательных веществ (Reilly, 2006).

Таблица 8.9. Вещества, ограничивающие (антинутриенты) и повышающие (активаторы) биологическую доступность железа и цинка в продуктах питания [модифицировано по: Graham et al., 2001]

Вещества	Основной продукт питания
Антинутриенты	
Фитиновая кислота или фитин	Целые семена бобовых и злаков
Растительные волокна: целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин, кутин, суберин и др.	Цельная зерновая продукция: пшеница, рис, кукуруза, овес, ячмень, рожь
Танины и другие полифенолы	Чай, кофе, бобы, сорго
Гемагглютинины: лектины	Большинство бобовых и пшеница
Гойтрогены	<i>Brassicac</i> , <i>Allium</i>
Тяжелые металлы (Cd, Hg, Pb и др.)	Загрязненные листовые овощи, корни
Активаторы	
Органические кислоты: аскорбиновая, фумаровая, яблочная, лимонная	Свежие фрукты и овощи
Гемоглобин (активатор Fe)	Животная пища
Аминокислоты: метионин, цистеин, гистидин, лизин	»
Высокомолекулярные жирные кислоты	Грудное молоко
β -каротин	Зеленые и оранжевые овощи

Стратегия устранения дефицита микроэлементов в продукции растениеводства предполагает различные подходы: использование как агрономических приемов культивирования растений (например, внесение удобрений), так и селекционных или молекулярно-биологических технологий, направленных на создание/отбор генотипов растений, характеризующихся высокими эффективностью использования ресурсов микроэлементов и их накоплением в биологически доступных формах в съедобных частях растений.

8.2. УДОБРЕНИЯ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ

Применение удобрений (макро- и микроудобрений) — один из наиболее радикальных способов улучшения питания растений микроэлементами. Этот подход позволяет компенсировать неизбежное отчуждение микроэлементов из почвы с урожаем, а также их потери вследствие вымывания. Последнее обстоятельство особенно актуально для ландшафтно-геохимических районов с промывным водным режимом. Неслучайно в мировой земледельческой практике для обеспечения растений микроэлементами и восполнения их запасов в почвах широко применяются разнообразные удобрения (Mortvedt, 1985; Федюшкин, 1989; Rengel et al., 1999; Rengel, 2007).

Удобрения разделяют на две основные группы: *минеральные* и *органические*. Минеральные удобрения делят в зависимости от вида основного питательного элемента (макро- или микроэлемент) на *макро-* и *микроудобрения*. Последние могут быть представлены как собственно минеральными формами, так и органо-минеральными соединениями. Микроудобрения, как правило, классифицируют по основному микроэлементу, который они содержат: железосодержащие, марганцевые, цинковые и др. Макроудобрения не относятся к абсолютно химически чистым соединениям и могут содержать микроэлементы в виде примесей. В почвы определенное количество мик-

роэлементов может привноситься и с органическими формами удобрений. В агрономической практике широкое распространение также получило применение различных отходов промышленности, обогащенных микроэлементами.

8.2.1. ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ УДОБРЕНИЯ

Наиболее широкое распространение получило использование комплексов (комплексонатов, хелатов) железа и некоторых отходов промышленности, содержащих этот элемент. Первоначально термином *комплексоны* называли органические лиганды группы полиаминполиуксусных кислот, содержащих в своем составе иминодиацетатные фрагменты, связанные с алифатическими и ароматическими радикалами. Позже к комплексонам стали относить аналогичные по строению и свойствам соединения с более широким спектром функциональных групп: алкилфосфоновых, алкиларсоновых, алкилсульфоновых, и атомов: фосфор (III), сера (II), селен (II), теллур (II). В настоящее время термином «комплексоны» обозначают обширную группу органических веществ с кислотными и основными донорными центрами, образующих с катионами металлов не менее двух замкнутых циклов. В зарубежной литературе большее распространение получили термины «хелаторы», «хелатирующие агенты». Терминами «хелат» (от греческого *chele* — клешня) или «комплексонат» обозначают циклические структуры, которые образуются в результате присоединения катиона к двум или более донорным атомам, принадлежащим одной молекуле хелатирующего агента (Дятлова и др., 1988).

Комплексы железа. Получают путем смешивания солей железа (железного купороса) с комплексонами (хелаторами). Структурные формулы и характеристики некоторых видов синтетических комплексонов, используемых в растениеводстве, приведены на рис. 8.3. В Европе комплексон *o,p*-ЭДДГА включен в список наиболее зарекомендовавших себя хелатирующих агентов.

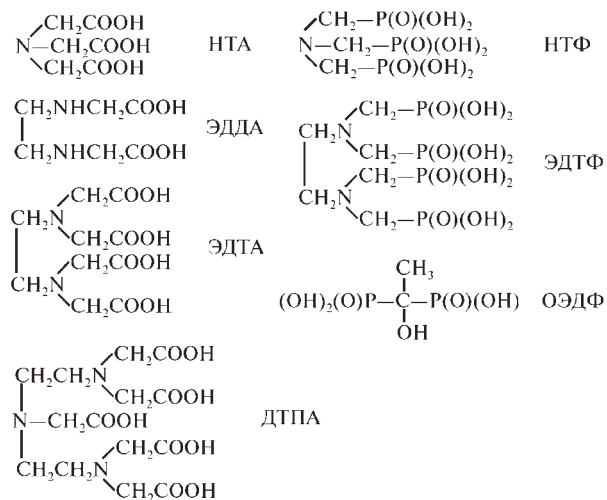


Рис. 8.3. Структурные формулы некоторых хелатирующих агентов

В коммерческих продуктах совмещены изомеры *o,p*-ЭДДГА и *o,o*-ЭДДГА/ Fe^{3+} , тем самым существенно повышается эффективность их антихлорозного действия (Carcía-Marco et al., 2006). Еще более высокая эффективность установлена для этилендиамин(ди-гидрокси-5-сульфофенолуксусной) кислоты (ЭДДГСА), ее антихлорозный эффект, идентичный действию ЭДДГА/ Fe^{3+} , достигается при внесении в меньших дозах (Álvarez-Fernández et al., 2005).

Массовая доля железа в комплексонах отечественного производства составляет от 10 до 17%. Ценность хелатов определяется их устойчивостью к диссоциации в широком диапазоне pH и действию микроорганизмов, хорошей растворимостью в воде, низкой токсичностью, технологичностью их форм (Дятлова и др., 1988).

Хелаторы применяются как отдельные комплексы с железом и другими микроэлементами или в составе макроудобрений (Битюцкий и др., 1990, 1991б, 1992а; Битюцкий, Кашенко, 1996). В последнем случае комплексоны необходимы для улучшения физико-химических свойств туков и повышения их агрономической ценности. Содержащиеся в некоторых видах макроудобрений примеси микроэлементов вследствие плохой растворимости в воде биологически инертны. Мобилизации микроэлементов способствует введение на определенных технологических стадиях получения минеральных удобрений комплексонов и комплексонов. Этими соединениями модифицируют нитроаммофоску, аммофос, кальциевую селитру, карбамид, суперфосфат, жидкие комплексные удобрения на основе ортофосфорной кислоты. Наиболее широкое распространение получила гидроксиэтилидендифосфорная кислота (ОЭДФ), образующая стабильные комплексы с многими металлами в широком диапазоне pH. Обычно дозы комплексона рассчитывают с учетом концентрации микроэлементов в сырье, с тем чтобы получить хелаты эквимольного состава (Методические указания ..., 1987).

Следует отметить, что названия коммерческих форм Fe-хелатов не всегда соответствуют их реальному химическому составу. В Испании препараты железа, заявленные как *o,o*-ЭДДГА и ЭДДГМА, не соответствовали своему названию. Например, вместо ЭДДГМА был обнаружен изомер этого соединения ЭДДГ5МА. По данным анализа 42 коммерческих продуктов содержание в них железа составляло 2,59%, тогда как заявлялось 6% (Hernández-Araolaza et al., 1997; Lucena, 2006). По крайней мере, одна из функциональных групп производимых хелатирующих агентов метилирована, что снижает способность последних к связыванию железа (Álvarez-Fernández et al., 2002).

При модификации комплексонами изменяются физико-химические свойства макроудобрений. Так, по сравнению с обычными удобрениями прочность частиц модифицированной селитры повышается на 30%, а ее слеживаемость уменьшается в три раза. Применение ОЭДФ в технологическом процессе получения двойного суперфосфата способствует сокращению расхода фосфорной кислоты (на 5–10%), уменьшению длительности конверсии, получению более крупных однородных кристаллов и снижению слеживаемости продуктов (Методические указания..., 1987).

Физиологическая активность модифицированных комплексонами удобрений во многом зависит от технологии их приготовления. Например, действие на продуктивность растений аммофоса сильнее, когда комплексонат меди нанесен на поверхность гранул. Добавление комплексонов к суперфосфату на стадии грануляции не изменяет физиологических свойств удобрения (Потатуева и др., 1989). По эффективности устранения у растений дефицита микроэлементов комплексоны и комплексонаты превосходят традиционные формы макроудобрений — минеральные соли (Битюцкий, Кашенко,

1996). Пролонгированию биологического действия менее устойчивых, но довольно дешевых хелатов железа способствует их капсулирование природными смолами и сочетание с твердыми носителями, в частности с пиритными огарками.

Пиритные (колчеданные) огарки. Отходы целлюлозно-бумажной промышленности и производства серной кислоты. В огарках, получаемых обжигом флотационных колчеданов, содержится до 46–47% железа, содержание других микроэлементов не превышает 0,5–0,7%. Вносят в почвы в дозах до 5 т /га. Медленнодействующее удобрение, биологический эффект достигается, если корневые системы растений контактируют с очагом внесения пиритных огарков (Битюцкий, 2005).

Отходы гидролизной и целлюлозно-бумажной промышленности. Используют как относительно безопасные в экологическом плане комплексообразователи, характеризующиеся низкой себестоимостью. Наиболее широкое распространение получили продукты взаимодействия минеральных солей железа с такими отходами древесины, как лигносульфонаты, фенолы, полифлавоноиды (Mortvedt, 1986). Перспективным сырьем для получения дешевых и экологически безопасных комплексонов служит гидролизный лигнин. Природный лигнин — важнейший источник гумусовых веществ почвы (Орлов, 1990). С позиций гумификации лигнин представляет интерес не только по причине высокого содержания его в растительных остатках и относительной устойчивости, но и в силу своего химического состава. Это нерегулярный полимер с разветвленными макромолекулами, построенными из остатков замещенных фенолоспиртов. Особенности химического состава лигнина обуславливают возможность появления большого числа разнообразных продуктов, в частности фенолов и хинонов — прямых предшественников гуминовых соединений. Последние характеризуются большим количеством функциональных групп, способных взаимодействовать с минеральными компонентами почвы, в том числе и с микроэлементами. Гидролизный лигнин отличается от природного большей конденсированностью и новообразованием многоядерных систем (Чудаков, 1983), которые создают непрерывную углерод–углеродную сеть, разрыхленную сохранившимися кислородными мостиками (С–О–С-связи).

В качестве перспективной технологии промышленной переработки гидролизного лигнина с получением хелатирующих веществ относительно низкой себестоимости может рассматриваться процесс окислительной деструкции лигнина азотной кислотой (Егоров, 1979). По своим физико-химическим свойствам, элементному и функциональному составам продукты этой технологии близки к природным фульвокислотам (Раскин и др., 1984). Производные окислительной деструкции гидролизного лигнина содержат разнообразные функциональные группы, участвующие в комплексообразовании с катионами металлов. По комплексообразующей способности производные гидролизного лигнина превосходят лигносульфонаты — отход целлюлозно-бумажной промышленности (Евилевич и др., 1982). В результате при подготовке антихлорозных препаратов значительно снижается расход производных лигнина. В условиях гидропоники Fe-комплексы с производными лигнина сопоставимы по своему действию на растения с Fe-ЭДТА и гораздо эффективнее минеральных источников железа (Битюцкий и др., 1992б; Битюцкий, Кащенко, 1996). При этом транслокацию железа из корней в побег относительно низкомолекулярные фракции производных лигнина стимулировали лучше относительно высокомолекулярных фракций.

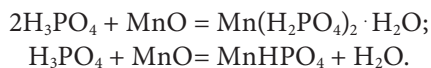
8.2.2. МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ УДОБРЕНИЯ

Основным источником марганца для производства удобрений выступают оксидные марганцевые руды осадочного происхождения. Марганцевые руды разделяют в зависимости от содержания в них основного вещества и железа на три класса: марганцевые — содержат более 40% марганца и менее 10% железа; железомарганцевые — 5–40% марганца и 10–35% железа; марганцовистые железные — не более 5% марганца. Для производства удобрений используют карбонатные марганцевые руды или отходы промышленности, прошедшие стадию восстановительного обжига и содержащие марганец в форме MnO . Для получения различных форм удобрений в основном используют оксид и сульфат марганца. Эти формы марганца используют и самостоятельно. Физиологическая эффективность соединений марганца изменяется в ряду: $MnSO_4 > MnO > MnCO_3 > MnO_2$. Для нужд сельского хозяйства производят несколько основных видов марганцевых удобрений (Федюшкин, 1989; Анспок, 1990).

Сернокислый марганец. Кристаллический порошок, хорошо растворим в воде. Сульфат марганца содержит не менее 20% марганца. Получают сернокислотным способом из пиролюзитной или карбонатной руд, которые предварительно обжигают. Для некорневой подкормки и обработки семян используют водные растворы сульфата марганца концентрацией 0,01–0,5%. При внесении в почву доза этой соли составляет 150–1000 г/га.

Хлористый марганец. Хорошо растворимый в воде порошок, содержит около 17% марганца. Применяют аналогично сульфату марганца.

Марганизированный суперфосфат. Гранулированное удобрение, содержит около 1–2% марганца и 18–19% пятиоксида фосфора. В двойном суперфосфате содержание фосфора вдвое выше. От 70 до 80% марганца в продукте содержится в водорастворимой форме. Изготавливают путем механического смешивания марганцевого концентрата с суперфосфатом на стадии грануляции. В технологическом процессе оксиды марганца взаимодействуют со свободной фосфорной кислотой с образованием дигидро- и гидрофосфатов марганца:



Применяется для внесения главным образом в почву.

Марганцевые шлаки и шламы. Отходы производства сталей и марганцевого производства. Разнообразны по составу, содержат от 10 до 17% марганца. Кроме того, могут содержать значительные количества оксидов кальция и магния, кремнекислоты, полуторных оксидов, незначительное количество соединений фосфора и серы. Удобрение в основном используют для внесения в почву.

8.2.3. ЦИНКСОДЕРЖАЩИЕ УДОБРЕНИЯ

Соединения цинка для минеральных удобрений в основном получают путем переработки полиметаллических сульфидных руд. В процессе обогащения руды получают цинковый концентрат, с основным цинксодержащим минералом сферелитом (ZnS). Из сульфидных руд цинк извлекают пирометаллургическим или гидрометаллургическим способом. Первый способ основан на восстановлении обожженного концентрата углем и отгонке паров цинка. В основе второго способа лежит электролиз растворов, полученных при обработке серной кислотой цинкового концентрата. Значительное количество металлического цинка и его соединений получают при переработке вторичных цветных металлов, различных промышленных отходов. Производят несколько основных цинксодержащих удобрений (Федюшкин, 1989; Анспок, 1990).

Сернокислый цинк ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4$). Белый кристаллический порошок, содержит до 25% цинка, хорошо растворим в воде. Производят путем растворения цинксодержащего сырья в серной кислоте. В основном применяют для предпосевной обработки семян и некорневых подкормок растений. Сернокислый цинк может быть использован в виде порошка для опыливания семян (дозы 0,5–2 кг/т) или водных растворов концентрацией 0,05–0,1%.

Оксид цинка. Белый кристаллический порошок, плохо растворим в воде. Применяют для внесения в почву. В богарных условиях менее эффективен, чем сульфат цинка. Однако при внесении в затопленные под рисом почвы эффективность этого удобрения вследствие его невысокой растворимости превышает сульфат цинка (см. обзор: Mortvedt, 1985)

Суперфосфат с цинком. Получают путем смешивания соединений цинка с суперфосфатом на стадии грануляции. Удобрение содержит около 0,5–0,8% цинка в основном в форме дигидрофосфата. Водорастворимые соединения цинка составляют 80–85% его общего количества, а цитратрастворимые формы 15–20%. В двойном гранулированном суперфосфате цитратрастворимых форм цинка больше.

Цинковые полимикродобрения (ПМУ). Порошок темно-серого цвета, содержит до 25% цинка, а также относительно немного алюминия, меди, магния, марганца, железа, меди и других элементов. Изготавливают из промышленных отходов при производстве белил. Применяют для предпосевной обработки семян (до 4 кг/т) и внесения в почву (3–5 кг/га).

8.2.4. МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ УДОБРЕНИЯ

Источником для промышленного получения медьсодержащих удобрений являются различные руды. Содержание меди в них редко превышает 2%. Медные руды представляют собой комплексное сырье, поэтому в процессе их технологической переработки получают соединения не только меди, но и других металлов. Из природного сырья медь извлекают пирометаллургическим и гидрометаллургическим методами. Значительное количество меди и ее соединений получают в результате переработки вторичных цвет-

ных металлов. Для производства медьсодержащих удобрений в основном применяют сульфат меди. Основные виды медьсодержащих удобрений приведены далее (Федюшкин, 1989; Анспок, 1990).

Сернокислая медь ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — медный купорос, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Кристаллическая соль голубовато-синего цвета, содержит меди в зависимости от степени гидратированности от 25 до 35%, хорошо растворима в воде. Получают путем растворения гранул или порошка металлической меди в серной кислоте. Используют в основном для предпосевной обработки семян (водный раствор, 0,02–0,1%) и некорневых подкормок растений (водный раствор, 0,02–0,05%). Опрыскивают семена сульфатом меди из расчета 0,5–1 кг / т.

Суперфосфат с медью. Получают в технологическом цикле производства суперфосфата путем введения медьсодержащей добавки, главным образом, сернокислой меди. В удобрении микроэлемент содержится в виде дигидрофосфата, массовая доля меди составляет 0,4–0,8%.

Пиритные огарки. Промышленный отход производства серной кислоты и целлюлозно-бумажной промышленности. Характеризуются низким содержанием меди (до 0,3–0,7%), которая находится в форме сульфатов, сульфидов и оксидов, и высоким содержанием железа (до 45–50%). Содержат также другие микроэлементы: марганец, цинк, молибден, кобальт и др. Недостаток пиритных огарков состоит в том, что в них мало меди и много балластных элементов, в том числе токсичных (Pb, As). Используют только для внесения в почву.

8.2.5. МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ УДОБРЕНИЯ

Эти удобрения получают из молибденовых руд, в которых массовая доля молибдена составляет 0,1–1%. Кроме того, при получении молибдена используют различные отходы промышленности, например электролампового производства (Федюшкин, 1989; Анспок, 1990).

Молибдат аммония (молибденовокислый аммоний). Это соединение получают из молибденовых концентратов, которые предварительно подвергают окислительному обжигу. В результате молибденит (MoS_2) превращается в оксид молибдена (MoO_3). Из огарков молибден извлекают 8–10%-ным раствором аммиака. Молибдат аммония хорошо растворим в воде, содержит около 52% молибдена. Используется для предпосевной обработки семян (0,2–6 кг/т), а также для некорневой подкормки растений в виде водных растворов концентрацией 0,05–0,1%. Молибден применяют в дозах от 25 до 200 г/кг (Львова и др., 1981).

Молибденизированный суперфосфат. Простой суперфосфат содержит около 0,1–0,2% молибдена и 20% пятиоксида фосфора. Изготавливают путем смешивания соединений молибдена с суперфосфатом в процессе грануляции. Наибольшая эффективность достигается при внесении в рядки при посеве в дозе 50–100 кг /га. Двойной суперфосфат содержит около 0,2% молибдена и 43–45% пятиоксида фосфора, это удобрение вносят в рядки из расчета 25–50 кг/га.

Отходы электроламповой промышленности. Растворимый в воде порошок, содержащий около 5% молибдена и 90% сульфатных и нитратных солей аммония. Молибден находится в форме молибдата аммония. Применяется, как молибдат аммония.

8.2.6. БОРСОДЕРЖАЩИЕ УДОБРЕНИЯ

Соединения бора получают из боросиликатных руд, главным образом из датолитовых и данбуритовых. Турмалиновые руды также можно использовать для получения соединений бора, но после предварительного извлечения цветных металлов. Из-за колебаний минералогического состава содержание B_2O_3 в боратных рудах колеблется в широких пределах — от 1 до 27%. Практически все борсодержащие удобрения производятся с использованием борной кислоты (Федюшкин, 1989; Анспок, 1990).

Борная кислота (H_3BO_3). В нашей стране борную кислоту получают в основном из датолитового сырья путем ее извлечения серной кислотой. Это наиболее концентрированное борное удобрение, содержащее около 17% бора. Представляет собой порошок белого цвета, хорошо растворимый в воде. Применяется для обработки семян, некорневых подкормок, а также в качестве компонента, содержащего бор, в составе сложных и смешанных удобрений. Для обработки семян и некорневых подкормок рекомендуют применять 0,05–0,1%-ные водные растворы. Дозы бора составляют в зависимости от вида растений от 0,3 до 1,5 кг/га (Агрехимические... , 1981).

Бура ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). Обычный источник бора, но менее концентрированный по сравнению с борной кислотой. Бура применяется, как и борная кислота (Mortvedt, 1985).

Борный суперфосфат. В простом суперфосфате содержится не менее 0,2% бора и около 20% пятиоксида фосфора. В двойном суперфосфате содержание бора и фосфора примерно в два раза выше. При производстве борфосфорных удобрений выдерживается соотношение $P_2O_5 : B = 100 : 1$. Удобрение получают при внесении в процессе грануляции борсодержащих добавок, в основном борной кислоты или бората кальция, к суперфосфату. Бор в удобрении содержится главным образом в водорастворимой форме. Вносят в почву перед посевом или в рядки из расчета 100–400 кг/га.

Борфосфорное удобрение. Получают путем разложения датолитовой руды или концентрата экстракционной фосфорной кислотой. Готовый продукт содержит до 37–38% пятиоксида фосфора и 1,5–1,8% бора. Состав и применение удобрения аналогичны таковым двойного суперфосфата с бором.

Бормагниевое удобрение. Порошок серого цвета, содержащий около 2,3% бора и 14–20% оксида магния. Получают из маточных растворов, образующихся при производстве борной кислоты. Вносят в почву в дозах 20–60 кг/га. Поскольку бор в этом удобрении находится в виде растворимой в воде борной кислоты, удобрение может применяться для некорневых подкормок (10–25 кг /га), а также обработки семян.

Борнодатолитовое удобрение. Получают из датолитовой породы ($2CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) в результате ее разложения серной кислотой. Готовый продукт представ-

ляет собой порошок светло-серого цвета, содержащий 9,5–10,5% борной кислоты и 0,5–1% серной кислоты. Обычно вносится в почву. Может использоваться самостоятельно или в составе сухих тукосмесей. По агрохимической эффективности не уступает борной кислоте.

Борацитовая мука. Изготавливают путем размола борных руд ($\text{CaOMgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) без предварительной обработки. Используют для внесения в почву.

8.2.7. КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ УДОБРЕНИЯ

Соединения кобальта получают в основном при переработке никелевых руд, в которых массовая доля элемента составляет 0,15–0,2%. Источниками вторичного кобальтового сырья служат отходы производства: различные сплавы и катализаторы (Федюшкин, 1989; Анспок, 1990).

Сернокислый и хлористый кобальт. Хорошо растворимые в воде соли с содержанием кобальта до 25%. Используют для обработки семян и некорневых подкормок в виде водных растворов с концентрацией 0,05–0,1%. При совместном внесении в почву с макроудобрениями доза этих солей составляет 0,1–0,5 кг / га.

Следует отметить, что в качестве примесей кобальт содержится во многих удобрениях: фосфоритной муке (7–11 мг/кг), суперфосфате, томасшлаке (11 мг/ кг), пиритных огарках и др.

8.2.8. СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ УДОБРЕНИЯ

Селенаты (K_2SeO_4 , Na_2SeO_4). Применяются для повышения содержания в продукции растениеводства селена, необходимого для человека и животных. Обычно применяют хорошо растворимые в воде селенаты калия (K_2SeO_4) или натрия (Na_2SeO_4). Такие формы могут использоваться самостоятельно или для модификации макроудобрений из расчета 6–16 мг/кг удобрений. Продолжительность действия селеновых удобрений может быть повышена, если использовать слабо растворимые селенаты бария (BaSeO_4) или гранулированные формы селеновых удобрений. Селен может привноситься в почву в форме коммерческих препаратов под различными названиями: Selcote[®], Selcote Ultra[®], Selcote Two Years[®] (Новая Зеландия), Top Stock[®] (Великобритания) и др. Применяемые в эквивалентных количествах органические формы (селеновый метионин) значительно менее эффективны минеральных форм (Na_2SeO_4) селеновых удобрений (Erich-Greatorex et al., 2007). Конечная вносимая доза селена составляет в зависимости от вида растений и дозы макроудобрений от 3 до 10 г Se/ га в год (Ylärinta, 1987; White et al., 2006).

Селено-цеолитовое удобрение. Технология получения заключается в смешивании минерального макроудобрения с измельченным клиноптилолитсодержащим туфом, в матрицу которого вводится селен пропитыванием туфа в растворе селенита натрия при соотношении массы туфа и раствора 1: 10 в течение суток. Применение такого удобрения приводило к увеличению массы зерен пшеницы и обогащению их селеном (Ревенский и др., 2007).

8.2.9. КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Микроэлементы используют также для модификации комплексных макроудобрений, которые содержат не менее двух основных элементов питания (Mortvedt, 1985). Комплексные макроудобрения разделяют на *сложные*, *сложносмешанные* и *смешанные* удобрения. Сложные удобрения производят в едином технологическом цикле в результате химических реакций между исходными компонентами. Сложносмешанные удобрения изготавливают, смешивая порошки односторонних удобрений с последующим или одновременным введением в состав смеси жидких продуктов, содержащих элементы питания (аммиаков, кислот и др.). Смешанные удобрения получают в результате механического смешивания не менее двух простых удобрений.

В мировой агрохимической практике широкое распространение получила модификация микроэлементами сложных удобрений. Производство сложных удобрений и их модифицированных микроэлементами форм осуществляют на одних и тех же установках. Микроэлементами обогащают аммофос, диаммофос, карбоаммофоску, нитродиамофос, нитроаммофоску, нитрофоску и другие. Содержание микроэлементов в этих удобрениях колеблется в зависимости от технологии изготовления в следующих пределах: марганец 1–3%, цинк 0,3–0,8, медь 0,6–0,9, кобальт около 0,1, бор 0,2–0,5%. Дозы этих удобрений рассчитываются главным образом с учетом содержания в них и в почвах макроэлементов.

Эффективно применение микроэлементов в составе жидких удобрений, в том числе и комплексных (ЖКУ). Производство ЖКУ является одной из самых перспективных отраслей туковой промышленности развитых стран мира (Федюшкин, 1989). Обычно эти комплексные удобрения практически не содержат вредных примесей (мышьяка, фтора, хлора, тяжелых металлов). В их состав вводят кроме основных элементов питания и микроэлементов витамины, аминокислоты, стимуляторы роста, хелатирующие агенты и другие биологически активные соединения. В качестве базовых растворов ЖКУ широко применяют растворы полифосфата аммония, карбамидно-аммиачной смеси, а также смесей азотных, фосфорных и калийных удобрений. Растворимость соединений микроэлементов в орт- и полифосфатных растворах повышается с увеличением содержания в растворе полифосфатов. Содержание суммы микроэлементов в таких растворах может достигать 3,5%. В базовых растворах микроэлементы образуют с полифосфатами аммония комплексы различного состава, оказывающие влияние на температуру растворов и их вязкость. Повышенная вязкость растворов может осложнять их использование для подкормок растений. За рубежом микроэлементы добавляют преимущественно в форме хелатов. В технологиях по производству суспензий применяют суспендирующие добавки: бентонит, силикатную глину, лигносульфон-овые кислоты, поливиниловый спирт и др. При производстве ЖКУ необходимо учитывать растворимость их компонентов в смесях.

8.2.10. СПЕЦИАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Для предотвращения вымывания микроэлементов из корнеобитаемого слоя почвы и оптимизации минерального питания растений кроме различных отходов производства применяются специальные удобрения с замедленной растворимостью соединений микроэлементов. Специальные микроудобрения пролонгированного действия полу-

чают в технологическом цикле с использованием стекловидных и аморфных веществ, а также субстратов с ионообменными свойствами (Федюшкин, 1989). Широко распространена технология изготовления медленндействующих микроудобрений путем плавления исходных компонентов и образования стекловидных веществ. В зарубежной практике эти удобрения называются фриттами (Mortvedt, 1985). Для получения фриттов соединения микроэлементов (соли, оксиды, гидроксиды), фосфаты щелочных или щелочноземельных металлов, кремнезем и другие соединения подвергают термической обработке при температуре 1000–1300°C. Полученный сплав быстро охлаждают и измельчают (до диаметра частиц 0,15–0,2 мм). Разработана также технология получения стекловидного фосфорного удобрения, обогащенного микроэлементами (Mn, Zn). Этот способ основан на совместном плавлении апатитового концентрата и отходов, содержащих микроэлементы. Продукт реакции содержит метафосфаты микроэлементов, растворимые в лимонной кислоте (1–2%). Стекловидные формы микроудобрения могут эффективно действовать в течение нескольких лет.

Разработаны формы микроудобрений на основе ионообменных смол. Последние представляют собой органические полимеры, функциональные группы которых участвуют в ионообменных реакциях (Федюшкин, 1989). Иониты преимущественно гелеобразные, но производят и пористые иониты. Промышленность многих стран выпускает ионообменные смолы с разными ионообменными группами (катиониты и аниониты). Ионитный субстрат насыщают солями элементов питания. Для снижения себестоимости ионитных удобрений разработаны методы синтеза полимерной основы путем поликонденсации лигносульфоновых кислот и других отходов целлюлозно-бумажной промышленности (катионит КС-1). Отдельные микроэлементы или их композиции вводят в катионит в виде растворов солей по специальной технологии. Готовая форма микроудобрения содержит $10 \pm 5\%$ микроэлементов. Микроудобрения на полимерной основе обладают высокой агрономической ценностью. Они плохо растворимы в воде, а высвобождение микроэлементов из них в результате ионного обмена происходит в течение нескольких лет.

Значительная продолжительность действия микроудобрений отмечается в случае применения фосфорных соединений микроэлементов. В настоящее время используют аммонийные фосфаты марганца, цинка, меди, кобальта, а также фосфаты бора. Разработаны способы получения удобрений на основе гидрофосфатов микроэлементов, содержание которых можно регулировать в широком диапазоне, изменяя реакцию среды и соотношение исходных компонентов в технологическом цикле.

Уменьшению растворимости соединений микроэлементов способствует также изготовление формованных удобрений с помощью прессования, экструдирования, кристаллизации перенасыщенных растворов. Прессование заключается в уплотнении порошкообразных веществ, что сопровождается уменьшением их растворимости вследствие уменьшения площади наружной и капиллярной поверхностей. В качестве исходных компонентов для производства используют суперфосфат, карбамид, соли микроэлементов и другие соединения. В зависимости от свойств компонентов в состав шихты могут дополнительно вводиться связующие вещества и наполнители. Прессованные удобрения выпускаются в широком ассортименте в форме таблеток и цилиндрических стержней. Экструдирование основано на смешивании соединений элементов питания с различными связующими добавками. В качестве последних используют поливиниловый спирт, мочевино-формальдегид, гидроксид силиката алюминия, ангидрид мале-

иновой кислоты, винилацетат и другие вещества. В зависимости от технологии смесь подвергают нагреванию при температуре 100–200°C. Таким способом получают удобрения в форме цилиндрических стержней. Недостаток экструдирования состоит в необходимости нагрева реагентов, что делает невозможным введение в состав удобрения биологически активных соединений органической природы.

8.2.11. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ

В качестве примесей микроэлементы могут содержаться как в минеральных так и в органических удобрениях.

Минеральные удобрения. Содержание микроэлементов в минеральных удобрениях зависит от состава сырья и технологии его переработки. Фосфорные удобрения в наибольшей степени обогащены примесями микроэлементов (табл. 8.10). В туках содержится в виде примесей больше всего марганца и цинка, несколько меньше меди и кобальта, мало молибдена и бора.

Таблица 8.10. Средние концентрации различных элементов в удобрениях [по: Тяжелые металлы..., 1997]

Удобрение	Концентрация, мг/кг							
	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd
Суперфосфат: простой	—	9	0,6	—	12	7	14	0,9
аммонизированный	—	—	6	—	4	6	6	0,5
двойной	—	24	22	—	10	15	20	1,3
Фосфоритная мука	—	118	137	—	39	17	198	1,2
Фосфатшлак	—	—	13	—	—	11	10	0,4
Фосфогипс	—	69	30	—	9	25	38	2,6
Калийные удобрения								
Калийная селитра	<0,3	147	13	21	21	13	<7	—
Сульфат калия	5	58	16	42	<9	<8	9	<0,2
Калий хлористый: гранулированный	<0,3	27	10	122	17	10	15	3
негранулированный	<0,6	34	18	153	12	5	40	<1,5
Азотные удобрения								
Карбамид	<0,4	15	15	29	11	—	14	—
Вода аммиачная	5	92	41	172	54	<0,2	86	<0,4
Сульфат аммония	1,5	64	25	137	28	<0,8	46	<0,5
Селитра аммиачная	<0,5	13	0,8	35	8	<0,1	14	<0,1
Кальциевая селитра	4	170	4	40	6	4	15	<0,5
Сложные и комплексные удобрения								
Аммофос	4	153	14	290	10	11	62	4
Азофоска	<1,3	149	117	196	37	10	138	3
Нитроаммофос	<2,8	33	11	116	6	2	24	2
Нитрофос	8	41	16	187	6	1,5	12	2
Нитроаммофосфат	9	65	36	198	10	8	37	4

Примечание. Прочерк — содержания элемента ниже порога обнаружения.

Органические удобрения. Содержание микроэлементов в органических удобрениях также зависит от их вида. Ежегодное внесение навоза, компостов и других органических удобрений позволяет возмещать потери микроэлементов из почвы вследствие их выноса культурными растениями. Особенно богат микроэлементами куриный помет. Его применение сопровождалось увеличением концентрации в почве экстрагируемых форм марганца и меди соответственно в 1,6 и 7,5 раза (Franzluebbers et al., 2004). Доступность растениям меди и цинка может возрасти вследствие применения жидких форм отходов животноводства, в частности свиноводства (Lipoth, Schoenau, 2007). Внесение осадков сточных вод в больших дозах (>40 т/га) вызывало удваивание концентрации цинка в зерне озимой пшеницы (Lerch et al., 1990). Органические удобрения способны увеличивать в почве подвижность микроэлементов (железа и марганца) вследствие уменьшения величины окислительно-восстановительного потенциала и восстановления малоподвижных окисленных форм.

Содержащиеся в органических удобрениях фульвокислоты и сидерофоры, продуцируемые микроорганизмами, могут также увеличивать доступность растениям микроэлементов, например железа. Однако применение осадков сточных вод может вызывать накопление в продукции растениеводства нежелательных тяжелых металлов (Rengel et al., 1999; Rengel, 2007). Некоторые микроэлементы (Cu, Ni), связываясь с органическим материалом, могут частично терять свою подвижность в почве.

Пожнивные остатки — еще один источник микроэлементов. Количество поступающих в почву микроэлементов с поживными остатками зависит от минерального питания растений в предшествующий уборке урожая период и концентрации микроэлементов в попадающих в почву частях растений. По существу, все агротехнические мероприятия, вызывающие усиление разложения органического вещества, способствуют интенсификации цикла микроэлементов в почве. Трансформация органического вещества особенно сильно зависит от соотношения в нем C:N (Nicolardot et al., 2001). Некоторые питательные элементы (K, S) высвобождаются из растительных остатков вследствие вымывания водой. Однако для большинства микроэлементов такой путь оказывается несущественным (Rengel, 2007).

Источником микроэлементов могут служить зеленые удобрения (сидераты), внесение которых сопровождается увеличением подвижности в почве микроэлементов. При этом отпадает необходимость внесения минеральных микроудобрений (Mishra et al., 2004). Однако эффективность зеленых удобрений зависит от их химических свойств: величины соотношения C: N, концентрации микроэлементов. Как зеленое удобрение растения *Sesbania* гораздо эффективнее для питания микроэлементами риса, чем пшеницы. Сидераты из растений *Leucaena leucocephala* содержали больше железа и марганца, чем сидераты из *Acacia tortilis* (Mehari et al., 2005).

В лесных экосистемах количество поступающих в почву микроэлементов зависит от массы растительного опада и его обогащения микроэлементами. В эвкалиптовых лесах (*Eucalyptus signata* и *E. umbra*) наибольшее количество марганца и цинка возвращалось в почву с опавшей древесиной, а железа — корой. Из опавших листьев эвкалипта высвобождение меди происходило быстрее, чем железа, марганца или цинка (Rogers, Westman, 1977).

Внесение золы растительных остатков может приводить к обеднению почв доступными формами железа, меди и цинка, и обогащению марганцем (Venkatesh et al., 2003). Однако зола *Brassica napus* вызывала увеличение поступления меди, цинка и марганца в

побеги и особенно в зерновки пшеницы (Rengel, 2007). В целом сжигание растительных остатков сопровождается образованием медленно вымывающихся из золы оксидов микроэлементов.

В макроудобрениях (органических и минеральных), конечно, содержится какое-то количество микроэлементов, однако его не всегда достаточно, чтобы обеспечить положительный баланс микроэлементов в агроценозе. Это обусловлено не только относительно низким содержанием микроэлементов, но и тем, что они находятся в нерастворимой форме. В торфе некоторые микроэлементы (B, Cu) содержатся главным образом в виде слабо растворимых в воде органических соединений. Поэтому использование таких форм микроэлементов растениями во многом определяется степенью минерализации органического вещества. Низкая подвижность отмечена также для целого ряда примесей, содержащихся в минеральных удобрениях.

8.3. ПРИМЕНЕНИЕ УДОБРЕНИЙ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ

Технологии применения микро- и макроудобрений существенно различаются. Дозы микроудобрений во много раз меньше, чем дозы макроудобрений, что обуславливает высокие требования к дозировкам и равномерности внесения микроэлементов. Наиболее широкое распространение получили внесение микроэлементов в почву или питательные растворы, некорневые подкормки и предпосевная обработка семян.

8.3.1. ВНЕСЕНИЕ В ПОЧВУ (ПИТАТЕЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ)

Этот способ применяют для радикального повышения содержания микроэлементов в почвах на протяжении всего периода вегетации растений. При внесении микроудобрений в почву могут наблюдаться отрицательные эффекты, вызванные образованием труднорастворимых форм микроэлементов и их вымыванием за пределы корнеобитаемого слоя. В связи с этим не рекомендуется использовать дорогостоящие растворимые формы микроэлементов, особенно для внесения в почву с осени. В этом случае обычно используют различные макроудобрения, модифицированные микроэлементами, а также трудно растворимые промышленные отходы и специальные удобрения пролонгированного действия.

8.3.1.1. Комплексоны и комплексоны

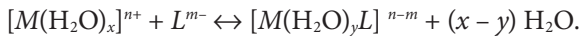
Весьма популярно внесение в почву или питательные растворы в гидропонике комплексов железа. Неорганические формы этого микроэлемента недостаточно эффективны. Растворимые соли железа (сульфаты, хлориды, нитраты) быстро осаждаются в форме гидроксидов. Эффективность применения Fe-хелатов определяется следующими факторами (Lucena, 2006):

- 1) стабильностью Fe-хелатов и хелатирующих агентов в почве,
- 2) адсорбцией хелатов на поверхности почвы,
- 3) скоростью растворения хелатирующими агентами форм почвенного железа,
- 4) способностью корней растений извлекать железо из его комплексов.

УСТОЙЧИВОСТЬ

Способность при взаимодействии с микроэлементами образовывать устойчивые циклические структуры физиологи растений рассматривают как наиболее важное свойство комплексонов. В реакциях комплексообразования участвуют такие структурные компоненты комплексонов, как донорные атомы и их попарные связки — «клешни». Образование хелатного комплекса, например с микроэлементом, происходит только тогда, когда катион одновременно касается того и другого донорного атома. При этом хорда, соединяющая два соседних атома «клешни», не должна пересекать никаких других химических связей, а ее длина не должна превышать 0,4 нм. К центральному атому лиганды присоединяются двуцентровыми σ -, π -, δ -связями и многоцентровыми связями. Химическая связь между центральным ионом и лигандом образуется только при соответствии симметрии орбиталей металла (M) и лиганда (L), например, донорные орбитали (σ или π) взаимодействуют с аналогичными акцепторными. При этом центральный ион может выступать в роли как акцептора, так и донора электронов (Дятлова и др., 1988).

Число атомов или их групп в молекуле лиганда, координируемое центральной частицей в данном соединении, называется координационным числом (КЧ). Если связи между ядром и лигандом двуцентровые, то КЧ равно числу образуемых центральной частицей связей, т. е. числу непосредственно связанных с ней донорных атомов лиганда. В обобщенном виде реакция образования хелата с участием металла (M) и лиганда (L) может быть представлена в следующем виде (Дятлова и др., 1988):



Количественной характеристикой этого равновесия является термодинамическая константа устойчивости (β^0)

$$\beta^0 = a_{ML}/a_M a_L = [ML]/[M] [L] \cdot \gamma_{ML}/\gamma_M \gamma_L = K \gamma_{ML}/\gamma_M \gamma_L,$$

где a — активность иона, γ — коэффициент активности иона. Термодинамическая константа равновесия — мера изменения стандартной свободной энергии Гиббса ΔG^0 , энтальпии ΔH^0 и энтропии ΔS^0 комплексообразования.

$$-RT \ln \beta^0 = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0.$$

Определение коэффициентов активности ионов технически затруднено. Поэтому для количественной оценки реакции комплексообразования вместо термодинамических констант используют стехиометрические (концентрационные) константы устойчивости (K), выражающие отношение не активностей, а концентраций реагентов

$$K = [ML]/[M] [L].$$

Сравнение концентрационных констант устойчивости между собой допустимо при одинаковой величине ионной силы раствора (μ), создаваемой одним и тем же электролитом.

При расчете условных констант устойчивости вводят поправку на побочные реакции, например, образование протонированных форм лиганда (HL , H_2L , ..., H_xL), гидроксокомплексов ($M(OH)L$), гидролиз ионов металла ($M(OH)_x$), протонированных комплексов (MHL):

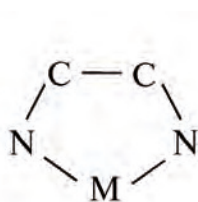
$$\beta^0 = a_{ML}/a_M a_L = [ML]/[M] [L] \cdot a_{ML}/a_{M(OH)} a_{L(H)},$$

где $a_{L(H)}$, $a_{M(OH)}$, a_{ML} — коэффициенты активности побочных реакций протонирования лиганда, образования гидроксокомплексов и гидроксокомплексонатов. Условная константа устойчивости является функцией рН и позволяет определять оптимальный интервал рН, при котором происходит комплексообразование с определенным катионом.

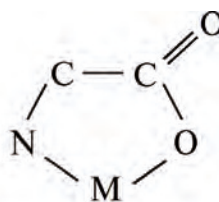
Важнейшее свойство хелатов — устойчивость к диссоциации на металл и лиганд — зависит от многих сопряженных между собой факторов, идентификация которых в чистом виде весьма затруднена. Наибольшее значение придают природе хелатора и катиона. Существенное влияние на прочность хелатов оказывают гибкость молекулы лиганда, величина ее заряда, состав и число донорных центров, а также способы их сочленения в молекуле лиганда. К наиболее существенным характеристикам центрального иона относят степень его окисления и размер, строение электронных оболочек. Широкий диапазон изменения значений перечисленных параметров затрудняет выявление общих закономерностей устойчивости комплексных соединений, весьма разнообразных по составу. Вместе с тем для отдельных групп комплексонатов все же установлен ряд параметров, определяющих устойчивость хелатных комплексов: дентатность лиганда, размер хелатного цикла, электростатический фактор (Дятлова и др., 1988).

Дентатность лиганда. Под дентатностью, или координационной емкостью подразумевают число донорных атомов комплексона, образующих в данном соединении координационные связи. Иными словами, речь идет о количестве мест, которые занимает лиганд в координационной сфере конкретного хелатного комплекса. Истинная дентатность, проявляемая комплексом в водном растворе по отношению к катиону, известна для ограниченного числа соединений. Обычно выражают зависимость $\lg K_{ML}$ от потенциальной дентатности лиганда, рассматривая каждую донорную группу или атом как монодентатные. При сравнении констант устойчивости в ряду однотипных лигандов установлено, что с увеличением дентатности комплексонатов устойчивость их хелатов, как правило, повышается до насыщения координационной емкости.

Размер хелатного цикла. Реакция комплексообразования между металлом и лигандом сопровождается замыканием циклов, одним из звеньев которых является ион металла. Устойчивость индивидуального хелатного цикла зависит от его размера и напряженности. Наибольшей устойчивостью характеризуются пяти- и шестичленные циклы:



Этилендиаминовый цикл

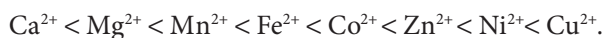


Глициновый цикл

Четырехчленные хелатные циклы наименее устойчивы. Низкая устойчивость последних обусловлена в основном стерическими эффектами, в частности, увеличенной напряженностью валентных углов, измененной длиной связи и конформацией. Циклы с числом звеньев больше шести, как правило, малоустойчивы.

Электростатический фактор. В реакциях комплексообразования практически всегда действуют силы, которые рассматривают как чисто ионные. С возрастанием напряженности поля центрального катиона, увеличением его заряда и уменьшением радиуса устойчивость хелатных комплексов повышается. Донорные атомы с большими значениями отрицательного заряда характеризуются большим сродством к катионам. Поэтому протонированные комплексы, как правило, менее устойчивы к диссоциации по сравнению с их нормальными формами. Следует, однако, отметить, что соответствие параметров (донорно-акцепторных, стереохимических и др.) центрального иона и лиганда приводит к эффективному конкурированию ионов металлов с протонами за донорные атомы, которые в отсутствие ионов металлов не депротонируются в водных растворах (атом азота в пептидах) или депротонируется в сильно щелочной среде (пиррольный азот в имидазоле, гистидине, гетероатомы азота в пуриновых и пиримидиновых основаниях нуклеотидов). В результате рК депротонирования может снижаться на несколько порядков. Конкуренция металлов ($Pb^{2+} > Pt^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$) с H^+ за азот пептидной группы снижает рН депротонизации с 13 до 3–6. Образование комплексов триптофана с Cu^{2+} может происходить даже в кислой среде ($pH < 3$), хотя в отсутствие этого иона его рК больше 13. Понижение эффективного заряда катиона происходит и при появлении ионов гидроксила в составе комплексоната, что способствует его распаду (Дятлова и др., 1988).

Катионы переходных 3d-металлов, к которым относится значительное число микроэлементов, образуют в двухвалентном состоянии нормальные комплексы со многими комплексонами. Для большинства лигандов при обычных условиях сохраняется единый порядок изменения устойчивости комплексонатов (ряд Ирвинга—Вильямса):



Изменения констант устойчивости комплексов этих металлов симбатны изменению энергии их 3d-атомных орбиталей (Дятлова и др., 1988).

В отличие от многих микроэлементов щелочноземельные и особенно щелочные элементы обладают значительно меньшей комплексообразующей способностью. Неслучайно поэтому калий в растениях в основном содержится в виде свободных ионных форм. Изменение степени окисления 3d-элементов сопряжено с существенным уменьшением или увеличением устойчивости хелатов. Например, трехвалентные катионы Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} образуют с лигандами приблизительно на 10 порядков более устойчивые комплексы, чем двухвалентные катионы этих металлов.

Изменение состава донорных атомов и строения лигандного контура существенным образом влияет на общую устойчивость комплексонатов и на относительную селективность действия хелаторов на микроэлементы. Под селективностью подразумевается способность молекулы лиганда формировать комплексы с определенными ионами центральных атомов. Обычно аминокарбоновые комплексоны образуют более устойчивые комплексы, чем, например, лиганды с фосфоновыми группами. Однако селективность последних в ряде случаев выше, чем селективность первых. Введение в контур лиганда серы вместо азота резко снижает значения K_{ML} и нивелирует различия между катионами переходных 3d-элементов (Дятлова и др., 1988).

Электростатический фактор не относится к определяющим при образовании комплексов с ковалентной связью, однако и в этом случае с увеличением степени окисления катионов устойчивость их комплексов, как правило, возрастает.

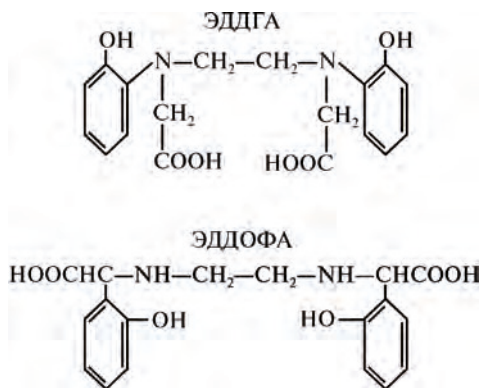
В темноте химическая деградация хелатов металлов слабая. Поэтому предполагают, что в почве хелаты железа устойчивы к деградации, хотя подтверждающих это экспериментальных данных пока нет (Lucena, 2006). Вместе с тем в почве хелаты и хелатирующие агенты могут взаимодействовать с другими ионами. Диаграммы стабильности некоторых коммерческих препаратов железа приведены в работах: W. A. Norvell (1991), J. J. Lucena (2006). Низкая устойчивость характерна для комплексов Fe-ЭДТА. Медь — основной конкурент хелатированным формам железа в почве.

СОРБЦИЯ ПОЧВОЙ

Эффективность Fe-хелатов как источников железа может сильно ограничиваться вследствие их сорбции твердой фазой почвы (Sánchez-Andreu et al., 1991), интенсивность такой сорбции зависит от типа хелатирующего агента, ионов металла, времени взаимодействия, pH среды, концентрации солей и текстуры почвы (Abouloos et al., 1983). С увеличением значений pH уменьшается сорбция отрицательно заряженных хелатов поверхностями (оксидов), заряды которых меняются с изменением значений pH (Norvell, Lyndsay, 1972). Исследована сорбция различных стереоизомеров *o,o*-ЭДДГА/Fe³⁺ и ЭДДГАМ/Fe³⁺ глиной, оксидами железа и торфом (Hernández-Araolaza, Lucena, 2001). Сорбция на поверхности Са-монтмориллонита происходила вследствие формирования внешнесферных комплексов монтмориллонит-Са-Fe-хелат. Оба изомера (мезо- и рацемический) сорбировались сходным образом, что свидетельствует о преимущественном влиянии на сорбцию заряда хелата. Сорбция Fe-хелатов на поверхности оксидов происходила вследствие разрыва одной связи между хелатирующим агентом и железом и последующего электростатического взаимодействия Fe-комплекса с поверхностью оксидов. Связывание хелатов с поверхностью торфа также, по-видимому, происходило в результате электростатического взаимодействия. Оно было наибольшим у мезо-изомера *o,o*-ЭДДГА/Fe³⁺, возможно, вследствие его меньшей устойчивости по сравнению с рацемической формой. В целом изучать сорбционные процессы в почве достаточно сложно, так как свойства хелатов меняются в ходе их деградации.

Сорбция (за четверо суток) хелатирующих агентов Fe-комплексов глиной карбонатной почвы составляла от 7 до 30% от внесенного количества и происходила в следующей последовательности: ЭДДГА << ЦДТА < ДТПА < ГЭДТА. В кислой почве сорбция хелатирующих агентов не превышала 50%: ЭДДГА << ЭДТА < ДТПА, ЦДТА < ГЭДТА (Wallace et al., 1955).

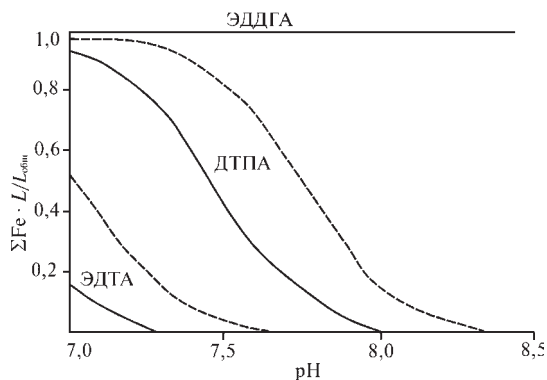
Для оптимизации корневого питания растений железом в карбонатных почвах определенный интерес представляют комплексоны ароматического ряда. Специфика их структуры — ароматического кольца, заключается в увеличенной по сравнению с алифатическими комплексонами жесткости системы, препятствующей свободной ориентации атомов и функциональных групп в пространстве. Утрачивая жесткость, молекулы комплексона приобретают пространственную конфигурацию, адекватную стереохимии определенных катионов, что значительно повышает селективность комплексообразования. Наиболее перспективными для корневого питания растений железом оказываются производные бензольного ряда, в составе которых сочетаются два ароматических кольца: этилендиамин-N,N'-ди(2-гидроксифенил)-N,N'-диуксусная (ЭДДГА) и этилендиамин-N,N'-ди(2-гидроксифенил)уксусная (ЭДДОФА) кислоты:



Сложная стереохимия этих лигандов обуславливает напряженность образуемых хелатных циклов и определяет специфику комплексообразования. Большинство катионов, за исключением трехвалентного железа и редкоземельных элементов, не в состоянии реализовать максимальную дентатность перечисленных хелаторов. Производные бензольного ряда характеризуются также способностью образовывать высокоустойчивые комплексы с трехвалентным железом: для ЭДДОФА $\lg K = 20,2$, для ЭДДГА $\lg K = 33,91$. В различных почвенных условиях при адекватном подборе концентраций комплексы железа с производной гидроксibenзиламинов — ЭДДГА отличаются высокой антихлорозной эффективностью. На основании анализа диаграмм стабильности можно заключить, что в отличие от алифатических высокодентатных комплексонов ассоциация железа с ЭДДГА обеспечивает 100%-ную селективность к этому металлу даже при повышенных концентрациях кальция в среде и ее щелочной реакции (рис. 8.4).

Рис. 8.4. Диаграммы стабильности Fe-ЭДДГА, Fe-ДТПА, Fe-ЭДТА при концентрации кальция $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л [по: Lucena et al., 1988]:

сплошная линия — Fe(OH)₃ аморфный, штриховая — Fe(OH)₃ кристаллический



Однако чрезмерно высокая стабильность хелатов ароматического ряда может негативно сказываться на процессе питания растений железом. Так, повышенная селективность N,N'-ди-(2-гидроксibenзил)-этилендиамин-N,N'-диуксусной кислоты (ГБЭД) к Fe(III) и устойчивость его Fe(II)-комплексов ($\lg K = 39,68$) препятствуют нормальному усвоению железа корнями растений стратегии II: кукурузой (Chaney, 1988). Аналогичные данные в условиях гидропоники получены и для ЭДДГА. Негативное свойство последней состоит в ее участии в катализе окисления двухвалентных марганца и кобальта

до трехвалентной формы. Несмотря на ярко выраженные свойства Fe-комплексов бензолного ряда, практическое применение этих комплексов ограничено вследствие их высокой себестоимости.

Высокой устойчивостью к разрушению в карбонатной почве характеризуется ЭДДСА (этилендиамин-ди(2-гидрокси-5-сульфонатфенил)уксусная кислота), низкой — ЭДТА и ДТПА (García-Mina et al., 2003). После осаждения Fe-хелаты могут длительно слабо выделять доступные для растений формы железа. Однако этого недостаточно для удовлетворения потребностей заболевших хлорозом растений (Lucena, 2006).

Обзор литературы по биодegradации в почве некоторых хелатирующих агентов (НТА, ЭДТА и др.) выполнен W. Norgwell (1991). Многими авторами отмечена высокая скорость разрушения НТА. Например, за 10 дней было разрушено более 90% экстрагируемых форм этого комплекса от его исходного содержания (Tabatabai, Bremner, 1975). В анаэробных условиях процесс разрушения НТА подавлен или не происходит вовсе, если в среде нет альтернативных кислороду акцепторов электронов, например, нитратов. В присутствии нитратов деградация НТА в анаэробных условиях усиливалась (Ward, 1986).

В разрушении НТА принимают участие микроорганизмы, например, бактерии *Pseudomonas*, они способны использовать этот хелатирующий агент в качестве источника энергии (Focht, Joseph, 1971). Скорость разрушения комплексов НТА с кальцием, магнием, натрием, марганцем, медью, цинком и кадмием культурами *Pseudomonas* примерно одинакова в диапазоне низких концентраций металлов (0,02 ммоль/л), при более высоких (1 ммоль/л) концентрациях кадмия, цинка и меди деградация снижалась (Firestone, Tiedje, 1975).

Разрушение в почве ЭДТА происходит в целом медленнее, чем НТА. Так, за 15 недель процент разрушения этого лиганда колебался в зависимости от почвы в диапазоне от 10 до 46 (Tiedje, 1975, 1977). Основной показатель, влиявший на скорость разрушения ЭДТА, почвы — аэрация. В полевых опытах с луговыми травами положительный эффект от ОЭДФ и хелатов этого комплекса обнаружен на следующий год после внесения этих соединений (Битюцкий, Кащенко, 1996).

Привносимые в почву хелатирующие агенты могут непосредственно растворять формы почвенных микроэлементов. Применение ЭДТА усиливало рост овса на перегнойно-карбонатной почве, предположительно, вследствие улучшения снабжения растений железом (Островская и др., 1960). Положительное влияние комплексов (ДТПА, ЭДТА, ЭДДА, НТА, НТФ, ОЭДФ, производных гидролизного лигнина) на рост растений различных видов выявлено также в вегетационных и полевых опытах с известкованными дерново-подзолистыми почвами разного гранулометрического состава (Битюцкий и др., 1990, 1991б; Битюцкий, Кащенко, 1996). Например, привнесение комплексов увеличивало урожай зерна ячменя на 37–55% в основном за счет увеличения количества зерен в колосе. Не выявлено сколько-либо существенной связи между устойчивостью комплексов с микроэлементами, образуемых свободными формами комплексов, и эффективностью биологического действия последних. По-видимому, в условиях известкованных почв даже относительно неустойчивые комплексы, образуемые в почве при внесении свободных форм комплексов, могут улучшать снабжение растений микроэлементами (Битюцкий, Кащенко, 1996). Свободные от микроэлементов формы комплексов могут также улучшать в некоторых случаях ксилемный транспорт микроэлементов (Isermann, 1978).

Аморфные формы железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ растворяются *o,o*-ЭДДГА лучше, чем кристаллические (гетит, маггемит или магнетит). Соответственно самая высокая обеспеченность растений доступными формами железа отмечена при использовании в сочетании с комплексонами гидроксидов железа (Pérez-Sanz, Lucena, 1995). В краткосрочных экспериментах установлено, что изомер *o,p*-ЭДДГА лучше растворял формы железа, содержащиеся в минералах и почве, по сравнению с изомером *o,o*-ЭДДГА или ЭДТА. Преимущество изомера *o,p*-ЭДДГА объясняют его способностью координировать Fe^{2+} внутри комплекса. Однако максимальное количество минеральных форм железа все-таки извлекал изомер *o,o*-ЭДДГА, образующий самый стабильный комплекс с Fe^{3+} ($\log K_{\text{FeL}} = 35,1$). У других лигандов значения этого показателя были ниже: Fe^{3+} -*o,p*-ЭДДГА — 28,7, Fe^{3+} -ЭДТА — 25,0 (García-Marco et al., 2006).

Общее количество металла (железа, меди), которое может растворяться хелатирующим агентом в почве, рассчитывают согласно следующему уравнению (García-Marco et al., 2006):

$$M = M_{\text{max}} \cdot t/t_{1/2} + t,$$

где M — количество металла (мкмоль/г), растворяемого хелатирующим агентом за время t , M_{max} — максимальное количество металла, которое может быть растворено хелатирующим агентом, $t_{1/2}$ — время, необходимое для растворения половины от максимально возможного количества железа. По максимальной Fe-экстрагирующей способности хелатирующие агенты располагаются в следующем ряду: *o,o*-ЭДДГА \gg *o,p*-ЭДДГА $>$ ЭДТА (Lucena, 2006).

Проведены подробные сравнительные исследования устойчивости синтетических хелатирующих агентов с другими микроэлементами (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+}) в диапазоне pH от 4 до 9 (Norvell, 1991). Из анализа диаграмм стабильности хелатов следует, что в карбонатных почвах наиболее устойчивые комплексы с цинком формируют ДТПА и ГЭДТА (N-(2-гидроксиэтил)этилендинитроуксусная кислота), а наименее устойчивые — НТА и ГИДА (N-(2-гидроксиэтилен)иминодиоуксусная кислота). Образование хелатов цинка с ДТПА, ГЭДТА, ЦДТА (транс-1,2-циклогексиленидинитрилтетрауксусная кислота) может быть ограничено вследствие конкуренции с железом. Наиболее эффективные лиганды для Cu^{2+} следующие: ДТПА $>$ ГЭДТА $>$ ЭДТА $>$ ЦДТА. При низких значениях pH образованию медных комплексов с этими лигандами мешает железо. Потенциальными агентами для связывания Mn^{2+} в слабощелочных и щелочных условиях выступают ДТПА $>$ ЦДТА $>$ ЭДТА $>$ ГЭДТА. Однако марганец в аэробных почвах плохо растворим, и может находиться в форме хелатов весьма непродолжительное время. Наиболее стабильные при высоких значениях pH комплексы с никелем отмечены для ДТПА $>$ ГЭДТА $>$ ЭДТА $>$ ЦДТА, с кобальтом (Co^{2+}) — только для ДТПА (Norvell, 1991).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КОРНЯМИ РАСТЕНИЙ

Усвоение растениями Fe-хелатов зависит от параметров этих соединений. Fe-хелаты с высокой константой устойчивости подавляли активность Fe(III)-редуктазы подсолнечника, хотя растения были способны усваивать из них железо. При низкой концентрации железа в среде (5 мкмоль/л) наибольшее усвоение растениями железа обнаружено при использовании хелатов с низкой устойчивостью. Так, низкая устойчивость Fe(III)-хелатов благоприятна для восстановления Fe(III) редуктазами корней.

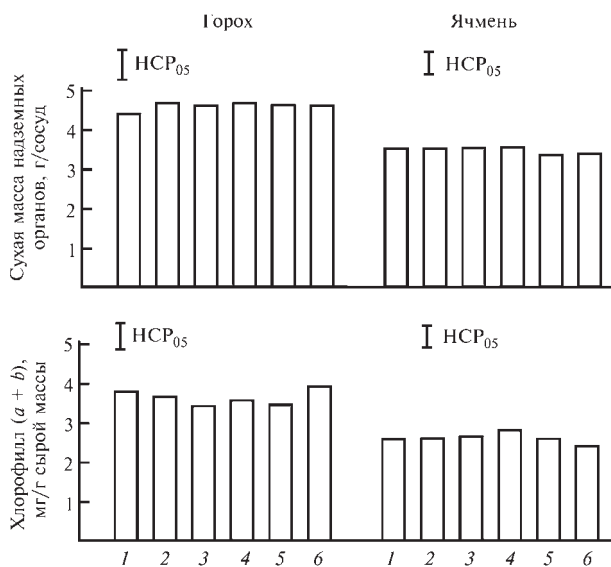


Рис. 8.5. Содержание хлорофилла в листьях и формирование биомассы гороха и ячменя под влиянием хелатирующих агентов разной природы при достаточной обеспеченности растений железом [по: Битюцкий, 1995]: корневое питание, pH питательных растворов — 5,6; Fe : L = 1: 1; концентрация железа в опытах с ячменем $3,57 \cdot 10^{-5}$, в опытах с горохом $7,14 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 1 — Fe-ДТПА, 2 — Fe-ЭДТА, 3 — Fe-НТА, 4 — Fe-ЭДФ, 5 — Fe-НДФ, 6 — Fe-ОЭДФ

Очевидно, синтез и отбор хелатов железа необходимо проводить с учетом не только их устойчивости, но и доступности растениям (Lucena, 2006).

В целом влияние комплексонов на корневое питание растений железом представляет собой сложный процесс, биологическая эффективность которого определяется множеством факторов, прежде всего обеспеченностью растений железом и реакцией среды. При нормальном содержании железа в питательном растворе природа лиганда практически не влияет на физиологическую эффективность Fe-комплексов, определяемую по действию хелатов на содержание хлорофилла в листьях и биомассу растений. Об этом свидетельствуют идентичные характеристики формирования биомассы и концентрация хлорофилла в листьях растений, которые выращены на растворах, содержащих разные Fe-хелаты в физиологически достаточном количестве (рис. 8.5).

В условиях Fe-дефицита наблюдаются иные закономерности, различающиеся в зависимости от реакции среды (Битюцкий, 1995).

Кислая среда. В кислых средах наибольшая биологическая эффективность присуща фосфорсодержащим комплексам: Fe-ОЭДФ, а наименьшая аминокарбоновым: Fe-ДТПА и Fe-НТА (рис. 8.6). При этом не выявлено корреляции между устойчивостью комплексов к диссоциации и их физиологической эффективностью. Разрушение Fe-хелатов в кислой питательной среде происходит с меньшей интенсивностью, в частности, вследствие снижения вероятности образования гидроксокомплексов железа и хелатов щелочноземельных металлов, особенно кальция. Поэтому достаточная для растений с различными типами адаптации к Fe-дефициту (см. гл. 5) растворимость соединений железа может достигаться в кислых растворах даже при использовании Fe-хелатов с относительно невысокой устойчивостью. Вместе с тем при низкой концентрации в питательной среде хелатированного железа его усвоение корнем могут ограничивать силы электростатического отталкивания между одноименно заряженными Fe-комплексами и корневой поверхностью.

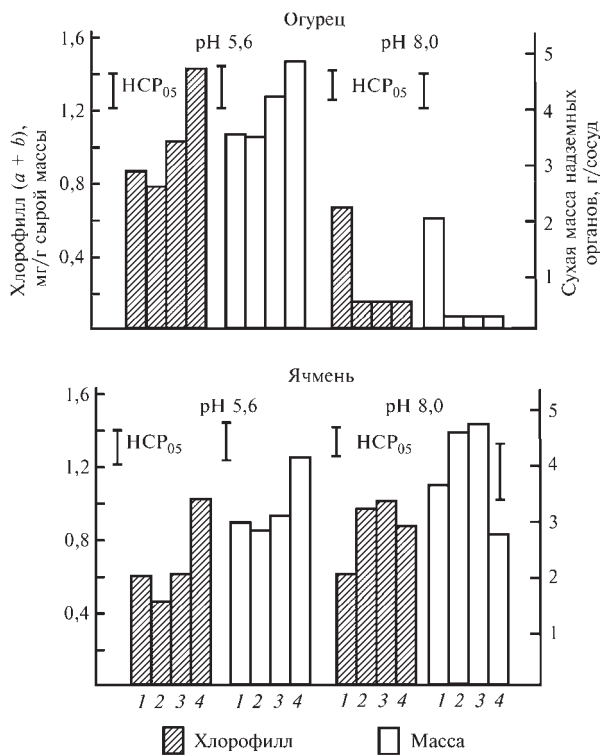


Рис. 8.6. Содержание хлорофилла в листьях и формирование биомассы растений огурца и ячменя при низкой обеспеченности железом под влиянием хелатирующих агентов и pH среды [по: Битюцкий, 1995]:

корневое питание, $C_{Fe} = 4,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л:
 1 — Fe-ДТПА, 2 — Fe-НТА, 3 — Fe-НТФ, 4 — Fe-ОЭДФ

Следует отметить, что процессы физико-химической адсорбции играют важную роль в поглощении растением микроэлементов. Приоритет в аккумуляции катионов из почвенных растворов с низким содержанием ионов принадлежит клеточным оболочкам, участвующим в создании запасного фонда микроэлементов в клетке. Прочному удерживанию поверхностью корня катионов металлов способствует отрицательный заряд клеточных стенок, обусловленный депротонированными карбоксильными группами полисахаридов. Клеточные стенки способны накапливать катионы металлов. Наибольшее накопление катионов происходит при их относительно невысоких равновесных концентрациях в растворах (табл. 8.11).

Незначительное содержание в клеточной оболочке карбоксильных групп создает предпосылки для высокой потребности культуры в микроэлементах. Накопление микроэлементов на поверхности корней может происходить в виде малодоступных для транслокации в надземные органы растений соединений, что весьма характерно для минеральных солей железа, образующего нерастворимые в воде гидроксиды. В составе хелатов катионные свойства металлов маскируются, что способствует снижению уровня их накопления на поверхности корня. Однако при малой концентрации металла в растворе электростатический фактор может лимитировать контакт корневых систем с обычно заряженными отрицательно молекулами хелата и нарушать процесс их метаболизации.

На примере бора, ванадия, молибдена и других элементов установлено, что отрицательно заряженные поверхности клеточных стенок замедляют поглощение анионов

Таблица 8.11. Прочность связи цинка с клеточными оболочками корней гороха и кукурузы, лишенными некоторых компонентов [по: Каракис и др., 1989]

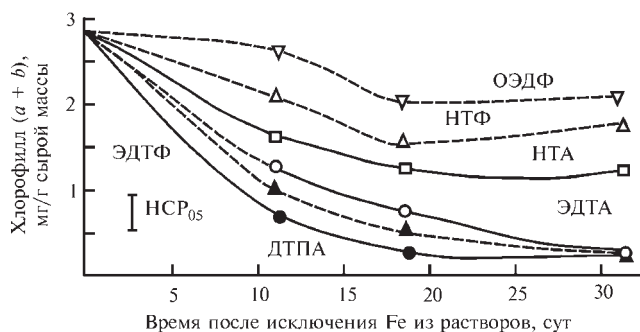
Оболочки	Десорбция водой	Концентрация цинка, моль/л			
		$5 \cdot 10^{-6}$		$5 \cdot 10^{-4}$	
		мг · экв / г	%	мк · экв / г	%
Горох					
Без пектиновых веществ	Раствор	0	0	0,34±0,06	6,4
	Остаток	0,19±0,02	100	4,93±0,07	93,6
Без пектиновых веществ и гемицеллюлоз	Раствор	0	0	0,09±0,01	8,1
	Остаток	0,08±0,01	100	1,02±0,11	91,9
Без карбоксильных групп	Раствор	0	0	0,36±0,02	2,5
	Остаток	0,15±0,04	100	1,09±0,07	97,5
Кукуруза					
Без пектиновых веществ	Раствор	0	0	0,48±0,03	16,6
	Остаток	0,24±0,01	100	2,40±0,07	83,4
Без пектиновых веществ и гемицеллюлоз	Раствор	0,01±0	8,3	0,20±0,01	20,9
	Остаток	0,11±0,01	91,7	0,76±0,4	79,1
Без карбоксильных групп	Раствор	0,01±0	8,9	0,06±0,01	14,8
	Остаток	0,11±0,01	91,1	0,36±0,02	85,2

микроэлементов из растворов с их пониженным содержанием. Возможно, эффективность действия Fe-хелатов в кислой среде обусловлена величинами их зарядов и, следовательно, их способностью абсорбироваться поверхностью корня.

Как известно, заряд хелата определяется основностью органического лиганда, значениями его констант протонирования (pK), степенью окисления катиона (Костромина и др., 1990). Карбоксильные группы характеризуются низкими значениями pK , что свидетельствует об их способности диссоциировать в сильно кислых растворах. Поэтому при физиологических значениях pH с увеличением числа карбоксильных групп в молекуле хелатирующего агента будет возрастать не только устойчивость образуемых хелатов, но и их отрицательный заряд. В группе аминокислотных хелатов (рис. 8.3), широко используемых в практике растениеводства, максимальные величины отрицательного заряда отмечены для комплексов Fe-ДТПА и Fe-ЭДТА, содержащих в своем составе наибольшее число карбоксильных групп. Относительно высокий отрицательный заряд этих комплексов — основная причина их слабой абсорбции корнями, а следовательно и слабого антихлорозного действия. На примере железосульфатных комплексов также установлено, что наиболее доступны для растений (пшеница) положительно заряженные Fe-фульваты (Карпухин, 1980).

Два протона в составе фосфоновой группы обуславливают ее большую потенциальную основность. Так, НТФ и ЭДФ кислоты — фосфорсодержащие аналоги трех- и четырехосновных НТА и ЭДТА, соответственно шести- и восьмиосновные кислоты. Однако фосфоновые группы, в отличие от карбоксильных, характеризуются существенно более высокими значениями pK и повышенным сродством к протону. Например, гидроксипентилдифосфоновая кислота (ОЭДФ) четырехосновна, но диссоциации ее гидроксигруппы с отщеплением H^+ не наблюдается, по крайней мере до pH 13 (Дятлова и др., 1988). Поэтому фосфоновые группы в составе лиганда, особенно если их немного, например, как у ОЭДФ, создают благоприятные условия для формирования Fe-хелатов

Рис. 8.7. Содержание хлорофилла в листьях ячменя после кратковременного действия Fe-хелатов [по: Битюцкий, 1995]



с низкими отрицательными зарядами, что способствует лучшей абсорбции корнем железа в функционально активной форме.

О влиянии лигандов на функциональную активность абсорбированного железа можно судить по результатам экспериментов с исключением из питательных растворов Fe-хелатов после их кратковременного (в течение 5 сут) взаимодействия с корнями растений (рис. 8.7). В период после исключения Fe-комплексов из растворов проявление признаков хлороза у растений происходило с аналогичной закономерностью: поражение растений хлорозом больше в вариантах с Fe-ДТПА, Fe-ЭДФ, Fe-ЭДФ, меньше в вариантах с Fe-ОЭДФ и Fe-НТФ.

Величина заряда хелата играет важную роль в функционировании Fe(III)-хелатредуктазы и восстановлении Fe(III) до Fe(II) корнями. При значениях pH 6,0 комплекс Fe³⁺-*o,p*-ЭДДГА, находящийся при таких условиях главным образом в форме нейтрально заряженного комплекса (FeHL⁰), восстанавливался Fe-редуктазой корней огурца лучше, чем отрицательно заряженные комплексы (FeL⁻) Fe³⁺-*o,o*-ЭДДГА и Fe³⁺-ЭДФ. Соответственно эффективность устранения хлороза у растений с помощью первого комплекса самая высокая (Carcía-Marco et al., 2006).

Следовательно, устойчивость к диссоциации и способность к адсорбции корневыми системами — основные свойства Fe-комплексонатов, способствующие оптимизации усвоения растением железа при условии его ограниченного содержания в кислой среде. Сочетание этих свойств трудно достижимо в ряду аминокарбоновых лигандов, так как депротонизация необходима для участия карбоксилатов в образовании координационных связей с металлами. Поэтому увеличение числа карбоксильных групп в молекуле комплексона ведет к повышению устойчивости комплекса и его отрицательного заряда. Кроме того, наращивание звеньев в комплексе целесообразно до определенного предела, соответствующего насыщению координационной емкости. Дальнейшее увеличение размеров хелатного цикла может сопровождаться ослаблением прочности комплексоната, что весьма характерно для хелатов Fe(III). Содержание в среде фосфорсодержащих Fe-хелатов, типа ОЭДФ, с минимально допустимым для формирования хелатных структур количеством фосфоновых групп более благоприятно для минерального питания высших растений. Формирование комплексов с относительно небольшими зарядами характерно также для ЭДДГА, особенно для изомера *o,p*-ЭДДГА, характеризующегося, как упоминалось, высокой антихлорозной эффективностью.

Щелочная среда. В щелочной среде, особенно при повышенных концентрациях металлов, конкурирующих за места связывания в комплексе, преимущество принадлежит

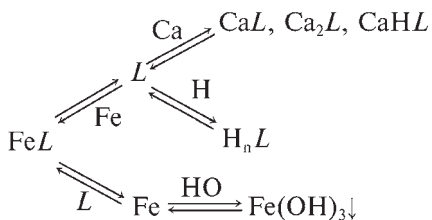


Рис. 8.8. Равновесные реакции в системе Ca-Fe-L [по: Lucena et al., 1988]

органическим лигандам с высокой селективностью к железу и способностью формировать высокоустойчивые хелаты. Это свойство хелатов особенно важно для растений на карбонатных почвах со щелочной реакцией среды и высоким содержанием кальция. Конкуренция кальция за лиганд может приводить к разрушению относительно неустойчивых Fe-комплексов и образованию плохо растворимых в воде гидроксидов железа (рис. 8.8).

Физиологическое значение перечисленных свойств Fe-хелатов важнее для растений стратегии I (см. гл. 5). Растения стратегии I, как известно, адаптируются к Fe-дефициту с помощью выделения корнями H^+ и активации Fe-редуктаз. Основной путь адаптации к недостатку железа растений стратегии II связан с продуцированием корнями фитосидерофоров (подробно по этому вопросу см. гл. 5.) В результате экспериментов с представителями этих групп в щелочной среде, создаваемой добавлением NaHCO_3 , установлено (рис. 8.6), что биомасса растений и содержание хлорофиллов в листьях ячменя (стратегия II) были больше на растворах, содержащих среднеустойчивые хелаты, а огурца (стратегия I) — высокоустойчивые. При этом для огурца обнаружена сильная прямая корреляция содержания хлорофилла в листьях, а также биомассы с концентрацией в растворах водорастворимых форм железа.

Эти видовые особенности усвоения корнями Fe-хелатов в щелочных средах объясняются спецификой механизмов адаптации различных групп растений к Fe-дефициту. У растений стратегии I функционирование Fe-редуктаз и продуцирование протонов оптимально при pH 5 и подавляется в щелочной среде, а также в случае, если в корневой зоне нет подвижных форм железа. Фитосидерофорный механизм адаптации (стратегия II) в меньшей степени подвержен негативному воздействию высоких значений pH среды, что позволяет злакам эффективно усваивать железо даже если его подвижных форм практически нет в растворе. Кроме того, синтетические лиганды, формирующие высокостабильные комплексы, могут конкурировать с фитосидерофорами за катионы железа.

Необходимо исключить возможность избыточного внесения микроудобрений в почву. Превышение предельно допустимых концентраций микроэлементов в почве, особенно микроэлементов, относящихся к группе тяжелых металлов, экологически опасно, так как приводит к загрязнению почв, природных вод, сельскохозяйственной продукции.

Необходимо исключить возможность избыточного внесения микроудобрений в почву. Превышение предельно допустимых концентраций микроэлементов в почве, особенно микроэлементов, относящихся к группе тяжелых металлов, экологически опасно, так как приводит к загрязнению почв, природных вод, сельскохозяйственной продукции.

8.3.1.2. Другие микро- и макроудобрения

Распространенным агрономическим приемом является привнесение в почву макроудобрений. Он может способствовать увеличению в растениях не только концентрации микроэлементов, но и их активаторов, повышающих биологическую доступность микроэлементов в растениеводческой продукции. Например, макроудобрения стимулировали накопление в корнеплодах моркови как микроэлементов, так и β -каротина. С увеличением дозы калийных удобрений возрастала концентрация витамина C в плодах. Однако избыток азотных удобрений может вызывать обратный эффект — снижение

концентрации витамина С в растениях (см. обзор: Welch, 2002). Применение наряду с удобрениями известковых материалов (мела, извести) и гипса сопровождается снижением доступности растениям многих микроэлементов, особенно цинка, марганца, меди, железа, кобальта (подробно см. гл. 5).

Для получения продукции растениеводства с более высокой концентрацией селена применяют Se-удобрения и внедряют новые генетически модифицированные растения, способные аккумулировать больше селена (Broadley et al., 2006; White et al., 2006). Широкое распространение получило внесение в почву селеновых удобрений или опрыскивание ими растений. Впервые эта стратегия использована в Финляндии применительно для сельскохозяйственных культур. Благодаря такому подходу концентрация селена в продукции растениеводства возросла десятикратно (Eurola et al., 2004) в 125 видах местной продукции растениеводства (Eurola et al., 1991). В органических системах земледелия, где не предусмотрено применение минеральных удобрений, подобный эффект не наблюдался. С 1975 по 1989 г. потребление в Финляндии селена (мкг/сут) в пересчете на душу населения возросло: с зерновой продукцией от 9 до 30, с овощами и фруктами — от 0,4 до 4, с мясом — от 7,7 до 45, с рыбой — от 7,9 до 12, с молочной продукцией — от 5,4 до 32 (Eurola et al., 1991). Использование селеновых удобрений привело к увеличению потребления селена населением Финляндии (Rauman, 2002). Опыт Финляндии — доказательство эффективности такого подхода при решении проблемы обогащения селеном продукции растениеводства.

8.3.2. ПРЕДПОСЕВНАЯ ОБРАБОТКА СЕМЯН

Это один из распространенных способов использования микроудобрений. Он технологичен, позволяет экономично расходовать микроудобрения и совмещать их внесение в почву с посевом семян (Анспок, 1990). Обработку семян растений микроэлементами сочетают с применением пленкообразующих веществ, протравителей, регуляторов роста. Такой прием называется инкрустацией семян. В качестве пленкообразователей применяют 2%-ный водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и 5%-ный раствор поливинилового спирта. Расход пленкообразователей составляет от 1 до 2,5% массы семян. Полимерная пленка пропускает воду и позволяет прочно удерживать химикаты на поверхности семени. Рекомендуется, чтобы раствор для обработки семян содержал одновременно не более двух-трех микроэлементов. Общее количество микроэлементов в растворе не должно превышать 1 кг действующего вещества на 1 т семян. Инкрустация семян проводится заблаговременно (за 1–2 месяца до посева при влажности семян не более 12%) или непосредственно перед посевом (если влажность выше). Возможно также опудривание семян порошками микроэлементов и пестицидами в протравочных машинах с соблюдением техники безопасности.

Предпосевную обработку семян микроэлементами рекомендуют для развивающихся стран вследствие относительно высокой стоимости других технологий применения микроудобрений: внесения в почву, некорневых подкормок. В Пакистане, где цинковые удобрения из-за их дороговизны вносят в почву не более 5% фермеров, после предпосевной обработки семян пшеницы и карликового гороха растворами солей цинка (0,05–0,3%-ными) увеличивался урожай этих культур, накапливался цинк в семенах, т. е. подкормка растений цинком становилась экономически целесообразной (Harris et al., 2008).

Вместе с тем критерии оценки необходимости предпосевной обработки семян микроэлементами еще недостаточно разработаны. В настоящее время при осуществлении этой процедуры практически не учитывается содержание в семенах микроэлементов и особенности их утилизации в период формирования проростка.

8.3.3. НЕКОРНЕВЫЕ ПОДКОРМКИ

Проводят в основном при визуальном обнаружении у растений признаков дефицита микроэлементов. Этот способ позволяет оперативно корректировать питание растений микроэлементами без негативных последствий, которые отмечаются в случае внесения микроудобрений в почву. При некорневых подкормках расход микроудобрений обычно меньше, чем при их внесении в почву. Однако этот метод не лишен недостатков. Так, визуальная оценка микроэлементного статуса растений может приводить к запаздыванию с мероприятиями по применению микроудобрений. Возможны ожоги листьев в случае применения растворов с излишне высокими концентрациями микроэлементов. Отмечается слабое последствие привнесенных на листья микроэлементов (Mortvedt, 1985).

8.3.3.1. Проницаемость листьев

Специфика утилизации растением химикатов при некорневых подкормках во многом определяется структурой листа (см. обзор: Fernández, Ebert, 2005). Первой и наиболее существенной преградой на пути проникновения химикатов в растение выступает кутикула. Она представляет собой липидную пленку и выполняет защитную функцию. Кутикулярные липиды синтезируются в эпидермальных клетках, распределяются на поверхности кутикулы (эпикутикулярные липиды) и внутри полимерного матрикса (интракутикулярные липиды), ориентированы перпендикулярно к поверхности. Толщина верхнего слоя кутикулы — основного препятствия для поступления химических соединений в растение, составляет менее 10% всей ее толщины. Начальная скорость десорбции химиката, например 2,4-Д, с внутренней поверхности кутикулы может превышать этот показатель с внешней стороны в шесть раз. Следовательно, кутикула асимметрична, в поперечном направлении отмечается значительный градиент ее проницаемости. На поверхности листа наиболее высокопроницаемые участки кутикулы локализованы над устьицами и у основания волосков.

На основании структуры кутикулы выдвинута гипотеза транскутикулярного переноса химических соединений, где разделяются пути проникновения липофильных и полярных молекул (воды, ионов). В связи с липофильностью кутикулярной мембраны ее барьерная функция в отношении растворимых в липидах молекул: неионизированных слабых кислот, неэлектролитов, выражена слабо. С увеличением температуры и текучести восков мобильность липофильных веществ в кутикулярной мембране возрастает (Baur et al., 1997).

В качестве альтернативного пути транскутикулярного переноса заряженных частиц (электролитов) рассматривают заполненные водой поры. Водные поры со средним радиусом 0,45 нм обнаружены в полимерном матриксе мембран (из таких восков экстрагировали кутикулярные мембраны). Радиус пор не зависит от значений pH. Число же пор в расчете на единицу поверхности с увеличением значений pH (от 3 до 9) возрастает

примерно в три раза (Schönherr, 1976, 2000). Появление пор связывают с гидратацией функциональных групп в мембранах. Водные поры выявлены в кутикулах растений изученных видов: *Malus domestica*, *Pyrus communis*, *Populus alba*, *Stephanotis floribunda*, *Schefflera actinophylla*. Наибольшая проницаемость кутикулы для электролитов (CaCl_2) отмечена у растений *Populus*, наименьшая — у *Schefflera* (Schönherr, 2000). В кутикуле имевших устьица листьев обнаружены также водные поры, проницаемость которых зависела от степени открытости устьиц (Schönherr, Bukovac, 1978).

Водные поры в кутикуле проницаемы для гидратированных ионов, включая растворы питательных элементов, гормоны, регуляторы роста и другие компоненты агрохимической промышленности. В целом, однако, диффузия таких веществ в кутикуле незначительная (Riederer, Schreiber, 1995). Проникновение минеральных солей через кутикулу — физический процесс, не связанный с метаболизмом растений. Скорость проникновения хлорида кальция (CaCl_2) через кутикулярные мембраны, изолированные из листьев растений различных видов: *Malus domestica*, *Pyrus communis*, *Populus alba*, *Stephanotis floribunda*, *Schefflera actinophylla*, пропорциональна концентрации этой соли. Она увеличивалась в пять раз при увеличении концентрации CaCl_2 от 2 до 10 г/л. Эффективность проникновения кальция (до 90% от внесенного количества) через кутикулу была наибольшей в случае использования высоко концентрированных растворов солей этого элемента и равномерного покрытия ими кутикулярной мембраны (Schönherr, 2000). Скорость проникновения через кутикулу тополя солей кальция зависела от их молекулярной массы. Время, необходимое для проникновения через кутикулу половины от растворенного количества солей кальция, варьировало в диапазоне от 1,6 до 23 ч (Schönherr, Schreiber, 2004).

Проницаемость солей калия (KCl , K_2CO_3 , KNO_3 , KH_2PO_4) через кутикулярные мембраны, изолированные из листьев груши и лимона, четко зависела от относительной влажности воздуха и гигроскопичности солей и не зависела от температуры, по крайней мере в диапазоне 10–25°C. Наибольшая скорость проникновения отмечена для K_2CO_3 при относительной влажности воздуха не меньше 50%. Другие соли проникали через кутикулу только при очень высокой влажности воздуха: 90–100% (Schönherr, Luber, 2001).

Увеличению интенсивности проникновения минеральных солей через кутикулу способствуют смачивающие вещества и высокая влажность воздуха. При обработке кутикулы алкил(C8–C10)полиглюкозидом (Glucoron 215 CSUP, Германия) константа скорости проникновения солей кальция возрастала почти в 10 раз. При этом площадь смачивания солями кальция кутикулы возрастала только в два раза. Одна из причин положительного действия смачивающих веществ — усиление контакта солей с поверхностью кутикулы. С увеличением относительной влажности воздуха от 50 до 90% константа скорости проникновения через кутикулу CaCl_2 возрастала в 1,9 раза. Не исключено, что влажность воздуха отражается на набухании пор и их проводимости (Schönherr, 2000).

Известны два пути перемещения воды через кутикулу: по липидной фазе и водным порам. Обнаружено сходство в проникновении через кутикулу жирных кислот и воды, кроме того незначительный вклад порового пространства в водный транспорт (Schreiber, Riederer, 1996). Если это так, то передвижение воды в липидной фазе кутикулы происходит в форме незаряженных молекул, а не ионов.

Вопрос о вкладе устьиц в проникновение химикатов в листья остается дискуссионным (см. обзор: Fernández, Ebert, 2005). В связи с тем что жидкости обладают поверхност-

ным натяжением, общее количество воды, попадающее через устьица, незначительное (Schönherr, Bukovac, 1972).

Диффузия экзогенного раствора капли через кутикулу описывается следующим уравнением (Hartley, Graham-Bryce, 1980):

$$-PtA/V = C_1/C_0,$$

где P — проницаемость кутикулы; t — время; V — объем капли; A — поверхность кутикулы под каплей; C_0 — начальная концентрация вещества в капле ($t=0$); C_1 — концентрация вещества в капле при $t > 0$. Из этого уравнения вычисляется время, необходимое для проникновения в лист половины растворенного в капле вещества ($t_{1/2}$). При $C_1/C_0 = 0,5$ уравнение принимает вид $t_{1/2} = (0,693/P) V/A$ (Schönherr, Riederer, 1989). Если капля — полусфера, то $V/A = 2r/3$, где r = радиус капли. Значит, наиболее быстрое поглощение листьями растворов происходит при минимальных размерах капли. Следовательно, использование при некорневых подкормках концентрированных рабочих растворов и их аэрозолей способствует ускоренному проникновению химических соединений в лист, при этом снижается вероятность негативного действия неконтролируемых природных условий: температуры, влажности воздуха, ветра, осадков и т. д.

Кутикула — не единственный барьер, препятствующий поступлению химикатов в лист. Для проникновения в цитоплазму близлежащих клеток вещество преодолевает сопротивление (R) клеточных стенок и плазмалеммы эпидермы. В общем виде составляющие сопротивления мембраны связаны следующим уравнением (Schönherr, Riederer, 1989):

$$R = I_{CM} / (K_{CM} D_{CM}) + I_{CW} / D_{CW} + I_{PL} / (K_{PL} D_{PL}),$$

где I — толщина мембраны, K — коэффициент распределения химиката, D — коэффициент диффузии, CM — кутикулярная мембрана, CW — клеточная стенка, PL — плазмалемма. С увеличением толщины мембран и уменьшением их проницаемости сопротивление покровов листа трансмембранному переносу химических веществ возрастает. Тем не менее наибольший вклад в сопротивление вносит кутикула.

Применяемые растворы могут поглощаться как верхней, так и нижней стороной листьев, хотя нижняя сторона обладает более высокой проницаемостью по сравнению с верхней. Эффективность некорневых подкормок также определяется как биологическими особенностями растений: структурой и составом кутикулы, распределением и размером устьиц, физиологическим состоянием растений, так и внешними факторами, особенно относительной влажностью воздуха и температурой (Fernández, Ebert, 2005). При высокой влажности воздуха тормозятся испарение растворов и выпадение микроэлементов в виде осадков на поверхности листьев. Кроме того, становится выше проницаемость кутикулы вследствие ее гидратации (Schönherr, 2001). Свойства применяемых растворов также влияют на эффективность некорневых подкормок. Вещество проникает в лист только тогда, когда оно находится в растворенном виде, т. е. между поверхностью листа и твердым осадком вещества присутствует жидкая фаза. В идеале это должно быть хорошо растворимое вещество малой молекулярной массы (Schönherr, 2001).

Как и большая часть биологических мембран, покровы листа заряжены отрицательно. Фиксированный отрицательный заряд кутикулы обнаруживается при $pH > 3$ (Schönherr, Hüber, 1977). Можно ожидать, что ионообменная емкость кутикулы будет

зависеть от значений рН применяемых растворов (Chamel, 1996). Отрицательно заряженные функциональные группы способствуют перемещению катионов металлов из наружного раствора в клетку по градиенту электрохимического потенциала. Связывание ионов металлов клеточными структурами растения происходит за счет сил электростатического взаимодействия и по типу хелатирования. Устойчивость взаимодействия зависит от природы металла, в частности от его координационных свойств.

8.3.3.2. Подкормки железом

ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Подкормки железом получили широкое распространение в растениеводческой практике (см. обзор: Fernández, Ebert, 2005). К настоящему времени получены весьма противоречивые сведения о наиболее эффективных формах железа, применяемых при некорневых подкормках. Некоторые авторы доказывают преимущество хелатированных форм железа по сравнению с минеральными формами (Ferrandon, Chamel, 1989), тогда как другие не видят никаких преимуществ Fe-хелатов (Álvarez-Fernández et al., 2004; Rombolá et al., 2000). Эффективность поглощения листом микроэлементов зависит, как отмечалось, от растворимости их соединений и кутикулярной проницаемости. В опытах *in vitro* положительное влияние хелатов на поглощение железа не было связано с улучшением проницаемости кутикулы для этого микроэлемента. Более того, скорость поглощения изолированными клетками листьев железа из комплекса ^{59}Fe -ЭДДГА[^{14}C] снижалась (Wittwer et al., 1965; Kannan, 1969). Более высокую эффективность Fe-хелатов по сравнению с минеральными солями железа объясняют увеличением растворимости соединений железа на поверхности листьев. При этом увеличение общей молекулярной массы Fe-соединения рассматривают как второстепенный фактор (Ferrandon, Chamel, 1989).

В большинстве случаев некорневые подкормки минеральными и органическими формами железа приводят к увеличению концентрации хлорофилла и железа в листьях. Правда, эффективность таких подкормок сильно зависит от видовых особенностей растений, в частности от проницаемости кутикулы (Álvarez-Fernández et al., 2004). Нанесенное на поверхность листьев железо может транспортироваться в молодые растущие листья с интенсивностью, зависящей от многих факторов, главным образом, от свойств применяемой формы этого микроэлемента. Концентрации препаратов железа при некорневых подкормках варьируют в широком диапазоне: от 1 до 29 ммоль/л (Fernández, Ebert, 2005).

Менее эффективно опрыскивание растений разбавленными органическими кислотами: аскорбиновой, лимонной, сульфуровой, не содержащими железа (Álvarez-Fernández et al., 2004). Однако в определенных условиях кислотная обработка приводила к увеличению концентрации хлорофилла в листьях у заболевших Fe-хлорозом растений. Подобное действие выявлено при двусторонней обработке лимонной кислотой листьев груши. Эта кислота участвует в дальнем транспорте железа и, по-видимому, способна связывать в комплекс мало подвижные эндогенные формы железа, типичные для пораженных хлорозом листьев. Не выявлено позитивного эффекта сульфуровой кислоты, возможно, вследствие характерной для нее низкой концентрации протонов. Очевидно, эффективность опрыскивания листьев органическими кислотами будет за-

висеть как от содержания в листьях железа, так и от способности применяемых кислот извлекать его. Кислотная обработка молодых листьев подсолнечника, обедненных железом, приводила к снижению значений pH в апопласте, но не влияла на концентрацию хлорофилла в листьях (Kosegarten et al., 2001). Предпочтительны многократные подкормки кислотами, так как в этом случае удается добиться максимального снижения значения pH в апопласте листа и наиболее полной мобилизации эндогенных форм железа (Álvarez-Fernández et al., 2004).

Эффективность некорневых препаратов железа или органических кислот может быть повышена с помощью добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ). Однако этот технологический прием целесообразен в том случае, когда ингредиенты подкормочного раствора совместимы. Например, наилучший результат получен при подкормках груши раствором Fe(III)-ДТПА в сочетании с ПАВ «Mistol». Обратная зависимость отмечена, если корректировку питания растений железом осуществляли с помощью FeSO₄ или лимонной кислоты. Причины столь разного поведения ПАВ в сочетании с различными ингредиентами подкормочных растворов не установлены (Álvarez-Fernández et al., 2004).

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

В процессе усвоения Fe-хелатов побегом важная роль принадлежит фотохимическим окислительно-восстановительным реакциям в системе Fe(III)-лиганд, сопровождающимся образованием двухвалентного железа (Bennett et al., 1982). Функционирование этого механизма обусловлено необходимостью восстанавливать окисленные формы железа, которые образуются при передвижении из прото- в метаксилему поглощенных корнями форм Fe(II) (Clark et al., 1973). Для осуществления метаболических процессов в растениях нужна двухвалентная форма железа. Ключевое значение Fe(II) определяется, с одной стороны, лучшей по сравнению с Fe(III) растворимостью его минеральных солей, а с другой — меньшей устойчивостью Fe(II)-хелатов, что облегчает высвобождение железа из транспортных форм и его дальнейшее включение в обмен веществ.

Фоторедукция Fe(III) до Fe(II) происходит под действием оптического излучения с длинами волн меньше 420 нм (Brown J. C. et al., 1979). Оптическое излучение с распределением длин волн в диапазоне 350–700 нм способно проникать через интактный зеленый лист и вызывать фоторедукцию Fe(III) в питательном растворе (Olsen, Brown, 1981). Этот процесс происходит как при прямом облучении растворов, так и при их освещении через пораженные хлорозом листья (Jolley et al., 1987). При исключении из состава оптического облучения ультрафиолетовой (УФ) части фоторедукция Fe(III) подавляется (Krizek et al., 1982). Стимулирующее влияние УФ-излучения на восстановление Fe(III) и синтез хлорофилла в листьях обнаружено в опытах с интактными растениями сои. При этом вызванные УФ-лучами физиологические эффекты усиливались по мере обострения Fe-дефицита и в наибольшей степени проявлялись у Fe-неэффективного сорта (Nauholz, 1989).

Фоторедукция Fe(III) происходит интенсивнее при участии органических соединений, в частности кислот. У растений под воздействием яркого солнечного света в аэробных условиях цитратный Fe(III)-комплекс (одна из основных транспортных форм железа в растениях) легко разлагается с образованием двухвалентного железа (Frahm, 1958, цит. по: Nauholz, 1989). Механизм фотолиза карбоксилсодержащих хелатов железа

и других микроэлементов (Mn, Co), заключается в элиминировании молекулы CO₂ и последовательном сокращении хелатного цикла (Позняк и др., 1972; Аржанков, 1976). В процессе фотолиза образуются промежуточные продукты со связями металл—углерод. Эти продукты термически нестабильны и распадаются с гомолитическим разрывом связи М—С и образованием ионов металла, а также радикалов лиганда (Стельмашок, 1982). Фоторазложение, например, лимонной кислоты идет постепенно, с образованием многочисленных промежуточных соединений, конечные продукты — ацетон и углекислый газ (Frahn, 1958, цит. по: Nauholz, 1989). При фотораспаде ЭДТА идентифицированы следующие продукты: CO₂, формальдегид, ионы этилендиаминтриацетата, этилендиаминдиацетата. Фотохимические окислительно-восстановительные реакции обнаружены не только в цитратных, но и в тартратных системах (Костромина и др., 1974, 1975).

Фотохимическая активность Fe-хелатов и их физиологическое действие при некорневом питании зависят от многих факторов: природы комплексона, интенсивности и спектрального состава оптического излучения, реакции среды, содержания в составе Fe-хелата других микроэлементов.

Природа комплексона. Один из основных факторов, влияющих на фотолиз хелатов. По стимулирующему действию на фоторедукцию Fe(III) в растворе природные органические кислоты располагаются в ряду: винная > щавелевая > лимонная > яблочная > аконитовая > фумаровая (Bennet et al., 1982). Фотохимическая активность синтетических Fe-хелатов также варьирует в зависимости от природы лиганда (табл. 8.12). При этом максимальными квантовыми выходами фотохимических реакций характеризуются карбоновые, а минимальными — фосфоновые Fe-хелаты (Битюцкий, 1990, 1993; 1995; Битюцкий, Кащенко, 1996).

Таблица 8.12. Квантовые выходы фотолиза Fe-хелатов
[по: Битюцкий, 1995]

Лиганд	Форма железа	
	Fe ²⁺	Fe ³⁺
НТА	0,111	0,088
ЭДДА	Не опр.	0,160
ЭДТА	0,061	0,057
ДТПА	0,030	0,024
ОЭДФ	0,008	0,008
НТФ	0,005	0,005
ЭДФ	0,006	0,006
НCF ₀₅	0,002	0,002

Примечание. C_{Fe} = 1 · 10⁻⁴ моль/л; Fe : L = 1 : 1; pH 6,0; λ_{обл} = 254 нм.

В ряду карбоновых комплексов также выявлены различия по этому показателю. Квантовые выходы фотохимических реакций у среднеустойчивых хелатов: Fe-ЭДДА, Fe-НТА, выше, чем у высокоустойчивых: Fe-ДТПА, Fe-ЭДТА. Однако антихлорозное действие последних эффективнее, чем среднеустойчивых Fe-хелатов и тем более фосфоновых комплексов, которые не влияют на синтез хлорофилла в Fe-дефицитных листьях (рис. 8.9). Очевидно, при нанесении на поверхность листа фосфоновых Fe-хелатов их фотохимическая инертность препятствует образованию биологически активных форм Fe(II). Раз-

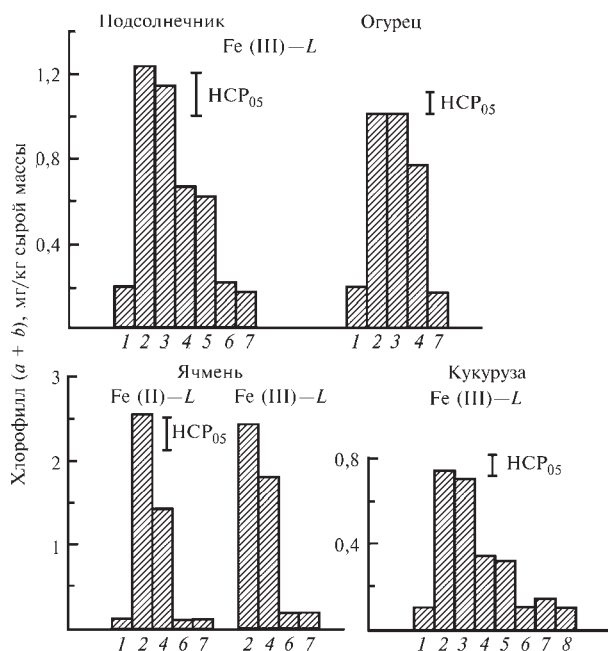


Рис. 8.9. Содержание хлорофилла в листьях при некорневом питании растений Fe-хелатами ($C_{Fe} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $Fe : L = 1 : 1$; pH 6,0) [по: Битюцкий, 1995]:

1 — H_2O (контроль), 2 — Fe-ДТПА, 3 — Fe-ЭДТА, 4 — Fe-НТА, 5 — Fe-ЭДДА, 6 — Fe-НТФ, 7 — Fe-ОЭДФ, 8 — Fe-ЭДФ.

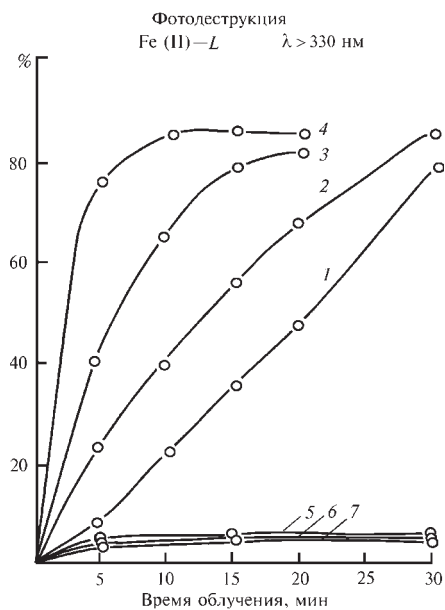


Рис. 8.10. Влияние хелатирующих агентов на фотодеструкцию Fe(II)-хелатов в водных растворах [модифицировано по: Битюцкий, 1995]:

1 — Fe-ДТПА, 2 — Fe-ЭДТА, 3 — Fe-НТА, 4 — Fe-ЭДДА, 5 — Fe-ЭДФ, 6 — Fe-НТФ, 7 — Fe-ОЭДФ

личия в характере физиологического действия между фотохимически активными группами средне- и высокоустойчивых Fe-хелатов могут быть обусловлены неодинаковым периодом их фотораспада. Комплексы с повышенной фотохимической активностью быстро разрушаются с увеличением продолжительности экспозиции (рис. 8.10), что сопровождается ингибированием фотовосстановления Fe(III) до Fe(II).

Следовательно, при некорневых подкормках быстрая фотодеструкция Fe-хелатов предопределяет ускоренную иммобилизацию железа в капле раствора вследствие плохой растворимости в воде его соединений. Этот процесс усугубляется относительно высокими значениями pH рабочих растворов и небольшим количеством хелатирующего агента, которое органично объемом капли на поверхности листа. Лучшим антихлорозным действием обладают комплексы железа, способные к интенсивной и пролонгированной фотохимической деструкции (Битюцкий и др., 1991a; Битюцкий, 1995).

Оптическое излучение. Атрибутом любой фотохимической реакции выступает оптиче-

ское излучение определенного состава и интенсивности. Наибольший фотохимический эффект достигается при действии на хелатные комплексы микроэлементов излучением в области полосы максимального поглощения. Ярко выраженные симметричные полосы поглощения при длине волны 260 нм установлены в спектрах комплексов железа с ДТПА, ЭДТА, ЭДФ. В спектрах среднеустойчивых комплексов (Fe-ЭДДА, Fe-НТА) при той же длине волны обнаруживается плечо. Валентность железа и реакция среды изменяют оптическую плотность, но не влияют на положение максимумов поглощения в спектре Fe-комплексонатов (Битюцкий, Кащенко, 1996).

По мере исключения коротковолновой области из спектра источника облучения фотохимическая активность комплексонатов железа заметно снижается. В ряду карбоновых кислот фоторедукция Fe(III) в наибольшей степени подавляется в растворах с высокоустойчивыми синтетическими комплексами (Fe-ДТПА, Fe-ЭДТА), а в наименьшей степени — с природными органическими кислотами: цитратом, малатом, тартратом. Однако фотовосстановление окисного железа в растворах с карбоновыми лигандами, в отличие от растворов фосфорсодержащих комплексонов, отмечается даже при исключении УФ-области из спектра источника облучения. Ограничение светового потока в период проведения некорневых подкормок карбоновыми Fe-хелатами нарушает метаболизацию листьями железа из комплекса со средней фотохимической активностью (Fe-ДТПА), но не влияет на нее, если используются фотохимически высокоактивный комплекс (Fe-НТА) или минеральные соли (Битюцкий, Кащенко, 1996).

Реакция среды. В водных растворах фотохимически активных Fe-хелатов величины квантовых выходов фотохимических реакций выше в кислой среде, чем в нейтральной и щелочной. Антихлорозное действие этой группы хелатов также максимально в кислой среде (Битюцкий, Кащенко, 1991a, 1996). Как фотохимическая, так и физиологическая активность фосфорсодержащих комплексонатов железа сохраняется на низком уровне в широком диапазоне pH (4–9). Очевидно, пониженная скорость фотообразования Fe(II) лимитирует метаболизацию железа листьями растений при нейтральной и щелочной реакциях среды. Отметим, что эти результаты получены в экспериментах с гомогенными растворами Fe-комплексонатов. По этой причине отрицательное влияние повышенных значений pH на антихлорозную активность Fe-комплексов при их нанесении на лист не может быть интерпретировано как деструкция хелатов.

Влияние микроэлементов. Клеточный сок растений представляет собой многокомпонентную систему, в которой железо находится в окружении различных соединений других микроэлементов. Многие металлы-микроэлементы участвуют в регуляции фотохимической и физиологической активности Fe-хелатов (Битюцкий, Кащенко, 1992a,б,в, 1996; Битюцкий, 1993, 1995). Воздействие на фотовосстановление Fe(III) микроэлементов определяется их природой и концентрацией, видом органического лиганда и величиной соотношения железо: микроэлемент: лиганд в растворе (рис. 8.11). При соотношении Fe : L = 1:2, достаточном для хелатирования всех металлов, обнаружено сильное (особенно на начальных этапах облучения) ингибирование фотохимического восстановления Fe(III) в присутствии меди и марганца. Например, при эквимолярном соотношении этих металлов с Fe(III) скорость его фотовосстановления уменьшается по сравнению с контролем на 50–80%. Влияние цинка на фотохимические реакции железа меньше, чем меди и марганца. При эквимолярном соотношении Fe : L, недостаточном

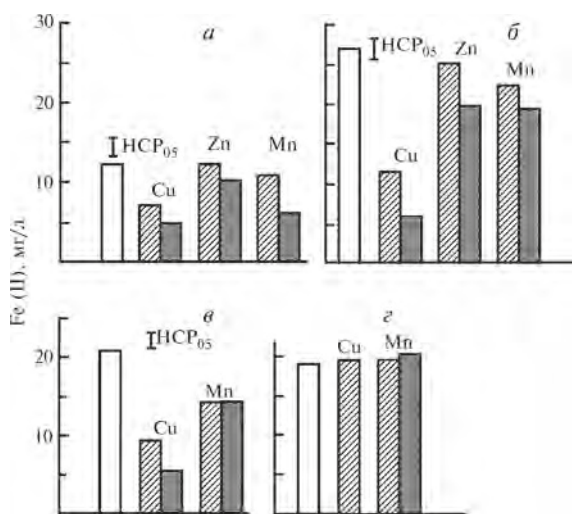


Рис. 8.11. Фотохимическое восстановление хелатированного Fe(III) до Fe(II) в водных растворах [по: Битюцкий, 1995]:

$C_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH 5,5; $\lambda_{\text{обл.}} = 254$ нм; экспозиция — 3 и 6 мин: а, б — Fe(III): ДТПА = 1 : 2, $t = 3$ (а) и 6 (б); в — Fe(III) : ЭДТА = 1: 2, $t = 6$ мин; г — Fe(II) : ЭДТА = 1:1, $t = 6$ мин; светлые столбики — источники железа без микроэлементов, заштрихованные — FeL : M = 1 : 0,5, темные — FeL : M = 1:1.

для хелатирования привносимых микроэлементов, не происходит подавления фотовосстановления Fe(III) ни марганцем, ни тем более цинком. В отличие от этого прибавление к эквимольным комплексам железа меди может индуцировать, в силу ее высокой комплексообразующей способности, разрушение Fe-хелатов и образование нерастворимых в воде гидроксидов железа.

Фотохимические эффекты микроэлементов аналогичны физиологическим (рис. 8.12). Так, действие на хлорозные листья огурца хелатов железа с соотношением

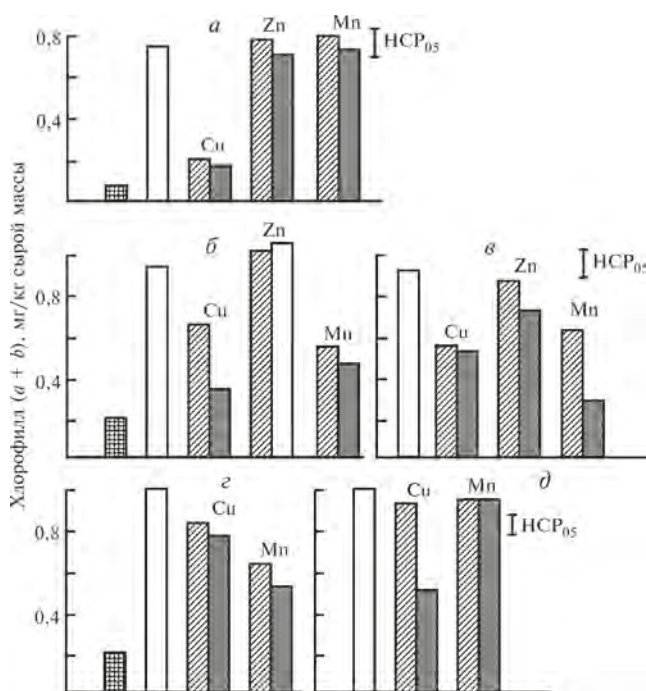


Рис. 8.12. Эффективность некорневого питания огурца соединениями железа ($C_{\text{Fe}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH 5,5) [по: Битюцкий, 1995]:

заштрихованные в клетку столбики — H_2O (контроль), светлые — источники железа без микроэлементов, заштрихованные — FeL : M = 1 : 0,5, темные — FeL : M = 1: 1. Источники железа: а — FeSO_4 ; б — Fe(II) : ДТПА = 1:2; в — Fe(III) : ДТПА = 1:2; г — Fe(III) : ЭДТА = 1:2; д — Fe(III) : ЭДТА = 1:1.

Fe : L = 1 : 2 сильно нарушается, если в растворах содержатся медь и марганец, а цинк на него не влияет. В то же время излечивание хлороза не тормозится при использовании тех же количеств марганца из смеси с эквимольным (Fe:L = 1 : 1) комплексом железа (Fe-ЭДТА) и из FeSO₄. Обработка листьев смесями этих соединений железа с медью подавляла его антихлорозное действие. В данном случае негативный физиологический эффект обусловлен потерей водорастворимости железа при взаимодействии с медью, о чем свидетельствует появление осадка.

Ингибирование металлами фотохимического восстановления Fe(III) обусловлено известным в фотохимии эффектом тушения электронно-возбужденных состояний молекул (Крюков, Кучмий, 1990). Существует точка зрения, что если тяжелый атом посторонний (не центральный), то достоверного тушения не происходит вследствие более эффективного влияния центрального иона комплекса на спин-орбитальное взаимодействие. Видимо, по этой причине марганец в композиции с эквимольным комплексом Fe(III) не оказывает существенного воздействия на его фотовосстановление и физиологическую активность.

Результаты исследований с композициями микроэлементов позволяют объяснить один из возможных механизмов нарушения обмена железа у растений в условиях его недостатка. Вероятна следующая последовательность событий. Недостаток железа в питательной среде индуцирует сильное накопление в корнях и отдельных органах побега многих видов растений органических кислот и металлов-микроэлементов, особенно марганца (табл. 8.13; 8.14). Избыток хелатирующих соединений способствует ингибированию (тушению) микроэлементами фотохимических реакций в системе железо — хелатирующий агент, что усугубляет дефицит функционально активных форм Fe(II) и в целом негативно сказывается на фитометаболизме (Битюцкий, 1995).

Таблица 8.13. Концентрация микроэлементов в отдельных частях растений подсолнечника *Helianthus annuus L.*, мг/г сухой массы [по: Dockendorf, 1989]

Часть растения	Fe		Mn		Zn	
	Контроль	HCO ₃ ⁻	Контроль	HCO ₃ ⁻	Контроль	HCO ₃ ⁻
Листья:						
верхние	96	37	92	126	85	78
средние	78	49	104	110	82	65
нижние	70	58	83	81	73	69
Стебель	31	18	46	53	80	30
Корень	613	172	47	111	75	130

Таблица 8.14. Концентрация органических кислот в стебле сои *Glycine max*, мг/г сухой массы [модифицировано по: Nauholz, 1989]

Органические кислоты	Fe, 11 мкмоль/л (контроль)	Fe, 11 мкмоль/л, + HCO ₃ ⁻	Fe, 4 мкмоль/л, + HCO ₃ ⁻
Цитрат	9,95	14,59	17,21
Малат	4,09	4,86	5,81
Малонат	5,74	6,65	7,60
Аконитат	0,13	0,15	0,14
Сукцинат	111,62	76,02	87,74
Фумарат	7,98	6,64	6,32

Фотовосстановление железа при некорневых подкормках, очевидно, происходит как на поверхности тканей в капле питательного раствора, так и непосредственно в тканях листа (Островская и др., 1977; Горелов и др., 1987). После прохождения оптического излучения через эпидерму его интенсивность, а следовательно, и степень его участия в фотохимических реакциях многократно усиливаются вследствие фокусирующего действия эпидермальных клеток. Этот эффект, установленный с помощью микроволоконных оптических систем, обнаружен у растений различных видов (Poulson, Vogelmann, 1989; Vogelmann et al., 1989).

В естественных условиях фоторазложение органических кислот, сопровождающееся восстановлением Fe(III) до Fe(II), локализовано в листе и рассматривается как один из механизмов адаптации растений к Fe-стрессу (Bennett et al., 1982).

Физиологическое значение фоторедукции Fe(III) возрастает с обострением Fe-дефицита и становится особенно важным у Fe-неэффективных видов (Nauholz, 1989). Вместе с тем образование двухвалентной формы хелатированного железа нельзя рассматривать как достаточное условие для его включения в метаболизм побега. Этот процесс, вероятно, происходит только после фотодеструкции Fe-хелата.

Повышенные концентрации в тканях микроэлементов и высокие значения реакции среды негативно отражаются как на фотохимическом восстановлении железа в листе, так и на функционировании Fe-редуктаз корня и рассматриваются в качестве физиологических факторов обострения карбонатного хлороза растений.

На эффективность некорневых подкормок растений соединениями железа влияют многие факторы (рис. 8.13). Фотохимические реакции играют определяющую роль в усвоении листьями хелатов железа. Поэтому при некорневом питании к главным свойствам биологически активных форм соединений железа кроме их растворимости в воде относят фотохимическую активность.

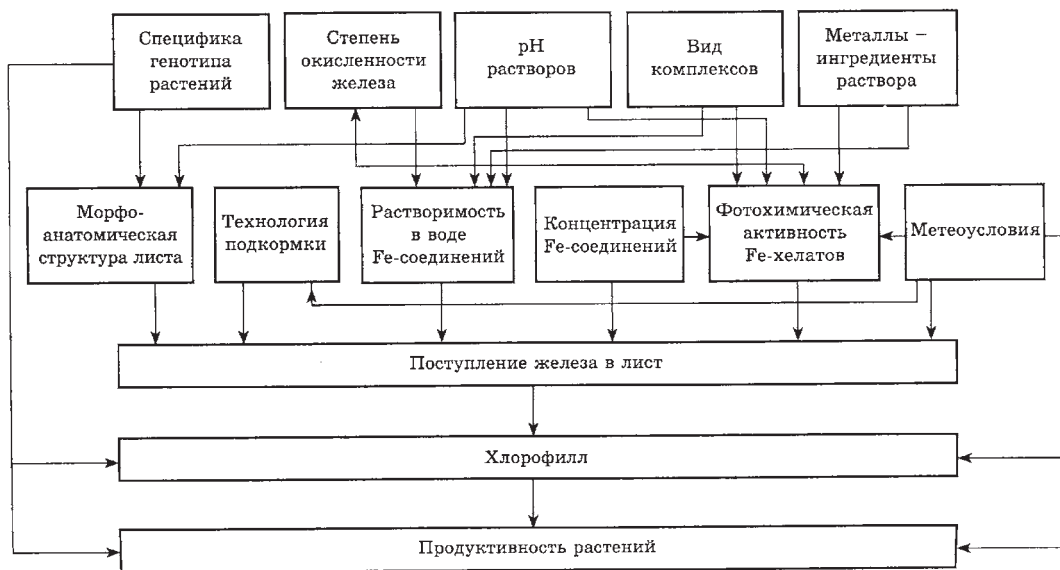


Рис. 8.13. Основные факторы, определяющие эффективность некорневых подкормок растений соединениями железа [по: Битюцкий, Кашенко, 1996]

8.3.3.3. Подкормки другими микроэлементами

Этот вид подкормок широко применяется при коррекции питания растений микроэлементами (Ягодин и др., 1987; Ferrandon, Chamel, 1989). Дискуссионным остается вопрос о целесообразности применения хелатирующих агентов для связывания микроэлементов (исключая Fe) при проведении некорневых подкормок. Радиоизотопным методом показано, что соли цинка и марганца фиксировались на поверхности листьев карликового гороха в меньшем количестве по сравнению с железом. В присутствии хелатирующих агентов (ЭДТА, ЭДДГА, ДТПА) возрастал отток из обработанных листьев железа, отток цинка и марганца не менялся (Ferrandon, Chamel, 1988, 1989). Очевидно, хелатирующие агенты препятствовали осаждению железа на поверхности листьев и повышали мобильность железа внутри растений.

Соли марганца и цинка растворимы в более широком по сравнению с железом диапазоне pH, и комплексы этих микроэлементов не имели при некорневых подкормках существенных преимуществ перед их минеральными солями (Битюцкий, Кащенко, 1996). Некорневые подкормки цитрусовых и кофейных деревьев комплексами цинка с ЭДТА и лигносульфонатами также не имели преимуществ по сравнению с подкормками сульфатом цинка (Rosolem, Sacramento, 2001). Эффективность некорневых подкормок цинка ($^{65}\text{ZnSO}_4$) не зависела ни от Zn-статуса, ни от возраста листьев пшеницы (Erenoglu et al., 2002). Отток цинка из обработанного листа в другие органы, напротив, определялся степенью обеспеченности растений цинком. Усиление оттока отмечено в условиях недостатка цинка: больше 40% поглощенного листьями цинка транспортировалось в корни и другие части побега, тогда как при нормальном снабжении — только 25% (Haslett et al., 2001; Erenoglu et al., 2002). Скорость оттока цинка из листьев не была связана и с Zn-эффективностью сортов пшеницы (Erenoglu et al., 2002).

Некорневые обработки пшеницы солями цинка приводили к существенному увеличению концентрации этого микроэлемента в зерновках, что свидетельствует о высокой мобильности цинка внутри растений. Фаза выхода в трубку, пожалуй, более всего подходит для проведения некорневых подкормок цинком с целью повышения содержания этого микроэлемента в зерновках пшеницы (Ozturk et al., 2006). Высокая мобильность цинка в растениях выявлена также при проведении некорневых подкормок цитрусовых (Wallihan, Neymann-Herschberg, 1956) и бобов (Bukovac, Wittwer, 1957).

В то же время некоторые виды растений характеризуются невысокой эффективностью усвоения цинка при некорневых подкормках. Только 5,4% от поглощенного листьями цинка попадало в другие органы у проростков фисташки (Zhang Q., Brown, 1999). Не обнаружено оттока ^{65}Zn из хвои проростков ели (Watmough et al., 1999). В опытах *in vitro* выявлено существенное удерживание кутикулой листа цинка, находящегося в фунгицидах (Antracol, Calyram, M-Special, Polyram Combi). Глубина проникновения цинка в листья кукурузы: 1–10 мкм, значительно меньше, чем в листья груши: 0–30 мкм (Chamel et al., 1982). Очевидно, эффективность некорневых подкормок цинком существенно зависит от вида растений и экспериментальных условий.

В целом соли многих микроэлементов, в отличие от железа, довольно хорошо растворимы в воде в широком диапазоне pH, а это существенно снижает эффективность действия комплексонов как на стадии сорбции металлов кутикулой, так и на этапах их метаболизма. В ряде случаев отмечают подавление синтетическими хелаторами эффектов, вызываемых минеральной формой микроэлемента, что свидетельствует о

снижении интенсивности его включения в метаболизм растений из органических комплексов. Подавление физиологической активности микроэлементов при их нанесении на поверхность листа наиболее четко выражено у фосфорсодержащих комплексонов. В некоторых случаях такое ингибирование может быть обусловлено изначально слабой растворимостью в воде фосфоновых комплексов. Кроме того, потеря растворимости соединений микроэлементов вероятна и при фотолизе фосфоновых комплексов, который может сопровождаться образованием неорганических фосфатов (Битюцкий, Кащенко, 1996). Однако в составе комплексов может снижаться токсичность применяемых при некорневых подкормках растений солей марганца и цинка (Neilsen, Hogue, 1983).

8.4. БИОТЕХНОЛОГИИ

Привнесение удобрений в почву, способствуя повышению урожая культур, не всегда приводит к увеличению концентрации питательных элементов в съедобных частях растений: семенах, зерне, фруктах (White, Broadley, 2005). Регулярное удобрение почв лимитировано слабой растворимостью железа или высокой стоимостью его хелатированных продуктов. После удобрения почв цинком увеличивается уровень содержания цинка в вегетативных частях растений, а не в эндосперме (Сакмак, 2002, 2008). Некорневые и почвенные обработки сульфатом цинка приводили к увеличению концентрации цинка в зерновках (Rengel et al., 1999). Однако у коричневого риса с увеличением доз цинковых удобрений цинк преимущественно накапливался в стеблях, а не в зерновках (Jiang et al., 2008). В зерновках этой культуры высокая концентрация цинка появлялась лишь при токсичных концентрациях вносимого удобрениями цинка. Кроме того, накоплению цинка в эндосперме препятствуют внутренние физиологические барьеры (подробнее см. гл. 4). Концентрация цинка в отрубях коричневого риса (120 мг/кг) намного выше таковой в эндосперме (37 мг/кг). Применение железосодержащих удобрений также не вызывало накопления железа в зерновках пшеницы (Garnett, Graham, 2005).

Применение цинксодержащих удобрений в почвах с низким содержанием этого микроэлемента может приводить даже к уменьшению его концентрации в зерновках риса вследствие эффекта биологического разбавления, вызванного увеличением под влиянием микроудобрений массы зерновок (Wissuwa et al., 2008). Обратная связь между концентрацией цинка в зерновках и их урожаем отмечена также в опытах с пшеницей (McDonald et al., 2008). Применение азотных удобрений может иметь двойственное влияние на концентрацию микроэлементов в семенах риса: увеличивать концентрацию железа и уменьшать концентрацию цинка (Zhang et al., 2008).

Общая концентрация микроэлементов во многих неплодородных почвах может быть вполне достаточной для нормального питания культурных растений при условии, если эти микроэлементы будут превращены в доступные для растений формы (White, Broadley, 2005). Поэтому практический интерес представляют создание и размножение с помощью методов генетики и селекции растений, способных эффективно использовать минеральные ресурсы почвы и удобрений, формировать высокие урожаи и аккумулировать минеральные элементы (Zimmermann, Hurrell, 2002; Сакмак, 2008). Увеличение концентрации питательных веществ в съедобных частях растений с помощью методов генетической селекции в сочетании с агрономическими приемами получило название «биофортификация» (Bouis, 2003).

Широкая вариабельность концентраций микроэлементов в тканях растений различных видов и сортов, растущих в идентичных условиях, — основа для выявления эффективных растений (табл. 8.15). В коллекционном материале Международного института риса (IRRI, Филиппины), включающем около 1000 генотипов этой культуры, концентрация цинка в зерновках варьировала в диапазоне от 16 до 58 мг/кг (Graham et

Таблица 8.15. Концентрации железа и цинка в съедобных частях растений
[модифицировано по: White, Broadley, 2005]

Растения	Условия выращивания	Концентрация, мг/кг	
		Fe	Zn
Рис (<i>Oryza sativa</i>), зерновки:			
стержневая коллекция	Поле	6–24	14–58
трансгенные растения (ферритин)	Теплица	16–35	35–47
нетрансгенные растения	«	16	34
селекционный материал	Гидропоника	13–22	35–61
Пшеница (<i>Triticum</i> spp.), зерновки:			
селекционный материал	Поле	25–73	25–92
<i>Triticum dicoccoides</i>	«	15–94	30–98
	Теплица	21–91	14–190
генотипы селекционные	Гидропоника	80–368	33–149
Кукуруза (<i>Zea mays</i>), зерновки:			
стержневая коллекция	Поле	10–63	13–58
инбредные линии холмистые	«	15–159	12–96
инбредные линии равнинные	«	14–134	24–95
селекционный материал	«	14–26	17–32
улучшенные линии	«	16–19	17–21
элитные сорта	«	17–24	17–25
Фасоль (<i>Phaseolus vulgaris</i>), бобы:			
стержневая коллекция	«	34–92	21–59
сорта	«	34–89	21–54
дикие виды	«	< 96	< 43
селекционный материал	Теплица	Не опр.	24–57
картированные популяции	«	41–142	27–67
сорта	Гидропоника	52–157	30–62
Горох (<i>Pisum sativum</i>), семена:			
стержневая коллекция	Теплица	23–105	16–107
Маниока (<i>Manihot esculenta</i>), корни:			
стержневая коллекция	Поле	4–49	4–18
генотипы коллекции CIAT	«	8–13	4–9
Батат (<i>Dioscorea alata</i>), корни:			
стержневая коллекция	«	9–176	8–25
<i>Brassica oleracea</i> , побеги:			
стержневая коллекция	Теплица	59–1089	8–229
сорта	«	69–109	33–66
<i>Brassica rapa</i> , листья:			
стержневая коллекция	«	60–350	23–156
Шпинат (<i>Spinacea oleracea</i>), листья:			
стержневая коллекция	«	50–139	31–187

al., 1999). Большой генетический потенциал, необходимый для повышения концентрации в зерне цинка, выявлен у пшеницы-двухзернянки (Peleg et al., 2008). Весьма существенные вариации обнаружены также в отношении других необходимых для человека и животных микроэлементов (Welch, Graham, 2004).

Внесение Se-удобрений может быть дополнено методами селекции и генетики, направленными на создание и внедрение растений, предрасположенных к аккумуляции в органах значительных количеств селена. Предпосылкой перспективности такого подхода служат существенные различия по концентрациям селена между сортами растений (Lyons et al., 2005; Broadley et al., 2006; White et al., 2006).

Среди лекарственных растений выделены концентраторы селена: донник лекарственный (*Mellilotus officinalis*), солодка голая (*Glycyrrhiza glabra*), эфедра хвощевая (*Ephedra equisetina*), эвкалипт пепельный (*Eucalyptus viminalis*), хвощ полевой (*Equisetum arvense*). Особенно целесообразно применение растений-концентраторов селена (солодки голой, эфедры хвощевой) при смешанных патологиях, например при сочетании сердечной недостаточности с хроническими болезнями легких (Ловкова и др., 2008).

Следует отметить, что зачастую низкие концентрации питательных элементов, включая микроэлементы, обнаруживаются в зерновках высокопродуктивных образцов вследствие эффекта биологического разбавления. Поэтому на начальных этапах селекции целесообразен отбор образцов, характеризующихся способностью концентрировать микроэлементы (Zn) в зерновках не в ущерб биомассе последних (McDonald et al., 2008).

Современные трансгенные технологии направлены на улучшение мобилизации растениями почвенных форм микроэлементов, повышение скорости корневого поглощения микроэлементов и их последующего транспорта в побеги, аккумуляции микроэлементов в съедобных частях растений в доступной для человека форме. Главным образом эти технологии сосредоточены на обогащении продукции растениеводства железом и цинком. У растений стратегии I (см. гл. 6) улучшение поглощения железа может достигаться путем сверхэкспрессии генов, кодирующих синтез Fe(III)-редуктаз, у растений стратегии II — кодирующих синтез и выделение фитосидерофоров. Сверхэкспрессия генов *AtZIP1*, кодирующих синтез Zn^{2+} -транспортера в корнях ячменя, приводила к увеличению концентрации в зерне цинка и железа (подробнее см. обзор: White, Broadley, 2005).

Клонирование генов, кодирующих синтез никотианамиаминотрансферазы, вовлеченной в поглощение железа злаками, может улучшить поглощение растениями не только железа, но и цинка (Takahashi et al., 1999). Трансформация генов сои, кодирующих синтез ферритина, в эндосперм риса вызывала двух-трех-кратное увеличение содержания в зерновках риса железа (Goto et al., 1999). У растений *Triticum dicoccoides* гены, ответственные за накопление в зерновках цинка, сосредоточены в хромосоме 6В. В этой хромосоме выявлен локус *Gpc-B1*, вовлеченный в накопление в зерновках как цинка, так и белка (см. обзор: Сакмак, 2008). По-видимому, селекция пшеницы должна предусматривать трансформацию локуса *Gpc-B1* в элитные сорта этой зерновой культуры.

Обогащенными микроэлементами селекционным семенам свойственны, как правило, высокая всхожесть и жизнеспособность. Из таких семян формируются растения, характеризующиеся повышенной устойчивостью к заболеваниям и продуктивностью (Welch, Graham, 2004). Однако пока не ясно, насколько эффективно смогут проявить

себя генетически модифицированные растения в различных почвенно-климатических условиях в долгосрочной перспективе (Cakmak, 2008).

Усвоение питательных элементов (Fe, Zn, Ca) в кишечнике человека может быть лимитировано высоким содержанием в растительной пище следующих соединений: фитиновой кислоты или фитатов, целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина, кутина, танинов и других полифенолов, щавелевой кислоты и др. (Graham et al., 2001). Особенно много фитатов содержится в семенах. Выявлена очень высокая вариабельность в концентрациях этих веществ в съедобных частях среди растений различных видов и сортов. Поэтому вполне перспективным может быть отбор растений с низкой концентрацией фитатов и танинов.

К настоящему времени получены мутанты (*Ipa*) риса, кукурузы, пшеницы, ячменя и сои, характеризующиеся весьма низкой концентрацией фитина в зерновках (Zimmermann, Hurrell, 2002; White, Broadley, 2005). Биологическая доступность железа в маисовых лепешках, изготовленных из зерен генетически модифицированной кукурузы с низким содержанием фитина, на 49% выше, чем из зерен дикого вида (Mendoza et al., 1998). Среднее усвоение цинка из кукурузной каши (поленты), приготовленной из мутантных зерен с низкой концентрацией фитина, на 78% выше по сравнению с кашей из зерен кукурузы дикого вида (Adams et al., 2000). В качестве перспективного способа рассматривают интродукцию в зерна разлагающих фитаты ферментов (фитаз), устойчивых к повышенной температуре и кислотности. Фитазы с такими характеристиками способны выдерживать высокие температуры при тепловой обработке пищи и разрушать фитаты в кишечнике, способствуя тем самым лучшему усвоению железа и цинка человеком и животными (Zimmermann, Hurrell, 2002).

Следует отметить, что отбор, направленный на снижение содержания фитина в растительном организме, нужно проводить с осторожностью, так как он играет важную роль в метаболизме растений (см. гл. 2). Кроме того, присутствие фитатов в пище может быть полезно, так как они обладают антиканцерогенным эффектом, заметно снижают риск возникновения сердечных заболеваний и диабета (см. обзор: Welch, Graham, 2004).

Отрицательное действие фитина на биологическую доступность железа, содержащегося в продуктах питания, может быть уменьшено вследствие употребления пищи, богатой аскорбиновой кислотой и β -каротином. К тому же отрицательное действие фитина на биологическую доступность пищевых форм железа и цинка проявляется не всегда, причины этого не выявлены (Welch, Graham, 2004). Возможно, в кишечнике некоторых людей имеются микроорганизмы с высокой фитазной активностью, что способствует гидролизу фитатов и высвобождению из них микроэлементов. В связи с этим может быть перспективна генетическая модификация растений, направленная на интродукцию в их съедобные части аскорбиновой кислоты, гемоглобина, содержащих цистеин пептидов, т. е. соединений, повышающих доступность железа (Fairweather-Tait, Hurrell, 1996).

Выявлено большое генетическое разнообразие по концентрации аскорбиновой кислоты в растениях. Однако в семенах злаков это соединение не обнаружено (Frossard et al., 2000). Необходимо также учитывать, что уровень аскорбиновой кислоты в растениеводческой продукции в ходе ее хранения существенно уменьшается. Масштаб такого уменьшения в бамии (*Hibiscus esculentus*) и африканском шпинате (*Amaranthus hybridus*) за 4 ч хранения в магазине (Нигерия) составил соответственно 63 и 82% (Akrapunam,

1984). Очевидно, мероприятия по снижению таких потерь — важное направление увеличения биологической доступности микроэлементов в растениеводческой продукции (Frossard et al., 2000).

К настоящему времени в генной инженерии разработаны комбинированные подходы, направленные на повышение биодоступности железа в зерновках риса (Lucca et al., 2001). Во-первых, это интродукция в эндосперм термостабильной фитазы, выделенной из *Aspergillus fumigatus* и трансформированной с помощью агробактерий. Во-вторых, интродукция в эндосперм генов феррина, выделенных из *Phaseolus vulgaris*. В-третьих, обеспечение сверхэкспрессии в эндосперме риса генов, ответственных за синтез богатых цистеином белков, подобных металлотионеинам.

Вместе с тем существует ряд физиологических барьеров, которые ограничивают возможности технологий генетической модификации, направленных на повышение концентрации микроэлементов (Fe, Zn) в съедобных частях растений. Эти барьеры связаны с функционированием механизмов гомеостаза, препятствующих достижению в растительных тканях токсических для растений уровней микроэлементов (Welch, Graham, 2004, 2005). Такого рода механизмы вовлечены в контроль растворимости микроэлементов в ризосфере, скорости поглощения микроэлементов корнями, транспорта микроэлементов в надземные органы.

В целом площади, занятые генетически модифицированными растениями, увеличиваются с каждым годом. Лидер по внедрению генетически модифицированных растений — США (James, 2003, цит. по: Magen, Imas, 2004). Разработаны социальные и агрономические критерии отбора перспективных генотипов растений, обогащенных микроэлементами. Наиболее важные среди них следующие (Welch, Graham, 2004):

- 1) одобрение фермеров на использование таких растений;
- 2) существенное улучшение здоровья людей вследствие повышения уровня микроэлементов в растениях;
- 3) стабильный эффект обогащения микроэлементами растений в разных климатических условиях;
- 4) эффективное усвоение микроэлементов, достигающееся в домашних условиях в ходе традиционных способов употребления человеком растениеводческой продукции.

Внедрение в сельское хозяйство трансгенных растений сдерживает отсутствие четких представлений о безопасности для здоровья потребления таких растений. В своей книге В. И. Глазко (2006) излагает правила проверки безопасности генетически модифицированных организмов (ГМО), пишет о тревоге общественности, о возможных рисках распространения и потребления таких организмов. Он приходит к выводу, что современная практика проверки безопасности позволяет исключить опасность ГМО для здоровья людей и окружающей среды. В целом необходимы обоснованные аргументы в пользу целесообразности использования модифицированной растениеводческой продукции, а также убедительные исследования, подтверждающие или опровергающие мнение о ее безопасности.

**ОПРЕДЕЛИТЕЛЬ ОСНОВНЫХ ВИЗУАЛЬНЫХ СИМПТОМОВ ДЕФИЦИТА
МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ У РАСТЕНИЙ
(ПО: В. В. ЦЕРЛИНГ, 1990)**

1. Симптомы появляются на нижних листьях, позже на всем растении2
 - 1.1. Симптомы локализуются на молодых листьях.....5
 - 1.2. Верхушечные почки не отмирают.....6
 - 1.3. Симптомы развиваются на верхних и нижних листьях.....7
2. Нижние листья желтеют. Болеет все растение.....3
 - 2.1. Симптомы локализованы на нижних листьях, начиная с их краев4
3. Пожелтение начинается с нижних листьев, с их верхушек и распространяется на следующие (кверху) листья. У кукурузы на нижних листьях желтеет центральная жилка при зеленых краях. У некоторых культур (в том числе древесных) появляется красноватый или багровый пигмент. Рост и плодоношение резко ухудшены. Стебли и побеги тонкие, деревянистые. Раннее опадение листьев **недостаток азота**
 - 3.1. Нижние листья мелкие, темно-зеленые, серовато-зеленые. У некоторых растений (овощных и др.) нижние поверхности листьев и стебли приобретают пурпурно-красный цвет. Рост заторможен. У картофеля на клубнях появляются ржаво-желтые пятна. При длительном голодании у плодовых формируются тонкие побеги с мелкими или ивообразными листьями, которые становятся оранжево-желтыми **недостаток фосфора**
4. Вдоль краев листьев появляется потемнение, позже образуется отмершая ткань — «краевой ожог». У хлопчатника нижние листья ломкие, закрученные книзу, с желтоватой крапчатостью между жилок. У картофеля нижние листья с впалыми жилками. Вначале верхушки и края листьев, а позже все растение приобретают бронзовую окраску. У томата плоды деформированы, с черными пятнами. У плодовых нижние листья сморщенные, с неровными краями. Побеги тонкие..... **недостаток калия**
 - 4.1. Ткани между жилками нижних листьев желтеют, белеют; жилки зеленые. Листья хрупкие с загнутыми краями кверху. У хлопчатника и некоторых других расте-

ний нижние листья приобретают багряно-пурпуровую окраску, жилки зеленые. У плодовых на крупных листьях между жилками развивается некроз. Ранний опад заболевших листьев начинается от основания побега, на верхушках которого остается розетка тонких темно-зеленых листьев..... **недостаток магния**

5. У проростков кукурузы 3–4-й лист белый, без хлорофилла («белые ростки»); позже самый верхний лист сухой, скрученный, а нижние листья желто-бурые. У картофеля нижние листья желтые; на средних и верхних серо-бурые, бронзовые пятна. У овощных и бобовых молодые листья слишком мелкие, с желтыми крапинками или желтые целиком. Рост прекращается рано. У плодовых из мелких, узких листьев развивается «розеточность» на верху побегов, у основания побеги оголяются; ветвление ослаблено. Заболевание обостряется на карбонатных, сильно известкованных почвах, при высоких дозах фосфора и меди..... **недостаток цинка**

5.1. У однолетних полевых, кормовых и овощных культур разрушаются ткани верха стеблей, и они, теряя тургор, гнибнут, позже отмирают. Кончики листьев ослизняются и могут склеиваться (например, у кукурузы). Новые побеги теряют тургор, вянут. В мякоти клубней картофеля появляются бурые участки вблизи пуповины. У плодовых на кончиках и краях верхушечных листьев заметны некротичные, отмершие ткани. Верхушки побега и концы повреждаются, позже отмирают..... **недостаток кальция**

5.2. У всех растений верхушечные точки роста и почки отмирают. Клубни картофеля мелкие, с трещинами. У капусты цветной коричневая, рыхлая головка, образуются трещины внутри стебля и главного корня. У корнеплодов на отмерших верхушечных тканях развивается заболевание «гниль сердечка». У других растений при погибшей верхушечной почке развиваются боковые побеги, что придает растениям вид низкорослого куста. Почки боковых побегов также отмирают. Листья хлоротичные, ломкие. Бобовые образуют мало цветков и семян. У плодовых слабое цветение и плодоношение. На плодах образуются некротические пятна, на яблонях — участки пробковой ткани и трещины. У цитрусовых — потеки камеди..
..... **недостаток бора**

6. Верхние листья хлоротичны. Жилки сначала зеленые, позже желтеют (при остром голодании). Пожелтение распространяется на средние и нижние листья. Некрозы бывают редко. Ослаблено образование побегов у цитрусовых; слабые побеги могут отмирать. Симптомы появляются на щелочных и сильно известкованных почвах.....
..... **недостаток железа**

6.1. Верхние листья зелено-желтые, желтые, сероватые. Жилки зеленые. Позже хлороз переходит на нижние листья. У зерновых колосья мелкие, верхний лист-«флаг» рано бурееет. У хлопчатника верхние листья серо-желтые или красновато-серые с зелеными жилками. У картофеля болеют только верхние молодые листья: на хлоротичной ткани появляется множество мелких бурых крапинок. У чайного куста желтеют самые молодые листья — флешы, начиная с их верхушек; жилки еще зеленые
..... **недостаток марганца**

6.2. Злаковые на торфяниках или на почвах, богатых неразложившимся органическим веществом, не образуют соцветий или они остаются недоразвитыми. У всех

растений верхние листья бледные, соцветия уродливые. Молодые листья у картофеля и овощных теряют тургор, завядают. Рост растений замедлен. У бобовых верхние листья могут увядать, засыхать без пожелтения; сильное опадание листьев. У citrusовых на стеблях, ветвях и плодах (они уродливы) пятна смоловидной камеди **недостаток меди**

7. У хлопчатника молодые листья желто-серые или красновато-серые с зелеными жилками. У картофеля медленно развивается общее пожелтение листьев и жилок, как при недостатке азота, но листья засыхают. Рост прекращен. При остром недостатке — на листьях пятнистость. У овощных нижние листья толстые, твердые, постепенно желтеют. Стебли твердые, деревянистые, ненормально удлиненные, веретенообразно скрученные. Корневая система сильно развита. У бобовых молодые листья и их жилки светло-зеленые или желтые. У citrusовых молодые листья более светло-желтые, чем при недостатке азота **недостаток серы**

7.1. У капусты цветной уменьшается листовая пластинка — сначала у взрослых листьев, затем у молодых, а у самых молодых остается только центральная жилка без пластинки. Головка капусты темная, рыхлая. У других овощных молодые листья становятся крапчатыми. На нижних листьях также появляется крапчатость. Все листья становятся чашеобразными **недостаток молибдена**

ЛИТЕРАТУРА

- Авцин П. А., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л. С. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология. М.: Медицина, 1991. 496 с.
- Азаренко Ю. А. Содержание бора в почвах солонцовых комплексов Омского Прииртышья и бороустойчивость растений // Почвоведение. 2007. № 5. С. 562–573.
- Азаркович М. И., Дмитриева М. И., Соболев А. М. Мобилизация белка и фитина в алейроновых зернах семян клещевины при прорастании // Физиол. раст. 1999. Т. 46. № 3. С. 410–418.
- Анспек П. И. Микроудобрения: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Агропромиздат, 1990. 272 с.
- Аржанков С. И. Исследование окислительно-восстановительных фотохимических реакций комплексных соединений кобальта (III) и железа (III): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев, 1976. 22 с.
- Аристовская Т. В. Микробиология подзолистых почв. М.; Л.: Наука, 1965. 187 с.
- Аристовская Т. В. Микробиология процессов почвообразования. Л.: Наука, 1980. 187 с.
- Архипов И. А. Никель в почвах Алтая // Мир науки, культуры и образования. 2008. № 2 (9). С. 16–19.
- Байдина Н. Л. Инактивация тяжелых металлов гумусом и цеолитами в техногеннозагрязненной почве // Почвоведение. 1994. № 9. С. 121–125.
- Барсукова В. С., Гамзикова О. И. Влияние избытка никеля на элементный состав контрастных по устойчивости к нему сортов пшеницы // Агрохимия. 1999. № 1. С. 80–85.
- Батыгина Т. Б., Красников Л. Г. Новая концепция происхождения зародыша однодольных // Эмбриология цветковых растений: Терминология и концепции / Под ред. Т. Б. Батыгиной. В 3 т. Т. 2. 1997. С. 470–492.
- Биогеохимические основы экологического нормирования / Башкин В. Н., Евстафьева Е. В., Снакин В. В. и др. М.: Наука, 1993. 304 с.
- Битюцкий Н. П. Значение органического лиганда в предупреждении хлороза растений // Вестн. Ленингр. ун-та. 1990. Сер. 3. Вып. 1. С. 96–100.
- Битюцкий Н. П. Необходимые микроэлементы растений. СПб.: Деан, 2005. 255 с.
- Битюцкий Н. П. Ответная реакция щитка зерновки на дефицит железа // Докл. АН. 2003. Т. 393. № 4. С. 544–546.
- Битюцкий Н. П. Теоретические и практические аспекты применения комплексонатов металлов при некорневом питании растений // Агрохимия. 1993. № 6. С. 61–68.
- Битюцкий Н. П. Физиологическая эффективность карбоновых и фосфоновых хелатов железа при корневом и некорневом питании растений // Физиол. раст. 1995. Т. 42. С. 507–517.
- Битюцкий Н. П., Давидовская Е. Н. Ацидофицирующая способность щитка зародыша — показатель устойчивости злаков к условиям карбонатного хлороза // Докл. АН. 2008. Т. 420. № 5. С. 711–714.
- Битюцкий Н. П., Кайдун П. И. Влияние дождевых червей на подвижность микроэлементов в почве и их доступность растениям // Почвоведение. 2008. № 12. С. 1479–1486.
- Битюцкий Н. П., Кащенко А. С. Биологическая активность комплексонатов железа при различных значениях реакции среды // Вестн. Ленингр. ун-та. 1991а. Сер. 3. Вып. 3. С. 97–101.

- Битюцкий Н. П., Кащенко А. С. Влияние металлов на эффективность некорневых подкормок соединениями железа при карбонатном хлорозе растений // Докл. Россельхозакадемии. 1992в. № 8. С. 13–17.
- Битюцкий Н. П., Кащенко А. С. Действие комплексонатов металлов-микроэлементов при некорневом питании растений // Агрохимия. 1992б. № 5. С. 102–107.
- Битюцкий Н. П., Кащенко А. С. Действие на продуктивность растений марганца в составе различных композиций микроэлементов // Агрохимия. 1992а. № 2. С. 85–92.
- Битюцкий Н. П., Кащенко А. С. Комплексоны в регуляции питания растений микроэлементами. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 1996. 216 с.
- Битюцкий Н. П., Кащенко А. С., Дятлова Н. М., Царева З. И. Фотохимическая активность комплексонатов железа и карбонатный хлороз растений // Докл. ВАСХНИЛ. 1991а. № 7. С. 21–25.
- Битюцкий Н. П., Кащенко А. С., Жилиякова Л. В. Действие комплексонов и комплексонатов на дерново-подзолистой почве // Вестн. сельскохоз. науки. 1990. № 4. С. 130–132.
- Битюцкий Н. П., Кащенко А. С., Козев В. П. Действие синтетических комплексонов и комплексонатов на химический состав растений // Агрохимия. 1991б. № 10. С. 99–107.
- Битюцкий Н. П., Кащенко А. С., Толкачева Г. Г. Действие цеолитов и комплексонов на почвенное питание растений // Вестн. С.-Петерб. ун-та. 1992а. Сер. 3. Вып. 1 (3). С. 87–91.
- Битюцкий Н. П., Кудряшева Н. В., Соловьева А. Н., Лукина Е. И., Лапшина И. Н. Влияние дождевых червей на доступность микроэлементов растениям. Тез. 2-й Межд. науч.-практ. конф. «Дождевые черви и плодородие почв». Владимир. 2004.
- Битюцкий Н. П., Кузнецова Н. Н., Перов Н. Н., Ильин В. И. Производные лигнина и оптимизация питания растений микроэлементами // Агрохимия. 1992б. № 4. С. 80–84.
- Битюцкий Н. П., Лапшина И. Н., Лукина Е. И., Соловьева А. Н., Пацевич В. Г., Выговская А. А. Роль дождевых червей в минерализации органических соединений азота // Почвоведение. 2002. № 10. С. 1242–1250.
- Битюцкий Н. П., Магницкий С. В., Коробейникова Л. П., Лукина Е. И., Соловьева А. Н., Пацевич В. Г., Лапшина И. Н. Распределение микроэлементов и кальция в прорастающих зерновках кукурузы // Физиол. раст. 2000. Т. 47. № 2. С. 272–278.
- Битюцкий Н. П., Магницкий С. В., Коробейникова Л. П., Щипарев С. М., Терлеев В. В., Матвеева Г. В. Содержание металлов в органах зерновки и рост корней кукурузы при прорастании // Физиол. раст. 1999. Т. 46. С. 495–499.
- Битюцкий Н. П., Соловьева А. Н., Лукина Е. И., Лапшина И. Н., Власов Д. Ю., Кудряшова Н. В. Влияние дождевых червей на модификацию популяции микроорганизмов и активность ферментов в почве // Почвоведение. 2005. № 1. С. 82–91.
- Битюцкий Н. П., Соловьева А. Н., Лукина Е. И., Олейник А. С., Завгородняя Ю. А., Демин В. В., Бызов Б. А. Экскреты дождевых червей — стимулятор минерализации соединений азота в почве // Почвоведение. 2007. № 4. С. 468–473.
- Битюцкий Н. П., Якконен К. Л., Злотина М. М. Влияние кремния на проявление хлороза у растений в условиях дефицита железа и марганца // Агрохимия. 2010. № 2. С. 45–51.
- Битюцкий Н. П., Якконен К. Л., Орлова Е. В., Злотина М. М., Давидовская Е. Н., Соловьева А. Н. Устойчивость злаков и двудольных растений к высокому содержанию карбоната кальция в почве // Агрохимия. 2008. № 2. С. 70–76.
- Большаков В. А., Краснова Н. М., Борисочкина Т. И., Сорокина С. Е., Граковский В. Г. Аэротехногенное загрязнение почвенного покрова тяжелыми металлами: источники, масштабы, рекультивация. М.: Почвенный ин-т им. В. В. Докучаева, 1993. 91 с.
- Боннер Д., Варнер Д. Биохимия растений. М.: Мир, 1968. 624 с.
- Бызов Б. А. Зоомикробные взаимодействия в почве. Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. 2003. 52 с.
- Ванкова-Радеева Р. В., Янева И. А. Морозостойкость озимой пшеницы, выращенной на кислой почве // Физиол. раст. 1997. Т. 44 (5). С. 699–706.
- Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Наука, 1957. 237 с.
- Виноградов А. П. Основные закономерности в распределении микроэлементов между растением и средой // Микроэлементы в жизни растений и животных. М.: Изд-во АН СССР, 1952. С. 7–20.

- Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
- Виноградский С. Н. Микробиология почвы. Проблемы и методы. Пятьдесят лет исследований. М.: АН СССР, 1952. 792 с.
- Возбуцкая А. Е. Химия почвы. М.: Наука, 1968. 427 с.
- Воскресенская О. Л., Аксенова В. А. Устранение токсического действия цинка на растение ионами железа // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Микроэлементы в биологии и их применение в сельском хозяйстве и медицине». Самарканд, 1990. С. 275.
- Геохимия окружающей среды / Сайет Ю. Е., Раевич Б. А., Янин Е. П. и др. М.: Недра, 1990. 335 с.
- Глазко В. И. Кризис аграрной цивилизации и генетически модифицированные организмы. Киев: РА NOVA, 2006. 206 с.
- Говорина В. В., Ракипов Н. Г., Кео Сонхеак Лин, Сидоренкова Н. К. Содержание и распределение кадмия, свинца и никеля в растениях яровой пшеницы в зависимости от уровня минерального питания и загрязнения тяжелыми металлами // Агрохимия. 2007. № 3. С. 61–67.
- Гордон Л. Х., Муравьева А. С., Бичурина А. А., Алексеева В. Я. К вопросу о влиянии кальция на проницаемость клеток корня для воды // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 6. С. 1466–1468.
- Горелов И. П., Никольский В. М., Мухометзянов А. Г. и др. Комплексоны — производные дикарбоновых кислот // Химия в сельск. хоз-ве. 1987. № 1. С. 48–49.
- Губин А. Н., Ефремова М. А., Ефимов В. Н. Влияние возрастающих доз калийных удобрений на поведение никеля в системе торфяная низинная почва—растение // Агрохимия. 2007. № 8. С. 83–86.
- Гужов Ю. А. Селекция и семеноводство культурных растений. М.: Агропромиздат, 1991. 463 с.
- Гунес А., Инал А., Багси И. Г. Цинк снимает вызванный бором окислительный стресс у растений фа-соли // Физиол. раст. 2009. Т. 56. № 4. С. 555–562.
- Демченко Н. П., Калимова И. Б., Демченко К. Н. Влияние никеля на рост, пролиферацию и дифференциацию клеток корневой системы проростков *Triticum aestivum* // Физиол. раст. 2005. Т. 52. С. 250–258.
- Добровольский В. В. География микроэлементов: глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 272 с.
- Добровольский В. В. Основы биогеохимии. М.: Академия, 2003. 400 с.
- Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
- Евилевич А. З., Ахмина Е. И., Раскин М. Н. и др. Безотходное производство в гидролизной промышленности. М., 1982. 182 с.
- Егоров А. Е. Использование новых направлений переработки гидролизного лигнина окислением азотной кислотой: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1979. 16 с.
- Егорова Н. М. Ацидофицирующая деятельность щитка зерновки кукурузы при прорастании: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1995. 22 с.
- Жизневская Г. Я. Медь, молибден и железо в азотном обмене бобовых растений. М.: Наука, 1972. 336 с.
- Жизнеспособность семян / Под ред. Е. Г. Робертса. М.: Колос, 1978. 415 с.
- Жизнь растений / Гл. ред. А. Л. Тахтаджян. В 6 т. Т 6: Цветковые растения / Под ред. А. Л. Тахтаджяна. М.: Просвещение, 1982. 543 с.
- Звягинцев Д. Г. Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями. М.: Наука, 1973. 176 с.
- Звягинцев Д. Г. Почва и микроорганизмы. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1987. 256 с.
- Звягинцев Д. Г., Бабьева И. П., Зенова Г. М. Биология почв: Учебник. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 2005. 445 с.
- Зонн С. В. Железо в почвах / генетические и географические аспекты. М.: Наука, 1982. 208 с.
- Зырин Н. Г., Титова А. А. Формы соединений кобальта в почвах // Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах / Под ред. Н. Г. Зырина. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1979. С. 160–223.
- Зырин Н. Г., Чеботарева Н. А. К вопросу о формах соединений меди, цинка, свинца в почвах и доступности их для растений // Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1979. С. 350–386.
- Иванов Б. Н., Игнатова Л. К., Романова А. К. Разнообразие форм и функций карбоангидразы высших растений // Физиол. раст. 2007. Т. 54. № 2. С. 165–185.

- Измайлов С. Ф. Азотный обмен в растениях. М.: Наука, 1986. 320 с.
- Ильин В. Б. К вопросу о разработке предельно допустимых концентраций тяжелых металлов в почвах // Агрохимия. 1985. № 10. С. 94–101.
- Ильин В. Б. Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам // Агрохимия. 1995. № 10. С. 109–113.
- Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе почва—растение // Почвоведение. 2007. № 9. С. 1112–1119.
- Ильин В. Б., Сысо А. И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области // Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 229 с.
- Ильчуков С. В. Секретия белков щитками прорастающих зерновок кукурузы: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Л., 1982. 22 с.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях / Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 439 с.
- Кальницкий Б. Д. Минеральные вещества в кормлении животных. Л.: Агропромиздат, 1985. 207 с.
- Каракис К. Д., Рудакова Э. В., Сидоршина Т. Н., Ермак М. М. Прочность связывания катионов металлов-микроэлементов различными компонентами клеточных оболочек корня // Физиол. биохим. раст. 1989. Т. 21. № 2. С. 129–134.
- Карпунин А. И. Действие фракций фульвокислот на рост некоторых растений // Органическое вещество и плодородие почвы / Под ред. А. И. Пупониной. М.: Изд-во Моск. СХА, 1983. С. 25–33.
- Карпунин А. И. Использование растениями железа из железоорганических комплексов // Изв. ТСХА. 1980. Вып. 3. С. 89–95.
- Карпунин А. И. Комплексные соединения органических веществ почв с ионами металлов: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. М., 1986. 32 с.
- Карпунин А. И. Состав и свойства комплексных соединений органических веществ почв с ионами металлов // Изв. ТСХА. 1989. Вып. 1. С. 58–66.
- Карпунин А. И., Бушуев Н. Н. Распределение тяжелых металлов по молекулярно-массовым фракциям гуминовых кислот почв длительных полевых опытов // Почвоведение. 2007. № 3. С. 292–301.
- Кауричев И. С., Карпунин А. И., Степанова Л. П. О природе водорастворимых железоорганических соединений почв таежно-лесной зоны // Почвоведение. 1977. № 12. С. 10–19.
- Кашин В. К., Иванов Г. М. Железо в растениях Забайкалья // Агрохимия. 2007. № 12. С. 36–43.
- Кедров-Зихман О. К. Вопросы известкования дерново-подзолистых почв // Тр. ВИУА. Вып. 38. 1961. 275 с.
- Кедров-Зихман О. К. Известкование почв и применение микроэлементов. М.: Сельхозгиз, 1957. 431 с.
- Ковалевский А. Л. Биогеохимия растений. Новосибирск: Наука, 1991. 294 с.
- Ковалевский А. Л. К зависимости содержания некоторых микроэлементов от механического состава почв // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине Сибири / Под ред. Я.В. Пейве. Красноярск, 1964. С. 19–20.
- Ковда В. А., Якушевская И. В., Тюрюканов А. Н. Микроэлементы в почвах Советского Союза. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1959. 67 с.
- Козловский Е. В., Небольсин А. Н., Алексеев Ю. В., Чуриков П. А. Известкование почв. Л.: Колос, 1983. 286 с.
- Колесников М. П. Формы кремния в растениях // Успехи биол. химии. 2001. Т. 41. С. 301–332.
- Коренев Г. В. Растениеводство с основами селекции и семеноводства. М., Агропромиздат, 1990. 575 с.
- Костромина Н. А., Белошицкий Н. В., Романов В. Ф. Исследование кинетики и механизма фотосинтетической реакции в системе Fe(III)–лимонная кислота // Координац. химия. 1975. Вып. 10. С. 1367–1372.
- Костромина Н. А., Белошицкий Н. В., Романов В. Ф. Периодическая реакция восстановления—окисления в системе Fe(III)–тарtrat // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 2. С. 373–375.
- Костромина Н. А., Кумок В. Н., Скорик Н. А. Химия координационных соединений. Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов и хим.-технол. спец. / Под ред. Н. А. Костроминой. М.: Высшая школа, 1990. 432 с.
- Кретович В. Л., Козьмина Н. П. Биохимия зерна и продуктов его переработки. М.: Заготиздат, 1950. 148 с.
- Крюков А. И., Кучмий С. Я. Основы фотохимии координационных соединений. Киев: Наук. Думка, 1990. 290 с.

- Кузьмина Н. А., Еришов В. Л. Влияние факторов среды на содержание железа в растениях твердой пшеницы // *Агрохимия*. 1999. № 10. С. 47–51.
- Кукушкин В. К., Наумов В. Д., Фокин А. Д. Взаимодействие меди и цинка в системе почва—растение при использовании медьсодержащих фунгицидов на черноземах // *Изв. ТСХА*. 1988. № 1. С. 81–85.
- Курсанов А. А. Транспорт ассимилятов в растении. М.: Наука, 1976. 646 с.
- Ладонин Д. В., Пляскина О. В. Изучение механизмов поглощения Cu(II), Zn (II) и Pb(II) дерново-подзолистой почвой // *Почвоведение*. 2004. № 4. С. 537–545.
- Лайск А. Х. Кинетика фотосинтеза и фотодыхания C₃-растений. М.: Наука, 1977. 194 с.
- Лебедев Н. И. Использование микродобавок для продуктивности жвачных животных. Л.: Агропромиздат, 1990. 96 с.
- Липс С. Г. Роль ионов неорганического азота в процессе адаптации растений // *Физиол. раст.* 1997. Т. 44 (5). С. 487–498.
- Ловкова М. Я., Соколова С. М., Бузук Г. Н. Лекарственные растения — концентраторы селена: Перспективы расширения спектра использования // *Докл. АН*. 2008. Т. 418. № 5. С. 709–711.
- Львов Н. П. Молибден в ассимиляции азота у растений и микроорганизмов // 43-е Баховское чтение. М.: Наука, 1989. 87 с.
- Львов Н. П., Носиков А. Н., Антипов А. Н. Вольфрамсодержащие ферменты // *Биохимия*. 2002. Т. 67. Вып. 2. С. 234–239.
- Львов Н. П., Швецов А. А., Омаров Р. Т., Кильдибеков Н. А., Антипов А. Н. Неферментативные формы молибдокофактора в семенах бобовых растений // *Физиол. раст.* 1997. Т. 44 (4). С. 559–567.
- Львова И. С., Овчинникова К. Н., Потатуева Ю. А. Агрохимические, технологические и технико-экономические предпосылки развития производства и применения в СССР удобрений, обогащенных микроэлементами. Обзорная информация. Сер. «Минеральные удобрения и серная кислота». М.: НИИТЭХИМ, 1981. 40 с.
- Мазель Ю. Я. Формирование системы поглощения и транспорта ионов в растении: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. М., 1989. 44 с.
- Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Ч. 1. М.: Мир, 1985. 264 с.
- Матыченков В. В. Роль подвижных соединений кремния в растениях и системе почва—растение: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. М., 2008. 34 с.
- Методические рекомендации по определению нормативов соотношений макро- и микроэлементов в растениях по системе ИСОД. М., 1989. 80 с.
- Методические указания по испытанию в земледелии эффективности комплексонов, комплексоноватов микроэлементов и модифицированных ими минеральных удобрений. М., 1987. 36 с.
- Методические указания по проведению комплексного мониторинга плодородия почв земель сельскохозяйственного назначения. М., 2003. 196 с.
- Микроэлементы в окружающей среде. Биогеохимия, биотехнология и биоремедиация / Под ред. М. Н. Прасада, К. С. Саджвана, Р. Найду. М.: Физматлит, 2009. 815 с.
- Микроэлементы в почвах СССР / Под ред. В. А. Ковды, Н. Г. Зырина. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1981. 252 с.
- Минеев В. Г., Кинжаев Р. Р., Арзамасова А. В. Влияние длительного действия и последствия удобрений на агрохимические свойства дерново-подзолистой почвы и иммобилизацию биогенных и токсичных элементов в агрогоризонте // *Агрохимия*. 2007. № 6. С. 5–13.
- Минкина Т. М., Мотузова Г. В., Назаренко О. Г., Самохин А. П., Крыщенко В. С., Манджиева С. С. Влияние различных мелиорантов на подвижность цинка в загрязненном черноземе // *Агрохимия*. 2007. № 10. С. 67–75.
- Морозкина Е. В., Звягельская Р. А. Нитратредуктазы: структура, функции, влияние факторов стресса // *Биохимия*. 2007. Т. 72. Вып. 10. С. 1413–1424.
- Морозкина Е. В., Носиков А. Н., Звягельская Р. А., Львов Н. П. Выделение, очистка и характеристика нитратредуктазы из клеток солетолерантного штамма дрожжей *Rhodotorula glutinis*, выращенных в присутствии вольфрамата // *Биохимия*. 2005. Т. 70. Вып. 7. С. 980–986.
- Небольсин А. Н. Известкование — средство коренного улучшения кислых почв. Л.: Лениздат, 1979. 134 с.

- Небольсин А. Н. Микроэлементы в пахотных почвах Ленинградской области: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. Л.: Пушкин, 1965. 16 с.
- Небольсин А. Н. Теоретическое обоснование известкования почв Северо-Запада Нечерноземной зоны РСФСР: Автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук. Л., 1983. 38 с.
- Небольсин А. Н., Небольсина З. П., Яковлева Л. В., Аллилуева Т. И. Влияние известкования и удобрений на качество сельскохозяйственных культур // Бюл. ВИУА. 1980. № 52. С. 39–43.
- Николаева М. Г., Лязгунова И. В., Поздова Л. М. Биология семян. СПб., 1999. 232 с.
- Носиков А. Н., Чичикало Е. В., Голубева Л. И., Звягильская Р. А., Львов Н. П. Стимуляция нитратредуктазной активности в солетолерантных дрожжах *Rhodotorula glutinis* вольфрамом в присутствии молибдена // Биохимия. 2000. Т. 65. Вып. 2. С. 245–249.
- Обручева Н. В., Антипова О. В. Физиология инициации прорастания семян // Физиол. раст. 1997. Т. 44. № 2. С. 287–302.
- Овчаров К. Е. Физиологические основы всхожести семян. М.: Наука, 1969. 279 с.
- Овчаров К. Е. Физиология формирования и прорастания семян. М.: Колос, 1976. 256 с.
- Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации // М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1990. 325 с.
- Орлов Д. С., Ерошичева Н. Л. К вопросу о взаимодействии гумусовых кислот с катионами некоторых металлов // Вестн. Моск. ун-та. 1967. № 1. С. 98–105.
- Орлов Д. С., Нестеренко Н. В. Образование гуматов кобальта, никеля, меди и цинка // Науч. докл. высш. школы. 1960. № 3. С. 195–198.
- Орлова Э. Д., Неупокоев А. А. Влияние повышенных концентраций бора на продуктивность и химический состав растений // Агрохимия. 1990. № 2. С. 44–52.
- Островская Л. К. Физиологические причины возникновения известкового хлороза и принципиальные пути его излечения // Комплексоны как средство против известкового хлороза. Киев: Наук. Думка, 1965. С. 5–24.
- Островская Л. К., Дмитриева В. В., Белошицкий Н. В., Костромина Н. А. Спектрофотометрическое исследование сока при подкормке растений комплексономатами железа // Физиол. биохим. культ. раст. 1977. Т. 9. Вып. 3. С. 254–260.
- Островская Л. К., Яковенко Г. М., Гамаюнова М. С. Комплексная недостаточность микроэлементов в известкованных почвах // Тр. Биогеохимической лаб. Т. 11. М., 1960. С. 92–101.
- Панасин В. И. Основные закономерности распределения микроэлементов в почвах и эффективность микроудобрений в Западной части Нечерноземной зоны РСФСР: Автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук. Минск, 1986. 46 с.
- Панасин В. И. Содержание микроэлементов в почвах Калининградской области. Калининград: Книжн. изд-во, 1979. 106 с.
- Панин М. С., Королев А. Н. Влияние марганца на молодые растения яровой пшеницы // Агрохимия. 2007. № 1. С. 68–77.
- Парамонова Н. В., Шевякова Н. И., Кузнецов Вл. В. Ультраструктура хлоропластов и их запасных включений в первичных листьях *Mesembryanthemum crystallinum* при воздействии пугресцина и NaCl // Физиол. раст. 2004. Т. 51. № 1. С. 99–109.
- Парамонова Н. В., Шевякова Н. И., Кузнецов Вл. В. Ультраструктурные особенности ферритина в листьях *Mesembryanthemum crystallinum* при стрессе // Физиол. раст. 2007. Т. 54. № 2. С. 275–289.
- Пейве Я. В. Агрохимия и биохимия микроэлементов. М.: Наука, 1980. 430 с.
- Пейве Я. В., Ринькис Г. Я. Влияние кальция, железа и алюминия на поступление микроэлементов в растения // Изв. АН Латв. ССР. 1962. № 8. С. 81–85.
- Пинский Д. Л. Ионообменные процессы в почвах. Пушино: ОНТИ ПНЦ, 1997. 166 с.
- Позняк А. Л., Аржанков С. И., Шагисултанова Г. А. Спектроскопическое исследование реакции переноса электрона в замороженных растворах карбоновых кислот с ионами кобальта (III) и железа (III) // Журн. неорг. химии. 1972. Т. 17. № 4. С. 1031–1035.
- Полевой В. В. Физиология растений. М.: Высш. шк., 1989. 464 с.
- Полевой В. В., Саламатова Т. С. Гормональная регуляция роста и развития проростков // Эмбриология цветковых растений: Терминология и концепции / Под ред. Т. Б. Батыгиной. В 3 т. Т. 2. 1997. С. 685–690.

- Потатуева Ю. Я., Янчук И. А., Солнцева И. Н. Агрехимическое обоснование включения минеральных удобрений с добавками микроэлементов в ассортимент макроудобрений. Сообщение 2. Взаимодействие в удобрениях меди с фосфором // Агрехимия. 1989. № 10. С. 86–95.
- Практикум по агрохимии / Под ред. В. Г. Минеева. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 2001. 688 с.
- Прасад М. Н. Практическое использование растений для восстановления экосистем, загрязненных металлами // Физиол. раст. 2003. Т. 50. № 5. С. 764–780.
- Прокофьев А. А. Формирование семян как органов запаса // 18-е Тимирязевские чтения. М.: Наука, 1968. 52 с.
- Рамане Х. К. Значения дисперсности почвы в оптимизации минерального питания растений: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. Каунас, 1975. 36 с.
- Рамане Х. К., Фрейберга Р. Регулирование минерального состава растений путем компенсации влияния свойств почвы на поступление макро- и микроэлементов // Микроэлементы в комплексе минерального питания растений / Под ред. Я. В. Пейве. Рига: Зинатне, 1975. С. 29–47.
- Раскин М. Н., Виленчук С. Ф., Овчинникова Н. Ф., Орлов Д. С. Сравнительные характеристики фульвокислот и продуктов окисления гидролизного лигнина азотной кислотой и их действие на растения // Лесной журн. 1984. № 4. С. 92–98.
- Растения в экстремальных условиях минерального питания: эколого-физиологические исследования / Под ред. М. Я. Школьника, Н. В. Алексеевой-Поповой. Л.: Наука, 1983. 176 с.
- Ревенский В. А., Зонхова Э. Л., Чимитдоржиева Г. Д., Андреева Д. Б., Цыбенков Ю. Б., Корсунова Д. Ц., Санжанова С. С. Влияние комплексного селен-цеолитового минерального удобрения пролонгирующего действия на урожай и качество зерна яровой пшеницы // Агрехимия. 2007. № 7. С. 37–40.
- Ринькис Г. Я., Ноллендорф В. Ф. Сбалансированное питание растений макро- и микроэлементами. Рига: Зинатне, 1982. 301 с.
- Ринькис Г. Я., Рамане Х. К., Паэгле Г. В. Основы оптимизации минерального питания растений // Макро- и микроэлементы в минеральном питании растений / Под ред. Г. Я. Ринькиса. Рига: Зинатне, 1979. С. 29–83.
- Ринькис Г. Я., Рамане Х. К., Паэгле Г. В., Куницкая Т. А. Система оптимизации и методы диагностики минерального питания растений. Рига: Зинатне, 1989. 196 с.
- Рубин А. Б., Кренделева Т. Е. Регуляция первичных процессов фотосинтеза // Успехи биол. науки. 2003. Т. 43. С. 225–266.
- Рудакова Э. В., Каракис К. Д., Сидоршина Т. Н. и др. Микроэлементы: поступление, транспорт, физиологические функции в растениях. Киев: Наук. Думка, 1987. 184 с.
- Саббах А. А., Прошина Р. А., Полевой В. В. Влияние ауксина и марганца на синтез РНК и белков в отрезках coleoptилей кукурузы // Вестник Ленингр. ун-та, 1978. № 3. С. 47–51.
- Савич В. И. Комплексная характеристика состояния ионов в почве для оценки плодородия: Автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук. М., 1981. 40 с.
- Садовникова Л. К. Использование почвенных вытяжек при изучении соединений тяжелых металлов // Химия в сельск. хоз-ве. 1997. № 2. С. 37–40.
- Серегин И. В., Иванов В. Б. Физиологические аспекты токсического действия кадмия и свинца на высшие растения // Физиол. раст. 2001. Т. 48. С. 606–630.
- Серегин И. В., Кожевникова А. Д. Распределение кадмия, свинца, никеля и стронция в набухающих зерновках кукурузы // Физиол. раст. 2005. Т. 52. № 4. С. 635–640.
- Серегин И. В., Кожевникова А. Д. Физиологическая роль никеля и его токсическое действие на высшие растения // Физиол. раст. 2006. Т. 53. № 2. С. 285–308.
- Серегин И. В., Кожевникова А. Д., Казюмина Е. М., Иванов В. Б. Токсическое действие и распределение никеля в корнях кукурузы // Физиол. раст. 2003. Т. 50. С. 793–800.
- Серегин И. В., Шпигун Л. К., Иванов В. Б. Распределение и токсическое действие кадмия и свинца на корни кукурузы // Физиол. раст. 2004. Т. 51. С. 582–591.
- Соболев А. М. Отложение белка в семенах растений. М.: Наука, 1985. 112 с.
- Сравнительная анатомия семян. Т. 1. Однодольные / Под ред. А. Ф. Тахтаджяна. Л.: Наука, 1985. 317 с.
- Стельмашок В. Е. Фотохимические превращения карбоксильных и аминокарбоксилатных комплексов марганца (III) и кобальта (III): Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1982. 18 с.

- Степанова М. Д. Микроэлементы в органическом веществе почв. Новосибирск: Наука, 1976. 106 с.
- Тейт Р. Органическое вещество почвы: биологические и экологические аспекты / Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 400 с.
- Тимофеева Я. О., Голов В. И. Железо-марганцевые конкреции как накопители тяжелых металлов в некоторых почвах Приморья // Почвоведение. 2007. № 12. С. 1463–1471.
- Трошина Н. Б., Яруллина Л. Г., Сурина О. Б., Максимов И. В. Влияние нитрата железа на рост и защитные реакции каллусов пшеницы от возбудителя твердой головни // Агрохимия. 2007. № 4. С. 46–50.
- Тэми Г. А. Никель в растениях в связи с его токсичностью // Устойчивость к тяжелым металлам дикорастущих видов / Под ред. Н. В. Алексеевой-Поповой. Л.: Ленуприздат, 1991. С. 136–146.
- Тяжелые металлы в системе почва—растение—удобрения / Под ред. М. М. Овчаренко М.: Пролет. светоч, 1997. 290 с.
- Федорова А. И., Калаева В. Н., Просвирина Ю. Г., Горянова С. А. Мутагенная активность тяжелых металлов в почвах придорожной полосы // Почвоведение. 2007. № 8. С. 998–1005.
- Федюшкин Б. Ф. Минеральные удобрения с микроэлементами: Технология и применение. Л.: Химия, 1989. 272 с.
- Физиология и биохимия покоя и прорастания семян / Пер. с англ. под ред. М. Г. Николаевой, Н. В. Обручевой. М.: Колос, 1982. 495 с.
- Физиология растительных организмов и роль металлов / Под ред. Н. М. Чернавской. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1989. 158 с.
- Физиология семян / Под ред. К. Н. Дановича. М.: Наука, 1982. 318 с.
- Химия окружающей среды / Пер. под ред. А. П. Цыганкова. М.: Химия, 1982. 672 с.
- Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / Под ред. Н. Г. Зырина, Л. К. Садовниковой. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1985. 208 с.
- Холодова В. П., Волков К. С., Кузнецов Вл. В. Адаптация к высоким концентрациям солей меди и цинка растений хрустальной травки и возможность их использования в целях фиторемедиации // Физиол. раст. 2005. Т. 52. № 6. С. 848–858.
- Хомич В. С., Кухарчик Т. И., Какарека С. В. Цинк в почвах городов Белоруссии // Почвоведение. 2004. № 4. С. 430–440.
- Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов / Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 416 с.
- Церлинг В. В. Диагностика питания сельскохозяйственных культур: Справочник. М.: Агропромиздат, 1990. 235 с.
- Цингер Н. В. Семя, его развитие и физиологические свойства. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 286 с.
- Цинк и кадмий в окружающей среде. М.: Наука, 1992. 200 с.
- Черных Н. А., Милащенко Н. З., Ладонин В. Ф. Экотоксикологические аспекты загрязнения почв тяжелыми металлами // М.: Агроконсалт, 1999. 176 с.
- Чикалин М. В., Пелецкая Ю. Г., Шушановиц В. И. Некоторые физиологические и биохимические изменения семян пшеницы при потере посевных качеств // Физиол. раст. 1995. Т. 42. № 6. С. 911–915.
- Чикалин М. В., Станкевич Ю. Г., Шушановиц В. И. Связь между ионным составом экссудата и всхожестью семян ржи // Физиология семян / Под ред. Х. Х. Каримова. Душанбе: Изд-во АН СССР, 1990. С. 285–288.
- Чудаков М. И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная пром-сть, 1983. 200 с.
- Чурова Г. В., Щипарев С. М. К изучению пищеварительных процессов в прорастающих зерновках кукурузы // Вестн. Ленингр. ун-та. 1977. Сер. 3. № 21. С. 113–115.
- Шаймухаметов М. Ш., Березина Н. В. Влияние длительного применения удобрений на заряд поверхности коллоидов дерново-подзолистой почвы // Физико-химия почв и их плодородие / Под ред. Л. Л. Шишова. М., 1988. С. 9–20.
- Шевякова Н. И., Ешинимаева Б. Ц., Парамонова Н. В., Кузнецов Вл. В. Влияние различных доз железа на развитие окислительного стресса и образование ферритина у растений хрустальной травки // Физиол. раст. 2009. Т. 56. № 4. С. 518–529.
- Шевякова Н. И., Ретронина И. А., Аронова Е. Е., Кузнецов Вл. В. Распределение Cd и Fe в растениях *Mesembryanthemum crystallinum* при адаптации к Cd-стрессу // Физиол. раст. 2003. Т. 50. № 5. С. 756–763.

- Школьник М. Я. Значение микроэлементов в жизни растений и в земледелии. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1950. 512 с.
- Школьник М. Я. Микроэлементы в жизни растений. Л.: Наука, 1974. 324 с.
- Щипарев С. М. Щиток и его роль при прорастании // Эмбриология цветковых растений: Терминология и концепции / Под ред. Т. Б. Батыгиной. В 3 т. Т. 2. 1997. С. 681–685.
- Щипарев С. М., Чупрова Г. В., Полевой В. В. Секреция кислот изолированными щитками кукурузы // Вестн. Ленингр. ун-та. 1976. Сер. 3. № 21. С. 130–133.
- Эйхлер В. Яды в нашей пище / Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 213 с.
- Юдинцева Е. В., Демин В. А. Влияние свойств почвы и торфа на накопление стронция-90 в урожае картофеля и капусты // Докл. ТСХА. 1968. № 133. С. 251–257.
- Ягодин Б. А. Кобальт в жизни растений. М.: Наука, 1970. 343 с.
- Ягодин Б. А., Державин Л. М., Литвак Ш. И. Применение комплексонов в земледелии // Химия в сельск. хоз-ве. 1987. № 7. С. 42–46.
- Ягодин Б. А., Торшин С. П., Кокурин Н. Л., Савидов Н. А. Вариабельность микроэлементного состава зерна основных злаковых культур и факторы, их определяющие // Агрехимия. 1989. № 5. С. 125–135.
- Ягодин Б. А., Торшин С. П., Кокурин Н. Л., Савидов Н. А. Вариабельность микроэлементного состава семян основных зернобобовых культур и факторы, ее определяющие // Агрехимия. 1990. № 3. С. 126–134.
- Янг Х.-М., Чжан С.-Я., Ван Г.-С. Влияние тяжелых металлов на движение устьиц в листьях конских бобов // Физиол. раст. 2004. Т. 51. № 4. С. 516–520.
- Abadía J. Leaf responses to Fe deficiency: a review // J. Plant Nutr. 1992. Vol. 15. P. 1699–1713.
- Abadía J., Abadía A. Iron and pigments // Iron chelation in plants and soil microorganisms / Eds L. L. Barton, B. C. Hemming. New York: Acad. Press. Inc., 1993. P. 327–343.
- Abadía J., López-Millán A.-F., Rombolá A., Abadía A. Organic acids and Fe deficiency: a review // Plant Soil. 2002. Vol. 241. P. 75–86.
- Abadía J., Morales F., Abadía A. Photosystem II efficiency in low chlorophyll, iron-deficient leaves // Plant Soil. 1999. Vol. 215. P. 183–192.
- Abadía J., Tagliavini R., Grasa R., Belkhadja R., Abadía A., Sanz M., Faria E. A., Tsiouridis C., Marangoni B. Using the flower Fe concentration for estimating crop chlorosis status in fruit tree orchards. A summary report // J. Plant Nutr. 2000. Vol. 23. P. 2023–2033.
- Abdel-Sabour M. F., Al-Salama Y. J. Zinc and cobalt phytoextraction by different plant species // Remed. J. 2007. Vol. 18(1). P. 109–119.
- Abdul Rida A. M. M. Concentrations et croissance de lombriciens et de plantes dans des soils contaminés ou non par Cd, Cu, Fe, Pb et Zn: interactions soil-lombricien // Soil Biol. Biochem. 1996. Vol. 28. P. 1029–1035.
- Aboulroos S. A., El Beissary E. A., El Falaky A. A. Reactions of the iron chelates and the sodium salts of EDTA, DTPA and EDDHA with two alkaline soils, and their effectiveness during growth of barley // Agron. Ecosyst. 1983. Vol. 8. P. 203–214.
- Abrams M. M., Burau R. G., Zasoski R. J. Organic selenium distribution in selected California soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1990a. Vol. 54. P. 979–982.
- Abrams M. M., Shennan C., Zasoski J., Burau R. G. Selenomethionine uptake by wheat seedlings // Agron. J. 1990b. Vol. 82. P. 1127–1130.
- Adam Z., Clarke A. K. Cutting edge of chloroplast proteolysis // Trends Plant Sci. 2002. Vol. 7. P. 451–456.
- Adams C., Raboy V., Krebs N., Westcott J., Lei S., Hambidge K. M. The effect of low-phytic acid corn mutants on zinc absorption // FASEP J. 2000. Vol. 14. A 510.
- Adriano D. C. Trace elements in the terrestrial environment. New York: Springer Verlag Inc., 1986. 533 p.
- Agarwal P., Arrora R., Ray S., Singh A. K., Singh V. P., Takatsuji H., Kapoor S., Tyagi A. K. Genome-wide identification of C(2)H(2) zinc-finger gene family in rice and their phylogeny and expression analysis // Plant Mol. Biol. 2007. Vol. 65. P. 467–485.
- Agarwala S. C., Sharma C. P., Farooq S., Chatterjee C. Effect of molybdenum deficiency on the growth and metabolism of corn plants raised in sand culture // Can. J. Bot. 1978. Vol. 56. P. 1905–1908.
- Aguilar J., Cardenas E., Fernandez E. Quantitation of molybdopterin oxidation in wild-type and molybdenum cofactor deficient mutants of *Chlamydomonas reinhardtii* // Biochim. Biophys. Acta. 1992. Vol. 1160. P. 269–274.

- Ahmad R., Zaheer S. H., Ismail S. Role of silicon in salt tolerance of wheat (*Triticum aestivum* L.) // Plant Sci. 1992. Vol. 85. P. 43–50.
- Akpaunam M. A. Effect of wilting, blanching and storage temperature on ascorbic acid and total carotenoids content of some Nigerian fresh vegetables // Qual. Plant — Plant Foods Hum. Nutr. 1984. Vol. 34. P. 177–180.
- Alagna L., Hasnain S. S., Pigott B., Williams D. L. The nickel ion environment in jack bean urease // Biochem J. 1984. Vol. 220. P. 591–595.
- Ali N. A., Bernal M. P., Ater M. Tolerance and bioaccumulation in *Phragmites australis* and *Zea mays* // Plant Soil. 2002. Vol. 239. P. 103–111.
- Alloway B. J. Zinc in soil and crop nutrition. Intern. Zinc Association, 2008. 136 p.
- Álvarez-Fernández A., Cremonini M. A., Sierra M. A., Placucci G. Y., Lucena J. J. The nature of impurities in fertilizers containing EDDHMA/Fe³⁺, EDDHSA/Fe³⁺, EDDHCA/Fe³⁺ chelates // J. Agric. Food Chem. 2002. Vol. 50. P. 284–290.
- Álvarez-Fernández A., García-Lavica P., Fidalgo C., Abadía J., Abadía A. Foliar fertilization to control iron chlorosis in pear (*Pyrus communis* L.) trees // Plant Soil. 2004. Vol. 263. P. 5–15.
- Álvarez-Fernández A., García-Marco S., Lucena J. J. Evaluation of synthetic iron(III)-chelates (EDDHA/Fe³⁺, EDDHMA/Fe³⁺ and the novel EDDHSA/Fe³⁺) to correct iron chlorosis // Europ. J. Agronomy. 2005. Vol. 22. P. 119–130.
- Alves M., Francisco R., Martins I., Ricardo C. P. P. Analysis of *Lupinus albus* leaf apoplastic proteins in response to boron deficiency // Plant Soil. 2006. Vol. 279. P. 1–11.
- Ames B., Shigenaga M., Hagen T. Oxidants, antioxidants, and the degenerative diseases of ageing // Procc. National Acad. Sci. USA. 1993. Vol. 90. P. 7915–7922.
- Anderson A. J. Molybdenum deficiencies in legumes in Australia // Soil Sci. 1956. Vol. 81. P. 173–192.
- Anderson J. M. Spatiotemporal effects of invertebrates on soil processes // Biol. Fert. 1988. Vol. 6. P. 216–227.
- Anderson J. M., Ineson P. Interaction between soil arthropods and microbial populations in carbon, nitrogen and mineral nutrient fluxes from decomposing leaf litter // Nitrogen as an ecological factor / Eds. J. A. Lett. Oxford: Blackwell Sci. Publ., 1983. P. 413–442.
- Angelini R., Manes F., Federico R. Spatial and functional correlation between diamine-oxidase and peroxidase activities and their dependence upon deetiolation and wounding in chickpea stems // Plants. 1990. Vol. 182. P. 89–96.
- Anker-Fuchs D., Thauer R. K. Nickel in biology: nickel as an essential trace element // The Bioorganic Chemistry of Nickel / Ed. J. R. Lancaster Weinheim: Verlag Chemie, 1988. P. 93–110.
- Antipov A. N., Lyalikova N. N., Khijniak T. V., L'vov N. P. Molybdenum-free nitrate reductases from vanadate-reducing bacteria // FEBS Lett. 1998. Vol. 441. P. 257–260.
- Arazi T., Sunkar R., Kaplan B., Fromm H. A tobacco plasma membrane calmodulin-binding transporter confers Ni²⁺ tolerance and Pb²⁺ hypersensitivity in transgenic plants // Plant J. 1999. Vol. 20. P. 171–182.
- Argüello J. M., Eren E., González-Guerrero M. The structure and function of heavy metal transport P_{1B}-ATPases // Biometals. 2007. Vol. 3–4. P. 233–248.
- Arnon D. I., Stout P. R. Molybdenum as an essential element for higher plants // Plant Physiol. 1939. Vol. 14. P. 599–602.
- Arnon D. I., Stout P. R. The essentiality of certain elements in minute quantity for plants with special reference to copper // Plant Physiol. 1939. Vol. 14. P. 371–375.
- Arrigoni O., De Tullio M. C. The role of ascorbic acid in cell metabolism: between gene-directed functions and unpredictable chemical reactions // J. Plant Physiol. 2000. Vol. 157. P. 481–488.
- Arulanathan A. R., Rao I. M., Terry N. Limiting factors in photosynthesis. IV. Respiration of ribulose 1,5-bisphosphate limits photosynthesis at low photochemical capacity // Plant Physiol. 1990. Vol. 93. P. 1466–1475.
- Arvy M. P. Selenate and selenite uptake and translocation in bean plants (*Phaseolus vulgaris*) // J. Exp. Bot. 1993. Vol. 44. P. 1083–1087.
- Asahina M., Yamauchi Y., Hanada A., Kamiya Y., Kamada H., Satoh S., Yamaguchi S. Effect of the removal of cotyledons on endogenous gibberellin levels in hypocotyls of young cucumber and tomato seedlings // Plant Biotech. 2007. Vol. 24. P. 99–106.

- Aschmann S. G., Zasoski R. J. Nickel and rubidium uptake by whole oat plants in solution culture // *Physiol. Plant*. 1987. Vol. 71. P. 191–196.
- Asher C. J., Butler G. W., Peterson P. J. Selenium transport in root systems of tomato // *J. Exp. Bot.* 1977. Vol. 28. P. 279–291.
- Aslam M., Harbit K. B., Huffaker R. C. Comparative effects of selenite and selenate on nitrate assimilation in barley seedlings // *Plant Cell. Environ.* 1990. Vol. 13. P. 773–782.
- Atalay A., Garrett H. E., Mawhinney T. P., Mitchell R. J. Boron fertilization and carbohydrate relations in mycorrhizal and nonmycorrhizal short-leaf pine // *Tree Physiol.* 1988. Vol. 4. P. 275–280.
- Ataya F. S., Witte C. P., Galvan A., Igeno M. I., Fernandez E. Mep1 encodes the molybdenum cofactor carrier protein in *Chlamydomonas reinhardtii* and participates in protection, binding, and storage functions of the cofactor // *J. Biol. Chem.* 2003. Vol. 278. P. 10885–10890.
- Atkins C. A. Occurrence and some properties of carbonic anhydrase from legume root nodules // *Phytochem.* 1974. Vol. 13. P. 93–98.
- Atkins C. A., Patterson B. D., Graham D. Plant carbonic anhydrases // *Plant Physiol.* 1972. Vol. 50. P. 218–223.
- Atta-Aly M. A. Soaking summer squash seeds in low concentrations of cobalt solution before sowing increased plant growth, femaleness, and fruit yield via increasing plant ethylene level // *J. Plant Growth Regul.* 1998. Vol. 17. P. 25–32.
- Averill B. Dissimilatory nitrite and nitric oxide reductases // *Chem. Rev.* 1996. Vol. 96. P. 2951–2964.
- Ayala M. B., Gorgé J. L., Lachica M., Sandmann G. Changes in carotenoids and fatty acid in photosystem II of Cu-deficient pea plants // *Physiol. Plant*. 1992. Vol. 84. P. 1–5.
- Ayala M. B., Sandmann G. Activities of Cu-containing proteins in Cu-depleted pea leaves // *Physiol. Plant*. 1988a. Vol. 72. P. 801–806.
- Ayala M. B., Sandmann G. The role of Cu in respiration of pea plants and heterotrophically growing *Scenedesmus* cells // *Z. Naturforsch.* 1988b. H. 43. P. 438–442.
- Azarabadi S., Marschner H. Role of the rhizosphere in inorganic iron III compounds by plants // *Z. Pflanzenern. Bodenk.* 1979. Bd. 142. S. 751–764.
- Badri M., Springuel I. Biogeochemical prospecting in the south-east desert of Egypt // *J. Arid Environ.* 1994. Vol. 28. P. 257–264.
- Badwey J. A., Robinson J. M., Karnovsky M. J., Karnovsky M. L. Superoxide production by an unusual aldehyde oxidase in guinea pig granulocytes. Characterization and cytochemical localization // *J. Biol. Chem.* 1981. Vol. 256. P. 3479–3486.
- Baker A. J. M., Walker P. Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants // *Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects* / Ed. A. J. Shaw. Boca Raton: CRC Press, 1990. P. 155–177.
- Baker A. J. M., Whiting S. N. In search of the Holy Grail — a further step in understanding metal hyperaccumulation? // *New Phytol.* 2002. Vol. 155. P. 1–3.
- Balacos L., Lukaszewski K., Bonilla I., Blevins D. Why boron? // *Plant Physiol. Biochem.* 2004. Vol. 42. P. 907–912.
- Balestrasse K. B., Benavides M. P., Gallego S. M., Tomaro M. L. Effect of cadmium stress on nitrogen metabolism in nodules and roots of soybean plants // *Func. Plant Biol.* 2003. Vol. 30. P. 57–64.
- Banuelos G. S., Meek D. W. Selenium accumulation in selected vegetables // *J. Plant Nutr.* 1989. Vol. 12 (10). P. 1255–1272.
- Bar-Akiva A., Maynard D. N., English J. E. A rapid tissue test for diagnosing iron deficiencies in vegetable crops // *Hort Sci.* 1978. Vol. 13. P. 284–285.
- Barba I., Gasparovic C., Cabanas M. E., Alonso J., Murillo I., San Segundo B., Arus C. Measurement of intracellular pH of maize seeds (*Zea mays*) during germination by ³¹P magnetic resonance spectroscopy // *Cell. Mol. Biol.* 1997. Vol. 43 (5). P. 609–620.
- Barber J., Murray J. W. Revealing the structure of the Mn-cluster of photosystem II by X-ray crystallography // *Coord. Chem. Rev.* 2008. Vol. 252. P. 233–243.
- Barbier-Brygoo H., Frachisse J.-P., Colcombet J., Thomine S. Anion channels and hormone signaling in plant cells // *Plant Physiol. Biochem.* 2000. Vol. 37. P. 381–392.
- Barcelo F., Arean C. O., Moore G. R. Isolation and preliminary characterization of ferritin from clover seeds (*Trifolium subterraneum* L. cv. Clare) // *Biometals.* 1995. Vol. 8. P. 47–52.

- Barclay M. N. I., MacPherson A., Dixon J. Selenium content of a range of UK foods // J. Food. Comp. Anal. 1995. Vol. 8. P. 307–318.
- Barois I., Lavelle P. Changes in respiration rate and some physiochemical properties of a tropical soil during transit through *Pontoscolex corethrurus* (*Glossoscolecidae* *Oligochaeta*) // Soil. Biol. Biochem. 1986. Vol. 18. P. 539–541.
- Barrow N. J. Mechanisms of reaction of zinc with soil and soil components. II // Zinc in soil and plants. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1993. P. 15–32.
- Bartosz G. Superoxide dismutases and catalase // The handbook of environmental chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2005. Vol. 2. P. 109–149.
- Bartsevich V. V., Parcasi H. B. Manganese transport in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PPC 6803 // J. Biol. Chem. 1996. Vol. 271. P. 26057–26061.
- Bassan A., Blomberg M. R. A., Borowski T., Siegbahn P. E. M. Theoretical studies of enzyme mechanisms involving high-valent iron intermediates // J. Inorg. Biochem. 2006. Vol. 100. P. 727–743.
- Batty L. C., Younger P. L. Effects of external iron concentration upon seedling growth and uptake of Fe and phosphate by the common reed, *Phragmites australis* (Cav.) Trin ex. Steudel // Ann. Bot. 2003. Vol. 92. P. 801–806.
- Bauer P., Hell R. Translocation of iron in plant tissues // Iron Nutrition in Plants and Rhizospheric Microorganisms / Eds. L. L. Barton, J. Abadía. Springer Verlag, 2006. P. 279–288.
- Baum C., Hryniewicz K., Leinweber P., Meißner R. Heavy-metal mobilization and uptake by mycorrhizal and nonmycorrhizal willows (*Salix x dasyclados*) // J. Plant Nutr. Soil Sci. 2006. Vol. 169. P. 516–522.
- Baur P., Buchholz A., Schönherr J. Diffusion in plant cuticles as affected by temperature and size of organic solutes: similarity and diversity among species // Plant Cell Environ. 1997. Vol. 20. P. 982–994.
- Bavaresco L., Fregoni M., Frashini P. Investigations on some physiological parameter involved in chlorosis occurrence in grafted grapevine // J. Plant Nutr. 1992. Vol. 15. P. 1791–1807.
- Becher M., Talke I. N., Krall L., Krämer U. Cross-species microarray transcript profiling reveals high constitutive expression of metal homeostasis genes in shoots of the zinc hyperaccumulator *Arabidopsis halleri* // Plant J. 2004. Vol. 37. P. 251–268.
- Becker M., Asch F. Iron toxicity in rice — conditions and management concepts // J. Plant Nutr. Soil Sci. 2005. Vol. 168. P. 558–573.
- Becker R., Fritz E., Manteuffel R. Subcellular localization and characterization of excessive iron in the niconianamine-less tomato mutant *chloronerva* // Plant Physiol. 1995. Vol. 1995. P. 269–275.
- Becker R., Manteuffel R., Neumann D., Scholz G. Excessive iron accumulation in the pea mutants *dgl* and *brz*: subcellular localization of iron and ferritin // Planta. 1998. Vol. 207. P. 217–223.
- Beinert H., Kennedy M. C. Engineering of protein bound iron-sulfur clusters. A tool for the study of protein and cluster chemistry and mechanisms of iron-sulfur enzymes // Eur. J. Biochem. 1989. Vol. 186. P. 5–15.
- Bekiaroglou P., Karataglis S. The effect of lead and zinc on *Mentha spicata* // Agron. Crop. Sci. 2002. Vol. 188. P. 201–205.
- Bell P. F., Parker D. R., Page A. L. Contrasting selenate-sulfate interactions in selenium accumulating and nonaccumulating plant species // Soil Sci. Soc. Am. J. 1992. Vol. 56. P. 1818–1824.
- Bell R. W., McLay L., Plaskett D., Dell B., Loneragan J. F. Germination and vigor of black gram (*Vigna mungo* L. Hepper) seed from plants grown with and without boron // Aust. J. Agric. Res. 1989. Vol. 40. P. 273–279.
- Belouchi A., Cellier M., Kwan T., Saini H. S., Leroux G., Gross P. The macrophage-specific membrane protein Nramp controlling natural resistance to infections in mice has homologues expressed in the root system of plant // Plant Mol. Biol. 1995. Vol. 29. P. 1181–1196.
- Belouchi A., Kwan T., Gross P. Cloning and characterization of the *OsNramp* family from *Oryza sativa*, a new family of membrane proteins possibly implicated in the transport of metal ions // Plant Mol. Biol. 1997. Vol. 33. P. 1085–1092.
- Benítez M. L., Pedrajas V. M., del Campillo M. C., Torrent J. Iron chlorosis in olive in relation to soil properties // Nutr. Cyc. Agroecosystems. 2002. Vol. 62. P. 47–52.
- Bennett J. H., Lee E. H., Knizek D. T., Olsen R. A., Brown J. C. Photochemical reduction of iron. II. Plant related factors // J. Plant Nutr. 1982. Vol. 5. P. 335–344.

- Bennet L. E., Burkhead J. K., Hale K. L., Terry N., Pilon M., Pilon-Smits E. A. H. Analysis of transgenic indian mustard plants for phytoremediation of metal contaminated mine tailings // J. Environ. Qual. 2003. Vol. 32. P. 432–440.
- Benton P. M. C., Peters J. W. The structure of the nitrogenase proteins and stabilized complexes // Catalysts for nitrogen fixation: nitrogenases, relevant chemical models, and commercial processes / Eds B. E. Smith, R. L. Richards, W. E. Newton. Kluwer Academic Publishers, 2004. P. 77–96.
- Benzarti S., Mohri S., Ono Y. Plant response to heavy metal toxicity: Comparative study between the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* (ecotype Ganges) and nonaccumulator plants: lettuce, radish, and alfalfa // Environ. Toxicology. 2008. Vol. 23. P. 607–616.
- Bereczky Z., Wang H.-Y., Schubert V., Ganai M., Bauer P. Differential regulation of *nrap* and *irt* metal transporter genes in wild type and iron uptake mutants of tomato // J. Biol. Chem. 2003. Vol. 278. P. 24697–24704.
- Bergersen F. J. Iron in the developing soybean nodules // Aust. J. Biol. Sci. 1963. Vol. 16. P. 916–919.
- Bergersen F. J., Turner G. L. Leghaemoglobin and the supply of O₂ to nitrogen-fixing root nodule bacteroids: presence of two oxidase systems and ATP production at low free O₂ concentration // J. Gen. Microbiol. 1975. Vol. 91. P. 345–354.
- Bergmann W. Ernährungen bei Kulturpflanzen. Entstehung, visuelle und analytische Diagnose. Jena: Fischer Verlag, 1988.
- Bergmann W. Nutritional disorders. Heidelberg, Jena: Elsevier GmbH Spectrum Akademischer Verlag, 1976.
- Bergmann W. Nutritional disorders of plants — development, visual and analytical diagnosis. Jena: Fischer Verlag, 1992.
- Berken A., Mulholland M. M., LeDuc D. L., Terry N. Genetic engineering of plants to enhance selenium phytoremediation // Crit. Rev. Plant Sci. 2002. Vol. 21. P. 567–582.
- Berna A., Bernier F. Regulation by biotic and abiotic stress of a wheat germin gene encoding oxalate oxidase, H₂O₂ — producing enzyme // Plant Mol. Biol. 1999. Vol. 39. P. 539–549.
- Berry M. J., Tujebajeva R. M., Copeland P. R., Xu X. M., Carlson B. A., Martin G. W., Low S. C., Mansell J. B., Grunder-Culemann E., Harney J. W., Driscoll D. M., Hatfield D. L. Selenocysteine incorporation directed from the 3'UTR: characterization of eukaryotic EFsec and mechanistic implications // Biofactors. 2001. Vol. 14. P. 17–24.
- Bethke P. C., Lonsdale J. E., Fath A., Jones R. L. Hormonally regulated programmed cell death in barley aleurone cells // Plant Cell. 1999. Vol. 11. P. 1033–1045.
- Bewley J. C. Seed germination and dormancy // Plant Cell. 1997. Vol. 9. P. 1055–1066.
- Bewley J. D., Black M. Seeds: Physiology of development and germination. New York: Plenum Press, 1994. 445 c.
- Bhattacharya S. S., Chattopadhyay G. N. Effect of vermicomposting on the transformation of some trace elements in fly ash // Nytr. Cycl. Agroecosyst. 2006. Vol. 75. P. 225–231.
- Bialczyk J., Lechowski Z. Chemical composition of xylem sap of tomato grown on bicarbonate containing medium // J. Plant Nutr. 1995. Vol. 18. P. 2005–2021.
- Bienfait H. F., Van den Briel W., Mesland-Mul N. T. Free space iron pools in roots. Generation and mobilization // Plant Physiol. 1985. Vol. 78. P. 596–600.
- Bienfait H. F., Scheffers M. S. Some properties of ferric citrate relevant to the iron nutrition of plants // Plant Soil. 1992. Vol. 143. P. 141–144.
- Bierman P. M., Rosen C. J. Phosphate and metal availability from sewage-sludge incinerator ash // J. Environ. Qual. 1994. Vol. 23. P. 822–830.
- Birnbaum E. H., Dugger W. M., Beasley B. C. A. Interaction of boron with components of nucleic acid metabolism in cotton ovules cultured in vitro // Plant Physiol. 1977. Vol. 59. P. 1034–1038.
- Bishnoi N. R., Sheoran I. S., Singh R. Influence of cadmium and nickel on photosynthesis and water relations in wheat leaves of different insertion // Photosynthetica. 1993. Vol. 28. P. 473–479.
- Bittner M., Oreb R. R., Mendel R. R. ABA3 is a molybdenum cofactor sulfurase required for activation of aldehyde oxidase and xanthine dehydrogenase in *Arabidopsis thaliana* // J. Biol. Chem. 2001. Vol. 276. P. 40381–40384.
- Bityutskii N. P. Iron-deficiency responses in cereal seedlings // J. Plant Nutrition. 2007. 30 (9). P. 1483–1498.
- Bityutskii N. P., Davydovskaya E. N., Malyuga E. A., Yakkonen K. L. Mechanisms underlying iron and zinc transport to axis organs in grain during early seedling development of maize // J. Plant Nutrition. 2004. 27 (9). P. 1525–1541.

- Bityutskii N. P., Magnitsky S. V., Korobeynikova L. P., Lukina E. I., Soloviova A. N., Patsevitch V. G., Lapshina I. N., Matveeva G. V. Distribution of iron, manganese, and zinc in mature grain and their mobilization during germination and early seedling development in maize // J. Plant Nutr. 2002. Vol. 25 (3). 635–655
- Bizily S. P., Rugh C. L., Summers A. O., Meagher R. B. Phytoremediation of methylmercury pollution *merB* expression in *Arabidopsis thaliana* confers resistance to organomercurials // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2000. Vol. 96. P. 6808–6813.
- Blevins D. G., Lukaszewski K. M. Boron in plant structure and function // Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 1998. Vol. 49. P. 481–500.
- Bloch E. The organosulfur and organoselenium components of garlic and onions // Phytochemicals — a new paradigm / Eds W. R. Bidlack, S. T. Omaye, M. S. Meskin, D. Jahner. Lancaster: Technomic, 1998. P. 129–141.
- Bohn H. L., McNeal B. L., O'Connor G. A. Soil chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1979.
- Bolaños L., Brevin N. J., Bonilla I. Effects of boron on *Rhizobium*–legume cell–surface interactions and nodule development // Plant Physiol. 1996. Vol. 110. P. 1249–1256.
- Bolaños L., Cebrian A., Redondo-Nieto M., Rivilla R., Bonilla I. Lectin-like glycoprotein PsNLEC-1 is not correctly glycosylated and targeted in boron deficient pea nodules // Mol. Plant–Microb. Inter. 2001. Vol. 14. P. 663–670.
- Bolaños L., Esteban E., de Lorenzo C., Fernández-Pascual M., de Felipe M. R., Gárate A. Essentiality of boron for symbiotic dinitrogen fixation in pea (*Pisum sativum*)–*Rhizobium* nodules // Plant Physiol. 1994. Vol. 104. P. 85–90.
- Bolaños L., Lukaszewski K., Bonilla I., Blevins D. Why boron? Plant Physiol. Biochem. 2004. Vol. 42. P. 907–912.
- Bonilla I., Mergold-Villasenor C., Campos M. E., Sánchez N., Pérez H., López L. The aberrant cell walls of boron-deficient bean root nodules have no covalently bound hydroxyproline/prolinerich proteins // Plant Physiol. 1997. Vol. 115. P. 1329–1340.
- Bosma W., Svchupp R., De Kok L. J., Rennenberg H. Effect of selenate on assimilatory sulfate reduction and thiol content in spruce needles // Plant Physiol. Biochem. 1991. Vol. 29. P. 131–138.
- Boudnitskaya E. V., Borisova I. G. Investigation of lipoygenase functions in chloroplasts and mitochondria from *Pisum sativum* seedlings // FEBS Letters. 1972. Vol. 24. P. 359–362.
- Bould C., Hewitt E. J., Needham P. Diagnosis of mineral disorders in plants: Principles. Vol. 1. London: Her Majesty's Stationery Office, 1983. 174 p.
- Bouis H. E. Micronutrient fortification of plant through plant breeding: can it improve nutrition in man at low cost? // Proc. Nutr. Soc. 2003. Vol. 62. P. 403–411.
- Bowler C., Slooten L., Vandenbranden S., De Rycke R., Botterman J., Sybesma C., Van Montagu M., Inzé D. Manganese superoxide dismutase can reduce cellular damage mediated by oxygen radicals in transgenic plants // EMBO. 1991. Vol. 10. P. 1723–1732.
- Boxma R. Bicarbonate as the most important soil in lime-induced chlorosis in the Netherlands // Plant Soil. 1972. Vol. 37. P. 233–243.
- Boyd R. S., Martens S. N. Nickel hyperaccumulated by *Thlaspi montanum* var. *montanum* is acutely toxic to an insect herbivore // Oikos. 1994. Vol. 70. P. 21–25.
- Boyd R. S., Shaw J. J., Martens S. N. Nickel hyperaccumulation defends *Streptanthus polygaloides* (Brassicaceae) against pathogens // Am. J. Bot. 1994. Vol. 81. P. 294–300.
- Braconnier S., d'Auzac J. Chloride and stomatal conductance in coconut // Plant Physiol. Biochem. 1990. Vol. 28. P. 105–112.
- Braidot E., Petrussa E., Micolini S., Tubaro F., Vianello A., Macri F. Biochemical and immunochemical evidences for the presence of lipoygenase in plant mitochondria // J. Exp. Bot. 2004. Vol. 55 (403). P. 1655–1662.
- Brancadoro L., Rabotti G., Scienza A., Zocchi G. Mechanisms of Fe efficiency in roots of *Vitis* spp. in response to iron deficiency stress // Plant Soil. 1995. Vol. 171. P. 229–234.
- Brand J. D., Tang C. T., Graham R. D. The effects of nutrient supply, predominantly addition of iron, and rhizobial inoculation on the tolerance of *Lupinus pilosus* genotypes to a calcareous soil // Plant Soil. 2000. Vol. 224. P. 207–215.

- Brash A. R. Lipoxygenase: occurrence, functions, catalysis, and acquisition of substrate // *J. Biol. Chemistry*. 1999. Vol. 274. P. 23679–23682.
- Brasser H. J., Krieger G. C., van Meerten T. G., Wolterbeek H. T. Influence of silicon on cobalt, zinc, and magnesium in baker's yeast, *Saccharomyces cerevisiae* // *Biol. Trace Element Res.* 2006. Vol. 112. P. 175–189.
- Brazeau B. J., Johnson B. J., Wilmot C. M. Copper-containing amine oxidases. Biogenesis and catalysis: a structural perspective // *Arch. Biochem. Biophys.* 2004. Vol. 428. P. 22–31.
- Brecht E. Die Aufnahme von Eisen und seine Funktion im Chloroplasten höherer Pflanzen // *Biol. Rundsch.* 1990. Bd. 28. S. 73–82.
- Briat J.-F. Iron dynamics in plants // *Adv. Bot. Research.* 2007. Vol. 46. P. 138–180.
- Briat J.-F., Cellier F., Gaymard F. Ferritins and iron accumulation in plant tissues // *Iron nutrition in plants and rhizospheric microorganisms* / Eds L.L Barton, J. Abadia. Netherlands: Springer, 2006. P. 341–357.
- Briat J.-F., Curie C., Gaymard F. Iron utilization and metabolism in plants // *Cur. Op. Plant Biol.* 2007. Vol. 10. P. 276–282.
- Briat J.-F., Fobisloisy I., Grignon N., Lobreaux S., Paskal N., Savino N., Thoiron S., Von Viren N. Vanwuytswinkel O. Cellular and molecular aspects of iron metabolism in plants // *Biol. Cell.* 1995. Vol. 84. P. 69–81.
- Briat J.-F., Lobreaux S. Iron transport and storage in plants // *Trends Plant Sci.* 1997. Vol. 2. P. 187–193.
- Briggs C. L. The initiation, development and removal of embryo sac ingrowths in the developing seeds of *Solanum nigrum* L.: An ultrastructural study // *Ann. Bot.* 1995. Vol. 76. P. 429–439.
- Broadley M. R., White P. J., Bryson R. J., Meacham M. C., Bowen H. C., Johnson S. E., Hawkesford M. J., McGrath S. P., Zhao F. J., Breward N., Harriman M., Tucker M. Biofortification of UK food crops with selenium // *Proc. Nutr. Soc.* 2006. Vol. 65. P. 169–181.
- Broadley M. R., White P. J., Hammond J. P., Zelko I., Lux A. Zinc in plant // *New Phytologist.* 2007. Vol. 173. P. 677–702.
- Bromfield S. M., Cumming R. W., David D. J., Williams C. H. Change in soil pH, manganese and aluminium under subterranean clover pasture // *Aust. J. Exp. Agric. Anim. Husb.* 1983a. Vol. 23. P. 181–191.
- Bromfield S. M., Cumming R. W., David D. J., Williams C. H. The assessment of available manganese and aluminium status in acid soils from subterranean clover pastures of various ages // *Aust. J. Exp. Agric. Anim. Husb.* 1983b. Vol. 23. P. 192–200.
- Brookes R. R., Malaisse F. Metal-enriched sites in South Central Africa // *Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects* / Ed. A. J. Shaw. Boca Ration: CRC Press, 1989. P. 53–73.
- Brookes A., Collins J. C., Thurman D. A. The mechanism of zinc tolerance in grasses // *J. Plant Nutr.* 1981. Vol. 3. P. 695–705.
- Brouquisse R., Gaillard J., Douce R. Electron paramagnetic resonance characterization of membrane bound iron-sulfur clusters and aconitase in plant mitochondria // *Plant Physiol.* 1986. Vol. 81. P. 247–252.
- Brown D. A., Rose J. K. Sorting of GPI-anchored proteins to glycolipid-enriched membrane subdomains during apical cell surface // *Cell.* 1992. Vol. 68. P. 533–544.
- Brown J. C., Cathey H. M., Bennett J. H., Thimijan R. W. Effect of light and temperature on Fe³⁺ reduction and chlorophyll concentration in plants // *Agron J.* 1979. Vol. 71. P. 1015–1021.
- Brown J. C., Holmes R. S. Iron, the limiting elements in a chlorosis: part I. Availability and utilization of iron dependent upon nutrition and plant species // *Plant Physiol.* 1955. Vol. 30. P. 451–457.
- Brown J. C., Olsen R. A. Factors related to iron uptake by dicotyledonous and monocotyledonous plants. III. Competition between root and external factors for Fe // *J. Plant Nutr.* 1980. Vol. 2(6). P. 661–682.
- Brown J. C., Weber C. R., Caldwell B. E. Efficient and inefficient use of iron by two soybean genotypes and their isolines // *Agron. J.* 1967. Vol. 59. P. 459–462.
- Brown P. H., Bellaloui N., Hu H., Dandekar A. Transgenically enhanced sorbitol synthesis facilitates phloem boron transport and increases tolerance of tobacco to boron deficiency // *Plant Physiol.* 1999. Vol. 119. P. 17–20.
- Brown P. H., Bellaloui N., Wimmer M. A., Bassil E. S., Ruiz J., Hu H., Pfeiffer H., Dannel F., Römheld V. Boron in plant biology // *Plant Biol.* 2002. Vol. 4. P. 205–223.
- Brown P. H., Cakmak I., Zhang O. Form and function of zinc in plants. Chap. 7 // *Zinc in soils and plants* / Ed. A. D. Robson. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1993. P. 90–106.

- Brown P. H., Hu H. Phloem mobility of boron is species dependent: evidence for phloem mobility in sorbitol-rich species // *Ann. Bot.* 1996. Vol. 77. P. 497–505.
- Brown P. H., Welch R. M., Cary E. E. Nickel: a micronutrient essential for higher plants // *Plant Physiol.* 1987a. Vol. 85. P. 801–803.
- Brown P. H., Welch R. M., Cary E. E., Checkai R. T. Beneficial effects of nickel on plant growth // *J. Plant Nutr.* 1987b. Vol. 10. P. 2125–2135.
- Brown S. L., Chaney R. L., Angle J. S., Baker A. J. M. Phytoremediation potential of *Thalasspi caerulescens* for zinc and cadmium contaminated soil // *J. Environ. Qual.* 1994. Vol. 23. P. 1151–1157.
- Brown T. A., Shrift A. Selenium: toxicity and tolerance in higher plants // *Biol. Revs.* 1982. Vol. 57. P. 59–84.
- Browsher C. G., Ferrie B. J. M., Ghosh S., Todd J., Thompson J. E., Rothstein S. J. Purification and partial characterization of a membrane-associated lipoxygenase in tomato fruit // *Plant Physiol.* 1992. Vol. 100. P. 1802–1807.
- Broyer T. C., Carlton A. B., Johnson C. M., Stout P. R. Chlorine — a micronutrient element for higher plants // *Plant Physiol.* 1954. Vol. 29. P. 526–532.
- Brüggermann W., Maaskantel K., Moog P. Iron uptake by leaf mesophyll cells — the role of the plasma membrane-bound ferric-chelate reductase // *Planta.* 1993. Vol. 190. P. 151–155.
- Brummer G., Tiller K. G., Herms U., Clayton P. Adsorption — desorption and/or precipitation — dissolution processes of zinc in soils // *Geoderma.* 1983. Vol. 31. № 4. P. 337–354.
- Brune A., Urbach W., Dietz K. J. Compartmentation and transport of zinc in barley primarily leaves as basic mechanisms involved in zinc tolerance // *Plant Cell Environ.* 1994. Vol. 17. P. 153–162.
- Brune A., Urbach W., Dietz K. J. Differential toxicity of heavy metals is partly related to a loss of preferential extraplasmic compartmentation: a comparison of Cd-stress, Mo-stress, Ni-stress, and Zn-stress // *New Phytol.* 1995. Vol. 129. P. 403–409.
- Bughio N., Takahashi M., Yoshimura E., Nishihaza N. K., Mori S. Light-dependent iron transport into isolated barley chloroplasts // *Plant Cell Physiol.* 1997. Vol. 38. P. 101–105.
- Bukovac M. J., Wittwer S. H. Absorption and mobility of foliar applied nutrients // *Plant Physiol.* 1957. Vol. 32. P. 428–434.
- Burnell J. N. Purification and properties of phosphoenolpyruvate carboxylase from C₄ plants // *Aust. J. Plant Physiol.* 1986. Vol. 13. P. 577–587.
- Burnell J. N. Selenium metabolism in *Neptunia amplexicaulis* // *Plant Physiol.* 1981. Vol. 67. P. 316–324.
- Burnell J. N. The biochemistry of manganese in plants // *Manganese in soils and plants* / Eds R. D. Graham, R. J. Hannam, N. C. Uren. Dordrecht: Kluwer Academic, 1988. P. 125–137.
- Burnell J. N., Suxuki I., Sugiyama T. Light induction and the effect of nitrogen status upon the activity of carbonic anhydrase in maize leaves // *Plant Physiol.* 1990. Vol. 94. P. 384–387.
- Burton J. W., Harlow C., Theil E. C. Evidence for reutilization of nodule iron in soybean seed development // *J. Plant Nutr.* 1998. Vol. 21. P. 913–927.
- Busby C. Y., O'Brien T. P. Aspects of vascular anatomy and differentiation of vascular tissues and transfer cells in vegetative nodes of wheat // *Austr. J. Biol.* 1979. Vol. 27. P. 703–711.
- Busi M. V., Maliandi M. V., Valdez H., Clemente M., Zabaleta E. J., Araya A., Gomez-Casati D. F. Deficiency of *Arabidopsis thaliana* frataxin alters activity of mitochondrial Fe-S proteins and induces oxidative stress // *Plant J.* 2006. Vol. 48 (6). P. 873–882.
- Bussler W. Die Entwicklung der Mo-Mangelsymptome auf Blumenkohl // *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 1970. B. 125. S. 36–50.
- Byzov B. A., Kurakov A. V., Tretyakova E. B., Vu Nguenyn Thanh, Nguyen Dus To Luu, Rabinovich Ya. M. Principles of digestion of microorganisms in the gut of soil millipedes: specificity and possible mechanisms // *Appl. Soil. Ecol.* 1998. Vol. 9. P. 145–151.
- Cady C. W., Crabtree R. H., Brudwig G. W. Functional models of the oxygen-evolving complex of photosystem II // *Coordin. Chem. Rev.* 2008. Vol. 252. P. 444–455.
- Cai X. H., Bown C., Adhiya J., Traina S. J., Sayre R. T. Growth and heavy metal binding properties of transgenic *Chlamydomonas* expressing a foreign metallothionein // *Int. J. Phytorem.* 1999. Vol. 1. P. 53–65.
- Cakmak I. Enrichment of cereal grains with zinc: Agronomic or genetic biofortification? // *Plant Soil.* 2008. Vol. 302. P. 1–17.
- Cakmak I. Plant nutrition research: Properties to meet human needs for food in sustainable ways // *Plant Soil.* 2002. Vol. 247. P. 3–24.

- Cakmak I.* Role of zinc in protecting plant cells from reactive oxygen species // *New Phytol.* 2000. Vol. 146. P. 185–205.
- Cakmak I., Gülüt K., Y., Marschner H., Graham R. D.* Effect of zinc and iron deficiency on phytosiderophore release in wheat genotypes differing in zinc efficiency // *J. Plant Nutr.* 1994. Vol. 17. P. 1–17.
- Cakmak I., Marschner H.* Enhanced superoxide radical production in roots of zinc-deficient plants // *J. Exp. Bot.* 1988a. Vol. 39. P. 1449–1460.
- Cakmak I., Marschner H.* Increase in membrane permeability and exudation in roots of zinc deficient plants // *J. Plant Physiol.* 1988c. Vol. 132. P. 356–361.
- Cakmak I., Marschner H.* Zinc-dependent changes in ESR signals, NADPH oxidase and plasma membrane permeability in cotton roots // *Physiol. Plant.* 1988b. Vol. 73. P. 182–186.
- Cakmak I., Marschner H., Bangerth F.* Effect of zinc nutritional status on grown, protein metabolism and levels of indole-3-acetic acid and other phytohormones in bean (*Phaseolus vulgaris* L.) // *J. Exp. Bot.* 1989. Vol. 40. P. 405–412.
- Cakmak I., Öztürk L., Eker S., Torun B., Kalfa H. I., Yılmaz A.* Concentration of zinc and activity of copper/zinc superoxide dismutase in leaves of rye and wheat cultivars differing in sensitivity to zinc deficiency // *J. Plant Physiol.* 1997. Vol. 151. P. 91–95.
- Cakmak I., Öztürk L., Karanlık S., Marschner H., Ekiz H.* Zinc-efficient wild grasses enhance release of phytosiderophores under zinc deficiency // *J. Plant Nutr.* 1996. Vol. 19. P. 551–563.
- Cakmak I., Römheld V.* Boron deficiency-induced impairments of cellular functions in plants // *Boron in soils and plants: reviews* / Eds B. Dell, P. Brown, R. Bell. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1997. P. 71–84.
- Cakmak I., Torun B., Erenoglu B., Öztürk L., Marschner H., Kalayci M., Ekiz H., Yılmaz A.* Morphological and physiological differences in the response of cereals to zinc deficiency // *Euphytica.* 1998. Vol. 100. P. 349–357.
- Cammack R., Fernandez V. M., Schneider K.* Nickel in hydrogenases from sulfate-reducing, photosynthetic, and hydrogen-oxidizing bacteria // *The Bioorganic Chemistry of nickel* / Ed. J. R. Lancaster. Weinheim: Verlag Chemie, 1988. P. 167–190.
- Campbell L. C., Nable R. O.* Physiological functions of manganese in plants // *Manganese in soils and plants* / Eds R. D. Graham, R. J. Hannan, N. C. Uren. Dordrecht: Kluwer Academic, 1988. P. 139–154.
- Campbell W. H.* Nitrate reductase structure, function and regulation: bridging the gap between biochemistry and physiology // *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 1999. Vol. 50. P. 277–303.
- Canellas L. P., Olivares F. L., Okorokova-Facanha A. L., Facanha A. R.* Humic acids isolated from earthworm compost enhance root elongation, lateral root emergence, and plasma membrane H⁺-ATPase activity in maize roots // *Plant Physiol.* 2002. Vol. 130. P. 1951–1957.
- Carcía-Marco S., Martínez N., Yunta F., Hernández-Apaolaza L., Lucena J. J.* Effectiveness of ethylenediamine-N(o-hydroxyphenylacetic)-N'(p-hydroxyphenylacetic) acid (o,p-EDDHA) to supply iron to plants // *Plant Soil.* 2006. Vol. 279. P. 31–40.
- Cataldo D. C., McFadden K. M., Garland T. R., Wildung R. E.* Organic constituents and complexation of nickel (II), cadmium (II), plutonium (IV) in soybean xylem exudates // *Plant Physiol.* 1988. Vol. 86. P. 734–739.
- Cattani I., Fragoulis G., Boccelli R., Capri E.* Copper bioavailability in the rhizosphere of maize (*Zea mays* L.) grown in two Italian soils // *Chemosphere.* 2006. Vol. 64. P. 1972–1979.
- Cesco S., Nicolici M., Römheld V., Varanini Z., Pinton R.* Uptake of ⁵⁹Fe from soluble Fe-humate complexes by cucumber and barley plants // *Plant Soil.* 2002. Vol. 241. P. 121–128.
- Chamel A.* Foliar uptake of chemicals studied with whole plants and isolated cuticles // *Plant growth and leaf-applied chemicals* / Ed. P. M. Neumann Boca Raton: CRC Press, 1996. P. 27–48.
- Chamel A. R., Marcelle R. D., Eloy J. F.* Cuticular retention in vitro and localization of Zn after a foliar application of zinc-containing fungicides // *J. Am. Soc. Hort. Sci.* 1982. Vol. 107 (5). P. 804–807.
- Chaney R. L.* Diagnostic practices to identify iron deficiency in higher plants // *J. Plant Nutr.* 1984. Vol. 7. P. 47–67.
- Chaney R. L.* Plants can utilize iron from Fe-N,N'-di-(2-hydroxybenzoyl)-ethylenediamine-N,N'-diacetic acid, a ferric chelate with 10⁶ greater formation constant than Fe-EDDHA // *J. Plant Nutr.* 1988. Vol. 11 (6–11). P. 1033–1050.
- Chaney R. L.* Zinc phytotoxicity // *Zinc in soil and plants* / Ed. A. D. Robson Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1993. P. 135–150.

- Chaney R. L., Malik M., Li Y. M., Brown S. L., Brewer E. P., Angle J. S., Baker A. J. M. Phytoremediation of soil metals // *Curr. Opin. Biotech.* 1997. Vol. 8. P. 279–284.
- Chardonnens A. N., Koeveots P. L. M., van Zanten A., Schat H., Verkleij J. A. C. Properties of enhanced tonoplast zinc transport in naturally selected zinc-tolerant *Silene vulgaris* // *Plant Physiol.* 1999. Vol. 120. P. 779–785.
- Charlson D. V., Shoemaker R. C. Evolution of iron acquisition in higher plants // *J. Plant Nutr.* 2006. Vol. 30. P. 1109–1125.
- Chatel D. L., Robson A. D., Gartell J. W., Dilworth M. J. The effect of inoculation and cobalt application on the growth of and nitrogen fixation by sweet lupinus // *Aust. J. Agric. Res.* 1978. Vol. 29. P. 1191–1202.
- Chatterjee C., Dube B. K. Nutrient deficiency disorders in fruit trees and their management // Vol. 1. Fruit and vegetables / Ed. K. G. Mukerji. Kluwer Acad. Publ. 2004a. P. 3–39.
- Chatterjee C., Dube B. K. Nutrient deficiency in vegetables and their management // Disease management of fruits and vegetables. Vol. 1. Fruit and vegetables / Ed. K. G. Mukerji. Kluwer Academic Publishers. 2004b. P. 168–188.
- Chatterjee C., Nautiyal N. Molybdenum stress affects viability and vigour of wheat seeds // *J. Plant Nutr.* 2001. Vol. 24. P. 1377–1386.
- Chatterjee C., Nautiyal N., Agarwala S. C. Metabolic changes in mustard plant associated with molybdenum deficiency // *New Phytol.* 1985. Vol. 100. P. 511–518.
- Chauhan D., O'Brian M. R. *Bradyrhizobium japonicum* δ -aminolevulinic acid dehydratase is essential for symbiosis with soybean and contains a novel metal binding domain // *J. Bacteriol.* 1993. Vol. 175. P. 7222–7227.
- Chen B., Shen H., Li X., Feng G., Christie P. Effects of EDTA application and arbuscular mycorrhizal colonization on growth and zinc uptake by maize (*Zea mays* L.) in soil experimentally contaminated with zinc // *Plant Soil.* 2004. Vol. 261. P. 219–229.
- Chen H., Cutright T. EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr, and Ni uptake by *Helianthus annuus* // *Chemosphere.* 2001. Vol. 45. P. 21–28.
- Chen J., Zhou J., Goldsbrough P. B. Characterization of phytochelatin synthase from tomato // *Physiol. Plant.* 1997. Vol. 101. P. 165–172.
- Chen Y., Barak P. Iron nutrition of plants in calcareous soils // *Adv. Agronomy.* 1982. Vol. 35. P. 217–240.
- Cheng J., Wong M. H. Effects of earthworms on Zn fraction in soils // *Biol. Fertil Soils.* 2002. Vol. 36. P. 72–78.
- Chiu K. K., Ye Z. H., Wong M. H. Enhanced uptake of As, Zn, and Cu by *Veriveria zizanioides* and *Zea mays* using chelating agents // *Chemosphere.* 2005. Vol. 60. P. 1365–1375.
- Chow K.-S., Singh D. P., Walker A. R., Smith A. G. Two different genes encode ferrochelatase in *Arabidopsis*: Mapping, expression and subcellular targeting of the precursor proteins // *Plant J.* 1998. Vol. 15. P. 531–541.
- Ciftci-Yilmaz S., Mittler R. The zinc finger network of plants // *Cell. Mol. Life. Sci. Basel: Birkhäuser Verlag.* 2008. P. 1–11.
- Ciftci-Yilmaz S., Morsy M. R., Song L., Coutu A., Krizek B. A., Lewis M. W., Warren D., Cushman J., Connolly E. L., Mittler R. The EAR-motif of the Cys2/His2-type zinc finger protein Zat7 plays a key role in the defense response of *Arabidopsis* to salinity stress // *J. Biol. Chem.* 2007. Vol. 282. P. 9260–9268.
- Clark R. B., Tiffin L. O., Brown J. C. Organic acid and iron translocation in maize genotypes // *Plant Physiol.* 1973. Vol. 52. P. 147–150.
- Clemens S. Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis // *Planta.* 2001. Vol. 212. P. 475–486.
- Cline G. R., Powell P. I., Szaniszlo P. J., Reid P. P. Comparison of the abilities of hydroxamic, synthetic and other natural organic acid to chelate iron and other ions in nutrition solution // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1982. Vol. 46. P. 1158–1164.
- Coeurdassier M., Scheifler R., de Vauflery A., Crini N., Saccomani C., Salomon Du Mont L., Badot P.-M. Earthworms influence metal transfer from soil to snails // *Appl. Soil. Ecology.* 2007. Vol. 35. P. 302–310.
- Cohen C. K., Norvell W. A., Kochian L. V. Induction of the root cell plasma membrane ferric reductase (an exclusive role for Fe and Cu) // *Plant Physiol.* 1997. Vol. 114. P. 1061–1069.
- Colangelo E. P., Guerinot M. L. The essential basic helix-loop-helix protein FIT1 is required for the iron deficiency response // *Plant Cell.* 2004. Vol. 16. P. 3400–3412.

- Coleman J. E. Zinc proteins: enzymes, storage proteins, transcription factors, and replication proteins // Annu. Rev. Biochem. 1992. Vol. 61. P. 897–946.
- Coleman W. J. Govindjee H., Gutowskii H. S. The location of the chloride binding sites in the oxygen-evolving complex of spinach photosystem II // Biochem. Biophys. Acta. 1987. Vol. 894. P. 453–459.
- Colpaert J. M., Van Assche J. A. Zinc toxicity in ectomycorrhizal *Pinus sylvestris* // Plant Soil. 1992. Vol. 143. P. 201–211.
- Combs G. F. Selenium in global food systems // Br. J. Nutr. 2001. Vol. 85. P. 517–547.
- Connolly E. L., Cambell N., Grotz N., Prichard C. L., Guerinot M. L. Overexpression of the FRO2 iron reductase confers tolerance to growth on low iron and uncovers posttranscriptional control // Plant Physiol. 2003. Vol. 133. P. 1102–1110.
- Connolly E. L., Fett J. K., Guerinot M. L. Expression of the IRT1 metal transporter is controlled by metals at the levels of transcript and protein accumulation // Plant Cell. 2002. Vol. 14. P. 1347–1357.
- Constantopoulus G. Lipid metabolism of manganese-deficient algae. I. Effect of manganese deficiency on the greening and the lipid composition of *Euglena gracilis* // Z. Plant Physiol. 1970. Vol. 45. P. 76–80.
- Cook H., Oparika K. J. Movement of fluorescein into isolated caryopses of wheat and barley // Plant Cell Environ. 1983. Vol. 6. P. 239–242.
- Cordoba-Pedregosa M., Gonsales-Reyes J. A., Canadillas M., Navas P., Cordoba F. Role of apoplastic and cell-wall peroxidases on the stimulation of root elongation by ascorbate // Plant Physiol. 1996. Vol. 112. P. 1119–1125.
- Cornah J. E., Singh D. P., Roper J. M., Smith A. G. Measurement of ferrochelatase activity using a novel assay suggests that plastids are the major site of haem biosynthesis in both photosynthetic and nonphotosynthetic cells of pea (*Pisum sativum* L.) // Biochem. J. 2002. Vol. 362. P. 423–432.
- Coughlan S. J., Wyn Jones R. G. Some responses of *Spinacea oleracea* to salt stress // J. Exp. Bot. 1980. Vol. 31. P. 883–893.
- Critchley C. The role of chloride in photosystem II // Biochim. Biophys. Acta. 1985. Vol. 811. P. 33–46.
- Crowley D. E., Rengel Z. Biology and chemistry of nutrient availability in the rhizosphere // Mineral nutrition of crops. Fundamental mechanisms and implications / Ed. Z. Rengel. New York etc: Food Products Press, 1999. P. 1–40.
- Crowley D. E., Wu C. L., Gries D., Brünn S., Parker D. R. Quantitative traits associated with adaptation of three barley (*Hordeum vulgare* L.) cultivars to suboptimal iron supply // Plant Soil. 2002. Vol. 241. P. 57–65.
- Curie C., Alonso J., Le Jean M., Ecker J. R., Briat J. F. Involvement of *NRAMP1* from *Arabidopsis thaliana* in iron transport // Biochem. J. 2000. Vol. 347. P. 749–755.
- Curie C., Briat J.-F. Iron transport and signaling in plants // Ann. Rev. Plant Biol. 2003. Vol. 54. P. 183–206.
- Curie C., Panaviene Z., Loulergue C., Dellaporta S. L., Briat J.-F., Walker E. L. Maize *yellow stripe 1* encodes membrane protein directly involved in Fe(III) uptake // Nature. 2001. Vol. 409. P. 346–349.
- Dahmani-Muller H., Van Oort F., Gelie B., Balabane M. Strategies of heavy metal uptake by three plant species growing near metal smelter // Environ. Pollut. 2000. Vol. 109. P. 231–238.
- Dainty J., Hope A. B. Ionic relation of cells of *Chara australis*. I. Ion exchange in the cell wall // Austral. J. Biol. Sci. 1969. Vol. 12. P. 395–411.
- Dan T. V., Krishnaraj S., Saxena P. K. Cadmium and nickel uptake and accumulation in scented geranium (*Pelargonium* sp. 'Frensham') // Water, Air, and Soil Pollution. 2002. Vol. 137. P. 355–364.
- Dang Y. P., Edwards D. C., Dalal R. C., Tiller K. G. Identification of an index tissue to predict zinc status of wheat // Plant Soil. 1993. Vol. 154. P. 161–167.
- Daniel O., Anderson J. M. Microbial biomass and activity in contrasting soil material after passage through the gut of earthworm *Lumbricus rubellus Hoffmeister* // Soil. Biochem. 1992. Vol. 24. P. 465–470.
- Dannel F., Pfeffer H., Römheld V. Characterization of root boron pools, boron uptake and boron translocation in sunflower using stable isotopes ¹⁰B and ¹¹B // Austr. J. Plant Physiol. 2000. Vol. 27. P. 397–405.
- Dannel F., Pfeffer H., Römheld V. Update on boron in higher plants. Uptake primary translocation and compartmentation // Plant Biol. 2002. Vol. 4. P. 193–204.
- Das P. K., Kar M., Mishra D. Nickel nutrition of plants: effect of nickel on some oxidase activities during rice (*Oryza sativa* L.) seed germination // Z. Pflanzenphysiol. 1978. Bd 90. S. 225–233.
- Datta D. B., Triplett E. W., Newcomb E. H. Localization of xanthine dehydrogenase in cowpea root nodules: implications for the interaction between cellular compartments during ureid biogenesis // Proc. Natlional Acad. Sci. USA. 1991. Vol. 88. P. 4700–4702.

- Davis A. M. Selenium uptake in *Astragalus* and *Lupinus* species // *Agron. J.* 1986. Vol. 78. P. 727–729.
- Deak M., Horvath G. V., Davletova S., Torok K., Laszlo S., Vass I., Barne B., Kiraly Z., Dudits D. Plants ectopically expressing the iron-binding protein, ferritin, are tolerant to oxidative damage and pathogens // *Nature Biotech.* 1999. Vol. 17. P. 192–196.
- Degryse F., Verma V. K., Smolders E. Mobilization of Cu and Zn by root exudates of dicotyledonous plants in resin-buffered solutions and in soil // *Plant Soil.* 2008. Vol. 306. P. 69–84.
- Deiana S., Gessa C., Manunza B., Marchetti M., Usai M. Mechanism and stoichiometry of the redox reaction between iron (III) and caffeic acid // *Plant Soil.* 1992. Vol. 145. P. 287–294.
- De la Guardia M. D., Alcántara E. A comparison of ferric-chelate reductase and chlorophyll and growth ratio as indices of selection of quince, pear, and olive genotypes under iron deficiency stress // *Plant Soil.* 2002. Vol. 241. P. 49–56.
- De la Guardia M. D., Felipe A., Alcántara E., Fournier J. M., Romera F. J. Evaluation of experimental peach rootstocks grown in nutrient solution for tolerance to iron stress // *Iron nutrition in soils and plants* / Ed. J. Abadía. Kluwer Acad. Publ., 1995. P. 201–205.
- De la Rosa M. A., Molina-Heredia F. P., Hervás M., Navarro J. A. The evolutionary pathways of the two proteins are connected to the geochemical changes in iron and copper availabilities // *Photosystem I: The light-driven plastocyanin: ferredoxin oxidoreductase* / Ed. J. H. Golbeck. Springer, 2006. P. 683–696.
- Dell B. Male sterility and outer wall structure in copper-deficient plants // *Ann. Bot.* 1981. Vol. 48. P. 599–608.
- Dell B., Huang L. Physiological response of plants to low boron // *Plant Soil.* 1997. Vol. 193. P. 103–120.
- Dell B., Wilson S. A. Effect of zinc supply on growth of three species of *Eucalyptus* seedlings and wheat // *Plant Soil.* 1985. Vol. 88. P. 377–384.
- De Santiago A., Quintero J. M., Carmona E., Delgado A. Humic substances increase the effectiveness of iron sulfate and Vivianite preventing iron chlorosis in white lupin // *Biol. Fertil. Soils.* 2008. Vol. 44. P. 875–883.
- De Souza M. P., Pilon-Smits E. A. H., Lytle C. M., Hwang S., Tai J., Honma T. S. U., Yeh L., Terry N. Rate-limiting steps in selenium assimilation and volatilization by Indian mustard // *Plant Physiol.* 1998. Vol. 117. P. 1487–1494.
- Devliegher W., Verstraete W. The effect of *Lumbricus terrestris* on soil in relation to plant growth: effects of nutrient-enrichment processes (NEP) and gut-associated processes (GAP) // *Soil Biol. Biochem.* 1997. Vol. 29. P. 341–346.
- De Vos C. H. R., Schat H., De Waal M. A. M., Vooijs R., Ernst W. H. O. Increased resistance to copper-induced damage of root cell plasmalemma in copper tolerant *Silene cucubalus* // *Physiol. Plant.* 1991. Vol. 82. P. 523–528.
- Dhillon K. S., Dhillon S. K. Distribution and management of seleniferous soils // *Adv. Agron.* 2003. Vol. 79. P. 119–184.
- Dhillon S. K., Dhillon K. S. Pools of selenium in some Indian soils at field capacity and submerged moisture regimes // *Aust. J. Soil Res.* 2004. Vol. 42. P. 247–257.
- Dietz K.-J., Jäger R., Kaiser G., Martinoia E. Amino acid transport across the tonoplast of vacuoles isolated from barley mesophyll protoplasts // *Plant Physiol.* 1990. Vol. 92. P. 123–129.
- Dilworth M. J., Bisseling T. Cobalt and nitrogen fixation in *Lupinus angustifolius* L. III. DNA and methionine in bacteroids // *New Phytol.* 1984. Vol. 98. P. 63–79.
- Dilworth M. J., Robson A. D., Chatel D. L. Cobalt and nitrogen fixation in *Lupinus angustifolius* L. II. Nodule formation and functions // *New Phytol.* 1979. Vol. 83. P. 63–79.
- Dinkelaker B., Hengeler C., Marschner H. Distribution and function of proteoid roots and other root clusters // *Botanica Acta.* 1995. Vol. 108. P. 183–200.
- Dinkelaker B., Hengeler C., Neumann G., Eltrop L., Marschner H. Root exudates and mobilization of nutrients // *Trees — contributions to modern tree physiology* / Eds H. Renneberg, W. Erschrich, H. Ziegler. Leiden: Backhuys Publishers. 1997. P. 441–452.
- Dinkelaker B., Römheld V., Marschner H. Citric acid excretion and precipitation of calcium in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus* L.) // *Plant Cell Environ.* 1989. Vol. 12. P. 285–292.
- Dixon N. E., Gazola C., Blakeley R. L., Zerner B. Jack bean urease (EC 3.5.1.5), a metalloenzyme. A simple biological role for nickel? // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97. P. 4131–4133.

- Dixon R. K., Hinds J. A., Fihelly A. K., Gasola C., Winzor D. J., Blakeley R. L., Zerner B. Jackbean urease (EC 3.5.1.5). IV. The molecular size and the mechanism of inhibition by hydroxamic acids. Spectrophotometric titration of enzymes with reversible inhibitors // Can. J. Biochem. 1980. Vol. 58. P. 1323–1334.
- Djanaguiraman M., Durga Devi D., Shanker A. K., Sheeba J. A., Bangarusamy U. Selenium — an antioxidative protectant in soybean during senescence // Plant Soil. 2005. Vol. 272. P. 77–86.
- Dockendorf H. Der Einfluß von Bikarbonat im Nährmedium auf die subzelluläre Verteilung von blatt- oder wurzelappliziertem Eisen bei Sonnenblumen (*Helianthus annuus* L.) // Dissertation: Gießen, 1989. 142 s.
- Dockendorf H., Höfner W. Einfluss von Bikarbonat auf die subzelluläre Verteilung von blatt- und wurzelappliziertem Eisen bei Sonnenblumen (*Helianthus annuus* L.) // Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 1990. Vol. 153. P. 313–317.
- Domingo A. L., Nagatomo Y., Tamai M., Takaki H. Free-tryptophan and indolacetic acid in zinc-deficient radish shoots // Soil Sci. Plant Nutr. 1992. Vol. 38. P. 261–267.
- Dominguez J., Edwards C. A., Subler S. A. A comparison of vermicomposting and composting // BioCycle. 1997. Vol. 38. P. 57–58.
- Doncheva S., Nikolov B., Ogneva V. Effect of copper excess on the morphology of the nucleus in maize meristem cells // Physiol. Plant. 1996. Vol. 96. P. 118–122.
- Doncheva S., Stoyanova Z., Georgieva K., Nedeva D., Dikova R., Zehirov G., Nikolova A. Exogenous succinate increases resistance of maize plants to copper stress // J. Plant Nutr. Soil Sci. 2006. Vol. 169 (2). P. 247–254.
- Dong B., Rengel Z., Graham R. D. Characters of root geometry of wheat genotypes differing in Zn efficiency // J. Plant Nutr. 1995. Vol. 18. P. 2761–2773.
- Dordas C., Brown P. H. Permeability of boric acid across lipid bilayers and factors affecting it // J. Membr. Biol. 2000. Vol. 175. P. 95–105.
- Dordas C., Chispeels M. J., Brown P. H. Permeability and channel-mediated transport of boric acid across membrane vesicles isolated from squash roots // Plant Physiol. 2000. Vol. 124(3). P. 1349–1361.
- Douchkov D., Gryezka C., Stephan U. W., Hell R., Baumlein H. Ectopic expression of nicotianamine synthase genes results in improved iron accumulation and increased nickel tolerance in transgenic tobacco // Plant Cell Environ. 2005. Vol. 28. P. 365–374.
- Douglas T. J., Sykes S. R. Phospholipid, galactolipid and free sterol composition of fibrous roots from citrus genotypes differing in chloride exclusion ability // Plant Cell Environ. 1985. Vol. 8. P. 693–699.
- Dräger D. B., Desbrosses-Fonrouge A. G., Krach C., Chardonnens A. N., Meyer R. C., Saumitou-Laprage P., Krämer U. Two genes encoding *Arabidopsis halleri* MTP1 metal transport proteins co-segregate with zinc tolerance and account for high MTP1 transcript levels // Plant J. 2004. Vol. 39. P. 425–439.
- Droillard M. J., Paulin A. Izoenzymes of superoxide dismutase in mitochondria and peroxisomes isolated from petals of carnation (*Dianthus caryophyllus*) during senescence // Plant Physiol. 1990. Vol. 94. P. 1187–1192.
- Drolet G., Dumbroff E. B., Legge R. L., Thompson J. E. Radical scavenging properties of polyamines // Phytochemistry. 1986. Vol. 25. P. 367–371.
- Droppa M., Terry N., Horvath G. Effects of Cu deficiency on photosynthetic electron transport // Proc. Natl. Sci. Acad. Sci. 1984. Vol. 81. P. 2369–2373.
- Duke M. V., Salin M. L. Purification and characterization of an iron-containing superoxide dismutase from a eukaryote, *Ginkgo biloba* // Arch. Biochem. Biophys. 1985. Vol. 243. P. 305–314.
- Dunlop J., Bowling D. J. F. The movement of ions to the xylem exudate of maize roots. II. A comparison of the electrical potential and electrochemical potentials of ions in the exudate and in the root cells // J. Exp. Bot. 1971. Vol. 22. P. 445–452.
- Dushenkov V., Nanda Kumar P. B. A., Motto H., Raskin I. Rhizofiltration: the use of plants to remove heavy metals from aqueous streams // Environ. Sci. Technol. 1996. Vol. 29. P. 1239–1245.
- Dwivedi R. W., Takkar P. N. Ribonuclease activity as an index of hidden hunger of zinc in crops // Plant Soil. 1974. Vol. 40. P. 173–181.
- Ebbs S., Lau J., Ahner B., Kochian L. Phytochelatin synthesis is not responsible for Cd tolerance in the Zn/Cd hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* (J&C Prestl.) // Planta. 2002. Vol. 214. P. 635–640.
- Edwards C. A., Fletcher K. E. Interaction between earthworms and microorganisms in organic-matter breakdown // Agric. Ecosystems Environ. 1988. Vol. 2. P. 235–247.

- Ehklen S., Kirchner G.* Environmental processes affecting plant root uptake of radioactive trace elements and variability of transfer factor data: A review // *J. Environ. Rad.* 2002. Vol. 58. P. 97–112.
- Eide D., Broderius M., Fett J., Guerinot M. L.* A novel iron-regulated metal transporter from plants identified by functional expression in yeast // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1996. Vol. 93. P. 5624–5628.
- Eide D. J.* The molecular biology of metal ion transport in *Saccharomyces cerevisiae* // *Ann. Rev. Nutr.* 1998. Vol. 18. P. 441–469.
- Eilers E., Schwarz G., Brinkmann H., Witt C., Richter T., Nieder J., Koch B., Hille R., Hansch R., Mendel R. R.* Identification and biochemical characterization of *Arabidopsis thaliana* sulfide oxidase. A new player in plant sulfur metabolism // *J. Biol. Chem.* 2001. Vol. 276. P. 46989–46994.
- Eisler R.* Zinc hazards to plants and animals with emphasis on fishery and wildlife resources // *Ecological issues and environmental impact assessment. Advances in environmental control technology series / Ed. P.N. Cheremisinoff Houston: Gulf Publ. Company, 1997. P. 443–537.*
- Ekelund N. S., Danilov R. A.* The influence of selenium on photosynthesis and “light-enhanced dark respiration” (LEDR) in the flagellate *Euglena gracilis* after exposure to ultraviolet radiation // *Aquat. Sci.* 2001. Vol. 63. P. 457–465.
- El-Baz F. K., Maier P., Wissemeyer A. H., Horst W. J.* Uptake and distribution of manganese applied to leaves of *Vicia faba* (cv. Herzfrefya) and *Zea mays* (cv. Regent) plants // *Z. Pflanzernährung Bodenkunde.* 1990. Vol. 153. P. 279–282.
- Elgala M., Maier R. H.* Chemical forms of plant and soil iron as influenced by soil moisture // *Plant Soil.* 1964. Vol. 21. P. 201–212.
- Ellis D. R., Salt D. E.* Plants, selenium and human health // *Curr. Opin. Plant Biol.* 2003. Vol. 6. P. 273–279.
- El-Shintinawy F.* Structural and functional damage caused by boron deficiency in sunflower leaves // *Photosynthetica.* 1999. Vol. 36. P. 565–573.
- Elzam O. E., Epstein E.* Absorption of chloride by barley roots: kinetics and selectivity // *Plant Physiol.* 1965. Vol. 40. P. 620–624.
- Epelde L., Hernández-Allica J., Becerril J. M., Blanco F., Garbisu C.* Effects of chelates on plants and soil microbial community: Comparison of EDTA and EDDS for lead phytoextraction // *Sci. Total Environ.* 2008. Vol. 401. P. 21–28.
- Epstein E.* Silicon // *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 1999. Vol. 50. P. 641–644.
- Erenoglu B., Cakmak I., Marschner H., Römheld V., Eker S., Daghan H., Kalayci M., Ekiz H.* Phytosiderophore release does not relate well with Zn efficiency in different bread wheat genotypes // *J. Plant Nutr.* 1996. Vol. 19. P. 1569–1580.
- Erenoglu B., Nicolic M., Römheld V., Cakmak I.* Uptake and transport of foliar applied zinc (⁶⁵Zn) in bread and durum wheat cultivars differing in zinc efficiency // *Plant Soil.* 2002. Vol. 241. P. 251–257.
- Erich-Greatorex S., Sogn T. A., Øgaard A. F., Aasen I.* Plant availability of inorganic and organic selenium fertilizer as influenced by soil organic matter content and pH // *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 2007. Vol. 79. P. 221–231.
- Esaka M., Fujisawa K., Goto M., Kisu Y.* Regulation of ascorbate oxidase expression by auxine and copper // *Plant Physiol.* 1992. Vol. 100. P. 231–237.
- Eskew D. L., Welch R. M., Norwell W. A.* Nickel in higher plants. Further evidence for an essential role // *Plant Physiol.* 1984. Vol. 76. P. 691–693.
- Eurola M., Hietaniemi V., Kontturi M., Tuuri H., Kangas A., Niskanen M., Saastamoinen M.* Selenium content in Finnish oats in 1997–1999: effect of cultivars and cultivation techniques // *Agric. Food Sci.* 2004. Vol. 13. P. 46–53.
- Eurola M. H., Ekholm P. I., Ylinen M. E., Koivistoinen P. E., Varo P. T.* Selenium in Finnish foods after beginning the use of selenate supplemented fertilizers // *J. Sci. Food Agriculture.* 1991. Vol. 56. P. 57–70.
- Eustice D. C., Kull F. J., Shrift A.* In vitro incorporation of selenomethionine into protein by *Astragalus polysomes* // *Plant Physiol.* 1981b. Vol. 67. P. 1059–1060.
- Eustice D. C., Kull F. J., Shrift A.* Selenium toxicity: aminoacylation and peptide bond formation with selenomethionine // *Plant Physiol.* 1981a. Vol. 67. P. 1054–1058.
- Evangelou M. W. H., Daghan H., Schaeffer A.* The influence of humic acids on the phytoextraction of cadmium from soil // *Chemosphere.* 2004. Vol. 57. P. 207–213.
- Evangelou M. W. H., Ebel M., Schaeffer A.* Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents // *Chemosphere.* 2007. Vol. 68. P. 989–1003.

- Evangelou M. W. H., Ebel M., Schaeffer A.* Evaluation of the effect of small organic acids on phytoextraction of Cu and Pb from soil with tobacco *Nicotiana tabacum* // *Chemosphere*. 2006. Vol. 63. P. 996–1004.
- Evans C. S., Asher C. J., Johnson C. M.* Isolation of dimethyl diselenide and other volatile selenium compounds from *Astragalus racemosus* (Pursh.) // *Aust. J. Biol. Sci.* 1968. Vol. 21. P. 13–20.
- Eyster C., Brown T. E., Tanner H. A., Hodd S. L.* Manganese requirement with respect to growth, Hill reaction and photosynthesis // *Plant Physiol.* 1958. Vol. 33. P. 235–241.
- Fairweather-Tait S. J., Hurrell R. F.* Bioavailability of minerals and trace elements // *Nutr. Res. Rev.* 1996. Vol. 9. P. 295–324.
- Falchuk K. H., Ulpino L., Mazus B., Valee B. L. E.* *gracilis* RNA polymerase. I. A zinc metalloenzyme // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1977. Vol. 74. P. 1206–1212.
- FAO. Land and plant nutrition management service. 2000. www.fao.org/ag/agll/prosoil/sandy.htm.
- Farago M. E., Mullen W. A.* Plants which accumulate metals. IV. A possible copper–proline complex from the roots of *Armeria maritima* // *Inorg. Chem. Acta.* 1979. Vol. 32. P. 93–94.
- Fordyce F. M.* Selenium deficiency and toxicity in the environment // *Essentials of medical geology*. Ch. 15 / Ed. O. Selinus. London: Academic Press, 2005. P. 373–415.
- Fargašová A.* Phytotoxic effect of Cd, Zn, Pb, Cu and Fe on *Sinapis alba* L. seedlings and their accumulation in roots and shoots // *Biol. Plant.* 2001. Vol. 44(3). P. 471–473.
- Felker F. C., Shannon J. S.* Movement of ¹⁴C-labeled assimilates into kernels of *Zea mays* L. 3. An anatomical examination and microautoradiographic study of assimilate transfer // *Plant Physiol.* 1980. Vol. 65. P. 864–870.
- Feng H., An F., Zhang S., Ji Z., Ling H.-Q., Zuo J.* Light-regulated, tissue- and cell differentiation-specific expression of the *Arabidopsis* Fe(III)-chelate reductase gene AtFRO6 // *Plant Physiol.* 2006. Vol. 140. P. 1345–1354.
- Ferguson-Miller S., Babcock G. T.* Heme/copper terminal oxidases // *Chem. Rev.* 1996. Vol. 96 (7). P. 2889–2908.
- Fernández V., Ebert G.* Foliar iron fertilization: a critical review // *J. Plant Nutr.* 2005. Vol. 28. P. 2113–2124.
- Ferrandon M., Chamel A.* Foliar uptake and translocation of iron, zinc and manganese. Influence of chelating agents // *Plant Physiol. Biochem.* 1989. Vol. 27. P. 713–722.
- Ferrandon M., Chamel A. R.* Cuticular retention, foliar absorption and translocation of Fe, Mn and Zn supplied in organic and inorganic form // *J. Plant Nutr.* 1988. Vol. 11(3). P. 247–263.
- Ferreira G. C.* Ferrochelatase // *Int. Biochemcell. Boil.* 1999. P. 995–1000.
- Ferretti R. J., Levander O. A.* Effect of milling and processing on the selenium content of grains and cereal products // *J. Agric. Food Chem.* 1974. Vol. 22. P. 1049–1051.
- Fett J. P., LeVier K., Giuerinot M. L.* Soil microorganisms and iron uptake by higher plants // *Metal ions in biological systems* / Eds A. Sigel, H. Sigel, New York etc: Marcel Dekker, 1998. Vol. 35. P. 187–214.
- Feussner I., Kindl H.* A lipoygenase is the main lipid body protein in cucumber and soybean cotyledons during the stage of triglyceride mobilization // *FEBS Letters.* 1992. Vol. 298. P. 223–225.
- Firestone M. R., Tiedje J. M.* Pathway of degradation of nitrilotriacetate by *Pseudomonas* species // *Appl. Environ. Microbiol.* 1975. Vol. 35. P. 955–961.
- Fischer F. S., Thimm O., Rengel Z.* Zinc nutrition influences gas exchange in wheat // *Photosynthetica.* 1997. Vol. 33. P. 505–508.
- Fishbein W. N., Smith M. I., Nagarajan K., Scurzi W.* The first natural nickel metalloenzyme: urease // *Fed. Proc. Am. Soc. Exp. Biol.* 1976. Vol. 35. P. 1680.
- Fleischner A., O'Neill M. A., Ehwald R.* The pore size of non-graminaceous plant cell walls is rapidly decreased by borate ester cross-linking of the pectic polysaccharide rhamnogalacturonan. II. // *Plant Physiol.* 1999. Vol. 121. P. 829–838.
- Flessa H., Fischer W. R.* Plant-induced changes in the redox potential of rice rhizospheres // *Plant Soil.* 1992. Vol. 143. P. 55–60.
- Flowers N. J., Dalmond D.* Protein synthesis in halophytes: the influence of potassium, sodium and magnesium in vitro // *Plant Soil.* 1992. Vol. 146. P. 153–161.
- Fordyce F.* Selenium deficiency and toxicity in the environment // *Essentials of medical geology* / Eds Selinus O., Alloway B., Centeno B., Finkelman R., Fuge R., Lindh U., Smedley P. London: Elsevier, 2005. P. 373–415.

- Focht D. D., Joseph H. A. Bacterial degradation of nitrilotriacetic acid (NTA) // Can. J. Microbiol. 1971. Vol. 17. P. 1553–1556.
- Fortescue J. A. C. Landscape geochemistry: retrospect and prospect // Applied Geochem. 1992. Vol. 7. P. 1–53.
- Fox T. C., Guerinot M. Molecular biology of cation transport in plants // Annu. Rev. Plant. Physiol. Mol. Biol. 1998. Vol. 49. P. 669–696.
- Foy C. D., Chaney R. L., White M. C. The physiology of metal toxicity in plants // Ann. Rev. Plant Physiol. 1978. Vol. 29. P. 511–566.
- Foyer C. H., Noctor G. Oxygen processing in photosynthesis: regulation and signaling: Tanksley review No 112 // New Phytol. 2000. Vol. 146. P. 359–388.
- Frahn J. L. The photochemical decomposition of the citrate–ferric–iron complex. A study of the reaction products by paper ionophoresis // Austr. J. Chem. 1958. Vol. 11. P. 399–405.
- Frankenburger W. T., Arshad M. Remediation of selenium–contaminated sediments and water // BioFactors. 2001. Vol. 14. P. 241–254.
- Franzluebbers A. J., Wilkinson S. R., Stuedemann J. A. Bermudagrass management in the Southern Piedmont USA: VIII. Soil pH and nutrient cations // Agron. J. 2004. Vol. 96. P. 1390–1399.
- Freedman J. Y., Ciriolo M. R., Peisach J. The role of glutathione in copper metabolism and toxicity // J. Biol. Chem. 1989. Vol. 264. P. 5598–5607.
- Freeman J. L., Persans M. W., Nieman K., Albrecht C., Peer W., Pickering I. J., Salt D. E. Increased glutathione biosynthesis plays a role in nickel tolerance in *Thlaspi* nickel hyperaccumulators // Plant Cell. 2004. Vol. 16. P. 2176–2191.
- Freyermuth S. K., Bacanamwo M., Polacco J. C. The soybean Eu3 gene encodes an Ni-binding protein necessary for urease activity // Plant J. 2000. Vol. 21. N 1. P. 53–60.
- Früs H. International nutrition and health // Danish Medic. Bull. 2007. Vol. 54 (1). P. 55–57.
- Frossard E., Bucher M., Mächler F., Mozafar A., Hurrell R. Potential for increasing the content and bioavailability of Fe, Zn and Ca in plants for human nutrition // J. Sci. Food Agric. 2000. Vol. 80. P. 861–879.
- Fry S. C. Cross-linking of matrix polymers in the growing cell walls of angiosperm // Ann. Rev. Plant Physiol. 1986. Vol. 37. P. 165–186.
- García-Marco S., Martínez M. D., Yunta F., Hernández-Apaolaza L., Lucena J. J. Effectiveness of ethylenediamine–N-(o-hydroxyphenylacetic)–N'(p-hydroxyphenylacetic) acid (o,p-EDDHA) to supply iron to plants // Plant Soil. 2006. Vol. 279. P. 31–40.
- García-Mina J. M., Cantera R. G., Zamarreño A. Interaction of different iron chelates with an alkaline and calcareous soil: a complementary methodology to evaluate the performance of iron compounds in the correction of iron chlorosis // J. Plant Nutr. 2003. Vol. 26. P. 1943–1954.
- Gardner W. K., Barber D. A., Parbery D. G. The acquisition of phosphorus by *Lupinus albus* L. III. The probable mechanism by which phosphorus movement in the soil/root interface is enhanced // Plant Soil. 1983a. Vol. 70. P. 107–114.
- Gardner W. K., Parbery D. G., Barber D. A., Swinden L. The acquisition of phosphorus by *Lupinus albus* L. V. The diffusion of exudates away from roots: a computer simulation // Plant Soil. 1983b. Vol. 72. P. 13–29.
- Garnett T., Graham R. Distribution and remobilization of iron and copper in wheat // Ann. Bot. 2005. Vol. 95. P. 817–826.
- Garrill A., Tyerman S. D., Findlay G. P., Ryan P. R. Effects of NPPB and niflumic acid on outward K⁺ and Cl⁻ currents across the plasma membrane of wheat root protoplasts // Austr. J. Plant Physiol. 1996. Vol. 23. P. 527–534.
- Gasic K., Korban S. S. Heavy metal stress // Physiology and molecular biology of stress tolerance in plants / Eds. K. V. Maldiva Rao, A. S. Raghavendra, K. Janardhan Reddy. Springer, 2006. P. 219–254.
- Geebelen W., Vangronsveld J., Adriano D. C., Van Poucke L. C., Clijsters H. Effect of Pb–EDTA and EDTA on oxidative stress reactions and mineral uptake in *Phaseolus vulgaris* // Physiol. Plant. 2002. Vol. 115. P. 377–384.
- Gekeler W., Grill E., Winnacker E.-L., Zenk M. H. Algae sequester heavy metals via synthesis of phytochelatin complexes // Arch. Microbiol. 1988. Vol. 150. P. 197–202.
- Gekeler W., Grill E., Winnacker E.-L., Zenk M. H. Survey of the plant kingdom for the ability to bind heavy metals through phytochelatin // Z. Naturforsch. 1989. Bd 44. P. 361–369.

- Genc Y., Huang C. Y., Langridge P. A study of the role of root morphological traits in growth of barley in zinc-deficient soil // J. Exp. Bot. 2007. Vol. 58 (11). P. 2775–2784.
- Genc Y., McDonald G. K., Graham R. D. Contribution of different mechanisms to zinc efficiency in bread wheat during early vegetative stage // Plant Soil. 2006. Vol. 281. P. 353–367.
- Georgatsoou E., Mavrogianis L. A., Fragiadakis G. S., Alexandraki D. The yeast Fre1p/Fre2p cupric reductases facilitate copper uptake and regulated by the copper-modulated Mac1p activator // J. Biol. Chem. 1997. Vol. 272. P. 13786–13792.
- Gerendás J., Polacco J. C., Freyermuth S. K., Sattelmacher B. Co does not replace Ni with respect to urease activity in zucchini (*Cucurbita pepo* convar. *giromontiina*) and soybean (*Glycine max*) // Plant Soil. 1998. Vol. 203. P. 127–135.
- Gerendás J., Sattelmacher B. Significance of N source (urea versus NH_4NO_3) and Ni supply for growth, urease activity and nitrogen metabolism of zucchini (*Cucurbita pepo* convar. *giromontiina*) // Plant Soil. 1997a. Vol. 196. P. 217–222.
- Gerendás J., Sattelmacher B. Significance of Ni supply for growth, urease activity and the contents of urea, amino acids and mineral nutrients of urea-grown plants // Plant Soil // 1997b. Vol.190. P. 153–162.
- Gerendás J., Zhu Z., Sattelmacher B. Influence of N and Ni supply on nitrogen metabolism and urease activity in rice (*Oriza sativa* L.) // J. Exp. Bot. 1998. Vol. 49 (326). P. 1545–1554.
- Giasson P., Jaouich A., Gagné S., Moutoglis P. Arbuscular mycorrhizal fungi involvement in zinc and cadmium speciation change and phytoaccumulation // Remediation J. 2005. Vol. 15 (2). P. 75–81.
- Gibson D. M., Ullah A. B. J. Phytases and their action on phytic acid // Inositol metabolism in plants / Eds. D. J. Morre, W. F. Boss, F. A. Loewus. New York: John Wiley & Sons, 1990. P. 77–92.
- Gibson T. S., Leece D. R. Estimation of physiologically active zinc in maize by biochemical assay // Plant Soil. 1981. Vol. 63. P. 395–406.
- Gissel-Nielsen G. Uptake and distribution of added selenite and selenate by barley and red clover as influenced by sulphur // J. Sci. Food Agric. 1973. Vol. 24. P. 649–655.
- Gladstones J. S., Loneragan J. F., Goodchild N. A. Field responses to cobalt and molybdenum by different legume species, with interferences on the role of cobalt in legume growth // Aust. J. Agric. Res. 1977. Vol. 28. 619–628.
- Glick B. R. The enhancement of plant growth by free-living bacteria // Can. J. Microbiol. 1995. Vol. 41. P. 109–117.
- Godbold D. L., Horst W. J., Collins J. C., Thurman D. A., Marschner H. Accumulation of zinc and organic acids in roots of zinc tolerant and non-tolerant ecotypes of *Deschampsia caespitosa* // J. Plant Physiol. 1984. Vol. 116. P. 59–69.
- Goldbach H. E. Influence of boron nutrition on net uptake and efflux of ^{32}P and ^{14}C -glucose in *Helianthus annuus* roots and cell cultures of *Daucus carota* // J. Plant Physiol. 1985. Vol. 118. P. 431–438.
- Goldbach H. E., Blasser-Grill J., Lindemann N., Porzelt M., Hörmann C., Lupp B., Gessner B. Influence of boron on net proton release and its relation to other metabolic processes // Current topics in plant biochemistry and physiology / Eds. D. D. Randall et al. Univer. Missouri-Columbia, 1991. Vol. 10. P. 195–220.
- Goldbach H. E., Huang L., Wimmer M. A. Boron functions in plants and animals: recent advances in boron research and open questions // Advances in plant and animal boron nutrition / Eds. F. Xu et al. Springer, 2007. P. 3–25.
- Goldbach H. E., Yu Q., Wingender R., Schulz M., Wimmer M., Findekle P., Baluska F. Rapid response reactions of roots to boron deprivation // J. Plant Nutr. Soil. Sci. 2001. Vol. 164. P. 173–181.
- Goldbach Y., Amberger A. Influence of boron nutrition on cell wall polysaccharides in cell cultures of *Daucus carota* L. // J. Plant Physiol. 1986. Vol. 123. P. 263–269.
- Goldberg S. Reactions of boron with soils // Plant Soil. 1997. Vol. 193. P. 35–48.
- Goldberg S., Su C. New advances in boron soil chemistry // Advances in plant and animal boron nutrition / Ed. F. Xu. New York: Kluwer Acad. Plenum Publ., 2007. P. 313–330.
- Gong J.-M., Lee D. A., Schroeder J. I. Long-distance root-to shoot transport of phytochelatin and cadmium in Arabidopsis // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2003. Vol. 100. P. 10118–10123.
- González-Vallejo E. B., Morales F., Cistué L., Abadía A., Abadía J. Iron deficiency decreases the Fe(III)-chelate reducing activity of leaf protoplasts // Plant Physiol. 2000. Vol. 122. P. 337–344.

- Goodfellow M., Brown A. B., Cai J. P., Chun J. S., Collins M. D. *Amycolatopsis japonicum* sp. nov, an actinomycete producing (S,S)-N,N'-ethylendiaminedisuccinic acid // Syst. Appl. Microbiol. 1997. Vol. 20. P. 78–84.
- Gorham J. Photosynthesis, transpiration and salt fluxes through leaves of *Leptochlora fusca* L. Kunth. // Plant Cell Environ. 1987. Vol. 10. P. 191–196.
- Gorham J., Wyn Jones R. C., McDonnell E. Some mechanisms of salt tolerance in crop plants // Plant Soil. 1985. Vol. 89. P. 15–40.
- Goto F., Yoshihara T., Shigemoto S., Toki S., Takaiwa F. Iron fortification of rice seeds by the soybean ferritin gene // Nature Biotech. 1999. Vol. 17. P. 282–286.
- Graham R. D. Genotypic differences in tolerance to manganese deficiency // Manganese in soil and plants / Eds. R. D. Graham, R. J. Hannam, N. C. Uren. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1988. P. 261–276.
- Graham R. D. Male sterility in wheat plants deficient in copper // Nature. 1975. Vol. 254. P. 514–515.
- Graham R. D. The distribution of copper and soluble carbohydrates in wheat plants grown at high and low levels of copper supply // Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 1980. Bd 143 (2). S. 161–169.
- Graham R., Senandhira D., Beebe S., Iglesias C., Monasterio I. Breeding for micronutrient density in edible portions of staple food crops: conventional approaches // Field Crops Res. 1999. Vol. 60. P. 57–80.
- Graham R. D., Webb M. J. Micronutrient and disease resistance and tolerance in plants // Micronutrients in agriculture / Eds J. Mortvedt, F. R. Fox, L. M. Shuman, R. M. Welch. New York: SSSA, 1991. P. 329–370.
- Graham R. D., Welch R. M., Bouis H. E. Addressing micronutrient malnutrition through enhancing the nutritional quality of staple foods: principles, perspectives and knowledge gaps // Adv. Agron. 2001. Vol. 70. P. 77–142.
- Green L. S., Rogers E. E. FRD3 controls iron localization in *Arabidopsis thaliana* // Plant Physiol. 2004. Vol. 136. P. 2523–2531.
- Greenway H., Munns R. Mechanism of salt tolerance in nonhalophytes // Annu. Rev. Plant Physiol. 1980. Vol. 31. P. 149–190.
- Grěman H., Velikonja-Bolta S., Vodnik D., Kos B., Leřtan D. EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching, and toxicity // Plant Soil. 2001. Vol. 235. P. 105–114.
- Gries G. E., Wagner G. J. Association of nickel versus transport of cadmium in tonoplast vesicles of oat roots // Planta. 1998. Vol. 204. P. 390–396.
- Grill E. Role of phytochelatins in phytoremediation of heavy metals // Environmental bioremediation technologies / Eds N. Singh, R. D. Tripathi. Berlin; Heidelberg: Springer, 2007. P. 101–146.
- Grill E., Winnacker E.-L., Zenk M. H. Phytochelatins, a case of heavy-metal-binding peptides from plants, are functionally analogous to metallothioneins // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1987. Vol. 84. P. 439–443.
- Grill E., Winnacker E.-L., Zenk M. H. Phytochelatins: the principal heavy-metal complexing peptides of higher plants // Science. 1985. Vol. 230. P. 674–676.
- Groppa M. D., Tomaro M. L., Benavides M. P. Polyamines as protectors against cadmium or copper-induced oxidative damage in sunflower leaf discs // Plant Sci. 2001. Vol. 161. P. 481–488.
- Grotz N., Connoly E., Park W., Guerinot M. L., Eide D. Identification of a family of zinc transporter genes from *Arabidopsis* that respond to zinc deficiency // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1998. Vol. 95. P. 7220–7224.
- Grotz N., Guerinot M. L. Limiting nutrients: an old problem with new solutions? // Curr. Opin. Plant Biol. 2002. Vol. 5. P. 158–163.
- Gruber B., Kosegarten H. Inhibited leaf growth of plants grown in alkaline solution and on calcareous soils is a more sensitive Fe-deficiency symptom than leaf chlorosis // Plant nutrition — food security and sustainability of agro-ecosystems / Eds W. J. Horst et al. Kluwer Acad. Publ., 2001. P. 152–153.
- Gruhn K. Einfluss einer Molybdän-Düngung auf einige Stickstoff-Fractionen von Luzerne und Rotklee // Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 1961. Vol. 95. P. 110–118.
- Grusak M. A., Pearson J. N., Marentes E. The physiology of micronutrient homeostasis in field crops // Field Crops research. 1999. Vol. 60. P. 41–56.
- Grusak M. A., Pezeshgi S. Shoot-to-root signal transmission regulated root Fe(III) reductase activity in the *dgl* mutant of pea // Plant Physiol. 1996. Vol. 110. P. 329–334.
- Guardiola J. L., Sutcliffe J. F. Transport of materials from the cotyledons during germination of seeds of the garden pea (*Pisum sativum* L.) // J. Exp. Bot. 1972. Vol. 75. P. 322–337.

- Gubler W. D., Gorgan R. G., Olsterli P. P. Yellows of melons caused by molybdenum deficiency in acid soil // Plant Dis. 1982. Vol. 66. P. 449–451.
- Guerinot M. L. The ZIP family of metal transporters // Biochim. Biophys. Acta. 2000. Vol. 1465. P. 190–198.
- Guerinot M. L., Yi Y. Iron: nutritious, noxious, and not readily available // Plant Physiol. 1994. Vol. 104. P. 815–820.
- Guller L., Krucká M. Ultrastructure of grape-vine (*Vitis vinifera*) chloroplasts under Mg- and Fe-deficiencies // Photosynthetica. 1993. Vol. 29. P. 417–425.
- Gupta R., He Z., Luan S. Functional relationship of cytochrome *c₆* and plastocyanin in *Arabidopsis* // Nature. 2002. Vol. 30. P. 567–571.
- Gupta U. C., Gupta S. C. Future trends and requirements in micronutrient research // Comm. Soil Sci. Plant Analysis. 2005. Vol. 36. P. 33–45.
- Gupta U. C., Lipsett J. Molybdenum in soils, plants and animals // Adv. Agron. 1981. Vol. 34. P. 73–115.
- Hager A., Helmle M. Properties of an ATP-fueled, Cl⁻-dependent proton pump localized in membranes of microsomal vesicles from maize coleoptiles // Z. Naturforsch. Biosci. C. 1981. Vol. 36. P. 997–1008.
- Halim M., Conte P., Piccolo A. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances // Chemosphere. 2003. Vol. 52. P. 265–275.
- Hall B. P., Guerinot M. L. The role of ZIP family members in iron transport / In: Iron Nutrition in Plants and Rhizospheric microorganisms / Eds L. L. Barton, J. Abadia. Springer, 2006. P. 311–326.
- Hall J. L., Williams L. E. Transition metal transporters in plants // J. Exp. Bot. 2003. Vol. 54(393). P. 2601–2613.
- Halliwell B., Gutteridge J. M. C. Biologically relevant metal ion-dependent hydroxyl radical generation // FEBS Lett. 1992. Vol. 307. P. 108–112.
- Hamabata A., Garcia-Maya M., Romero T., Bernal-Lygo I. Kinetic of acidification capacity of aleurone layer and its effects upon solubilization of reserve substrate from starch endosperm of wheat // Plant Physiol. 1988. Vol. 86 (3). P. 643–644.
- Hamdy A. A., Gissel-Nielsen G. Fixation of selenium by clay minerals and iron oxides // Pflanzenernähr. Bodenkd. 1977a. Bd 140. S. 63–70.
- Hamdy A. A., Gissel-Nielsen G. Fractionation of soil selenium // Pflanzenernähr. Bodenkd. 1977b. Bd 6. S. 697–703.
- Hamdy A. A., Gissel-Nielsen G. Volatilization of selenium from soils // Pflanzenernähr. Bodenkd. 1977c. Bd 6. S. 63–70.
- Hamilton S. J. Review of selenium toxicity in the aquatic food chain // Sci. Total. Environ. 2004. Vol. 326. P. 1–31.
- Hamze M., Niman M. Iron content during lime induced chlorosis with citrus rootstocks // J. Plant Nutr. 1982. Vol. 5. P. 797–804.
- Hannam R. J., Ohki K. Detection of manganese deficiency and toxicity in plants // Manganese in soils and plants / Eds R. D. Graham, R. J. Hannam, N. C. Uren. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1988. P. 243–259.
- Hänsch R., Lang C., Riebeseel E., Lindigkeit R., Gessler A., Rennenberg H., Mendel R. R. Plant sulfide oxidase as novel producer of H₂O₂: combination of enzyme catalysis with a subsequent non-enzymatic reaction step // J. Biol. Chem. 2006. Vol. 281. P. 6884–6888.
- Hanson B., Garifullina G. F., Lindblom S. D., Wangeline A., Ackley A., Kramer K., Norton A. P., Lawrence C. B., Pilon-Smits E. A. H. Selenium accumulation protects *Brassica juncea* from invertebrate herbivory and fungal infection // New Phytol. 2003. Vol. 159. P. 461–469.
- Hanson B., Lindblom S. D., Loeffler M. L., Pilon-Smits E. A. H. Selenium protects plants from phloem-feeding aphids due to both deterrence and toxicity // New Phytol. 2004. Vol. 162. P. 655–662.
- Hanson E., Breen P. Effects of fall boron sprays and environmental factors on fruit set and boron accumulation in «Italian» prune flowers // J. Amer. Soc. Hort. Sci. 1985. Vol. 110. P. 389–392.
- Harris D., Rashid A., Miraj G., Arif M., Yunas M. «On-farm» seed priming with zinc in chickpea and wheat in Pakistan // Plant Soil. 2008. Vol. 306. P. 3–10.
- Hartikainen H., Xue T. The promotive effect of selenium on plant growth as triggered by ultraviolet irradiation / // J. Environ. Qual. 1999. Vol. 28. P. 1272–1275.
- Hartikainen H., Xue T., Piironen V. Selenium as an anti-oxidant and pro-oxidant in ryegrass // Plant Soil. 2000. Vol. 225. P. 193–200.

- Hartley G. S., Graham-Bryce I. J. Physical principles of pesticide behaviour. London; New York: Acad. Press, 1980. 519 p.
- Hase T., Schürmann P., Knaff D. The interaction of ferredoxin with ferredoxin-dependent enzymes // Photosystem I: the light-driven plastocyanin oxidoreductase / Ed. J. H. Golbeck. Springer, 2006. P. 477–498.
- Haslett B. S., Reid R. J., Rengel Z. Zinc mobility in wheat: uptake and distribution of applied to leaves or roots // Ann. Bot. 2001. Vol. 87. P. 379–386.
- Hatch M. D., Burnell J. N. Carbonic anhydrase activity in leaves and its role in the first step of C₄ photosynthesis // Plant Physiol., 1990. Vol. 93. P. 825–828.
- Hauser L., Tandy S., Schulin R., Nowack B. Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS // Environ. Sci. Technol. 2005. Vol. 39. P. 6819–6824.
- Hawkesford M. J., De Kok L. J. Managing sulphur metabolism in plants // Plant Cell Environ. 2006. Vol. 29. P. 382–395.
- Haydon M. J., Cobbett C. S. Transporters of ligands for essential metal ions in plants // New Phytologist. 2007. Vol. 174. P. 499–506.
- Hell R., Stephan U. W. Iron uptake, trafficking and homeostasis in plants // Planta. 2003. Vol. 216. P. 541–551.
- Hellín E., Hernández-Cortés J. A., Piqueras A., Olmos E., Sevilla F. The influence of the iron content on the superoxide dismutase activity and chloroplast ultrastructure of *Citrus limon* // Iron nutrition in soils and plants / Ed. J. Abadía. Dordrecht: Kluwer Acad. Pub., 1995. P. 247–254.
- Hellwig P., Böhm A., Pfitzner U., Mäntele W., Ludwig B. Spectroscopic study on the communication between a heme a₃ propionate, Asp399 and the binuclear center of cytochrome c oxidase from *Paracoccus denitrificans* // Biochim. Biophys. Acta. 2008. Vol. 1777. P. 220–226.
- Henderson W. G., How M. J., Kennedy G. R., Mooney E. F. The interconversion of aqueous boron species and the interaction of borate with diols: a ¹¹B NMR study // Carbohydr. Res. 1973. Vol. 28. P. 1–12.
- Hendricks T., van Loon L. C. Petunia peroxidase is localized in the epidermis of aerial plant organs // J. Plant Physiol. 1990. Vol. 136. P. 519–525.
- Hendriksen N. B. Leaf litter selection by detritivore and geophagous earthworms // Biol. Fertil. Soils. 1990. Vol. 10. P. 17–21.
- Henrique R., Jasik J., Klein M., Martinoia E., Feller U., Schell J., Paris M. S., Koncz C. Knock-out of *Arabidopsis* metal transporter gene *IRT1* results in iron deficiency accompanied by cell differentiation defects // Plant Mol. Biol. 2002. Vol. 50. P. 587–597.
- Henriques F. S. Effect of copper deficiency on the photosynthetic apparatus of sugar beet (*Beta vulgaris* L.) // J. Plant Physiol. 1989. Vol. 135. P. 453–458.
- Hernández L. E., Lozano-Rodríguez E., Gárate A., Carpena-Ruiz R. Influence of cadmium on the accumulation and subcellular distribution of manganese in pea seedlings // Plant Sci. 1998. Vol. 132. P. 139–151.
- Hernández-Apaolaza L., Barak P., Lucena J. J. Chromatographic determination of commercial Fe(III) chelates of ethylene diaminetetracetic acid, ethylene diamine-di(hydroxyphenylacetic) acid and ethylene diaminedi(o-hydroxy-p-methylphenylacetic) acid // J. Chromatogr. 1997. Vol. 789. P. 453–460.
- Hernández-Apaolaza L., Lucena J. J. Fe(III)-EDDHA and -EDDHMA sorption on Ca-montmorillonite, ferrihydrite and peat // J. Agric. Food Chem. 2001. Vol. 49. P. 5258–5264.
- Herren T., Feller U. Transport of zinc from xylem to phloem in the peduncle of wheat // J. Plant Nutr. 1994. Vol. 17. P. 1587–1598.
- Hesberg C., Hansch R., Mendel R. R., Bittner F. Tandem orientation of duplicated xanthine dehydrogenase genes from *Arabidopsis thaliana*: differential gene expression and enzyme activities // J. Biol. Chem. 2004. Vol. 279. P. 13547–13554.
- Hesse H., Kreft O., Maimann S., Zeh M., Hoefgen R. Current understanding of the regulation of methionine biosynthesis in plants // J. Exp. Bot. 2004. Vol. 55. P. 1799–1808.
- Heuwinkel H., Kirkby E. A., Le Bot J., Marschner H. Phosphorus deficiency enhances molybdenum uptake by tomato plants // J. Plant Nutr. 1992. Vol. 15. P. 549–568.
- Higuchi K., Suzuki K., Nakanishi H., Yamaguchi H., Nishizawa N. K., Mori S. Cloning of nicotinamide synthase genes, novel genes involved in the biosynthesis of phytosiderophores // Plant Physiol. 1999. Vol. 119. P. 471–480.

- Higuchi K., Watanabe S., Takahashi M., Kawasaki S., Nakanishi H., Nishizawa N. K., Mori S. Nicotinamine synthase gene expression differs in barley and rice under Fe-deficient conditions // *Plant J.* 2001. Vol. 25. P. 159–167.
- Hiraga S., Sasaki K., Ito H., Ohashi Y., Matsui H. A large family of class III plant peroxidases // *Plant Cell Physiol.* 2001, Vol. 42. P. 462–468.
- Hirschi K. D., Korenkov V. D., Wilganowski N. L., Wagner G. J. Expression of *Arabidopsis* CAX2 in tobacco. Altered metal accumulation and increased manganese tolerance // *Plant Physiol.* 2000. Vol. 124. P. 125–134.
- Hocking P. J. The composition of phloem exudate and xylem sap from tree tobacco (*Nicotiana glauca* Grah.) // *Ann. Bot.* 1980. Vol. 45. P. 622–643.
- Hoffland E., Findenegg G. R., Nelemans J. A. Solubilization of rock phosphate by rape. II. Local root exudation of organic acids as a response to phosphorus starvation // *Plant Soil.* 1989. Vol. 113. P. 161–166.
- Hoffland E., Wei C. Z., Wissuwa M. Organic anion exudation by lowland rice (*Oryza sativa* L.) at zinc and phosphorus deficiency // *Plant Soil.* 2006. Vol. 283. P. 155–162.
- Hoffmann B., Kosegarten H. FITC-dextran for measuring apoplast pH and apoplastic pH gradients between various cell types in sunflower leaves // *Physiol. Plant.* 1995. Vol. 95. P. 327–335.
- Höfner W., Grieb R. Einfluss von Fe- und Mo-Mangel auf den Ionengehalt mono- und dikotyler Pflanzen unterschiedlicher Chlorosaeanfälligkeit // *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 1979. Vol. 142. P. 626–638.
- Holden H. M., Jacobsen B. L., Hurley J. K., Tollin G., Oh B.-H., Skeldal L., Chao Y. K., Xia B., Markley J. L. Structure-function studies of [2Fe-2S] ferredoxins // *J. Bioenerg.* 1994. Vol. 26. P. 67–87.
- Holden M. J., Crimmins T. J., Chaney R. L. Cu²⁺ reduction by tomato root plasma membrane vesicles // *Plant Physiol.* 1995. Vol. 108. P. 1093–1098.
- Homer F. A., Reeves R. D., Brooks R. R., Baker A. J. M. Characterization of the nickel-rich extract from the nickel hyperaccumulator *Dichapetalum gelonioides* // *Phytochemistry.* 1991. Vol. 30. P. 2141–2145.
- Hopmans P. Stem deformity in Pinus radiata plantations in south-eastern Australia: I. Response to copper fertilizer // *Plant Soil.* 1990. Vol. 122. P. 97–104.
- Horst W. J. The physiology of manganese toxicity // *Manganese in soils and plants* / Eds R. D. Graham, R. J. Hannam, N. C. Uren. Dordrech: Kluwer Acad. Publ., 1988. P. 175–188.
- Horst W. J., Marschner H. Symptome von Mangan-Überschuß bei Bohnen (*Phaseolus vulgaris*) // *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 1978. Bd 141 (2). P. 129–142.
- Hsu W., Miller G. W. Iron in relation to aconitase hydratase activity in *Glycine max.* Merr. // *Biochem. Biophys. Acta.* 1968. Vol. 151. P. 711–713.
- Hu H., Brown P. H. Absorption of boron by plant roots // *Plant Soil.* 1997. Vol. 193. P. 49–58.
- Hu H., Brown P. H. Localization of boron in cell walls of squash and tobacco and its association with pectin // *Plant Physiol.* 1994. Vol. 105. P. 681–689.
- Huang C., Barker S. J., Langridge P., Smith F. W., Graham R. D. Zinc deficiency up-regulated expression of high-affinity phosphate transporter genes in both phosphate-sufficient and -deficient roots // *Plant Physiol.* 2000. Vol. 124. P. 415–422.
- Huang C., Graham R. D. Resistance of wheat genotypes to boron toxicity is expressed at the cellular level // *Plant Soil.* 1990. Vol. 126. P. 295–300.
- Huang C., Graham R. D., Barker S. J., Mori S. Differential expression of iron deficiency-induced genes in barley genotypes with differing manganese efficiency // *J. Plant Nutr.* 1996. Vol. 19(2). P. 407–420.
- Huang C. X., Van Steveninck R. F. M. Maintenance of low Cl⁻ concentration in mesophyll cells of leaf blades of barley seedlings exposed to salt stress // *Plant Physiol.* 1989. Vol. 90. P. 1440–1443.
- Huang C., Webb M. J., Graham R. D. Manganese efficiency is expressed in barley growing in sol system but not in a solution culture // *J. Plant Nutr.* 1994. Vol. 17. P. 83–95.
- Huang J. W., Chen J., Berti W. B., Cunningham S. D. Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction // *Environ. Sci. Technol.* 1997. Vol. 31. P. 800–805.
- Huang L., Bell R. W., Dell B. Boron supply into wheat (*Triticum aestivum* L. cv. Wilgoyne) ears whilst still enclosed within leaf sheaths // *J. Exp. Bot.* 2001. Vol. 52(361). P. 1731–1738.
- Hubel F., Beck E. Corn root phytase // *Plant Physiol.* 1996. Vol. 112. P. 1429–1436.
- Hunter R. B. A reversible phase of copper toxicity in maize roots // *J. Plant Nutr.* 1981. Vol. 3. P. 375–386.
- Igartua E., Grasa R., Sanz M., Abadía A., Abadía J. Prognosis of iron chlorosis from the mineral composition of flower in peach // *J. Hort. Sci. Biotech.* 2000. Vol. 75. P. 111–118.

- Imsande J.* Iron, sulfur, and chlorophyll deficiencies: A need for an integrative approach in plant physiology // *Physiol. Plantarum*. 1998. Vol. 103. P. 139–144.
- Ingle R. A., Suh S. J., Kretzschmar T., Geis T., Bregante M., Gambale F., Martinoia E., Neuhaus Y. E.* Impaired pH homeostasis in *Arabidopsis* lacking the vacuolar dicarboxylate and analysis of carboxylic acid transport across the tonoplast // *Plant Physiol*. 2005. Vol. 137. P. 901–910.
- Ingrouille M. J., Smirnoff N.* *Thlaspi caerulescens* J. & C. Presl. (*T. alpestre* L.) in Britain // *New Phytol*. 1986. Vol. 102. P. 219–233.
- Inskeep W. P., Bloom P. R.* Soil chemical factors associated with soybean chlorosis in calciaquolls of Western Minnesota // *Agron. J.* 1987. Vol. 79. P. 779–786.
- Inzé D., Van Montagu M.* Oxidative stress in plants // *Curr. Opin. Biotechnol*. 1995. Vol. 6. P. 153–158.
- Isermann K.* Einfluss von Chelatoren auf die Calcium-Verlagerung im Spross höherer Pflanzen // *Z. Pflanzenern. Bodenkunde*. 1978. Bd 141. H. 3. S. 285–298.
- Ishimaru Y., Suzuki M., Tsukamoto T., Suzuki K., Nakazano M., Kobayashi T., Wada Y., Watanabe S., Matsuhashi S., Takahashi M., Nakanishi H., Mori S., Nishizawa N. K.* Rice plants take up iron as an Fe³⁺-phytosiderophore and as Fe²⁺ // *Plant J.* 2006. Vol. 45. P. 335–346.
- Iwasaki K., Maier P., Fecht M., Horst W. J.* Effect of silicon on apoplastic manganese concentrations in leaves and their relation to manganese tolerance in cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) // *Soil Sci. Plant Nutr.* 2002. Vol. 238. P. 281–288.
- Izaguirre-Mayoral M. L., Sinclair T. R.* Soybean genotypic difference in growth, nutrient accumulation and ultrastructure in response to manganese and iron supply in solution culture // *Ann. Bot.* 2005. Vol. 96. P. 149–158.
- Jackson J. F.* Borate control of protein secretion from *Petunia* pollen exhibits critical temperature discontinuities // *Sex. Plant Reprod.* 1989. Vol. 2. P. 11–14.
- Jacoby B., Plessner O. E.* Some aspects of chloride absorption by bean leaf tissue // *Ann. Bot.* 1970. Vol. 34. P. 177–182.
- Jakoby M., Wang H. Y., Reid W., Weishaar B., Bauer P.* FRU (*BHLH029*) is required for induction of iron mobilization genes in *Arabidopsis thaliana* // *FEBS Lett.* 2004. Vol. 577. P. 528–534.
- Jean M. Le., Schikora A., Mari S., Briat J.-F., Curie C.* A loss-of-function mutation in AtYSL1 reveals its role in iron and nicotinamine seed loading // *Plant J.* 2005. Vol. 44. P. 769–782.
- Jeschke W. D., Pate J. S., Atkins C. A.* Effects of NaCl salinity on growth, development, ion transport and ion storage in white lupin (*Lupinus albus* L. cv. Ultra) // *J. Plant Physiol.* 1986. Vol. 124. P. 257–274.
- Jiang W., Struik P. C., van Keulen H., Zhao M., Jin L. N., Stomph T. J.* Does increased zinc uptake enhance grain zinc mass // *Ann. Appl. Biol.* 2008. Vol. 153. P. 135–147.
- Johanson I. M., Forsman C.* Processing of chloroplast transit peptide of pea carbonic anhydrase in chloroplasts and in *Escherichia coli*. Identification of two cleavage sites // *FEBS Lett.* 1992. Vol. 34. P. 232–236.
- Johnson G. V., Barton L. L.* Inhibition of iron deficiency stress response in cucumber by rare earth elements // *Plant Physiol. Biochem.* 2007. Vol. 45. P. 302–308.
- Johnson J. F., Allan D. L., Vance C. P., Weiblen G.* Root carbon dioxide fixation by phosphorus-deficient *Lupinus albus* // *Plant Physiol.* 1996. Vol. 112. P. 19–30.
- Johnsson L.* Selenium uptake by plants as a function of soil type, organic matter content and pH // *Plant Soil.* 1991. Vol. 133. P. 57–64.
- Johri B. M., Vasil I. K.* Physiology of pollen // *Bot. Rev.* 1961. Vol. 27. P. 325–381.
- Jolley V. D., Brown J. C., Pushnick J. C., Miller G. M.* Influences of ultra-violet (UV)-blue light radiation on the growth of cotton // *J. Plant Nutr.* 1987. Vol. 10. P. 333–351.
- Jolley V. D., Fairbanks D. J., Stevens W. B., Terry R. E., Orf J. H.* Root iron-reduction capacity for genotypic evaluation of iron efficiency in soybean // *J. Plant Nutr.* 1992. Vol. 15. P. 1679–1690.
- Jones D. L., Darrah P. R.* Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere // *Plant Soil.* 1994. Vol. 166. P. 247–257.
- Jones A. M.* Auxin-binding proteins // *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Molecular Biol.* 1994. Vol. 45. P. 393–420.
- Jones D. L., Darrah P. R., Kochian L. V.* Critical evolution of organic acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root iron uptake // *Plant Soil.* 1996. Vol. 180. P. 57–66.
- Jones R. L.* Intracellular transport and secretion of seed proteins // *Seed development and germination* / Eds J. Kigel, G. N. Y. Galili. New York: Marcel Dekker, 1995. P. 425–445.

- Jones R. W., Abbott A. J., Hewitt E. J., James D. M., Best G. R. Nitrate reductase activity and growth in Paul's scarlet rose suspension cultures in relation to nitrogen source and molybdenum // *Planta*. 1976. Vol. 133. P. 27–34.
- Joo J. H., Bae Y. S., Lee J. S. Role of auxin-induced reactive oxygen species in root gravitropism // *Plant Physiol*. 2001. Vol. 126. P. 1055–1060.
- Joshi D. C., Dhir R. P., Gupta B. S. Influence of soil parameters on DTPA extracta, le micronutrients in arid soils // *Plant Soil*. 1983. Vol. 72. P. 31–38.
- Josten P., Kutschera U. The micronutrient boron causes the development of adventitious roots in sunflower cuttings // *Ann. Bot.* 1999. Vol. 84. P. 337–342.
- Kahakachchi C., Boakye H. T., Uden P. C., Tyson J. F. Chromatographic speciation of anionic and neutral selenium compounds in Se-accumulating *Brassica juncea* (Indian mustard) and in selenized yeast // *J. Chromatogr. A*. 2004. Vol. 1054. P. 303–312.
- Kaiser B. N., Gridley K. L., Brady J. N., Phillips T., Tyerman D. The role of molybdenum in agricultural plant production // *Ann. Bot.* 2005. Vol. 96. P. 745–754.
- Kaiser B. N., Moreau S., Castelli J., Thomson R., Lambert A., Bogliolo S., Puppo A., Day D. A. The soybean NRAMP homologue, GmDMT1, is a symbiotic divalent metal transporter capable of ferrous iron transport // *Plant J*. 2003. Vol. 35. P. 295–304.
- Kampfenkel K., Kushnir S., Babiychuk E., Inze D., Van Montagu M. Molecular characterization of a putative *Arabidopsis thaliana* copper transporter and its yeast homologue // *J. Biol. Chem.* 1995;270:28479–28486.
- Kannan S. Factors related to iron absorption by enzymically isolated leaf cells // *Plant Physiol*. 1969. Vol. 44. P. 1457–1460.
- Kannan S., Mathew T. Effect of growth substance on the absorption and transport of iron in plants // *Plant Physiol*. 1970. Vol. 45. P. 206–209.
- Kashem M. A., Singh B. R. Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn // *Nutr. Cyc. Agroecosystems*. 2001. Vol. 61. P. 247–255.
- Katyaj J. C., Sharma B. D. A new technique of plant analysis to resolve iron chlorosis // *Plant Soil*. 1980. Vol. 55. P. 105–118.
- Kausar M. A., Chaudhry F. M., Rashid A., Latif A., Alam S. M. Micronutrient availability to cereals from calcareous soils. I. Competitive zinc and copper deficiency and their mutual interaction in rice and wheat // *Plant Soil*. 1976. Vol. 45. P. 397–410.
- Kayser A., Wenger K., Keller A., Attinger W., Felix H. R., Gupta S. K., Schulin R. Enhancement of phytoextraction of Zn, Cd, and Cu from calcareous soil: the use of NTA and sulfur amendment // *Environ. Sci. Technol*. 2000. Vol. 34. P. 1776–1783.
- Kelling K. A., Combs S. M., Peters J. B. Using plant analysis as a diagnostic tool // *Thes. Fertilizer dealer meeting*. Nov. 28 to Dec. 7. 2000. 11 p.
- Keren-Reiserman A., Tanami Z., Shoseyov J., Glinzberg I. Peroxidase activity associated with suberization processes of the muskmelon (*Cucumis melo*) rind // *Physiol Plant*. 2004. Vol. 121. P. 141–148.
- Kerk N. M., Feldman L. J. A biochemical model for the initiation and the maintenance of the quiescent center: implications for organization of root meristems // *Development*. 1995. Vol. 121. P. 2825–2833.
- Kersten W. J., Brooks R. R., Reeves R. D., Jaffre T. Nature of nickel complexes in *Psychotria douarrei* and other nickel-accumulating plants // *Phytochemistry*. 1980. Vol. 19. P. 1963–1965.
- Kessler E. On the role of manganese in the oxygen-evolving system of photosynthesis // *Arch. Biochem. Biophys*. 1955. Vol. 59. P. 527–529.
- Kiekens L. Zinc // *Heavy metals in soil* / Ed. B. J. Alloway. London: Blackie Acad. Professional, 1995. P. 284–305.
- Kim S. A., Guerinet M. L. Mining iron: iron uptake and transport in plants // *FEBS Letter*. 2007. Vol. 581. P. 2273–2280.
- Kim S. A., Punshon T., Lanzirotti A., Li L., Alonzo J. M., Ecker J. R., Kaplan J., Guerinet M. L. Localization of iron in *Arabidopsis* seed requires the vacuolar membrane transporter VIT1 // *Science*. 2006. Vol. 314. P. 1295–1298.
- Kimber M. S., Pai E. F. The active centre architecture of *Pisum sativum* beta carbonic anhydrase is a mirror image of that of alpha carbonic anhydrases // *EMBO J*. 2000. Vol. 19. P. 1407–1418.

- Kisker C., Schindelin H., Alber B. E., Ferry J. G., Rees D. C. A left-handed β -helix revealed by the crystal structure of a carbonic anhydrase from the archaeon *Methanosarcina thermophila* // EMBO J. 1996. Vol. 15. P. 2323–2330.
- Kitagishi K., Obata H., Kondo T. Effect of zinc deficiency on 80S ribosome content of meristematic tissues of rice plant // Soil Sci. Plant Nutr. (Tokyo). 1987. Vol. 33. P. 423–430.
- Klassen C. D., Liu J., Choudhuri S. Metallothionein: an intracellular protein to protect against cadmium toxicity // Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol. 1999. Vol. 39. P. 267–294.
- Kliwer B., Evans H. J. Identification of cobamide coenzyme in nodules of symbionts and isolation of B₁₂ coenzyme from *Rhizobium meliloti* // Plant Physiol. 1963. Vol. 38. P. 55–59.
- Klug A., Schwabe J. W. Protein motifs 5. Zinc fingers // FASEB J. 1995. Vol. 9. P. 597–604.
- Klusac R. V., Hanus F. J., Russel S. A., Evans H. J. Nickel: a micronutrient element for hydrogen-dependent growth of *Rhizobium japonicum* and for expression of urease activity in soybean leaves // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1983. Vol. 80. P. 2253–2257.
- Knaff D. B. Ferredoxin and ferredoxin-dependent enzymes // Oxygenic photosynthesis: the light reactions / Eds D. R. Ort, C. F. Yocum. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ. 1996. P. 331–361.
- Kneer R., Zenk M. H. Phytochelatins protect plant enzymes from heavy metal poisoning // Phytochem. 1992. Vol. 31. P. 2663–2667.
- Kobayashi M., Matoh T., Azuma J. I. Two chains of rhamnogalacturonan II are cross-linked by borate diol ester bonds in higher plant cell walls // Plant Physiol. 1996. Vol. 110. P. 1017–1020.
- Kochian L. V. Mechanisms of micronutrient uptake, translocation, and interactions in plants // Micronutrients in agriculture. Ser. 4 / Eds J. J. Mortvedt, F. R. Fox, L. M. Shuman, R. M. Welch. Madison; New York: Soil Sci. Soc. America, 1991. P. 229–296.
- Kochian L. V., Pence N. S., Letham D. L. D., Pineros M. A., Magalhaes J. V., Hoekenga O. A., Garvin D. F. Mechanisms of metal resistance in plants: aluminum and heavy metals // Plant Soil. 2002. Vol. 247. P. 109–119.
- Kohorn B. D. Plasma membrane–cell wall contacts // Plant Physiol. 2000. Vol. 124. P. 31–38.
- Kok B., Forbush B., Mcgloin M. Cooperation of charges in photosynthetic O₂ evolution–I. A linear four step mechanism // Photochem. Photobiol. 1970. Vol. 11. P. 457–475.
- Kolesch H. Einfluss von Bikarbonaten und Phosphat unter Berücksichtigung der genetisch fixierten chlorosenanfälligkeiten zweier Unterlagen: Dissertation. Gießen. 1985. 222 s.
- Kolesch H., Oktay M., Höfner W. Effect of iron chlorosis inducing factors of the pH of the cytoplasm of sunflower (*Helianthus annuus* L.) // Plant Soil. 1984. Vol. 82. P. 215–221.
- Kopittke P. M., Menzies N. W. Effect of Mn deficiency and legume inoculation on rhizosphere pH in highly alkaline soils // Plant Soil. 2004. Vol. 262. P. 13–21.
- Korshunova Y. O., Eide D., Clark W. G., Guerinot M. L., Pakrasi H. B. The IRT1 protein from *Arabidopsis thaliana* is a metal transporter with a broad substrate range // Plant Mol. Biol. 1999. Vol. 40. P. 37–44.
- Kosegarten H., Groling F., Esch A., Glüsenkamp K.-H., Mengel K. Effects on NH₄⁺, NO₃⁻ and HCO₃⁻ on apoplast pH in the outer cortex of root zones of maize, as measured by the fluorescence ratio of fluorescein boronic acid // Planta. 1999. Vol. 209. P. 444–452.
- Kosegarten H., Hoffmann B., Mengel K. Apoplastic pH and Fe³⁺ reduction in intact sunflower leaves // Plant Physiol. 1999. Vol. 121. P. 1069–1079.
- Kosegarten H., Hoffmann B., Mengel K. The paramount influence of nitrate in increasing apoplastic pH of young sunflower leaves to induce Fe deficiency chlorosis, and re-greening effect brought about by acidic foliar sprays // J. Plant Nutr. Soil. Sci. 2001. Vol. 164. P. 155–163.
- Kosegarten H., Koyro H.-W. Apoplastic accumulation of iron in the epidermis of maize (*Zea mays*) roots grown in calcareous soil // Physiol. Plantarum. 2001. Vol. 113. P. 515–522.
- Kosegarten H., Mengel K. Starch deposition in storage organs and the importance of nutrients and external factors // Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 1998. Vol. 161. P. 273–287.
- Kosegarten H., Schwed U., Wilson G., Mengel K. Comparative investigation on susceptibility of faba bean (*Vicia faba* L.) and sunflower (*Helianthus annuus* L.) to iron chlorosis // J. Plant Nutr. 1998. Vol. 21. P. 1511–1528.
- Kouchi H., Kumazawa K. Anatomical responses of root tips to boron deficiency II. Effect of boron deficiency on cellular growth and development in root tips // Soil Sci. Plant Nutr. 1976. Vol. 21. P. 137–150.

- Koury M. J., Sawyer S. T., Brandt S. J. New insights into erythropoiesis // *Cur. Opinion Hematol.* 2002. Vol. 9. P. 93–100.
- Kramer D., Läuchli A., Yeo A. R., Gullasch J. Transfer cells in roots of *Phaseolus coccineus*: ultrastructure and possible function in exclusion of sodium from shoot // *Ann. Bot.* 1977. Vol. 41. P. 1031–1040.
- Krammer U. Cadmium for all metals—plants with an unusual appetite // *New Phytol.* 2000. Vol. 145. P. 1–5.
- Krämer U., Clemens S. Functions and homeostasis of zinc, copper, and nickel in plants // *Topics Current Genetics.* 2005. Vol. 14. P. 215–271.
- Krämer U., Cotter-Howells J. D., Charnock J. M., Baker A. J. M., Smith J. A. C. Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel // *Nature.* 1996. Vol. 379. P. 635–638.
- Kriedemann P. E., Graham R. D., Wiskich J. T. Photosynthetic hypoxia in sunflower // *Aust. J. Plant Physiol.* 1985. Vol. 11. P. 287–301.
- Krishnamurthy R. Amelioration of salinity effect in salt tolerant rice (*Oryza sativa* L.) by foliar application of putrescine // *Plant Cell Physiol.* 1991. Vol. 32. P. 699–703.
- Krishnan S., Dayanandan P. Structural and histochemical studies on grain-filling in the caryopsis of rice (*Oryza sativa* L.) // *J. Biosci.* 2003. Vol. 28. P. 455–469.
- Krizek D. T., Bennett J. H., Brown J. C. et al. Photochemical reductions of iron. 1. Light reactions // *J. Plant Nutr.* 1982. Vol. 5. P. 323–333.
- Krol E., Trebacz K. Ways of iron channel gating in plant cells // *Ann. Bot.* 2000. Vol. 86. P. 449–469.
- Kröniger W., Rennenberg H., Polle A. Purification of two superoxide dismutase isoenzymes and their subcellular localization in needles and roots of Norway spruce (*Picea abies* L.) trees // *Plant Physiol.* 1992. Vol. 100. P. 334–340.
- Kruger C., Berkowitz O., Stephan U. W., Hell R. A metal-binding member of the late embryogenesis abundant protein family transport iron in the phloem of *Ricinus communis* L. // *Biol. Chem.* 2002. Vol. 277. P. 25062–25069.
- Kubota J., Welch R. M., Van Campen D. R. Soil-related nutritional problem areas for grazing animals // *Adv. Soil. Sci.* 1987. Vol. 6. P. 189–215.
- Kuiper P. J. C. Lipids in grape roots in relation to chloride transport // *Plant Physiol.* 1968. Vol. 43. P. 1367–1371.
- Kumar P. B. A. N., Motto H., Raskin I. Rhizofiltration: the use of plants to remove heavy metals from aqueous streams // *Environ. Sci. Technol.* 1995. Vol. 29. P. 1239–1245.
- Kuo S. Concurrent sorption of phosphate and zinc, cadmium, or calcium by a hydrous ferric oxide // *Soil Sci. Soc. America J.* 1986. Vol. 50. P. 1412–1419.
- Küpper H., Lombi E., Zhao F.-J., Wieshammer G., McGrath S. P. Cellular compartmentation of nickel in the hyperaccumulators *Allysum lesbiacum*, *Allysum bertolonii* and *Thlaspi goesingense* // *J. Exp. Bot.* 2001. Vol. 52. P. 2291–2300.
- Kusunoki M. Mono-manganese mechanism of the photosystem II water splitting reaction by unique Mn₄Ca cluster // *Biochim. Biophys. Acta.* 2007. Vol. 1767. P. 484–492.
- Kuznetsova S., Knaff D. B., Hirasawa M., Lagoutte B., Sétif P. Mechanism of spinach chloroplast ferredoxin-dependent nitrite reductase: spectroscopic evidence for intermediate states // *Boichem.* 2004. Vol. 43. P. 510–517.
- Laboure A. M., Gagnon J., Lescure A. M. Purification and characterization of a phytate (myo-inositol-hexakisphosphate phosphohydrolase) accumulated in corn (*Zea mays*) seedlings during germination // *Biochem J.* 1993. Vol. 295. P. 413–419.
- Lacourciere G. M., Stadtman T. C. Utilization of selenocysteine as a source of selenium for selenophosphate biosynthesis // *Biofactors.* 2001. Vol. 14. P. 69–74.
- Lanaras T., Moustakas M., Symeonidis L., Diamantoglou S., Karataglis S. Plant metal content, growth responses and some photosynthetic measurements on field-cultivated wheat growing on ore bodies enriched in Cu // *Physiol. Plant.* 1993. Vol. 88. P. 307–314.
- Landsberg E. C. Hormonal regulation of iron-stress response in sunflower roots: a morphological and cytological investigation // *Protoplasma.* 1996. Vol. 194. P. 69–80.
- Landsberg E. C. Regulation of iron-stress-response by whole-plant activity // *J. Plant Nutr.* 1984. P. 609–621.
- Landsberg E. C. Transfer cell formation in sugar beet roots induced by latent Fe deficiency // *Plant Soil.* 1994. Vol. 165. P. 197–205.

- Lanquar V., Lelievre F., Bolte S., Hames C., Alcon C., Neumann D., Vansuyt G., Curie C., Schroeder A., Kramer U., Barbier-Brygoo H., Thomine S. Mobilization of vacuolar iron by AtNRAMP3 and AtNRAMP4 is essential for seed germination on low iron // *EMBO J.* 2005. Vol. 24. P. 4041–4051.
- Lasat M. M., Baker A. J. M., Kochian L. V. Physiological characterization of root Zn²⁺ absorption and translocation to shoots in Zn hyperaccumulator and nonaccumulator species of *Thlaspi* // *Plant Physiol.* 1996. Vol. 112. P. 1715–1722.
- Lasat M. M., Kochian L. V. Physiology of Zn hyperaccumulation in *Thlaspi caerulescens* // *Phytoremediation of contaminated soil and water* / Eds N. Terry, F. L. Bañuelos. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000. P. 159–169.
- Lasat M. M., Pence N. S., Garvin D. F., Ebbs S. D., Kochian L. V. Molecular physiology of zinc transport in the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* // *J. Exp. Bot.* 2000. Vol. 51. P. 71–79.
- Laulhere J. P., Laboure A.-M., Briat J.-F. Mechanism of the transition from plant ferritin to phytoferritin // *J. Biol. Chem.* 1989. Vol. 264. P. 3629–3635.
- Laulhere J. P., Leseure A. M., Briat J. F. Purification and characterization of ferritins from maize, pea and soybean seeds. Distribution in various pea organs // *J. Biol. Chem.* 1988. Vol. 263. P. 10289–10294.
- Lavid N., Schwartz A., Yarden O., Tel-Or E. The involvement of polyphenols and peroxidase activities in heavy-metal accumulation by epidermal glands of the waterlily (*Nymphaeaceae*) // *Planta.* 2001. Vol. 212. P. 323–331.
- LeDuc D. L., Tarun A. S., Montes-Bayon M., Meija J., Malit M. F., Wu C. P., Abdel Samie M., Chiang C. Y., Tagmount A., Desouza M., Neuhiel B., Bock A., Caruso J., Terry N. Over-expression of selenocysteine methyltransferase in Arabidopsis and Indian mustard increases selenium tolerance and accumulation // *Plant Physiol.* 2004. Vol. 135. P. 377–383.
- LeDuc D. L., Terry N. Phytoremediation of toxic trace elements in soil and water // *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2005. Vol. 32. P. 514–520.
- Lee J., Pena M. M., Nose Y., Thiele D. J. Biochemical characterization of the human copper transporter Ctrl // *J. Biol. Chem.* 2002. Vol. 277. P. 4380–4387.
- Lee S., Moon J. S., Ko T. S., Petros D., Goldbrough P. B., Korban S. S. Over-expression of Arabidopsis phytochelatin synthase paradoxically leads to hypersensitivity to cadmium stress // *Plant Physiol.* 2003. Vol. 131. P. 656–663.
- Leidi E. O., Gomes M. A role for manganese in the regulation of soybean nitrate reductase activity? // *J. Plant Physiol.* 1985. Vol. 118. P. 335–342.
- Le Jean M., Schikora A., Mari S., Briat J. F., Curie C. A loss-of-function mutation in AtYSL1 reveals its role in iron and nicotinamine seed loading // *Plant J.* 2005. Vol. 44. P. 769–782.
- Lemly A. D., Ohlendorf H. M. Regulatory implications of using constructed wetlands to treat selenium-laden wastewater // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2002. Vol. 52. P. 46–56.
- Lerch R. N., Barbarick K. A., Westfall D. G., Follet R. H., McBride T. M., Owen W. F. Sustainable rates of sewage sludge for dryland winter wheat production. II. Production and Income // *J. Prod. Agric.* 1990. Vol. 3. P. 66–71.
- Lerer M., Bar-Akiva A. Nitrogen constituents in manganese-deficient lemon leaves // *Physiol. Plant.* 1976. Vol. 38. P. 13–18.
- Letvenuk L. J., Peterson R. L. Occurrence of transfer cells in vascular parenchyma of *Hieracium florentinum* roots // *Canadian J. Bot.* 1976. Vol. 54. P. 1458–1471.
- Levier K., Day D. A., Guerinot M. L. Iron uptake by symbiosomes from soybean root nodules // *Plant Physiol.* 1996. Vol. 111. P. 893–900.
- Lewis D. H. Boron, lignification and the origin of vascular plants — a unified hypothesis // *New Phytol.* 1980. Vol. 84. P. 209–229.
- Li B. Y., Zhou D. M., Cang L., Zhang H. L., Fan X. H., Qin S. W. Soil micronutrient availability to crops as affected by long-term inorganic and organic fertilizer applications // *Soil Tillage Res.* 2007. Vol. 96. P. 166–173.
- Ligterink W., Hirt H. Mitogen-activated protein (MAP) kinase pathways in plants: versatile signaling tools // *In. Rev. Cytol.* 2001. Vol. 201. P. 209–275.
- Lin M. S., Kao C. H. Senescence of rice leaves. XIII. Changes of Zn²⁺-dependent acid inorganic pyrophosphatase // *J. Plant Physiol.* 1990. Vol. 137. P. 41–45.

- Lin Z. Q., Terry N. Selenium removal by constructed wetlands: quantitative importance of biological volatilization in the treatment of selenium-laden agricultural drainage water // *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37. P. 606–615.
- Lindsay W. L. *Chemical equilibria in soils.* New York: John Wiley & Sons, 1979.
- Lindsay W. L. Chemical reactions in soils that affect availability to plants. A quantitative approach // *Iron nutrition in soils and plants* / Ed. J. Abadía. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1995. P. 7–14.
- Lindsay W. L. Iron oxide solubilization by organic matter and its effect on iron availability // *Iron nutrition and interactions in plants* / Eds Y. Chen, Y. Hadar. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1991. P. 29–36.
- Lindsay W. L. Role of chelation in micronutrient availability // *The plant root and its environment.* Charlottesville: University Press, 1974. P. 507–524.
- Lindsay W. L., Norwell W. A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1978. Vol. 42. P. 421–428.
- Lindsay W. L., Schwab A. P. The chemistry of iron in soils and its availability to plants // *J. Plant Nutr.* 1982. Vol. 5. P. 821–840.
- Lindskog S. Structure and mechanism of carbonic anhydrase // *Pharmacol. Theor.* 1997. Vol. 74. P. 1–20.
- Lindström K. Selenium as a growth factor for plankton in laboratory experiments and in some Swedish lakes // *Hydrobiology.* 1948. Vol. 101. P. 35–38.
- Lindström K., Johanson E. Improved techniques for analysis of selenium in fresh water and biological materials // *Proc. STDA's Intl. Symp.* 8–10 May. Brussels, Selenium–Tellurium Development Association. Grimbergen. 1995. P. 281–286.
- Ling H.-Q., Bauer P., Berezky Z., Keller B., Ganai M. The tomato fer gene encoding a bHLH protein controls iron-uptake responses in roots // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2002. Vol. 99. P. 13938–13943.
- Lipoth S. L., Schoenau J. J. Copper, zinc, and cadmium accumulation in two prairie soils and crops as influenced by repeated applications of manure // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2007. Vol. 170 (3). P. 378–386.
- Lipton D. S., Blanchar R. W., Blevins D. G. Citrate, malate, and succinate concentration in exudates from P-sufficient and P-stressed *Medicago sativa* L. seedlings // *Plant Physiol.* 1987. Vol. 85. P. 315–317.
- Liu J., Reid R. J., Smith F. A. Mechanisms of cobalt uptake in plants: ⁶⁰Co uptake and distribution in *Chara* // *Physiol. Plantarum.* 1998. Vol. 104. P. 351–356.
- Liu J., Reid R. J., Smith F. A. The mechanism of cobalt toxicity in mung beans // *Physiol. Plantarum.* 2000. Vol. 110. P. 104–110.
- Lobreaux S., Briat J. F. Ferritin accumulation and degradation in different organs of pea (*Pisum sativum* L.) during development // *Biochem. J.* 1991. Vol. 274. P. 601–606.
- Lohaus G., Hussmann M., Pennewiss K., Schneider H., Zhu J.-J., Sattelmacher B. Solute balance of a maize (*Zea mays*) source leaf as affected by salt treatment with special emphasis on phloem retranslocation and ion leaching // *J. Exp. Bot.* 2000. Vol. 51. P. 1721–1732.
- Lolkema P. C., Vooijs R. Copper tolerance in *Silene cucubalus* // *Planta.* 1986. Vol. 167. P. 30–36.
- Loneragan J. F. Distribution and movement of copper in plants // *Copper in soils and plants* / Eds J. F. Loneragan, A. D. Robson, R. D. Graham. New York: Academic Press, 1981. P. 165–188.
- Loneragan J. F. Distribution and movement of manganese in plants // *Manganese in soils and plants* // Eds R. D. Graham, R. J. Hannan., N. C. Uren. Dordrecht: Kluwer Acad. Press, 1988. P. 113–124.
- Longnecker N. E., Graham R. D., Card G. Effects of manganese deficiency on the pattern of tillering and development of barley (*Hordeum vulgare* cv. Galleon) // *Field Crops. Res.* 1991a. Vol. 28. P. 85–102.
- Longnecker N. E., Marcar N. E., Graham R. D. Increased manganese content of barley seeds can increase grain yield in manganese deficient-conditions // *Aust. J. Agric. Res.* 1991b. Vol. 42. P. 1065–1074.
- Longnecker N. E., Robson A. D. Distribution and transport of zinc in plants // *Zinc in soils and plants* / Ed. A. D. Robson. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1993. P. 79–91.
- Longnecker N., Welch R. M. Accumulation of apoplastic iron in plant roots: A factor in the resistance of soybean to iron deficiency induced chlorosis? // *Plant Physiol.* 1990. Vol. 92. P. 17–22.
- Lopez R. I., Puigdomenech P. Structure, organization and expression of the eukaryotic translation initiation factor 5, gene in *Zea mays* // *Gene.* 1999. Vol. 240. P. 355–359.
- López-Milán A. F., Morales F., Abadía A., Abadía J. Changes induced by Fe deficiency and Fe resupply in the organic acid metabolism of sugar beet (*Beta vulgaris*) leaves // *Physiol. Plantarum.* 2001a. Vol. 112. P. 31–38.

- López-Milán A. F., Morales F., Abadía A., Abadía J. Effects of iron deficiency on the composition of the leaf apoplastic fluid and xylem sap in sugar beet. Implications for iron and carbon transport // *Plant Physiol.* 2000a. Vol. 124. P. 873–884.
- López-Milán A. F., Morales F., Abadía A., Abadía J. Iron deficiency-associated changes in the composition of the leaf apoplastic fluid from field-grown pear (*Pyrus communis* L.) trees // *J. Exp. Botany.* 2001b. Vol. 52 (360). P. 1489–1498.
- López-Milán A. F., Morales F., Andaluz A., Gogorcean Y., Abadía A., de las Rivas J., Abadía J. Protective mechanisms in roots of iron deficient sugar beet: changes in carbon assimilation and oxygen use // *Plant Physiol.* 2000b. Vol. 124. P. 885–897.
- Lott J. N. A., Cavdek V., Carson J. Leakage of K, Mg, Cl, Ca and Mn from imbibing seeds, grains and isolated seed parts // *Seed Sci. Res.* 1991. Vol. 1. P. 229–233.
- Lott J. N. A., Greenwood J. C., Batten G. D. Mechanisms and regulation of mineral nutrient storage during seed development // *Seed development and germination / Eds H. Kigel, G. N. Y. Galili.* New York: Marcel Dekker, 1995. P. 215–235.
- Lovatt C. J. Evolution of xylem resulted in a requirement for boron in the apical meristems of vascular plants // *New Phytol.* 1985. Vol. 99. P. 509–522.
- Lovell T., Li J., Case D. FeMo cofactor of nitrogenase: energetics and local interactions in the protein environment // *J. Biol. Chem.* 2002. Vol. 7. P. 735–749.
- Lucca P., Hurrell R., Portykus I. Genetic engineering approaches to improve the bioavailability and level of Fe in rice grains // *Theor. Appl. Genet.* 2001. Vol. 102. P. 392–397.
- Lucena J. J. Effect of bicarbonate, nitrate and other environmental factors on iron deficiency chlorosis // *J. Plant Nutr.* 2000. Vol. 23. P. 1591–1606.
- Lucena J. J. Synthetic iron chelates to correct iron deficiency in plants // *Iron nutrition in plants and rhizospheric microorganisms / Eds L. L. Barton, J. Abadía.* Dordrecht: Springer, 2006. P. 103–128.
- Lucena J. J., Garate A., Carpena O. Theoretical and practical studies on chelate-Ca-pH system in solution // *J. Plant Nutr.* 1988. Vol. 11 (6–11). P. 1051–1061).
- Lukaszewski K. M., Blevins D. G. Root growth inhibition in boron-deficient or aluminum-stressed squash may a result of impaired ascorbate metabolism // *Plant Physiol.* 1996. Vol. 112. P. 1135–1140.
- Luo C., Shen Z., Li X. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS // *Chemosphere.* 2005. Vol. 59. P. 1–11.
- Luo Y. M., Christie P., Baker A. J. M. Soil solution Zn and pH dynamics in non-rhizosphere soil and in the rhizosphere of *Thlaspi caerulescens* grown in a Zn/Cd contaminated soil // *Chemosphere.* 2000. Vol. 41. P. 161–164.
- Lüttge U., Laties G. G. Dual mechanisms of ion absorption in relation to long distance transport in plants // *Plant Physiol.* 1966. Vol. 41. P. 1531–1539.
- Lyi S. M., Heller L. I., Rutzke M., Welch R. M., Kochian L. V., Li L. Molecular and biochemical characterization of the selenocysteine Se-methyltransferase gene and Se-methylselenocysteine synthesis in broccoli // *Plant Physiol.* 2005. Vol. 138. P. 409–420.
- Lyons G., Ortiz-Monasterio I., Stangoulis J., Graham R. Selenium concentration in wheat grain: Is there sufficient genotypic variation to use in breeding? // *Plant Soil.* 2005. Vol. 269. P. 369–380.
- Ma J. F. Role of silicon in enhancing the resistance of plants to biotic and abiotic stresses // *Soil. Sci. Plant Nutr.* 2004. Vol. 50. P. 11–18.
- Ma J. F., Sasaki M., Matsumoto H. Al-induced inhibition of root elongation in corn, *Zea mays* L. is overcome by Si addition // *Plant Soil.* 1997. Vol. 188. P. 171–176.
- Maas E. V. Salinity and citriculture // *Tree Physiol.* 1993. Vol. 12. P. 195–216.
- Maas F. M., Van De Wetering D. A. M., Van Beusichem M. L., Bienfait H. F. Characterization of phloem iron and its possible role in the regulation of Fe-efficiency reactions // *Plant Physiol.* 1988. Vol. 87. P. 167–171.
- Mackay J. P., Crossley M. Zinc fingers are sticking together // *Trends Biochem. Sci.* 1998. Vol. 23. P. 1–4.
- MacPherson I. S., Murphy M. E. Type-2 copper-containing enzymes // *Cell. Mol. Life Sci.* 2007. Vol. 64. P. 2887–2899.
- Madrid F., Liphadzi M. S., Kirkham M. B. Heavy metal displacement in chelate-irrigated soil during phytoremediation // *J. Hydrol.* 2003. Vol. 272. P. 107–119.

- Magen H., Imas P. Potential impact of crop diversification and biotechnological inventions on the use of micronutrients // IFA International Simp. on Micronutrients. Delhi, 2004. P. 3–14.
- Mahmoudi H., Ksouri R., Gharsalli M. Differences in responses to iron deficiency between two legumes: lentil (*Lens culinaris*) and chickpea (*Cicer arietinum*) // J. Plant Physiol. 2005. Vol. 162. P. 1237–1245.
- Maier R. J. Nitrogen fixation and respiration: two processes linked by the energetic demands of nitrogenase // Respiration in archaea and bacteria. Vol. 2. Diversity of prokaryotic respiratory systems / Ed. D. Zammoni. Springer, 2004. P. 101–120.
- Maier R. J., Phil T. D., Stuts L., Sray W. Nickel accumulation and storage in *Bradyrhizobium japonicum* // Appl. Environ. Microbiol. 1990. Vol. 56. P. 1905–1911.
- Makkee M., Kieboom A. P. G., Van Bekkum H. Studies on borate esters III. Borate esters of D–mannitol, D–glucitol, D–fructose and D–glucose in water // Rec. Trav. Chimiq. Pays–Bas. 1985. Vol. 104. P. 230–235.
- Marcar N. E. Genotypic variation for manganese efficiency in cereals: PhD Thesis. Adelaide, 1986.
- Marcar N. E., Graham R. D. Effect of seed manganese content on the growth of wheat (*Triticum aestivum*) under manganese deficiency // Plant Soil. 1986. Vol. 96. P. 165–174.
- Marentes E., Grusak M. A. Iron transport and storage within the seed coat and embryo of developing seeds of pea (*Pisum sativum* L.) // Seed Sci. Res. 1998. Vol. 8. P. 367–375.
- Marigo G., Lüttge U., Smith J. A. C. Cytoplasmic pH and the control of crassulacean acid metabolism // Z. Pflanzenphysiol. 1983. Bd 109. S. 405–413.
- Markert B. Instrumental element and multi–element analysis of plant samples. New York etc: John Wiley & Sons, 1996.
- Marme D. The role of calcium in the cellular regulation of plant metabolism // Physiol. Veg. 1985. Vol. 23 (6). P. 945–946.
- Marques A. P. G. C., Oliveira R. S., Samardjieva K. A., Pissarra J., Rangel A. O. S. S., Castro P. M. L. EDDS and EDTA–enhanced zinc accumulation by *Solanum nigrum* inoculated with arbuscular mycorrhizal fungi grown in contaminated soil // Chemosphere. 2008. Vol. 70. P. 1002–1014.
- Marschner H. Mineral plant nutrition of higher plants. London: Acad. Press, 1997. 889 p.
- Marschner H., Römheld V. In vivo measurement of root–induced pH changes at the soil–root interface: effect of plant species and nitrogen source // Z. Pflanzenphysiol. 1983. Vol. 111. P. 241–251.
- Marschner H., Römheld V., Cakmak I. Root–induced changes of nutrient availability in the rhizosphere // J. Plant Nutr. 1987. Vol. 10. P. 1175–1184.
- Marschner H., Römheld V., Kissel M. Different strategies in higher plants in mobilization and uptake of iron // J. Plant Nutr. 1986. Vol. 9. P. 693–713.
- Marschner P. Plant–microbe interactions in the rhizosphere and nutrient cycling // Soil Biology. Vol. 10. Nutrient cycling in terrestrial ecosystems / Eds P. Marschner, Z. Rengel. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 2007. P. 165–182.
- Marschner P., Crowley D. E. Iron stress and pyoverdinin production by a fluorescent pseudomonad in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus*) and barley (*Hordeum vulgare* L.) // Applied Environ. Microbiol. 1997. Vol. 63. P. 277–281.
- Marsh R. P., Shive J. W. Boron as a factor in the calcium metabolism of the corn plants // Soil Sci. 1941. Vol. 51. P. 141–151.
- Marshall W. L., Warakomski J. M. Amorphous silica solubilities: II. Effect of aqueous salt solutions at 25°C // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. Vol. 44. P. 915–924.
- Martinoia E., Klein M., Geisler M., Bovet L., Forestier C., Kolukisaoglu U., Müller–Röber B., Schulz B. Multifunctionality of plant ABC transporters — more than just detoxifiers // Planta. 2002. Vol. 214. P. 345–355.
- Masalha J., Kosegarten H., Elmaci Ö. The central role of microbial activity for iron acquisition in maize and sunflower // Biol. Fertil. Soils. 2000. Vol. 30. P. 433–439.
- Mäser P., Thomine S., Schroeder J. I., et al. Phylogenetic relationships within cation transporter families of *Arabidopsis* // Plant Physiol. 2001. Vol. 126. P. 1646–1667.
- Mathesius U. Flavonoids induced in cells undergoing nodule organogenesis in white clover are regulators of auxin breakdown by peroxidase // J. Exp. Bot. 2001. Vol. 52. P. 419–426.
- Mathys W. Vergleichende Untersuchungen der Zinkaufnahme von resistenten und sensitiven Populationen von *Agrostis tennis* Sibth. // Flora. 1973. Bd 165 (5). S. 492–499.

- Matoh T.* Boron in plant cell walls // *Plant Soil*. 1997. Vol. 193. P. 59–70.
- Matoh T., Kawaguchi S., Kobayashi M.* Ubiquity of a borate–rhamnogalacturonan II complex in the cell walls of higher plants // *Plant Cell Physiol*. 1996. Vol. 37. P. 636–640.
- Matoh T., Kobayashi M.* Boron and calcium, essential inorganic constituents of pectic polysaccharides in higher plant cell walls // *J. Plant Res*. 1998. Vol. 111. P. 179–190.
- Matsunaga T., Ishii T., Matsumoto S., Higuchi M., Darvill A., Albersheim P., O'Neill M. A.* Occurrence of the primary cell wall polysaccharide rhamnogalacturonan II in pteridophytes, lycophytes, and bryophytes. Implications for the evolution of vascular plants // *Plant Physiol*. 2004. Vol. 134. P. 339–351.
- Maupin-Furlow J. A., Rosentel J. K., Lee J. H., Deppenmeier U., Gunsalus R. P., Shanmugam K. T.* Genetic analysis of the modABCD (molybdate transport) operon of *Escherichia coli* // *J. Bact*. 1995. Vol. 177. P. 4851–4856.
- Mazé P.* Determination des elements minéraux rares nécessaires a development du maïs // *Comptes Rendus de l'Academie des Science*. 1915. Vol. 160. P. 211–214.
- Mazzolini A. P., Pallaghy C. K., Legge G. J. F.* Quantitative microanalysis of Mn, Zn, and other elements in mature wheat seed // *New Phytol*. 1985. Vol. 100. P. 483–509.
- McCay-Buis T. S., Huber D. M., Graham R. D., Phillips J. D., Miskin K. E.* Manganese seed content and take-all of cereals // *J. Plant Nutr*. 1995. Vol. 18. P. 1711–1721.
- McDonald G. R., Genc Y., Graham R. D.* A simple method to evaluate genetic variation in grain zinc concentration by correcting for differences in grain yield // *Plant Soil*. 2008. Vol. 306. P. 49–55.
- McLaren R. G., Crawford D. V.* Studies on soil copper. I. The fraction of copper in soils // *J. Soil Sci*. 1973. Vol. 24 (2). P. 172–181.
- Meers E., Ruttens A., Hopgood M. J., Samson D., Tack F. M. G.* Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals // *Chemosphere*. 2005. Vol. 58. P. 1011–1022.
- Meharg A. A.* Mechanisms of plant resistance to metal and metalloid ions and potential biotechnological applications // *Plant Soil*. 2005. Vol. 274. P. 163–174.
- Meharg A. A., Hartley-Whitaker J.* Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and non-resistant plant species // *New Phytol*. 2002. Vol. 154. P. 29–43.
- Mehari A., Mrema F. A., Weih M.* The suitability of *Acacia tortilis* as an alternative tree manure crop to *Leucaena leucocephala* in sub-Saharan Africa // *Afr. J. Ecol*. 2005. Vol. 43. P. 162–165.
- Mehrotra S. C., Sharma C. P., Agarwala S. C.* A search for extractions to evaluate the iron status of plants // *Soil Sci. Plant Nutr*. 1985. Vol. 31. P. 155–162.
- Mehta P., Hale T., Christen P.* Evolutionary relationships among aminotransferases // *Europ. J. Biochem*. 1989. Vol. 186. P. 249–253.
- Mehta S. K., Gaur J. P.* Heavy metal-induced praline accumulation and its role in ameliorating metal toxicity in *Chlorella vulgaris* // *New Phytologist*. 1999. Vol. 143. P. 253–259.
- Meija J., Montes-Bayon M., Le Duc D. L., Terry N., Caruso J. A.* Simultaneous monitoring of volatile selenium and sulfur species from Se accumulating plants (wild type and genetically modified) by GC/MS and GC/ICPMS using solid-phase microextraction for sample introduction // *Anal. Chem*. 2002. Vol. 74. P. 5837–5844.
- Mench M. J., Fargues S.* Metal uptake by iron efficient and inefficient oats // *Plant Soil*. 1994. Vol. 165. P. 227–233.
- Mendel R. R.* Biology of the molybdenum cofactor // *J. Exp. Bot*. 2007. Vol. 58. N 9. P. 2289–2296.
- Mendel R. R., Bittner F.* Cell biology of molybdenum // *Biochim. Biophys. Acta*. 2006. Vol. 1763. P. 621–635.
- Mendel R. R., Hänsch R.* Molybdoenzymes and molybdenum cofactor in plants // *J. Exp. Botany*. 2002. Vol. 53 (375). P. 1689–1698.
- Mendoza C., Viteri F. E., Lönnerdal B., Young K. A., Raboy V., Brown K. H.* Effect of genetically modified, low-phytic acid maize on absorption of iron from tortillas // *Am. J. Clin. Nutr*. 1998. Vol. 68. P. 1123–1127.
- Mengel K.* Iron availability in plant tissues — iron chlorosis on calcareous soils // *Plant Soil*. 1994. Vol. 165. P. 275–283.
- Mengel K.* Iron availability in plant tissues — iron chlorosis on calcareous soils // *Iron nutrition in soils and plants* / Ed. J. Abadía. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1995. P. 389–397.

- Mengel K., Geutzen G. Relationship between iron chlorosis and alkalinity in *Zea mays* // *Physiol. Plant.* 1988. Vol. 72. P. 460–465.
- Mengel K., Kirkby E. A. Principles of plant nutrition. Bern: Int. Potash Inst., 1987. 687 p.
- Mengel K., Malissiovas N. Bicarbonat als auslösender Faktor der Eisenchlorose bei der Weinrebe (*Vitis vinifera*) // *Vitis.* 1981. Vol. 20. 235–243.
- Mengel K., Planker R., Hoffmann B. Relationship between leaf apoplast pH and iron chlorosis of sunflower (*Helianthus annuus* L.) // *J. Plant Nutr.* 1994. Vol. 17. P. 1053–1065.
- Mettler I. J., Mandala S., Taiz L. Characterization of in vitro proton pumping by microsomal vesicles isolated from corn coleoptiles // *Plant Physiol.* 1982. Vol. 70. P. 1738–1742.
- Metwally A., Safronova V. I., Belimov A. A., Dietz K.-J. Genotypic variation of the response to cadmium toxicity in *Pisum sativum* // *J. Exp. Bot.* 2005. Vol. 56. P. 167–178.
- Michael G. The control of root hair formation: suggested mechanisms // *Plant Nutr. Soil Sci.* 2001. Vol. 164 (2). P. 111–119.
- Michel H. The mechanism of proton pumping by cytochrome *c* oxidase // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1998. Vol. 95 (22). P. 12819–12824.
- Micronutrient deficiencies in global crop production / Ed. B. J. Alloway. Heidelberg: Springer Science + Business Media B.V., 2008. 353 p.
- Mikkelsen R. L., Page A. L., Bingham F. T. Factors affecting selenium accumulation by agricultural crop species // *Selenium in agriculture and the Environment.* N 23 / Ed. L. W. Jacobs. Madison: SSSA Special Publ., 1989. P. 65–94.
- Miller G. W., Shigematsu A., Welkie G. W., Motoji N., Szek M. Potassium effect on iron stress in tomato. II. The effects on root CO₂-fixation and organic acid formation // *J. Plant Nutr.* 1990. Vol. 13. P. 1355–1370.
- Miller E. R., Lei X., Ullrey D. E. Trace elements in animal nutrition // *Micronutrients in Agriculture.* 2nd edn. N 4 / Eds J. J. Mortvedt, F. R. Cox, L. M. Shuman, R. M. Welch. Madison: SSSA Book Series. WI, 1991. P. 593–662.
- Miller R. O., Jacobsen J. S., Skogley E. O. Aerial accumulation and partitioning of nutrients by hard red spring wheat // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 1993. Vol. 24. P. 2389–2407.
- Mills R. F., Krijger G. C., Baccarini P. J., Hall J. L., Williams L. E. Functional expression of AtHMA4, a P_{1B}-type ATPase in the Zn/Co/Cd/Pb subclass // *Plant J.* 2003. Vol. 35. P. 164–175.
- Mishra B. N., Prasad R., Gangaiah B. Organic manures for increased rice productivity and sustained supply of Fe to rice // *Acta Agron Hung.* 2004. Vol. 52. P. 391–397.
- Mizuno N., Inazu O., Kamada K. Characteristics of concentrations of copper, iron and carbohydrates in copper deficient wheat plants // *Proceed. Ninth International Plant Nutr. Colloquium* / Ed. A. Scaife. Warwick, 1982. P. 396–399.
- Molas J. Changes in morphological and anatomical structure of cabbage (*Brassica oleracea* L.) outer leaves and in ultrastructure of their chloroplasts caused by an in vitro excess of nickel // *Photosynthetica.* 1997. Vol. 34. P. 513–522.
- Moller S. G., McPherson M. J. Developmental expression and biochemical analysis of the *Arabidopsis atao1* gene encoding an H₂O₂-generating diamine oxidase // *Plant J.* 1998. Vol. 13. P. 781–791.
- Montalbini P. Inhibition of hypersensitive response by allopurinol to the host in the incompatible relationship between *Phaseolus vulgaris* and *Uromyces phaseoli* // *J. Phytopathology.* 1992. Vol. 134. P. 218–228.
- Montalbini P. Purification and some properties of xanthine dehydrogenase from wheat leaves // *Plant Science.* 1998. Vol. 134. P. 89–102.
- Montañes L., Heras L., Abadía J., Sanz M. Plant analysis interpretation based on a new index: deviation from optimum percentage (DOP) // *J. Plant Nutr.* 1993. Vol. 16. P. 1289–1308.
- Moog P. R., van der Kooij T. W. A., Brüggermann W., Schiefelbein J. W., Kuiper P. J. C. Responses to iron deficiency in *Arabidopsis thaliana*: the turbo iron reductase does not depend on the formation of root hairs and transfer cells // *Planta.* 1995. Vol. 195. P. 505–513.
- Moore P. A., Patrick W. H. Effect of zinc deficiency on alcohol dehydrogenase activity and nutrient uptake in rice // *Agron. J.* 1988. Vol. 80. P. 882–885.
- Moraghan J. T. Plant tissue testing for micronutrient deficiencies and toxicities // *Micronutrient in tropical foods* / Ed. P. L. G. Vlek. Heidelberg: Martinus Nijhoff / Dr W. Junk Publ., 1985. P. 201–219.
- Moraghan J. T., Grafton K. Seed-zinc concentration and the zinc-efficiency trait in navy bean // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1999. Vol. 63 (4). P. 918–922.

- Morales F., Grasa R., Abadía A., Abadía J. Iron chlorosis paradox in fruit trees // J. Plant Nutr. 1998. Vol. 21. P. 815–825.
- Morales F., Grasa R., Gogoreena Y., Abadía A., Abadía J. Where is Fe located in iron-chlorotic peach leaves? // 10th Int. Symp. Iron Nutrition and Interactions in Plants. Houston, 2000. P. 99.
- Morel J. L., Habib L., Plantureux S., Guckert A. Influence of maize root mucilage on soil aggregate stability // Plant Soil. 1991. Vol. 136. P. 111–119.
- Morel J. L., Mench M., Guckert A. Measurement of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ binding with mucilage exudates from maize (*Zea mays* L.) roots // Biol. Fert. Soils. 1986. Vol. 2. P. 29–34.
- Mori S. Iron acquisition by plants // Curr. Opin. Plant Biol. 1999. Vol. 2. P. 250–253.
- Mori S. Iron transport in graminaceous plants // Metal ions in biological systems / Eds A. Sigel, H. Sigel. New York etc: Marcel Dekker Inc., 1998. P. 215–238.
- Mori S., Nishizawa N., Hayashi H., Chino M., Yoshimura E., Ishihara J. Why are young rice plants highly susceptible to iron deficiency? // Iron nutrition and interaction in plants / Eds Y. Chen, Y. Hadar. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1991. P. 175–188.
- Morohashi Y. Peroxidase activity develops in the micropylar endosperm of tomato seeds prior to radicle protrusion // J. Exp. Bot. 2002. Vol. 53. P. 1643–1650.
- Morris C. E., Homann U. Cell surface regulation and membrane tension // J. Membrane Biol. 2001. Vol. 179. P. 79–102.
- Morrison R. S., Brooks R. D., Reeves R. D., Malaise F., Horowitz P., Aronson M., Merriam G. R. The diverse chemical forms of heavy-metals in tissue extracts of some metallophytes from Shaba province, Zaire // Phytochemistry. 1981. Vol. 20. P. 455–458.
- Mortvedt J. J. Iron sources and management practices for correcting iron chlorosis problems // J. Plant Nutr. 1986. Vol. 9 (3–7). P. 961–974.
- Mortvedt J. J. Micronutrient fertilizers and fertilization practices // Micronutrient in tropical foods / Ed. P. L. G. Vlek. Netherlands: Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk Publ., 1985. P. 221–235.
- Moussavi-Nik M., Pearson J. N., Hollamby G. J., Graham R. D. Dynamics of nutrient remobilization during germination and early seedling development in wheat // J. Plant Nutr. 1998. Vol. 21 (3). P. 421–434.
- Mullins G. L., Sommers L. E., Housley T. L. Metal speciation in xylem and phloem exudates // Plant Soil. 1986. Vol. 96. P. 377–391.
- Munch J. C., Ottow J. C. G. Preferential reduction of amorphous to crystalline iron oxides by bacterial activity // Soil Sci. 1980. Vol. 129. P. 15–21.
- Murasugi A., Wada C., Hayashi Y. Purification and unique properties in UV and CD spectra of Cd-binding peptides 1 from *Schizosaccharomyces pombe* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1981. Vol. 103. P. 1021–1028.
- Murata Y., Ma J. F., Yamaji N., Ueno D., Nomoto K., Iwashita T. A specific transporter for iron(III)-phytosiderophore in barley roots // Plant J. 2006. P. 563–572.
- Murillo M., Leustek T. Adenosine-5¹-triphosphatesulfurylase from *Arabidopsis thaliana* and *Escherichia coli* are functionally equivalent but structurally and kinetically divergent: nucleotide sequence of two adenosine-5¹-triphosphatesulfurylase cDNA from *Arabidopsis thaliana* and analysis of a recombinant enzyme // Arch. Biochem. Biophys. 1995. Vol. 323. P. 195–204.
- Nable R. O. Distribution of boron within barley genotypes with differing susceptibilities to boron toxicity // J. Plant Nutr. 1991. Vol. 14. P. 453–461.
- Nagano Y., Furuhashi H., Inaba T., Sasaki Y. A novel class of plant-specific zinc-dependent DNA-binding protein that binds to A/T-rich DNA sequences // Nucleic Acids Research. 2001. Vol. 29 (20). P. 4097–4105.
- Nagarathana K. C., Shetty A., Bhat S. G., Sherry H. S. The possible involvement of lipoxygenase in down mildew resistance in pearl millet // J. Exp. Bot. 1992. Vol. 43. P. 1283–1287.
- Nakanishi H., Yamaguchi H., Sasakuma T., Nishizawa N., Mori S. Two dioxygenase genes, *Ids3* and *Ids2*, from *Hordeum vulgare* are involved in the biosynthesis of mugineic acid family phytosiderophores // Plant Mol. Biol. 2000. Vol. 44. P. 199–207.
- Napier R. M. Models of auxin binding // J. Plant Growth Reg. 2002. Vol. 20. P. 244–254.
- Napier R. M. Plant hormone binding sites // Ann. Bot. 2004. Vol. 93. N 3. P. 227–233.
- Nauholz E. Photoreduction von Fe in Zusammenhang mit dem Metabolismus organischer Säuren: Dissertation, Gießen, 1989. 125 s.

- Negishi T., Nakanishi H., Yazaki J., Kishimoto N., Fujii F., Shimbo K., Yamamoto K., Sakata K., Sasaki T., Kikuchi S., Mori S., Nishizawa N. K. cDNA microarray analysis of gene expression during Fe-deficiency stress in barley suggests that polar transport of vesicles is implicated in phytosiderophore secretion in Fe-deficient barley roots // *Plant J.* 2002. Vol. 30. P. 83–94.
- Neilands J. B. Siderophores of bacteria and fungi // *Microbial. Sci.* 1984. Vol. 1. P. 9–14.
- Neilsen G. H., Hogue E. J. Foliar application of chelated and mineral zinc sulphate to Zn-deficient «Mc Intosh» seedlings // *Hortsci.* 1983. Vol. 18. P. 915–917.
- Nellen A., Rojahn B., Kindl H. Lipoxygenase forms located at the plant plasma membrane // *Zeitschrift Naturforsch.* 1995. Vol. 50c. P. 29–36.
- Ness P. J., Woolhouse H. W. RNA synthesis in *Phaseolus* chloroplasts. I. Ribonucleic acid synthesis and senescing leaves // *J. Exp. Bot.* 1980. Vol. 31. P. 223–233.
- Neue H. U., Quinjano C., Senadhira D., Setter T. Strategies for dealing with micronutrient disorders and salinity in lowland rice systems // *Field crop Research.* 1998. Vol. 56. P. 139–155.
- Neumann K. H., Sterward F. C. Investigations on the growth and metabolism of cultured explants of *Daucus carota*. I. Effects of iron, molybdenum and manganese on growth // *Planta.* 1968. Vol. 81. P. 333–350.
- Newcomb W., Peterson R. L. The occurrence and ontogeny of transfer cells with lateral roots and root nodules in Leguminosae // *Canadian J. Bot.* 1979. Vol. 57. P. 2583–2602.
- Ng B. H., Anderson J. W. Light-dependent incorporation of selenite and sulphite into selenocysteine and cysteine by isolated pea chloroplasts // *Phytochem.* 1979. Vol. 17. P. 2069–2074.
- Nguyen J. Plant xanthine dehydrogenase: its distribution, properties and function // *Physiol. Vegetale.* 1986. Vol. 24. P. 263–281.
- Nicolardot B., Recous S., Mary B. Simulation of C and N mineralisation during crop residue decomposition: a simple dynamic model based on the C: N ratio of the residues // *Plant Soil.* 2001. Vol. 228. P. 83–103.
- Nieboer E., Richardson D. H. S. The replacement of the nondescript term «heavy metal» by a biologically significant and chemically signification of metal ions // *Environ. Pollution.* 1980. Vol. B1. P. 3–26.
- Nigam S. N., Tu J.-I., McConnel W. B. Distribution of selenomethylcysteine and some other amino acids in species of *Astragalus*, with special reference to their distribution during the growth of *A. bisulcatus* // *Phytochemistry.* 1969. Vol. 8. P. 1161–1165.
- Nikolic M., Römheld V. Does high bicarbonate supply to roots change availability of iron in the leaf apoplast? // *Plant Soil.* 2002. Vol. 241. P. 61–74.
- Nikolic M., Römheld V. Mechanisms of Fe uptake by the leaf symplast: Is Fe inactivation in leaf a cause of Fe deficiency chlorosis? // *Plant Soil.* 1999. Vol. 215. P. 229–237.
- Nikolic M., Römheld V. Nitrate does not result in iron inactivation in the apoplast of sunflower leaves // *Plant Physiol.* 2003. Vol. 132 (3). P. 1303–1314.
- Noctor G., Foyer C. H. Ascorbate and glutathione: keeping active oxygen under control // *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 1998. Vol. 49. P. 249–279.
- Noguchi A., Hasegawa I., Yazaki J. Use of xylem sap to determine differences in the availability of mineral elements in soils // *Plant nutrition — Food security and sustainability of agro-ecosystems* / Eds W. J. Horst et al. Dordrecht etc: Kluwer Acad. Publ., 2001. P. 734–735.
- Norrish K. The geochemistry and mineralogy of trace elements // *Trace elements in soil-plant-animal-system.* New York: Acad. Press, 1975. 55 p.
- Norvell W. A. Reactions of metal chelates in soils and nutrient solutions // *Micronutrient in agriculture.* Madison: Soil Sci. Soc. America, 1991. P. 187–227.
- Norvell W. A., Lyndsay W. L. Reactions of DTPA chelates of iron, zinc, copper and manganese with soils // *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 1972. Vol. 36. P. 778–783.
- Novoselov S. V., Rao M., Onoshoko N. V. et al. Selenoproteins and selenocysteine insertion in the model plant system, *Chlamydomonas reinhardtii* // *EMBO J.* 2002. Vol. 21. P. 3681–3693.
- Nowak K., Luniak N., Witt C., Wustefeld Y., Wachter A., Mendel R. R., Hansch R. Peroxisomal localization of sulfite oxidase separates it from chloroplast-based sulfur assimilation // *Plant Cell Physiol.* 2004. Vol. 45. P. 1889–1894.
- Nriagi J. O. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere // *Nature.* 1979. Vol. 279. P. 409–411.

- Nyatsanaga T., Pierre W. H.* Effect of nitrogen fixation by legumes on soil acidity // *Agron. J.* 1973. Vol. 65. P. 936–940.
- Nyomora A. M., Brown P. H., Freeman M.* Fall foliar-applied boron increases tissue boron concentration and nut set of almond // *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 1997. Vol. 122. P. 405–410.
- Öberg G.* Chloride and organic chlorine in soils // *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 1998. Vol. 26. P. 137–144.
- Obermeyer G., Kriechbaumer R., Strasser D., Maschessnig A., Bentrup F.-W.* Boric acid stimulates the plasma membrane H⁺-ATPase of ungerminated lily pollen grains // *Physiol. plantarum.* 1996. Vol. 98. P. 281–290.
- O'Brian T. P., Sammut M. E., Lee J. W., Smart M. G.* The vascular system of the wheat spikelet // *Austr. J. Plant Physiol.* 1985. Vol. 12. P. 487–511.
- Ockenden I., Lott N. A.* Changes in the distribution of magnesium, potassium, calcium and phosphorus during growth of *Cucurbita* seedling // *J. Exp. Bot.* 1988. Vol. 39 (204). P. 973–980.
- Ohki K.* Manganese deficiency and toxicity levels for «Bragg» soybeans // *Agron. J.* 1976. Vol. 68. P. 861–864.
- Ohwaki Y., Kraokaw S., Chotechuen S., Egawa Y., Sugahara K.* Differences in responses to iron deficiency among various cultivars of mungbean (*Vigna radiate* (L.) Wilczek) // *Plant Soil.* 1997. Vol. 192. P. 107–114.
- Okumura N., Nishizawa N. K., Umehara Y., Ohata T., Nakanishi H., Yamaguchi T., Chino M., Mori S.* A dioxygenase gene (*Ids2*) expressed under iron deficiency conditions in the roots of *Hordeum vulgare* // *Plant Mol. Biol.* 1994. Vol. 25. P. 705–719.
- Olsen R. A., Bennett J. H., Brown J. C.* Chemical aspects of the Fe stress response mechanism in tomatoes // *J. Plant Nutr.* 1981. Vol. 3. P. 905–921.
- Olsen R. A., Brown J. C.* Light-induced reduction of Fe³⁺ as related to causes of chlorosis in cotton // *J. Plant Nutr.* 1981. Vol. 3. P. 767–787.
- Olsen R. A., Brown J. C.* Factors related to iron uptake by dicotyledonous and monocotyledonous plants. I. pH and reductant // *J. Plant Nutr.* 1980a. Vol. 2 (6). P. 629–645.
- Olsen R. A., Brown J. C.* Factors related to iron uptake by dicotyledonous and monocotyledonous plants. II. The reduction of Fe³⁺ as influenced by roots and inhibitors // *J. Plant Nutr.* 1980b. Vol. 2 (6). P. 647–660.
- Olsen R. A., Clark R. B., Bennett J. H.* The enhancement of soil fertility by plant roots // *Am. Scientist.* 1981. Vol. 69. P. 378–384.
- O'Neill M. A., Warrenfeltz D., Kates K., Pellerin P., Doco T., Darvill A. G., Albersheim P.* Rhamnogalacturonan-II, a pectic polysaccharide in the walls of growing plant cell, forms a dimmer that is covalently cross-linked by a borate ester // *J. Biol. Chem.* 1996. Vol. 271. P. 22923–22930.
- Oparka K. J., Gates P.* Transport of assimilates in developing caryopsis of rice (*Oryza sativa* L.). The pathways of water and assimilated carbon // *Planta.* 1981. Vol. 152. P. 388–396.
- Ortiz D. F., Ruscitti T., McCue K. F., Ow D. W.* Transport of metal-binding peptides by HMT1, a fission yeast ABC-type vacuolar membrane protein // *J. Biol. Chem.* 1995. Vol. 270. P. 4721–4728.
- O'Sullivan D. J., O'Gara F.* Traits of fluorescent *Pseudomonas* spp. involved in suppression of plant root pathogens // *Microbiol. Rev.* 1992. Vol. 56. P. 662–676.
- O'Sullivan M.* Aldolase activity in plants as an indicator of zinc deficiency // *J. Sci. Food Agric.* 1970. Vol. 21. P. 607–609.
- Ottow J. C. G., Benckiser G., Watanabe I., Santiago S.* Multiple nutritional soil stress as the prerequisite for iron toxicity of wetland rice (*Oryza sativa* L.) // *Tropical Agriculture (Trinidad).* 1983. Vol. 60. P. 102–106.
- Ozturk L., Yazici M. A., Yucel C., Torun A., Cekic C., Bagci A., Ozkan H., Braun H.-J., Sayers Z., Cakmak I.* Concentration and localization of zinc during seed development and germination in wheat // *Physiol. Plantarum.* 2006. Vol. 128. P. 144–152.
- Padmaja K., Prasad D. D. K., Prasad A. R. K.* Effect of selenium on chlorophyll biosynthesis in mung bean seedlings // *Phytochemistry.* 1989. Vol. 28. P. 3321–3324.
- Page V., Feller U.* Selective transport of zinc, manganese, nickel, cobalt and cadmium in the root system and transfer to the leaves in young wheat plants // *Ann. Bot.* 2005. Vol. 96. P. 425–434.
- Page V., Weisskopf L., Feller U.* Heavy metals in white lupin: uptake. Root-to-shoot transfer and redistribution within the plant // *New Phytologist.* 2006. Vol. 171. P. 329–241.

- Palmgren M. G.* Plant plasma membrane H⁺-ATPases: powerhouses for nutrient uptake // *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 2001. Vol. 52. P. 817–845.
- Palmgren M. G., Axelsen K. B.* Evolution of P-type ATPases // *Biochim. Biophys. Acta.* 1998. Vol. 1365. P. 37–45.
- Palomino M., Kennedy P. G., Simms E. L.* Nickel hyperaccumulation as an anti-herbivore trait: considering the role of tolerance to damage // *Plant Soil.* 2007. Vol. 293. P. 189–195.
- Pandolfini T., Gabbriellini R., Comparini C.* Nickel toxicity and peroxidase activity in seedlings of *Triticum aestivum* L. // *Plant Cell Environ.* 1992. Vol. 15. P. 719–725.
- Panina E. M., Mironov A. A., Gelfand M. S.* Comparative genomics of bacterial zinc regulons: enhanced ion transport, pathogenesis, and rearrangement of ribosomal proteins // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2003. Vol. 100. P. 9912–9917.
- Papadopoulos P., Rowell D. L.* The reactions of copper and zinc with calcium carbonate surfaces // *J. Soil. Sci.* 1989. Vol. 40. P. 39–48.
- Papoyan A., Kochian L. V.* Identification of *Thlaspi caerulescens* genes that may be involved in heavy metal hyperaccumulation and tolerance. Characterization of a novel heavy metal transporting ATPase // *Plant Physiol.* 2004. Vol. 136. P. 3814–3823.
- Parker D. R., Feist L. J., Varvel T. W., Thomason D. N., Zhang Y.* Selenium phytoremediation potential of *Stanleya pinnata* // *Plant Soil.* 2003. Vol. 249. P. 157–165.
- Parmelee R. W., Crossley Jr.* Earthworm production and role in the nitrogen cycle of a no-tillage agroecosystem on the Georgia piedmont // *Pedobiologia.* 1988. Vol. 32. P. 353–361.
- Passardi F., Cosio C., Penel C., Dunand C.* Peroxidases have more functions than a Swiss army knife // *Plant Cell Rep.* 2005. Vol. 25. P. 255–265.
- Passardi F., Penel C., Dunand C.* Performing the paradoxical: how plant peroxidases modify the cell wall // *Trends Plant Sci.* 2004. Vol. 9. P. 534–540.
- Pate J. S.* Exchange of solutes between phloem and xylem and circulation in the whole plant // *Transport in plant. I. Phloem transport.* Encyclopedia of plant physiology Berlin: Springer Verlag, 1975. P. 451–473.
- Pearce D. A., Sherman F.* Toxicity of copper, cobalt, and nickel salts is dependent on histidine metabolism in the yeast *Saccharomyces cerevisiae* // *J. Bacteriology.* 1999. Vol. 181. P. 4774–4779.
- Pearson J. N., Jenner C. F., Rengel Z., Graham R. D.* Differential transport of Zn, Mn and sucrose during longitudinal axis of development wheat grains // *Physiol. Plantarum.* 1996a. Vol. 97. P. 332–338.
- Pearson J. N., Rengel Z.* Distribution and remobilization of Zn and Mn during grain development in wheat // *J. Exp. Bot.* 1994. Vol. 45. P. 1829–1835.
- Pearson J. N., Rengel Z., Jenner C. F., Graham R. D.* Dynamics of zinc and manganese movement in developing wheat grains // *Aust. J. Plant Physiol.* 1998. Vol. 25. P. 139–144.
- Pearson J. N., Rengel Z., Jenner C. F., Graham R. D.* Manipulation of xylem transport affects Zn and Mn transport into developing wheat grains of cultured ears // *Physiol. Plantarum.* 1996b. Vol. 98. P. 229–234.
- Pearson J. N., Rengel Z., Jenner C. F., Graham R. D.* Transport of zinc and manganese to developing wheat grains // *Physiol. Plantarum.* 1995. Vol. 95. P. 449–455.
- Peijnenburg W. J. G. M., Jager T.* Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: matrix issues // *Ecotoxicol. Environ. Safe.* 2003. Vol. 56. P. 63–77.
- Peleg Z., Saranga Y., Yazici A., Fahima T., Ozturk L., Cakmak I.* Grain zinc, iron and protein concentrations and zinc-efficiency in wild emmer wheat under contrasting irrigation regimes // *Plant Soil.* 2008. Vol. 306. P. 57–67.
- Peng X. X., Yamauchi M.* Ethylene production in rice bronzing leaves induced by ferrous iron // *Plant Soil.* 1993. Vol. 149. P. 227–234.
- Pérez-Sanz A., Lucena J. J.* Synthetic ion oxides as sources of Fe in a hydroponic culture of sunflower // *Iron nutrition in soils and plants / Ed. J. Abadia.* Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1995. P. 241–246.
- Perret P.* Beziehungen zwischen Bodenatmosphäre, Bodenpflege und dem Auftreten der Chlorose // *Mitt. Klosterneuburg.* 1979. Bd 29. S. 166–169.
- Persans M. W., Nieman K., Salt D. E.* Functional activity and role of cation-efflux family members in Ni hyperaccumulation in *Thlaspi goesingense* // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2001. Vol. 98. P. 9995–10000.
- Pestana M., Correia P. J., Varennes A. D., Abadia J., Faria E. A.* The use of floral analysis to diagnose the nutritional status of oranges trees // *J. Plant Nutr.* 2001. Vol. 24. P. 1913–1923.

- Pestana M., Faria E. A., de Varennes A.* Lime-induced iron chlorosis in fruit trees // Production practices and quality assessment of food crops. Vol. 2. Plant mineral nutrition and pesticide management. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2004. P. 171–215.
- Peters J. W., Szilagyí R. K.* Exploring new frontiers of nitrogenase structure and mechanism // Current Opinion in Chemical Biology. 2006. Vol. 10. P. 101–108.
- Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment // Eds I. Raskin, B. D. Ensley. New York: Wiley Intersci., 2000. 304 p.
- Piccini D. F., Malavolta E.* Effect of nickel on two common bean cultivars // J. Plant Nutr. 1992. Vol. 15. P. 2343–2350.
- Pich A., Scholz G.* Nicotianamine and the distribution of iron into apoplast and symplast of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.). II. Uptake of iron by protoplasts from the variety Bonner Beste and its nicotianamine-less mutant *chloronerva* and the compartmentation of iron in leaves // J. Exp. Bot. 1991. Vol. 42. P. 1517–1523.
- Pich A., Scholz G., Stephan U. W.* Iron-dependent changes of heavy metals, nicotianamine, and citrate in different plant organs and in xylem exudate of two tomato genotypes. Nicotianamine as possible copper translocator // Plant Soil. Vol. 1994. Vol. 165. P. 189–196.
- Pickering I. J., Prince R. C., Salt D. E., George G. N.* Quantitative, chemically specific imaging of selenium transformation in plants // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2000. Vol. 97. P. 10717–10722.
- Pickering I. J., Wright C., Bubner B., Ellis D. R., Persans M. W., Yu E. Y., George G. N., Prince R. C., Salt D. E.* Chemical form and distribution of selenium and sulfur in the selenium hyperaccumulator *Astragalus bisulcatus* // Plant Physiol. 2003. Vol. 131. P. 1–8.
- Pilbeam D. J., Kirkby E. A.* The physiological role of boron in plants // J. Plant Nutr. 1983. Vol. 6. P. 563–582.
- Pilon-Smits E.* Phytoremediation // Annu. Rev. Plant Biol. 2005. Vol. 56. P. 15–39.
- Pinton R., Cesco S., Santi S., Agnolon F., Varanini Z.* Water-extractable humic substances enhance iron deficiency responses by Fe-deficient cucumber plants // Plant Soil. 1999. Vol. 210. P. 145–157.
- Pirson A.* A study of the nutrition and metabolism of *Fontinalis* and *Chlorella* // Z. Bot. 1937. P. 193–267.
- Pissarek H. P.* Untersuchungen der durch Kupfermangel bedingten anatomischen Veränderungen bei Hafer- und Sonnenblumen // Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 1974. Vol. 137. P. 224–234.
- Pitman M. G.* Transport across plant roots // Quarterly Rev. Biophys. 1982. Vol. 15. P. 481–554.
- Pollacco J., Freyermuth S., Gerendas J., Cianzio S.* Soybean genes involved in nickel insertion into urease // J. Exp. Bot. 1999. Vol. 50. P. 1149–1156.
- Polle A., Chakrabarti K., Chakrabarti S., Seifert F., Scharmell P., Rennenderg H.* Antioxidants and manganese deficiency in needles of Norway spruce (*Picea abies* L.) trees // Plant Physiol. 1992. Vol. 99. P. 1084–1089.
- Porta H., Rocha-Sosa M.* Plant lipoxygenases: physiological and molecular features // Plant Physiol. 2002. Vol. 130. P. 15–21.
- Powell P. T., Szaniszló P. J., Cline G. R., Reid C. P. P.* Hydroxamate siderophores in the iron nutrition of plants // J. Plant. Nutr. 1985. Vol. 5. P. 653–973.
- Prask J. A., Plocke D. J.* A role of zinc in the structural integrity of the cytoplasmic ribosomes of *Euglena gracilis* // Plant Physiol. 1971. Vol. 48. P. 150–155.
- Prescott A. G., John P.* Dioxygenase: molecular structure and role in plant metabolism // Annu. Rev. Plant. Physiol. Plant. Mol. Biol. 1996. Vol. 47. P. 245–271.
- Price G. D., Caemmerer Sv., Evans J. R., Yu J.-W., Lloyd J., Oja V., Kell P., Harrison K., Gallagher A., Badger M. R.* Specific reduction of chloroplast carbonic anhydrase activity by antisense RNA in transgenic tobacco plants has a minor effect on photosynthetic CO₂ assimilation // Planta. 1994. Vol. 193. P. 331–340.
- Puig S., Andrés-Colás N., Garsía-Molina A., Peñarrubia L.* Copper and iron homeostasis in *Arabidopsis*: responses to metal deficiencies, interactions and biotechnological applications // Plant Cell Environ. 2007. Vol. 30. P. 271–290.
- Puig S., Thiele D. J.* Molecular mechanisms of copper uptake and distribution // Curr. Opin. Chem. Biol. 2002. Vol. 6. P. 171–180.
- Pushnik J. C., Miller G. W.* Iron regulation of chloroplast photosynthetic function: mediation of PS I development // J. Plant Nutr. 1989. Vol. 12. P. 407–421.

- Poulson M. E., Vogelmann T. C. Focussing of light by leaf epidermal cells in *Joxalis* // Amer. J. Bot. 1989. Vol. 76. № 6. P. 184.
- Qin S. Q., Huang Q. H. Effect of silicon on uptake of cadmium by rice // Environ. Prote. Xin. 1997. Vol. 19. P. 51–53.
- Quaggiotti S., Ruperti B., Pizzeghello D., Francioso O., Tugnoli V., Nardi S. Effect of low molecular size humic substances on nitrate uptake and expression of genes involved in nitrate transport in maize (*Zea mays* L.) // J. Exp. Bot. 2004. Vol. 55. P. 803–813.
- Rafi M., Epstein E., Falk R. H. Silicon deprivation causes physical abnormalities in wheat (*Triticum aestivum* L.) // J. Plant Physiol. 1997. Vol. 151. P. 497–501.
- Ragland M., Briat J.-F., Gagnon J., Laulhüre J. P., Massenot O., Theil E. C. Evidence for conservation of ferritin sequences among plants and animals and for a transit peptide in soybean // J. Biol. Chem. 1990. Vol. 265. P. 18339–18344.
- Rahmatullan F., Chaudher M., Rashid A. Micronutrient availability to cereals from calcareous soils. II. Effect of flooding on electrochemical properties of soils // Plant Soil. 1976. Vol. 45. P. 411–420.
- Ralston N. V. C., Hunt C. D. Biological boron interactions: charge and structure characteristics required for boroster formation with biomolecules // FASEB J. 2000. Vol. 14. A538.
- Ralston N. V. C., Hunt C. D. Diadenosine phosphates and S-adenosylmethionine: novel boron binding biomolecules detected by capillary electrophoresis // Biochim. Biophys. Acta. 2001. Vol. 1527. P. 20–30.
- Ramesh S. A., Shin R., Eide D. J., Schachtman D. P. Differential metal selectivity and gene expression of two zinc transporters from rice // Plant Physiol. 2003. Vol. 133. P. 126–134.
- Rani N., Dhillon K. S., Dhillon S. K. Critical levels of selenium in different crops grown in an alkaline silty loam soil treated with selenite–Se // Plant Soil. 2005. Vol. 277. P. 367–374.
- Rao J. K., Sahrawat K. L., Burford J. R. Diagnosis of iron deficiency in groundnut // Plant Soil. 1987. Vol. 97. P. 353–359.
- Rashid A., Fox R. L. Evaluation internal zinc requirements of grain crops by seed analysis // Agron. J. 1992. Vol. 84. P. 469–474.
- Raskin I., Smith R. D., Salt D. E. Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment // Curr. Opin. Biotechnol. 1997. Vol. 8. P. 221–226.
- Rausser W. E. Structure and function of metal chelators produced by plants. The case for organic acids, amino acids, phytin, and metallothioneins // Cell Biochem. Biophys. 1999. Vol. 31. P. 19–48.
- Raux E., Schubert H. L., Warren M. J. Biosynthesis of cobalamin (vitamin B₁₂): a bacterial conundrum // Cell. Mol. Life Sci. 2000. Vol. 57. P. 1880–1893.
- Ravanel S., Block M. A., Rippert P., Jabrin S., Curien G., Rebeille F., Douce R. Methionine metabolism in plants: chloroplasts are autonomous for *de novo* methionine synthesis and can import S-adenosylmethionine from the cytosol // J. Biol. Chem. 2004. Vol. 279. P. 22548–22557.
- Raven J. A., Rothmund C., Wollenweber B. Acid-base regulation by *Azolla* spp. with N₂ as sole N source and with supplementation by NH₄⁺ or NO₃⁻ // Acta Bot. 1991. Vol. 104. P. 132–138.
- Ray T. C., Callow J. A., Kennedy J. F. Composition of root mucilage polysaccharides from *Lepidium sativum* // J. Exp. Bot. 1988. Vol. 39. P. 1249–1261.
- Rayman M. P. The argument for increasing selenium intake // Proc. Nutr. Soc. 2002. Vol. 61. P. 203–215.
- Rea G., Metoui O., Infantino A., Federico R., Angelini R. Copper amine oxidase expression in defense responses to wounding and *Ascochyta rabiei* invasion // Plant Phys. 2002. Vol. 128. P. 865–875.
- Reddy K. J. Nutrient stress // Physiology and molecular biology of stress tolerance in plants / Eds K. V. Madhava, A. S. Raghavendra, K. J. Reddy. Springer, 2006. P. 187–217.
- Redondo-Nieto M., Mergaert P., Kondorosi A., Kondorosi E., Bonilla I., Bolaños L. Nutritional influence of boron and Ca²⁺ on nodule organogenesis in Legumes // 5th European nitrogen fixation conference. Norwich. 2002. Abstract 8.22.
- Redondo-Nieto M., Rivilla R., El-Hamdaoui A., Bonilla I., Bolaños L. Boron deficiency affects early infection events in the pea–Rhizobium symbiotic interaction // Austr. J. Plant Physiol. 2001. Vol. 28. P. 819–823.
- Redondo-Nieto M., Wilmot A., El-Hamdaoui A., Bonilla I., Bolaños L. Relationship between boron and calcium in the N₂-fixing legume-rhizobia symbiosis // Plant Cell Environ. 2003. Vol. 26. P. 1905–1915.
- Reeve W. G., Tiwari R. P., Kale N. B., Dilworth M. J., Glenn A. R. ActP controls copper homeostasis in *Rhizobium leguminosarum* bv. viciae and *Sinorhizobium meliloti* preventing low pH-induced copper toxicity // Mol. Microbiol. 2002. Vol. 43. P. 981–991.

- Reid C. P. P., Crowley W. E., Kim H. J., Powell P. E., Szaniszlo P. J. Utilization of iron by oat when supplied as ferreted hydroxamate siderophore // J. Plant Nutr. 1984. Vol. 7 (1–5). P. 437–447.
- Reid D. A., Lott J. A. N., Atree S. M., Fowke L. C. Mineral nutrition in white spruce (*Picea glauca* Voss.) seeds and somatic embryos. 1. Phosphorus, phytic acid, potassium, magnesium, calcium, iron and zinc // Plant Sci. 1999a. Vol. 141. P. 11–18.
- Reid D. A., Lott J. A. N., Atree S. M., Fowke L. C. Mineral nutrition in white spruce (*Picea glauca* Voss.) seeds and somatic embryos. 2. EDX analysis of globoids and Fe-rich particles // Plant Sci. 1999b. Vol. 141. P. 19–27.
- Reilly C. Selenium in food and health: 2 Ed. New York: Springer, 2006. 206 p.
- Rellán-Álvarez R., Ortega-Villasante C., Álvarez-Fernández A., del Campo F. F., Hernández L. E. Stress responses of *Zea mays* to cadmium and mercury // Plant Soil. 2006. Vol. 279. P. 41–50.
- Rengel Z. Carbonic anhydrase activity in leaves of wheat genotypes differing in Zn efficiency // J. Plant Physiol. 1995a. Vol. 147. P. 251–256.
- Rengel Z. Cycling of micronutrients in terrestrial ecosystem // Nutrient cycling in terrestrial ecosystems/ Eds P. Marschner, Z. Rengel. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 2007. P. 93–121.
- Rengel Z. Physiological mechanisms underlying differential nutrient efficiency of crop genotypes // Mineral nutrition of crops. Fundamental mechanisms and implications4 / Ed. Z. Rengel. New York etc: Food Product Press, 1999. P. 227–265.
- Rengel Z. Sulfhydryl groups in root-cell plasma membranes of wheat genotypes differing in Zn efficiency // Physiol. Plantarum. 1995b. Vol. 95. P. 604–612.
- Rengel Z., Batten G. D., Crowley D. E. Agronomic approaches for improving the micronutrient density in edible portions of field crops // Field Crops Res. 1999. Vol. 60. P. 27–40.
- Rengel Z., Graham R. D. Importance of seed Zn content for wheat growth on Zn-deficient soil. I. Vegetative growth // Plant Soil. 1995b. Vol. 173. P. 259–266.
- Rengel Z., Graham R. D. Importance of seed Zn content for wheat growth on Zn-deficient soil. II. Grain yield // Plant Soil. 1995c. Vol. 173. P. 267–274.
- Rengel Z., Graham R. D. Uptake of zinc from chelate-buffered nutrient solutions by wheat genotypes differing in Zn efficiency // J. Exp. Bot. 1996. Vol. 47. P. 217–226.
- Rengel Z., Graham R. D. Wheat genotypes differ in Zn efficiency when grown in chelate-buffered nutrient solution. I. Growth // Plant Soil. 1995a. Vol. 176. P. 307–316.
- Rengel Z., Gutteridge R., Hirsch P., Hornboy D. Plant genotype, micronutrient fertilization and take-all colonization influence bacterial populations in the rhizosphere of wheat // Plant Soil. 1996. Vol. 183. P. 269–277.
- Rengel Z., Hawkesford M. J. Biosynthesis of a 34-kD polypeptide in the root-cell plasma membrane of Zn-efficient wheat genotype increases upon Zn starvation // Austr. J. Plant Physiol. 1997. Vol. 24. P. 307–315.
- Rengel Z., Römheld V. Root exudation and Fe uptake and transport in wheat genotypes differing in tolerance to Zn deficiency // Plant Soil. 2000. Vol. 222. P. 25–34.
- Rengel Z., Römheld V., Marschner H. Uptake of zinc and iron by wheat genotypes differing in zinc efficiency // J. Plant Physiol. 1998. Vol. 152. P. 433–438.
- Rengel Z., Wheal M. S. Kinetics of Zn uptake by wheat is affected by herbicide chlorsulfuron // J. Exp. Bot. 1997. Vol. 48. P. 935–941.
- Renger G., Wydrzynski T. The role of manganese in photosynthetic water oxidation // Biol. Metals. 1991. Vol. 4. P. 73–80.
- Renosto F., Hemang C. P., Martin R. L., Thomassian C., Zimmerman G., Segel I. H. ATP sulfurylase from higher plants: kinetic and structural characterization of the chloroplast and cytosol enzymes from spinach leaf // Arch. Biochem. Biophys. 1993. Vol. 307. P. 272–285.
- Reuhs B. L., Glenn J., Stephens S. B., Kim J. S., Christie D. B., Glushka J. G., Zablacki E., Albersheim P., Darvill A. G., O'Neil M. A. L-Galactose replaces L-fucose in the pectic polysaccharide rhamnogalacturonan II synthesized by the L-fucose-deficient mur1 *Arabidopsis* mutant // Planta. 2004. Vol. 219 (1). P. 147–157.
- Reuhs P., Sugimoto-Shirasu K., Smith A. C., Findlay K., Reiter W. D., McCann M. C. Tensile properties of *Arabidopsis* cell walls depend on both xyloglucan cross-linked microfibrillar network and rhamnogalacturonan II-borate complexes // Plant Physiol. 2004. Vol. 132(2). P. 1033–1040.

- Richards R. L. The chemistry of dinitrogen reduction // *Biology and biochemistry of nitrogen fixation* / Eds M. J. Dilworth, A. R. Gleen. Amsterdam: Elsevier, 1991. P. 58–75.
- Richmond K. E., Sussman M. Got silicon? The non-essential beneficial plant nutrient // *Curr. Opin. Plant Biol.* 2003. Vol. 6. P. 268–272.
- Riederer M., Schreiber L. Waxes: transport barriers of plant cuticles // *Waxes: chemistry, molecular biology and functions* / Ed. R. J. Hamilton. Dundee: Oily Press, 1995. P. 131–156.
- Riley I. P., Dilworth M. J. Cobalt requirement for nodule development and function in *Lupinus angustifolius* L. // *New Phytol.* 1985a. Vol. 100. P. 347–359.
- Riley I. P., Dilworth M. J. Recovery of cobalt-deficient root nodules in *Lupinus angustifolius* L. // *New Phytol.* 1985b. Vol. 100. P. 361–365.
- Rivetta A., Negrini N., Cocucci M. Involvement of Ca²⁺-calmodulin in Cd²⁺ toxicity during the early phases of radish (*Raphanus sativus* L.) seed germination // *Plant Cell Environ.* 1997. Vol. 20. P. 600–608.
- Roberts L. A., Pierson A. J., Panaviene Z., Walker E. L. Yellow stripe 1. Expanded roles for the maize iron-phytosiderophore transporter // *Plant Physiol.* 2004. Vol. 135. P. 112–120.
- Robertson G. A., Loughman B. C. Response to boron deficiency: a comparison with responses produced by chemical methods of retarding root elongation // *New Phytol.* 1974. Vol. 73. P. 821–832.
- Robertson K. P., Wainwright S. L. Photosynthetic responses to salinity in two clones of *Agrostis stolonifera* // *Plant Cell Environ.* 1987. Vol. 10. P. 45–52.
- Robinson B. H., Brooks R. R., Howes A. W., Kirkman J. H., Gregg P. E. H. The potential of the high-biomass nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii* for phytoremediation and phytomining // *J. Geochem. Explor.* 1997a. Vol. 60. P. 115–126.
- Robinson B. H., Chiarucci A., Brooks R. R., Kirkman J. H., Gregg P. E. H., DeDominicis V. The nickel hyperaccumulator plant *Alyssum bertolonii* as a potential agent for phytoremediation and phytomining of nickel // *J. Geochem. Explor.* 1997b. Vol. 59. P. 75–86.
- Robinson N. J., Procter C. M., Connolly E. L., Guerinot M. L. A ferric-chelate reductase for iron uptake from soils // *Nature.* 1999. Vol. 397. P. 694–697.
- Robinson N. J., Sadjuga M. R., Groom Q. J. The *froh* gene family from *Arabidopsis thaliana*: putative iron-chelate reductase // *Plant Soil.* 1997 c. Vol. 196. P. 245–248.
- Robson A. D., Dilworth M. J., Chatel D. L. Cobalt and nitrogen fixation in *Lupinus angustifolius* L. // *Growth nitrogen concentrations and cobalt distribution* // *New Phytol.* 1979. Vol. 83. P. 53–62.
- Robson A. D., Hartley R. D., Jarvis S. C. Effect of copper deficiency on phenolic and other constituents of wheat cell walls // *New Phytol.* 1981. Vol. 89. P. 361–373.
- Robson A. D., Reuter D. J. Diagnosis of copper deficiency and toxicity // *Copper in soils and plants* / Eds J. F. Loneragan, A. D. Robson, R. D. Graham. London: Acad. Press, 1981. P. 287–312.
- Robson A. D., Snowball K. Response of narrow-leaved lupins to cobalt application in relation to cobalt concentration in seed // *Aust. J. Exp. Agric.* 1987. Vol. 27. P. 657–660.
- Rodriguez M. J. M., Rivero V. C., Ballesta R. J. Selenium distribution in topsoils and plants of a semi-arid Mediterranean environment // *Environ. Geochem. Health.* 2005. Vol. 27. P. 513–519.
- Rodriguez-Trelles F., Tarrío R., Ayala F. J. Convergent neofunctionalization by positive Darwinian selection after ancient recurrent duplications of the zanthine dehydrogenase gene // *Proc. National Acad. Sci. USA.* 2003. Vol. 100. 13413–13417.
- Rogers E. E., Guerinot M. L. FRD3, a member of the multidrug and toxin efflux family, controls iron deficiency responses in *Arabidopsis* // *Plant Cell.* 2002. Vol. 14. P. 1787–1799.
- Rogers R. W., Westman W. E. Seasonal nutrient dynamics of litter in a subtropical eucalypt forest, North Stradbroke Island // *Aust. J. Bot.* 1977. Vol. 25. P. 47–58.
- Rognes S. E. Anion regulation of lupin asparaginase synthetase: chloride activation of the glutamine-utilizing reaction // *Phytochemistry.* 1980. Vol. 19. P. 2287–2293.
- Rogolla H., Römheld V. Role of leaf apoplast in silicon-mediated manganese tolerance of *Cucumis sativus* L. // *Plant Cell Environ.* 2002. Vol. 25. P. 549–555.
- Rombolá A. D., Brüggermann W., Tagliavini M., Marangoni B., Moog P. R. Iron source affects iron reduction and re-greening of kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) leaves // *J. Plant Nutr.* 2000. Vol. 23. P. 1751–1765.
- Romera F. J., Frejo V. M., Alcántara E. Simultaneous Fe- and Cu-deficiency synergically accelerates the induction of several Fe-deficiency stress responses in strategy I plants // *Plant Physiol. Biochem.* 2003. Vol. 41. P. 821–827.

- Römheld V. The chlorosis paradox: Fe inactivation as a secondary event in chlorotic leaves of grapevine // *J. Plant Nutr.* 2000. Vol. 23. P. 1629–1643.
- Römheld V., Kramer D. Relationship between proton efflux and rhizodermal transfer cells induced by iron deficiency // *Z. Pflanzenphysiol.* 1983. Bd. 113. P. 73–83.
- Römheld V., Marschner H. Evidence for a specific uptake system for iron phytosiderophores in roots of grasses // *Plant Physiol.* 1986. Vol. 80. P. 175–180.
- Römheld V., Marschner H., Kramer D. Responses to deficiency in roots of Fe-efficient plant species // *J. Plant Nutr.* 1982. Vol. 5. P. 489–498.
- Ros R., Cooke D. T., Burden R. S., James C. S. Effects of the herbicide MCPA, and the heavy metals, cadmium and nickel on the lipid composition, Mg²⁺-ATPase activity and fluidity of plasma membranes from rice, *Oryza sativa* (cv. Bahia) shoots // *J. Exp. Bot.* 1990. Vol. 41. P. 457–462.
- Ros R., Morales A., Segura J., Picazo I. In vivo and in vitro effects of nickel and cadmium on the plasmalemma ATPase from rice (*Oryza sativa* L.) shoots and roots // *Plant Sci.* 1992. Vol. 83. P. 1–6.
- Rosen J. A., Pike C. S., Golden M. L. Zinc, iron and chlorophyll metabolism in zinc-toxic corn // *Plant Physiol.* 1977. Vol. 59 (6). P. 1085–1087.
- Rosenfeld I., Beath O. A. Selenium: geobotany, biochemistry, toxicity, and nutrition. New York: Acad. Press, 1964.
- Rosolem C. A., Sacramento V. S. Efficiency of foliar fertilizers in coffee and citrus // *Plant nutrition — food security and sustainability of agro-ecosystems* / Eds. W. J. Horst et al. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2001. P. 704–705.
- Rotte C., Leustek T. Differential subcellular localization and expression of ATP sulfurylase and 5'-adenylylsulfate reductase during ontogenesis of Arabidopsis leaves indicates that cytosolic and plastidic forms of ATP sulfurylase may have specialized functions // *Plant Physiol.* 2000. Vol. 124. P. 715–724.
- Rowell D. L., Martin N. W., Nye P. H. The measurement and mechanism of iron diffusion in soils. III. The effect of moisture content and soil-solution concentration on the self-diffusion of ions in soils // *J. Soil Sci.* 1967. Vol. 18. P. 204–222.
- Rubio M. I., Escrig I., Martinez-Cortina C., Lopez-Benet F. J., Sanz A. Cadmium and nickel accumulation in rice plants. Effects on mineral nutrition and possible interactions of abscisic and gibberelic acids // *Plant Growth Regul.* 1994. Vol. 14. P. 151–157.
- Rutherford A. W. Photosystem II, the water-splitting enzyme // *Trends Biochem. Sci.* 1989. Vol. 14. P. 227–232.
- Rutland R. B., Bukovac M. J. The effect of calcium bicarbonate on iron absorption and distribution by *Chrysanthemum morifolium* (Ram.) // *Plant Soil.* 1971. Vol. 35. P. 225–236.
- Ryden P., Sugimoto-Shirasu K., Smith A. C., Findlay K., Reiter W. D., McCann M. C. Tensile properties of Arabidopsis cell walls depend on both a xyloglucan cross-linked microfibrillar network and rhamnogalacturonan II-borate complexes // *Plant Physiol.* 2003. Vol. 132. P. 1033–1040.
- Sagner S., Kneer R., Wanner G., Cosson J.-P., Deus-Neumann B., Zenk M. H. Hyperaccumulation, complexation and distribution of nickel in *Sebertia acuminata* // *Phytochemistry.* 1998. Vol. 47. P. 339–343.
- Salt D. E., Prince R. C., Baker A. J. M., Raskin I., Pickering I. J. Zinc ligands in the metal hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* as determined using X-ray absorption spectroscopy // *Environ. Sci. Technology.* 1999. Vol. 33. P. 713–717.
- Salt D. E., Smith R. D., Raskin I. Phytoremediation // *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 1998. Vol. 49. P. 843–668.
- Salt D. E., Wagner G. J. Cadmium transport across tonoplast of vesicles from oat roots. Evidence for a Cd²⁺/H⁺ antiport activity // *J. Biol. Chem.* 1993. Vol. 268. P. 12297–12302.
- Samoelsson G., Karlsson J. Chloroplastic carbon anhydrase // *Regulation of photosynthesis* / Eds E. M. Aro, B. Andersson. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2001. P. 313–320.
- Sancenon V., Puig S., Mateu-Andres I., Dorcey E., Thiele D. J., Penarrubia L. The Arabidopsis copper transporter COPT1 functions in root elongation and pollen development // *J. Biol. Chem.* 2004. Vol. 279. P. 15348–15355.
- Sancenon V., Puig S., Mira H., Thiele D. J., Penarrubia L. Identification of a copper transporter family in Arabidopsis thaliana // *Plant Mol. Biol.* 2003. Vol. 51. P. 577–587.
- Sánchez-Andreu J., Jordá J., Juárez M. Reactions of FeEDTA and FeEDDHA applied to calcareous soils // *Iron nutrition and interactions in plants* / Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1991. P. 57–62.

- Sandalio L. M., Del Rio L. A.* Localization of superoxide dismutase in glyoxysomes from *Citrullus vulgaris*. Functional implications in cellular metabolism // *J. Plant Physiol.* 1987. Vol. 127. P. 395–409.
- Sandalio L. M., Fernandez V. M., Ruperez F. L., del Rio L. A.* Superoxide free radicals are produced in glyoxysomes // *Plant Physiol.* 1988. Vol. 127. P. 1–4.
- Sandmann G., Böger P.* The enzymatological function of heavy metals and their role in electron transfer processes of plants // *Encyclopedia of plant physiology. New series.* Vol. 15A. / Eds A. Läuchli, R. L. Bielecki. Berlin: Springer Verlag, 1983. P. 563–596.
- Sanger S., Kneer R., Wanner G., Cosson J.-P., Deus-Neumann B., Zenk M. H.* Hyperaccumulation, complexation and distribution of nickel in *Sebertia acuminata* // *Phytochem.* 1998. Vol. 47. P. 339–347.
- Santi S., Cesco S., Varanini Z., Pinton R.* Two plasma membrane H⁺-ATPase genes are differentially expressed in iron-deficient cucumber plants // *Plant Physiol. Biochem.* 2005. Vol. 43. P. 287–292.
- Santos F. S., Hernández-Allica J., Becerril J. M., Amaral-Sobrinho N., Mazur N., Garbisu C.* Chelate-induced phytoextraction of metal polluted soils with *Brachiaria decumbens* // *Chemosphere.* 2006. Vol. 65. P. 43–50.
- Sanz M., Montañés L.* Flower analysis as a new approach to diagnosing the nutritional status of the peach tree // *J. Plant Nutr.* 1995. Vol. 18. P. 1667–1675.
- Sarkar D., Mandal B., Mazumdar D.* Plant availability of boron in acid soils as assessed by different extractants // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2008. Vol. 171 (2). P. 249–254.
- Saur E., Brechet C., Lambrot C.* Micronutrient composition of xylem sap and needles as a result of P-fertilization in maritime // *Trees.* 1995. Vol. 10. P. 52–54.
- Savage W., Berry W. L., Reed C. A.* Effects of trace elements stress on the morphology of developing seedlings of lettuce (*Lactuca sativa* L. Grand Rapids) as shown by scanning electron microscopy // *J. Plant Nutr.* 1981. Vol. 3. P. 129–138.
- Savitsky P. A., Gazaryan I. G., Tishkov V. I., Lagrimini L. M., Ruzgas N., Gorton L.* Oxidation of indole-3-acetic acid by dioxygen catalysed by plant peroxidases: specificity for the enzyme structure // *Biochem. J.* 1999. Vol. 340. P. 579–583.
- Schaaf G., Ludewig U., Erenoglu B. E., Mori S., Kitahara T., Von Wiren N.* ZmYS1 functions as a proton-coupled symporter for phytosiderophore- and nocotianamine-chelated metals // *J. Biol. Chem.* 2004. Vol. 279. P. 9091–9096.
- Schaffrath U., Zabbai F., Dubler R.* Characterization of RCI-1, a chloroplastic rice lipoxygenase whose synthesis is induced by chemical plant resistance activators // *Europ. J. Biochem.* 2000. Vol. 267. P. 5935–5942.
- Schat H., Llugany M., Vooijs R., Hartley-Whitaker J., Bleeker P. M.* The role of phytochelatin in constitutive and adaptive heavy metal tolerances in hyperaccumulator and non- hyperaccumulator metallophytes // *J. Exp. Bot.* 2002. Vol. 53. P. 2381–2392.
- Schat H., Sharma S. S., Vooijs R.* Heavy metal-induced accumulation of free proline in a metal-tolerant and a non-tolerant ecotype of *Silene vulgaris* // *Physiol. Plantarum.* 1997. Vol. 101. P. 477–482.
- Scherer H. W., Höfner W., Einfluss von Fe- und Mn-Mangel auf den Kationen- und Anionengehalt von Mais und Sonnenblumen* // *Z. Pflanzenern. Bodenkunde.* 1980. Bd 143. S. 26–37.
- Schickler H., Caspi H.* Response of antioxidative enzymes to nickel and cadmium stress in hyperaccumulator plants of the genus *Alyssum* // *Physiol. Plant.* 1999. Vol. 105. P. 39–44.
- Schikora A., Schmidt W.* Iron stress-induced epidermal cell fate is regulated independently from physiological acclimations to low iron availability // *Plant Physiol.* 2001. Vol. 125. P. 1679–1687.
- Schikora A., Schmidt W.* Modulation of root epidermal phenotype by hormones, inhibitors and iron regime // *Plant Soil.* 2002. Vol. 241. P. 87–96.
- Schmidke I., Krüger C., Frömmichen R., Scholz G., Stephan U. W.* Phloem loading and transport characteristics of iron in interaction with plant-endogenous in castor bean seedlings // *Physiol. Plant.* 1999. Vol. 106. P. 82–89.
- Schmidt W.* Iron solutions: acquisition strategies and signaling pathways in plants // *TRENDS in Plant Sci.* 2003. Vol. 8 (4). P. 188–193.
- Schmidt W.* Mechanisms and regulation of reduction-based iron uptake in plants // *New Phytol.* 1999. Vol. 141. P. 1–26.
- Schmidt W., Bartels M.* Formation of root epidermal transfer cells in *Plantago* // *Plant Physiol.* 1996. Vol. 110. P. 217–225.

- Schmidt W., Tittel J., Schikora A. Role of hormones in the induction of iron deficiency responses in *Arabidopsis* roots // *Plant Physiol.* 2000. Vol. 122. P. 1109–1118.
- Schnitzer M., Kahn S. U. Humic substances in the environment. New York: Marcel Dekker, 1972. 327 p.
- Scholz G. Effect of nicotianamine on iron re-mobilization in de-rooted tomato seedlings // *Biol. Metals.* 1989. Vol. 2. P. 89–91.
- Scholz G., Pich A., Stephan U. W. Nicotianamine — a common constituent of strategies I and II of iron acquisition in plants // *J. Plant Nutr.* 1992. Vol. 15. P. 1649–1665.
- Schon M. K., Novacky A., Blevins D. G. Boron induces hyperpolarization of sunflower root cell membranes and increases membrane permeability to K^+ // *Plant Physiol.* 1990. Vol. 93. P. 566–571.
- Schönherr J. Calcium chloride penetrates plant cuticles via aqueous pores // *Planta.* 2000. Vol. 212. P. 112–118.
- Schönherr J. Cuticular penetration of calcium salts: effect of humidity, anions and adjuvants // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2001. Vol. 164. P. 225–231.
- Schönherr J. Water permeability of isolated cuticular membranes: the effect of pH and cations on diffusion, hydrodynamic permeability and size of polar pores // *Planta.* 1976. Vol. 128. P. 113–126.
- Schönherr J., Bukovac M. J. Mechanism and rate limiting step acid-2,2-dimethylhydrazide. Mechanism and rate limiting step // *Physiol. Plant.* 1978. Vol. 42. P. 243–251.
- Schönherr J., Bukovac M. J. Penetration of stomata by liquids. Dependence on surface tension, wettability and stomatal morphology // *Plant Physiol.* 1972. Vol. 49. P. 813–819.
- Schönherr J., Hüber R. Plant cuticles are polyelectrolytes with isoelectric points around three // *Plant Physiol.* 1977. Vol. 59. P. 145–150.
- Schönherr J., Lubber M. Cuticular penetration of potassium salts: effects of humidity, anions, and temperature // *Plant Soil.* 2001. Vol. 236. P. 117–122.
- Schönherr J., Riederer M. Penetration of plant cuticles // *Rev. Environ. Contamin. Toxicol.* 1989. Vol. 108. P. 1–70.
- Schönherr J., Schreiber L. Size selectivity of aqueous pores in astomatous cuticular membranes isolated from *Populus canescens* (Aiton) Sm. leaves // *Planta.* 2004. Vol. 219. P. 405–411.
- Schopfer P. Histochemical demonstration and localization of H_2O_2 in organs of higher plants by tissue printing on nitrocellulose paper // *Plant Physiol.* 1994. Vol. 104. P. 1269–1275.
- Schowaneck D., Feijtel T. C. J., Perkins C. M., Hartman F. A., Federle T. W., Larson R. J. Biodegradation of [S,S], [R,R] and mixed stereoisomers of ethylene diamine disuccinic acid (EDDS), a transition metal chelators // *Chemosphere.* 1997. Vol. 34. P. 2375–2391.
- Schreiber L., Riederer M. Determination of diffusion coefficients of octadecanoic acid in isolated cuticular waxes and their relationship to cuticular water permeabilities // *Plant Cell Environ.* 1996. Vol. 19. P. 1075–1082.
- Schubert A., Holden J. M., Wolf W. R. Selenium content of a core group of foods based on a critical evaluation of published analytical data // *J. Am. Diet. Assoc.* 1987. P. 285–299.
- Schubert K. R., Boland M. J. The ureides // *The biochemistry of plants* / Eds B. J. Mifflin, P. J. Lea. San Diego: Acad. Press, 1990. P. 197–282.
- Schubert K. R., Jennings N. T., Evans H. J. Hydrogen reactions of nodulated leguminous plants // *Plant Physiol.* 1978. Vol. 61. P. 398–401.
- Schurr U. Dynamics of nutrient transport from the root to the shoot // *Prog. Bot.* 1999. Vol. 60. P. 234–253.
- Schützendübel A., Polle A. Plant response to abiotic stress: heavy metal-induced oxidative stress and protection by mycorrhization // *J. Exp. Bot.* 2002. Vol. 53 (372). P. 1351–1365.
- Schwertmann U. Solubility and dissolution of iron oxides // *Plant Soil.* 1991. Vol. 130. P. 1–25.
- Schwieger W., Heyer W., Wolf F., Bergk K. H. Zur Synthese von kristallinen Metallsilikathydraten mit Schichtstruktur // *Z. Anorg. Chem.* 1987. Vol. 548. P. 204–216.
- Scialabba I. V., Bellani L. M., Dell'Aquila A. Effects of ageing on peroxidase activity and localization in radish (*Raphanus sativus* L.) seeds // *Eur. J. Histochem.* 2002. Vol. 46. P. 351–358.
- Scott B. I. H., Gulline H., Pallyagy C. K. The electrochemical state of cells of broad bean roots. I. Investigations of elongating roots of young seedlings // *Austr. J. Biol. Sci.* 1968. Vol. 21. P. 185–200.
- Seckback J. J. Ferretting out the secret of plant ferritin — a review // *J. Plant Nutr.* 1982. Vol. 5. P. 369–394.
- Self W. T., Grunden A. M., Hansona A., Shanmugam K. T. Molybdate transport // *Res. Microbiol.* 2001. Vol. 152. P. 311–321.

- Seppänen M., Turakainen M., Hartikainen H. Selenium effects on oxidative stress in potato // *Plant Sci.* 2003. Vol. 165. P. 311–319.
- Severne B. C. Nickel accumulation by *Hybanthus floribundus* // *Nature.* 1974. Vol. 248. P. 807–808.
- Shah K., Nongkynrih J. M. Metal hyperaccumulation and bioremediation // *Biol. Plantarum.* 2007. Vol. 51(4). P. 618–634.
- Shao GuoSheng, Chen MingXue, Wang DanYing, Xu ChunMei, Mou RenXiang, Cao ZhaoYun, Zhang XiuFu. Using iron fertilizer to control Cd accumulation in rice plants: A new promising technology // *Science in China Series C: Life Science.* 2008. Vol. 51 (3). P. 245–253.
- Sharma A., Johri B. N., Sharma A. K., Glick B. R. Plant growth-promoting bacterium *Pseudomonas* sp. GRP3 influences iron acquisition in mungbean (*Vigna radiata* L. Wilzeck) // *Soil Biol. Biochem.* 2003. Vol. 35. P. 887–894.
- Sharma C. P., Sharma P. N., Bisht S. S., Nautiyal B. D. Zinc deficiency induced changes in cabbage // *Proc. Ninth Plant Nutr. Coll. Warwick: Farnham Royal Bucks,* 1982. P. 601–606.
- Sharma S. S., Dietz K.-J. The significance of amino acids and amino acid-derived molecules in plant responses and adaptation to heavy to heavy metal stress // *J. Exp. Bot.* 2006. Vol. 57(4). P. 711–726.
- Shea E. M., Gilbeaut D. M., Carpita N. C. Structural analysis of the cell walls regenerated by carrot protoplasts // *Planta.* 1989. Vol. 179. P. 293–308.
- Shelp B. J., Kitheka A. M., Vanderpool R. A., Van Cauwenberghe O. R., Spiers G. A. Xylem-to-phloem transfer of boron in broccoli and lupine during early reproductive growth // *Physiol. Plantarum* 1998. Vol. 104. P. 533–540.
- Shen Z. G., Li X. D., Wang C. C., Chen H. M., Chua H. Lead phytoextraction from contaminated soils with high biomass plant species // *J. Environ. Qual.* 2002. Vol. 31. P. 1893–1900.
- Shenkin A. The key role of micronutrients // *Clinical Nutrition.* 2006. Vol. 25. P. 1–13.
- Sheoran I. S., Singal H. R., Singh R. Effect of cadmium and nickel on photosynthesis and the enzymes of the photosynthetic carbon reduction cycle in pigeon pea (*Cajanus cajan* L.) // *Photosynth. Res.* 1990. Vol. 23. P. 345–351.
- Shi W. M., Chino M., Youssef R. A., Mori S., Takagi S. The occurrence of mugenic acid in the rhizosphere soil for barley plant // *Soil. Sci. Plant Nutr.* 1988. Vol. 34. P. 585–592.
- Shibagaki N., Rose A., McDermott J. P., Fujiwara T., Hayashi H., Yoneyama T., Davies J. P. Selenate-resistant mutants of *Arabidopsis thaliana* identify Sultr1;2, a sulfate transporter required for efficient transport of sulfate into roots // *Plant J.* 2002. Vol. 29. P. 475–486.
- Shigaki T., Pittman J. K., Hirschi K. D. Manganese specificity determinants in the *Arabidopsis* metal/H⁺ antiporter CAX2 // *J. Biol. Chem.* 2003. Vol. 278. P. 6610–6617.
- Shingles R., North M., McCarthy R. E. Ferrous iron transport across chloroplast inner envelope membranes // *Plant Physiol.* 2002. Vol. 128. P. 1022–1030.
- Shirichakwal P. P., Puwastien P., Polngam J., Kongkachuichai R. Selenium content of Thai food // *J. Food Comp. Anal.* 2005. Vol. 18. P. 47–59.
- Shkol'nik M. Y., Krupnikova T. A., Smirnov Y. S. Activity of polyphenol oxidase and sensitivity to boron deficiency in monocots and dicots // *Sov. Plant Physiol.* 1981. Vol. 28. P. 279–283.
- Shrift A. Aspects of selenium metabolism in higher plants // *Annu. Rev. Plant Physiol.* 1969. Vol. 20. P. 475–495.
- Shrift A., Ulrich J. Transport of selenate and selenite into *Astragalus* roots // *Plant Physiol.* 1969. Vol. 44. P. 893–896.
- Shuang Cui, Qi-xing Zhou, Shu-he Wei, Wei Zhang, Lei Cao, Li-ping Ren. Effects of exogenous chelators on phytoavailability and toxicity of Pb in *Zinnia elegans* Jacq. // *J. Hazardous Mat.* 2007. Vol. 146. P. 341–346.
- Siebrecht S., Tischner R. Changes in the xylem exudate composition of poplar (*Populus tremula* x *P. alba*) dependent on the nitrogen and potassium supply // *J. Exp. Bot.* 1999. Vol. 50. P. 1797–1806.
- Sigel A., Sigel H. Molybdenum and tungsten. Their roles in biological processes // *Metal ions in biological systems.* New York: Marcel Dekker, 2002.
- Sigfridsson E., Ryde U. The importance of porphyrin distortions for the ferrochelatase reaction // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2003. Vol. 8. P. 273–282.
- Sigfridsson K. Plastocyanin, an electron-transfer protein // *Photosynth. Res.* 1998. Vol. 57. P. 1–28.

- Simpson D. J., Robinson S. R.* Freeze-fracture ultrastructure of thylakoid membranes in chloroplasts from manganese-deficient plants // *Plant Physiol.* 1984. Vol. 74. P. 735–741.
- Simpson F. B.* The hydrogen reactions of nitrogenase // *Physiol. Plant.* 1987. Vol. 69. P. 187–190.
- Singh B., Dang Y. P., Mehta S. C.* Influence of nitrogen on the behaviour of nickel in wheat // *Plant Soil.* 1990. Vol. 127. P. 213–218.
- Singh D. P., Cornah J. E., Hadingham S., Smith A. G.* Expression analysis of the two ferrochelatase genes in *Arabidopsis* in different tissues and under stress conditions reveals their different roles in haem biosynthesis // *Plant Mol. Biol.* 2002. Vol. 50. P. 773–788.
- Singh J. P., Dahiya D. J., Narwal R. P.* Boron uptake and toxicity in wheat in relation to zinc supply // *Fert. Res.* 1990b. Vol. 24. P. 105–110.
- Singh K., Chino M., Nishizawa N. K., Goto S., Nakanishi T., Takagi S., Mori S.* Iron extraction efficacy of plant borne mugineic acid family phytosiderophores in Indian calcareous soils // *J. Plant Nutr.* 1992. Vol. 15. P. 1625–1645.
- Singh K., Chino M., Nishizawa N. K., Ohata T., Mori S.* Genotypic variation among Indian graminaceous species, with respect to phytosiderophore secretion // *Genetic aspects of plant mineral nutrition* / Eds P. J. Randall, E. Delhaize, R. A. Richards, R. Munns. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1993. P. 335–339.
- Siripornadulsil S., Traina S., Verma D. P. S., Sayre R. T.* Molecular mechanisms of praline-mediated tolerance to toxic heavy metals in transgenic microalga // *Plant Cell.* 2002. Vol. 14. P. 2837–2847.
- Sirko A., Brodzik R.* Plant urease: roles and regulation // *Acta Biochim. Pol.* 2000. Vol. 47. P. 1189–1195.
- Skok J.* The substitution of complexing substances for boron in plant growth // *Plant Physiol.* 1957. V. 32. P. 308–312.
- Smirnoff N., Stewart G. R.* Nitrogen assimilation and zinc toxicity to zinc-tolerant and non-tolerant clones of *Deschampsia cespitosa* (L.) Beauv. // *New Phytologist.* 1987. Vol. 107. P. 671–680.
- Smith F. W., Rae A. L., Hawkesford M. J.* Molecular mechanisms of phosphate and sulphate transport in plants // *Biochim. Biophys. Acta.* 2000. Vol. 1465. P. 236–245.
- Smith G. S., Watkinson J. H.* Selenium toxicity in perennial ryegrass and white clover // *New Phytol.* 1984. Vol. 97. P. 557–564.
- Smith K. S., Balistrieri L. S., Smith S. S., Severson R. C.* Distribution and mobility of molybdenum in the terrestrial environment // *Molibdenum in agriculture* / Ed. U. C. Gupta. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997.
- Smith S. E., Read D. J.* Mycorrhizal symbiosis. 2nd Edn. London: Acad. Press, 2000. 605 p.
- Soliz M., Vulpe C.* CP_x-type ATPases: a class of P-type ATPases that pump heavy metals // *Trends Biochem. Sci.* 1996. Vol. 21. P. 237–241.
- Sommer A. L., Lipman C. B.* Evidence on the indispensable nature of zinc and boron for higher green plants // *Plant Physiol.* 1926. Vol. 1(3). P. 231–249.
- Song W. Y., Sohn E. J., Martinoia E., Lee Y. J., Yang Y., Jasinski M., Forester C., Hwang I., Lee Y.* Engineering tolerance and accumulation of lead and cadmium in transgenic plants // *Nat. Biotechnol.* 2003. Vol. 21. P. 914–919.
- Soo-Won-Jang, Muhammad Hamayun, Eun-Young, Dong-Hyun Sohn, Dong-Hyun, Kil-Ung Kim, In-Jung Lee.* Studies on the effect of silicon nutrition on plant growth, mineral contents and endogenous gibberellins of three rice cultivars // *J. Crop. Sci. Biotech.* 2007. Vol. 10(1). P. 45–49.
- Sors T. G., Ellis D. R., Salt D. E.* Selenium uptake, translocation, assimilation and metabolic fate in plants // *Photosyntes. Res.* 2005. Vol. 86. P. 373–389.
- Spencer D., Possingham J. V.* The effect of nutrient deficiency on the Hill reaction of isolated chloroplasts from tomato // *Aust. J. Biol.* 1961. Vol. 13. P. 441–455.
- Sriprang R., Hayashi M., Yamashita M., Ono H., Saeki K., Murooka Y.* A novel bioremediation system for metals using the symbiosis between leguminous plant and genetically engineered rhizobia // *J. Biotechnol.* 2002. Vol. 99. P. 279–293.
- Sriprang R., Murooka Y.* Accumulation and detoxication of metals by plants and microbes // *Environmental bioremediation technologies* / Eds S. N. Singh, R. D. Tripathi. Berlin; Haidelberg: Springer, 2007. P. 77–100.
- Srivastava P. C., Gupta U. C.* Trace elements in Crop Production. Lebanon: Science Publ., 1996. 356 p.

- Stahl A., Moberg P., Ytterberg J., Panfilov O., Brockenhuus Von Lowenhielm H., Nilsson F., Glaser E. Isolation and identification of a novel mitochondrial metalloprotease (PreP) that degrades targeting presequences in plants // *J. Biol. Chem.* 2002. Vol. 277. P. 41931–41939.
- Stahl R. S., James B. R. Zinc sorption by manganese-oxide-coated sand as a function of pH // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1991. Vol. 55. P. 1291–1294.
- Stassart J. M., Neirinckx L., Dejaegere R. The interaction between monovalent cations and calcium during their adsorption on isolated cell walls and absorption by intact barley roots // *Ann. Bot.* 1981. Vol. 47 (5). P. 647–652.
- Steffens J. C. The heavy metal-binding peptides of plants // *Annu. Rev. Plant Physiol. Mol. Biol.* 1990. Vol. 41. P. 553–575.
- Stephan U. W., Scholz G. Nicotianamine: mediator of transport of iron and heavy metals in the phloem? // *Physiol. Plant.* 1993. Vol. 88. P. 522–529.
- Stephan U. W., Scholz G., Rudolph A. Distribution of nicotianamine, a presumed symplast iron transporter, in different of sunflower and of tomato wild type and its mutant *chloronerva* // *Biochem. Physiol. Pflanzen.* 1990. Vol. 186. P. 81–88.
- Stuedle E. Water uptake by roots: effects of water deficit // *J. Exp. Bot.* 2000. Vol. 51(350). P. 1531–1542.
- Stevenson F. J. Humus chemistry: genesis, composition, reaction. New York: John Wiley & Sons, 1994. 512 p.
- Stout P. R., Meagher W. R., Pearson G. A., Johnson C. M. Molybdenum nutrition of crop plants. I. The influence of phosphate and sulfate on the absorption of molybdenum from soils and solution cultures // *Plant Soil.* 1951. Vol. 1. P. 51–87.
- Strasser O., Köhl K., Römheld V. Overestimation of apolastic Fe in roots of soil growth plants // *Plant Soil.* 1999. Vol. 210. P. 179–187.
- Struyk Z., Sposito G. Redox properties of standard humic acids // *Geoderma.* 2001. Vol. 102. P. 329–346.
- Su C., Suarez D. L. Boron sorption and release by allophone // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1997. Vol. 61. P. 69–77.
- Sugiura Y., Nomoto K. Phytosiderophores structures and properties of mugineic acids and their metal complexes // *Structure Bond.* 1984. Vol. 58. P. 107–135.
- Sullivan J. A., Shirasu K., Deng X. W. The diverse roles of ubiquitin and the 26S proteasome in the life plants // *Nat. Rev. Genet.* 2003. Vol. 4. P. 948–958.
- Sun Y. B., Zhou Q. X., Ren L. P. Growth responses of *Rorippa globosa* and its accumulation characteristics of Cd and As under the Cd–As combined pollution // *Environ. Sci.* 2007. Vol. 28 (6). P. 1355–1360.
- Sup L., Niu Z., Sun T. Effects of amendments of N, P, Fe on phytoextraction of Cd, Pb, Cu, and Zn in soil of Zhanghi by mustard, cabbage, and sugar beet // *Environ. Toxic.* 2007. Vol. 22 (6). P. 565–571.
- Supek F., Supekova L., Nelson H., Nelson N. A yeast manganese transporter related to the macrophage protein involved in conferring resistance to mycobacteria // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1996. Vol. 93. P. 5105–5110.
- Susin S., Abián J., Peleato M. L., Sánchez-Baeza F., Abadía A., Gelpi E., Abadía J. Flavin excretion from roots of iron-deficient sugar beet (*Beta vulgaris*) // *Planta.* 1994. Vol. 193. P. 514–519.
- Susin S., Abián J., Sánchez-Baeza F., Peleato M. L., Abadía A., Gelpi E., Abadía J. Riboflavin 3'- and 5'-sulphate, two novel flavins accumulating in the roots of iron-deficient sugar beet (*Beta vulgaris*) // *J. Biol. Chem.* 1993. Vol. 268. P. 20958–20965.
- Sutton T., Baumann U., Hayes J., Collins N. C., Bu-Jun Shi, Schnurbusch T., Hay A., Mayo G., Pallotta M., Tester M., Langridge P. Boron-toxicity tolerance in barley arising from efflux transporter amplification // *Science.* 2007. Vol. 318. P. 1446–1449.
- Suzuki M., Takahashi M., Tsukamoto T., Watanabe S., Matsushashi S., Yazaki J., Kishimoto N., Kikuchi S., Nakanishi H., Mori S., Nishizawa N. K. Biosynthesis and secretion of mugineic acid family phytosiderophores in zinc-deficient barley // *Plant J.* 2006. Vol. 48. P. 85–97.
- Tabatabai M. A., Bremner J. M. Decomposition of nitrilotriacetate (NTA) in soils // *Soil Biol. Biochem.* 1975. Vol. 7. P. 103–106.
- Tagliavini M., Masia A., Quartieri M. Bulk soil pH and rhizosphere pH of peach trees in calcareous and alkaline soils as affected by the form of nitrogen fertilizers // *Plant Soil.* 1995. Vol. 176. P. 263–271.
- Tagmount A., Berken A., Terry N. An essential role of S-adenosyl-L-methionine S-methyltransferase in selenium volatilization by plants. Methylation of selenomethionine to selenium-methyl-L-selenomethionine, the precursor of volatile selenium // *Plant Physiol.* 2002. Vol. 130. P. 847–856.

- Takagi S. Naturally occurring iron-chelating compounds in oat- and rice-root washings. Activity measurement and preliminary characterization // Soil Sci. Plant Nutr. 1976. Vol. 22. P. 423–433.
- Takagi S., Kamei S., Yu M. H. Efficiency of iron extraction from soil by mugenic acid family phyto siderophores // J. Plant Nutr. 1988. Vol. 11. P. 643–651.
- Takahashi M., Terada Y., Nakai I., Nakanishi H., Yoshimura E., Mori S., Nishizawa N. K. Role of nicotianamine in the intracellular delivery of metals and plant reproductive development // Plant Cell. 2003. Vol. 15. P. 1263–1280.
- Takahashi M., Yamaguchi H., Nakanishi H., Shioiri T., Nishizawa N. K., Mori S. Core research for evolutionary science and technology // Plant Physiol. 1999. Vol. 121. P. 947–956.
- Takahashi H., Yamazaki M., Sasakura N., Watanabe A., Leustek T., Engler J. A., Engler G., Montagu M. V., Saito K. Regulation of sulfur assimilation in higher plants: a sulfate transporter induced in sulfate-starved roots plays a central role in *Arabidopsis thaliana* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1997. Vol. 94. P. 11102–11107.
- Takano J., Miwa K., Yuan L. X., Wrenn N., Fujiwara T. Endocytosis and degradation of BOR1, a boron transporter of *Arabidopsis thaliana*, regulated by boron availability // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2005. Vol. 102 (34). P. 12276–12281.
- Takano J., Noguchi K., Yasumori M., Kobayashi M., Gajdos Z., Miwa K., Hayashi H., Yoneyama N., Fujiwara T. *Arabidopsis* boron transporter for xylem loading // Nature. 2002. Vol. 420(6913). P. 337–340.
- Takkar P. N., Walker C. D. The distribution and correction of zinc deficiency // Zinc in soils and plants / Ed. A. D. Robson. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1993. P. 183–195.
- Talukdar S., Aarts M. G. M. *Arabidopsis thaliana* and *Thlaspi caerulescens* respond comparably to low zinc supply // Plant Soil. 2008. Vol. 306. P. 85–94.
- Tan J. A., Wang W. Y., Wang D. C., Hou S. F. Adsorption, volatilization and speciation of selenium in different types of soils in China // Selenium in the environment / Eds W.T. Frankberger, S. Benson. New York: Marcel Dekker, Inc., 1994. P. 47–68.
- Tanada T. Boron — key elements in the actions of phytochrome and gravity? // Planta. 1978. Vol. 143. P. 109–111.
- Tanada T. Localization of boron in membranes // J. Plant Nutr. 1983. Vol. 6. P. 743–749.
- Tandon H. L. S. Methods of analysis of soils, plant, water and fertilizers. 1st Edn. New Dehli: Fert. Devel. Consult. Org., 1993.
- Tang C., Robson A. D., Longnecker N. E., Buirchell B. J. The growth of *Lupinus* species on alkaline soils // Aust. J. Agric. Res. 1995. Vol. 46. P. 255–268.
- Tang C., Zheng S. J., Qiao Y. F., Wang G. H., Han X. Z. Interactions between high pH and iron supply on modulation and iron nutrition of *Lupinus albus* L. genotypes differing in sensitivity to iron deficiency // Plant Soil. 2006. Vol. 279. P. 153–162.
- Tang P. M., de la Fuente R. K. Boron and calcium sites involved in indole-3-acetic acid transport in sunflower hypocotyl segments // Plant Physiol. 1986. Vol. 81. P. 651–655.
- Tanner W., Beevers H. Transpiration, a prerequisite for long-distance transport of minerals in plants? Proc. National Acad. Sci. USA. 2001. Vol. 98. P. 9443–9447.
- Tarantino D., Petit J., Lobreaux S., Briat J.-F., Soave C., Murgia I. Differential involvement of the IDRS cis-element in the developmental and environmental regulation of the *AtFer1* ferritin gene from *Arabidopsis* // Planta. 2003. Vol. 217. P. 709–716.
- Taylor K., Albrigo L. G., Chase C. D. Zinc complexation in the phloem of blight-affected citrus // J. Am. Soc. Hort. Sci. 1988. Vol. 113. P. 407–411.
- Teng Y., Timmer V. R. Phosphorus-induced micronutrient disorders in hybrid poplar // Plant Soil. 1990. Vol. 126. P. 41–51.
- Terry N. Photosynthesis, growth and the role of chloride // Plant Physiol. 1977. Vol. 60. P. 69–75.
- Terry N., Abadia J. Function of iron in chloroplasts // J. Plant Nutr. 1986. Vol. 9. P. 609–646.
- Terry N., Carlson C., Raab T. K., Zayed A. M. Selenium uptake and volatilization among crop species // J. Environ. Quality. 1992. Vol. 21. P. 341–344.
- Terry N., Low G. Leaf chlorophyll content and its relation to the intracellular localization of iron // J. Plant Nutr. 1982. Vol. 5. P. 301–310.
- Terry N., Zayed A. M., De Souza M. P., Tarun A. S. Selenium in higher plants // Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 2000. Vol. 51. P. 401–432.

- Tezcan F. A., Kaiser J. T., Mustafi D., Walton M. Y., Howard J. B., Rees D. C. Nitrogenase complexes: multiple docking sites for a nucleotide switch protein // *Science*. 2005. Vol. 309. P. 1377–1380.
- Theil E. C. Ferritin: structure, gene regulation, and cellular function in animals, plants and microorganisms // *Ann. Rev. Biochem.* 1987. Vol. 56. P. 289–315.
- Theil E. C., Briat J.-F. Plant ferritin and non-hem iron nutrition in humans // *HarvestPlus Technical Monograph 1*. Washington etc: Int. Food Policy Res. Inst.; Int. Center Tropical Agricult. (CIAT), 2004. Vol. 1. P. 1–13.
- Theil E. C., Hase T. Plant and microbial ferritins // *Iron chelation in plants and soil microorganisms* / Eds L. L. Barton, B. C. Hemming. New York: Acad. Press Inc., 1993. 133–156.
- Theodoulou F. L. Plant ABC transporters // *Biochim. Biophys. Acta*. 2000. Vol. 1465. P. 79–103.
- Thomas J. R., Darvill A. G., Albersheim R. Isolation and structural characterization of the pectic polysaccharide rhamnogalacturonan II from walls of suspension-cultured rice cells // *Carbohydr. Res.* 1989. Vol. 185. P. 261–277.
- Thomine S., Lelièvre F., Debarbieux E., Schroeder J. I., Barbier-Brygoo H. AtNRAMP3, a multispecific vacuolar metal transporter involved in plant responses to iron deficiency // *Plant J.* 2003. Vol. 34. P. 685–695.
- Thomine S., Wang R., Ward J. M., Crawford N. M., Schroeder J. I. Cadmium and iron transport by members of plant metal transporter family in *Arabidopsis* with homology to *Nramp* genes // *Proc. National Acad. Sci., USA*. 2000. Vol. 97. P. 4991–4996.
- Thompson G. A., Okuyama H. Lipid-linked proteins of plants // *Progress in Lipid Research*. 2000. Vol. 39. P. 19–39.
- Thongbai P., Hannam R. J., Graham R. D., Webb M. J. Interaction between zinc nutritional status of cereals and *Rhizoctonia* root rot severity // *Plant Soil*. 1993. Vol. 153. P. 207–214.
- Thurman D. A., Rankin J. L. The role of organic acids in zinc tolerance in *Deschampsia caespitosa* // *New Phytol.* 1982. Vol. 91. P. 629–635.
- Tiedje J. M. Influence of environmental parameters on EDTA biodegradation in soils and sediments // *J. Environ. Qual.* 1977. Vol. 6. P. 21–26.
- Tiedje J. M. Microbial degradation of ethylenediaminetetraacetate in soils and sediments // *Appl. Microbiol.* 1975. Vol. 30. P. 327–329.
- Tiffin L. O. Iron translocation: plant culture, exudate sampling, iron citrate analysis // *Plant Physiol.* 1966. Vol. 45. P. 280–283.
- Tiffin L. O. Translocation of micronutrients in plants // *Micronutrients in agriculture* / Eds J. J. Mortvedt, P. M. Giordano, W. H. Lindsay. Madison: Soil Sci. Soc. America, 1972. P. 199–229.
- Tiffin L. O., Chaney R. L. Translocation of iron from soybean cotyledons // *Plant Physiol.* 1973. Vol. 52. P. 393–396.
- Timonin M. I. Interaction of higher plants and soil microorganisms // *Microbiology and Soil Fertility* / Eds C. M. Gilmore, O. N. Allen. Corvallis: Oregon State Univer. Press, 1965. P. 135–138.
- Tinggi U., Reilly C., Patterson C. M. Determination of selenium in foodstuffs, using spectrofluorimetry and hydride generation atomic absorption spectrometry // *J. Food Comp. Anal.* 1992. Vol. 5. P. 269–280.
- Tisdale S. T., Nelson W. L., Beaton J. D. Soil fertility and fertilizers. 4th edn. New York. Macmillan Publishing. 1985.
- Todd C. D., Polacco J. C. Soybean cultivars ‘Williams 82’ and ‘Maple Arrow’ produce both urea and ammonia during ureide degradation // *J. Exp. Bot.* 2004. Vol. 55. P. 867–877.
- Tomati U., Galli E., Pasetti L. Effect of earthworms on molybdenum-dependent activities // *Biol. Fertil. Soils*. 1996. Vol. 23. P. 359–361.
- Tong Y., Rengel Z., Graham R. Interactions between nitrogen and manganese nutrition of barley genotypes differing in manganese efficiency // *Ann. Botany*. 1997. Vol. 79. P. 53–58.
- Torrent J. Iron oxides in Mediterranean soils: properties and influence on soil behavior // *Transactions 15th World Congress of soil science*. Acapulco. Mexico. 1994. Vol. 8. P. 2–14.
- Toulon V., Sentenac H., Thibaud J.-B., Davidian J.-C., Moulineau C., Grignon C. Role of apoplast acidification by the H⁺ pump. Effect on the sensitivity to pH and CO₂ of iron reduction by roots of *Brassica napus* L. // *Planta*. 1992. Vol. 186. P. 212–218.
- Treeby M., Marschner H., Römheld V. Mobilization of iron and other micronutrients from a calcareous soil by plant-borne, microbial and synthetic metal chelators // *Plant Soil*. 1989. Vol. 114. P. 217–226.
- Treeby M., Uren N. Iron deficiency stress response amongst citrus rootstocks // *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 1993. Bd 56. P. 75–81.

- Triplett E. W., Blevins D. G., Randall D. D. Purification and properties of soybean nodule xanthine dehydrogenase // Arch. Biochem. Biophys. 1982. Vol. 219. P. 39–46.
- Tsuji N., Hirayanagi N., Okada M., Miyasaka H., Hirata K., Zenk M. H., Miyamoto K. Enhancement of tolerance to heavy metals and oxidative stress in *Dunaliella tertiolecta* by Zn-induced phytochelatin synthesis // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2002. Vol. 292. P. 643–659.
- Tyburski J., Jasionowicz P., Tretyn A. The effect of ascorbate on root regeneration in seedling cuttings of tomato // Plant Growth Reg. 2006. Vol. 48. P. 157–173.
- Tyler G., Balsberg Pählsson A.-M., Bengtsson G., Bååth E., Tranvik L. Heavy-metal ecology of terrestrial plants, microorganisms and invertebrates // Water, air, and soil pollution. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1989. P. 189–215.
- Tyler G., Olsson T. Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming // Plant Soil. 2001. Vol. 230. P. 307–321.
- Tyler G., Ström L. Differing organic acid exudation pattern explains calcifuge and acidifuge behavior of plants // Ann. Bot. 1995. Vol. 75. P. 75–78.
- Tyler G., Zohlen A. Plant seeds as mineral nutrient resource for seedlings — a comparison of plants from calcareous and silicate soils // Ann. Bot. 1998. Vol. 81. P. 455–459.
- Ueda M., Kinoshita H., Maeda S.-I. Zou W. Structure-function study of the amino-terminal stretch of the catalase subunit molecule in oligomerization, heme binding, and activity expression // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2003. Vol. 61. P. 488–494.
- Ulrich A. Physiological bases for assessing the nutritional requirements of plants // Ann. Rev. Plant Physiol. 1952. Vol. 3. P. 207–228.
- Ullrich W. R. Transport of nitrate and ammonium through plant membranes // Nitrogen metabolism of plants. New York: Oxford Univer. Press, 1992. P. 121–137.
- Unkles S. E., Wang R., Wang Y., Glass A. D. M., Crawford N. M., Kinghorn J. R. Nitrate reductase activity is required for nitrate uptake into fungal but not plant cells // J. Biol. Chem. 2004. Vol. 279. P. 28182–28196.
- Uygun V., Rimmer D. L. Reactions of zinc with iron coated calcite surfaces at alkaline pH // Europ. J. Soil Sci. 2000. Vol. 51. P. 511–516.
- Vadez V., Sinclair T. R. Leaf ureide degradation and N₂ fixation tolerance to water deficit in soybean // J. Exp. Bot. 2001. Vol. 52. P. 153–159.
- Valle B. L., Auld D. S. Zinc coordination, function, and structure of zinc enzymes and other proteins // Biochemistry. 1990. Vol. 29. P. 5647–5659.
- Van Assche F., Clijsters H. Inhibition of photosynthesis in *Phaseolus vulgaris* by treatment with toxic concentration of zinc: effect on ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase // J. Plant Physiol. 1986. Vol. 125. P. 355–360.
- Van Campen D. R. Trace elements in human nutrition // Micronutrients in Agriculture. 2nd Edn. Series No 4/ Eds J. J. Mortvedt, F. R. Cox, L. M. Shuman, R. M. Welch. Madison: SSSA, 1991. P. 663–701.
- Van Den Berg G. A., Loch J. P. G., Winkels H. J. Effect of fluctuating hydrological conditions on the mobility of heavy metals in soils of a freshwater estuary in the Netherlands // Water Air Soil Pollut. 1998. Vol. 102. P. 377–388.
- Vandevivere P. C., Saveyn H., Verstraete W., Feijtel T. C. J., Schowanek D. R. Biodegradation of metal-[S,S]-EDDS complexes // Environ. Sci. Technol. 2001. Vol. 35. P. 1765–1770.
- Van der Zaal B. J., Neuteboom L. W., Pinas J. E., Chardonens A. N., Schat H., Verkleij J. A. C., Hooykaas P. J. J. Over-expression of a novel *Arabidopsis* gene related to putative zinc-transporter genes from animals can lead to enhanced zinc resistance and accumulation // Plant Physiol. 1999. Vol. 199. P. 1047–1055.
- Vange M. S., Holmern K., Nissen P. Multiphasis uptake of sulfate by barley roots. I. Effects of analogues, Phosphate, and pH // Physiol. Plant. 1974. Vol. 32. P. 292–301.
- Van Hoof N. A., Koevoets P. I., Hakvoort H. W., Ten Bookum W. M., Schat H., Verkleij J. A., Ernst W. H. Enhanced ATP-dependent copper efflux across the root cell plasma membrane in copper-tolerant *Silene vulgaris* // Plant Physiol. 2001. Vol. 113. P. 225–232.
- Van Huysen T., Abdel-Ghany S., Hale K. L., LeDuc D., Terry N., Pilon-Smits E. A. H. Over-expression of cystathionine-gamma-synthase enhances selenium volatilization in *Brassica juncea* // Planta. 2003. Vol. 218. P. 71–78.

- Van Loon L. C., Van Strien E. A. The families of pathogenesis-related proteins, their activities, and comparative analysis of PR-1 type proteins // *Physiol. Mol. Plant Pathol.* 1999. Vol. 55. P. 85–97.
- Van Steveninck R. F. M., Babare A., Fernando D. R., Van Steveninck M. E. The binding of zinc in root cells of crop plants by phytic acid // *Plant Soil.* 1993. Vol. 155/156. P. 525–528.
- Van Steveninck R. F. M., Van Steveninck M. E., Fernando D. R., Horst W. J., Marschner H. Deposition of zinc phytate in globular bodies in roots of *Deschampsia caespitosa* ecotypes: a detoxification mechanisms? // *Plant Physiol.* 1987. Vol. 131. P. 247–257.
- Vansuyt G., Souche G., Straczek A., Briat J.-F., Jaillard B. Flux of protons released by wild type and ferritin over-expressor tobacco plants: effect of phosphorus and iron nutrition // *Plant Physiol. Biochem.* 2003. Vol. 41. P. 27–33.
- Varanini Z., Pinton R. Plant-soil relationship: role of gumic substances in iron nutrition // *Iron nutrition in plants and rhizospheric microorganisms* / Eds L. L. Barton, J. Abadia. Dordrecht: Springer, 2006. P. 153–168.
- Varanini Z., Pinton R., De Biasi M. G., Astolfi S., Maggioni A. Low molecular weight humic substances stimulate H⁺-ATPase activity of plasma membrane vesicles isolated from oat (*Avena sativa* L.) roots // *Plant Soil.* 1993. Vol. 153. P. 61–69.
- Vatamaniuk O. K., Mari S., Lu Y. P., Rea P. A. AtPCS1, a phytochelating synthase from *Arabidopsis*: isolation and in vitro reconstitution // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 1999. Vol. 96. P. 7110–7115.
- Vaughan A. K. F. The relation between the concentration of boron in the reproductive and vegetative organs of maize plants and their development // *Rhod. J. Agric. Res.* 1977. Vol. 15. P. 163–170.
- Venkatesh M. S., Majumdar B., Kailash K. Patiram Status of micronutrient cations under various land use systems of Meghalaya // *J. Ind. Soc. Soil Sci.* 2003. Vol. 51. P. 60–64.
- Verstraeten S. V., Lanoue L., Keen C. L., Oteiza P. I. Relevance of lipid polar headgroups on boron-mediated changes in membrane physical properties // *Arch. Biochem. Biophys.* 2005. Vol. 438 (1). P. 103–110.
- Vickerman D. B., Shannon M. C., Bañuelos G. S., Grieve C. M., Trumble J. T. Evaluation of *Atriplex* lines for selenium accumulation, salt tolerance and suitability for a key agricultural insect pest // *Environ. Poll.* 2002. Vol. 120. P. 463–473.
- Vieira R. F., Cardoso E. J. B. N., Vieira C., Cassini S. T. A. Foliar application of molybdenum in common beans. I. Nitrogenase and reductase activities in soil of high fertility // *J. Plant Nutr.* 1998. Vol. 21. P. 169–180.
- Vogelmann T. C., Bornmann J. F., Jossierand S. Photosynthetic light gradients and spectral regime within leaves of *Medicago sativa* // *Phil. Trans. Roy. Soc. London B.* 1989. Vol. 323 (1216). P. 411–421.
- Von Wiren N., Klair S., Bansal S., Briat J.-F., Knodr H., Shmoiri N., Leigh R. A., Hider R. C. Nicotianamine chelates both Fe(III) and Fe(II). Implications for metal transport in plants // *Plant Physiol.* 1999. Vol. 119. P. 1107–1114.
- Von Wiren N., Marschner H., Römheld V. Roots of iron-efficient maize (*Zea mays* L.) take up also phytosiderophore-chelated zinc // *Plant Physiol.* 1996. Vol. 111. P. 1119–1125.
- Vunkova-Radeva R., Schiemann J., Mendel R. R., Salcheva G., Georgieva D. Stress and activity of molybdenum-containing complex (molybdenum cofactor) in winter wheat seeds // *Plant Physiol.* 1988. Vol. 87. P. 533–535.
- Wade V. J., Treffry A., Laulhere J. P., Bauminger E. R., Harrison P. M. Structure and composition of ferritin cores from pea seed (*Pisum sativum*) // *Biochem. Biophys. Acta.* 1993. Vol. 1161. P. 91–96.
- Waisel Y., Eshel A., Agami M. Salt balance of leaves of the mangrove *Avicenia marina* // *Physiol. Plant.* 1986. Vol. 67. P. 67–72.
- Walker C. D., Webl J. Copper in plants. Forms and behaviors // *Plant and Soil* / Eds J. F. Loneragan, A. D. Robson. London: Acad. Press, 1981. P. 189–212.
- Wallace A., Cha J. W. Effects of bicarbonate, phosphorus, iron EDDHA and nitrogen sources on soybeans grown in calcareous soil // *J. Plant Nutr.* 1986. Vol. 9. P. 251–256.
- Wallace A., Mueller R. T., Lunt R. T., Ashcroft R. T., Shannon L. M. Comparisons of five chelating agents in soils, in nutrient solutions, and in plant responses // *Soil Sci.* 1955. Vol. 80. P. 101–108.
- Wallace A., Romney E. M., Kinnear J., Alexander G. V. Single and multiple trace metal excess effects on three different plant species // *J. Plant Nutr.* 1980. Vol. 2 (1–2). P. 11–13.
- Wallihan E. F., Heymann-Herschberg L. Some factors affecting absorption and translocation of zinc in citrus plants // *Plant Physiol.* 1956. Vol. 31. P. 294–299.

- Wang A. S., Angle J. S., Chaney R. L., Delorme T. A. Soil pH effects on uptake of Cd and Zn by *Thlaspi caerulescens* // Plant Soil. 2006. Vol. 281. P. 325–337.
- Wang J. Evangelou B. P., Nielsen M. T., Wagner G. J. Computer-simulated evaluation of possible mechanisms for quenching heavy metal ion activity in plant vacuoles. I. Cadmium // Plant Physiol. 1991. Vol. 97. P. 1154–1160.
- Wang J. Evangelou B. P., Nielsen M. T., Wagner G. J. Computer-simulated evaluation of possible mechanisms for sequestering ion activity in plant vacuoles. II. Zinc // Plant Physiol. 1992. Vol. 99. P. 621–626.
- Wang M., Oppedijk B. J., Lu X., Van Duijn B., Schilperoort A. Apoptosis in barley aleurone during germination and its inhibition by abscisic acid // Plant Mol. Biol. 1996. Vol. 32. P. 1125–1134.
- Wang W. Root elongation method for toxicity testing of organic and inorganic pollutants // Environ. Toxicol. Chem. 1987. Vol. 6. P. 409–414.
- Wang Y.-H., Garvin D. E., Kochian L. V. Rapid induction of regulatory and transporter genes in response to phosphorus, potassium, and iron deficiencies in tomato roots. Evidence for cross talk and root/rhizosphere-mediated signals // Plant Physiol. 2002. Vol. 130. P. 1361–1370.
- Wang Z. Y., Tang Y. L., Zhang F. S., Wang H. Effect of boron and low temperature on membrane integrity of cucumber leaves // J. Plant Nutr. 1999. Vol. 22(3). P. 543–550.
- Ward T. E. Aerobic and anaerobic biodegradation of nitrilotriacetate in subsurface soils // Ecotoxicol. Environ. 1986. Vol. 11. P. 112–125.
- Warrington K. The effect of boric acid and borax on the broad bean and certain other plants // Ann. Bot. 1923. Vol. 37. P. 629–672.
- Wastl J., Bendall D. S., Howe C. J. Higher plants contain a modified cytochrome *c*₆ // Trend. Plant Sci. 2002. Vol. 7. P. 244–245.
- Waters B. M., Blevins D. G., Eide D. J. Characterization of FRO1, a pea ferric-chelate reductase involved in root iron acquisition // Plant Physiol. 2002. Vol. 129. P. 85–94.
- Waters B. M., Chu H. H., DiDonato R. J., Roberts L. A., Eislely R. B., Lahner B., Salt D. E., Walker E. L. Mutations in *Arabidopsis* yellow stripe-like 1 and yellow stripe-like 3 reveal their roles in metal ion homeostasis and loading of metal ions in seeds // Plant Physiol. 2006. Vol. 141. P. 1446–1458.
- Watmough S. A., Hutchinson T. C., Evans R. D. The distribution of ⁶⁷Zn and ²⁰⁷Pb applied to white spruce foliage at ambient concentration under different pH regimes // Environ. Exp. Bot. 1999. Vol. 41. P. 83–92.
- Weber M., Harada E., Vess C., Von Roepenack-Lahaye E., Clemens S. Comparative microarray analysis of *Arabidopsis thaliana* and *Arabidopsis halleri* roots identifies nicotianamine synthase, a ZIP transporter and other genes as potential metal hyperaccumulation factors // Plant J. 2004. Vol. 37. P. 269–281.
- Wei L., Loeppert R. H., Ocumpaugh W. R. Analysis of iron-deficiency induced hydrogen release by plant roots using chemical equilibrium and pH-stat methods // J. Plant Nutr. 1998. Vol. 21(7). P. 1539–1549.
- Wei L. C., Loeppert R. H., Ocumpaugh W. R. Fe-deficiency stress response in Fe-deficiency resistant and susceptible subtterranean clover: importance of induced H⁺ release // J. Exp. Bot. 1997. Vol. 48. P. 239–246.
- Weigel M., Varotto C., Pesaresi P., Finazzi G., Rappaport F., Salamini F., Leister D. Plastocyanin is indispensable for photosynthetic electron flow in *Arabidopsis thaliana* // J. Biol. Chem. 2003. Vol. 15. P. 31286–31289.
- Weinstein L. H., Kaur-Sawhney R., Rajam M. V., Wettlaufer S. H., Galston A. W. Cadmium-induced accumulation of putrescine in oat and bean leaves // Plant Physiol. 1986. Vol. 82. P. 641–645.
- Weir R. G., Hudson A. Molybdenum deficiency in maize in relation to seed reserves // Austr. J. Exp. Agric. Animal Husb. 1966. Vol. 6. P. 35–41.
- Welch R. M. Micronutrient nutrition of plants // Cri. Rev. Plant Sci. 1995. Vol. 14(1). P. 49–82.
- Welch R. M. The impact of mineral nutrients in food crops on global human health // Plant Soil. 2002. Vol. 247. P. 83–90.
- Welch R. M., Graham R. D. Agriculture: the real nexus for enhancing bioavailable micronutrients in food crops // J. Trace Elem. Med. Biol. 2005. Vol. 18. P. 299–307.
- Welch R. M., Graham R. D. Breeding for micronutrients in staple food crops from a human nutrition perspective // J. Exp. Bot. 2004. Vol. 55. P. 353–364.
- Welch R. M., Webb M. J., Loneragan J. F. Zinc in membrane function and its role in phosphorus toxicity [Crops] // Plant Nutrition. Proceeding of 9th Int. Plant Nutrition Coll. / Ed. A. Scaife. Slough, 1982. P. 710–715.

- Wen B., Hu X. Y., Liu Wen B., Hu X. Y., Liu Y., Wang W. S., Feng M. H., Shan X. Q. The role of earthworms (*Eisenia fetida*) in influencing bioavailability of heavy metals in soils // *Biol. Fertil Soil*. 2004. Vol. 40. P. 181–187.
- Wenzel W. W., Unterbrunner R., Sommer P., Pasqualina S. Chelate-assisted phytoextraction using canola (*Brassica napus* L.) in outdoors pot and lysimeter experiments // *Plant Soil*. 2003. Vol. 249. P. 83–96.
- Wheat M. S., Rengel Z. Chlorsulfuron reduces rates of zinc uptake by wheat seedlings in solution culture // *Plant Soil*. 1997. Vol. 188. P. 309–317.
- White J. G., Zasoski R. J. Mapping soil micronutrients // *Field Crops Res*. 1999. Vol. 60. P. 11–26.
- White M. C., Baker F. D., Chaney R. L., Decker A. M. Metal complexation in xylem fluid. II. Theoretical equilibrium model and computation computer program // *Plant Physiol*. 1981. Vol. 67. P. 301–310.
- White P. J., Bowen H. C., Demidchik V., Nichols C., Davies J. M. Genes for calcium-permeable channels in the plasma membrane of plant root cells // *Biochim. Biophys. Acta*. 2002. Vol. 1564. P. 299–309.
- White P. J., Bowen H. C., Marshall B., Broadley M. R. Extraordinarily high leaf selenium to sulfur ratios define «Se-accumulator» plants // *Ann. Bot*. 2007. Vol. 100. P. 111–118.
- White P. J., Bowen H. C., Parmaguru P., Fritz M., Spracklen W. P., Spiby R. E., Meacham M. C., Mead A., Harriman M., Trueman L. J., Smith B. M., Thomas B., Broadley M. R. Interactions between selenium and sulphur nutrition in *Arabidopsis thaliana* // *J. Exp. Bot*. 2004. Vol. 55. P. 1927–1937.
- White P. J., Broadley M. R. Biofortifying crops with essential mineral elements // *Trends Plant Sci*. 2005. Vol. 10. P. 586–593.
- White P. J., Broadley M. R. Chlorine in soils and its uptake and movement within the plant: a review // *Ann. Bot*. 2001. Vol. 88. P. 967–988.
- White P., Broadley M. R., Bowen H. C., Johnson S. E. Selenium and relationship with sulfur // *Sulfur in plants — an ecological perspective* / Eds M. J. Hawkesford, L. J. De Kok. Dordrecht etc: Springer, 2006. P. 225–252.
- White P., Robson A. D. Rhizosphere acidification and Fe³⁺ reduction in lupines and peas: iron deficiency in lupines is not due to a poor ability to reduce Fe³⁺ // *Plant Soil*. 1989. Vol. 119. P. 163–175.
- White P. J., Whiting S. N., Baker A. J. M., Broadley M. R. Does zinc move apoplastically to the xylem roots of *Thlaspi caerulescens* // *New Phytol*. 2002. Vol. 153. P. 201–207.
- Whiting S. N., Leake J. R., McGrath S. P., Baker A. J. M. Positive responses to Zn and Cd hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* // *New Phytol*. 2000. Vol. 145. P. 99–110.
- Whiting S. N., Leake J. R., McGrath S. P., Baker A. J. M. Zinc accumulation by *Thlaspi caerulescens* from soils with different Zn availability: a pot study // *Plant Soil*. 2001. Vol. 236. P. 11–18.
- WHO (World Health Organization). The World Health Report 2002 // *Reducing risks, promoting healthy life* / Ed. B. Campanini. Geneva: WHO, 2002. P. 1–68.
- Wiese H., Nicolic M., Römheld V. Silicon in plant nutrition // *The apoplast of higher plants: compartment of storage, transport and reactions* / Eds B. Sattelmacher, W. J. Horst. Dordrecht: Springer, 2007. P. 33–47.
- Wiese J., Wiese H., Schwartz S. Osmotic stress and silicon act additively in enhancing pathogen resistance in barley against barley powder mildew // *J. Plant Nutr. Soil Sci*. 2005. Vol. 168. P. 1–6.
- Wildner G. F., Henkel L. The effect of divalent metal ion on the activity of Mg²⁺-depleted ribulose-1,5-bisphosphate oxygenase // *Plants*. 1979. Vol. 146. P. 223–228.
- Williams L. E., Pitman J. K., Hall J. L. Emerging mechanisms for heavy metal transport in plants // *Biochim. Biophys. Acta*. 2000. Vol. 1465. P. 104–126.
- Williams R. J. P. The natural selection of chemical elements // *Cell. Mol. Life Sci*. 1997. Vol. 53. P. 816–829.
- Willows R. D. Chlorophyll synthesis // *The structure and function of plastids* / Eds R. R. Wise, J. K. Hooper. Netherlands: Springer. 2007. P. 295–313.
- Wimmer M. A., Bassil E. S., Brown P. H., Läubli A. Boron response in wheat is genotype dependent and related to boron uptake, translocation, allocation, plant phenological development and growth rate // *Func. Plant Biol*. 2005. Vol. 32. P. 507–515.
- Wimmer M. A., Goldbach Y. E. Boron in the apoplast of higher plants // *The apoplast of higher plants: compartment of storage, transport and reactions* / Eds. B. Sattelmacher, W. J. Horst. Berlin: Springer. 2007. P. 19–32.
- Wimmers L. E., Turgeon R. Transfer cells and solute uptake in minor veins of *Pisum sativum* leaves // *Planta*. 1991. Vol. 186. P. 2–12.

- Winder T. L., Nishio J. N. Early iron deficiency stress response in leaves of sugar beet // *Plant Physiol.* 1995. Vol. 108. P. 1487–1494.
- Winkler R. G., Polacco J. C., Blevins D. G., Randall D. D. Enzymatic degradation of allantoate in developing soybeans // *Plant Physiol.* 1985. Vol. 79. P. 878–893.
- Wintz H., Fox T., Vulpe C. Response of plants to iron, zinc and copper deficiencies // *Biochem. Soc. Trans.* 2002. Vol. 30. P. 766–768.
- Wintz H., Fox T., Wu Y. Y., Feng V., Chen W., Chang H. S., Zhu T., Vulpe C. Expression profiles of *Arabidopsis thaliana* in mineral deficiencies reveal novel transporters involved in metal homeostasis // *J. Biol. Chem.* 2003. Vol. 278. P. 47644–47653.
- Wise A. Phytate and zinc bioavailability // *Int. J. Food Sci. Nutr.* 1995. Vol. 46. P. 53–63.
- Wissemeier A. H., Horst W. J. Effect of light intensity on manganese toxicity symptoms and callose formation in cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) // *Plant Soil.* 1992. Vol. 143. P. 299–309.
- Wissuwa M., Ismail A. M., Graham R. D. Rice grain zinc concentrations as affected by genotype, native soil-zinc availability, and zinc fertilization // *Plant Soil.* 2008. Vol. 306. P. 37–48.
- Wittenberg J. B., Wittenberg B. A., Day D. A., Udvardi M. K., Appleby C. A. Siderophore-bound iron in the peribacteroid space of soybean root nodules // *Plant Soil.* 1996. Vol. 178. P. 161–169.
- Wittwer S. H., Jyung W. H., Yamada Y., Bukovac M. J., De R., Kannan S., Rasmussen H. P., Haile-Mariam S. N. Pathways and mechanisms for foliar absorption of mineral nutrients as revealed by radioisotopes // *Isotopes and radiation in soil-plant nutrition studies.* New York: IAEA-FAO, 1965. P. 387–403.
- Wobus U., Weber H. Seed maturation: genetic programs and control signals // *Curr. Opin. Plant Biol.* 1999. Vol. 2. P. 33–38.
- Wolswinkel P. Transport of nutrients into developing seeds: a review of physiological mechanisms // *Seed Sci. Res.* 1992. Vol. 2. P. 59–73.
- Wong M. H., Bradshaw A. D. A comparison of the toxicity of heavy metals, using root elongation of rye grass, *Lolium perenne* // *New Phytol.* 1982. Vol. 91. P. 255–261.
- Woo E. J., Marshall J., Baulry J., Chen J. G., Venis M., Napier R. M., Pickersgill R. W. Crystal structure of auxin-binding protein 1 in complex with auxin // *EMBO J.* 2002. Vol. 21. P. 2877–2885.
- Wood L. J., Murra B. J., Okatan Y., Nooden L. D. Effect of petiole phloem distribution of starch and mineral distribution in senescing soybean leaves // *Amer. J. Bot.* 1986. Vol. 73. P. 1377–1383.
- Wu L., Huang Z. Z., Burau R. G. Selenium accumulation and selenium-salt co-tolerance in five grass species // *Crop Sci.* 1988. Vol. 28. P. 517–522.
- Wu L., Thurman D. A., Bradshaw A. D. The uptake of copper and its effect upon respiratory processes of roots of copper-tolerant and non-tolerant clones of *Agrostis stolonifera* // *New Phytol.* 1975. Vol. 75. P. 225–229.
- Wu Y. X., Tiedemann A. Impact of fungicides on active oxygen species and antioxidant enzymes in spring barley (*Hordeum vulgare* L.) exposed to ozone // *Environ. Poll.* 2002. Vol. 116. P. 37–47.
- Wycisk K., Kim E. J., Schroeder J. I., Krämer U. Enhancing the first enzymatic step in the histidine biosynthesis pathway increases the free histidine pool and nickel tolerance in *Arabidopsis thaliana* // *FEBS Letters.* 2004. Vol. 578. P. 128–134.
- Wyman A. J., Yocum C. F. Structure and activity of the photosystem II manganese-stabilizing protein: role of the conserved disulfide bond // *Photosynthes. Res.* 2005. Vol. 85. P. 359–372.
- Xiong L., Ishitani M., Lee H., Zhu J. K. The *Arabidopsis* *los5/aba3* locus encodes a molybdenum cofactor sulfuryase and modulated cold stress- and osmotic stress-responsive gene expression // *Plant Cell.* 2001. Vol. 13. P. 2063–2083.
- Xu G., Magen H., Tarchitzky J., Kafkafi U. Advances in chloride nutrition // *Adv. Agronomy.* 2000. Vol. 68. P. 96–150.
- Xue T., Hartikainen H. Association of antioxidative enzymes with the synergistic effect of selenium and UV irradiation in enhancing plant growth // *Agric. Food. Sci. Finland.* 2000. Vol. 9. P. 177–186.
- Xue T., Hou S., Tan J. The antioxidative function of selenium in higher plants: I. The inhibitive effect of selenium on lipid peroxidation and its enzymatic mechanism // *Chinese Sci. Bull.* 1993. Vol. 38. P. 274–277.
- Yamagishi M., Yamamoto Y. Effects of boron on nodule development and symbiotic nitrogen fixation in soybean plants // *Soil. Sci. Plant Nutr.* 1994. Vol. 40. P. 265–274.

- Yamaguchi H., Nishizawa N.-K., Nakanishi H., Mori S.* IDI7, a new iron-regulated ABC transporter from barley roots, localizes to the tonoplast // *J. Exp. Bot.* 2002. Vol. 53. P. 727–735.
- Yamanouchi M.* The role of boron in higher plants (Part 2). The influence of boron on the formation of pectic substances // *Bull. Fac. Agri. Tottori Univ.* XXV. 1973. P. 21–27.
- Yamauchi M.* Rice bronzing in Nigeria caused by nutrient imbalances and its control by potassium sulfate application // *Plant Soil.* 1989. Vol. 117. P. 275–286.
- Yaneva I. A., Baydanova V. D., Vunkova-Radeva R. V.* nitrate reductase activation state in leaves of molybdenum-deficient winter wheat // *J. Plant Physiol.* 2000. Vol. 157. P. 495–501.
- Yang G. Q., Zhou R. H., Yin S., Gu L., Yan B., Liu Y., Liu Y., Li X.* Studies of safe maximal daily dietary selenium intake in a seleniferous area of China. 1. Selenium intake and tissue selenium levels of the inhabitants // *Trace Elem. Electrolytes Health Dis.* 1989. Vol. 3 (2). P. 77–87.
- Ye Z. H., Lin Z.-Q., Whiting S. N., de Souza M. P., Terry N.* Possible use of constructed wetland to remove selenocyanate, arsenic, and boron from electric utility wastewater // *Chemosphere.* 2003. Vol. 52. P. 1571–1579.
- Ye Z. Q., Huanf L. B., Dell B.* Low root zone temperature favours shoot B partitioning into young leaves of oilseed rape (*Brassica napus*) // *Physiol. Plantarum.* 2003. Vol. 118 (2). P. 213–220.
- Yehuda Z., Shenker M., Römheld V., Marschner H., Hadar Y., Chen Y.* The role of ligand exchange in the uptake of iron from microbial siderophores by gramineous plants // *Plant Physiol.* 1996. Vol. 112. P. 1273–1280.
- Yesbergenova Z., Yang G., Oron E., Soffer D., Fluhr R., Sagi M.* The plant Mo-hydroxylases aldehyde oxidase and xanthine dehydrogenase have distinct reactive oxygen species signatures and are induced by drought and abscisic acid // *Plant J.* 2005. Vol. 42. P. 862–876.
- Yi Y., Guerimot M. L.* Genetic evidence that induction of root Fe(III) chelate reductase activity is necessary for iron uptake under iron deficiency // *Plant J.* 1996. Vol. 10. P. 835–844.
- Ylärinta T.* Selengödsling i Finland: selen i spannmål. // Royal Swedish Academy Agriculture Forest. Report. 1987. Vol. 26. P. 66–75.
- Yoshida M., Yasumoto K.* Selenium contents of rice grown at various sites in Japan // *J. Food Comp. Anal.* 1987. Vol. 1. P. 71–75.
- Yu M., Hu C. X., Wang Y. H.* Molybdenum efficiency in winter wheat cultivars as related to molybdenum uptake and distribution // *Plant Soil.* 2002. Vol. 245. P. 287–293.
- Yu Q., Rengel Z.* Micronutrient deficiency influences plant growth and activities of superoxide dismutases in narrow-leafed lupins // *Ann. Bot.* 1999. Vol. 83. P. 175–182.
- Zancani M., Peresson C., Biroccio A., Federici G., Urbani A., Murgia I., Soave C., Micali F., Vianello A., Macri F.* Evidence for the presence of ferritin in plant mitochondria // *Eur. J. Biochem.* 2004. Vol. 271. P. 3657–3664.
- Zayed A., Lytle C. M., Terry N.* Accumulation and volatilization of different chemical species of selenium by plants // *Planta.* 1998. Vol. 206. P. 284–292.
- Zayed A. M., Terry N.* Selenium volatilization in broccoli as influenced by sulfate supply // *J. Plant Physiol.* 1992. Vol. 140. P. 646–652.
- Zayed A. M., Terry N.* Selenium volatilization in roots and shoots: effects of shoot removal and sulfate level // *J. Plant Nutr.* 1994. Vol. 143. P. 8–14.
- Zhang C., Römheld V., Marschner H.* Distribution pattern of root-supplied ⁵⁹iron in iron-sufficient and -deficient bean plants // *J. Plant Nutr.* 1995. Vol. 18. P. 2049–2058.
- Zhang F., Römheld V., Marschner H.* Release of zinc mobilizing root exudates in different plant species as affected by zinc nutritional status // *J. Plant Nutr.* 1991. Vol. 14. P. 675–686.
- Zhang F., Shen J., Li L., Liu X.* An overview of rhizosphere processes related with plant nutrition in major cropping systems in China // *Plant Soil.* 2004. Vol. 260. P. 89–99.
- Zhang F. S.* Mobilization of iron and manganese by plant-borne and synthetic metal chelators // *Plant Soil.* 1993. Vol. 155/156. P. 111–114.
- Zhang F. S., Liu S. J., Mao D. R.* Genotype differences in Fe accumulation and mobilization in root apoplast of Fe-deficient apple seedling // *Acta Physiol. Sinica.* 1996. Vol. 22. P. 357–362.
- Zhang J., Hui-Fen Zhu, Hui Liang, Kun-Fan Liu, Ai-Min Zhang, Hong-Qing Ling, Dao-Wen Wang.* Further Analysis of the function of *AtBHLH29* in regulating the iron uptake process in *Arabidopsis thaliana* // *J. Integr. Plant Biol.* 2006. Vol. 48(1). P. 75–84.

- Zhang J., Wu L., Wang M. Can iron and zinc in rice grains (*Oryza sativa* L.) be biofortified with nitrogen fertilization under pot conditions? // J. Sci. Food Agric. 2008. Vol. 88 (7). P. 1172–1177.
- Zhang Q., Brown P. H. The mechanism of foliar zinc absorption in pistachio and walnut // J. Am. Soc. Horst. Sci. 1999. Vol. 124. P. 312–317.
- Zhang X., Yi C., Zhang F. Iron accumulation in root apoplasm of dicotyledonous and graminaceous species grown on calcareous soil // New Phytol. 1999. Vol. 141. P. 27–31.
- Zhao C., Ren J., Xue C., Lin E. Study on the relationship between soil selenium and plant selenium uptake // Plant Soil. 2005. Vol. 277. P. 197–206.
- Zhao F. J., Hamon R. E., McLaughlin M. J. Root exudates of the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* do not enhance metal mobilization // New Phytol. 2001. Vol. 151. P. 613–620.
- Zhu Y. L., Pilon-Smits E. A. H., Jouanin L., Terry N. Cadmium tolerance and accumulation in Indian mustard is enhanced by overexpressing gammaglutamylcysteine synthetase // Plant. Physiol. 1999. Vol. 121. P. 1169–1178.
- Ziebur N. K., Shrift A. Response to selenium by callus culture derived from *Astragalus* species // Plant Physiol. 1971. Vol. 47. P. 545–550.
- Zimmermann M. B., Hurrell R. F. Improving iron, zinc and vitamin A nutrition through plant biotechnology // Curr. Opin. Biotech. 2002. Vol. 13. P. 142–145.
- Zinoni F., Birkmann A., Leinfelder W., Bock A. Contranlational insertion of selenocysteine into formate dehydrogenase from *Escherichia coli* directed by a UGA codon // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1987. Vol. 84. P. 3156–3160.
- Zocchi G., De Nisi P., Dell'Orto M., Espen L., Gallina P. M. Iron deficiency differently affects metabolic responses in soybean roots // J. Exp. Bot. 2007. Vol. 58(5). P. 993–1000.
- Zohlen A., Tyler G. Immobilization of tissue iron on calcareous soil: differences between calcicole and calcifuge plants // OIKOS. 2000. Vol. 89. P. 95–106.
- Zonia L. E., Stebbins N. E., Polacco J. C. Essential role of urease in germination of nitrogen-limited *Arabidopsis thaliana* seeds // Plant Physiol. 1995. Vol. 107. P. 1097–1103.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	6
1. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	7
2. ФОРМЫ И ФУНКЦИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РАСТЕНИЯХ	12
2.1. ЖЕЛЕЗО	—
2.2. МАРГАНЕЦ	26
2.3. ЦИНК	28
2.4. МЕДЬ	34
2.5. МОЛИБДЕН	37
2.6. НИКЕЛЬ	45
2.7. БОР	47
2.8. ХЛОР	54
2.9. КОБАЛЬТ	55
2.10. СЕЛЕН	58
3. ПОГЛОЩЕНИЕ И ТРАНСПОРТ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ	62
3.1. ПОГЛОЩЕНИЕ	—
3.1.1. Общая характеристика поглотительных систем	—
3.1.2. Поглощение отдельных микроэлементов	67
3.1.2.1. Железо	—
3.1.2.2. Марганец	71
3.1.2.3. Цинк	72
3.1.2.4. Медь	—
3.1.2.5. Молибден	73
3.1.2.6. Никель	74
3.1.2.7. Бор	—
3.1.2.8. Хлор	—
3.1.2.9. Кобальт	75
3.1.2.10. Селен	—
3.2. ТРАНСПОРТ	76
3.2.1. Транспортные формы	—
3.2.2. Радиальный транспорт в корне	77
3.2.3. Транспорт по ксилеме	78
3.2.4. Транспорт по флоэме	82
3.2.5. Обмен между ксилемой и флоэмой	84
3.2.6. Транспорт внутри клеток	85
3.2.7. Взаимодействие ионов	87

4. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В СЕМЕНАХ.....	91
4.1. ФОРМИРУЮЩИЕСЯ СЕМЕНА	—
4.2. ЗРЕЛЫЕ СЕМЕНА.....	96
4.2.1. Общее содержание.....	—
4.2.2. Распределение.....	101
4.2.3. Формы	103
4.3. ПРОРАСТАЮЩИЕ СЕМЕНА	106
4.3.1. Динамика.....	—
4.3.2. Механизмы мобилизации	112
5. ДЕФИЦИТ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ	121
5.1. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАРУШЕНИЯ У РАСТЕНИЙ И ВИЗУАЛЬНЫЕ СИМПТОМЫ.....	—
5.1.1. Железо.....	—
5.1.2. Марганец.....	123
5.1.3. Цинк	124
5.1.4. Медь	125
5.1.5. Молибден	126
5.1.6. Никель	128
5.1.7. Бор.....	—
5.1.8. Хлор.....	129
5.1.9. Кобальт	130
5.1.10. Селен	—
5.2. ПРИЧИНЫ ДЕФИЦИТА МИКРОЭЛЕМЕНТОВ.....	131
5.2.1. Доступность микроэлементов в почве	—
5.2.1.1. Влияние свойств почвы	132
5.2.1.2. Подвижность отдельных микроэлементов.....	151
5.2.2. Физиологические причины	162
5.3. ДИАГНОСТИКА	168
5.3.1. Анализ образцов почв.....	—
5.3.2. Анализ индикаторных органов растений	171
6. УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТЕНИЙ К ДЕФИЦИТУ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ.....	177
6.1. АДАПТИВНЫЕ РЕАКЦИИ РАСТЕНИЙ	—
6.1.1. Реакции, приуроченные к корням	—
6.1.1.1. Специфические реакции.....	—
Дефицит железа	—
Дефицит других микроэлементов.....	186
6.1.1.2. Неспецифические реакции	187
Корневые слизи.....	—
Низкомолекулярные корневые выделения	188
6.1.2. Реакции, приуроченные к побегу.....	190
6.1.2.1. Дефицит железа	—
6.1.2.2. Дефицит других микроэлементов	191
6.1.3. Реакции в семенах.....	192
6.2. ЭВОЛЮЦИЯ МЕХАНИЗМОВ АДАПТАЦИИ РАСТЕНИЙ К ДЕФИЦИТУ ЖЕЛЕЗА	194
6.3. ВИДОВАЯ И ГЕНОТИПИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАСТЕНИЙ	196
6.3.1. Признаки эффективных растений.....	—
6.3.1.1. Fe-эффективность.....	197
6.3.1.2. Zn-эффективность	199
6.3.1.3. Mn-эффективность	200

6.3.2. Сравнительная эффективность злаков и двудольных растений.....	201
6.3.3. Диагностика эффективности злаков	204
7. ИЗБЫТОК МИКРОЭЛЕМЕНТОВ	208
7.1. КРИТИЧЕСКИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ	—
7.2. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАРУШЕНИЯ В РАСТЕНИЯХ.....	215
7.2.1. Общие нарушения.....	—
7.2.2. Нарушения при избытке отдельных микроэлементов	217
7.2.2.1. Железо.....	—
7.2.2.2. Марганец.....	218
7.2.2.3. Цинк	—
7.2.2.4. Медь.....	219
7.2.2.5. Молибден	—
7.2.2.6. Никель	220
7.2.2.7. Бор.....	—
7.2.2.8. Хлор.....	—
7.2.2.9. Кобальт	221
7.2.2.10. Селен.....	—
7.2.3. Нарушения, вызванные косвенными причинами	222
7.3. МЕХАНИЗМЫ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТЕНИЙ.....	—
7.3.1. Избегание.....	—
7.3.2. Исключение.....	223
7.3.3. Иммобилизация	224
7.3.3.1. Клеточная стенка	225
7.3.3.2. Компартиментация внутри клеток.....	—
7.3.3.3. Органические кислоты	226
7.3.3.4. Аминокислоты и их производные.....	227
7.3.4. Выделение.....	232
7.3.5. Ферментативные изменения.....	234
7.4. РАСТЕНИЯ-ГИПЕРАККУМУЛЯТОРЫ	—
7.4.1. Виды растений.....	—
7.4.2. Транспортные системы	236
7.4.3. Биологическое значение гипераккумуляции	237
7.5. ФИТОРЕМЕДИАЦИЯ.....	238
7.5.1. Фитоэкстракция	239
7.5.1.1. Естественная фитоэкстракция.....	—
7.5.1.2. Индуцированная фитоэкстракция	243
7.5.2. Фитостабилизация	245
7.5.3. Перевод загрязняющих веществ в летучие формы с помощью растений.....	246
7.5.4. Ризофильтрация.....	—
7.5.5. Искусственно заболоченные территории	—
8. ОБОГАЩЕНИЕ РАСТЕНИЙ МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ	248
8.1. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ПРОДУКЦИИ РАСТЕНИЕВОДСТВА И ЗДОРОВЬЕ ЧЕЛОВЕКА.....	—
8.2. УДОБРЕНИЯ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ	255
8.2.1. Железосодержащие удобрения.....	256
8.2.2. Марганецсодержащие удобрения.....	259
8.2.3. Цинксодержащие удобрения	260
8.2.4. Медьсодержащие удобрения.....	—
8.2.5. Молибденсодержащие удобрения	261

8.2.6. Борсодержащие удобрения.....	262
8.2.7. Кобальтсодержащие удобрения.....	263
8.2.8. Селенсодержащие удобрения	—
8.2.9. Комплексные удобрения.....	264
8.2.10. Специальные удобрения.....	—
8.2.11. Микроэлементы-примеси.....	266
8.3. ПРИМЕНЕНИЕ УДОБРЕНИЙ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ.....	268
8.3.1. Внесение в почву (питательные растворы)	—
8.3.1.1. Комплексоны и комплексонаты.....	—
Устойчивость.....	269
Сорбция почвой	272
Взаимодействие с корнями растений.....	275
8.3.1.2. Другие микро- и макроудобрения.....	280
8.3.2. Предпосевная обработка семян.....	281
8.3.3. Некорневые подкормки.....	282
8.3.3.1. Проницаемость листьев.....	—
8.3.3.2. Подкормки железом	285
Эффективность.....	—
Фотохимические эффекты	286
8.3.3.3. Подкормки другими микроэлементами.....	293
8.4. БИОТЕХНОЛОГИИ	294
ОПРЕДЕЛИТЕЛЬ ОСНОВНЫХ ВИЗУАЛЬНЫХ СИМПТОМОВ ДЕФИЦИТА МАКРО- И МИКРО- ЭЛЕМЕНТОВ У РАСТЕНИЙ	299
ЛИТЕРАТУРА	302

Научное издание

БИТЮЦКИЙ Николай Петрович

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ

второе издание

Редактор *Е. В. Васильева*
Корректор *Е. А. Стерлина*
Компьютерная верстка *А. М. Вейшторт*
Обложка *Е. Р. Куныгина*

Подписано в печать 14.09.2020. Формат 70 × 100 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 29,9+0,65 вкл. Тираж 500 экз. Print-on-Demand. Заказ №

Издательство Санкт-Петербургского университета.
199004, Санкт-Петербург, В. О., 6-я линия, д. 11.
Тел./факс +7(812) 328-44-22
publishing@spbu.ru



publishing.spbu.ru

Типография Издательства СПбГУ. 199034, Санкт-Петербург, Менделеевская линия, д. 5.

Книги Издательства СПбГУ можно приобрести по издательским ценам
в Доме университетской книги СПбГУ

Санкт-Петербург, Менделеевская линия, д. 5
Тел. (812) 329-24-71

Часы работы: 10.00–20.00 пн. — сб.,
а также на сайте publishing.spbu.ru