

УДК 664.144.022

Сімахіна Г.О., д-р техн. наук, проф.,
Корихалова О.М., Миколів Т.І. (НУХТ, Київ)

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ ЗБАГАЧЕННЯ ЗЕРНОВИХ КУЛЬТУР ЕСЕНЦІАЛЬНИМИ МІКРОЕЛЕМЕНТАМИ

Обґрунтовано та експериментально підтверджено доцільність отримання зерна різних культур із підвищеним умістом мікроелементів шляхом їх накопичення в зерні зі штучних живильних середовищ.

Ключові слова: зерно, мікроелементи, клітинні оболонки, живильне середовище, поглинання, біотрансформація.

Постановка проблеми та її зв'язок із найважливішими науковими і практичними завданнями. Харчова потреба людини в мінеральних речовинах пов'язана із забезпеченням росту, відновлення тканин і видаленням продуктів метаболізму. Потреби в мінеральних речовинах, пов'язані з ростом, змінюються протягом усього життя. Кількість виділених елементів залежить від складу шлункового соку, що визначається раціоном харчування, втратою їх через нирки та з потом. Кількість мінеральних елементів, яка повинна затримуватись в організмі для забезпечення його фізіологічних функцій, визначається шляхом аналізу хімічного складу різних тканин організму.

Відомо, що мінеральні речовини розрізняються за своїми фізичними властивостями та реакційною здатністю, а їхня функціональна активність в організмі людини може здійснюватись лише у разі, коли вони входять до складу металоорганічних сполук певної форми та структури.

На сьогодні актуальність вивчення проблеми біологічної ролі макро- та мікроелементів не викликає сумніву. Практично на всій території України великий вплив на здоров'я населення справляють як природно зумовлені, так і антропогенної природи дефіцити або надлишки в організмі людини хімічних елементів.

Установлено, що відхилення в надходженні в організм макро- та мікроелементів, порушення їх співвідношень у раціоні негативно позначаються на діяльності організму, знижують його опірність несприятливим чинникам екологічного довкілля і, як наслідок, здатність до адаптації [1-4].

Більш того, обмін вітамінів в організмі людини також тісно пов'язаний із мінеральним і мікроелементним обміном. Багато хімічних елементів беруть активну участь у синтезі вітамінів, сприяють їхньому засвоєнню й використанню організмом [5]. З іншого боку, уміст у харчових продуктах таких хімічних елементів, як кобальт, марганець, молібден, мідь, цинк тощо, завжди є вищим, якщо в них міститься більше вітамінів. Таким чином, існує пряма залежність між обміном вітамінів і хімічних елементів. Наприклад, марганець фізіологічно зв'язаний з вітамінами B₁, B₂, B₁₂, C, E і через ці зв'язки діє на різні біологічні функції організму.

Слід зазначити, що у взаємодії хімічних елементів в обміні речовин виявляються фізіологічний синергізм і фізіологічний антагонізм [6]. Синергізм спостерігається, коли наявність одного елемента підсилює активність іншого. Наприклад, залізо і ванадій у процесі кровотворення є синергістами. Синергістами є також іони міді і цинку, кобальту і заліза тощо.

Антагонізм спостерігається в разі, коли дія одного елемента спрямована проти дії іншого. Він може бути викликаний надходженням в організм надлишкової кількості якого-небудь хімічного елемента, заміною біогенного елемента важким металом тощо. Це призводить до втрати активності хімічного елемента, руйнування біологічно важливих структур, хвороби і навіть загибелі організму. Функціональний антагонізм існує між молібденом і йодом, молібденом і цинком, кобальтом і магнієм, марганцем і залізом, молібденом і сіркою, берилієм і магнієм, літієм і натрієм тощо.

Таким чином, в епоху індустріально-технічної революції актуальними стали проблеми впливу геохімічного середовища на організм людини. Використання отрутохімікатів та мінеральних добрив у виробництві сільськогосподарської продукції, промислове забруднення ґрунтів, повітря та води викликає істотні зміни в мінеральному балансі харчової рослинної та тваринної сировини, продуктах їх перероблення й негативно впливає на організм людини, яка споживає такі продукти.

Тому надзвичайно актуальним є вивчення різноманітних чинників, здатних нівелювати і звести до мінімуму негативний вплив довкілля на організм людини. Серед таких чинників першочергового значення набуває збагачення

харчових продуктів мікро- та макроелементами, яких не вистачає у сільськогосподарській сировині. Будь-які нові знання в цьому напрямку є важливими з точки зору з'ясування харчових потреб і небажаних токсичних рівнів багатьох мінеральних сполук.

Ці знання є необхідними у процесі оцінювання нових інгредієнтів у харчових продуктах, харчових біодобавок тощо. За їх використання потрібно враховувати зміни в кількості мінеральних елементів, які потрапляють із їжею в організм. Необхідними є ці знання й при переході на нові раціони харчування, у результаті чого може знизитися споживання певних мікро- чи макроелементів, що викликає необхідність коригування складових раціону.

Наукові праці, спрямовані на з'ясування біологічної ролі основних макро- та мікроелементів у функціонуванні організму людини, дослідження особливостей мінерального обміну в рослинах, вивчення ефекту накопичення в зернових культурах зі штучних живильних середовищ есенціальних мінеральних сполук, можливостей їх переведення з неорганічної форми в органічну й отримання безпечної сировини, є на сьогодні актуальними та важливими. Вони відіграють істотну роль в ефективному плануванні мінерального складу харчових продуктів і раціональному використанні отриманих результатів.

Згідно з ученням В.І. Вернадського, придатність природного геохімічного середовища для розвитку та еволюції життя визначається використанням рослинними та тваринними організмами мінеральних сполук з їхніми специфічними властивостями в процесах обміну речовин. Тому неоднорідність геохімічного середовища є однією з важливих причин у змінах обміну речовин і синтезу біологічно активних сполук в організмі [7].

Усі живі організми глибоко пов'язані з геохімічним середовищем. Рослинні матеріали, які є основним джерелом поживних речовин для людей і тварин, поглинають з ґрунту всі доступні хімічні елементи, які надають розчинні сполуки або активно перетворюють нерозчинні сполуки на розчинну форму, а неорганічні сполуки на органічні [8].

Метою статті є вивчення особливостей поглинання мікроелементів із штучних живильних середовищ зерновими культурами для отримання сировинних матеріалів із підвищеним умістом есенціальних мінеральних елементів як основи виробництва харчових продуктів та харчових біодобавок для коригування раціонів харчування населення України і запобігання виникнення та розвитку аліментарних мікроелементозів.

Виклад основного матеріалу дослідження. Мінеральний обмін та накопичення мінеральних елементів – цинк, марганець, залізо, кобальт, мідь, молібден, селен, бор – вивчали для таких культур: злакові (овес, пшениця), бобові (квасоля, горох, люцерна, конюшина), мареві (буряк, шпинат), а також лікарських трав.

Мікроелементи, що досліджувались, вносили до живильних середовищ переважно у вигляді неорганічних сполук. Ефект накопичення мінеральних елементів у зерні визначали атомно-абсорбційним методом за різницею їх у вихідному живильному середовищі та після насичення зерна.

У процесі насичення зерна й аналізу його біохімічного складу підбирали селективні, більш раціональні системи мінерального живлення та здійснювали періодичне коригування мінерального складу й величини рН цих середовищ.

Істотною складовою цієї роботи є також пошук і практичне використання способів переведення мікроелементів із неорганічної форми в органічну. Висока біодоступність та мінімальна токсичність органічних форм мінеральних елементів, що різко знижує ризик можливих передозувань і таким чином запобігає різноманітним мікроелементозам, надає підстави прогнозувати використання таких форм мікроелементів для широкого вжитку у виробництві біологічно активних добавок до їжі та спеціалізованих харчових продуктів профілактичного, лікувального та оздоровчого призначення.

Щоб оцінити ефективність методу біотрансформації мінеральних елементів, що запропонували, ідентифікували та визначали концентрацію органічних форм мікроелементів у складі зерна, насиченого зі штучних живильних середовищ.

Поглинання мінеральних елементів клітинними оболонками будь-яких зернових культур починається зі стану контактного обміну між компонентами живильного розчину та поверхнею зернини. При цьому на поверхні ризодермісу утворюється плівка, що відіграє певну роль у забезпеченні зерна іонами.

Згідно з гіпотезою авторів роботи [9], клітинні стінки рослин пронизують всі тканини і мають пористу структуру з досить великими міжфібрилярними проміжками, заповненими рідиною. Це надає можливості говорити про єдину гідростатичну систему рослин, яка міститься в апопласті й забезпечує пасивний транспорт іонів та інших речовин.

За висловом авторів роботи [10], клітинна оболонка є своєрідним катіонообмінником і виконує функцію первинного концентрування речовин у процесі поглинання їх із живильних розчинів. Розвитком цих уявлень стало твердження [11], згідно з яким наявність у клітинній оболонці великої кількості негативно заряджених функціональних груп – карбоксильних, гідроксильних і фосфатних – сприяє зв'язуванню катіонів за рахунок сил електростатичного тяжіння і специфічного зв'язування за типом хелатування (утворення клешнеподібних сполук).

Згідно із сучасною теорією, основою клітинної стінки є целюлоза, до матриксу якої входять пектинові речовини, геміцелюлоза, білки, неорганічні катіони та інші сполуки.

Відомо, що різні види рослин характеризуються неоднаковим співвідношенням біохімічних компонентів клітинної оболонки і насамперед – пектинових речовин і геміцелюлози, які й визначають катіонообмінну здатність зерна та поглинання ним іонів із живильних середовищ.

Серед функціональних груп особливе місце в поглинанні клітинними оболонками катіонів макро- та мікроелементів відводиться вільним карбоксильним COO^- -групам полісахаридів, частина з яких етерифікується в метильні ефіри. Метильовані COO^- -групи не здатні зв'язувати катіони і тому не можуть брати участь у поглинанні мінеральних елементів.

Вільні COO^- -групи полісахаридів та глікопротеїнів, що входять до складу матриксу, забезпечують більшу кількість фіксованих негативних зарядів у клі-

тинній стінці. Так, за даними С. Сомерса [12], поглинання катіонів прямо пропорційне кількості вільних COO^- -груп клітинної оболонки.

Крім COO^- -груп, у поглинанні іонів із живильних розчинів беруть участь інші негативно (фосфатні, гідроксильні) та позитивно (амінні) заряджені функціональні групи клітинних оболонок.

Ми використали методику послідовного видалення функціональних груп І. Дейнті та Р. Хоуна [13] і з'ясували, що лише після вилучення вільних COO^- -груп клітинні оболонки і зернових, і зернобобових культур практично втрачають здатність поглинати іони зі штучних живильних середовищ.

Використання цієї методики у вивченні поглинання марганцю (есенціального мікроелементу) клітинними оболонками об'єктів, що досліджуються, надало змогу встановити, що, наприклад, у зерна пшениці видалення пектинових речовин зменшує ефект поглинання іонів марганцю на 55...58%, а видалення геміцелюлози – на 15...17%. У зерні кукурудзи відповідні показники становлять 78...82 і 43...48%.

Видалення карбоксильних груп в обох зернових культурах ще більше зменшує ефект поглинання іонів марганцю: у пшениці – на 76,5, а в кукурудзи – на 63,0 % (таблиця 1).

Таблиця 1 – Вміст іонів марганцю в клітинних оболонках зерна

Варіант дослідження	Пшениця				Кукурудза			
	Концентрація іонів марганцю, мг·екв·г ⁻¹							
	5		500		5		500	
	мг·екв·г ⁻¹	Ефект поглинання	мг·екв·г ⁻¹	Ефект поглинання	мг·екв·г ⁻¹	Ефект поглинання	мг·екв·г ⁻¹	Ефект поглинання
Контроль	0,533	–	6,900	–	0,340	–	2,400	–
Із видаленими пектиновими речовинами	0,224	42	3,79	55	0,071	21	–	–
Із видаленими пектиновими речовинами і геміцелюлозою	0,133	25	–	–	0,065	19	0,48	20
Із видаленими карбоксильними групами	0,125	23,5	1,104	16	0,126	37	0,53	22

У ряді зернових і бобових культур ми визначили загальний вміст клітковини, що надає можливість прогнозувати ефект поглинання клітинними оболонками цих культур певних мікроелементів у процесі їх біонакопичення зі штучних живильних середовищ, %: пшениця – 2,8...3,6; ячмінь – 3,1...7,2; рис – 8,5...10,8; овес – 10,6...12,6; просо – 8,4...10,8; кукурудза – 1,7...3,9; гречка – 9,8...14,4; горох – 4,7...6,2.

Аналіз літературних і власних експериментальних даних свідчить про те, що з мінералізованим зерном в організм людини надходить багато корисних речовин, насамперед, вітамінів та мікроелементів. При цьому важливо зазначити, що всі вони містяться у збалансованих кількостях і співвідношеннях.

Успіхи координаційної хімії надали змогу за останнє десятиліття створити багато нових високоефективних засобів на основі сполук, мінеральних елементів та органічних лігандів, зокрема у сфері розроблення оздоровчих продуктів. В останньому випадку найдоцільніше як ліганди використовувати природні органічні сполуки – амінокислоти, пептиди, карбонові кислоти, нуклеопротейди, фосфоліпіди та інші речовини, що містять електронно-донорні атоми. Добираючи метали й ліганди за принципом синергізму їхньої дії та біологічної ролі в живому організмі, можна створити сполуки із цілеспрямованою специфічною активністю та мінімальною токсичністю, що особливо важливо за отримання сировини для продуктів оздоровчого призначення. Саме ці особливості координаційних сполук ми використали у проведенні досліджень з досягнення максимального ефекту накопичення мінеральних елементів у зерні.

Здатність іонів металів до утворення хелатів викликає великий інтерес і у біологів, і у фізіологів. Відомо, що живий організм являє собою злагоджено діючу складну систему. Її розлад унаслідок нестачі або надлишку металів чи біолігандів може бути спричинений різними етіологічними чинниками (вірусами, бактеріями, екологічним довкіллям, застосуванням ксенобіотичних лікарських засобів тощо). Це призводить до порушення обмінних процесів в організмі і, як наслідок, до різних захворювань.

Існує припущення, що розуміння ролі координаційних сполук у біосистемах, може послужити ключем до створення нових ефективних лікарських засобів, нових видів біологічно активних добавок до їжі та інших функціональних інгредієнтів.

Здатність координаційних сполук до зменшення токсичної дії металів є надзвичайно важливою проблемою і для рослинництва. Сьогодні використання хімічних препаратів у вирощуванні сільськогосподарських культур посідає панівне місце. Це викликано об'єктивними причинами, оскільки без застосування отрутохімікатів втрати врожаю у світі зросли б більш ніж удвічі, а ціни на отриману продукцію – у 4...5 разів.

Створення нових ефективних типів сполук для рослинництва вимагає величезних витрат. Водночас таке збільшення кількості отрутохімікатів прямо впливає на підвищення захворюваності населення, оскільки харчовими ланцюжками вони надходять у певних концентраціях до організму сільськогосподарських тварин і людини.

Сьогодні надзвичайно актуальним є пошук нових нетоксичних і високоефективних сполук, які можна успішно використовувати у вирощуванні сільськогосподарської сировини, а також для вирішення більш вузької, однак дуже важливої проблеми – отримання матеріалів із підвищеним умістом есенціальних мікро- та макроелементів.

Тому значну частину досліджень ми провели з катіонами металів у формі металоорганічних комплексів. Наприклад, селен до живильного середовища

додавали як у вигляді селеніту натрію, так і в сполуці селенометіоніну. За результатами досліджень встановлено залежність між видом сполуки, в якій селен перебуває у живильному середовищі, та ступенем його накопичення у зерні пшениці (таблиця 2).

Таблиця 2 – Кількісне накопичення селену, введенного у різних формах, у мінералізованому зерні

Концентрація селену в живильному середовищі, мг·екв·г ⁻¹	Концентрація селену у зерні, мг·екв·г ⁻¹ сухої маси	
	Неорганічна форма селену	Органічна форма селену
5	2,6	3,8
50	4,2	6,4
100	8,5	14,8
150	9,4	87,0
500	87,6	290,0

Згідно з наведеними результатами введення до живильного середовища селенометіоніну надає змогу більш ніж утричі підвищити ефект накопичення селену в зерні. Істотною складовою цієї роботи є пошук та практичне використання способів переведення макро- та мікроелементів із неорганічної форми в органічну.

Висока біодоступність та мінімальна токсичність органічних форм мінеральних елементів, що різко знижує ризик можливих передозувань і таким чином запобігає різноманітним мікроелементозам, надає підстави прогнозувати використання рослинних матеріалів із такими формами мікроелементів для широкого вжитку у виробництві біологічно активних добавок до їжі та спеціалізованих харчових продуктів профілактичного, лікувального та оздоровчого призначення.

Щоб оцінити ефективність запропонованого методу біотрансформації мінеральних елементів, треба ідентифікувати та визначити концентрацію органічних форм мінеральних елементів у складі мінералізованого зерна. Отримані результати дозволяють безпосередньо оцінити якість харчових джерел есенціальних мінеральних елементів.

У процесі насичення зерна до живильного розчину додавали селеніт натрію, а для збагачення зерна молібденом – його сполуки з неорганічними аніонами. Уміст абсорбованих, тобто незв'язаних із клітинними компонентами зерна селену та молібдену, визначали, ресуспендуючи подрібнене сухе пророщене зерно (2000 мг) у водному розчині хлористого натрію концентрацією 0,9 г/л і перемішуючи протягом 15 хв. Отриману суспензію центрифугували 5 хв за частоти 3000 об/хв. Осад промивали розчином хлористого натрію, а отримані фільтрати об'єднували для визначення концентрацій селену (молібдену).

Щоб визначити вміст селену і молібдену в зразках, що аналізуються, 200 мг сухої маси озолювали методом мокрого спалювання в суміші азотної й хлорної кислот. А щоб кількісно оцінити вміст органічних форм селену і моліб-

дену, із маси зерна пшениці виділяли білкову фракцію й фракцію ліпофільних сполук (ліпіди, пігменти). Для цього суху масу (200 мг) руйнували в гомогенізаторі зі скляними намистинами в метанолі протягом 15 хв [14]. Отриманий гомогенат центрифугували за 18 000 об/хв 10 хв. Осад містить денатурований білок, а супернатант – ліпіди і пігменти.

Метанольні екстракти випарювали на роторному випаровувачі. Отриману білкову і ліпофільну фракції також озолювали методом мокрого спалювання, у мінералізатах окремих фракцій визначали концентрації мікроелементів, використовуючи атомно-абсорбційний спектрофотометр. Концентрацію елементів у пробах розраховували за калібрувальною кривою в координатах «уміст елементу – ступінь поглинання», побудованою з використанням стандартних розчинів солей селену та молібдену.

У таблиці 3 наведено дані, які свідчать про те, що сумарний уміст селену у білковій та ліпофільній фракціях, тобто фракціях, до яких належать мінеральні елементи в органічній формі, становить понад 90% його загального вмісту. При цьому вміст селену у складі білкової фракції майже у 25 разів переважає відповідний показник для фракції, що містить ліпіди і пігменти.

Таблиця 3 – Уміст органічних форм мікроелементів у мінералізованому зерні та його фракціях

Фракція	Уміст селену		Уміст молібдену	
	мкг/кг	% до маси	мкг/кг	% до маси
Загальна маса зерна	1800±35	100	150±2,0	100
Білок	1640±28	93	100±3,5	67
Ліпіди	67±5	4	2,1±0,5	1,4
Позаклітинні сполуки	54±8	3	11±2	7,3

Якісно аналогічні показники отримано і для зерна пшениці, збагаченої молібденом, а саме: близько 70% цього мікроелементу виявлено у білковій фракції, а вміст у ліпофільній фракції у 48 разів нижчий.

Із таблиці 3 видно також, що з уведеної до живильного середовища кількості селену він увесь перейшов у органічну форму, а для молібдену ця частка становить 75,7%. Те, що молібден не повністю переходить в органічну форму і, відповідно, не повністю утилізується живим організмом, належить до позитивних результатів експерименту. Річ у тім, що в практичних умовах більше слід боятися не дефіциту, а надлишку цього елементу як у складі рослинної сировини, так і в готових продуктах.

Із двох досліджених у цій роботі мікроелементів молібден є необхідним компонентом для рослин, а його вмісти в ґрунтах є достатніми для забезпечення їх життєдіяльності. Селен же не є необхідним елементом й для рослин, хоча міститься в усіх їхніх частинах або у вигляді селеновмісних амінокислот, або в сполуках селеніт- та селенат-іонів. Тому селен накопичується важче, і те, що він повністю трансформується в органічну форму, гарантує оптимальне надходження його в організм людини.

У праці теоретично обґрунтовано й експериментально підтверджено доцільність отримання різних зернових культур із заздалегідь визначеним мінеральним складом і фізіологічними ефектами шляхом насичення зерна зі штучних живильних середовищ, до складу яких входять декілька мінеральних елементів синергічної дії. Це надає можливості отримати насичене зерно з максимальною концентрацією біолігандів і, відповідно, досягти більшого ефекту біотрансформації мінеральних елементів із неорганічної в органічну форму. Отримані мінералізовані матеріали містять комплекси мікроелементів синергічної дії. Вони забезпечують успішну профілактичну або лікувальну дію у живому організмі.

Єдиним безпечним способом коригування раціонів харчування населення біодобавками або оздоровчими продуктами на основі мінералізованого зерна є введення мікроелементів в оптимальній комбінації і оптимальних співвідношеннях. У медицині такий підхід називається правилом дотримання рівноваги і є фундаментальним поняттям.

Біодобавки та нові харчові продукти на основі насиченого мінеральними елементами зерна можна використовувати і як фізіологічні антидоти. Такий ефект зумовлено наявністю значної кількості (до 20%) клітковини, переважну частину якої становлять пектинові речовини як хелатоутворювальні сполуки та білкові речовини, багаті на сульфгідрильні групи, що зв'язують у шлунково-кишковому тракті солі важких металів і радіонукліди.

Однією з найважливіших умов отримання високомінералізованих рослинних матеріалів для виробництва оздоровчих продуктів є повне забезпечення рослин макро- та мікроелементним живленням, яке використовується рослиною для побудови свого організму та накопичення біокомпонентів.

Висока біодоступність і мінімальна токсичність отриманих органічних форм мінеральних елементів, що знижує до мінімуму ризик можливих передозувань, визначають доцільність і перспективність широкого використання насиченого зерна у складі біологічно активних добавок до їжі та спеціальних продуктів профілактичного призначення. Ідентифікація та кількісне визначення органічних форм мінеральних елементів у зразках пророщеного зерна є вірогідним показником оцінки якості отриманих рослинних матеріалів і продуктів на їхній основі.

Висновки

Реалізація результатів роботи надасть змогу отримати нові харчові джерела есенціальних мінеральних елементів у високодоступній та легкозасвоювальній формах. Виробництво таких продуктів та доведення їх до столу споживача має великий соціальний ефект, оскільки забезпечить розширення асортименту продовольчих товарів здорового харчування, сприятиме формуванню вітчизняного ринку різноманітних композицій есенціальних нутрієнтів, а отже, позитивно впливатиме на стан здоров'я населення України. Економічний ефект від реалізації продуктів, що отримали на основі мінералізованого зерна, визначається створенням конкурентоспроможної продукції, яка матиме попит і на внутрішньому, і на зовнішньому ринках.

Подальші дослідження полягають у розробленні високоефективних технологій отримання харчових біодобавок до їжі, напівфабрикатів, готових продуктів на основі мінералізованого зерна.

Література

1. Авцын А.П. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология / А.П. Авцын, А.А. Жаворонков, А.М. Риш. – М.: Медицина, 1991. – 496 с.
2. Агаджанян Н.А. Химические элементы в бред обитания и экологический портрет человека / Н.А. Агаджанян, А.В. Скальный. – М.: КМК, 2001. – 83 с.
3. Бабенко Г.А. Микроэлементозы человека: патогенез, профилактика, лечение / Г.А. Бабенко // Микроэлементы в медицине. – 2001. – Вып. 1. – С. 2-5.
4. Велданова М.В. Эколого-физиологическое обоснование системной профилактики коррекции микроэлементозной эндемии: автореф. дис. ... д-ра мед. наук (14.00.03) / М.В. Велданова. – М., 2002. – 35 с.
5. Венчиков А.И. Принципы лечебного применения микроэлементов / А.И. Венчиков. – Ашхабад: Ылым, 1982. – С. 3-14.
6. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов / М. Хьюз. – М.: Мир, 1993. – 475 с.
7. Вернадский В.И. Живое вещество и биосфера / В.И. Вернадский. – М.: Наука, 1994. – 386 с.
8. Эмсли Дж. Элементы [пер. с англ.] / Дж. Эмсли. – М.: Мир, 1993. – 251 с.
9. Най П.Х. Движение растворов в системе почва-растение / П.Х. Най, П.Б. Тинкер; перевод с англ. под ред. О.Г. Усырова. – М.: Колос, 1986. – 325 с.
10. Рудакова Э.В. Микроэлементы. Поступление, транспорт и физиологические функции в растениях / Э.В. Рудакова, К.Л. Каракис. – К.: Наук. думка, 1987. – 365 с.
11. Кабате-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабате-Пендиас, Х. Пендиас. – М.: Мир, 1989. – 456 с.
12. Sigel H. Metal ions in biological systems / H. Sigel. – New York, Basel: Bekker, 1975. – 1983. – Vol. 14.
13. Porra R.J. Biochim. Biophys. Acta / R.J. Porra, W.A. Thompson, P.E. Kriedemann. – 1989. – Vol. 975. – P. 384-394.
14. Голубкина Н.А. Озоление сухой биомассы путем сжигания в смеси кислот / Н.А. Голубкина // Журнал аналит. химии. – 1995. – Т. 50. – С. 492-497.