

Artykuł problemowy

URSZULA POKOJSKA

NOWE POGLĄDY NA TOKSYCZNOŚĆ RÓŻNYCH FORM GLINU

Zakład Gleboznawstwa, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

WSTĘP

Zainteresowanie działaniem glinu na rośliny, sięgające początków naszego wieku, wzrasta bardzo szybko od połowy lat siedemdziesiątych. Ma to ścisły związek z odkryciem, iż jedną z najważniejszych przyczyn zahamowania rozwoju roślin na glebach nadmiernie zakwaszonych jest toksyczność Al. Areał gleb kwaśnych stale powiększa się pod wpływem niektórych praktyk stosowanych w rolnictwie (np. używanie nawozów mineralnych określanych jako "fizjologicznie kwaśne", zaniedbywanie wapnowania) oraz w leśnictwie (m.in. monokultura, pozyskiwanie maksymalnej ilości biomasy, zręby zupełne, pełna orka), a także wskutek działania zakwaszających emisji przemysłowych. W celu znalezienia właściwych sposobów przeciwdziałania zatrucaniu roślin przez Al trzeba najpierw dobrze zrozumieć chemiczne i biologiczne aspekty toksyczności tego pierwiastka.

O rezultatach badań nad istotą toksyczności glinu informowały licznie ukazujące się w latach osiemdziesiątych przeglądy literatury przedmiotu, w tym kilka publikacji w języku polskim [Anioł 1985; Barszczak, Bilski 1983; Borkowska 1988; Filipek 1989; Pokojska 1989]. W artykułach tych omówione zostały podstawowe kwestie dotyczące geochemii glinu (m.in. wpływ pH na rozpuszczalność jego związków, występowanie różnych form jonowych i kompleksowych w

roztworach, zakresy stężeń spotykanych w glebie) oraz najważniejsze symptomy i mechanizmy toksycznego działania tego pierwiastka na rośliny.

Zainteresowanie różnymi aspektami toksyczności glinu nadal nie słabnie. Czasopisma naukowe obfitują w publikacje wchodzące coraz głębiej w te zagadnienia. Ukazuje się stosunkowo dużo prac poświęconych mechanizmom obronnym roślin przed działaniem Al [Bennet, Breen 1991; Foy 1988; Marschner 1991; Taylor 1991]. Na szczególną uwagę zasługują jednak badania nad fizjologią pobierania Al przez rośliny prowadzone w warunkach ściśle kontrolowanych (głównie w kulturach wodnych). Tylko w takich warunkach, stosując odpowiednie techniki analityczne i obliczeniowe, można określić stężenia wszystkich form glinu, z którymi kontaktują się korzenie. Pozwala to na weryfikację dotychczasowych poglądów na stopień toksyczności różnych form Al.

ROZWÓJ METOD IDENTYFIKACJI RÓŻNYCH FORM GLINU W ROZTWORACH WODNYCH

W naturalnych roztworach glin może występować w formie uwodnionych jonów Al^{3+} , monomerycznych kompleksów z jonami hydroksylowymi ($Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$), fluorkowymi (AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_3) lub siarczanowymi ($AlSO_4^+$), w postaci spolimeryzowanych jonów hydroksyglinowych (np. $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$); może też tworzyć różnorodne połączenia z ligandami organicznymi, krzemianowymi i fosforanowymi [Bertsch 1989; Cronan, Goldstein 1989; Kinraide 1991; McAvoy et al. 1992; Nordstrom, May 1989; Stevenson, Vance 1989]. Występowanie określonych form w danym roztworze zależy od kilku czynników, przede wszystkim zaś od pH, składu chemicznego i siły jonowej roztworu. W przypadku badań prowadzonych w kulturach wodnych właściwy dobór tych czynników umożliwia do pewnego stopnia sterowanie układami równowag w kierunku tworzenia określonych form Al. Jednakże nawet w przypadku najprostszego układu $Al(OH)_3 - H_2O$ trzeba się liczyć z równoczesnym występowaniem kilku form Al. Dotyczy to w szczególności przedziału między pH 4,0 a 7,0 [Kinraide 1991].

Doskonaleniem metod identyfikacji podstawowych form glinu w pożywkach i roztworach glebowych zajmowano się już od dłuższego czasu. Chodziło głównie o rozróżnienie pomiędzy formami mononuklearnymi (zawierającymi jeden atom Al) i polinuklearnymi (odpowiadającymi spolimeryzowanym kationom hydroksyglinowym lub agregatom $Al(OH)_3$). Prace te są obecnie kontynuowane [McAvoy et al. 1992; Noble et al. 1988b; Parker, Bertsch 1992a; Parker, Zelazny, Kinraide 1988; Parker, Kinraide, Zelazny 1988; Wright et al. 1987]. W analityce wykorzystuje się przede wszystkim różnicę w szybkości reakcji form mono- i polinuklearnych ze wskaźnikami spektrofotometrycznymi (ferronem, alumino-nem, 8-hydroksychinoliną, fioletem pirokatecholowym). Parker i Bertsch [1992a]

opracowali metodę oznaczania polinuklearnego jonu $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$, określanego jako Al_{13} i uznanego obecnie za silnie toksyczny.

Bardziej szczegółowa identyfikacja różnych form glinu w roztworach wodnych wymaga przeprowadzenia tzw. specyfikacji. Polega ona na:

(1) sporządzeniu listy wszystkich form Al, jakie mogą wystąpić w roztworze o określonym składzie,

(2) ustaleniu równań reakcji chemicznych, które mogą mieć wpływ na stężenie (aktywność) form Al i wybór właściwych stałych równowag tych reakcji,

(3) obliczeniu aktywności poszczególnych form Al za pomocą odpowiednich programów komputerowych,

(4) zweryfikowaniu uzyskanych wyników [Kinraide 1991].

Przeprowadzenie wiarygodnej specyfikacji glinu w roztworze jest możliwe tylko wtedy, gdy skład chemiczny roztworu jest dostatecznie prosty. Do komputerowych obliczeń aktywności poszczególnych form Al stosowany jest powszechnie program GEOCHEM, wielokrotnie poprawiany i uzupełniany [Sposito, Mattigod 1980; Parker et al. 1987; Sposito 1989]. Najnowsza tego wersja (GEOCHEM-PC) została przedstawiona przez Parkera, Norvella, Chaney'a [1992]. Możliwość obliczenia aktywności form glinu w roztworach glebowych jest – ze względu na ich złożoność – znacznie bardziej ograniczona. Wymaga to m.in. uwzględnienia równowag chemicznych między roztworem a fazą stałą gleby. Duży problem stwarza przy tym ustalenie aktywności różnych składników fazy stałej. Jednakże i w tym zakresie można odnotować pewne osiągnięcia [Cronan, Goldstein 1989; Fu-Yong et al. 1992; Prenzel 1990].

WERYFIKACJA TOKSYCZNOŚCI RÓŻNYCH FORM GLINU

Do niedawna przyjmowano dość powszechnie, iż toksyczność glinu związana jest głównie z występowaniem jonów mononuklearnych, natomiast formy polinuklearne oraz kompleksy z ligandami organicznymi są nietoksyczne. Te poglądy nie były jednak dostatecznie udokumentowane z powodu trudności metodycznych.

Kinraide [1991] wymienia najważniejsze problemy, na jakie natrafia się w badaniach nad toksycznością różnych form Al:

(1) W roztworze współistnieje kilka form Al i nie jest możliwe badanie wyizolowanych form nawet w sztucznych kulturach wodnych.

(2) Aktywności poszczególnych form muszą być obliczone ze stałych równowag chemicznych, które mogą być niepewne.

(3) Nieoczekiwane pojawienie się form silnie toksycznych może spowodować przypisanie toksyczności innym formom.

(4) Ustalenie toksyczności mononuklearnych hydroksy-kationów jest utrudnione z powodu dwuznacznej roli protonów, które z jednej strony wpływają na powstawanie określonych form Al w roztworze, z drugiej zaś – silnie konkurują z nimi o miejsca wymiany jonowej w korzeniach.

powstawanie określonych form Al w roztworze, z drugiej zaś – silnie konkurują z nimi o miejsca wymiany jonowej w korzeniach.

(5) Trudno jest określić, jakie formy Al kontaktują się bezpośrednio z powierzchnią komórek korzenia, bowiem jony pobrane z roztworu mogą w wolnej przestrzeni korzenia ulegać istotnym przemianom pod wpływem zmian pH.

Autor sugeruje, w jaki sposób można przewyciężyć przynajmniej niektóre z tych problemów. W badaniach nad elongacją korzeni roślin testowych w kulturach wodnych za szczególnie ważne Kinraide [1991] uznaje:

- właściwy dobór i stałą kontrolę stężeń wszystkich form Al,
- zastosowanie wielu różnych roztworów kontrolnych oraz
- wyrażanie wyników pomiarów elongacyjnych wzrostu korzeni w jednostkach względnych.

W ostatnich latach opublikowano wiele nowych wyników uzyskanych z doświadczeń prowadzonych w kulturach wodnych o dobrze rozpoznanym składzie chemicznym [Bertsch 1989; Kinraide 1990, 1991; Kinraide, Parker 1987, 1989a, 1990; Parker, Kinraide, Zelazny 1989; Wright et al. 1989]. Pozwoliły one na zweryfikowanie dotychczasowych poglądów na toksyczność glinu.

Odosobnione i zaskakujące do niedawna stwierdzenie Bartletta i Riego [1972] oraz Wagatsumy, Ezo [1985]; Wagatsumy, Kaneko [1987], iż glin polinuklearny może być bardziej toksyczny niż formy mononuklearne, znalazło pełne potwierdzenie [Parker, Kinraide, Zelazny 1988]. Główny toksyczny polimer hydroksyglinowy został zidentyfikowany jako jon $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$, w skrócie nazywany *tridecamerem* lub Al_{13} [Bertsch 1989; Parker, Bertsch 1992a,b; Parker et al. 1989]. Dla roślin testowanych przez Parkera, Kinraide, Zelaznego [1989], tj. dla soi i dwóch odmian pszenicy, Al_{13} był 10-krotnie bardziej toksyczny niż Al^{3+} . Należy jednak pamiętać, że polimer Al_{13} może występować jedynie w roztworach o odpowiednim pH (zasadniczo w przedziale 4,4–5,0) i stężeniu ($2 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ moli Al_l/dm^3). Tworzy się on zazwyczaj w strefie kontaktowania się roztworów o różnym odczynie [Parker, Bertsch 1992b].

W roztworach silnie kwaśnych ($\text{pH} < 4,0$) główną formą glinu jest Al^{3+} , którego uznana toksyczność została w pełni potwierdzona [Kinraide, Parker 1989a; Parker, Kinraide, Zelazny 1988]. Do końca nie jest natomiast rozstrzygnięta sprawa zakładanej dotąd toksyczności mononuklearnych form hydroksyglinowych (chodzi głównie o AlOH^{2+} i $\text{Al}(\text{OH})_2^+$). Na ich toksyczność wskazywała co prawda reakcja kilku gatunków roślin dwuliściennych [Kinraide, Parker 1990], lecz wyniki te nie dają podstaw do jednoznacznej interpretacji. Kinraide sądzi, że jest to toksyczność pozorna, którą w rzeczywistości można przypisać innym formom glinu (Al^{3+} lub Al_{13}) [Kinraide 1991; Kinraide, Ryan 1991].

Toksyczność niektórych pożywek alkalicznych zawierających jony $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ Kinraide tłumaczy tworzeniem się w wolnej przestrzeni korzenia polimerów Al_{13} , czemu sprzyja wyraźny spadek pH. Same aniony glinianowe autor ten uważa za nietoksyczne [Kinraide 1990]. Badania wykazały również nietoksyczność kom-

pleksów glinu z jonami SO_4^{2-} , F^- oraz z ligandami organicznymi [Cameron et al. 1986; Hue et al. 1986; Kinraide, Parker 1987; Wright et al. 1989].

ŁADUNEK JONÓW GLINOWYCH A ICH TOKSYCZNOŚĆ. NIWELUJĄCY WPŁYW INNYCH KATIONÓW

Na podstawie krytycznej analizy danych doświadczalnych dotyczących identyfikacji toksycznych form Al oraz wyników badań nad wpływem różnych kationów na łagodzenie toksyczności glinu Kinraide postawił hipotezę, iż o toksyczności decyduje wielkość ładunku kationu. Według tego autora, toksyczne są kationy Al o ładunku > 2 (tj. Al^{3+} i Al_{13}^{7+}), podobnie jak toksyczne są jony trójwartościowego skandiu, galu, indu lub lantanu [Kinraide 1991; Kinraide, Ryan 1991].

Wpływ ładunku kationu można wyjaśnić tym, że ujemnie naładowane powierzchniowo komórki (ładunki w ścianach i błonach komórkowych) z większą energią wiążą kationy o większej wartościowości, doprowadzając tym samym do ich dużej koncentracji. Niwelujący wpływ różnych kationów na toksyczność Al polega na ich konkutowaniu z jonami glinu o ładunki ujemne. Wysycenie tych ładunków innymi kationami ogranicza gromadzenie się glinu w aktywnych korzeniach.

Zgodnie z wynikami uzyskanymi przez Kinraide'a, Ryana, Kochiana [1992], uszeregowanie kationów według skuteczności ich konkutowania z jonami glinu przedstawia się następująco: $\text{H}^+ \approx \text{C}^{3+} > \text{C}^{2+} > \text{C}^+$. Szereg ustalony dla czterech kationów badanych przez Grauera i Horsta [1992] ($\text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$) można uznać za zbieżny. Na szczególną uwagę zasługuje wyjątkowa pozycja protonów w tych szeregach. Wynika z niej, że toksyczność glinu nie rośnie proporcjonalnie do spadku pH. Według obliczeń Grauera i Horsta [1992], maksymalne wysycenie glinem miejsc wymiennych w apoplacie korzeni odpowiada pH równemu $4,4 \pm 0,4$. Wynik ten jest zgodny z wieloma doniesieniami mówiącymi, iż maksymalna toksyczność Al występuje przy pH ok. 4,5. W roztworach o takim odczynie mogą występować obie niewątpliwie toksyczne formy Al (Al^{3+} i Al_{13}), natomiast aktywność konkurujących z nimi jonów H^+ nie jest jeszcze zanadto wysoka. Przy dalszym spadku pH intensywność wiązania jonów H^+ silnie wzrasta (protonacja grup karboksylowych), powodując ograniczenie zdolności korzeni do adsorpcji innych kationów. Gdy wartość pH spadnie poniżej 4,0, symptomy toksyczności glinu mogą stopniowo ustępować oznakom szkodliwego działania na korzenie jonów H^+ [Foy 1984].

NOWE WSKAŹNIKI OCENY TOKSYCZNOŚCI GLINU

Przez dłuższy czas ocenę poziomu toksyczności glinu w pożywkach lub roztworach glebowych opierano na stężeniu glinu ogółem. Następnie, uwzględniając niwelujący wpływ jonów wapnia na toksyczność glinu, zaczęto posługiwać się stosunkami molowymi Ca : Al w roztworze.

Korzystając z modelu (GEOCHEM) komputerowej specyfikacji form glinu w pożywkach i badając reakcje rośliny testowej (soi) na skład i pH pożywki, Noble et al. [1988a] opracowali nowy wskaźnik oceny interakcji Al-Ca determinujący wzrost korzeni. Określili go jako "równowaga wapniowo-glinowa" (*calcium-aluminium balance* – CAB) i przedstawili w postaci równania:

$$CAB = 2 \log \{Ca^{2+}\} - [3 \log \{Al^{3+}\} + 2 \log \{AlOH^{2+}\} + \log \{Al(OH)_2^+\}],$$

gdzie $\{ \}$ – aktywności jonów.

Wskaźnik ten spotkał się z oceną krytyczną. Kinraide i Parker [1989b] uważają, że samo wykazanie wysokich korelacji pomiędzy elongacją korzeni a wskaźnikiem CAB nie wystarcza na potwierdzenie słuszności współczynników przy poszczególnych wyrazach równania. Grauer i Horst [1991] zwracają uwagę, iż matematyczny wzór równowagi wapniowo-glinowej jest niewłaściwy także z innego względu. Przekształcenie równania w postać:

$$CAB = \log \frac{\{Ca^{2+}\}^2}{\{Al^{3+}\}^3 \times \{AlOH^{2+}\}^2} \times \{Al(OH)_2^+\}$$

ujawnia, jakie niebezpieczeństwo pojawia się, gdy aktywność jednej z form Al osiągnie zero. Sugerują oni, aby nie mnożyć aktywności jonów Al^{3+} , $AlOH^{2+}$ i $Al(OH)_2^+$, ale je sumować. Ponadto proponują, aby ważenie udziałów poszczególnych form odbywało się przez podnoszenie do kwadratu ich wartościowości, analogicznie jak przy obliczaniu siły jonowej. Wskaźnik toksyczności glinu (*aluminium toxicity index* – ATI) w formie zaproponowanej przez Grauera i Horsta [1991] przedstawia się następująco:

$$ATI = -\log \frac{\{Ca^{2+}\}^2}{\{Al^{3+}\}^3 + \{AlOH^{2+}\}^2 + \{Al(OH)_2^+\}}$$

Wobec nie do końca wyjaśnionej kwestii toksyczności mononuklearnych jonów hydroksy-glinowych z ostateczną oceną wskaźników typu CAB lub ATI trzeba jeszcze poczekać.

W kolejnej publikacji Grauer i Horst [1992] podjęli nową próbę matematycznego opisu fitotoksyczności Al. Wychodząc z założenia, iż jest ona funkcją stopnia wysycenia glinem miejsc wymiany jonowej w apoplacie korzeni, autorzy przedstawili model w ogólnej postaci:

$$ALS = \left[\frac{1 + \sum_j (K_{Am_j} \{Am_j\})}{\sum_i (K_{Al_i} \{Al_i\})} + 1 \right]^{-1}$$

gdzie: ALS – stopień wysycenia glinem,

Am_j – kationy łągodzące toksyczność Al (H, Ca, Mg, K),

Al_i – formy Al,

K_{Am_j}, K_{Al_i} – stałe asocjacji odpowiednich kationów z ligandem, który symuluje miejsca wiązania w apoplaście.

Model ten uwzględnia nie tylko toksyczne formy Al, lecz także kationy o wpływie łągodzącym. Jest on dość trudny do zastosowania w praktyce, ponieważ wymaga określenia form Al w środowisku korzenia oraz znajomości stałych asocjacji K.

LITERATURA

- ANIOŁ A., 1985: Tolerancyjność zbóż na toksyczne działanie jonów glinu. *Biul. IHAR* 156: 185–194.
- BARSZCZAK T., BILSKI J., 1983: Działanie glinu na rośliny. *Post. Nauk Rol.* 3: 23–30.
- BARTLETT R. J., RIEGO D. C., 1972: Toxicity of hydroxy-aluminium in relation to pH and phosphorus. *Soil Sci.*, 114: 194–201.
- BENNET R. J., BREEN C. M., 1991: The aluminium signal: New dimensions to mechanisms of aluminium tolerance. *Plant and Soil* 134: 153–166.
- BERTSCH P. M., 1989: Aqueous polynuclear aluminium species. (In:) G. Sposito (ed.) *The Environmental Chemistry of Aluminum*. CRC Press, Boca Raton, Fl. USA: 87–115.
- BORKOWSKA B., 1988: Toksyczność glinu (Al). *Wiad. Bot.*, 32, 3: 157–166.
- CAMERON R. S., RITCHIE G. S. P., ROBSON A. D., 1986: Relative toxicities of inorganic aluminium complexes to barley. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 1231–1236.
- CRONAN C. S., GOLDSTEIN R. A., 1989: ALBIDS: A comparison of aluminium biogeochemistry in forested watersheds exposed to acidic deposition. (In:) D. C. Adriano, M. Havas (ed.) *Acidic precipitation*, Vol. 1: 113–135, Springer-Verlag, New York.
- FILIPEK T., 1989: Występowanie glinu ruchomego w glebie i jego oddziaływanie na rośliny. *Post. Nauk Rol.* 4/5/6: 3–14.
- FOY C. D., 1984: Physiological effects of hydrogen, aluminium, and manganese toxicities in acid soil. In: F. Adams (ed.). *Soil acidity and liming*. Second edition. Agronomy 12, Madison: 57–97.
- FOY C. D., 1988: Plant adaptation to acid, aluminium-toxic soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 19: 959–987.
- FU-YONG, BOHN H. L., BRITO J., PRENZEL J., 1992: Solid activities of aluminium phosphate and hydroxide in acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 59–62.
- GRAUER U. E., HORST W. J., 1991: Comments on the calcium-aluminium balance (CAB). *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55: 897–898.
- GRAUER U. E., HORST W. J., 1992: Modeling cation amelioration of aluminium phytotoxicity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 166–172.
- HUE N. V., CRADDOCK G. R., ADAMS F., 1986: Effect of organic acids on aluminium toxicity in subsoils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 28–34.
- KINRAIDE T. B., 1990: Assessing the rhizotoxicity of the aluminate ion, $Al(OH)_4^-$. *Plant Physiol.* 93: 1620–1625.

- KINRAIDE T. B., 1991: Identity of the rhizotoxic aluminium species. *Plant and Soil*, 134: 167–178.
- KINRAIDE T. B., PARKER D. R., 1987: Non-phytotoxicity of the aluminium sulfate ion, AlSO_4^+ . *Physiol. Plant.* 71: 207–212.
- KINRAIDE T. B., PARKER D. R., 1989a: Assessing the phytotoxicity of the mononuclear hydroxy-aluminium. *Plant Cell Environ.* 12: 479–487.
- KINRAIDE T. B., PARKER D. R., 1989b: Comments on the calcium-aluminium balance (CAB). *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 1919–1920.
- KINRAIDE T. B., PARKER D. R., 1990: Apparent phytotoxicity of mononuclear hydroxy-aluminium to four dicotyledonous species. *Physiol. Plant.* 79: 283–288.
- KINRAIDE T. B., RYAN P. R., 1991: Cell surface charge may obscure the identity of the rhizotoxic aluminium species. *Current Topics in Plant Biochem. and Physiol.* 10: 94–106.
- KINRAIDE T. B., RYAN P. R., KOCHIAN L. V., 1992: Interactive effects of Al^{3+} , H^+ , and other cations on root elongation considered in terms of cell surface electrical potential. *Plant Physiol.* 99: 1461–1468.
- MARSCHNER H., 1991: Mechanisms of adaptation of plants to acid soils. *Plant and Soil* 134: 1–20.
- McAVOY D. C., SANTORE R. C., SHOSA J. D., DRISCOLL Ch. T., 1992: Comparison between pyrocatechol violet and 8-hydroxyquinoline procedures for determining aluminium fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 449–455.
- NOBLE A. D., FEY M. V., SUMNER M. E., 1988a: Calcium-aluminium balance and the growth of soybean roots in nutrient solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 1651–1656.
- NOBLE A. D., SUMNER M. E., ALVA A. K., 1988b: Comparison of aluminon and 8-hydroxyquinoline methods in the presence of fluoride for assaying phytotoxic aluminium. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 1059–1063.
- NORDSTROM D. C., MAY H. M., 1989: Aqueous equilibrium data for mononuclear aluminium species. (In:) G. Sposito (ed.). *The environmental chemistry of aluminium*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA: 29–53.
- PARKER D. R., BERTSCH P. M., 1992a: Identification and qualification of the “ Al_{13} ” tridecameric polycation using ferron. *Environ. Sci. Technol.* 26: 908–914.
- PARKER D. R., BERTSCH P. M., 1992b: Formation of the “ Al_{13} ” tridecameric polycation under diverse synthesis conditions. *Environ. Sci. Technol.* 26: 914–921.
- PARKER D. R., KINRAIDE T. B., ZELAZNY L. W., 1988: Aluminium speciation and phytotoxicity in dilute hydroxy-aluminium solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 438–444.
- PARKER D. R., KINRAIDE T. B., ZELAZNY L. W., 1989: On the phytotoxicity of polynuclear hydroxy-aluminium complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 789–796.
- PARKER D. R., NORVELL W. A., CHANEY R. L., 1992: GEOCHEM-PC. A chemical speciation program for IBM and compatible personal computers. (In:) R. H. Loeppert et al. (ed.). *Chemical equilibrium and reaction models*. SSSA Spec. Publ., Madison, WI, USA.
- PARKER D. R., ZELAZNY L. W., KINRAIDE T. B., 1987: Improvements to the program GEOCHEM. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 488–491.
- PARKER D. R., ZELAZNY L. W., KINRAIDE T. B., 1988: Comparison of the three spectrophotometric methods for differentiating mono- and polynuclear hydroxy-aluminium complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 67–75.
- POKOJSKA U., 1989: Różne aspekty toksyczności glinu dla roślin. *Przeg. Nauk. Lit. Rol. i Leś.* 35, 1: 97–104.
- PRENZEL J., 1990: WAKO – A program for the calculation of complexation equilibria in aqueous solution. *Rep. Res. Center For. Ecosystems, B*, 16: 1–15, Univ. of Göttingen.
- SPOSITO G., MATTIGOD S. V., 1980: GEOCHEM: A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solution and other natural water systems. Kearney Foundation of Soil Science, Univ. of California, Riverside.
- SPOSITO G., 1989: Corrections to the program GEOCHEM. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 270.

U. POKOJSKA

NEW VIEWS ON THE TOXICITY OF VARIOUS ALUMINIUM SPECIES

Department of Soil Science, University of Toruń

SUMMARY

The latest literature on the toxicity of various aluminium species is reviewed. Special attention is given to identity of the rhizotoxic Al species in solution culture, to the ameliorative effect of other cations, and to new indices of Al toxicity. For the present, it may be reasonable to conclude that Al_{13} and Al^{3+} are rhizotoxic. Mononuclear hydroxy-Al appears to be rhizotoxic to dicotyledonous plants, but that toxicity may be attributable to Al^{3+} or Al_{13} . Aluminate and mononuclear Al complexes of SO_4^{2-} , F^- , and organic ligands are not rhizotoxic.

Praca wpłynęła do redakcji w październiku 1993 r.

*Dr hab. Urszula Pokojska
Zakład Gleboznawstwa, Uniwersytet im. Mikołaja Kopernika
87-100 Toruń, Sienkiewicza 30*

