

БИОГЕННОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Газетдинов Р.Р., Абдулгафарова Г.Х.

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», филиал в г. Бирск, e-mail: aldrich@mail.ru

Примечательным является тот факт, что ряд элементов, являясь тяжелыми (в том числе и токсичными) металлами, одновременно выполняют и биофильные функции. Учитывая современную экологическую обстановку в мире, чаще всего поднимается вопрос загрязнения окружающей среды. Касательно металлических загрязнений существует несколько точек зрения. Согласно одной из них, все металлы периодической системы делят на две группы: металлы, как незаменимые факторы питания (эссенциальные макро- и микроэлементы); неэссенциальные или необязательные для жизнедеятельности металлы; токсичные металлы. Согласно другой точке зрения, все металлы необходимы для жизнедеятельности, но в определенных количествах. Обзор с научной точки зрения сложившейся проблемы представляется актуальной и насущной задачей современной химии.

В данной статье рассмотрены актуальные вопросы классификации и биологического действия металлов, их ионов и соединений. Проанализированы и обобщены современные аспекты данного вопроса, в доступной форме объяснены основные понятия и термины касательно биогенных элементов. На примере d-металлов периодической системы элементов Д.И. Менделеева подробно рассмотрены существующие классификации, биологическая роль и значимость биогенных металлов. Обоснованы взаимосвязь между электронным строением элементов и их биофильностью.

Ключевые слова: биогенность, биофильность, биологическая активность, металл, токсичные металлы.

METAL BIOGENICITY

Gazetdinov R.R., Abdulgafarova G.Kh.

Bashkir State University, branch in Birsk, e-mail: aldrich@mail.ru

It is noteworthy that a number of elements, being heavy (including toxic) metals, simultaneously perform biophilic functions. Given the current environmental situation in the world, the issue of environmental pollution is most often raised. Regarding metal pollution, there are several points of view. According to one of them, all the metals of the periodic system are divided into two groups: metals as indispensable nutritional factors (essential macro- and microelements); non-essential or non-essential metals for life; toxic metals. According to another point of view, all metals are necessary for life, but in certain quantities. A review from a scientific point of view of the current problem seems to be an urgent and urgent task of modern chemistry.

This article discusses topical issues of classification and biological action of metals, their ions and compounds. The modern aspects of this issue are analyzed and summarized, the main concepts and terms regarding biogenic elements are explained in an accessible form. On the example of d-metals of the periodic system of elements, D.I. Mendeleev, the existing classifications, the biological role and significance of biogenic metals are considered in detail. The relationship between the electronic structure of elements and their biophilicity is substantiated.

Key words: biogenicity, biophilicity, biological activity, metal, toxic metals.

В настоящее время есть множество определений общего понятия биогенности. Для начала рассмотрим термин биогенность химических элементов.

Биогенность химических элементов - это свойства элементов, которые необходимы организму человека для построения и нормального функционирования всех органов и клеток.

Следуя из понятия биогенность химических элементов можно дать определение биогенности металлов.

Биогенность металлов - это свойства металлов, которые изначально заложены в них природой и воздействуют на организм человека положительно или негативно, вызывая в результате различные заболевания или улучшения состояния организма в целом. [1]

Биогенные элементы подразделяются на разные категории в зависимости от типа их классификации:

- 1) макро-, микро-, ультрамикроэлементы;
- 2) жизненнонеобходимые и примесные элементы;
- 3) s-элементы, p-элементы, d элементы и f-элементы.

Содержание биогенных химических элементов определяется влиянием и распределением в организме самих химических элементов, а также зависит от условий среды организма.

Химическая классификация биогенных элементов основана на принципе периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева. Физические, химические и биологические свойства биогенных элементов зависит от их позиции в периодической системе химических элементов.

Таблица 1 - Биогенные металлы в периодической системе Менделеева Д.И

Период	Группа							
	IB	IIБ	IIIБ	IVБ	VБ	VIБ	VIIБ	VIIIБ
4	Cu	Zn	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
5	Ag	Cd	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru Rh Pd
6	Au	Hg	La	Hf	Ta	W	Re	Os Ir Pt

Эти 30 химических элементов можно поделить типу валентных оболочек на 4 группы:

s-элементы. К этой группе в основном относятся химические элементы, которые необходимы для организма человека, а некоторые являются жизненно важными элементами (незаменимыми). Примерам таких элементов являются калий, кальций, магний, натрий, литий.

p-элементы. В целом это элементы, которые содержатся в организме человека постоянно, и они необходимы для нормальной жизнедеятельности и функциональности всех систем организма. Примерами таких элементов являются йод, алюминий, кремний, германий, мышьяк, селен, бром, бор, углерод, азот, фтор, фосфор, сера, хлор.

d-элементы. Среди них есть химические элементы, которые являются жизненно необходимыми для организма человека, например: марганец, железо, цинк, медь, кобальт.

Некоторые d-элементы не проявляют положительного влияния, но эти элементы участвуют в биохимических процессах организма. Примером такого элемента является молибден.

f-элементы. Это химические элементы, содержащиеся в живых организмах очень малых количествах и факт наличия многих из них не установлен. Эти элементы являются токсичными, поэтому попадание их в организм может привести к неблагоприятным последствиям.

Рассмотрим отдельно понятие биогенности на примере d-элементов. К d-металлам относятся 32 элемента периодической системы, которые находятся с 4 по 7 больших периодов. Характерной особенностью этих химических элементов является неравномерное медленное возрастание атомного радиуса с увеличением числа электронов. Схожие химические свойства обусловлены тем, что d-элементы способны образовывать различные комплексные соединения с разнообразными лигандами. [2]

Самым важным свойством для d-элементов является переменная валентность, которая обуславливает разнообразие степеней окисления. Эта черта элементов связана с незавершенностью d-электронного уровня. В связи с этим свойством, такие элементы называются переходными. Существование d-элементов в разных степенях окисления обеспечивает им большой спектр окислительно-восстановительных свойств. Вследствие этого многие элементы этих периодов проявляют свойства металлов, из-за чего они обладают наибольшей биологической активностью, способствуют равномерному протеканию биохимических реакций, и большинство d-элементов являются жизненно необходимыми. [3]

Примерно 1/3 всех микроэлементов, которые содержатся в организме человека, приходится на d-элементы. В организме они находятся в виде комплексных соединений или ионов. В свободном виде эти металлы в организме не обнаружены. [4]

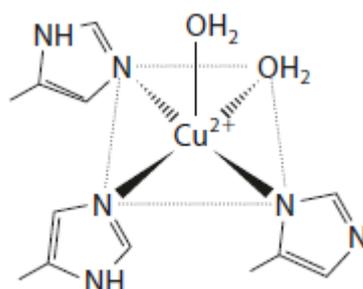
В биохимических реакциях d-элементы проявляют себя как металлы-комплексообразователи с низкой степенью окисления. Они образуют металлоферменты, биоорганические комплексы, белковые комплексы. [5]

Рассмотрим характеристики групп химических элементов:

1. Элементы группы IB. В группе IB (также эту группу называют группой меди) расположены переходные металлы Cu, Ag, Au, для которых характерен такой феномен как «проскок» или «провал» электронов. Данное явление характеризуется тем, что один из двух свободных s-электронов переходит на d-подуровень, что показывает неравномерность распределения внешних электронов. Вследствие этого явления металлы этой группы могут формировать соединения, где степень окисления будет +1, +2, +3. Поэтому для меди наиболее характерны степени окисления +1, +2, для серебра - +1, для золота - +1 и +3. Кроме этого, эти

металлы располагаются в электрохимическом ряду после водорода, так как они имеют слабые свойства к восстановлению. В природе медь, серебро и золото встречаются в виде самородков.

Также, химические элементы этой группы участвуют в биологических процессах. Например, медь может соединяться со сложными белками, образуя окислительно-восстановительные ферменты.

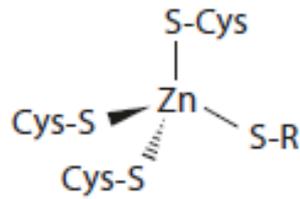


Модель сайта Cu(II) в аминоксидазах.

Серебро может взаимодействовать с белками и аминокислотами, образуя нерастворимые комплексы. Золото может формировать неустойчивые соединения, и поэтому они распадаются в тканях живого организма.

Биологическое значение элементов данной группы уменьшается в следующей последовательности Cu – Ag – Au

2. Элементы группы ПБ. В этой группе находятся Zn, Cd, Hg. У данных элементов этой группы десятый предпоследний электронный слой заполнен, поэтому неспаренных (валентных) электронов нет, что является фактором постоянства степени окисления и определяет особенности химических свойств элементов. Все d элементы ПБ-группы имеют устойчивую степень окисления +2. Однако в данном случае есть исключение: ртуть, образуя координационные димеры, имеет степень окисления +1, и так как ртуть стоит в данной группе в ряду электроотрицательности на последнем месте, что способствует возрастанию неметаллических свойств. Также, металлы этой группы представляют собой амфотерные элементы, то есть они проявляют как основные, так и кислотные свойства, что является их особенностью и влияет на химические процессы. К тому же, данные химические элементы могут создавать соединения как с ионными, так и с ковалентными химическими связями. Являются хорошими комплексообразователями.



Метилтрансферазы, R = HCys, CoM.

В свою очередь, эти элементы токсичны. Их токсичность убывает в следующей последовательности элементов $Zn < Cd < Hg$. Кадмий и ртуть также входят в число самых токсичных элементов. [6]

3. Элементы группы IVБ. К группе IVБ относят такие металлы как Ti, Zr, Hf. Эти металлы являются ультрамикроэлементами, то есть в организме человека содержатся в очень малых количествах.

Общее свойство элементов этой группы характеризуется тем, что они способны образовывать координационные соединения, которые представляют собой слабые токсичные образования. Токсичность соединений элементов определяет предельно допустимая концентрация простых веществ, мг/м³: Ti – 10, Zr – 6, Hf – 0,5. Также соединения этих металлов плохо растворяются в воде, что определяет маленькую вероятность опасности в экологическом плане. [7]

4. Элементы группы VB. В эту группу входят такие следующие химические элементы: V, Nb, Ta. Поверхность этих металлов покрывает оксидная пленка, которая определяет биологическую инактивность элементов в простом металлическом состоянии, благодаря чему их могут использовать в медицине, а именно в хирургии. Например, тантал применяют в хирургическом деле, чтобы соединить сломанные участки костей.

Степени окисления данных элементов наиболее часто равны +4, +5, поэтому они могут принимать участие в окислительно-восстановительных реакциях в биохимических процессах.

5. Элементы группы VIБ. В этой группе присутствуют Cr, Mo, W. Для этих элементов, в основном, в различных соединениях характерна степень окисления +6, но также для них свойственен большой размах степеней окисления от +2 до +6, так как они являются переходными металлами. Хром, молибден и вольфрам в природе в виде самородков встречаются очень редко. Их применение распространяется на большинство разных сфер деятельности и производства (например, хирургия, стоматология, рентгенография, машиностроение и химическая промышленность), благодаря ценным химическим и физическим свойствам.

6. Элементы группы VIII. Группу VIII образовали такие элементы, как Mn, Tc, Re. Эти металлам присущи степени окисления от +2 до +6, из-за чего они могут показывать восстановительные свойства, но также могут проявлять и окислительные и кислотные свойства. Марганец и рений известны в природе в чистом виде. Однако рений находится в земной коре в очень малых количествах, поэтому он считается рассеянным или редким металлом. Технеций же синтезирован искусственно и в природе в чистом виде не встречается; технеций оказывает радиационное действие. [8]

7. Элементы группы VIII. Данная группа содержит два семейства – семейство железа и семейство платины. Подавляющей биогенной активностью обладают элементы семейства железа.

К семейству железа относятся три металла – железо (Fe), кобальт (Co), никель (Ni). Для них характерны степени окисления +2, +3, +4, реже +8. Эти металлы могут образовывать разные соединения со степенью окисления +2, +3.

Из триады железа более активным металлом является железо, чем кобальт и никель. Они более устойчивы к атмосферной и водной коррозии. Металлы этого семейства хорошо реагируют с неметаллами, галогенами, но плохо растворимы в воде.

В основном, железо, кобальт, никель имеют важное промышленное значение, но также они важны и в организме человека. Примерам могут служить соединения крови. Например, в молекуле гемоглобина железо обуславливает кислородсвязывающую функцию и данное соединение отвечает за транспорт кислорода. Кобальт входит в состав ферментов и белков, наиболее известное соединение цианокобаламин.

Существуют разные систематизации биогенных элементов, содержащиеся в организме человека. Примерами являются классификация по В.И. Вернадскому, классификация по В.В. Ковальскому и классификация элементов по периодической системе Д.И. Менделеева. Рассмотрим классификацию по В.И. Вернадскому, который выделил элементы в зависимости от содержания их в организме человека. Согласно Вернадскому выделяются 3 группы:

Макроэлементы - это элементы, содержание которых превышает 10^{-2} %. К таким элементам относят кислород, азот, натрий, магний, хлор, серу и кальций.

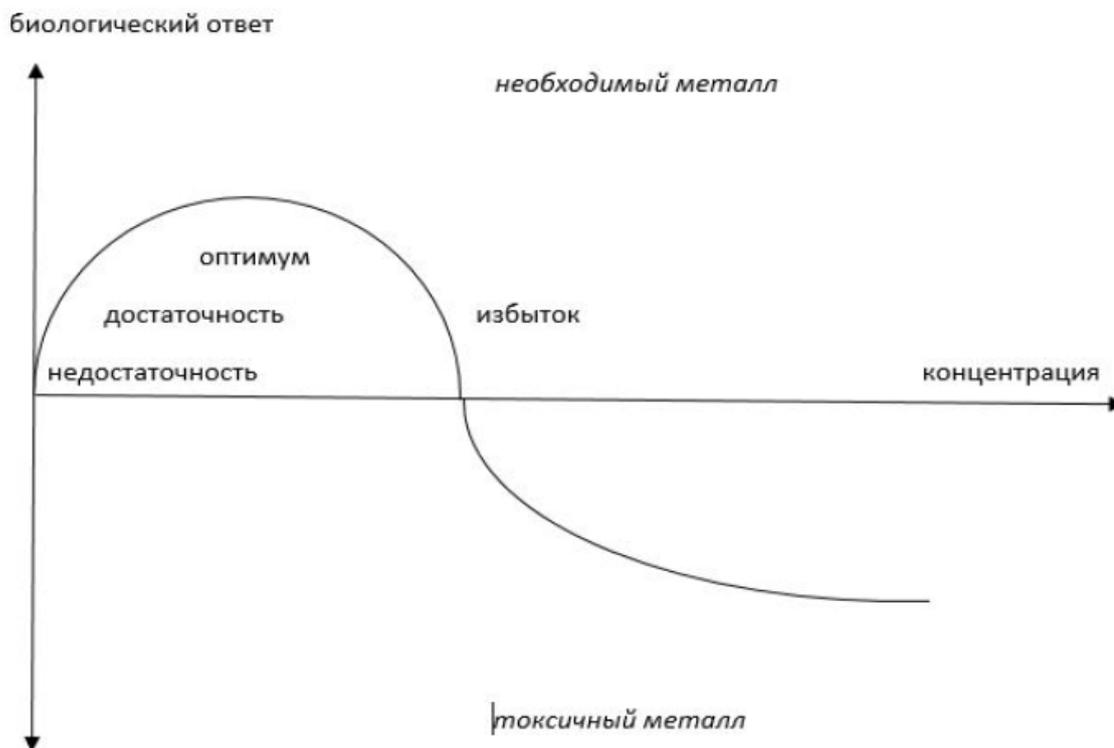
Микроэлементы - это элементы, содержание которых находится в пределах 10^{-3} – 10^{-5} %. В этой группе находятся такие элементы, как медь, йод, мышьяк, фтор, бром, стронций, барий, кобальт.

Ультрамикроэлементы - это такие элементы, содержание которых составляет ниже 10^{-5} %. К таким элементам относят ртуть, золото, торий, уран, радий и другие. [9]

Металлы, без которых организм не может нормально функционировать называются жизненно необходимыми. Наиболее часто в список биофильных ионов металлов включают:

Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{2+} , Mo^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Эти элементы в основном поступают с пищей и водой, находясь в нем в различных формах.

Без жизненно необходимых элементов даже если организм обеспечен микробиофилами (С, О, Н, N, Р и тд.), не сможет нормально развиваться. С другой стороны, их высокая концентрация может угнетать и токсично действовать на растения, животные, в том числе и на человека.



Биологическая реакция живых организмов на действие биогенных металлов.

Биологическая реакция живых организмов на действие биогенных элементов соответствует закону, который сформулировал В. Шелфор в 1913 году для всех факторов окружающей среды. При увеличении дозы элемента происходит положительный биологический эффект. Далее этот эффект достигает максимума и начинает стремительно падать в сторону отрицательного эффекта, при котором элементы начинают токсично действовать на организм. Например, приемлемая концентрация ионов меди, который входит в состав ферментов составляет 19 мкМ. Если этот показатель превысит 39 мкМ, то можно наблюдать ослабление иммунитета, бессонницу, нарушение умственной деятельности вплоть до эпилепсии.

Невозможно не согласиться с академиком В.И. Вернадским, который написал: «Живое вещество охватывает и регулирует в области биосферы все или почти все химические

элементы. Они все нужны для жизни и попадают в организм не случайно. Не особых, жизни свойственных, элементов. Есть главенствующие». [9]

Список литературы

1. Williams R.J.P. The fundamental nature of life as a chemical system: the part played by inorganic elements. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2002. vol. 88. no. 3-4. P. 241–250. DOI: 10.1016/s0162-0134(01)00350-6
2. Киселев Ю.М. Химия координационных соединений в 2 ч. Часть 1.: учебник и практикум для вузов. М.: Юрайт, 2020. 439 с.
3. Улахович Н.А., Медянцева Э.П., Бабкина С.С., Кутырева М.П., Гатаулина А.Р. Металлы в живых организмах. Казань: Казанский университет, 2012. 210 с.
4. Finney L.A., O'Halloran T.V. Transition metal speciation in the cell: insights from the chemistry of metal ion receptors. *Science*. 2003. vol. 300. no. 5621. P. 931–936. DOI: 10.1126/science.1085049
5. Бертини И., Грей Г., Стифель Э., Валентине Дж. Биологическая неорганическая химия. М.: Лаборатория знаний, 2021. 506 с.
6. Арканов А.А. Токсичность тяжелых металлов // Современные наукоемкие технологии. 2014. № 5-2. С. 98-98.
7. Газетдинов Р.Р., Булатова Е.А. Определение микроэлементов в объектах окружающей среды // Академическая публицистика. 2021. № 6. С. 25-28.
8. Афиногенов Ю.П., Бусыгина И.А., Гончаров Е.Г. Биогенные элементы и их физиологическая роль. Воронеж: ВГУ, 2018. 143 с.
9. Вернадский В.И. Биосфера и ноосфера. М.: Наука, 1989. 261 с.