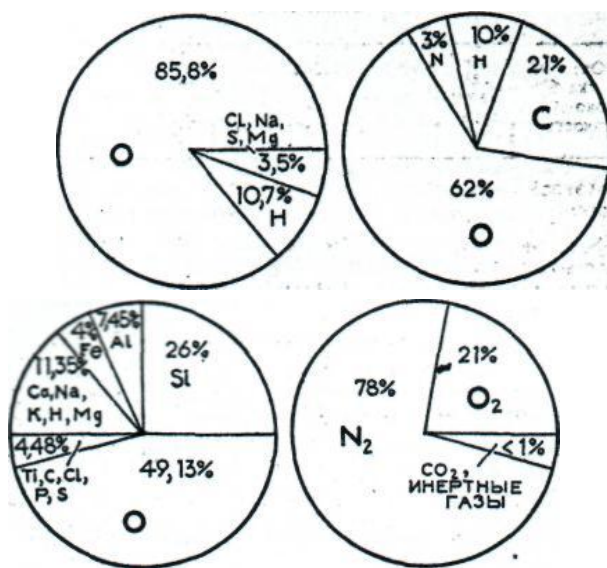


Биологическая роль важнейших неметаллов

При рассмотрении значения для живых организмов отдельных элементов будет обсуждена роль элемента и его соединений как в качестве составляющей части живого организма, так и в роли лекарственных средств, а также отрицательное (токсическое) действие некоторых простых веществ и соединений элемента на организм.

Кислород

КИСЛОРОД В ПРИРОДЕ



ЗЕМНАЯ КОРА ВОЗДУХ
МОРСКАЯ ВОДА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА

Рис. 1.

Содержание кислорода и других элементов в земной коре, воздухе, морской воде и организме человека (в % по массе)

Диаграммы, на которых представлено сравнение содержания кислорода и некоторых других элементов в земной коре, воздухе, морской воде и организме человека, даны на рис. 1. Надо отметить, что биогеохимические (экологические) циклы кислорода и углерода тесно

переплетаются, так что вернее рассматривать их общий экологический цикл, который представлен в школьных таблицах по биологии.

Кислород входит в состав всех жизненно важных органических веществ: белков, жиров, углеводов и др. Без кислорода невозможны многочисленные и чрезвычайно важные жизненные процессы, например дыхание, окисление аминокислот, жиров, углеводов. Только немногие растения и простейшие животные могут обходиться без кислорода и поэтому носят название анаэробных.

Поступая в кровь высших животных, кислород соединяется с гемоглобином, образуя оксигемоглобин. С током крови это соединение поступает в капилляры, где легко диссоциирует, выделившийся кислород проникает через стенки капилляров в ткани. В тканях кислород расходуется на окисление различных веществ. Эти реакции приводят в конечном счете к образованию воды, CO_2 и созданию запаса энергии.

Защитные функции организма (фагоцитарные функции) связаны с наличием кислорода. В фагоцитах (клетках, способных захватывать и переваривать посторонние вещества) кислород O_2 восстанавливается до супероксид-иона O_2^- : $O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$. Этот ион является свободным радикалом, содержит 1 неспаренный электрон. Он инициирует цепные процессы окисления инородных органических веществ, захваченных фагоцитами. При недостатке кислорода в окружающем воздухе его содержание в организме соответственно уменьшается, процессы образования супероксид-радикала и окисления им инородных веществ замедляются, в результате чего сопротивляемость организма к инфекции падает.

Обычное содержание кислорода в воздухе (около 21 % по объему) создает необходимое парциальное давление кислорода, благодаря которому ткани через легкие и кровь насыщаются кислородом. Снижение в воздухе содержания кислорода до 16—18 % (об.) не оказывает существенного влияния на жизнедеятельность. При снижении содержания O_2 до 14 % (об.) появляются признаки кислородной недостаточности, а снижение до 9 % (об.) очень опасно для жизни. Состав лечебных ингаляционных смесей, содержащих кислород, зависит от цели лечения. Так, для насыщения тканей кислородом применяют его смеси с воздухом, содержащие 40—60 % (об.) кислорода. При отравлении CO и кислотными газами для лечения применяют смеси O_2 и CO_2 , содержащие до 5 % (об.) CO_2 для подкисления тканей. В анестезиологической практике кислород применяют в смеси с ингаляционными наркотиками. В медицинской практике используется гипербарическая оксигенация в барокамерах (больного помещают в барокамеру, где создается повышенное давление кислорода). Этот метод лечения улучшает кислородное насыщение тканей, защищает головной мозг от гипоксии (т. е. пониженного содержания кислорода), с его помощью лечат ожоги и диабетические язвы.

Озон.

Для человека озон O_3 сильно токсичен. Его предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе составляет 0,5 мг/м³. Кроме того, озон крайне взрывоопасен даже в низких концентрациях. Токсичность озона усугубляется тем, что существует «привыкание» к запаху озона. Обезвреживающее действие озона связано с интенсивным образованием им супероксид-радикалов, которые быстро разрушают оболочки клеток. Действие озона очень эффективно при дезинфекции воды.

Водород.

Вода — важнейшее соединение водорода в живом организме. Основные функции воды следующие:

1. Вода, обладающая высокой удельной теплоемкостью, обеспечивает поддержание постоянства температуры тела. При перегреве тела происходит испарение воды с его поверхности. Из-за высокой теплоты парообразования этот процесс сопровождается большими затратами энергии, в результате чего температура тела понижается. Так поддерживается тепловой баланс организма.

2. Вода — важная среда организма. Широко используемый в медицине физиологический раствор — это 0,9 % - ный. Водный раствор поваренной соли. 3. Вода поддерживает кислотно-основное равновесие организма. Большинство тканей и органов в основном состоят из воды. Соблюдение общего кислотно-основного баланса в организме не исключает больших различий в значениях pH для разных органов и тканей.

Важным соединением водорода является пероксид водорода H_2O_2 (традиционное название - перекись водорода). H_2O_2 аналогично супероксид-радикалу окисляет липидный слой мембран клеток, разрушая его. При обработке небольших ран 3 % - ным раствором H_2O_2 выделяется кислород (из-за слабого подкисления H_2O_2 за счет крови, pH которой 6,8). При этом образуется пена. Частицы тканевого распада благодаря этой пене переходят во взвешенное состояние и вымываются из раны. Кровоостанавливающее действие H_2O_2 : по-видимому, тоже связано с образованием пены и закупоркой мелких сосудов, в результате чего кровотечение останавливается. Сильное кровотечение остановить с помощью H_2O_2 нельзя.

Сера. В земной коре сера находится в виде сульфидов, полисульфидов, сульфатов, самородной серы. В биосфере сера образует соединения, содержащие, аналогично полисульфидам, полисерные мостики $S-S$; в состав белков сера входит в виде групп SH , связанных с атомами C. В желудке присутствуют также сульфаты щелочных металлов.

Белковые ткани способны - поглощать избыток супероксид-радикалов O_2^- и препятствуют дальнейшему разрушению тканей. Группы SH белка при этом переходят в группы $-S-S-H$. Многие серосодержащие вещества применяют в качестве лекарственных средств. Так, S^0 в виде взвеси в воде применяют при отравлении цианидами (ионами CN^-), так как S^0 переводит токсичные цианиды в менее токсичные роданиды SCN^- . Тиосульфат натрия — $Na_2S_2O_3$ - важнейшее противоядие (антидот) по отношению к попавшим в организм тяжелым металлам. Сульфаты металлов также имеют широкое применение: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова соль) используют как слабительное и желчегонное средство; сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — как гипотензивное (понижающее давление) средство; обезвоженный («жженный») гипс $CaSO_4$

применяют для фиксации костей при переломах; BaSO_4 служит рентгеноконтрастным веществом, так как барий сильно поглощает рентгеновские лучи.

Газообразные соединения серы — H_2S и SO_2 — высокотоксичные вещества. Вредное действие сероводорода H_2S заключается в том, что он ингибирует фермент цитохромоксидазу, ответственный за перенос электронов в дыхательной цепи, и попадание H_2S в организм нарушает дыхательный цикл. Сернистый газ SO_2 взаимодействует с влагой, слизистой оболочки глотки и гортани, раздражает их за счет возникновения кислой среды, что может вызвать даже отек этих тканей. Особый экологический вред приносят «кислотные дожди» при интенсивных выбросах SO_2 промышленных предприятий. Эти дожди вызывают ненужное подкисление почв, питьевой воды, вредно действуют на кожу, волосы, ногти.

Азот. Азот присутствует в живых организмах в виде многочисленных органических соединений: аминокислот, пептидов, пуриновых оснований, входящих в состав ДНК, а также в виде свободного N_2 поступает в организм с вдыхаемым воздухом. Круговорот азота в природе тесно связывает геосферу и биосферу, подчеркивая их единство, и является основой и отражением процесса обмена веществ — метаболизма.

Важная проблема неорганической химии, а точнее — координационной химии, состояла в объяснении процесса связывания атмосферного азота в природе. (Такое объяснение было найдено только в 60-х гг. XX в.)

Неорганические соединения азота, как правило, токсичны, за исключением самого простого вещества N_2 . Так, оксиды азота NO_2 и N_2O_3 действуют подобно SO_2 и способны вызвать удушье и отек легких. Нитрит-ион NO_2^- особенно токсичен, потому что он окисляет метгемоглобин и нарушает процесс переноса O_2 в организме. Токсичность NO_2^- проявляется еще и в том, что он образует в желудке канцерогенный нитрозоамин. Ранее в незначительных количествах NaNO_2 применяли как сосудорасширяющее средство при стенокардии и спазмах сосудов головного мозга. В последнее время от использования для этих целей NaNO_2 отказались, заменив его нитроглицерином, который не имеет вредных побочных эффектов. Оксид азота (I) — N_2O — безвреден и в небольших концентрациях проявляет наркотическое действие, что позволяет при менять его для краткосрочного наркоза.

Вдыхание паров аммиака NH_3 вредно для человека. Во-первых, ион NH_4^+ создает достаточно сильную щелочную среду на слизистой оболочке глотки, гортани, легких, что вызывает их раздражение и отек. Во-вторых, молекулы NH_3 , не большие по размеру, легко проникают через клеточные мембраны и становятся конкурентами многих биомолекул в координации с ионами металлов. Это вызывает тяжелые заболевания, часто необратимого

характера. В небольших количествах NH_3 применяют для возбуждения дыхательного центра при потере сознания. Нитраты щелочных металлов нашли полезное применение в качестве стимуляторов роста плодов у растений, а также в качестве консервантов белковой пищи (мяса, колбас и т. д.).

Фосфор. По содержанию в организме человека (0,95 %) фосфор относится к макроэлементам. Фосфор — элемент-органоген и играет исключительно важную роль в обмене веществ. Он входит в состав скелета животных (ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, гидроксиапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{XCa}(\text{OH})_2$), в состав зубов (гидроксиапатит, фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$). В форме фосфата фосфор представляет собой необходимый компонент внутриклеточной аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Фосфор входит в состав белков, нуклеиновых кислот, нуклеотидов и других биологически активных соединений. Гидролиз АТФ сообщает организму необходимый для жизнедеятельности запас энергии. Фосфатная буферная система: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ с $\text{pH} = 7,4$ — основная буферная система плазмы крови. Сахара и жирные кислоты могут быть использованы организмом в качестве источника энергии только при предварительном фосфорилировании, т. е. присоединении групп HxPO_4 . Надо отметить, что обмен фосфора в организме тесно связан с обменом кальция; эти два биоцикла представляют собой вместе важную составляющую метаболизма в целом.

Ожоги горящим фосфором крайне опасны, так как образующийся при горении оксид P_2O_5 вызывает ожог прежде всего за счет большого количества тепла, выделяющегося при реакции P_2O_5 с влагой кожи. Образующаяся кислота H_3PO_4 проникает в глубь соединительной ткани, что приводит к отеку из-за прилива внеклеточной жидкости.

Углерод. Углерод по своему значению для живых организмов — органоген № 1. Однако и свободный углерод в виде сажи, и его монооксид CO токсичны для человека. Длительный контакт с сажей или угольной пылью вызывает рак кожи («болезнь трубочистов», как ее называли раньше). Мельчайшая угольная пыль вызывает изменение структуры легких, нарушает их деятельность.

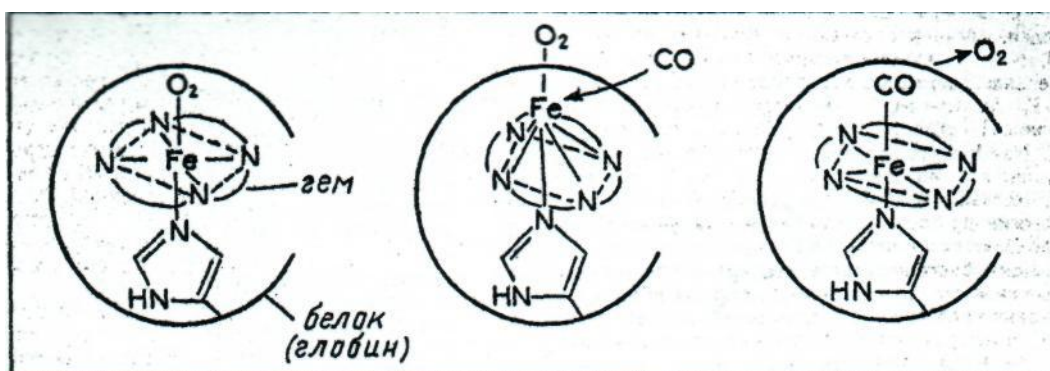


Рис. 2.

Схема конкурентных процессов с участием молекул CO и O₂ в геме

Очень токсичен монооксид углерода CO, отравляющее действие которого вызвано тем, что CO легко соединяется с гемоглобином крови и делает его неспособным переносить кислород от легких к тканям (рис. 2). Это происходит потому, что молекула CO очень схожа с молекулой O₂ по электронному строению и обладает большим, чем O₂, сродством к иону Fe²⁺, находящемуся в порфириновом кольце гемоглобина. Как уже говорилось, при отравлении CO в качестве антидота применяют смесь CO₂ 3—5 % (об.) и O₂, называемую карбогеном. Высокое парциальное давление O₂ в этой смеси позволяет вытеснить CO из тканей, а роль CO₂ сводится к подкислению крови, а также к воздействию повышенного парциального давления CO₂ на равновесие $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$, в результате чего происходит вытеснение CO из крови.

Гидрокарбонат натрия NaHCO₃ входит в одну из буферных систем организма (pH=7,8—8,0), например в желчном пузыре, где щелочная среда способствует гидролизу жиров. Медицинские препараты на основе карбонатов (CaCO₃ и питьевая сода NaHCO₃) обладают антиацидным (противоокислотным) действием и применяются для снижения кислотности желудочного сока.

Кремний. Кремний относится к так называемым примесным элементам; его содержание в организме человека крайне мало и составляет 10 %. Кремний обнаружен в печени, надпочечниках, волосах и хрусталике глаза. Так как наиболее распространенное соединение кремния — диоксид SiO₂ — практически не растворим в воде, то в организм человека кремний поступает только через вдыхаемый пылеобразный SiO₂. При повышенном содержании пыли SiO₂ в воздухе (в шахтах, на некоторых химических предприятиях, связанных с переработкой силикатов, на стекольных заводах) возникает тяжелое заболевание легких — силикоз. При этом заболевании частицы SiO₂ образуют в легких гель SiO₂·xH₂O, который выстилает внутреннюю поверхность легких, лишая их подвижности.

Хлор. Основной формой нахождения хлора в организме является поваренная соль NaCl, поступающая с пищей. Ионы Cl⁻ играют важную биологическую роль. Они активируют некоторые ферменты, создают благоприятную среду для действия протолитических ферментов желудочного сока, обеспечивают ионные потоки через клеточные мембраны, участвуют в поддержании осмотического равновесия.

Хлорид натрия — основа физиологического раствора, на котором готовят

многие водорастворимые лекарства. По составу физиологический раствор — это 0,9 %-ный, или 0,154 М раствор NaCl. В среде физиологического раствора проводятся все опыты с биологически активными веществами.

В желудке в состав желудочного сока входят катионы H^+ , Na^+ , K^+ и анионы Cl^- , $H_2PO_4^-$ и HSO_4^- , но концентрация Cl^- существенно выше, чем остальных ионов. Поэтому говорят, что в желудке содержится соляная кислота (ее массовая доля составляет около 0,3%). Для выработки в желудке соляной кислоты необходим NaCl. Из венозной крови в желудок поступает CO_2 , и протекает ферментативная реакция:

$CO_2 + H_2O + Cl^- \rightarrow HCl(\text{желудок}) + HCO_3^- (\text{кровь})$. На первый взгляд, кажется странным, что слабая кислота (H_2CO_3) «вытесняет» более сильную — HCl. Однако не надо забывать, что эта реакция ферментативная, при чем необходимый фермент катализирует ее протекание в сторону образования HCl.

Молекулярный хлор Cl_2 обладает сильным дезинфицирующим действием за счет своих окислительных свойств. Таким же действием обладают хлорная вода и хлорная известь $CaOCl_2$. Действие этих агентов основано на том, что в водных растворах этих веществ кислая среда, в которой денатурируют (свертываются) белки, а кроме того, по реакции Cl_2 с H_2O и при гидролизе $CaOCl_2$ в присутствии CO_2 образуется сильный окислитель — хлорноватистая кислота — $HClO$. Эта кислота на свету разлагается на HCl и атомарный кислород O, который также является сильным окислителем, разрушает структуры клеток, и микроорганизмы погибают.

Биологическая роль важнейших биометаллов

Как уже было сказано, бионеорганическая химия в настоящее время является фактически биокоординационной химией, так как металлы (как эндогенные, так и экзогенные) в живом организме, как правило, находятся в виде комплексных (координационных) соединений. Биолиганды самых разных типов имеют обширный набор разнообразных донорных атомов, т. е. атомов, содержащих неподеленную электронную пару): O, N, S и др., с которыми большинство ионов металлов образуют координационные связи.

К биологически наиболее значимым (биогенным) металлам обычно относят следующие 10: K, Na, Mg, Ca, Fe, Cu, Co, Mn, Zn, Mo. Содержание их в организме различно: K, Na, Mg и Ca существенно больше, чем остальных биометаллов. Многие другие металлы, кроме 10 упомянутых, проявляют биогенные свойства.

Ионы биогенных металлов проявляют различные свойства, определяемые их

положением в периодической системе, типом электронной оболочки, размером радиуса, характером поляризуемости и др. Биологические функции металлов также существенно различаются. Так, ионы щелочных металлов, менее всех других склонные к образованию координационных соединений, участвуют в создании электролитной среды организма, определяют процессы всасывания веществ в органах и тканях. Ионы Ca^{2+} образуют плохо растворимые соединения, входящие в «не живые» системы организма: скелет, хрящи, зубы. Легко гидролизующиеся металлы: Mo , Zn — участвуют в реакциях ферментативного гидролиза. Металлы, обладающие переменной валентностью и проявляющие переменные координационные числа: Mo , Cu , Fe , — активно участвуют в многочисленных окислительно-восстановительных процессах. Большинство из биогенных металлов проявляют сильные координационные свойства.

S-элементы: натрий, калий, кальций, магний. Ионы Na^+ и K^+ определяют равновесие электролита между внутриклеточным и внеклеточным пространством (рис. 3). Натрий — внеклеточный элемент, его концентрация вне клетки в 15 раз больше, чем внутри нее. Наоборот, калий — внутриклеточный металл с концентрацией, внутри клетки в 35 раз большей, чем вне нее. Ионы Na^+ и K^+ непрерывно движутся через клеточные мембраны по ионным потокам в обоих направлениях, причем K^+ преимущественно стремится в клетку, а Na^+ выходит из нее. Оба иона двигаются против градиента концентраций, т. е. из области меньших концентраций в сторону больших. Самопроизвольно такой процесс происходить не может, и поэтому энергию ему сообщает реакция гидролиза АТФ.

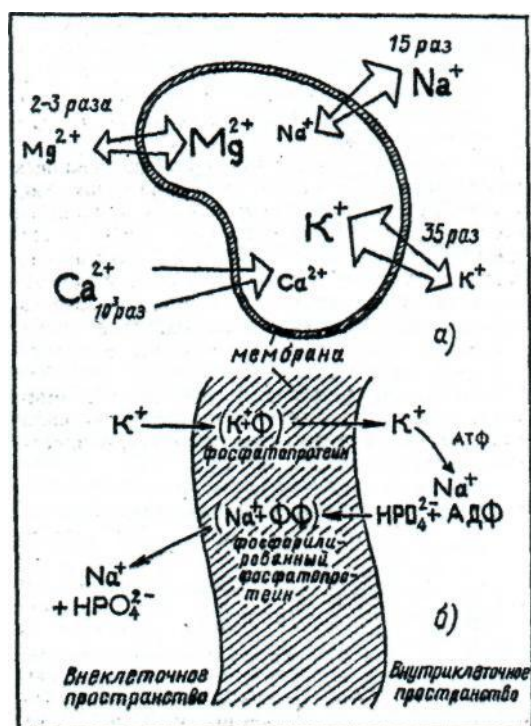


Рис. 3.

Элементы-металлы K, Na, Mg и Ca внутри клетки и вне ее (а). Схема прохождения ионов Na^+ и K^+ через мембрану клетки (б)

Калий проникает внутрь клетки за счет сродства к белку мембраны фосфотопротенну, который проводит калий через мембрану внутрь клетки. В клетке происходит гидролиз АТФ с образованием АДФ (аденозиндифосфорной кислоты), выделяющаяся группа PO_4^{3+} фосфорилирует фосфотопротейн, и он отпускает ион калия, который в результате этого оказывается внутри клетки. Фосфорилированный фосфотопротейн обладает, в свою очередь, повышенным сродством к иону натрия, захватывает его и уходит с ним через мембрану наружу, где отпускает ион Na^+ на свободу во внеклеточное пространство. Так работает натрий-калиевый насос, основной задачей которого является поддержание натрий-калиевого баланса во всех тканях организма.

Какие же процессы обусловлены постоянной концентрацией Na^+ ? Это, во-первых, поддержание нужного осмотического давления биожидкостей, обеспечивающего процессы всасывания питательных (а также и токсичных) веществ; во-вторых, поддержание на необходимом для жизнедеятельности организма уровне значений pH различных биожидкостей. Натрий и калий играют важнейшую роль в передаче по нервным волокнам нервных импульсов. Калий отвечает за сокращение мышц, особенно сердечной мышцы. Соли натрия и калия могут быть токсичны для организма исключительно за счет связанного с ними аниона: KCN, NaNO_2 и др. Многие лекарственные препараты готовят в виде натриевых и калиевых солей, так как соли

этих металлов с большинством биолигандов хорошо растворимы.

Магний и кальций. Роль магния и кальция в целом — это образование оболочек клеток различных тканей и органов и связывание отдельных субъединиц (фрагментов биополимеров) в структуры. Магний, в отличие от кальция, не играет такой большой роли в формировании скелета, вероятно, из-за того, что его фосфаты и основные карбонаты лучше растворимы, чем аналогичные соединения кальция. Магний — более сильный комплексообразователь, чем кальций (у иона Mg^{2+} меньше радиус, чем у иона Ca^{2+}), и поэтому ион Mg^{2+} катализирует многие ферментативные процессы, в том числе гидролиз АТФ. Магний входит в координационный центр хлорофилла (рис. 5) — важнейшего вещества растительного мира, благодаря которому осуществляется процесс фотосинтеза.

Содержание кальция в организме человека — 1 %. Кальций содержится в каждой клетке живого организма; основная масса кальция находится в костной и зубной тканях в виде гидроксиапатита $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ и фторапатита $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$. В среднем взрослый человек должен потреблять в сутки около 1 г кальция, хотя для постоянного возобновления структуры тканей нужно лишь 0,5 г. Это связано с тем, что ионы Ca^{2+} усваиваются (всасываются в кишечнике) лишь на 50 %, так как образуются плохо растворимые фосфаты $Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4$ и соли жирных кислот $Ca(RCOO)_2$.

Концентрация кальция в организме регулируется гормонами паращитовидных желез, а усвоение определяется содержанием в организме витамина D. Недостаток этого витамина приводит к снижению всасывания кальция и проявляется в виде заболевания — рахита. В стенках сосудов и артерий кальций находится в виде карбоната $CaCO_3$, а в почках — в виде оксалата CaC_2O_4 .

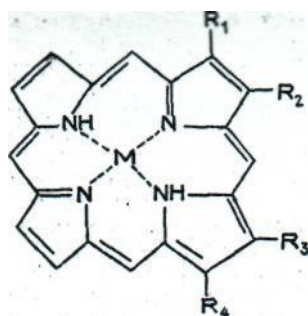
Образование почечных камней связано как раз с образованием нерастворимых солей кальция и магния: оксалатов, уратов (солей мочевой кислоты) и др. При недостаточном функционировании фермента ксантиноксидазы, содержащего молибден и превращающего пуриновые азотсодержащие основания в мочевую кислоту, локально возрастает концентрация уратов. Они обладают свойством отлагаться и концентрироваться в суставной жидкости, в хрящах, уменьшая их подвижность и вызывая заболевание — подагру. Ионы Ca^{2+} принимают активное участие в сокращении мышечных волокон. Некоторые неорганические соли кальция применяются в медицине: $CaCl_2$ (в виде раствора), гипс $CaSO_4$.

d-элементы. Как было сказано выше, отличительными чертами этих элементов являются склонность к гидролизу, легкое изменение координационного числа и связанного с

этим стереохимического окружения (т. е. природы окружающих ион металла лигандов и пространственного расположения их донорных атомов), а также проявления различных степеней окисления. d – элементы ведут себя в живом организме, как «организаторы жизни», хотя роль их во многих процессах еще далеко не выяснена.

Марганец. Радиус иона Mn^{2+} (52 пм) близок к радиусу Mg^{2+} (65 пм). Как и ион магния, ион марганца способен образовывать комплексы с O- и N-содержащими лигандами. Марганец принимает участие в некоторых окислительно-восстановительных процессах: входит в качестве активного центра в состав ферментов пероксидазы и o-аминофенолоксидазы (т. е. участвует в реакциях, связанных с превращением кислорода в организме).

Железо. Физиологическая роль железа связана с его способностью образовывать различные комплексные соединения с молекулярным кислородом, с донорными атомами кислорода, азота, серы, селена. Проявляя степени окисления +2, +3 с координационными числами 4 и 6, железо очень мобильно в своих соединениях, легко переходя от одного характера координации лиганда к другому. По химической структуре соединения железа в организме можно подразделить на гемовые (гемоглобин, рис. 5, миоглобин и др.) и негемовые (рис. 6, ферритин, сидерофилин).



гемоглобин : $M = Fe, R_1 = R_3 = CH_3, R_2 = CH_2=CH-; R_4 = CH_2CH_2COO^-$

хлорофилл: $M = Mg, R_1 - R_4 = CH_3, C_2H_5$

Рис. 4.

Строение гемоглобина ($M=Fe, R_1 = R_3=CH_3; R_2=CH_2=CH-; R_4 = CH_2 CH_2 COO^-$) и хлорофилла ($M=Mg, R_1-R_4=CH_3, C_2H_5$)

Гем — это место связывания молекулярного кислорода с Fe^{2+} , хелатный комплекс протопорфирина с Fe^{2+} (рис. 2). Аналогичный комплекс Fe^{2+} называется гемом, или гематином. В гемоглобине ион Fe^{2+} координирован с четырьмя атомами азота пиррольных колец протопорфирина и с атомом азота гистидина. Шестое координационное место занимает молекула O_2 . Молекулы, похожие на O_2 , например CO, могут вытеснять кислород из гемового

комплекса (рис. 2), что и происходит при отравлении угарным газом CO.

Негемовые протеины (ферритин, трансферрин) играют в организме роль «накопителей» железа для работы различных ферментов, активным центром которых является железо (пероксидаза, каталаза). Особый интерес представляют негемовые серосодержащие протеины, в состав которых входят железо, сульфидная сера и серосодержащие протеины (цистеин). Они имеют сравнительно небольшую молекулярную массу и построены в виде «клеток» — кластеров. Такие негемовые структуры, например ферредоксин, играют большую роль в дыхательной цепи, в процессах фиксации молекулярного азота и фотосинтеза и др.

Кобальт. Кобальт входит в состав кобаламина (рис. 5) — витамина B₁₂. Это эндогенный витамин, который синтезируется микрофлорой кишечника. Ферментативные реакции с участием кобаламина связаны, в общем, либо с переносом атомов H, либо групп CH₃ между биолигандами. При недостатке витамина B₁₂ в организме может возникнуть заболевание — злокачественная анемия. Соли кобальта усиливают накопление в организме некоторых других витаминов: пиридоксина, никотинамида, — которые положительно влияют на все виды обмена веществ: белковый, минеральный и углеводный. Избыток кобальта в организме понижает функции щитовидной железы, влияя на содержание йода в гормоне этой железы. Это проявляется в виде заболевания — эндемического зоба, распространенного в регионах с повышенным содержанием кобальта в почве, воде и, следовательно, в некоторых продуктах питания.

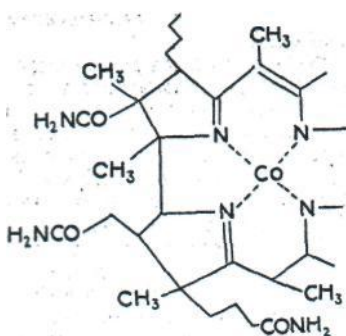


Рис. 5. Фрагмент кобаламина (витамина B12)

Медь. Человек в сутки потребляет с пищей 2—3 мг меди, из которых усваивается около 30 %. В организме медь находится практически целиком в виде координационных соединений. В растительных и животных организмах распространены медьсодержащие белки — оксидазы, биологическая роль которых связана с процессами гидроксилирования,

окислительного катализа, переноса кислорода и электронов. Как правило, ионы Cu^{2+} и Cu^+ , легко переходящие друг в друга, участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Наиболее подробно изучена роль меди в окислительном ферменте цитохромоксидазе. Этот фермент управляет реакциями типа $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, а также очень важной для организма реакцией диспропорционирования $\text{O}_2^{\cdot -} \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{O}^0$. Недостаток и избыток меди в различных тканях приводит к тяжелым и часто необратимым заболеваниям. Так, удаление меди из соединительной ткани приводит к заболеванию, которое называется «красная волчанка». Накопление меди в печени и мозге приводит к ревматоидному артриту — болезни Вильсона.

Цинк. Ионы цинка Zn^{2+} способны образовывать комплексные соединения с лигандами, содержащими донорные атомы кислорода и азота. Цинк входит в качестве активного центра в состав многих жизненно важных ферментов, в основном катализирующих реакции гидролиза (гидролазы) пептидов, коллагена, фосфолипидов и др. Важной ролью цинка является активация им фермента карбангидразы, ответственного за гидратацию CO_2 в биожидкостях и перенос ионов H^+ вместе с CO_3^{2-} . Цинк оказывает нормализующее действие на сахарный обмен и необходим для нормальной секреции инсулина.

Молибден. Мо способен проявлять различные степени окисления (+4, +6), образовывать различные по характеру связи (Mo—Mo , Mo—O , Mo=O , Mo—O—Mo), а также проявлять различные координационные числа (6, 8, 10). Поэтому биологическая роль Мо велика и разнообразна. Именно наличие молибдена позволяет бобовым растениям усваивать атмосферный азот. Физиологическое значение Мо для животных связано с тем, что он входит в состав окислительно-восстановительного фермента ксантиноксидазы, участвующего в обмене пуринов.

Как мы видим, металлы-микроэлементы управляют многими жизненно важными процессами, протекающими в организме. Дефицит микроэлементов встречается довольно редко, так как они обычно в достаточном количестве содержатся в питьевой воде и пище. Поддержание нужных концентраций микроэлементов в питании обеспечивает рациональная диета. Если же это не помогает, то применяют специальные медико-цинковые препараты. Нехватка некоторых макроэлементов, например кальция, фосфора, приводит к заболеваниям. С избытком макроэлементов организм борется сам, включая свои внутренние механизмы адаптации. Содержание элементов, в особенности микроэлементов, в организме изменяется с возрастом и при различных заболеваниях, что может служить диагностическим тестом.

Заключение

Если рассмотреть положение биогенных элементов в периодической системе, то видно, что биогенные неметаллы занимают верхний правый угол таблицы.

Среди биогенных металлов, как и неметаллов, преобладают *s*- и *p*-элементы, причем, как и в неживой природе, преимущественно четные элементы. Так, Mg и Ca вместе с C, O и S составляют 85% по массе в живом организме. Биогенные *d*-элементы сконцентрированы в основном в IV периоде, и только Mo находится в V периоде. Среди токсичных металлов преобладают тяжелые металлы: Pb, Hg, Bi, Tl.

Элементы II и IV групп образуют твердые структуры организма. Электролитная среда организма содержит элементы I (меньше II) и IV (меньше V) групп. Элементы VII и VIII групп проявляют себя обычно как катализаторы в ферментативных реакциях. В переносе энергии участвуют в основном элементы V группы — фосфор и азот. Окислительно-восстановительные реакции в организме осуществляются при участии переходных металлов I, VIII групп.