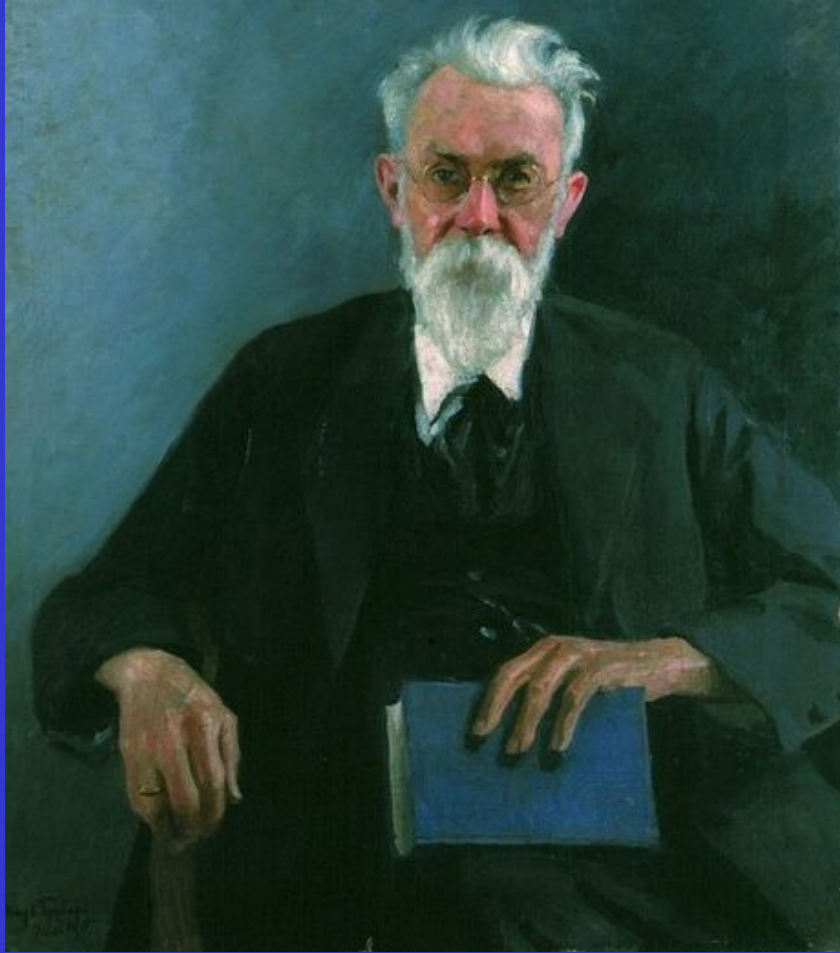


Химия биогенных элементов



В.И. Вернадский
«Для понимания
сложнейших жизненных
процессов их надо
изучать в связи с
первоисточником всего
живого — земной корой.
Организм вне связи с
земной корой не
существует».

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Периоды	Ряды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ																Атомный номер	
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII			
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	б	а		
1	1	H ВОДОРОД 1,008																He ГЕЛИЙ 4,003	2
2	2	Li ЛИТИЙ 6,941	Be БЕРИЛЛИЙ 9,0122	B БОР 10,811	C УГЛЕРОД 12,011	N АЗОТ 14,007	O КИСЛОРОД 15,999	F ФТОР 18,998										Ne НЕОН 20,179	10
3	3	Na НАТРИЙ 22,99	Mg МАГНИЙ 24,312	Al АЛЮМИНИЙ 26,982	Si КРЕМНИЙ 28,086	P ФОСФОР 30,974	S СЕРА 32,064	Cl ХЛОР 35,453										Ar АРГОН 39,942	18
4	4	K КАЛИЙ 39,102	Ca КАЛЬЦИЙ 40,08		Sc СКАНДИЙ 44,956	Ti ТИТАН 47,88	V ВАНАДИЙ 50,942	Cr ХРОМ 51,996	Mn МАРГАНЕЦ 54,938	Fe ЖЕЛЕЗО 55,845	Co КОБАЛЬТ 58,933	Ni НИКЕЛЬ 58,7							
	5	Cu МЕДЬ 63,546	Zn ЦИНК 65,37	Ga ГАЛЛИЙ 69,72	Ge ГЕРМАНИЙ 72,59	As АРСЕН 74,922	Se СЕЛЕН 78,96	Br БРОМ 79,904											Kr КРИПТОН 83,8
5	6	Rb РУБИДИЙ 85,468	Sr СТРОНЦИЙ 87,62	Y ИТРИЙ 88,906	Zr ЦЕРКВИЙ 91,22	Nb НИОБИЙ 92,906	Mo МОЛИБДЕН 95,94	Tc ТЕХНЕЦИЙ 98	Ru РУТИЛИЙ 101,07	Rh РОДИЙ 102,906	Pd ПАЛЛАДИЙ 106,4								
	7	Ag СЕРЕБРО 107,868	Cd КАДМИЙ 112,41	In ИНДИЙ 114,82	Sn ОЛОВО 118,89	Sb СВЫНЦА 121,75	Te ТЕЛЛУР 127,6	I ИОД 126,905											Xe КСЕНОН 131,3
6	8	Cs ЦЕЗИЙ 132,905	Ba БАРИЙ 137,34	La ЛАНТАНОИДЫ 57-71	Hf ГАФНИЙ 178,49	Ta ТАНТАЛ 180,948	W ВОЛЬФРАМ 183,85	Re РЕНИЙ 186,207	Os ОСМИЙ 190,2	Ir ИРИДИЙ 192,22	Pt ПЛАТИНА 195,08								
	9	Au ЗОЛОТО 196,967	Hg РУТУТЬ 200,59	Pb СВИНЕЦ 207,19	Bi ВЕНСКИТ 208,98	Po ПОЛОНИЙ 210	At АСТАТ 210												Rn РАДОН 222
7	10	Fr Франций 223	Ra РАДИЙ 226	Ac АКТИНОИДЫ 89-103	Rf РЕЗЕРФОРДИЙ 261	Db ДУБИНИЙ 262	Sg СИБОРГИЙ 263	Bh БОРНИЙ 264	Hn ХАННИЙ 265	Mt МЕРТЕННИЙ 266									
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4										
ЛЕТУЧЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH_4	RH_3	H_2R	HR											



Д.И. Менделеев
1834–1907



- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

ЛАНТАНОИДЫ

57 La ЛАНТАН 138,905	58 Ce ЦЕРИЙ 140,12	59 Pr ПРАЗЕОДИМ 140,908	60 Nd НЕОДИМ 144,24	61 Pm ПРОМЕТТИЙ 145	62 Sm САМАРИЙ 150,4	63 Eu ЕВРОПИЙ 151,96	64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25	65 Tb ТЕРБИЙ 158,93	66 Dy ДИСПРОЗИЙ 162,5	67 Ho ГОЛЬМИЙ 164,93	68 Er ЭРБИЙ 167,26	69 Tm ТУЛЬМИЙ 168,934	70 Yb ИТТЕРБИЙ 173,04	71 Lu ЛУТЕЦИЙ 174,967
-----------------------------------	---------------------------------	--------------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

АКТИНОИДЫ

89 Ac АКТИНИЙ 227	90 Th ТОРИЙ 232,038	91 Pa ПАРАДОКСИЙ 231	92 U УРАН 238,029	93 Np НЕПУТЦИЙ 237	94 Pu ПУТОЦИЙ 244	95 Am АМЕРИЦИЙ 243	96 Cm КУРИЦИЙ 247	97 Bk БЕРКЛИЙ 247	98 Cf КАЛИФОРНИЙ 251	99 Es ЭЙЗЕНСТАДТОВИЙ 252	100 Fm ФЕРМИЙ 257	101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ 258	102 No НОБЕЛИЙ 259	103 Lr ЛОРЕНСИЙ 260
--------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	--------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	----------------------------------

ISBN 5-17-016643-5



9 785170 166435

Биогенные элементы –элементы, необходимые организму для построения и жизнедеятельности клеток и органов.

Абиогенные элементы (токсичные элементы) – химические элементы, оказывающие отрицательное влияние на живые организмы, которое проявляется только при достижении некоторой концентрации, определяемой природой организма.

По В. Вернадскому, средний химический состав человека включает примерно 80 элементов.

макроэлементы
 $65 \cdot 10^{-3}$ масс. %

**O, C, H, N, Ca, P,
K, Na, Cl, S, Mg,
Fe, Zn, Si**

микроэлементы
 $10^{-3} - 10^{-5}$ масс. %

**Al, Br, Cu, F, I,
Mn, As, B, Pb, Ti,
Co, Mo и др.**

ультрамикроэлементы
 $<10^{-5}$ масс %

**Ga, Ti, F, Al, As, Cr,
Te, Sc, In, W, Re,
Ag, Ni, Se, Ge, Sn и
др.**

Главная функция макроэлементов состоит в построении тканей, поддержании постоянства осмотического давления, ионного и кислотно-основного состава.

Микроэлементы, входят в состав ферментов, гормонов, витаминов, биологически активных веществ в качестве комплексообразователей (активаторов), участвуют в обмене веществ, процессах размножения, тканевом дыхании, обезвреживании токсических веществ.

Микроэлементы активно влияют на процессы кроветворения, окисления – восстановления, проницаемости сосудов и тканей. Ca, P, F, I, Al, Si – определяют формирование костной и зубной тканей.

Дефицит F вызывает кариес зубов, дефицит I – эндемический зоб, избыток Mo – эндемическую подагру. Такого рода закономерности связаны с тем, что в организме человека поддерживается баланс оптимальных концентраций биогенных элементов – химический гомеостаз. Нарушение этого баланса может привести к различным заболеваниям.

В случае алкогольного отравления в печени повышается содержание Ca, Na и K становится меньше. При этом в сердце и почках, наоборот, содержание Ca снижается.

s-Элементы

s-Элементы - это элементы, у атомов которых электронами заселяются s-подуровни внешнего уровня.

Сокращенная электронная формула элементов IA - группы ns^1 , IIА - группы ns^2 .

Свойства s-элементов

Легко отдают валентные s-электроны, проявляя сильные восстановительные свойства.

Типичные металлы, обладают блеском, высокой электрической и теплопроводностью, химически очень активны.

Имеют малые значения энергии ионизации при относительно больших радиусах атомов и ионов.

Как правило, образуют соединения с ионным типом связи, исключение составляет водород, для которого наиболее характерна ковалентная связь.

Большинство природных соединений Na, K, Ca, Sr растворимы в воде и кислотах, и поэтому ионы этих металлов могут мигрировать из водных растворов в организмы растений, животных и человека.

р-элементы

р-Элементы - это элементы, у атомов которых происходит заполнение электронами р - подуровня внешнего уровня.

К р - блоку относятся 30 элементов III A – VIII A - групп ПСЭ.

р-Элементы входят во второй и третий малые периоды, а также в четвертый — шестой большие периоды.

Свойства р-элементов

В группах радиусы атомов и одноптипных ионов, в общем, увеличиваются.

Энергия ионизации при переходе от 2р-элементов к бр-элементам уменьшается, так как по мере возрастания числа электронных оболочек усиливается экранирование заряда ядер электронами, предшествующими внешним электронам.

С увеличением порядкового номера р-элемента в группе неметаллические свойства ослабевают, а металлические усиливаются.

В периодах слева направо атомные и ионные радиусы r - элементов по мере увеличения заряда ядра уменьшаются,

энергия ионизации и сродство к электрону возрастают,

электроотрицательность увеличивается,

окислительная активность элементов и неметаллические свойства усиливаются.

d-элементы

d-Элементы - это элементы, у атомов которых происходит заселение электронами d-подуровня второго снаружи уровня.

К d-блоку относятся 32 элемента ПСЭ.

d-Элементы входят в состав 4-7 больших периодов

Свойства d-элементов

В периодах с увеличением заряда ядра возрастание радиуса атомов происходит медленно, непропорционально числу электронов, заполняющих оболочку атомов. Такое «непропорциональное» изменение радиусов объясняется лантаноидным сжатием, а также проникновением ns - электронов под d-электронный слой. В результате экранирования этим слоем с увеличением номера элемента атомный радиус, энергия ионизации, а, следовательно, и химические свойства изменяются мало. Соответственно в химическом поведении однотипных соединений d-элементов много сходного.

Особенно характерно для d-элементов образование разнообразных комплексных соединений.

Все атомы d-блока, за исключением группы I Б и II Б, имеют незавершенный d-подуровень. Такие электронные оболочки неустойчивы. Этим объясняется переменная валентность и набор разных степеней окисления d-элементов. В свою очередь, это определяет окислительно-восстановительные свойства большинства соединений d-элементов. В группах Б (сверху вниз) уменьшаются металлические и восстановительные свойства элементов.

В растворах d-элементы с высшей степенью окисления представлены анионами, как правило, кислородсодержащими. При этом соединения с высшей степенью окисления проявляют кислотные и окислительные свойства.

Низкая степень окисления обуславливает основные и восстановительные свойства, ей соответствует катионная форма d-элементов. Амфотерные свойства более типичны для соединений с промежуточной степенью окисления.

В периоде с увеличением заряда ядра уменьшается устойчивость соединений с высшей степенью окисления элементов. И параллельно возрастают окислительные свойства. В группах Б (сверху вниз) увеличивается электроотрицательность элементов, нарастают неметаллические и кислотные свойства.

В группах с увеличением заряда ядра увеличивается устойчивость соединений с высшей степенью окисления, и одновременно уменьшаются их окислительные свойства.

Водород в виде соединений (белки, жиры, углеводы и др.) входят в состав всех организмов. Он отвечает за энергетические процессы, за постоянство кислотно-основного равновесия, за возникновение водородных связей.

Одним из важнейших биологических соединений водорода является вода.

Вода – составная часть организма. У взрослых содержание её в организме составляет 70%, у детей эта величина больше.

В растениях и животных вода – не только универсальный растворитель, но и активный участник многих процессов (гидролиз, гидратация, всасывание, набухание и др.). Она играет роль транспортной системы – переносит питательные вещества, ферменты, продукты метаболизма и пр. Вода поддерживает состояние кислотно-основного равновесия, а также осмотическое, гемодинамическое и термическое равновесие в организме.

Из щелочных металлов наибольшее значение для живых систем имеют **калий** и **натрий**. Катионы калия содержатся в основном в плазме клеток, а катионы натрия – во внеклеточной жидкости. Катион калия связан внутриклеточной активностью, а катион натрия участвует в процессах на внешней поверхности клетки и эти катионы не могут заменять друг друга. Катион калия является важным активатором более чем 60 ферментов внутри клетки. Катион натрия не действует на K^+ -зависимые ферменты и наоборот.

Содержащийся в клетке калий играет большую роль в стабилизации рибонуклеиновых кислот и контролируемых ими синтетических систем клетки. Определенная концентрация калия в клетках растений необходима для активизации синтеза углеводов, усвоения нитратов и синтеза белков, регулирования устьичного аппарата и водного режима растений.

Бериллий постоянно находится в растениях и организме животных. Он является ультрамикроэлементом, содержание в организме $\sim 10^{-7}$ %. Биологическая роль изучена недостаточно. Соединения Be токсичны и вызывают ряд заболеваний: бериллиевый рахит, бериллиоз и др.

Магний формально относится к макроэлементам, содержание в организме 0,027%. В наибольшей степени Mg концентрируется в дентине и эмали зубов, костной ткани. Ион Mg^{2+} , так же как и ион K^+ , является внутриклеточным катионом.

Кальций относится к макроэлементам, содержание в организме 1,4%. Основная масса находится в костной и зубной тканях. Са содержится в каждой клетке человеческого организма. В костях и зубах взрослого человека около 1 кг Са находится в виде нерастворимого минерала гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Ионы Са принимают активное участие в передаче нервных импульсов, сокращении мышц, регулировании работы сердечной мышцы. В стоматологической практике используются $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 и др.

Стронций относится к микроэлементам, содержание в организме 10^{-3} %. Концентрируется главным образом в костях, частично заменяя Са. Важную роль играет Sr в процессах костеобразования (остеогенеза).

Барий - микроэлемент, содержание в организме 10^{-5} %. Концентрируется, в основном, в сетчатке глаза. Биологическая роль не выяснена. Ионы Ba^{2+} токсичны для организма. В рентгенологии используется $BaSO_4$.

Радий - относится к ультрамикроэлементам, содержание в организме 10^{-12} %. Концентрируется преимущественно в костной ткани.

Бор относится к примесным микроэлементам, его массовая доля в организме человека составляет 10^{-5} %. Бор концентрируется, главным образом, в легких, щитовидной железе, селезенке, печени, мозге, почках, сердечной мышце. Биологическое действие еще недостаточно изучено. Известно, что бор входит в состав зубов и костей, очевидно, в виде труднорастворимых солей борной кислоты. Избыток бора вреден для организма человека. Бор угнетает ферменты амилазы, протеиназы, уменьшает активность адреналина. Является необходимым элементом для некоторых животных. Бор участвует в углеводно-фосфатном обмене, взаимодействует с углеводами, ферментами, витаминами, гормонами. Избыток бора в организме приводит к возникновению эндемических кишечных заболеваний — энтеритов.

Алюминий относится к примесным элементам (10^{-5} %). Al концентрируется главным образом в сыворотке крови, легких, печени, костях, почках, ногтях, волосах, входит в структуру нервных оболочек мозга человека. Al влияет на развитие эпителиальной и соединительной тканей, на регенерацию костных тканей, на обмен фосфора. Избыток Al в организме тормозит синтез гемоглобина, он может катализировать реакцию трансаминирования (перенос групп $-NH_2$).

Галлий — примесный микроэлемент. Биологическая роль не установлена.

Таллий — весьма токсичный элемент.

Углерод по содержанию в организме человека (21,15%) С относится к макроэлементам. Он входит в состав всех тканей и клеток в форме белков, жиров, углеводов, витаминов, гормонов. С биологической точки зрения С является органоменом номер один.

Кремний по содержанию в организме человека Si относится к примесным микроэлементам. Больше всего Si в печени, надпочечниках, волосах, хрусталике глаза. С нарушением обмена Si связывают возникновение гипертонии, ревматизма, язвы, малокровия. Недавно установлено, что Si содержится в коже, хрящах, связках млекопитающих и входит в состав мукополисахаридов. В стоматологической практике применяют карборунд SiC для шлифовки пломб и пластмассовых протезов. SiO₂ входит в состав силикатных цементов. Необходимо отметить, что пыль, состоящая из частиц угля, SiO₂, Al при систематическом воздействии на легкие вызывает заболевание - пневмокониоз.

Германий относится к микроэлементам, содержание в организме человека — 10^{-5} — 10^{-6} %. Биологическая роль окончательно не выяснена. Ge усиливают процессы кроветворения в костном мозге. Соединения малотоксичны.

Олово по содержанию в организме человека ($10^{-4}\%$) относятся к микроэлементам. Сведения о биологической роли противоречивы. Соединения Sn оказывают токсическое действие на организм человека.

В медицинской практике находят применение различные материалы, в частности пломбировочные, содержащие Sn. Так, Sn входит в состав серебряной амальгамы (28%) для изготовления пломб. Фторид олова применяется как средство против кариеса зубов.

Свинец и его соединения, особенно органические, весьма токсичны, соединения Рb влияют на синтез белка, энергетический баланс клетки и ее генетический аппарат. Установлено, что Рb — один из элементов, присутствие которых в продуктах питания влияет на развитие кариеса. Массовая доля Рb в организме человека 10^{-6} %. Безопасным для человека считают суточное поступление 0,2-2 мг Рb.

Азот по содержанию в организме человека (3,1%) относится к макроэлементам. Этот элемент - составная часть аминокислот, белков, витаминов, гормонов.

Фосфор содержится в организме человека 0,95%. P относится к макроэлементам. Это органоген и играет исключительно важную роль в обмене веществ. В форме фосфата P представляет собой необходимый компонент внутриклеточной АТФ. Он входит в состав белков, нуклеиновых кислот, нуклеотидов и др. биологически активных соединений. P является основой скелета и зубов животных и человека.

Мышьяк по содержанию в организме человека составляет 10^{-6} %. Он концентрируется в печени, почках, селезенке, легких, костях, волосах. As ~~накапливается больше всего в костях и волосах.~~ В относительно больших дозах соединения As очень ядовиты.

Сурьма и висмут . По содержанию в организме Sb и Bi (10^{-5} %) относятся к микроэлементам. Физиологическая и биохимическая роль практически не выяснена. Соединения Sb и Bi токсичны. Однако при попадании большинства соединений в пищеварительный тракт они практически не оказывают ядовитого действия. Это обусловлено тем, что соли Sb(III) и Bi(III) в пищеварительном тракте подвергаются гидролизу с образованием малорастворимых продуктов, которые не всасываются через стенки желудочно-кишечного тракта. На этом основано применение лекарственных препаратов Sb и Bi.

Кислород по содержанию в организме человека (62%) относится к макроэлементам. Он незаменим и принадлежит к числу важнейших элементов, составляющих основу живых систем, то есть является органогеном. Он входит в состав огромного числа молекул, начиная от простейших и кончая биополимерами. Окисление кислородом питательных веществ служит источником энергии, необходимой для работы органов и тканей живых организмов. Большинство окислительно-восстановительных реакций в организме протекает при участии O и его активных форм. Фагоцитарные (защитные) функции организма также связаны с наличием кислорода, и уменьшение содержания кислорода в организме понижает его защитные свойства.

Озон (O_3) как очень сильный окислитель используют для дезинфекции помещений, обеззараживания воздуха, очистки питьевой воды.

Сера по содержанию в организме человека (0,16%) относится к макроэлементам. Как и O, она жизненно необходима. Сера входит в состав многих биомолекул - белков, аминокислот, гормонов, витаминов. Много S содержится в каротине волос, костях, нервной ткани. Образующаяся в организме эндогенная H_2SO_4 участвует в обезвреживании ядовитых соединений - фенола, крезола, индола, вырабатываемых в кишечнике из аминокислот микробами. Кроме того, H_2SO_4 связывает многие чужеродные для организма соединения (ксенобиотики) - лекарственные препараты и их метаболиты. Со всеми этими соединениями H_2SO_4 образует относительно безвредные вещества — конъюгаты, в виде которых они и выделяются из организма. В стоматологии H_2SO_4 используется для отбеливания стали. В медицинской практике широко применяют как саму серу, так и многие её соединения: $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

Селен по содержанию в организме ($10^{-5} - 10^{-7} \%$) относится к ультрамикроэлементам. Se в основном концентрируется в печени и почках. Несомненна связь Se с серой в живых организмах. Очевидно, Se как аналог S замещает её в различных соединениях. В больших дозах Se токсичен. Se способен предохранять организм от отравления Hg и Cd. Высокое содержание Se в рационе соответствует низкой степени смертности от рака.

Теллур и полоний. Теллур обнаружен в живых организмах. Норма его содержания в тканях и органах не установлена. Не выяснена биологическая роль в организме. Данные о влиянии полония на живые организмы отсутствуют.

По содержанию в организме человека Cl (0,15%) относится к макроэлементам, остальные элементы этой группы являются микроэлементами. Галогены в виде различных соединений входят в состав тканей человека и животных. Cl и I относятся к незаменимым элементам, а остальные являются постоянными составными частями тканей.

В организме все галогены находятся в степени окисления -1, хлор и бром - в виде гидратированных ионов, фтор и йод - главным образом в связанной форме в составе некоторых биоорганических соединений.

Фтор. Соединения фтора концентрируются в костной ткани, ногтях, зубах. Интерес к биологическому действию фтора связан, прежде всего, с проблемой зубных болезней, так как F предохраняет зубы от кариеса. Минеральную основу зубных тканей — дентина составляет гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, хлорапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ и фторапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

Фторид-ион легко замещает гидроксид-ион в гидроксиапатите, образуя защитный эмалиевый слой более твердого фторапатита: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 2\text{F}^- \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + 2\text{OH}^-$.

Кроме того, фторид-ионы способствуют осаждению фосфата кальция, тем самым, ускоряя процесс реминерализации (образования кристаллов): $10\text{Ca}^{2+} + 6\text{PO}_3^{4-} + 2\text{F}^- = 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Кариес зубов начинается на поврежденном участке эмали с появлением пятна. Под действием кислот, вырабатываемых бактериями, происходит растворение гидроксиапатитной компоненты эмали: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 14\text{H}^+ \rightarrow 10\text{Ca}^{2+} + 6\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$

Очень часто разрушению подвергается не внешняя поверхность зуба, покрытая слоем эмали, а внутренние участки дентина, обнаженные при повреждении эмали. Имеются предположения, что пока эмаль повреждена незначительно, введение NaF способствует образованию фторапатита, облегчая реминерализацию начавшегося повреждения.

Обогащение питьевой воды F, то есть фторирование воды с целью доведения содержания в ней F до нормы (1 мг/л), приводит к значительному снижению заболеваемости населения кариесом зубов. Фторирование питьевой воды осуществляется добавлением определенного количества NaF. NaF употребляют в стоматологической практике в качестве местно действующего наружного средства.

При содержании F в питьевой воде выше предельно допустимой нормы (1,2 мг/л) зубная эмаль становится хрупкой, легко разрушается и появляются другие симптомы хронического отравления фтором - повышение хрупкости костей, костные деформации и общее истощение организма. Возникающее в этом случае заболевание называется флуорозом.

Хлор в организме человека содержится примерно 0,15%. Хлорид-ионы 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.

Суточная потребность NaCl - 5-10 г. NaCl необходим для выработки соляной кислоты в желудке. Помимо важной роли соляной кислоты в процессе пищеварения, она уничтожает различные болезнетворные бактерии (холеры, тифа).

Бром. Масса брома в организме человека составляет около 10^{-5} %. Он локализуется преимущественно в железах внутренней секреции, в первую очередь, в гипофизе. Биологическая роль Br еще недостаточно выяснена. Соединения Br угнетают функцию щитовидной железы и усиливают активность коры надпочечников.

При введении в организм бромид-ионов наиболее чувствительной оказывается центральная нервная система. Бромид-ионы накапливаются в различных отделах мозга и действуют успокаивающе при повышенной возбудимости.

Бромид-ионы могут замещать ионы Cl^- и I^- в организме. Например замещение йода бромом. Избыток брома в гормонах щитовидной железы, приводит к гипертиреозу. В связи с тем, что в организме человека существует определенная динамическая связь между содержанием в нем бромид- и хлорид-ионов, повышенная концентрация бромид-иона в крови нарушает равновесие и способствует быстрому выделению почками хлорид-ионов и наоборот (принцип Ле Шателье).

Бромид-ионы легко всасываются в желудочно-кишечном тракте. Токсичность бромид-ионов невысока. Однако вследствие медленного выведения из организма (30-60 суток) они могут накапливаться, что приводит к развитию хронического отравления («бромизм»).

Йод относится к числу незаменимых биогенных элементов. Имеются данные, что I влияет на синтез некоторых белков, жиров, гормонов. В организме человека содержится около $4 \cdot 10^{-5}\%$ йода. Больше половины его находится в щитовидной железе почти в свободном состоянии - в виде гормонов - и только 1 % находится в виде йодид-иона.

Пониженная активность щитовидной железы (гипотиреоз) может быть связана с уменьшением её способности накапливать йодид-ионы, а также с недостатком в пище йода (эндемический зоб). NaI и KI используют так же как отхаркивающее средство при воспалительных заболеваниях дыхательных путей.

Медь. В организме человека содержится около 1,1 ммоль Cu. В основном она концентрируется в печени, в головном мозге, в крови. В настоящее время известно около 25 медьсодержащих белков и ферментов. Часть ферментов катализирует взаимодействие кислорода с субстратом. Эти ферменты активируют молекулу кислорода, которая участвует в процессе окисления органических соединений.

Серебро. Концентрируется Ag в печени, в гипофизе, эритроцитах, в пигментной оболочке глаза. Как и большинство тяжелых металлов, Ag не играет важной роли. Однако, как и все тяжелые металлы, попадая в организм, оказывает токсическое действие, которое обусловлено тем, что, соединяясь с белками, содержащими серу, Ag инактивирует ферменты, разрушает и свертывает белки, образуя нерастворимые альбуминаты. Эта же способность Ag образовывать нерастворимые альбуминаты определяет бактерицидные свойства Ag и его соединений.

Бионеорганические комплексы Ag с белками — протеинаты, представляют собой коллоидные растворы. Коллоидные препараты Ag не вызывают осаждения белков тканей в отличие от неорганических соединений. Это объясняется тем, что коллоиды практически не диссоциируют. Доказано, что активность препарата зависит только от количества ионизированного атома Ag.

Из соединений Ag наиболее известны протаргол (белковый комплекс Ag) и колларгол (коллоидное Ag).

В небольшом количестве применяют Ag для получения сплава (Cu, Ag, Sn) для изготовления пломб в стоматологии.

Золото - микроэлемент, не играющий важной роли для живых организмов. Соединения Au используют для лечения инфекционного полиартрита, туберкулеза, кожных и венерических заболеваний. Сплав Au применяют в стоматологии.

Цинк , кадмий , ртуть.

Zn входит в состав более 40 металлоферментов, которые катализируют гидролиз пептидов, белков, некоторых эфиров и альдегидов. Cd в виде белкового комплекса накапливается в почках и участвует в некоторых ферментативных процессах. Считают, что Cd и Hg какой-либо заметной биологической функции не выполняют. И если Zn является ингибитором многих биохимических процессов, то Cd и Hg оказывают ингибирующее действие на целый ряд ферментов, тормозят процессы, разрушая ферменты. Cd и Hg - токсичные элементы.

Хром относится к биогенным элементам, содержащимся в растительных и животных организмах. Общая масса Cr у взрослого человека равна ~6 мг. Cr - примесный токсичный элемент.

Молибден - один из десяти металлов жизни. Для Mo характерно большое сродство к кислороду, при этом образуются прочные оксоформы.

Марганец - один из десяти металлов жизни, является важным биогенным элементом. В органах и тканях взрослого человека Mn содержится ~ 0,36 ммоль. Концентрируется он главным образом, в костной ткани, печени, почках, поджелудочной железе, особенно в митохондриях. В организме Mn образует комплексы, как правило, являются составной частью металлоферментов. Соединения Mn используют в клиническом анализе.

Железо и кобальт являются важнейшими биогенными элементами и относятся к десяти металлам жизни.

~~Железа в организме человека содержится ~5 г.~~ Большая часть его сосредоточена в гемоглобине крови (~ 70%). Физиологическая функция гемоглобина заключается в способности обратимо связывать кислород и переносить его от легких к тканям. Fe входит в состав ферментов, например, цитохромов, каталазы, пероксидазы и др. В связанной форме Fe находится в некоторых белках, которые выполняют в организме роль переносчиков Fe.

Кобальт в организме представлен в виде витамина B₁₂. Кобальт влияет на углеводный обмен.

Реакции, лежащие в основе образования неорганического вещества костной ткани гидроксифосфата кальция.

Основным минеральным компонентом костной ткани является гидроксифосфат кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

В первую очередь в присутствии ионов Ca^{2+} образуется осадок CaHPO_4 :



Затем образующееся соединение претерпевает следующие изменения:



Растворимость в ряду



постоянно понижается

В плазме крови концентрация ионов кальция составляет 0,0025М, а фосфатов – 0,001М. В плазме только половина кальция находится в ионизированном состоянии, другая половина связана с белками.

При рН=7,4 только 30% фосфатов находится в форме HPO_4^{2-} и 70% в форме H_2PO_4^-

Произведение концентраций ионов Ca^{2+} и HPO_4^{2-} в плазме крови практически совпадает с величиной константы растворимости CaHPO_4 , который находится в динамическом равновесии с неорганическими составными частями костной ткани.

Если произведение концентраций ионов Ca^{2+} и HPO_4^{2-} в крови повышается, то происходит обызвествление, если оно понижается, то уменьшается содержание неорганических компонентов в костях.

При увеличении концентрации ионов Ca^{2+} в плазме крови наблюдается сдвиг равновесия, приводящий к отложению кальция в костной ткани. Наоборот, снижение концентрации ионов Ca^{2+} в плазме крови также вызывает сдвиг равновесия, но сопровождающийся уже растворением минеральных компонентов костной ткани. Например, при рахите из-за недостаточности всасывания ионов Ca^{2+} из желудочно-кишечного тракта концентрация ионов Ca^{2+} в плазме крови поддерживается постоянной за счет мобилизации (высвобождения) ионов Ca^{2+} из неорганических компонентов костей.

Изоморфизм

Изоморфизм — свойство элементов замещать друг друга в структуре кристалла. Для явления изоморфизма необходимы следующие условия:

1. Ионные радиусы изоморфно замещающихся элементов должны быть близки.
2. Близость химических свойств элементов, замещающих друг друга.

Вместе с кальциевыми солями могут
~~осаждаться в костной ткани соли и других~~
катионов, близких по своим свойствам иону
кальция: бериллия, стронция.

Присутствие даже небольшого количества
бериллия в окружающей среде приводит к
заболеванию – бериллозу (бериллиевый
рахит). Дело в том, что ионы Be^{2+}
вытесняют ионы Ca^{2+} из костной ткани,
вызывая ее размягчение.

Ионы стронция образуют нерастворимые соединения с теми же анионами, что и Ca^{2+} , термодинамические характеристики их очень близки. В природе существует феномен «дискриминации» стронция в пользу кальция: соотношение Ca/Sr в растениях в 2 раза больше, чем в почве, на которой они произрастают, но еще больше увеличивается (в 5-10 раз) в организме животных, потребляющих в пищу эти растения. Тем не менее, часть ионов Sr^{2+} включается в состав костной ткани. Избыток стронция вызывает ломкость костей (стронциевый рахит).

Особую опасность представляет собой радионуклид стронций-90 (период полураспада 27,7 года, чистый β – излучатель). Источниками стронция-90 являются радиоактивная пыль, питьевая вода, растительная и молочная пища. Оседая в костях, Sr-90 облучает костный мозг и нарушает костномозговое кроветворение.

При повышении концентрации оксалат-ионов $C_2O_4^{2-}$ в организме могут образовываться отложения оксалата кальция, так называемые оксалатные камни. Они образуются в почках и мочевом пузыре и служат причиной мочекаменной болезни. Кроме оксалата кальция, в состав мочевых камней наиболее часто входят фосфат кальция и урат кальция (соль мочевой кислоты). Основным принципом лечения мочекаменной болезни является извлечение из конкрементов (камней) кальция с переводом его в растворимые соединения.

Функции минеральной фазы костной ткани:

- 1) составляет остов кости
- 2) придает прочность
- 3) придаёт форму
- 4) защитная
- 5) депо минеральных веществ

Неорганические компоненты составляют только около $1/4-1/3$ объёма кости; остальной объём занимает органический матрикс. Удельные массы органических и неорганических компонентов кости различны, поэтому на долю нерастворимых минералов приходится $1/2$ массы. При вымачивании кости в разведенных растворах кислот ее минеральные компоненты вымываются, и остается гибкий, мягкий, полупрозрачный органический остаток, сохраняющий форму кости.

Органический матрикс состоит из коллагена на 90%, неколлагеновых белков и протеогликанов.

К твердым тканям зуба относятся эмаль (в коронке зуба), дентин и цемент (на поверхности корня). В отличие от других видов костной ткани, ткани зуба еще более минерализованы.

Химический состав твердых тканей зуба

	эмаль	дентин	цемент
Вода	2%	13%	32%
Органические вещества	2%	18%	22%
Минеральный остаток	96%	69%	46%
Ca	36%	35,3%	35,5%
P	17%	17,1%	17,1%
C (карбонат)	2,5%	4,5%	4,4%
Фтор	0,02%	0,04%	0,02%

В заметных количествах в твердых тканях зуба содержатся магний, натрий, калий, хлор (их больше в цементе и в эмали).

Эмаль

Содержит гидроксилapatит, фторапатит, фторид кальция. Соотношение кальций/фосфор в эмали равно 1,75, поэтому эмаль еще более минерализована, чем кость. С возрастом это соотношение доходит до 2,09. Органическое вещество эмали образуют в основном белки - амелогенины. Основная функция этих белков - формирование нерастворимой органической матрицы эмали, которая затем минерализуется благодаря особому кальций-связывающему белку эмали. В состав эмали также могут входить глюкозаминогликаны и цитрат. Особенности метаболизма эмали - это крайне низкая скорость обмена. Обмен ионами возможен со стороны полости рта - через слюну.

ДЕНТИН. ЦЕМЕНТ.

Дентин в отличие от эмали содержит много сиалопротеинов (это неколлагеновые белки). По степени минерализации дентин аналогичен компактному веществу костной ткани. Минеральный компонент - гидроксилapatит, в котором чаще, чем в кости, обнаруживается магний. Фтористые соли также содержатся в дентине. В состав органического вещества дентина входит коллаген, богатый фосфатом, хондроитинсульфаты, гиалуроновая кислота. При развитии кариеса в поврежденном дентине уменьшается количество оксипролина и оксилизина и растет количество глюкозаминогликанов. Клеточные элементы - одонтобласты.

Цемент еще менее минерализован, чем дентин. Здесь больше воды и протеогликанов. Клеточные элементы - цементобласты.

ПУЛЬПА.

Пульпа - особая соединительная ткань, похожая на эмбриональную соединительную ткань. Поскольку пульпа наиболее метаболически активна, в ней много ферментов. Кроме фибропластов, в пульпе есть и жировые клетки. В межклеточном веществе - гликопротеины, глюкозаминогликаны. Волокнистая структура пульпы - это тонкие коллагеновые волокна. Функция пульпы: формирование дентина и обеспечение метаболических процессов в дентине.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ