

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ НАУК О ЗЕМЛЕ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

**БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ
ИНДИКАЦИЯ
МИКРОЭЛЕМЕНТОЗОВ**

Москва
2018

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
DEPARTMENT OF EARTH SCIENCES
**VERNADSKY INSTITUTE OF GEOCHEMISTRY AND
ANALYTICAL CHEMISTRY OF RUSSIAN ACADEMY
OF SCIENCES (GEOKHI RAS)**

**BIOGEOCHEMICAL
INDICATION
OF MICROELEMENTOSES**

Moscow
2018

УДК 550.4.574

ББК 28.080.3

Т 38

Ответственный редактор:
доктор биологических наук
член-корреспондент РАН *Т.И. Моисеенко*

Рецензенты:
доктор биологических наук *В.Ф. Зайцев*,
доктор геолого-минералогических наук *В.Д. Корж*
доктор химических наук *В.П. Колотов*

Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Сафонов В.А. Биогеохимическая индикация микроэлементозов / Отв. ред. Т.И. Моисеенко. – Москва, 2018. – 386 с. ISBN 978-5-906906-91-5

Освещены фундаментальные и прикладные аспекты биогеохимической индикации – нового научного направления, связанного с выявлением аномальных явлений в таксонах биосферы биогеохимическими методами. Рассмотрена концепция «Микроэлементозы» как развитие биогеохимических идей В.И. Вернадского и как следствие учения о микроэлементах. Дан анализ основных направлений биогеохимической индикации рудных и техногенных аномалий, связанных с гетерогенностью геологических структур, природными и техногенными катастрофами. Освещены биотехнологические способы и методы оценки экологического состояния территорий. Особое внимание уделено роли организмов, различных биомаркеров в индикации биогеохимических аномалий. Обсуждаются вопросы эффективного использования химического элементного состава тканей животных и растений для целей биогеохимической индикации, диагностики микроэлементозов и для экологического мониторинга.

Для специалистов в области биогеохимии, экологии, сельского хозяйства и медицины.

Ermakov V.V., Tyutikov S.F., Safonov V.A. Biogeochemical indication of microelementoses / Ed. T.I. Moiseenko. – Moscow, 2018. – 386 ps.

ISBN 978-5-906906-91-5

The fundamental and applied aspects of biogeochemical indication as a new scientific direction associated with the detection of abnormal phenomena in the taxons of the biosphere by means of biogeochemical methods are covered. The concept of “Microelementoses” as the development of the biogeochemical ideas by V.I. Vernadsky and as a consequence of the doctrine of trace elements is presented. The analysis of the main directions of the biogeochemical indication of ore and technogenic anomalies related to the heterogeneity of geological structures, natural and man-made disasters is done. The biotechnological methods and methods of assessment of ecological state of territories are described. Special attention is paid to the role of organisms and different biomarkers for indication the biogeochemical anomalies. The problems of the effective use of chemical elemental composition of tissues of animals and plants for the purposes of the biogeochemical indication, diagnosis of microelementoses and for the environmental monitoring are discussed.

For experts in the field of biogeochemistry, ecology, agriculture and medicine.

ISBN 978-5-906906-91-5

© Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Сафонов В.А., 2018

Введение

Среди комплекса факторов среды обитания, влияющих на жизнедеятельность организмов, существенную роль играют геохимические факторы: химический состав горных пород, почв, природных вод и особенности миграции макро- и микроэлементов в биосфере.

Вопросы гетерогенности химического состава организмов и зависимости его от геохимических свойств среды всегда привлекали ученых с глубокой древности до настоящего времени.

Наиболее ярко связь между организмами и геохимической средой нашла отражение в работах В.И. Вернадского – основателя биогеохимии [5, 6]. В последующем А.П. Виноградов сформулировал концепцию биогеохимических провинций как территорий, в пределах которых проявляются характерные биологические реакции организмов в ответ на экстремальность геохимических факторов среды [7, 8]. Это направление биогеохимии было развито в работах В.В. Ковальского – основателя геохимической экологии, основной задачей которой является установление взаимоотношений организмов с геохимической средой и выявление биологической роли макро- и микроэлементов [12-15]. Эколого-геохимические исследования В.В. Ковальского положены в основу нормирования микроэлементов в питании животных и людей, промышленного производства препаратов и кормов, обогащенных микроэлементами, и практического их использования, а также биогеохимического районирования таксонов биосферы [12, 14].

Концепция «микроэлементозы» появилась в результате развития учения о микроэлементах и стала центральной проблемой геохимической экологии. На основании обширных исследований в области геохимической экологии человека и животных оказалось возможным выделить микроэлементозы в особую группу заболеваний, связанных с природными эндогенными, природными экзогенными и техногенными факторами. Термин «микроэлементозы» был впервые введен отечественными учеными А.П. Авцыным и А.А. Жаворонковым [1]. Развитию этой концепции мы обязаны также немецкому ученому Манфреду Анке [27], В.Л. Сусликову [26], а в настоящее время – В.Г. Скальному [19, 24]. Общепризнано выделение заболеваний, характеризующихся микроэлементной недостаточностью (гипомикроэлементозы) и избытком (гипермикроэлементозы). Последние наиболее часто диагностируются у сельскохозяйственных животных в результате избыточного их введения в рацион и отдельные корма, а также в районах рудных разработок [10, 22].

Книга посвящена актуальному направлению биогеохимии и экологии – биогеохимической индикации микроэлементозов – выявлению аномальных явлений в таксонах биосферы биогеохимическими методами, включая аномалии изменчивости растений и здоровья животных и человека. Это новое научное направление начало формироваться в 90-х гг. прошлого столетия сотрудниками лаборатории биогеохимии окружающей среды Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН [10, 11], а в настоящее время развивается многими научными коллективами как в России, так и за рубежом.

Востребованность этого направления связана с возрастающими масштабами техногенного преобразования таксонов биосферы. В условиях современного техногенеза биосферы и существования на территории России и других государств локальных и зональных биогеохимических провинций возникают проблемы с ведением сельского хозяйства, получением качественных продуктов питания, здоровьем животных и человека. Современная интенсивная хозяйственная деятельность человека дополнительно усиливает существующую природную неоднородность химического состава среды. Дисбаланс биологически активных химических элементов в среде приводит к недостатку или избытку отдельных химических элементов в растениях, кормах и организме животных, вызывая снижение их продуктивности и заболевания – микроэлементозы [1-4, 9, 16-18, 20-21, 23, 25, 28].

Ключевую роль играют новые технологии биогеохимической индикации для диагностики микроэлементозов растений, животных и человека, в том числе глобальных и локальных биогеохимических эндемий (эндемический зуб, патологии Se-дефицита, флюороз, токсикозы ртути, мышьяка и другие).

Методология изучения ответных реакций организмов (микроорганизмы, растения, животные, человек) в различных геохимических условиях обеспечивает реальную возможность научной поддержки рекомендаций для более рационального развития сельского хозяйства, охраны окружающей среды и мер профилактики биогеохимических эндемий (беломышечная болезнь животных, миопатии, эндемический зуб, анемия, урсовая Кашина-Бека болезнь, некоторые формы рака и другие микроэлементозы).

При этом исключительно важно не только обнаружение зависимости экологического статуса животных от уровней и соотношений ряда макро- и микроэлементов в пищевых цепях, но и адаптивные регуляции организмов, связанные с коррекцией ферментативных процессов, гемопоеза, дыхания, метаболизма и детоксикации ксенобиотиков.

В условиях техногенного преобразования биосферы весьма актуально всестороннее изучение особо опасных биогеохимических эндемий животных и человека, их генезис, эволюция, прогноз их проявления в результате стихийных бедствий и антропогенных факторов. Дисбаланс жизненно важных и накопление токсичных химических элементов в организме животных и человека, как известно, зависят от их генетической основы и локальных биогеохимических циклов. Последние определяются процессами выветривания и преобразования горных пород и почв, а также антропогенными факторами. Дефицит или избыток определенных химических элементов в растениях, кормах животных вызывает снижение их воспроизводимости и болезни, известные как микроэлементозы. Наиболее широко распространенными являются сердечно-сосудистые и опухолевые патологии. Выявлена роль дисбаланса микроэлементов и при инфекционных заболеваниях [29].

При дифференциальном анализе патологии человека по-прежнему доминируют общие заболевания, и в редких случаях – специфический диагноз на микроэлементозы. Что касается реакции других организмов, то, за некоторыми исключениями относительно сельскохозяйственных и домашних животных, они недостаточно изучены. В этом отношении еще многое

предстоит сделать. Ключевую роль играют новые технологии биоиндикации для диагностики микроэлементозов растений, животных и человека, в том числе глобальных и локальных биогеохимических эндемий (эндемический зоб, патологии Se-дефицита, флюороз, токсикозы ртути, мышьяка и другие). Тем не менее, за последнее десятилетие вопросы диагностики микроэлементозов животных и человека нашли отражение в ряде интересных публикаций [16-19, 21, 24, 25]. Вопросы биологической роли микроэлементов и диагностики микроэлементозов обсуждаются на международных форумах. Это периодические конференции ТЕМА (Trace elements in man and animals), ISTERH (Trace element research on health and diseases). В России и странах СНГ регулярно проводится Международная биогеохимическая школа, а также Биогеохимические чтения памяти профессора В.В. Ковальского. В июне 2017 г. в ГЕОХИ РАН была организована X Международная биогеохимическая школа «Современные проблемы состояния и биогеохимической эволюции таксонов биосферы», где обсуждались вопросы микроэлементозов и биогеохимической индикации. В июне 2016 г. в ГЕОХИ РАН проходили XX Международные биогеохимические чтения, где была организована специальная сессия «Геохимическая экология и микроэлементозы человека и животных».

Задача авторов – привлечь внимание читателей, в том числе ученых различных областей знания, к актуальным вопросам, решаемым в рамках геохимической экологии, и к развитию и совершенствованию новых технологий биогеохимической индикации микроэлементозов, экологической оценки таксонов биосферы и практическому применению знаний геохимической экологии при использовании существующих и внедрении новых препаратов, содержащих микроэлементы.

В данной работе авторы попытались показать сложность и многогранность биогеохимического изучения микроэлементозов организмов на примере выявления и оценки биогеохимических провинций как полигонов оценки границ благополучия и риска. Особое внимание акцентировано на критических концентрациях микроэлементов и их соотношениях, а также на эффективных маркерах биогеохимической индикации микроэлементозов растений, животных и человека. Книга содержит ряд инноваций, связанных с методологией выявления и изучения биогеохимических провинций и микроэлементозов различных организмов.

Литература

1. *Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.С., Строчкова Л.С.* Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология. М.: Медицина, 1991. 496 с.
2. *Битюцкий Н.П.* Микроэлементы высших растений. СПб: Изд-во СПб. ун-та, 2011. 368 с.
3. *Боев В.М.* Микроэлементы и доказательная медицина. М.: Медицина, 2005. 208 с.
4. *Вельховер Е.С.* Чрескожная диагностика и терапия микроэлементозов. М.: Медицина, 2004. 176 с.

5. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии. Выпуск I. Значение биогеохимии для познания биосферы. 2 изд. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1935. 47 с.
6. Вернадский В.И. О биогеохимии // Современные тенденции развития биогеохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2016. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 25). С. 7-13.
7. Виноградов А.П. Биогеохимические провинции и эндемии. Докл. АН СССР, 1938. Том 18. С. 283-286.
8. Виноградов А.П. Изучение биогеохимических провинций в связи с их народнохозяйственным значением. Вестник АН СССР, 1939. Том 10. С. 109-117.
9. Горбачёв В.В., Горбачёва В.Н. Витамины, микро- и макроэлементы. Справочник. М.: Изд-во Книжный Дом, 2002. 544 с.
10. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Геохимическая экология животных. М.: Наука, 2008. 310 с.
11. Ермаков В.В., Карпова Е.А., Корж В.Д., Остроумов С.А. Инновационные аспекты биогеохимии / Отв. ред. М.А. Федонкин, С.А. Остроумов. М.: ГЕОХИ РАН, 2012. 345 с.
12. Ковальский В.В. Новые направления и задачи биологической химии сельскохозяйственных животных в связи с изучением биогеохимических провинций. М.: Изд-во МСХ СССР, 1957. 35 с.
13. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 300 с.
14. Ковальский В.В. Геохимическая экология – основа системы биогеохимического районирования // Тр. Биогеохим. лаб.; Т.15. М. Наука, 1978. С. 3-21.
15. Ковальский В.В. Геохимическая среда и жизнь. М. Наука, 1982. 78 с.
16. Конопатов Ю.В., Васильева С.В. Основы экологической биохимии. Учебное пособие. М.: Лань, 2017. 136 с.
17. Моисеенко Т.И. Эволюционные процессы в современной биосфере: идеи В.И. Вернадского, реальность и перспективы развития // Вестник РФФИ, 2013. № 1 (77) С. 54-67.
18. Позов С., Орлова Н. Микроэлементозы животных в биогеохимических провинциях. LAP Lambert Academic Publishing, 2012. 156 с.
19. Радыш И.В., Скальный А.В. Введение в медицинскую элементологию. Учебное пособие. М.: Изд-во Российского Университета дружбы народов, 2015. 198 с.
20. Рустембекова С.А., Барабошкина Т.А. Микроэлементозы и факторы экологического риска / Под ред. В.В. Горшкова. М.: Университетская книга; Логос, 2006.
21. Рустембекова С.А. Микроэлементозы при заболеваниях щитовидной железы. LAP Lambert Academic Publishing, 2014. 232 с.
22. Самохин В.Т. Профилактика обмена микроэлементов у животных. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. университета, 2003. 136 с.
23. Серегин И.В. Распределение тяжелых металлов в растениях и их действие на рост. Автореф. дисс ... доктора биол. наук (03.00.12). М.: Институт физиологии растений им. К.А. Тимирязева РАН, 2009. 53 с.
24. Скальный А.В., Тармаева И.Ю., Скальная М.Г., Решетник Л.А. Питание и элементный статус детского населения Восточной Сибири. Москва–Иркутск, 2008. 293 с.
25. Скопичев В.Г., Жичкина Л.В., Попова О.М., Карпенко А.А., Максимюк Н.Н. Микроэлементозы животных: Учебное пособие. СПб.: Проспект Науки, 2015. 288 с.
26. Сусликов В.Л. Геохимическая экология болезней. Т. IV. Атеросклероз. Чебоксары.: Изд-во Чувашского ун-та, 2011. 380 с.
27. Anke M. Essential and toxic effects of macro, trace, and ultratrace elements in the nutrition of animals // Elements and their Compounds in the Environment. Vol. 1. Eds. by E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppeler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 305-341

28. *Bogden J., Klevay L.M. (Eds).* Clinical Nutrition of the Essential Trace Elements and Minerals. The Guide for Health Professionals. N.Y.: Humana Press, 2000. 339 p.
29. *Nriagu J.O., Skaar E.P. (eds)* Trace Metals and Infectious Diseases. Cambridge, Massachusetts: The MIT Press, 2015. 504 p.

Глава 1. Концепция «микроэлементозы» как следствие биогеохимических идей В.И. Вернадского

Рассматриваемая авторами концепция «микроэлементозы» была сформирована в бывшем СССР в прошлом столетии как развитие биогеохимических идей В.И. Вернадского [29], концепции биогеохимических провинций А.П. Виноградова [34] и геохимической экологии, сформированной В.В. Ковальским и его школой [105]. Понятие «микроэлементозы» возникло в результате эволюции наших знаний о существенной роли микроэлементов в жизнедеятельности организмов.

Несмотря на современные попытки классификации химических элементов, мы придерживаемся количественной характеристики, данной В.И. Вернадским [29] и затем – А.П. Виноградовым [34]: макроэлементы, микроэлементы и ультрамикроэлементы. По функциональному признаку химические элементы могут быть необходимыми, полезными и пассивными на современном этапе эволюции биосферы и оценке их биологических функций.

Основными функциями химических элементов являются: пластическая (структурная), каталитическая, конформационная, детоксицирующая. Формирование пула химических элементов и их метаболизм в основном контролируются генетически. Эндогенная физиолого-биохимическая роль ряда микроэлементов общеизвестна: катализ биологически активных веществ, включая витамины, ферменты, гормоны, участие в процессах дыхания, нервной проводимости, восприятия света, обезвреживании ксенобиотиков, избытка перекисных соединений и свободных радикалов и другие. Большинство микроэлементов присутствуют в белках в форме комплексных соединений.

В развитии исследований по проблеме микроэлементов с 30-х гг. XX века по настоящее время следует выделить 3 периода: первый связан с формированием биогеохимии и активностью БИОГЕЛ – Биогеохимической лаборатории АН СССР, созданной В.И. Вернадским (30-40 гг. прошлого столетия), второй период отражает активность Биогеохимической лаборатории ГЕОХИ СССР, учреждений СССР и ученых других стран по проблемам микроэлементов и геохимической экологии (50-80 гг. XX века) и третий – период дифференциации учения о микроэлементах и развития концепции «микроэлементозы».

Первый период в развитии микроэлементологии

Еще в 30-х годах прошлого столетия В.И. Вернадский указывал, что содержание химических элементов и соотношения между ними в горных породах находят своеобразное отражение в составе почв, растений и животных. В некоторых случаях организмы резко меняют направленность и интенсивность геохимических процессов. Его идеи о единстве жизни и геохимической среды привели к созданию нового раздела геохимии и естествознания – биогеохимии, изучающей жизнь в аспекте миграции атомов и трансформации энергии [138].

В неопубликованной в 30-х гг. статье «О биогеохимии» ученый пишет: *«Геохимия изучает химические элементы нашей планеты в геологическом времени, т.е. является историей атомов и изотопов Земли. Она резко от-*

личается от минералогии, изучающей соединения атомов и их кристаллы. Свойства атомов стоят в геохимии на первом месте, и этим определяется ее значение в современном научном миропонимании. Это значение увеличивается благодаря тому, что через геохимию удастся научно – числом и мерой – подойти к изучению явлений жизни в атомном аспекте и связать жизнь со строением атомов более глубоко, чем это можно сделать исходя из химических и физических свойств соединений организмов. Этим путем биологические науки непосредственно связываются с науками об атомах, создание которых в XX веке резко отличает наше время от прежних веков истории человечества, придает ему огромную мощь во влиянии на планету и переносит научную мысль в области, раньше ей совершенно чуждые».

2. Связь эта создается биогеохимией, отделом геохимии, сложившимся в 1916-1920 годах. Биогеохимия изучает историю атомов в живых организмах в связи с отражением жизни на геохимических процессах нашей планеты» И далее: «Мы стремимся к новому выявлению жизни, хотим связать его точно количественно с пониманием ее биологом» [32].

В настоящее время биогеохимию рассматривают как систему знаний, системную науку об элементном составе живого вещества и его роли в миграции, трансформации и концентрировании химических элементов и их соединений в биосфере, о геохимических процессах с участием организмов, их взаимодействии с геохимической средой и геохимических функциях биосферы [73].

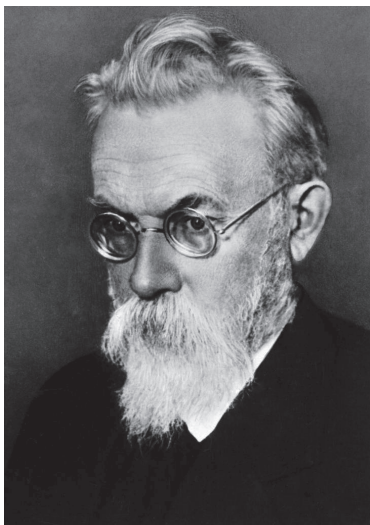
Это приоритетное научное направление. Необходимость развития биогеохимии обусловлена техногенной эволюцией планеты и поисками адекватных путей взаимодействия человека и природы. Знания биогеохимии необходимы в медицине и сельском хозяйстве, они определяют стратегию формирования ноосферных технологий. Предметом изучения биогеохимии служат процессы и механизмы миграции химических элементов и их соединений между организмами и окружающей средой.

Биогеохимия – системная наука. В.В. Ковальский отмечал, что рассмотрение поведения одного или группы химических элементов изолированно, вне связи организма и среды, теряет смысл в биогеохимии, ибо биогеохимия системная наука [101].

В.И. Вернадскому удалось не только сконцентрировать вокруг себя талантливых исследователей, но и реализовать ряд биогеохимических идей, создав в 1928 г. биогеохимическую лабораторию АН СССР. Работы этой лаборатории выявили гетерогенность геохимической среды и живого вещества, а также тесную связь между содержанием химических элементов в пищевых цепях и состоянием жизнедеятельности организмов.

Систематическое изучение особенностей элементного состава организмов привело В.И. Вернадского и сотрудников созданной им Биогеохимической лаборатории к необходимости оценки биологической роли химических элементов. Особую роль в этом направлении сыграла активность А.П. Виноградова и В.В. Ковальского. Учеными в рамках биогеохимии было показано значение отдельных макро- и микроэлементов в патогенезе ряда заболеваний, распространение которых было локализовано на уровне таксонов биосферы (регион, субрегион, биогеохимические провинции).

Существенную роль сыграла концепция биогеохимических провинций в последующем становлении экологии, медицинской географии и геомедицины в целом. Именно В.И. Вернадский первый предметно поставил проблему изучения биологической роли микроэлементов в организованной по его инициативе АН Украины (рис. 1.1). Именно благодаря активности В.И. Вернадского Институт биохимии, а в последующем и другие учреждения Украины включаются в комплексные исследования биологической роли микроэлементов [137].



Владимир Иванович
Вернадский
(1863-1945)



Александр Павлович
Виноградов
(1895-1975)

Рис. 1.1. В.И. Вернадский – основатель биогеохимии. А.П. Виноградов – автор концепции «биогеохимические провинции».

В 30-е годы Биогеохимическая лаборатория АН СССР привлекает к своим исследованиям другие научные учреждения. В частности, Лаборатория сравнительной биохимии АН УССР, руководимая В.В. Ковальским, включила в план биогеохимических исследований проблему периодической изменчивости химического элементарного состава органов и тканей животных организмов различных систематических групп (рис. 1.2). В результате были изучены закономерности суточных, годовых (сезонных) и приливо-отливных ритмов (прибрежная зона морей), показавших, что биологические ритмы могут быть динамическими характеристиками видов и других систематических единиц [137, 231].

Постановка биогеохимических исследований этого периода отражена в статье Ю.В. Ковальского «Страницы научного сотрудничества в области биогеохимии» [137], где сотрудничество Института биохимии УССР и БИОГЕЛ иллюстрируется перепиской между А.В. Палладиным и В.В. Ковальским, с одной стороны, и В.И. Вернадским и А.П. Виноградовым, – с другой.



Рис. 1.2. В.В. Ковальский. Одесса, 1928 (слева) и А.В. Палладин. Киев, 1940 [137].

В 1937 г. в письме Института биохимии АН УССР к В.И. Вернадскому отмечается поддержка инициативы совместных усилий над проблемой микроэлементов и приводятся сведения о выполняемой Отделом сравнительной биохимии работе по проблеме эволюции минерального состава тканей и минерального обмена в животном мире и проведенных предварительных организационных мероприятий.

Письмо от 17 декабря 1937 г.

Директору Биогеохимической лаборатории
при Академии Наук СССР
Академику В.И. Вернадскому

Отдел сравнительной биохимии Института биохимии Академии Наук УССР считает весьма своевременной Вашу инициативу в деле объединения сил Института и Лаборатории СССР, работающих над проблемой минеральных веществ, для включения планов этих институтов и лабораторий в единый народно-хозяйственный план III пятилетки.

Отдел сравнительной биохимии работает над проблемой эволюции (филогенеза) минерального состава тканей и минерального обмена в животном мире. В настоящее время заканчивается подготовка методик определения микро- и ультраэлементов в следующих тканях: мозгу, его отделах, мозговой жидкости, в мышцах скелетных, в мышце сердечной, в крови, в печени, в желчи, в некоторых железах и пр. Исследованиями частично охвачены 17 видов всех классов позвоночных. Многие трудности этой большой работы уже преодолены. К концу 1938 года предполагается закончить первый цикл исследований.

Начиная с 1939 года, предполагается разворачивание работ в 2-х направлениях: расширить круг изучаемых элементов и приступить к исследованию обмена ряда микроэлементов.

Помощь Вашей лаборатории, как первой в Союзе, взявшей за изучение микроэлементов, нам понадобится уже с 1938 года. Мы выражаем Вам благодарность за предложение поделиться с нами Вашим опытом в деле установления методов химического анализа микроэлементов в животных тканях.

Отдел сравнительной биохимии считает созыв совещания в Москве по вопросам изучения микроэлементов совершенно необходимым.

С другой стороны, считаем долгом известить Вас, что отдел сравнительной биохимии собрал по Украине сведения обо всех лабораториях биологического типа, работающих над проблемой минеральных веществ, и предполагает планировать разработку этой проблемы в УССР. План работ над проблемой минеральных веществ по Украине мог бы войти в общий план III пятилетки Академии Наук СССР.

Очень просим Вас прислать нам план Ваших работ на ближайший год и известить нас о сроке созыва совещания при Биогеохимической Лаборатории Академии Наук СССР.

Директор биохимического Института Академии Наук УССР
Академик А.В. Палладин
Зав. Отделом сравнительной биохимии проф. В.В. Ковальский
(Архив В.В. Ковальского [137])

Следует отметить, что до 30-х гг. этого периода систематические исследования по изучению биологической роли микроэлементов в организме растений, животных и человека в Советском Союзе практически не проводились. Первые результаты исследований БИОГЕЛ, опубликованные в Трудах Биогеохимической лаборатории, были посвящены изучению биогеохимии отдельных жизненно важных микроэлементов: йода, брома, никеля, кобальта и рубидия, а также природных радионуклидов.

Труды Биогеохимической лаборатории (Труды БИОГЕЛ) – традиционное издание Биогеохимической лаборатории АН СССР, а в последующем – Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского. Первый том Трудов БИОГЕЛ вышел в 1930 г., вскоре после организации академиком В.И. Вернадским Биогеохимической лаборатории 1 октября 1928 г. Редакторами первых двух томов и приложения (1930-1931 гг.) были академик В.И. Вернадский и профессор биохимии В.С. Садиков. В последующем редакторы 3-го и 4-го томов не указаны на титульной странице. 3 и 4 тома были выпущены для реализации результатов исследований профессора А.П. Виноградова по химическому элементному составу организмов моря: т. 3 (часть 1, 1935 г.), т. 4 (часть 2, 1937 г.). Заключительная часть этой большой работы опубликована в 4-м томе также в 1937 г. (общие работы БИОГЕЛ) объемом 200 с. из 300. Этот выпуск редактировался совместно академиком В.И. Вернадским и А.П. Виноградовым [74].

Начиная с 5-го по 7-й том ответственными редакторами Трудов БИОГЕЛ были академик В.И. Вернадский и профессор (академик) А.П. Виноградов. При этом в 5-м томе, изданном в 1939 г., общее число страниц, указанное в аннотации (224 с.), не совпадает с числом страниц, указанным в содержании тома (240). По-видимому, в период издания статьи Г.Г. Леммлейн «О числе левых и правых кристаллов кварца в каком-либо одном месторождении» (с. 225-238)] и В.С. Садикова «О миграции органических соединений в биосфере» (с. 239] были сняты. Кроме того, этот том примечателен тем, что он открывается статьей В.В. Вернадского на английском языке (W.I. Vernadsky. On some fundamental problems of Biogeochemistry (in connection with the work of the laboratory of biogeochemistry of the Academy of Sciences of the USSR (с. 5-18) [74].

8-й том трудов БИОГЕЛ выходит через год после смерти В.И. Вернадского, в 1946 г., редактором тома является академик А.П. Виноградов. Этот том содержит большую статью Л.С. Селиванова по геохимии брома и статью Д.П. Малюги по биогеохимии никеля и кобальта в биосфере. Здесь же краткие сообщения Т.Ф. Боровик-Романовой о рубидии в биосфере, В.М. Ратынского о германии в углях и Т.А. Глебович о поведении бора в море. Выпуски последующих 8-10 томов редактируются А.П. Виноградовым. А начиная с 11 по 20 том подготовку к редактированию Трудов БИОГЕЛ осуществлял профессор В.В. Ковальский – заведующий Биогеохимической лабораторией с 1954 по 1984 гг. Ответственными редакторами 21-го тома Трудов были профессор В.В. Добровольский и Н.И. Конова, а выпуски 22-26 подготовлены профессором В.В. Ермаковым. В настоящее время Труды БИОГЕЛ продолжают оставаться основным периодическим изданием Института и ОНЗ РАН, публикуя итоговые статьи ученых по наиболее актуальным проблемам биогеохимии и эволюции таксонов биосферы [74].

Важную роль в становлении проблемы «Использование рассеянных химических элементов (микроэлементов) в сельском хозяйстве (земледелии, животноводстве) и медицине» сыграло обсуждение этих вопросов на заседании Химической группы и Биогеохимической лаборатории АН СССР 29-30 декабря 1937 г.

Это заседание пленума Группы состоялось в аудитории Ломоносовского Института Академии Наук СССР. Программа заседания включала выступления по основным направлениям проблемы: В.И. Вернадский – «Вводное слово о значении рассеянных химических элементов в народном хозяйстве»; А.П. Виноградов – «Биогеохимические провинции»; Е.В. Бобко – «Микроэлементы в агрохимии»; Н.Н. Иванов – «Микроэлементы и ферменты». Второй день форума был посвящен обсуждению вопроса «Об организации совместной работы по микроэлементам». В этот период В.В. Ковальским и А.П. Виноградовым конкретно рассматриваются вопросы о совместных работах по микроэлементам. Их встречи в Москве и Киеве, последующая совместная работа привели к полному взаимопониманию и дружеским отношениям на многие годы. Особое внимание В.И. Вернадский уделял изучению биогеохимии радия. Он пристально наблюдал за экспериментами по влиянию малых доз радия на растения, проводимыми в Тимирязевской Академии А.А. Дробковым [70] (рис. 1.3).



Рис. 1.3. В.И. Вернадский с сотрудниками в Тимирязевской Академии. Москва, 1938 (слева А.А. Дробков).

По предложению В.И. Вернадского и А.П. Виноградова Отдел сравнительной биохимии в 1937 году включился в исследования химического элементарного состава живых организмов.

В продолжение работ, начатых В.В. Ковальским еще в Одессе, исследуется обмен микроэлементов у млекопитающих и микроэлементный состав арктических рыб. К 1941 году им было проведено изучение суточных, сезонных и приливо-отливных ритмов химического состава животных организмов и установлено, что в разных условиях таксономические группы характеризуются не только содержанием химических элементов, но и характером периодической, сезонной, суточной или приливо-отливной изменчивости их элементарного химического состава (динамические характеристики). Таким образом, было установлено, что биологические ритмы могут быть динамическими характеристиками видов и других систематических единиц [106]. Дальнейшими исследованиями В.В. Ковальского был раскрыт механизм ряда процессов регуляции биологических ритмов путем наложения внутренних регуляторных ритмов (например, вегетативной нервной системы) на ритмы, имеющие космическое происхождение [76, 99]. В настоящее время ритмичность реакций организмов на действие факторов среды (солнечная активность, электромагнитное излучение, землетрясения и др.) подтверждена в работах Н.Е. Лебедевой и коллег [145a]. Как первый результат совместных исследований Отдела сравнительной биохимии Института биохимии АН УССР и Биогеохимической лаборатории АН СССР (БИОГЕЛ) можно привести сотрудничество В.В. Ковальского и профессора С.А. Боровика (рис. 1.4) по определению микро- и ультрамикроэлементов в нервной ткани, в частности, головном мозге позвоночных. Определение

элементов проводили новыми методами спектрального анализа, разработка которого была начата в Биогеохимической лаборатории в 1932 г. Исследование распределения элементов между отделами мозга – важная задача, стоящая перед биохимиками. В 1939 году они публикуют совместную статью «Микро- и ультраэлементы мозга» [23].

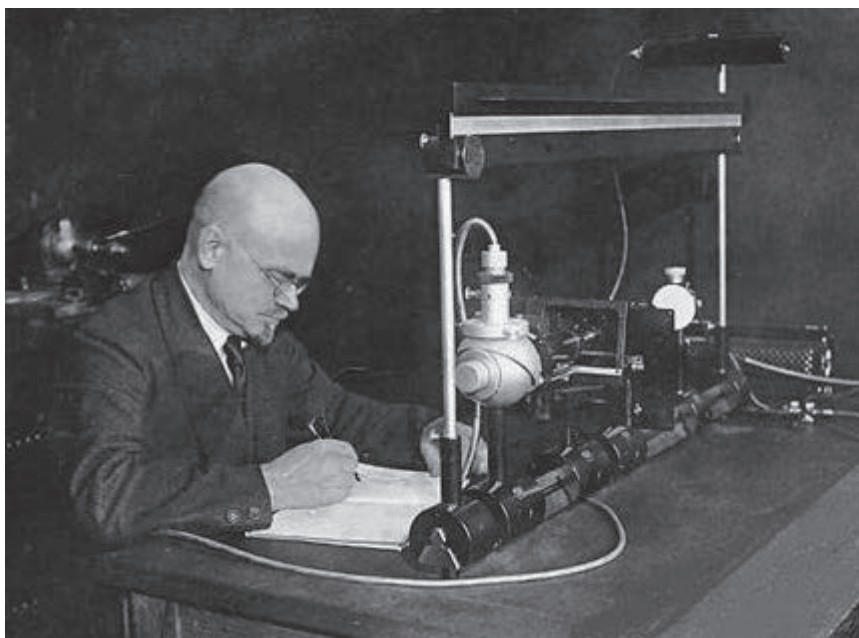


Рис. 1.4. Профессор С.А. Боровик в биогеохимической лаборатории. Москва. 1939 г. (из архива Ю.В. Ковальского) [137].

В последующий период учение о микроэлементах было реализовано на Украине не только в исследованиях А.И. Войнара, но также – академика УССР Р.В. Чаговца, организовавшего в 1978 г. международный симпозиум по биохимии селена и витамина Е [211]. Академик П.А. Власюк решает проблему участия микроэлементов в обмене веществ растений в связи с разработкой удобрений, содержащих микроэлементы [41]. Арсенал работ на кафедре биохимии Ивано-Франковского мединститута, возглавляемой проф. Г.А. Бабенко, включал исследования по канцерогенезу, обусловленному избытком микроэлементов (Cd, Bi, Cr, Zn). Он разработал концепцию роли микроэлементов в атеро- и диабетогенезе, кроветворении, развитии иммунодефицитных состояний и технологии их коррекции [8], а в 1966 г. был организатором 1-ой межвузовской монотематической научной конференции «Методики количественного определения микроэлементов и методы изучения их физиологической роли» (Ивано-Франковск). Академик АН УССР К.Б. Яцимирский является автором химии комплексных соединений, содержащих микроэлементы, известным ученым в области физико-неорганической, аналитической и бионеорганической химии, основателем отечественной школы по физико-неорганической химии [219] (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Ученые Украины – лидеры по изучению биологической роли микроэлементов: Р.В. Чаговец (1904-1982), П.А., Г.А. Бабенко (1921-2001), П.А. Власюк (1905-1980), К.Б. Яцимирский (1916-2005).

В БИОГЕЛ с самого начала ее существования разрабатывались и внедрялись высокоэффективные и чувствительные методы анализа макро- и микроэлементов в организмах. Прежде всего, это исследования С.А. Боровик и Т.Ф. Боровик-Романовой по применению эмиссионной спектроскопии для анализа природных объектов [22].

Совершенствование и внедрение новых методов анализа вещества определяли научную позицию БИОГЕЛ. В последующем разработка теоретических и практических основ методов аналитической химии и физико-химического анализа различных природных объектов определила стратегию созданного в 1947 г. Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР (ныне ГЕОХИ РАН). Работы в области аналитической химии были непосредственно связаны с развитием учения о химическом элементарном составе организмов и живого вещества в связи с проблемами эволюции среды и жизни. А.П. Виноградовым была обработана мировая литература на основе известной картотеки Биогеохимической лаборатории, дополненная материалами собственных исследований по химическому элементарному составу организмов Мирового океана [35, 37, 39, 40]. Эта классическая работа впоследствии была переиздана за рубежом [240], а сравнительно недавно в России благодаря усилиям Л.Д. Виноградовой [40]. Особое значение для развития биогеохимии и учения о микроэлементах получили исследования А.П. Виноградова по геохимии редких и рассеянных химических элементов в почвах [36]. В монографии, посвященной этому вопросу, были впервые обобщены материалы по содержанию микроэлементов в почвах СССР и поставлена задача формирования химической экологии.

Следует заметить, что исследованию микроэлементов в почвах в 1970 г. была посвящена монография В.В. Ковальского и Г.А. Андриановой [116]. В ней были систематизированы данные по микроэлементному составу почв бывшего СССР, а классификация почв по содержанию микроэлементов впервые была разработана на основе экологических данных о нижних и верхних их пороговых концентрациях в биогеохимической пищевой цепи (геохимическая среда – организмы – живое вещество). При биогеохимических исследованиях, по мнению авторов, почва является связующим звеном, охватывающим почвообразующую породу и живые организмы, живое

вещество биосферы. Почве принадлежит огромная роль в иницировании первых стадий биогенных циклов химических элементов [111, 138, 139, 160, 170].

Важным этапом в развитии проблемы «микроэлементозы» явилось обобщение А.О. Войнаром данных по изучению микроэлементов в книге «Биологическая роль микроэлементов в жизни животных и человека» [38, 96, 151]. Первое издание этой фундаментальной работы относится к 1953 г. Книга оказалась востребованной и служила настольным руководством для многих исследователей, занимавшихся изучением роли микроэлементов в жизнедеятельности организмов. Второе издание книги было осуществлено в 1960 г. [33]. В данный период это была первая мировая сводка по проблемам микроэлементов.

Затем были опубликованы известные монографии Г.А. Бабенко [9, 10], М.Г. Коломийцевой и Р.Д. Габовича [141], Л.Р. Ноздрюхиной [167], В.И. Венчикова [28] и других.

Следует заметить, что первое издание известной монографии австралийского ученого Эрика Андервуда «Trace Elements in Human and Animal Nutrition» было опубликовано в 1956 г. [239]. Эта книга выдержала 5 изданий. Последнее относится к 1987 г.

В этот период во Франции проблемой микроэлементов занимался Габриэль Эмиль Бертран – французский фармаколог, биохимик и бактериолог. Он ввел в биохимию термин «оксидазы» и концепцию микроэлементов, изучал токсические вещества змей и грибов. В 1924 г. Бертран был избран иностранным членом-корреспондентом АН СССР. Несколько раз был номинирован на Нобелевскую премию по химии. В 1964 г. Бертран обратил внимание А.П. Виноградова на микроэлемент селен и присутствие его в красном мухоморе *Amanita muscaria*.

Портреты ученых – пионеров в области микроэlementологии приведены на рис. 1.6.



Рис. 1.6. Бертран (Bertrand) Габриэль Эмиль (1867-1962), А.О. Войнар (1899-1964) и E. J. Underwood (1905-1980).

Изучение биогеохимии отдельных микроэлементов или группового сочетания двух и нескольких микроэлементов показало существование связи

между геохимической средой (степенью обогащения ее микроэлементами) и растительными организмами (видовым составом, концентрированием растениями микроэлементов, биохимической и морфологической изменчивостью, нарушением метаболических процессов и эндемическими заболеваниями). Это послужило основанием разработки биогеохимических методов поисков рудных тел. Монография Д.П. Малюги «Биогеохимический метод поисков рудных месторождений» была первой глубоко обоснованной работой в этой области, основанной на разработке теоретических проблем биогеохимии – изучении способности отдельных видов растений концентрировать химические элементы, которые накапливаются также и в соответствующей почве, морфологических изменений растений или поражении их эндемическими заболеваниями [151].

Биогеохимические методы поисков как одно из направлений биогеохимической индикации привлекли внимание исследователей как в бывшем СССР [33, 38, 49, 96, 97, 164], так и в других странах [24, 223, 224, 229]. Существенный вклад в развитие этого направления внесли работы А.Л. Ковалевского [96, 97], П.В. Ивашова [85] и В.А. Алексеенко [6].

В 1943 г. В.В. Ковальским во Всесоюзном институте животноводства (ВАСХНИЛ), а с 1954 г. в Биогеохимической лаборатории Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР были развернуты исследования по новому направлению в биогеохимии – изучению биогеохимической гетерогенности, мозаичности биосферы. Важность этого направления была отмечена еще В.И. Вернадским.

Существующие в природе локальные биогеохимические изменения биосферы в ряде случаев устойчивы и охватывают конкретную среду жизни. Биогеохимические системы обладают определенной организованностью среды и жизни. Понимание их функционирования важно не только для понимания эволюции организмов, но единой системы «среда – жизнь». Они важны также для решения практических проблем сельского хозяйства и медицины.

Второй период в развитии микроэлементологии

Следует отдать должное активности В.В. Ковальского, возглавлявшего Биогеохимическую лабораторию в течение 30 лет, с 1954 по 1984 гг. Этот период может рассматриваться как второй период в формировании концепции «микроэлементозы» и биогеохимической индикации. В.В. Ковальским была предложена модель биогеохимической пищевой цепи [112, с. 14], затем – системной организованности биогенного цикла химических элементов [111, 58], являющихся основой сравнительного изучения локальных биогеохимических изменений биосферы. Сочетание указанных положений с критическими концентрациями микроэлементов составили содержание нового научного направления в биогеохимии – геохимической экологии, основанной В.В. Ковальским.

Второй период характеризуется интенсивным развитием учения о микроэлементах в рамках геохимической экологии, как в бывшем СССР, так и в других странах.

Проблема микроэлементозов получила развитие при изучении биогеохимических провинций. В 1944 г. под руководством В.В. Ковальского были

начаты исследования субрегионов биосферы и биогеохимических провинций таежно-лесного нечерноземного региона биосферы. Здесь были обнаружены биогеохимические провинции с недостатком кобальта, йода и меди [16, 66, 103, 105, 230]. В биогеохимических провинциях с недостатком кобальта у животных было диагностировано распространение эндемического гипо- и авитаминоза B_{12} [127, 128]. Особую роль в изучении биогеохимии кобальта сыграли исследования В.В. Ковальского [104]. В биогеохимических провинциях с недостатком меди наблюдались эндемические анемии. При недостатке в среде йода возникали биогеохимические провинции с проявлением эндемического зоба и кретинизма [102, с. 214-229; 117, 118]. Кроме того, в йод-дефицитных биогеохимических провинциях было выявлено среди животных эндемическое бесплодие [196]. При одновременном недостатке йода и кобальта в среде и кормах в условиях хозяйств Ярославской обл. и одновременного недостатка или избытка марганца усиливался эндемический зоб.

Особую роль в изучении биогеохимии кобальта, меди, никеля и йода сыграли исследования ученых Всесоюзного института животноводства, где В.В. Ковальский руководил отделом биохимии и лабораторией биохимии микроэлементов. Сотрудниками лаборатории биохимии были получены уникальные результаты при оценке метаболизма микроэлементов с применением меченых атомов (^{60}Co , ^{131}I), а также серы (^{34}S) (рис. 1.7).

Интересные данные были получены при изучении эндемического зоба в других биогеохимических провинциях – Карпат, Восточного Казахстана, Алтайского края, что позволило разработать основы геохимической экологии эндемического зоба [117, 132].



Рис. 1.7. Сотрудники лаборатории биохимии ВИЖа М.И. Рамбиди (слева), Ю.И. Раецкая, И.А. Самарина, Т.М. Каратун, А.В. Ананичев, А.Д. Гололобов, Р.Б. Капнер. Москва, 1954 г. [136].

В 60-70-х гг. прошлого столетия Биогеохимическая лаборатория ГЕОХИ РАН представляла собой практически отдельный мини-институт. Она включала 3 отдела – биогеохимии углерода (зав. профессор С.М. Манская), биогеохимических методов поисков полезных ископаемых (профессор Д.П. Малюга) и наиболее обширную группу исследователей (в основном биохимиков), руководимую В.В. Ковальским (рис. 1.8, 1.9).



Рис. 1.8. Ведущие сотрудники Биогеохимической лаборатории: д.г.-м.н., профессор Д.П. Малюга (1902-1969 гг.), д.б.н. профессор С.М. Манская (1899-1989 гг.), к.х.н. Т.Ф. Боровик-Романова (1886-1981 гг.), д.б.н. Е.А. Бойченко (1908-1989 гг.).

Следует заметить, что еще при жизни С.М. Манской в ГЕОХИ была организована лаборатория геохимии углерода. С 1973 г. и по настоящее время ее возглавляет академик Э.М. Галимов. Он выявил новые закономерности по фракционированию изотопов живым веществом. В настоящее время Э.М. Галимов возглавляет Программы Президиума РАН «Проблемы происхождения жизни и становления биосферы» [57].

Группа спектрального анализа включала к.х.н. Т.Ф. Боровик-Романову и к.х.н. И.Ф. Грибовскую [62]. Т.Ф. Боровик-Романова в 1943 г. защитила диссертацию «Рубидий в биосфере», а И.Ф. Грибовская – в 1971 г. Кроме того, д.б.н. Е.А. Бойченко и к.б.н. Т.М. Удельнова изучали влияние ионов металлов на процессы фотосинтеза, участие ферментов в восстановлении углекислоты при фотосинтезе, биологическую роль марганца. В группе С.М. Манской работали д.б.н. Т.В. Дроздова и к.б.н. Л.А. Кодина, изучавшие наземное и космическое органическое вещество, а также связь микроэлементов с аминокислотами. Микробиологическая группа состояла из д.б.н. С.В. Летуновой, к.б.н. С.А. Алексеевой и ст. лаборанта С.Н. Романовой. В 1960-1965 гг. Л.Т. Резаева подготовила и защитила в 1963 г. кандидатскую диссертацию в Институте биохимии им. А.Н. Баха на тему «Валентное состояние ванадия и его роль в организме асцидий». Следует отметить, что концентрирование ванадия асцидиями было установлено еще в 1911 г. М. Хенце (Henze M.). Согласно его данным, клетки крови асцидии *Phallusia mamillata* содержат поразительно большие количества кислоты, около 3% и 10,5% ванадия. В последующем А.П. Виноградовым в 1930 г. обнаружен ванадий в организме *A. aspersa* от 0,103 до 0,278% на золу [23]. Л.Т. Резаева установила, что самыми интенсивными концентраторами ванадия являются лимонно-желтые клетки крови *A. aspersa*: они содержат в $5,5 \times 10^6$

раз больше ванадия, чем морская вода. В плазме крови ванадий находится в незначительном количестве (следы). Кроме ванадия в организме асцидий обнаружены Be, Ga, Bi, Ag, Zr, Ba. Найдено, что в крови *A. aspersa* ванадий присутствует в степени окисления +3 и +4 и связан с органическими соединениями. Кислая среда в клетках крови необходима для предотвращения окисления ванадиевого соединения клеток крови кислородом воздуха: выше pH 2,4 наблюдается разрушение ванадиевого соединения клеток. По мнению Л.Т. Резаевой, ванадиевое соединение в клетках крови *A. aspersa* является переносчиком электронов [130]. Очевидно, роль ванадия в живом организме связана с окислительно-восстановительными процессами, но точная биологическая роль ванадия в организме асцидий остается неясной.

В этот период сотрудниками лаборатории биогеохимии совместно с лабораторией биохимии ВИЖа и других учреждений СССР были не только изучены биогеохимические провинции с избытком свинца, никеля, меди, урана, недостатком меди, кобальта, селена и йода, но также установлены характерные биологические реакции организмов в ответ на экстремальные факторы среды. Стали классическими работы Р.И. Блохиной (1929-2016) по биогеохимии йода и стронция [117, 119], В.С. Лекарева и И.Е. Воротницкой по биогеохимии урана [120], И.Е. Воротницкой и Г.Г. Цой по адаптивным изменениям ксантиноксидазы [133], М.Н. Масляной по биологической роли меди в организме растений [126], Г.А. Яровой по биогеохимии молибдена [134, 135], С.В. Летуновой [147] и С.А. Алексеевой [3] по геохимической экологии микроорганизмов (рис. 1.9).



Рис. 1.9. В.В. Ковальский среди сотрудников Биогеохимической лаборатории ГЕОХИ им. В.И. Вернадского АН СССР. Р.И. Блохина (слева), М.И. Карабач, С.Н. Романова, И.Е. Воротницкая, Е.А. Белова, Р.Д. Артынбаева, В.С. Лекарев. Москва, 1971 г. [136].

В 80-х гг. Биогеохимическая лаборатория ГЕОХИ продолжала исследования субрегионов биосферы и биогеохимических провинций Центральной

нечерноземной зоны с целью разработки количественной модели: почвообразующая порода – почва – корма – пищевой рацион для микроэлементов кобальта, меди, йода; отношения кальций/стронций. Такая модель полезна при прогнозировании распространенности реакций животных и человека на биогеохимические особенности среды обитания.

Большой вклад в развитие учения о микроэлементах внесли белорусские ученые в области почвоведения, агрохимии и геохимии: академик О.С. Кедров-Зихман (1885-1964) [95], академик И.С. Лупинович (1900-1968) [72], академик П.И. Лукашев (1907-1987) [149] и И.М. Богдевич [19].

Представляют интерес исследования биогеохимического районирования Белоруссии и геохимической экологии поселений бобров в условиях бассейнов рек Сожа, Березины, Западной Двины [26, 185] и полегания злаков. Было показано, что при низком содержании в почвах меди полегание злаков может иметь характер эндемического заболевания [126].

Проведенные исследования позволили дать предварительные заключения о результатах биогеохимического районирования БССР. В последующем были выполнены интересные работы по геохимической экологии животных речных пойм В.В. Савченко [185]. В области медицины широко известны работы академика В.А. Леонова (1889-1972) [146]. В настоящее время учение о микроэлементах в республике Беларусь успешно развивается членом-корреспондентом АН Республики Беларусь А.Г. Мойсеенком [158], академиком АН Республики Беларусь И.М. Богдевич [19], профессором Л.И. Надольник [163] и профессором М.Д. Коломиец (рис. 1.10) [140].



Рис. 1.10. Ученые Республики Беларусь, развивающие проблему микроэлементозов в медицине: академик В.А. Леонов (1889-1972), член-корреспондент А.Г. Мойсеенок, профессор М.Д. Коломиец, профессор Л.И. Надольник.

В этот период были подведены итоги многолетних исследований распределения микроэлементов в биосфере Карелии, стран Прибалтики и сопредельных районов [93, 94]. Было проведено также биогеохимическое районирование Чувашской АССР. Выделены субрегионы биосферы, дифференцированные по изменениям биогеохимической пищевой цепи, «азональные» кремневые, фторные и нитратные биогеохимические провинции. Изучены реакции организмов на высокое содержание кремния (уролитиаз) и другие микроэлементозы [203, 204], в частности, предложены биогеохимические критерии экологического статуса микроэлементов в организме человека с учетом их суточного потребления и проявления соответствующих реакций [206].

Биогеохимическое районирование Молдавской ССР позволило выделить и охарактеризовать биогеохимические провинции на основании определения концентрации йода, кобальта, цинка, марганца, меди и установления биологических реакций растительных и животных организмов на недостаток кобальта, йода, цинка и избыток меди [25]. Особую роль в развитии микроэлементологии сыграли исследования академика С.И. Тома и профессора Я.В. Бумбу. Следует отметить заметные успехи ученых Молдавии при изучении экологического статуса селена [92].

В пределах обширных территорий бывшего СССР были выявлены биогеохимические провинции и субрегионы биосферы с характерными геохимическими и биологическими признаками [154]. В центральном Черноземье были выполнены оригинальные исследования по геохимической экологии человека И.М. Голубевым [61].

В лесостепном, степном, черноземном регионе биосферы – на серых лесных и пойменных почвах были очерчены биогеохимические провинции, бедные йодом, что приводит к эндемическому увеличению щитовидной железы, редко – эндемическому зобу и эндемическому бесплодию. У сельскохозяйственных животных здесь могут возникать эндемии, например, остеодистрофии крупного рогатого скота при нарушении отношения кальций/фосфор [91, 90]. Такие же биогеохимические условия существуют в биогеохимических провинциях в Барабинской низменности и засоленной части Кулундинской степи [90].

Западно-Сибирский, или Барабо-Кулундинский борный субрегион биосферы, охватывающий часть Омской, Новосибирской, Томской, Павлодарской областей и Алтайского края, состоит из трех биогеохимических провинций: типичной, расположенной в Кулундинской степи, в которой при пониженном содержании меди и повышенном – бора наблюдаются у животных борные энтериты и пневмонии, особенно у ягнят, редко эндемическая атаксия, как это наблюдалось в условиях Дагестана в Прикаспийской борной биогеохимической провинции; потенциальной – охватывающей южную часть Барабинской степи, где реакции животных появлялись только в некоторые годы; фоновой – в Барабинской низменности в северной части, где содержание бора выше контрольного (восточнее р. Оби в Новосибирской обл.), но где не достигается пороговая концентрация бора. В том же регионе биосферы (сухие степи, полупустыни, пустыни) наблюдаются субрегионы биосферы с относительным недостатком меди, избытком молибдена и сульфатов, иногда бора [102, 124]. В настоящее время микроэлементами в почвенно-растительном комплексе активно занимается Институт почвоведения и агрохимии СО РАН под руководством профессора А.И. Сысо [87, 205].

Первые исследования биогеохимических провинций Южного Урала были проведены в 1948 г. В условиях никелевого рудного поля обнаружены морфологические измененные формы растений и физиологически измененные амфибии, а в условиях медных и никелевых провинций – нарушение обменных процессов у сельскохозяйственных животных [60]. В пределах Южноуральского субрегиона биосферы выделены медно-цинковые и никель-кобальтово-медные биогеохимические провинции. В провинциях этого субрегиона, где среди населения установлены эндемические анемии, у жи-

вотных проявляются гепатиты, редко – цирроз печени, вызываемые избытком меди, поражения эктодермальных тканей при избытке в среде никеля. В этих условиях наблюдаются морфологические изменения растений [175, 200]. В Троицком районе Челябинской обл. в биогеохимической провинции, богатой никелем, магнием, стронцием, бедной кобальтом, марганцем, обнаружена эндемическая остеодистрофия у сельскохозяйственных животных [63, 64, 90].

Субрегионы биосферы, обогащенные бором, выявлены в сухостойном, полупустынном, пустынном субрегионе биосферы и Северном Казахстане и простираются в междуречье Волги и Урала, в Северном Дагестанском Прикаспии, от Аральского моря через Актюбинскую и Павлодарскую области и Кулундинскую и Барабинскую степи, а также на юг в Узбекистане – через районы дельты Амударьи и Бухарскую и другие области. Возникающая в этих условиях у животных эндемическая атаксия образует ряд биогеохимических провинций в субрегионах биосферы в степях Дагестана [115]; в Южном Дагестане, в Азербайджане, а также в Узбекистане [182], на Северном Кавказе, в степях Поволжья.

Известно, что практически во всех континентальных и горных регионах биосферы широко распространена йодная недостаточность. Важные исследования по биогеохимическому районированию и обменным процессам в щитовидной железе человека были проведены на Украине, в Карпатах [101], в центральной Нечерноземной зоне [95], в Чувашии, в Казахстане [216], в Армении, Дагестане, по эндемическому зобу и бесплодию – в Амурской обл. и др. [23, 206]. Эпидемиологические исследования в связи с распространением эндемического зоба у детей в Татарстане были осуществлены А.М. Хакимовой (1928-2003), автором монографии «Эпидемический зоб и его профилактика» (1981).

Проведено биогеохимическое районирование частей Читинской и Амурской областей, в которых распространена урвовская эндемическая болезнь – симметричный деформирующий остеоартроз [190, 210]. В Северном и Южном Таджикистане выявлены субрегионы биосферы и биогеохимические провинции с высокой концентрацией кальция и стронция. При относительном повышении концентрации стронция и понижении кальция уменьшается отношение кальций/стронций. В этом случае могут возникнуть у человека эндемические хондродистрофии и их наследственные формы и витамин D-резистентная форма рахита, у животных – эндемическая ломкость костей [119].

Биогеохимическое районирование проведено также в Амурской обл. Выявлены субрегионы биосферы и типичные биогеохимические провинции с недостатком йода, в которых распространен эндемический зоб у человека и животных, а также бесплодие (эндемическое), провинции с пониженным содержанием цинка и кобальта, с содержанием меди, близким к нижним пороговым концентрациям [144].

При биогеохимическом районировании Баргузинской межгорной котловины Бурятской АССР установлена йодная и фторная недостаточность в исследованном субрегионе биосферы. Важные материалы для биогеохимического районирования Бурятии получены в исследованиях, установивших распространенность эндемических заболеваний (эндемического зоба,

уролитиаза, атаксии, уровской болезни, аcobальтозов, флюороза) в зависимости от содержания микроэлементов в геохимической среде [81]. В Туве выделен субрегион биосферы и биогеохимические провинции (Улуг-Хемская и Уюкская), обогащенные селеном, в которых наблюдаются у животных признаки селенового токсикоза [74].

Изучены многочисленные субрегионы биосферы и биогеохимические провинции различных регионов биосферы: богатые кобальтом, техногенные и естественные, в которых наблюдалась задержка синтеза у животных витамина B_{12} , например, в Азербайджанской ССР; богатые свинцом, естественные (Армения) – эндемические заболевания нервной системы – цефалгии, ишиалгии, также гингивиты, гиперменоррея [125]; обогащенные молибденом и медью (Армения) – Анкаванская, Каджарская, Дастакертская, в которых проявление биологических реакций определяется соотношением меди и молибдена [17, 133] (превышение пороговой концентрации молибдена над медью наблюдается только в Анкаванской биогеохимической провинции, где у животных распространен эндемический молибденозис, а у человека – эндемическая молибденовая подагра) [17, 82, 133, 135, 233]. Известны также молибденовые биогеохимические провинции в Сербии, где среди населения распространены эндемические нефриты [234].

Субрегион биосферы, обогащенный ураном в Иссык-Кульской котловине Киргизской ССР, включает оз. Иссык-Куль и наземные биогеохимические провинции. Здесь найдены измененные формы растений, у животных организмов специфические болезни не обнаружены, установлены интересные формы адаптации животных к урану – сбрасывание организмом избыточного урана [82]. Среди ученых Киргизии, внесших большой вклад в решение вопросов микроэлементологии в животноводстве, следует отметить профессора Р.Н. Одынец [169], профессора В.Г. Яковлева [217], профессора П.П. Валуевского [27], профессора Э.М. Токобаева [205], а в области растениеводства и ботаники – профессора И.В. Выходцева (1893-1971) [228], профессора Е.В. Никитину (1893-1976) [165], И.К. Судницыну и профессора А.М. Мурсалиева [161, 162] (рис. 1.11).



Рис. 1.11. Ученые республики Кыргызстан – специалисты в области индикационной ботаники и геохимической экологии: академик И.В. Выходцев (1893-1971), профессор Е.В. Никитина (1893-1976), профессор А.М. Мурсалиев, профессор Б.М. Дженбаев.

В настоящее время учеными республики Кыргызстан проведены обширные биогеохимические и радиэкологические исследования территорий,

прилегающих к оз. Иссык-Куль, осуществлена инвентаризация флоры, развиваются различные направления биогеохимии растений и геохимической экологии [67, 162].

Субрегионы биосферы и биогеохимические провинции с избытком (естественные и техногенные) или недостатком фтора, в которых распространены эндемические флюороз или кариес зубов, в частности, Щучинская биогеохимическая провинция в Казахстане [12]; обогащенные литием – естественные в бассейне р. Зеравшан (у животных эндемии возможны, но не найдены, у растений тератогенная изменчивость) [123]; обогащенные хромом (Западный Казахстан) – техногенные и естественные (эндемический хронический хромовый токсикоз); обогащенные марганцем в Грузии, техногенные и естественные, типичные, первичные и вторичные (у животных организмов в печени не увеличивается концентрация марганца, активность аргиназ печени нормальная, эндемия зоба усиливается, у детей наблюдается замедление роста и прибавка веса, у рыб – изменение метаболизма и уменьшение жизнеспособности, у растений – эндемии); биогеохимические провинции с недостатком цинка в пастбищных растениях распространены на сероземах, в них наблюдается у крупного рогатого скота эндемический зимне-осенний паракератоз, сопровождающийся угнетением активности цинк-зависимых ферментов [108].

Конкретизация биогеохимических свойств биосферы, выявленных на основе биогеохимического районирования и геохимической экологии, определила пути практического использования микроэлементов в народном хозяйстве. В.И. Вернадский считал это такой же важной стороной развития биогеохимии, как и изучение жизни и геохимической среды. В первом очерке из серии «Проблемы биогеохимии» [31] В.И. Вернадский указывал, что прикладное значение биогеохимии «может быть научно сведено к биогеохимической роли человечества», предвидя возможность широкого использования химических элементов геохимической среды в регуляции и оптимизации процессов в биосфере. Вот почему биогеохимическое картирование с выделением субрегионов биосферы и биогеохимических провинций можно рассматривать наряду с геохимической экологией как один из важнейших методов изучения биогеохимической гетерогенности биосферы. Биогеохимическое районирование можно считать относительно завершенным в том случае, когда оно реализовано в картах или в картосхемах. Первые такие атласы были изданы в КНР [238] и в бывшем СССР [145]. Однако подробных атласов биогеохимического районирования России до сих пор нет. Это задача ближайшего будущего.

Развитие биогеохимии сказалось на разработке рецептур и технологий применения микроудобрений, содержащих микроэлементы [93, 94, 213, 214, 238]. Разработаны специальные указания к применению в сельскохозяйственном производстве макро- и микроудобрений, с помощью которых можно целенаправленно изменять обмен веществ у растений, повышать их урожайность и качество продукции [20, 42, 94, 146, 156, 171, 178, 180, 208, 213, 214].

Это направление исследований активизировано в настоящее время в различных странах, включая Норвегию, Болгарию, Сербию, Японию и др. [54,

227, 232, 228]. Как правило, в настоящее время применяют микроудобрения на различных носителях, дозирующих необходимое поступление микроэлемента в организм растения.

Микроэлементы в виде подкормок применяются и в животноводстве с целью повышения продуктивности и качества продукции. Учет данных биогеохимического районирования, а также пороговых концентраций элементов, гомеостатической емкости регуляторных систем организма, потребности в определенных химических элементах может дать весьма необходимые сведения для получения благоприятных результатов [112, 99]. Биогеохимическое районирование позволяет, таким образом, создать новые основы для распределения соответствующих подкормок [94, с. 265-266; 155]. Большую роль в изучении биологической роли микроэлементов в организме животных и их применении сыграли работы В.Т. Самохина [194].

Весьма эффективны технологии использования микроэлементов в рыбном хозяйстве для повышения продуктивности рыбоводческих искусственных и естественных водоемов. В результате искусственной перестройки цикла миграции химических элементов возможно оптимизировать усвоение биологически активных микроэлементов организмами. Например, при недостатке кобальта внесение солей кобальта в пруды стимулирует прирост биомассы у рыб [49, 102, с. 266-273, 104]. При этом выход живой массы карпа можно повысить на 50-150%. В этом отношении проводятся обширные исследования профессором В.И. Воробьевым [48, 49] и профессором В.Ф. Зайцевым в Астрахани [83].

Большой интерес представляет на основе биогеохимического районирования и геохимической экологии разработка биогеохимических условий подавления и ликвидации эндемических заболеваний сельскохозяйственных животных и человека. Прежде всего, это касается глобальных биогеохимических эндемий: флюороза, патологий йодной недостаточности и селенодефицита. Возникает новая область исследований – геохимическая экология эндемических заболеваний [77-79, 100, 102, 113, 117, 231]. При изучении эндемий недостаточно рассматривать в геохимической среде только химический элемент, непосредственно причинно связанный с эндемией, например, йод и эндемический зоб, бор и борный энтерит, молибден и молибденозис и заболевание типа подагры, стронций-селен-йод и урловская болезнь, так как сопутствующие элементы могут оказывать значительное влияние на обмен основных химических элементов, являющихся причиной какой-либо определенной эндемии. Как упоминалось выше, эндемический зоб развивается при недостатке в геохимической среде йода, но выяснилось, что кобальт влияет на поглощение йода щитовидной железой, и при недостатке в среде кобальта эндемия зоба развивается сильнее [102]. Такие экологические аномалии в распространении эндемического зоба широко распространены. Йодная профилактика эндемического зоба не может быть успешной без учета данных геохимической экологии эндемического зоба [79, 118]. В борной провинции избыток бора вызывает у животных и человека борные энтериты, но они могут быть ослаблены небольшими дозами меди (с учетом средней оптимальной потребности в меди) [114]; эндемические подагроподобные заболевания (Армения) вызываются избытком молибдена, но

могут быть ослаблены или ликвидированы добавкой в рацион серноокислой меди или других ее соединений; урсовская болезнь, вызываемая в Читинской и Амурской областях нарушением отношения кальция/стронция, может быть ослаблена введением в рацион солей кальция, особенно в период беременности [79, 145].

Проблема биогеохимического районирования биосферы рассматривается в биогеохимии как теоретическая основа для решения важных вопросов организации сельскохозяйственного производства, получения экологически чистых продуктов и материалов.

Развитие микроэлементологии 2-го периода в СССР связано с деятельностью академика Я.В. Пейве (агрохимия, растениеводство) и члена-корреспондента ВАСХНИЛ В.В. Ковальского (животноводство). В 1950 г. Президиум АН СССР принял решение об учреждении Координационной комиссии по микроэлементам в СССР. В 1961 г. Комиссия была преобразована в Научный Совет по проблемам микроэлементов в растениеводстве и животноводстве. Председателем Совета был в течение 25 лет академик Я.В. Пейве до 1976 г. К проводимым исследованиям физиологической роли микроэлементов в растениях и организмах животных были привлечены известные ученые: П.А. Власюк, А.О. Войнар, М.В. Катыльков, В.В. Ковальский, М.Я. Школьник, О.К. Кедров-Захман, Е.А. Бойченко, М.А. Риш и др. По решению Совета кроме традиционно применяемых удобрений (азот, фосфор, калий) были введены как необходимые микроэлементы В, Сu, Мn, Zn, Со, Мо. При этом было доказано, что перечисленные микроэлементы являются существенным фактором увеличения урожая и улучшения его качества, так что их применение вошло в практику сельского хозяйства и стало в качестве неотъемлемого звена химизации обязательным условием культурного земледелия.

Особо следует отметить выдающуюся роль председателя Совета Я.В. Пейве, занимавшего высокие государственные и руководящие научные должности (1951-1959 – Президент АН Латвийской ССР, 1958-1968 – Председатель Совета национальностей Верховного Совета СССР, 1966-1971 – Главный ученый секретарь АН СССР, 1971-1975 – академик-секретарь Отделения общей биологии АН СССР). Обладая большими возможностями и организаторскими способностями, Я.В. Пейве придал проблеме микроэлементов государственное значение. Для Госплана и Министерства сельского хозяйства СССР были разработаны конкретные предложения по производству и использованию микроудобрений и комплексных удобрений с микроэлементами. [171, 172].

Благодаря активности Я.В. Пейве 10 лет наиболее плодотворной деятельности Совета были связаны с Ригой, где, в частности, издательство «Зинатне» регулярно выпускало Информационный бюллетень «Микроэлементы в СССР». В этом бюллетене публиковались планы мероприятий Совета, материалы пленумов, совещаний, отчеты о наиболее значимых результатах проведенных исследований. Бюллетень рассылался во все заинтересованные региональные научные центры Советского Союза, а также за границу. Всего издано 33 бюллетеня «Микроэлементы в СССР».

В 1964 г. работа Я.В. Пейве и В.В. Ковальского «Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве» была удостоена

Ленинской премии. После смерти Я.В. Пейве в 1976 г. Совет возглавил В.В. Ковальский. Он руководил им вплоть до собственной кончины в 1984 г. Совет базировался в возглавляемой В.В. Ковальским Биогеохимической лаборатории ГЕОХИ АН СССР, ученым секретарем Совета с 1977 г. вплоть до его расформирования в 1991 г. была сотрудница и ученица В.В. Ковальского кандидат биологических наук И.Е. Воротницкая. В связи с расширением круга координируемых исследований с 1979 г. Совет был переименован в Научный Совет АН СССР по проблемам микроэлементов в биологии.

В рамках Научного Совета по проблемам микроэлементов велась большая коллективная работа (лаборатории сельскохозяйственных институтов, университетов, научно-исследовательских институтов, кафедр гигиены) по определению химического элементарного состава растений суши, растений субрегионов биосферы и биогеохимических провинций, укусов пастбищных трав, кормов животных. Первая краткая сводка данных была опубликована в 1971 г. [129]. В настоящее время появились другие весьма ценные сводки и справочники [215].

Следует заметить, что в 70-90-х гг. выполнены интересные исследования, связанные с подкормкой микроэлементами лекарственных растений, основанные на данных геохимической экологии. Получена возможность с помощью микроэлементов значительно повысить выход действующих начал – флавоноидов, алкалоидов, сердечных гликозидов, веществ тонизирующего действия и др. [65, 102, 121]. Это новое направление в прикладной биогеохимии имеет прочные основания для дальнейшей разработки [148]. К сожалению, в данный период исследования в этом направлении ограничены. Не менее интересны исследования в области геохимической экологии диких животных [79, 176, 227].

Необходимо также сказать о новом направлении в биогеохимии – антропологических исследованиях, развивающихся на основе геохимической экологии. Накопившиеся наблюдения позволяют прийти к заключению, что воздействие геохимической среды обитания человека на человеческий организм проявляется на индивидуальном уровне и на уровне групп населения, как это выяснилось при изучении геохимических эндемий [4, 5].

Дефицит минеральных веществ вызывает адаптационно-экологические реакции организмов, отражающиеся на строении внутренних сред организма, составляющих важное направление развивающейся антропологии. В этом отношении важной задачей является сопоставление антропологических характеристик с условиями геохимической среды, выявленными при биогеохимическом районировании, основанном на данных геохимической экологии [4].

Биогеохимическое изучение биогенных циклов химических элементов современной биосферы и ее гетерогенности, мозаичности является важной предпосылкой для палеобиогеохимического понимания эволюции системной организованности биогенных циклов в различные геологическое время [111]. Это большая задача, решение которой представляет теоретический и практический интерес для экологического раскрытия единства геохимической среды и жизни. Геохимическая среда в биосфере – это химические элементы земной коры в основном былых биосфер (стратисферы, верхней и нижней метаморфических и гранитной оболочек), созданных их живым веществом [84, 89].

Известно, что основные задачи и направления палеобиогеохимии были сформулированы Я.В. Самойловым в период 1917-1922 гг. В.И. Вернадский создал понятие о былых биосферах [30, 184], а Я.В. Самойлов разработал учение о биолитах [191, 193], считая, что определение их природы открывает пути для познания живого вещества различных геологических эпох. Он ввел термин «биолиты» для обозначения горных пород, сохранивших морфологические или физиологические признаки биогенного их происхождения. С этой целью он разработал основы палеофизиологии и привел оригинальные биогеохимические доказательства биогенного происхождения баритов, целестинов, пермских медных руд [192]. Б.С. Соколов указал на биогенное происхождения ванадиевых отложений Казахстана [198]. Важной задачей палеобиогеохимии является составление карт или карто-схем распространения в разное геологическое время осадочных пород [184], что дает новый материал и новое понимание проблемы биогеохимического районирования. В современной биогеохимии наблюдается тенденция к установлению путей для комплексного исследования проблем палеофизиологии, палеобиохимии, палеоэкологии и палеобиогеохимии как одного из основных направлений биогеохимии, использующего данные осадочной и органической геохимии, геохимии изотопов и палеонтологии [55, 56, 71, 152, 153, 184, 199, 200].

Разрабатываются разнообразные проблемы палеобиохимии, например вопросы древности жизни на Земле [47, 98, 198, 199, 209], биогеохимии органических и минеральных веществ ископаемых организмов: аминокислот, коллагенов ископаемых костей, конхиолина, белков, липидов и др. [58], содержание металлов и других химических элементов в организмах и в выделенных органических и минеральных веществах [102, 119, 122, 131, 168, 202].

Представляют интерес также физиологические подходы к решению палеобиогеохимических вопросов на современных животных организмах (экспериментальная биогеохимия) [71, с. 43], имеющих различную палеофизиологическую историю, например суслик крапчатый, мигрировавший из восточных сухостепных районов, и суслик серый – из западных более влажных районов на территории Нижнего Приднепровья в наш послеледниковый период; как было установлено, они физиологически адаптированы соответственно к восточным или западным условиям [110]. Подобные ситуации распространены в природе, например осморегуляция у рыб понтоаралокаспийского и средиземноморского происхождения в условиях образовавшегося Черного моря и его опресненной северо-западной части и лиманов. Здесь могут быть экспериментально решены многие вопросы приспособляемости организмов к условиям среды в процессе филогенеза [102].

Идеи биогеохимии микроэлементов проникли в различные области теоретических наук и народнохозяйственную практику – в океанологию [142, 143, 159, 183], в медицину [2, 100, 196], в растениеводство [75, 213 214, 217], животноводство [13, 107, 109], микробиологию [3, 144, 147], агрохимию [93, 94, 155, 160], почвоведение [160, 170], гигиену [166], в учение о биологической роли микроэлементов [7, 59, 157, 167, 179, 180, 221], в учение о роли металлов в органической эволюции [7, 21], в проблему биогеохимической инвентаризации флоры [162], в разработку проблем геохимического загрязнения среды [11, 228] и др.

После смерти В.В. Ковальского председателем Совета стал академик ВАСХНИЛ Б.А. Ягодин – ученик Я.В. Пейве, специалист в области агрохимии. Совет включал 5 секций: микроэлементы в биогеохимии; микроэлементы в почвоведении и агрохимии; микроэлементы в физиологии и биохимии растений; микроэлементы в биологии животных и животноводстве; микроэлементы в медицине. Б.А. Ягодин руководил Советом до 1991 г. (до его расформирования) (рис. 1.12).

Всего за время существования Совета было проведено 11 Всесоюзных конференций (в среднем раз в 4 года) и Всесоюзный симпозиум «Микроэлементозы человека», собравший 160 участников из 12 союзных республик (Москва, 1989 г.). Две последние конференции (10-я в Чебоксарах в 1989 г., собравшая 180 участников, и 11-я в Самарканде в 1990 г., собравшая 280 участников из 109 городов СССР), прошли уже без В.В. Ковальского. Кроме того, проводились республиканские симпозиумы, зональные научные конференции, совещания, методические семинары, выездные сессии по определенному кругу вопросов применения микроэлементов, в которых принимало участие большое количество научных работников.

По мнению И.Е. Воротницкой [50], «практическое применение микроэлементов дало значительный экономический и народнохозяйственный эффект:

- ликвидировано эндемическое бесплодие коров в Амурской области;
- осуществлена профилактика эндемического уролитиаза в Чувашии;
- организована профилактика эндемических заболеваний (мочекаменная болезнь, коллагеноз, пневмония) в Челябинской, Курганской, Кокчетавской и Оренбургской областях;
- увеличен синтез биологически активных веществ в лекарственных растениях;
- разработаны способы искусственного изменения биогеохимических пищевых цепей в водоемах, обеспечивающие повышение рыбопродуктивности и пищевого качества рыбы;
- разработана профилактика отрицательного влияния нитратов посредством введения в рацион животных йода и цинка.

Весь этот колоссальный объем работы был выполнен благодаря продуманной и систематической координации исследований в области микроэлементов, осуществляемой Советом» [50].



Рис.1.12. Академик АН СССР Я.В. Пейве (1906-1976) и академик ВАСХНИЛ Б.А. Ягодин (1930-2003).

Необходимо указать, что большой вклад в исследования биологической роли микроэлементов внесли медицинские и ветеринарные учреждения. Прежде всего, они дали информацию о гигиенических и санитарных нормативах ряда микроэлементов, которые в больших концентрациях являются токсическими (медь, цинк, свинец, кадмий, ртуть, мышьяк). Особое внимание уделялось установлению предельно допустимых концентраций (ПДК) и МДУ химических элементов и их соединений в продуктах питания и кормах для сельскохозяйственных животных. Каждое соединение проходило исследовательский скрининг (острые и хронические эксперименты на лабораторных животных, оценка тератогенного и мутагенного действия и др.).

В настоящее время биогеохимия развивается в различных научных и учебных центрах по всей России от Москвы и Санкт-Петербурга до Новосибирска, Барнаула, Иркутска, Улан-Удэ, Хабаровска и Владивостока. Немаловажную роль в ее становлении сыграли ученые Республики Беларусь, Казахстана, Кыргызстана, Латвии, Азербайджана, Армении, Республики Молдова, Украины, Карелии.

Среди ученых, внесших заметный вклад в развитие биогеохимии как науки в течение последних 20 лет, следует отметить, прежде всего, ушедших от нас А.И. Перельмана, Ю.Е. Саета, А.Л. Ковалевского и В.В. Добровольского (рис. 1.13).



Рис. 1.13. Ученые России, развивавшие направления биогеохимии континентов: профессор А.И. Перельман (1916-1998), профессор Ю.Е. Сает (1934-1988), профессор А.Л. Ковалевский (1929-2001), профессор В.В. Добровольский (1916-2010).

Если В.В. Добровольский известен как ученый в области биогеохимии мировой суши, создатель основополагающих принципов биогеохимии как науки, изучающей взаимодействие живых организмов с окружающей средой в форме циклического массообмена химических элементов [68, 69], то А.И. Перельман известен своими работами в области геохимии ландшафтов, теории барьеров и миграции химических элементов [173, 174]. А.Л. Ковалевский является автором трудов по биогеохимии растений и активным исследователем в области биогеохимических поисков полезных ископаемых [97]. В настоящее время издана его интересная монография «Ковалевский, А.Л. Биогеохимия урановых месторождений и методические основы их поисков» [164]. Монография посвящена закономерностям поглощения радиоактивных элементов растениями. Установлено, что основным биогеохимическим индикатором урановых месторождений является радий. Уран и нерадиоактивные элементы – ти-

пичные спутники урановой минерализации (свинец, молибден, мышьяк, серебро, цинк, кадмий, медь, висмут, никель, кобальт, селен и ванадий) – в безбарьерных биообъектах рассмотрены как самостоятельные или дополнительные биогеохимические индикаторы. Подробно изложены вопросы теории, методики и практики биогеохимических поисков. Показано, что этот метод целесообразно применять на закрытых площадях при поисках урановых рудных тел и их лито-, гидро- и атмосферических ореолов, погребенных под покровом мощностью от 2 до 10-20 м, а иногда до 30-100 м и более.

Профессор Ю.Е. Саэт является основателем геохимии техногенеза. В 1976 г. Ю.Е. Саэтом впервые в мире была сформулирована концепция применения методов поисковой геохимии для выявления и изучения зон техногенного загрязнения, обоснованы важнейшие принципы использования геохимических данных для экологической оценки состояния окружающей среды и разработаны методические подходы к изучению техногенных ландшафтов [188, 189].

Огромный вклад в развитие биогеохимии внесли также А.Л. Яншин (1911-1999) [242], Г.Н. Саенко (1926-2008) [186, 187] и М.А. Мальгин (1930-2004) [150]. Увлекаясь космизмом, в одном из своих стихотворений Г.Н. Саенко писала:

«Солнечный мир! Я с тобой тесно связана
Солнечным зайчиком, Солнцем палящим,
Нежным восходом и ярким закатом,
Будущим, прошлым и настоящим» [186].

Необходимо обратить внимание, что биогеохимия инициировала развитие учения о микроэлементах и микроэлементозах. В МГУ им. М.В. Ломоносова в 60-80-х гг. учение о микроэлементах в почвоведении активно разрабатывалось В.А. Ковдой (1904-1991), Н.Г. Зыриным (1909-1997), Д.С. Орловым (1927-2008), А.М. Обуховым (1937-1993), д.б.н. Е.А. Карповой (1957-2015), а в настоящее время профессором Г.В. Мотузовой (МГУ им. М.В. Ломоносова) и профессором А.И. Сысо (Институт почвоведения и агрохимии СО РАН). В области животноводства и растениеводства активно работали профессор М.А. Риш и Ю.И. Раецкая, Б.А. Ягодин. Выдающиеся ученые, работавшие в области микроэлементов за рубежом – Eric J. Underwood (1905-1980), Walter Mertz (1923-2002), Professor Manfred Anke (1931-2010). Огромный вклад в биогеохимию внесла профессор Alina Kabata-Pendias (Польша). В Болгарии это профессор Pavel Ivanov Gabrachanski (1922-1992), а в Сербии – Zoran Maksimovic (1923-2016) – Academician of Serbian Academy of Sciences and Arts и их последователи – Professor Margarita Gabrashanska – руководитель лаборатории молекулярной биологии Болгарской АН и Professor Larisa Jovanovic – президент экологического общества Сербии. Развитию биогеохимии техногенеза мы обязаны ушедшим от нас профессору Ю.Е. Саэту (1934-1988), а аналитическим аспектам биогеохимии – академику РАЕН Г.М. Колесову (1934-2012). Неоценимый вклад в учение о микроэлементах внесли также профессор В.Б. Ильин (1928-2013), академик РАСХН В.Т. Самохин (1927-

2012), академик РЭА В.Л. Сусликов (1941-2016), академик РАН Г.В. Добровольский (1915-2013), профессор М.А. Глазовская (1912-2016).

Ныне в области биогеохимии работает заметная группа известных ученых. Это профессор П.В. Ивашов, профессор Ю.Г. Покатилов, профессор Б.А. Ревич, профессор Н.К. Христофорова, профессор Г.В. Мотузова, д.г.н. Р.В. Галиулин, д.б.н. М.И. Дергачева, доцент М.Д. Уфимцева, к.б.н. И.В. Дроздова, профессор В.Ф. Зайцев, профессор В.И. Воробьев, профессор С.А. Остроумов, академик РАН М.В. Иванов, академик РАН М.А. Федонкин, академик РАЕН В.А. Алексеенко, профессор Е.В. Евстафьева, профессор Н.А. Голубкина, профессор Л.П. Рихванов, член-корреспондент РАН Т.И. Моисеенко, академик РАН Н.С. Касимов, доцент Т.М. Белякова, академик РАЭН М.С. Панин (Казахстан), профессор А.Б. Бигалиев (Казахстан), профессор С.А. Абдрашитова (Казахстан), профессор С.П. Торшин, профессор М.Б. Дженбаев (Кыргызстан), д.б.н. Б.К. Калдыбаев (Кыргызстан), доктор г.-м. наук В.Д. Корж, д.г.н. Н.А. Гашкина, профессор Е.А. Романкевич, профессор Н.Г. Курамшина, д.г.-м.н., доцент Е.М. Коробова, доктор географических наук В.Г. Линник, профессор Т.М. Минкина, профессор А.Ю. Леин, профессор В.Н. Башкин, профессор Н.В. Алексеева-Попова, профессор В.П. Учватов, д.б.н. В.В. Снакин, к.г.-м.н. наук Е.П. Янин, профессор Е.А. Романкевич, академик РАН А.П. Лисицын, д.г.-м.н. Л.Л. Демина, профессор А.В. Пузанов, профессор А.И. Сысо, профессор Г.Я. Елькина, д.б.н. Н.В. Барановская, профессор Г.А. Леонова, профессор Ю.Л. Мельчаков, профессор В.В. Цетлин, профессор М.Г. Опекунова, профессор Ю.И. Ермохин, д.б.н. А.Н. Королев, профессор А.В. Синдирева, д.б.н. С.Ф. Тютиков, д.б.н. В.А. Сафонов, к.г.-м.н. Е.П. Янин, доцент В.А. Боев, к.б.н. Н.Е. Лебедева, к.б.н. Н.С. Петрунина, к.б.н. Е.В. Дабах, к.х.н. С.Д. Хушвахтова, к.т.н. Ю.Г. Таций, к.б.н. М.Н. Капитальчук, доцент И.П. Капитальчук, доцент Е.В. Бондаревич, к.г.-м.н. В.Ю. Березкин, к.х.н. М.И. Дину, к.б.н. З.И. Слуковский и многие-многие другие.

Необходимо подчеркнуть, что В.И. Вернадский при освещении биогеохимических проблем неоднократно подчеркивал, что объектом биогеохимии является живой организм. Однако развитие биогеохимии за рубежом пошло в направлении изучения органического вещества и остатков организмов, что обусловило формирование новых направлений в биогеохимии.

Среди зарубежных ученых-биогеохимиков следует отметить Е.Т. Degens (1928-1989). В одной из своих работ он высказал гипотезу: "We may find that the vital organs in the body of Gaia are not on land surfaces but in estuaries, wetlands, and muds on the continental shelves. There, the rate of carbon adjusts automatically to regulate the concentration of oxygen and essential elements are returned to the atmosphere". (Мы можем обнаружить, что жизненно важные органы в теле Геи не находятся на поверхности суши, но в устьях рек, болот и грязи на континентальных шельфах. Там скорость углерода регулируется автоматически, чтобы скорректировать концентрацию кислорода и основные элементы, возвращающиеся в атмосферу) [225].

Очень активные биогеохимики за рубежом: профессор Барселонского университета Jaume Bech Borras – известный ученый в области почвенных наук, химии почв и биогеохимических методов поисков [223], Domy C. Adriano – профессор Лаборатории экологии рек саванны (Университет Джорджия, США), организатор международных конференций по биогеохимии и экологии [220], Violante Antonio – профессор Неапольского университета (Италия) – специалист в области агрохимии и микробиологии, автор известных работ по комплексной оценке состояния микроэлементов в почвах [241] (рис. 1.14).



Рис. 1.14. Известные зарубежные биогеохимики, изучающие поведение микроэлементов в почвенно-растительном комплексе: Professor Jaume Bech Borras (Barcelona State University), Professor Domy C. Adriano (USA), Professor Violante Antonio (Neapol State University).

1990-е годы совпадают с окончанием 2-го периода в развитии проблемы «микроэлементозы». В последующие 7-10 лет в России проводились фрагментарные исследования в области микроэлементологии, а затем активность исследований в этом направлении активизировалась как в отношении дифференциации, так и более глубокого проникновения в механизмы биологического действия микроэлементов.

Третий период в развитии микроэлементологии

3-й период в эволюции учения о микроэлементах практически совпадает с формированием нового научного направления – медицинской микроэлементологии. Ее основателями являются А.П. Авцын (1908-1993), российский патолог и физиолог, академик АМН СССР (1965). С 1961 – директор Института морфологии человека АМН СССР (известен своими трудами по гистопатологии нервной системы, патологической анатомии инфекционных заболеваний, цитопатологии), а также профессор А.А. Жаворонков (1929-1994), заведующий лабораторией географической патологии НИИ морфологии человека АМН СССР (РАМН) с 1975 г. (известен работами по морфологии человека, медицинской географии АМН СССР (РАМН); академик РАЕН (1995); лауреат премии им. И.В. Давыдовского АМН СССР (1990); первой премии МОИП (1994) [2] (рис. 1.15).



Рис. 1.15. Основатели концепции «микроэлементозы»: академик А.П. Авцын (1908-1993), профессор А.А. Жаворонков (1929-1998), профессор Вальтер Мерц (1923-2002).

Основные положения этого учения изложены в книге «Микроэлементозы человека (этиология, классификация, органопатология)» (М.: Медицина, 1991) [2]. Вальтер Мерц был ученым, чьи исследования расширили наши знания о метаболических аспектах микроэлементов. Он работал вместе с Клаусом Шварцем. Их общая работа по выявлению фактора 3 (селена) имеет мировое значение. В последующем он руководил ведущим международным институтом в области питания человека и, как член многочисленных национальных и международных комитетов, способствовал рекомендации по применению микроэлементов в питании человека [235].

В предисловии к работе авторы поясняют: «В заключение мы должны вкратце объяснить, почему у нас возникла потребность осветить эту проблему в виде обобщающего труда. Поводов к этому было несколько. Одним из них было наше ознакомление с замечательными произведениями В.И. Вернадского и с книгой А.И. Войнара «Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека» (1960), которые побудили нас заняться прицельным изучением этой проблемы. Эти труды привели нас к мысли, что *микроэлементы — это, скорее всего, не случайные ингредиенты тканей и жидкостей живых организмов, а компоненты закономерно существующей очень древней и сложной физиологической системы, участвующей в регулировании жизненных функций организмов на всех стадиях развития.* Наше понимание некоторых сторон активности этой еще недооцененной, но универсальной физиологической системы мы выразили в том, что провизорно выделили три основополагающих принципа ее функционирования, которыми являются: 1) *избирательное поглощение определенных микроэлементов*; 2) *избирательная концентрация их в определенных организмах, органах, тканях и некоторых органеллах клетки* и 3) *их селективная элиминация.* Вероятно, именно эти механизмы поддерживают микроэлементный гомеостаз [1].

Ученые систематизировали заболевания микроэлементной природы, создав в 1983 г. оригинальную классификацию микроэлементозов (табл. 1.1).

Микроэлементозы чрезвычайно широко распространены среди населения, что в немалой мере связано с ухудшением экологической обстановки и массового применения микроэлементных препаратов. При этом среди микроэлементозов животных и человека весьма распространены заболевания биогеохимической природы.

В 1999 г. в 23-м томе трудов Биогеохимической лаборатории была опубликована статья о микроэлементозах, где ученые обращают внимание на дифференциацию ответных реакций организма при дефиците микроэлементов (рис. 1.16).

Таблица 1.1. Классификация микроэлементозов [80]

Микро-элементозы	Основные формы заболеваний	Краткая характеристика
Природные Эндогенные	1. Врожденные 2. Наследственные	При врожденных микроэлементозах в основе заболевания может лежать микроэлементоз матери. При наследственных микроэлементозах недостаточность, избыток или дисбаланс МЭ* вызываются патологией хромосом или генов
Природные Экзогенные	1. Вызванные дефицитом МЭ 2. Вызванные избытком МЭ 3. Вызванные дисбалансом МЭ	Природные, т.е. не связанные с деятельностью человека и приуроченные к определенным географическим локациям эндемические заболевания людей, нередко сопровождающиеся теми или иными патологическими признаками у животных и растений
Техногенные	1. Промышленные (профессиональные) 2. Соседские 3. Трансгрессивные	Связанные с производственной деятельностью человека болезни и синдромы, вызванные избытком определенных МЭ и их соединений непосредственно в зоне самого производства; по соседству с производством; в значительном отдалении от производства за счет воздушного или водного переноса МЭ
Ятрогенные	1. Вызванные дефицитом МЭ 2. Вызванные избытком МЭ 3. Вызванные дисбалансом МЭ	Быстро увеличивающееся число заболеваний и синдромов, связанных с интенсивным лечением разных болезней препаратами, содержащими МЭ, а также с поддерживающей терапией (например, с полным парентеральным питанием) и с некоторыми лечебными процедурами – диализом, не обеспечивающим организм необходимым уровнем жизненно важных МЭ

Примечание: * – микроэлементы.



Рис. 1.16. Реакции организма при состоянии гипомикроэлементоза [241].

Среди ученых, формирующих концепцию микроэлементов, следует назвать М.А. Риша, Манфреда Анке и Алину Кабата-Пендиас. М.А. Риш – бывший проректор Самаркандского университета, зав. кафедрой биохимии, автор публикаций в области биохимии микроэлементов, изучения биогеохимических провинций Узбекистана и молекулярной генетики микроэлементов [29]. В 24-м томе трудов Биогеохимической лаборатории опубликован его фундаментальный обзор «Наследственные микроэлементозы» [181]. Английская версия этой статьи напечатана в специальном выпуске [237]. 15 октября 2017 г. д.б.н., профессору М.А. Ришу исполнилось 99 лет (рис. 1.17).



Рис. 1.17. Выдающиеся ученые, внесшие фундаментальный вклад в развитие учения о микроэлементах: профессор М.А. Риш, профессор Манфред Анке (1931-2010), профессор Алина Кабата-Пендиас.

Трудно переоценить вклад профессора Манфреда Анке в развитие учения о микроэлементах. Работая в университете Фридриха Шиллера (Йена, Германия), в 1959 г. он получил докторскую степень после защиты диссертации, посвященной влиянию уровней содержания микроэлементов (Fe, Mn, Cu, Mo, Co) в растениях пастбищ и кормах на симптомы микроэлементной недостаточности у дойных коров. Это было начало его научного пути. Затем он изучал индикаторную роль микроэлементного состава волосяного покрова животных. В последующие годы его исследования касались пищевой оценки микроколичеств Cd, Mn, Mo, Cr, Zn и Fe, выполненных с применением изотопов. Кроме того, он связал знания о содержании элементов в представителях флоры и фауны с геологическим происхождением почв. Общеизвестны его исследования по биологической роли микроэлементов, выполненных на животных, содержащихся на специальных «очищенных» диетах. Полученные данные позволили расширить список жизненно важных микроэлементов.

Кроме того, М. Анке выяснил особенности микроэлементного состава диет различных народов и определил суточную потребность в микроэлементах. Ученый был организатором ежегодных совещаний, проводимых

в университете им. Фридриха Шиллера, по проблемам необходимых и спорных микроэлементов, в 1981-2000 гг., а также в 2002 и 2004 гг.

За последнее 20 лет благодаря профессору Манфреду Анке взаимодействие ученых наших стран активизировалось в связи с возросшим вниманием к проблеме применения микроэлементов в медицине, животноводстве и растениеводстве. В этот период он был инициатором и основным автором трехтомного издания по микроэлементам “Elements and their Compounds in the Environment”. Vol. 1-3. [244]. В 2004 г. совместно с М. Игнатом и М. Стоеплером был издан справочник публикаций по микроэлементам, включая работы исследователей до 2004 г. Вместе с профессором М.А. Ришем он подготовил монографию «Анализ волос для оценки статуса микроэлементов животных» в 1979 г., удостоенную научной премии в Германии [222]

Профессор Алина Кабата-Пендиас – выдающийся польский ученый в области почвоведения и биогеохимии, автор классических монографий о микроэлементах в окружающей среде. Она работала в Институте почвоведения и растениеводства в Пулавах. В 2007 г. награждена Медалью Дюшофура Европейского Союза Геологических Наук. Особенно широко известны ее монографии по содержанию и миграции микроэлементов в почвенно-растительном комплексе [228]. А. Кабата-Пендиас принимала участие в работе 2-й и 3-й международных Биогеохимических школ в Москве (1999) и Горно-Алтайске (2003), постоянный член комитетов международных конференций (рис. 1.17).

Заметный вклад в развитие учения о микроэлементах и геохимической экологии внес академик Сербской АН и искусств Зоран Максимович [232, 233] (рис. 1.18).



Рис. 1.18. Ученые Сербии и Болгарии, внесшие заметный вклад в развитие учения о микроэлементозах: академик Зоран Максимович (1923-2016), профессор Лариса Н. Иованович, профессор Маргарита Габрашанска.

В настоящее время в ГЕОХИ РАН продолжают исследования в области биогеохимии микроэлементов и радионуклидов. Третий период развития концепции микроэлементозов совпал с реорганизацией лаборатории биогеохимии. После смерти В.В. Ковальского в январе 1984 г. начинается 3-й период жизни БИОГЕЛ. Лаборатория биогеохимии вначале вошла в состав ла-

боратории геохимии углерода (зав. Э.М. Галимов), а затем вновь выделилась как самостоятельное подразделение. В 1987-1988 гг. зав. лабораторией был профессор В.В. Добровольский. С 1989 г. она переименована в лабораторию биогеохимии окружающей среды и ее возглавил профессор, д.б.н. В.В. Ермаков. В 2008 г. в ГЕОХИ РАН была организована лаборатория эволюционной биогеохимии и геоэкологии, которую возглавили академик М.А. Федонкин (2008-2009 гг.), а затем член-корреспондент Т.И. Моисеенко (с 2010 г.). Кроме того, по инициативе Э.М. Галимова в 2010 г. был введен в арсенал ГЕОХИ РАН отдел биогеохимии и экологии под руководством Т.И. Моисеенко. В него вошли лаборатория биогеохимии окружающей среды, лаборатория эволюционной биогеохимии и геоэкологии (учреждена в 2012 г.) и лаборатория геохимии осадочных пород (зав. д.г.-м.н. М.А. Левитан) (рис. 1.19).

Следует заметить, что основная стратегия лаборатории осталась прежней, но скорректированной временем. Основные научные биогеохимические направления ГЕОХИ РАН следующие:

- химический элементный состав живого вещества, его геохимическое, систематическое значение и эволюция;
- биогеохимические циклы химических элементов;
- генезис, формирование и эволюция природно-техногенных биогеохимических провинций;
- биогеохимия наземных и водных экосистем и геохимическая экология организмов.



Рис.1.19. Академик РАН Э.М. Галимов, академик РАН М.А. Федонкин, член-корреспондент РАН Т.И. Моисеенко.

При этом в биогеохимических исследованиях реализуются не только внутривидовые связи, но и используется широкий спектр методов биогеохимической и биохимической индикации.

В настоящее время Лабораторией биогеохимии окружающей среды проведено 10 международных биогеохимических школ и 20 международных чтений памяти В.В. Ковальского, где обсуждаются не только специальные вопросы биогеохимии, но и проблемы микроэлементозов в условиях техногенного преобразования таксонов биосферы.

Необходимо отметить важную роль ученых республики Казахстан в развитии учения о микроэлементах. Прежде всего, им принадлежит широкое изучение эндемического зоба и картирование республики по статусу йода,

благодаря работам эндокринологов – профессора Б.А. Айдарханова, профессора М.Е. Зельцера и профессора Г.Е. Плотниковой.

В области развития техногенной геохимии, биогеохимии микроэлементов и радионуклидов следует признать уникальную роль профессора М.С. Панина (рис. 1.20) на базе университета Семей, а затем – Семипалатинского государственного педагогического института. Вся научная деятельность Панина М.С. направлена на создание и развитие научной школы, занимающейся решением комплексной научной проблемы «Эколого-биогеохимическая оценка природных и техногенных ландшафтов Казахстана, обогащенных тяжелыми металлами и радионуклидами». Это огромный творческий путь ученого, известного не только в Казахстане, но и за рубежом среди экологов, биологов, химиков, географов и геохимиков. В трудное переходное время 90-х гг. он сумел объединить оставшихся специалистов в области биогеохимии и экологии, организовать научно-практические конференции «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде» (2000, 2002, 2004, 2006, 2008, 2010 гг.), «V Международная биогеохимическая школа «Актуальные проблемы геохимической экологии» (2005 г.), а также Международную научно-практическую конференцию «Проблемы экологического образования, воспитания и культуры, пути их решения» (2003 г.). Эти конференции получили большой резонанс среди ученых разных стран, работающих в этой области.

По инициативе В.В. Ермакова и М.С. Панина и под непосредственным руководством М.С. Панина с 2006 года при институте издавался на трех языках единственный на постсоветском пространстве международный журнал «Проблемы биогеохимии и геохимической экологии» (ISSN 1991-8801), который получил широкое признание среди научной общественности стран ближнего и дальнего зарубежья. М.С. Панин является главным редактором данного журнала.



Рис. 1.20. Лидеры биогеохимических и экологических исследований в республике Казахстан: профессор Б.А. Айдарханов, профессор М.С. Панин, профессор А.Б. Бигалиев.

В области экологии и генетики достигнуты заметные успехи благодаря активности профессора, д.б.н., ученика Н.П. Дубинина А.Б. Бигалиева. Ученый развил в республике новое направление «экологическая генетика»

и создал школу своих последователей. Исследования по оценке хромосомных aberrаций, выявлению дифференциации организмов и оценке корневой системы растений в фоновых и техногенных ландшафтах являются инновационными и отражают современное состояние биологической науки [14, 15] (рис. 1.19).

Что касается развития проблемы «микроэлементозы», то следует заметить качественный скачок в ее состоянии. Прежде всего, произошла ошутимая дифференциация изучения, диагностики и коррекции различных форм микроэлементозов. Так, В.Л. Сусликов диагностировал и разработал методы коррекции уrolитиаза, выявил точки приложения микроэлементов в патогенезе атеросклероза, разработал практический курс микроэлементологии и регионального нормирования микроэлементов в рационе человека и предложил критерии оценки статуса микроэлементов [203, 204, 207] (рис. 1.21).



Рис. 1.21. Ученые-микроэлементологи в медицине: д.м.н., академик РЭА Л.В. Сусликов (1941-2016), академик РЭА, профессор В.В. Вощенко (1940-2016), д.м.н., профессор А.В. Скальный.

А.В. Вощенко – известный нейрохирург, один из последних исследователей причин уровской Кашина-Бека болезни, а также болезни Кешана [51, 52]. Он многое сделал по внедрению препаратов селена в практику медицинских и ветеринарных учреждений, организовав НПЦ «Исинга». Препараты, выпускаемые этим предприятием, пользуются спросом не только в России, но и в других странах.

В настоящее время А.В. Скальным в России и СНГ создано и успешно развивается новое направление в медицине и экологии – медицинская элементология, изучающая особенности элементного состава организма человека при различных функциональных состояниях и заболеваниях и способы повышения адаптационно-приспособительных функций организма с помощью коррекции микроэлементного обмена. Результаты этих исследований, включая иностранных специалистов, обсуждаются на англоязычной конференции международного общества по изучению микроэлементов (ISTERH), международном симпозиуме «Микроэлементы у человека и животных» (TEMA), конференции Скандинавского общества по изучению микроэлементов (NTES).

Следует отметить, что в настоящее время в организме животных и человека определяют не только дисбаланс микроэлементов (дефицит или избы-

ток), но и комплексный сдвиг в качественном и количественном микроэлементном составе и даже в нарушении синтеза определенных биологически активных соединений, содержащих микроэлементы. Мультиэлементный анализ позволяет оценить ассоциации микроэлементов и сбои в их структуре. Это новое направление микроэлементологии стремится учитывать ассоциации микроэлементов, меняющиеся во времени. Если учесть огромную массу сигналов и связей, а также характер комплексообразования ионов микроэлементов на поверхности мембран и их взаимодействие в каналах, то становится очевидным, что такие связи можно отслеживать только с помощью специальных компьютерных технологий.

Существование комплексных микроэлементозов было показано в работах академика В.Т. Самохина [194]. В последующем эта концепция была подтверждена профессором А.Г. Неждановым, д.б.н. В.А. Сафоновым и другими учеными [195]. Это дало возможность более точно диагностировать состояние обмена микроэлементов у сельскохозяйственных животных. Ученые разработали специальные компьютерные программы, позволяющие проводить комплексную диагностику микроэлементозов сельскохозяйственных животных [212].

Но это касается не только незаразных болезней. Нарушения обмена микроэлементов происходят и при инфекционных заболеваниях, а, в свою очередь, инфекционные патологии сопровождаются дисбалансом микроэлементов. Если в конце прошлого столетия были фрагментарные сообщения о микроэлементозах при инфекционных заболеваниях (например, при бактериальных патологиях или заболеваниях, обусловленных РНК-выми вирусами), то в настоящее время роль микроэлементов при инфекционных заболеваниях изучена более детально [253].

При постановке диагноза на микроэлементоз необходима методическая база. Необходимо знание колебаний концентраций микроэлементов в динамике развития и других параметров (активность ферментов, гормонов, состав крови и т.п.). Один из способов диагностики микроэлементозов – определение химического элементного состава волосяного покрова или других опорных тканей. При этом принципиальным является вопрос этого метода – а что считать нормой? Естественно, что это интервал содержания определенного химического элемента или их группы, который характерен данному организму на данном этапе его развития. В настоящее время формируется банк данных о составе тканей и биологических жидкостей в норме и при патологии, а компьютерные технологии позволяют оценить результаты лабораторных исследований каждого пациента или животного. Химический элементный состав тканей в сочетании с данными по активности ферментов крови или уровню гормонов дают уже более четкое приближение к диагностике конкретного случая микроэлементоза. Направление исследований по диагностике микроэлементозов является наиболее критическим и требует привлечения как современной технической базы, так и разработки новых диагностических технологий, включая методы иммунохимии, генетики и молекулярной биохимии. Фрагментом этого актуального направления является комплексная работа ученых Республики Беларусь и специалистов России по оценке биоэлементного статуса населения Беларуси [18].

Знания биогеохимии сыграли положительную роль в борьбе с эндемическими заболеваниями, прежде всего с глобальными биогеохимическими эндемиями (патологии йодной и селеновой недостаточности, флюороз и другие). Биогеохимия дала толчок разработке технологий микроудобрений, борьбе с микроэлементами человека, животных и растений. Большое практическое значение имели данные о роли организмов в процессах формирования полезных ископаемых, включая углеводороды. В основе многих технологий поиска и извлечения редких и рассеянных химических элементов лежат знания биогеохимии. Была решена проблема трансграничного переноса химических элементов и их соединений. Таким образом, был аргументирован тезис В.И. Вернадского о биосферных функциях организмов: «Биогеохимические функции живого вещества распространяются на всю планету... Они определяют в планетном масштабе основные химические проявления жизни и являются основными химическими реакциями живого вещества, поскольку они химически отражаются на окружающей организм внешней среде [29].

Таким образом, формирование нового научного направления «Микроэлементозы растений, животных и человека», как и «микроэлементология», происходило от биогеохимических идей В.И. Вернадского и А.П. Виноградова и концепций геохимической экологии В.В. Ковальского (рис. 1.22).

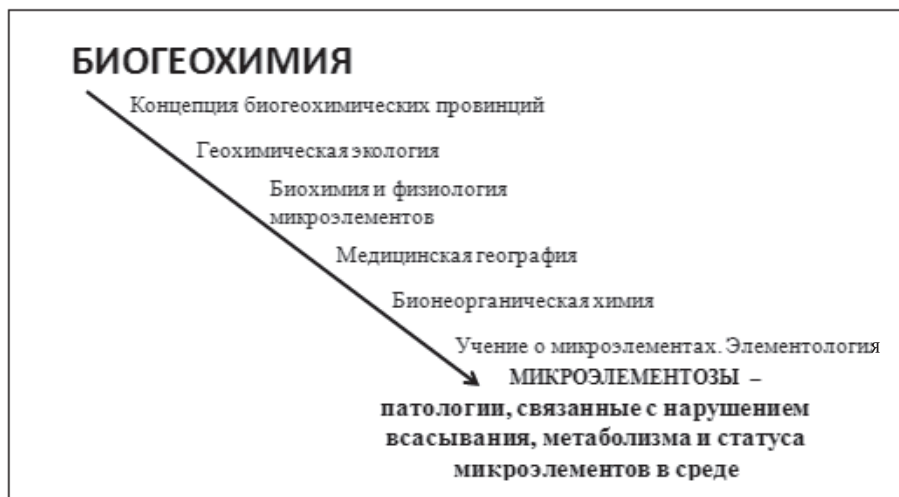


Рис. 1.22. От биогеохимии к концепции «микроэлементозы».

Термин «микроэлементозы» объединяет все болезни и симптомы, обусловленные дефицитом, избытком либо дисбалансом микроэлементов в организмах. Микроэлементы – постоянные и в большинстве случаев необходимые компоненты пищи. Однако диагностика микроэлементозов осложняется нарастающими темпами техногенеза таксонов биосферы. В условиях антропогенеза необходимо контролировать не только изменение состава продуктов питания и кормов, но и среды обитания организмов. При этом необходимо отслеживать адаптационные возможности человека и жи-

вотных. Это одна из сложнейших задач современного естествознания, но ее необходимо решать.

Литература

1. *Авцын А.П.* Введение в географическую патологию. М.: Медицина, 1972. 328 с.
2. *Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С.* Микроэлементозы человека. М.: Медицина, 1991. 496 с.
3. *Алексеева С.А.* Роль геохимических факторов в формировании и дифференциации почвенных микроорганизмов // *Экология популяций: Структура и динамика.* М.: РАСХН, 1995. Т.2. С.768-777.
4. *Алексеева Т.И.* Адаптация человека в различных экологических нишах Земли (биологические аспекты). М.: МНЭПУ, 1998. 280 с.
5. *Алексеева Т.И.* Биогеохимия и проблемы антропологии // *Современные задачи и проблемы биогеохимии.* М.: Наука, 1979. С. 110-120. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 17).
6. *Алексеев В.А.* О биогеохимических поисках месторождений полезных ископаемых // *Геохимия живого вещества.* Томск: Изд-во Томского политех. ун-та, 2013. С. 28-33
7. *Алексеев В.А.* Основные факторы накопления микроэлементов организмов // *Соросовский образовательный журнал*, 2001. Т. 7. № 8. С. 20-24.
8. *Бабенко Г.А.* Злокачественный рост, металлы и хелатирующие агенты // *Биологическая роль микроэлементов.* Отв. ред. В.В. Ковальский, И.Е. Воронникова. М.: Наука, 1983. С. 170-182.
9. *Бабенко Г.А.* Микроэлементы в экспериментальной и клинической медицине / Г.А. Бабенко. Киев: Здоровье, 1965. 183 с.
10. *Бабенко Г.А., Решеткина Л.П.* Применение микроэлементов в медицине. Киев: Здоровье, 1971 г. 219 с.
11. *Безель В.С., Большаков В.Н., Воробейчик Е.Л.* Популяционная экотоксикология. М.: Наука, 1994. 80 с.
12. *Белякова Т.М., Жаворонков А.А.* Изучение эндемического флюороза на континентах земного шара // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. XV. М., Наука, 1978. С. 36-37.
13. *Берзин Я.М.* Значение кобальта и меди в кормлении сельскохозяйственных животных // *Микроэлементы в жизни растений и животных.* М.: Изд-во АН СССР, 1952. С. 473-492.
14. *Бигалиев А.Б.* Генетические эффекты ионов металлов. Алма-Ата: Наука, 1986. 133 с.
15. *Бигалиев А.Б.* Экологическая генетика. Алматы: Изд-во «Эверо», 2012. 303 с.
16. Биологическая роль меди: Симпоз., 4-6 апреля 1967 г. / Под ред. В.В. Ковальского. М.: Наука, 1970. 379 с.
17. Биологический статус населения Беларуси: экологические, физиологические и патологические аспекты. Ред. Н.А. Гресь и А.В. Скальный. Минск: Харвест, 2011. 352 с.
18. *Богдевич И.М., Василюк Г.В.* Экономическая эффективность использования минеральных удобрений в Белорусской ССР // *Химия в сельском хозяйстве*, 1980. № 2. С. 41-45.
19. *Бойко Е.В., Белоусов М.А.* Геохимия и биология минеральных удобрений // *Химизация соц. земледелия*, 1934. Т. 3. № 2. С. 112-117.
20. *Бойченко Е.А.* Участие соединений металлов в органической эволюции // *Физиологическая роль и практическое применение микроэлементов.* Рига: Зинатне, 1976. С. 54-66.
21. *Боровик С.А., Боровик-Романова Т.Ф.* Метод количественного определения стронция в золах организмов // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. IV. М.-Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1937. С. 259-264.

22. Боровик С.А., Ковальский В.В. Микро- и ультраэлементы мозга // Физиологический журнал СССР, 1936. Т. 26. Вып. 6. С. 693.
23. Брукс Р.Р. Биологические методы поисков месторождений полезных ископаемых. М.: Недра, 1986. 311 с.
24. Бумбу Я.В. Биогеохимия микроэлементов в растениях, почвах и природных водах Молдавии. Кишинев: Штиинца, 1981. 274 с.
25. Вадовская И.К. Биогеохимическая характеристика природных условий местообитаний Сожской и Березинской популяций бобров: Автореф. ... дис. канд. биол. наук. Минск, 1972. 30 с.
26. Валуйский П.П. Влияние меди на химический состав молока коров и рост телят в первые месяцы жизни // Изв. АН Киргиз. ССР, 1968. № 1. С. 54-60.
27. Венчиков А.И. Биотики (к теории и практике применения микроэлементов). М.: Медгиз, 1962. 233 с.
28. Вернадский В.И. Биогеохимические очерки (1922-1932 гг.). М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 250 с.
29. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1965. 374 с.
30. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 16). М.: Наука, 1980. 226 с.
31. Вернадский В.И. О биогеохимии // Современные тенденции развития биогеохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2016. – (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 25). С. 7-13.
32. Викторов С.В., Востокова Е.А., Вышивкин Д.Д. Введение в индикационную геоботанику. М.: Изд-во МГУ, 1962. 227 с.
33. Виноградов А.П. Биогеохимические провинции и эндемии // Докл. АН СССР, 1938. Т. 18. № 4-5. С. 283-286.
34. Виноградов А.П. Ванадий в организмах // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 2. М., Изд-во АН СССР 1932. С. 1-7.
35. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 298 с.
36. Виноградов А.П. Исследование химического состава планктона: Анализ планктона из Екатерининского пруда в селе // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1930. С. 33-48.
37. Виноградов А.П. Поиск рудных месторождений по растениям и почвам // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 10. М.: Изд-во АН СССР, 1951. С. 3-27.
38. Виноградов А.П. Химический элементарный состав организмов моря // Тр. Биогеохим. лаб., 1935. Т. 4. Ч. 2. С. 63-278; 1937. Т. 6. С. 225; 1944. С. 273.
39. Виноградов А.П. Химический элементарный состав организмов моря. Отв. редактор акад. Галимов Э.М., редактор составитель Виноградова Л.Д. М.: Наука, 2001. 620 с.
40. Власюк П.А., Жидков В.А., Ивченко В.И., Климовицкая З.М., Охрименко М.Ф., Руданова Э.В., Сидоришина Т.Н. Участие микроэлементов в обмене веществ растений // Биологическая роль микроэлементов. Отв. ред. В.В. Ковальский, И.Е. Воротицкая. М.: Наука, 1983. С. 97-105.
41. Власюк П.А., Ониценко И.К. Новые удобрения из отходов химической, металлургической и рудной промышленности. Киев, 1935. 183 с.
42. Войнар А.И. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Советская наука, 1953. 495 с.
43. Войнар А.О. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. 2-е изд. М.: Высшая школа, 1960. 544 с.
44. Войнар А.О. Значение микроэлементов в организме человека и животных. М.: Знание, 1955. Серия 3. № 49. 24 с.
45. Войнар А.О. Микроэлементы в живой природе. М.: Высш. школа, 1962. 94 с.

46. *Войткевич Г.В., Холодков Ю.П.* Следы древней жизни на Земле. Ростов н/Д: изд-во Рост. ун-та, 1976. 98 с.
47. *Воробьев В.И.* Биогеохимия и рыбоводство. Саратов: Изд-во «Литера», 1993. 220 с.
48. *Воробьев В.И.* Применение микроэлементов в рыбоводстве и некоторые методические аспекты изучения этой проблемы // Роль микроэлементов в жизни водоемов. М.: Наука, 1980. С. 5-23.
49. *Воротницкая И.Е.* История развития учения о микроэлементах в СССР // Микроэлементы в медицине, 2005. Том 6(2). С. 41-45.
50. *Вощенко А.В.* Алиментарная селенодефицитная эндемическая дилатационная кардиомиопатия (болезнь Кешана). Чита, 1998. 95 с.
51. *Вощенко, А.В., Дремина Г.А.* Алиментарная селенодефицитная эндемическая дилатационная кардиомиопатия (болезнь Кешана). Чита, 1998. 107 с.
52. *Выходцев И.В.* Вертикальная поясность растительности в Киргизии (Тянь-Шань и Алтай). М.: Изд-во АН СССР, 1956. 84 с.
53. *Габрашански П., Недкова Л.* Вопросы геохимической экологии диких и охотничьих животных // Биологическая роль микроэлементов. М.: Наука, 1983. С. 71-75.
54. *Галимов Э.М.* Изотопы природы в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973. 384 с.
55. *Галимов Э.М.* Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1981. 247 с.
56. *Галимов Э.М.* Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: Едиториал урсс, 2006. 256 с.
57. *Генералова В.Н., Кодина Л.А.* О природе ископаемого спорополенина // Геохимия, 1974. № 6. С. 904-916.
58. *Георгиевский В.И., Анненков Б.П., Самохин В.Т.* Минеральное питание животных. М.: Колос, 1970. 471 с.
59. *Гололобов А.Д.* Жизнеспособность и продуктивность сельскохозяйственных животных в районах с повышенным содержанием меди, никеля и кобальта в почвах, кормах и питьевой воде. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1953. 22 с.
60. *Голубев И.М.* Геохимическая экология и применение ее региональных данных в преподавании химии и биологии. М.: Прометей, 1992. 162 с.
61. *Грибовская И.Ф., Карякин А.В.* Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М.: Химия, 1979. 206 с.
62. *Грибовский Г.П.* Ветеринарно-санитарная оценка основных загрязнителей окружающей среды на Южном Урале. Челябинск, 1996. 225 с.
63. *Грибовский Г.П., Грибовский Ю.Г., Плохих Н.А.* Биогеохимические провинции Урала и проблемы техногенеза // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 24. М.: Наука, 2003. С. 174-187.
64. *Гринкевич Н.И.* Изучение лекарственных растений в геохимическом аспекте // Современные задачи и проблемы биогеохимии. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 17). М.: Наука, 1979. С. 171-177.
65. *Густун М.И.* Обмен йода в организме овец в условиях недостаточного его содержания в кормах и питьевых водах. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1960. 16 с.
66. *Дженбаев Б.М.* Геохимическая экология наземных организмов. Бишкек: Изд-во НАН Кирг., 2009. 240 с.
67. *Добровольский В.В.* Основы биогеохимии. М.: Высшая школа, 1998. 413 с.
68. *Добровольский В.В.* Биогеохимия мировой суши: избранные труды. Т. I -III. М: Научный мир, 2009. 440 с.
69. *Дробков А.А.* Микроэлементы и естественные радиоактивные элементы в жизни растений и животных. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 208 с.
70. *Дроздова Т.В., Соколов Б.С.* Палеобиогеохимия // Современные задачи и проблемы биогеохимии. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 17). М.: Наука, 1979. С. 37-45.

71. Дубиковский Г.П., Лупинович И.С., Федотов В.Л., Чертко Н.К. Микроэлементы в почвах БССР и эффективность микроудобрений. Минск: Изд-во БГУ им. В.И. Ленина, 1970. 194 с.
72. Ермаков В.В. Роль биогеохимии в условиях техногенеза биосферы // Фундаментальные и инновационные аспекты биогеохимии: Материалы VII Международной биогеохимической школы / Отв. ред. В.В. Ермаков. М: ГЕОХИ РАН, 2011. С. 4-8.
73. Ермаков В.В. Труды Биогеохимической лаборатории // Современные тенденции развития биогеохимии. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 25). М.: ГЕОХИ РАН, 2016. С. 551-572.
74. Ермаков В.В., Ковальский В.В. Биологическое значение селена. М.: Наука, 1974. 294 с.
75. Ермаков В.В., Ковальский Ю.В. Проблема биоритмов в работах В.В. Ковальского // Развитие идей континентальной биогеохимии и геохимической экологии: Материалы VI-XII Биогеохимических чтений, посвященных памяти В.В. Ковальского (2006-2010 гг.) / Отв. ред. В.В. Ермаков. М: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 137-144.
76. Ермаков В.В., Летунова С.В., Конова Н.И., Алексеева С.А., Судницына И.Г. Геохимическая экология организмов в условиях ртутного субрегиона биосферы // Проблемы геохимической экологии (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 22). М.: Наука, 1991. С. 24-68.
77. Ермаков В.В., Сафонов В.А., Грицаенко Т.А., Хабаров В.Б. Фтор в биосфере: биологическая роль и биогеохимические провинции // Развитие идей континентальной биогеохимии и геохимической экологии: Материалы VI-XII Биогеохимических чтений, посвященных памяти В.В. Ковальского (2006-2010 гг.) / Отв. ред. В.В. Ермаков. М: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 22-39.
78. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Геохимическая экология животных. М.: Наука, 2008. 315 с.
79. Жаворонков А.А., Михалева Л.М., Авцын А.П. Микроэлементозы – новый класс болезней человека, животных и растений // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 23). М.: Наука, 1999. С. 183-199.
80. Жарников И.И., Балдаев Н.С., Собенникова Ф.Ф. Белково-витаминное и минеральное питание сельскохозяйственных животных. Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1973. 183 с.
81. Жизневская Г.Я. Медь, молибден и железо в азотном обмене бобовых растений. М.: Наука, 1972. 335 с.
82. Зайцев В.Ф., Тарасова О.Г. Оценка экологического состояния водотоков дельты Волги по структуре донных сообществ // Юг России: экология, развитие. 2014. №3. URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-ekologicheskogo-sostoyaniya-vodotokov-delta-volgi-po-strukture-donnyh-soobschestv>.
83. Ивашов П.В. Биогеохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1993. 379 с.
84. Ивашов П.В. Теоретические основы биогеохимического метода поисков рудных месторождений. Новосибирск: Наука, 1976. 272 с.
85. Ивлев А.М. Биогеохимия. М.: Высшая школа, 1986. 124 с.
86. Ильин В.Б., Сысо А.И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 231 с.
87. Кабата-Пендиас А. Проблемы современной биогеохимии микроэлементов // Российский химический журнал. 2005. № 3. С. 15-19.
88. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
89. Кабыш А.А. Нарушение фосфорно-кальциевого обмена у животных на почве недостатка и избытка микроэлементов в зоне Южного Урала. Челябинск: ОАО «Челябинский Дом печати», 2006. 408 с.

90. Кабыш А.А. Эндемическая остеодистрофия крупного рогатого скота на почве недостаточности кобальта и марганца и избытка магния, никеля, стронция и бария. Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Л., 1964. 48 с.
91. Капитальчук М.В., Капитальчук И.П., Голубкина Н.А. Аккумуляция и миграция селена в компонентах биогеохимической цепи «почва – растения – человек» в условиях Молдавии // Поволжский экологический журнал, 2011. № 3. С. 323-335.
92. Карпова Е.А. Влияние длительного применения удобрений на состояние железа и тяжелых металлов в дерново-подзолистых почвах // Почвоведение, 2006. № 9. С. 1059-1067.
93. Катыльков М.В. Микроэлементы и микроудобрения. М.-Л.: Химия, 1965. 330 с.
94. Кедров-Зихман О.К., Деева В.П. Действие микроэлементов на урожай сельскохозяйственных растений на дерново-подзолистых почвах при различных способах их применения // Сборник научных трудов / Акад. с.-х. наук БССР, Белорус. науч.-исслед. ин-т земледелия. Минск, 1958. Вып. 5. С. 150-163.
95. Ковалевский А.Л. Биогеохимические поиски рудных месторождений. М.: Недра, 1974. 143 с.
96. Ковалевский А.Л. Биогеохимия урановых месторождений и методические основы их поисков / А.Л. Ковалевский, О.М. Ковалевская; науч. ред. д.г.-м.н. А.М. Плюсин; Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2010. 362 с.
97. Ковальский В.В. Возникновение и эволюция биосферы // Успехи соврем. биологии, 1963. Т. 55. Вып. 1. С. 45-67.
98. Ковальский В.В. Геохимическая среда и жизнь. М.: Наука, 1982. 76 с.
99. Ковальский В.В. Геохимическая среда, здоровье, болезни // Физиологическая роль и практическое применение микроэлементов. Рига: Зинатне, 1976. С. 177-192.
100. Ковальский В.В. Геохимическая экология – основа системы биогеохимического районирования // Биогеохимические циклы в биосфере. М.: Наука, 1976. С. 519-641.
101. Ковальский В.В. Геохимическая экология: Очерки. М.: Наука, 1974. 299 с.
102. Ковальский В.В. Значение кобальта для животного организма // Микроэлементы в жизни растений и животных. М.: Изд-во АН СССР, 1952. С. 437-465.
103. Ковальский В.В. Искусственное изменение кобальтовых пищевых цепей в рыбоводных прудах // Изв. АН СССР. Сер. биол., 1967. № 6. С. 869-878.
104. Ковальский В.В. Новые направления и задачи биологической химии сельскохозяйственных наук в связи с изучением биогеохимических провинций. М.: М-во сел. хоз-ва СССР, 1958. 43 с.
105. Ковальский В.В. Периодическая изменчивость химических свойств организмов и ее биологическое значение // Успехи соврем. биологии, 1941. № 14. Вып. 3. С. 380-423.
106. Ковальский В.В. Применение микроэлементов в кормлении сельскохозяйственных животных. М.: Колос, 1964. 21 с.
107. Ковальский В.В. Проблемы биогеохимии микроэлементов и геохимической экологии / сост. Ю.В. Ковальский. М.: Россельхозакадемия, 2009. 357 с.
108. Ковальский В.В. Проблемы микроэлементов в животноводстве // Вопросы химизации животноводства. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 191-209.
109. Ковальский В.В. Роль наследственности в приспособительных изменениях водного обмена у близких видов // Укр. биохим. журн., 1953. Т. 23. № 3. С. 343-347.
110. Ковальский В.В. Системная организованность биогенного цикла химических элементов // Биогеохимическое районирование и геохимическая экология. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 19). М.: Наука, 1981. С. 189-202.
111. Ковальский В.В. Современные проблемы биогеохимии // Современные задачи и проблемы биогеохимии. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 17). М.: Наука, 1979. С. 12-29.

112. Ковальский В.В. Химическая среда, здоровье, болезни // Теория и методика географических исследований экологии человека. М.: Ин-т географии АН СССР, 1974. С. 95-111.
113. Ковальский В.В., Аканичев А.В., Шахова И.К. Борная биогеохимическая провинция Северо-Западного Казахстана // Агрохимия, 1965. № 11. С. 153-169.
114. Ковальский В.В., Аливердиев А.А., Риш М.А. и др. Эндемическая атаксия, причины ее возникновения и меры предупреждения // Доклады ВАСХНИЛ, 1968. № 12. С. 17-19.
115. Ковальский В.В., Андриянова Г.А. Микроэлементы в почвах СССР. М.: Наука, 1970. 180 с.
116. Ковальский В.В., Блохина Р.И. Геохимическая экология эндемического зоба // Проблемы геохимической экологии организмов. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 13). М.: Наука, 1974. С. 191-216.
117. Ковальский В.В., Блохина Р.И. Значение кобальта в возникновении эндемического увеличения щитовидной железы в условиях биогеохимической провинции, бедной йодом и кобальтом // Пробл. эндокринологии, 1963. № 6. С. 42-46.
118. Ковальский В.В., Блохина Р.И., Засорина Е.Ф., Никитина И.И. Стронциевые геохимические провинции Таджикистана // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 12. М.: Изд-во АН СССР, 1968. С. 123-203.
119. Ковальский В.В., Воротницкая И.Е., Лекарев В.С., Никитина Е.В. Урановые биохимические пищевые цепи в условиях Иссык-Кульской котловины // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 12. М.: Изд-во АН СССР, 1968. С. 5-122.
120. Ковальский В.В., Грибовская И.Ф., Гринкевич Н.И. Роль геохимических условий среды в концентрировании микроэлементов растениями // Проблемы геохимической экологии организмов. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 13). М.: Наука, 1974. С. 144-179.
121. Ковальский В.В., Грибовская И.Ф., Чернова В.И., Резаева Л.Т. Концентрирование микроэлементов асцидиями Охотского моря // Проблемы геохимической экологии организмов. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 13). М.: Наука, 1974. С. 217-223.
122. Ковальский В.В., Ездакова Л.А. Литий в животном организме // Биогеохимическое районирование – метод изучения экологического строения биосферы. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 15). М.: Наука, 1978. С. 156-174.
123. Ковальский В.В., Коробова Е.М. Борные субрегионы биосферы и биогеохимические провинции в аридных условиях // Биогеохимическое районирование – метод изучения экологического строения биосферы. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 15). М.: Наука, 1978. С. 58-70.
124. Ковальский В.В., Макарова А.И. Субрегионы биосферы и биогеохимические провинции Армении, обогащенные свинцом // Биогеохимическое районирование – метод изучения экологического строения биосферы. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 15). М.: Наука, 1978. С. 75-88.
125. Ковальский В.В., Масляная М.К. Эндемическое полегание злаков. Агрохимия, 1964. № 1. С. 93-109.
126. Ковальский В.В., Раецкая Ю.И. Витамин В₁₂ в организмах сельскохозяйственных животных в биогеохимических провинциях с различным содержанием кобальта // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 11. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 102-108.
127. Ковальский В.В., Раецкая Ю.И. Синтез витамина В₁₂ в организме овец под влиянием кобальта и кальция в биогеохимической провинции, бедной кобальтом // Докл. АН СССР, 1955. Т. 100. № 6. С. 1131-1134.
128. Ковальский В.В., Раецкая Ю.И., Грачева Т.И. Микроэлементы в растениях и кормах. М.: Колос, 1971. 235 с.

129. Ковальский В.В., Резаева Л.Т. Биологическая роль ванадия у асцидии. «Успехи современной биологии», 1965. Т. 60. Вып. 1(4). С. 4-7.
130. Ковальский В.В., Резаева Л.Т. Содержание ванадия в крови асцидий *Ascidella aspersa* // Докл. АН СССР, 1982. Т. 148. № 1. С. 238-240.
131. Ковальский В.В., Струк М.И., Ладан А.П. Роль йода в ликвидации бесплодия коров в зоне йодной недостаточности Амурской области // Докл. ВАСХНИЛ, 1970. № 11. С.24-26.
132. Ковальский В.В., Цой Г.Г., Воротницкая И.Е. Адаптивные изменения ксантиноксидазы в условиях молибденовых и медных биогеохимических провинций // Проблемы геохимической экологии организмов (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 14). М.: Наука, 1976. С. 20-47.
133. Ковальский В.В., Яровая Г.А. Биогеохимические провинции, обогащенные молибденом // Агрохимия, 1966. № 8. С. 68-91.
134. Ковальский В.В., Яровая Г.А., Шмаванян А.Г. Изменения пуринового обмена у человека и животных в условиях молибденовых биогеохимических провинций // Изв. АН СССР. Сер. биол., 1961. № 3. С. 179-191.
135. Ковальский Ю.В. Ритмы земной жизни. О жизненном пути и творчестве В.В. Ковальского. М.: Наука, 2006. 191 с.
136. Ковальский Ю.В. Страницы научного сотрудничества в области биогеохимии // Современные тенденции развития биогеохимии. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 25). М.: ГЕОХИ РАН, 2016. С. 14-33.
137. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985. 265 с.
138. Ковда В.А. Биосфера и почвенный покров // Современные задачи и проблемы биогеохимии. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 17). М.: Наука, 1979. С. 46-54.
139. Коломиец Н.Д., Мохорт Т.В., Федоренко Е.В., Мохорт Е.Г., Петренко С.В. Проблема дефицита йода и пути ее решения в Республике Беларусь // Современные тенденции развития биогеохимии. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 17). М.: ГЕОХИ РАН, 2016. С. 183-189.
140. Коломийцева М.Г., Габович Р.Д. Микроэлементы в медицине. М.: Медицина, 1970. 274 с.
141. Корж В.Д. Биосфера. Формирование элементных составов гидросферы и литосферы. LAMBERT Academic Publishing, RU, 2017. 65 с.
142. Корж В.Д. Геохимия элементного состава гидросферы. М.: Наука, 1991. 243 с.
143. Кузнецов С.П., Каравайко Г.И. Роль микроорганизмов в геохимических процессах передвижения элементов в земной коре // Современные задачи и проблемы биогеохимии. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 17). М.: Наука, 1978. С. 91-100.
144. Ладан А.И. Содержание и соотношение химических элементов в Зейской биогеохимической провинции Приамурья и пути повышения продуктивности животных // Вопросы сельскохозяйственного освоения зоны БАМ в Амурской области. Благовещенск, 1978. С. 33-34.
- 145а. Лебедева Н.Е. Лебедева Н.Е., Цетлин В.В. Влияние космических ритмов на гидробионтов и среду их обитания // Современные тенденции развития биогеохимии. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 25). М.: ГЕОХИ РАН, 2016. С. 81-87.
145. Леонов В.А., Дубина Т.Л. Цинк в организме человека и животных. Минск: Наука и техника, 1971. 128 с.
146. Летунова С.В., Ковальский В.В. Геохимическая экология микроорганизмов. М.: Наука, 1978. 247 с.
147. Ловкова М.Я., Рабинович А.М., Пономарева С.М. и др.; отв. ред. В.Л. Кротович. Почему растения лечат. М.: Наука, 1989. 254 с.
148. Лукашев К.И., Вадковская И.К. Биосфера и биогеохимические провинции. Минск: Наука и техника, 1973. 176 с.

149. Мальгин М.А. Биогеохимия микроэлементов в Горном Алтае / М.А. Мальгин. Новосибирск: Наука, 1978. 272 с.
150. Малюга Д.П. Биогеохимический метод поисков рудных месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 264 с.
151. Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1964. 315 с.
152. Манская С.М., Кодина Л.А. Геохимия лигнина. М.: Наука, 1975. 230 с.
153. Микроэлементы в биосфере Карелии и сопредельных районов : Межвуз. сб. Отв. ред. Токка М.А. Петрозаводск: Изд-во ПГУ им. О.В. Куусинена, 1980. 108 с.
154. Микроэлементы в почвах Терско-Сулакской низменности Дагестана. Махачкала, 1981. 184 с.
155. Микроэлементы в растениеводстве // Физиологическая роль и практическое применение микроэлементов. Рига: Зинатне, 1976. С. 123-176.
156. Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М.: Наука. 261 с.
157. Мойсеев А.Г., Петушок Н.Э., Пеховская Т.А., Альфтан Г.В. Активирование и ингибирование глутатионпероксидаз тканей млекопитающих при курсовом назначении толерантной дозы неорганических и органических носителей селена // СЕЛЕКОР. Биологическое действие / под ред. И.В. Саноцкого. М.: MAGERIC 2006. С. 158-167.
158. Монин М.А., Романкевич Е.А. Проблемы биогеохимии мирового океана. – В кн.: Современные задачи и проблемы биогеохимии. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 17). М.: Наука, 1974. С. 74-83.
159. Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 166 с.
160. Мурсалиев А.М. Основы экологии. Бишкек: Издательство КГНУ, 2000. 300 с.
161. Мурсалиев А.М., Судницина И.Г., Горбунова Н.В. Биогеохимическая инвентаризация флоры Киргизской ССР. Фрунзе: Илим, 1976. 141 с.
162. Надольник Л.И. Стресс и щитовидная железа // Биомедицинская химия, 2010. Т. 56. № 4. С. 443-456.
163. Несветайло И.Т. Поиски руд по растениям. М.: Недра, 1979. 97 с.
164. Никитина Е.В. Флора и растительность (хр. Киргизский Ала-Тоо) Киргизской ССР: автореферат дис. ... доктора биологических наук / Е.В. Никитина. Фрунзе: АН Киргизской ССР. Объединенный совет отделения биологических наук, 1962. 56 с.
165. Новиков Ю.В. Гигиенические вопросы изучения содержания урана во внешней среде и его влияние на организм. М.: Медицина, 1974. 232 с.
166. Ноздрихина Л.Р. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Наука, 1977. 184 с.
167. Оглоблин К.Ф., Халиф-Заде Ч.М. Распространение урана в раковинах современных и ископаемых моллюсков // Геохимия, 1974. № 2. С. 105-111.
168. Одынец Р.Н. Обмен и взаимоотношение минеральных веществ в организме животных // Минеральное питание сельскохозяйственных животных. Фрунзе, 1973. С. 5-38.
169. Панин М.С. Экология почв: учеб. для вузов. Семипалат. гос. пед. ин-т. Алматы, 2008. 528 с.
170. Пейве Я.В. Микроэлементы в сельском хозяйстве нечерноземной полосы СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1954. 203 с.
171. Пейве Я.В. Руководство по применению микроэлементов. М.: Изд-во с.-х. лит. 1964. 224 с.

172. *Перельман А.И.* Геохимия ландшафтов. М.: Высш. ш., 1979. 423 с.
173. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. М.: Астрель, 1999. 763 с.
174. *Петрунина Н.С.* Геохимическая экология растений в провинциях с избыточным содержанием микроэлементов (никеля, кобальта, меди, молибдена, свинца и цинка) // Проблемы геохимической экологии растений. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 13). М.: Наука, 1974. С. 57-117.
175. *Покаржевский А.Д.* Геохимическая экология наземных животных. М.: Наука, 1985. 300 с.
176. *Поликарпочкин В.В.* Вторичные ореолы и потоки рассеяния. Новосибирск: Наука, 1976. 407 с.
177. *Потатуева Ю.А.* Эффективность микроэлементов в растениеводстве по регионам страны // Биологическая роль микроэлементов. М.: Наука, 1983. С. 161-170.
178. *Ринькин Г.Я.* Оптимизация минерального питания растений. Рига: Зинатне, 1972. 355 с.
179. *Ринькин Г.Я., Романе Х.К., Паэгле Г.В.* Основы оптимизации минерального питания растений // Макро- и микроэлементы в минеральном питании растений. Рига: Зинатне, 1979. С. 29-83.
180. *Риш М.А.* Наследственные микроэлементозы // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 24). М.: Наука, 2003. С. 301-348.
181. *Риш М.А., Даминов Р.А., Абдуллаев Д.В.* Биогеохимическое районирование и эндемические заболевания сельскохозяйственных животных Узбекистана. Ташкент: Фан, 1980. 150 с.
182. *Романкевич Е.А.* Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.
183. *Ронов А.Б.* Осадочная оболочка Земли. М.: Наука, 1980. 78 с.
184. *Савченко В.В.* Геохимическая экология организмов в условиях загрязнения тяжелыми металлами русла и поймы р. Свислочи, Беларусь // Материалы 2-й Российской школы «Геохимическая экология и биогеохимическое районирование биосферы» (тезисы, доклады, воспоминания). М.: ГЕОХИ РАН, 1999. С. 124-125.
185. *Саенко Г.Н.* Владимир Иванович Вернадский. Ученый и мыслитель. М.: Наука, 2002. 235 с.
186. *Саенко Г.Н.* Металлы и галогены в живых организмах. М.: Наука, 1992. 200 с.
187. *Сает Ю.Е.* Вторичные геохимические ореолы при поисках рудных месторождений. М.: Наука, 1982. 168 с.
188. *Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П.* Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 333 с.
189. *Самарина И.А.* Уровская биогеохимическая провинция Амурской области (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 11). М.: Наука, 1960. С. 163-167.
190. *Самойлов Я.В.* Биолиты как орудие постижения жизни прежних геологических эпох // Природа, 1921. № 1-3. С. 25-41.
191. *Самойлов Я.В.* Биолиты. Л.: НХТИ, НтуВ, 1929. 139 с.
192. *Самойлов Я.В.* К вопросу о перемещениях кремнезема в осадочных отложениях // Записки геологического отделения общества любителей естествознания. 1917. С. 89-95.
193. *Самохин В.Т.* Профилактика обмена микроэлементов у животных. Воронеж: Изд.-во Воронежского гос. университета, 2003. 136 с.
194. *Сафонов Владимир, Нежданов Анатолий.* Оксидативный стресс и репродуктивное здоровье молочных коров. Гормонально-метаболические и клинические аспекты. Клинические опыты. LAMBERT Publ., 2016. 284 с.
195. *Скальный А.В.* Микроэлементы: бодрость, здоровье, долголетие. М.: Эксмо, 2010. 270 с.

196. Смирнова Е.И. Роль йода в воспроизводительной функции крупного рогатого скота // Биологическая роль йода. М.: Колос, 1972. С. 90-101.
197. Соколов Б.С. Докембрийская биосфера в свете палеонтологических данных // Вестн. АН СССР, 1972. № 8. С. 5-18.
198. Соколов Б.С. Органический мир на пути к фанерозойской дифференциации. М., 1976. 20 с.
199. Соколов В.А. Кембрийское ванадиевое море // Докл. АН СССР, 1974. Т. 6. № 1. С. 75.
200. Сторожева М.М. Тератологические явления у анемоны (*Pulsatilla patens* (L.) Mill) в условиях никелевого рудного поля (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 10). М.: Изд-во АН СССР, 1954. С. 64-75.
201. Султанов К.М., Эфендиев Х.М. Распределение свинца в современных каспийских и ископаемых пелеципод апшеронского яруса и современного Каспия // Учен. зап. Азерб. ун-та. Сер. геол.-геогр., 1969. № 1. С. 11-31.
202. Сусликов В.Л. Геохимическая экология болезней. IV. Атеросклероз. Чебоксары: Изд-во Чувашского ун-та, 2011. 380 с.
203. Сусликов В.Л., Семенов В.Д. Биогеохимическое районирование Чувашской АССР // Биогеохимическое районирование и геохимическая экология. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 19). М.: Наука, 1981. С. 65-85.
204. Сысо А.И. Закономерности распределения химических элементов в почвообразующих породах и почвах Западной Сибири / Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. 277 с.
205. Токобаев Э.М. Становление и развитие теории и практики минерального питания сельскохозяйственных животных в Киргизии // Изв. АН Киргиз. ССР, 1990. № 3. С. 10-15.
206. Толмачева Н.В., Сусликов В.Л. К физиолого-экологическому обоснованию оптимальной обеспеченности организма человека биоэлементами (атомовитами) // Вестник ОГУ, 2006. № 12. Приложение «Биоэлементология». С. 260-262.
207. Тома С.И., Рабинович И.Э., Велисар С.Г. Микроэлементы и урожай. Кишинев: Штиинца, 1980. 175 с.
208. Федонкин М.А. Сужение геохимического базиса жизни и эвкаротизация биосферы: причинная связь // Палеонтологический журнал, 2003. № 6. С. 33-40.
209. Хоботьев В.Г. Некоторые материалы к характеристике урвской биогеохимической провинции (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 11). М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 168-178.
210. Чаговец Р.В. Биохимия витамина Е и селена. Киев: Наукова думка, 1975. 167 с.
211. Черницкий А.Е., Сафонов В.А., Шабунин С.В., Посметьев В.В. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016660700 «Программа для оценки взаимосвязи клинического состояния и биохимического профиля новорожденных телят».
212. Школьник М.Я. Значение микроэлементов в жизни растений и земледелии. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1950. 512 с.
213. Школьник М.Я., Макарова Н.А. Микроэлементы в сельском хозяйстве. М.-Л.: АН СССР, 1957. 292 с.
214. Шумилин И.С., Лепешкин Д.В., Бахтин С.Н., Артюшкин А.М., Смолинский Е.Н., Овчаренко М.М., Пуховский А.В., Логинов Ю.М., Дегтярев В.П. Минеральный состав кормов по экономическим районам Российской Федерации (справочник). М.: ЦИНАО, 1995. 135 с.
215. Шустов В.Я. Микроэлементы в гематологии. М.: Медицина, 1967. 159 с.
216. Ягодин Б.А. Кобальт в жизни растений. М.: Наука, 1970. 345 с.
217. Яковлев В.Г. Новое в кормлении животных (микроэлементы и витамины в животноводстве) // Советская Киргизия, 1957. 5 января.

218. Яцимирский К.Б. Введение в бионеорганическую химию. Киев: Наук. думка, 1976. 144 с.
219. Adriano D.C. Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. New York: Springer, 2001. 867 p.
220. Anke M. K. Iodine // Elements and their Compounds in the Environment. Vol. 3. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 1457-1495.
221. Anke M., Rish M. Haaranalyse und Spurenelement status. Jena: Gustav Fischer Verlag, 1979. 267 p.
222. Bech J. Research strategies for metalophytes: some examples from Andes (South America) // Ermakov V.V., Korobova E.M., eds. Biogeochemistry and Geochemical Ecology. M.: GUN NPC TMG MZ RF, 2001. P. 159-168.
223. Brooks R.R. Geobotany and biogeochemical mineral exploration. N.Y., 1972. 290 p.
224. Degens, E.T., S. Kempe J. Richey (Eds.). Biogeochemistry of Major World Rivers. SCOPE Report 42, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, J. Wiley Sons, 1991. 356 p.
225. Elements and their Compounds in the Environment. Vol. 1-3. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004.
226. Gabrashanska M., Teodorova S.E., M. Anisimova. Antioxidant vitamins and trace elements in rats after *Fasciola hepatica* infection and zinc treatment, Mathematical model for host growth and zinc levels in the host // Parasitology Research, 2008. Vol. 104. No 1. P. 69-78.
227. Jovanovic L.N. Industry standards of quality and safety in the food industry and primary production. Beograd, 2012. 268 p.
228. Kabata-Pendias A., Pendias H. Biogeochemistry of trace elements, PWN, Warsaw. 1999. 400 p. (in Polish).
229. Kovalskij V.V. Geochemische Ökologie Biogeochemie. Berlin: Veb Deutscher Landwirtschaftsverlag, 1977. 355 S.
230. Kovalsky V.V. Geochemical ecology and problems of health// Philos. Trans. Soc. I B, 1979. Vol. 288. P. 185-191.
231. Lag J. Relationships between chemical composition of biological tissues and geomedical problems // Chemical Data as a Basis of Geomedical Investigations. Ed. J. Lag. Oslo: The Norwegian Academy of Science and Letters, 1996. P. 5-21.
232. Maksimovic Z., Djujic I., Rsumovic M., Jovic V. Selenium deficiency in Yugoslavia and possible effects on health// Environ. Geochem. and Health., 1991. Vol. 14. No 1. P. 1-5.
233. Maksimovic Z.J. Selenium deficiency and Balkan endemic nephropathy // Kidney Intern., 1991. Vol. 40. P. 12-14.
234. Mertz W. Trace Elements in Human and Animal Nutrition. Academic Press, 1988. 979 p.
235. Nriagu J.O., Skaar E.P. (eds) Trace Metals and Infectious Diseases. Cambridge, Massachusetts: The MIT Press, 2015. 504 p.
236. Rish M.A. Genetic Disorders of Trace Element Metabolism in Man and Animals // Ermakov V.V., Korobova E.M., eds. Biogeochemistry and Geochemical Ecology. M.: GUN NPC TMG MZ RF, 2001. P. 198-234.
237. The Atlas of Endemic Disease and Their Environments in the People's Republic of China. Beijing: Science Press, 1985.
238. Underwood E.J. Trace elements in human and animal nutrition. New York, NY: Acad. Press, 1956. 430 p.
239. Vinogradov A.P. The elementary composition of marine organisms. New Haven, 1953. P. 647.

240. *Violante A., Cozzolino V., Perelomov L., Caporale A.G., Pigna M.* Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments // *J. Soil. Sci. Plant Nutr.*, 2010. Vol. 10. №. 3. P. 268-292.

241. *Yanshin A.L., Yanshina F.T.* The doctrine of V.I. Vernadsky about the biosphere and its significance in our time // *Ermakov V.V., Korobova E.M., eds. Biogeochemistry and Geochemical Ecology.* M.: GUN NPC TMG MZ RF, 2001. P. 5-11.

Глава 2. Среда и организмы. Химический элементный состав

Биогеохимическая индикация микроэлементов преимущественно основана на связи организмов и среды обитания через химический элементный состав. Особенности химического элементного состава горных пород, почв, растений, вод и тканей животных лежат в основе критериальной биогеохимической оценки риска проявления микроэлементов. Это один из главных факторов, но он должен быть связан с организмами причинно-следственной связью. Тем не менее, уровень содержания биологически активных макро- и микроэлементов в среде – важный фактор оценки биогеохимического благополучия территории.

Мозаичность биосферы во многом обусловлена неоднородностью литосферы и слагающих ее пород. Она отражается на процессах почвообразования при формировании различного многообразия почв, что, в свою очередь, определяет биоразнообразие растительных и животных организмов и их сообществ.

Биогеохимическая индикация как направление геохимической экологии

Биогеохимическая индикация является следствием геохимической экологии и использует методы и знания биологических, геологических и химических наук. Фундамент геохимической экологии составляют:

- особенности химического элементного состава организмов и среды;
- биогеохимические пищевые цепи и параметры;
- биогенная миграция химических элементов и их биогеохимические циклы;
- разнообразные биологические реакции организмов, включая ферментные адаптации и биоритмы метаболизма химических элементов;
- пороговые или критические концентрации химических элементов;
- биогеохимическая модель гомеостатических регуляторных процессов организма, сообществ, биогеоценоза и их устойчивое функционирование;
- эволюция химического состава живого вещества и биосферы как отражение планетарных и космических процессов;
- биогеохимическое нормирование.

Одной из основных проблем геохимической экологии является раскрытие адаптивной изменчивости регуляторных систем организма в условиях конкретных геохимических сред жизни.

Известно, что живое вещество биосферы гетерогенно по составу и взаимодействует с геохимической средой через биогеохимические пищевые цепи. Последние представляют собой звенья путей осуществления первичной связи организмов и геохимической среды (химические элементы почвообразующих пород, почв, почвенных растворов, илов, воды, воздуха, атмосферных выпадений, микроорганизмов, растений, кормов, пищевых продуктов, рационов, различных организмов, включая микроорганизмы, насекомые, растения, животных и человека), а также биогенного цикла

элементов в биосфере. В отличие от трофических и пищевых цепей, биогеохимическая пищевая цепь содержит абиогенные компоненты среды (породы, воды, воздух) и техногенные факторы, исходящие от человека (рис. 2.1).

Среда и адаптивные возможности организмов, определяемые гено- и фенотипом, формируют диапазон изменений, при которых организм остается здоровым или проявляет определенные реакции на избыток или недостаток микроэлементов, включая патологические состояния [59, 60]. Под адаптацией (на биологическом уровне) подразумевается процесс сохранения и развития биологических свойств вида, популяции, биоценоза, обеспечивающий прогрессивную эволюцию биологических систем в неадекватных условиях среды; на организменном уровне адаптация – процесс поддержания функционального состояния гомеостатических систем и организма в целом, обеспечивающий его сохранение, развитие, работоспособность, максимальную продолжительность активной жизни в неадекватных условиях среды [86].

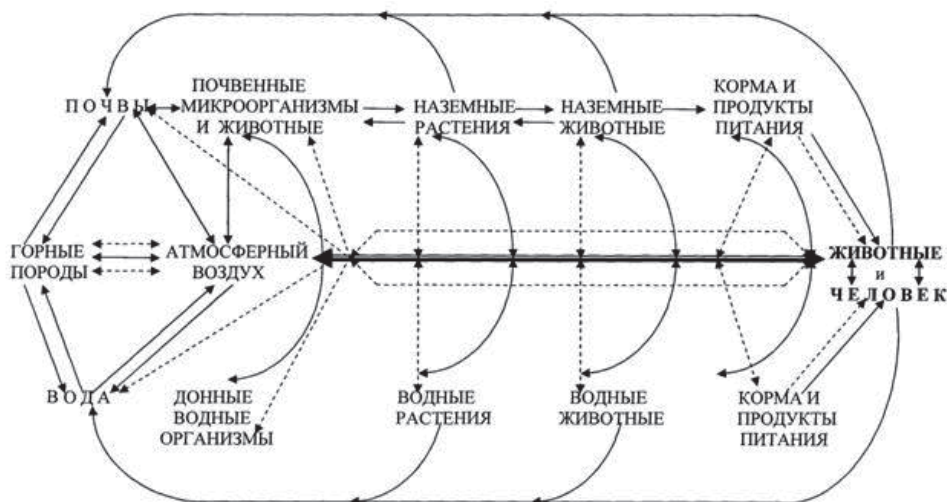


Рис. 2.1. Биогеохимическая пищевая цепь

Среди адаптивных реакций организмов необходимо отметить значение биологических ритмов как часть периодически повторяющихся процессов в биосфере, ее таксонах, сообществах, популяциях организмов, отдельных организмах и системах. Этому вопросу уделяют мало внимания, несмотря на огромную роль биоритмов в обмене макро- и микроэлементов, что было показано в работах В.В. Ковальского [147].

Организмы – индикаторы не только сублокальных потоков химических элементов на уровне элементарной единицы биосферы, но и мощные факторы гомеостаза среды в локальных и глобальных циклах миграции атомов, способствующие формированию состава окружающей среды. Многочисленные эксперименты и наблюдения позволяют полагать, что реакции организмов на повышение или понижение содержаний и соотношений химиче-

ских элементов в среде, кормах и рационах связаны с приспособительными свойствами организмов и их способностью к регулированию функций в условиях определенных пределов изменчивости геохимической среды. Следует отметить, что пороговые (критические) концентрации в пределах региона не являются абсолютными. Это интервалы концентраций, связанные с видовой и индивидуальной чувствительностью организмов к химическим элементам, состоянием регуляторных функций и адаптаций, биологическими ритмами и различным состоянием организма, а также с изменением внешних условий среды в пределах региона, что нашло отражение в биогеохимических критериях оценки экологического состояния и устойчивого развития биогеоценозов [43 70].

Под пороговыми концентрациями химических элементов понимают предельные нижние и верхние концентрации химических элементов в почвах, водах, воздухе, кормах, пищевых продуктах, рационах, жидкостях и тканях организмов, в пределах между которыми организм способен регулировать процессы метаболизма; ниже нижних пороговых концентраций и выше верхних наблюдается срыв регулирующих процессов: дисфункции, биохимические изменения обмена веществ, морфологические изменения организмов, эндемические заболевания [62]. Именно пороговые (критические) концентрации химических элементов лежат в основе биогеохимического нормирования.

Кларки химических элементов в земной коре

Как в геологии, так и в биологических науках к концу XIX века были накоплены разрозненные данные по химическому составу горных пород и в меньшей степени – почв и организмов. Систематизирование таких данных представляло собой сложную задачу. Одна из первых попыток составить химическое лицо литосферы принадлежит американскому ученому Ф.У. Кларку. Имеющему большой опыт в области аналитической химии и геологии Ф.У. Кларку удалось рассчитать средний состав земной коры мощностью 10 миль (16 км), допустив следующий ее состав: изверженные породы – 95%, сланцы – 4%, песчаники – 0,75% и известняки – 0,25% [121]. При этом использовались также результаты анализа метеоритов.

С появлением новых методов исследования вещества, включая эмиссионную спектроскопию, данные, полученные Ф.У. Кларком и Г.С. Вашингтоном, уточнялись В.М. Гольдшмидтом, одним из первых рассчитавшим состав верхней континентальной коры [135], и А.Е. Ферсманом [103] (рис. 2.2). По предложению А.Е. Ферсмана средние концентрации химических элементов в геохимических системах (литосфера, гидросфера, педосфера) получили название «кларки» в честь Ф.У. Кларка. Полученные ими данные представляют исторический интерес и до сих пор используются геохимиками в своих исследованиях. В этот период обобщение средних концентраций химических элементов проводилось также В.И. Вернадским [14].

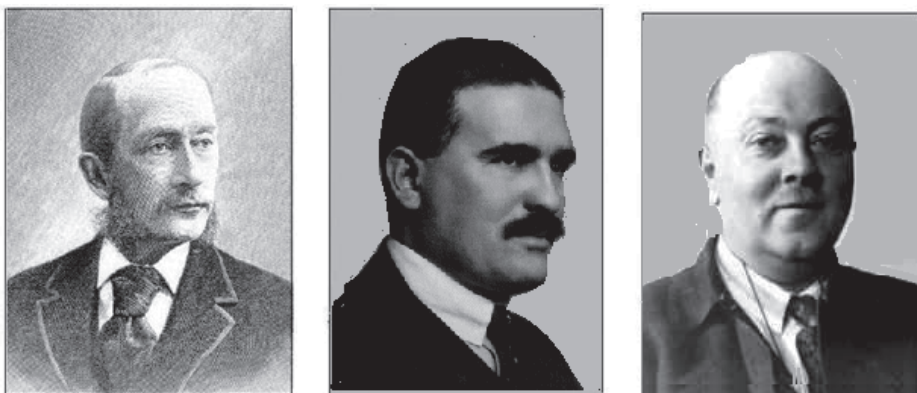


Рис. 2.2. Выдающиеся ученые геохимики: Ф.У. Кларк (F.W. Clarke) (1847-1931), В.М. Гольдшмидт (V.M. Golschmidt) (1887-1947) и А.Е. Ферсман (1883-1945).

Средние содержания элементов в земной коре были определены позднее А.П. Виноградовым [18], американским ученым С.Р. Тейлором (Taylor S.R) [166] и немецким ученым К.Г. Ведеполем (Wedepohl K.H.) [171]. С течением времени кларки химических элементов становятся более точными, или, по выражению А.П. Виноградова, – «стабилизируются» [18].

А.П. Виноградов обобщил не только данные сотрудников возглавляемого им Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, но и литературные сведения. Первое обобщение по этому вопросу было опубликовано в 1956 г. [15], а последующее – в 1962 г. [18]. В своей статье он цитирует 224 литературных источника. Ученый приводит количественные данные по 77 химическим элементам в каменных метеоритах (хондритах), ультраосновных породах (дунитах), основных породах (базальты, габбро и др.), средних породах (диорит и андезиты), кислых породах (граниты, гранодиориты и др.), осадочных породах (глины и сланцы) и в смеси из двух частей кислых пород и одной части осадочных пород. Последняя смесь отражает химический элементный состав земной коры. В данной работе А.П. Виноградов не приводит данных по химическому элементному составу почв, на что ошибочно ссылается ряд современных исследователей. Химический состав почв А.П. Виноградов детально рассматривает в своей монографии, опубликованной в 1957 г. [17]. При этом ученый широко использует литературные данные и результаты исследований 20 почвенных разрезов, полученных в различных почвенно-климатических зонах.

Анализ кларков химических элементов в верхней части континентальной коры дан в статье Н.С. Ксимова и Д.В. Власова [57]. Они сравнили среднее содержание химических элементов в земной коре, рекомендованное А.П. Виноградовым [18], с данными других ученых за период 1976-2009 гг. [8, 29, 134, 137, 157, 162, 166, 171]. При этом количественные различия были выражены ими в форме геохимического диапазона (ГД) [57]. По величине ГД химические элементы были разделены на четыре группы – с большим ($>5,0$) – Cd, Hg, B, Bi, Br, C, Cl, N, Pd, S, Te), средним (2,5-5,0) – As, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb, Au, Be, I, Sn, Tl), малым (1,5-2,5) – Zn, Co, Ba, Mn, Sr, V, W, Ag,

Ca, Cs, Fe, H, La, Mg)) и очень малым ($<1,5$) – F, Pb, Al, Ge, K, Na, P, Ti)) диапазоном. Оказалось, что максимальные варьирования кларков присущи химическим элементам (их соединениям) 1-3 класса опасности и другим часто рассматриваемым в эколого-геохимических исследованиях. При этом авторы рекомендуют в качестве кларков Cl, Br, C, N, S, Tl и Sn использовать оценки К.Х. Ведеполя [14]; Cd, Pd, Mo и Au – Р.Л. Рудник, С. Гао [21]; Te, Bi и Cu – Ж. Ху, С. Гао [22]; B, Hg, Ni, Cr, As, Sb, I и Be – Н.А. Григорьева [29].

Другие оценки кларков химических элементов приведены в Wikipedia [58]. В России среднее содержание химических элементов пересмотрено Н.А. Григорьевым [29]. Расчеты выполнены по опубликованным до 2009 г. данным многих тысяч определений содержания химических элементов в горных породах, а также более чем 3400 количественных минералогических анализов проб горных пород. В работе приведены данные о среднем содержании в горных породах 71 химического элемента, включая Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, C, Si, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, O, S, F, Cl, Cu, Ag, Au, Zn, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu, Th, U, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co и Ni. В основу расчетов положен детализированный фрагмент модели строения земной коры, предложенный А.Б. Роновым, А.А. Ярошевским и А.А. Мигдисовым [94]. При расчетах были приняты следующие доли масс важнейших групп горных пород: осадочный слой (%) – пески и песчаники (включая более грубообломочные осадочные породы и алевролиты) – 5,11; глины и глинистые сланцы (включая мергели с содержанием карбонатов $< 50\%$) – 10,40; карбонатные породы (включая мергели с содержанием карбонатов $> 50\%$) – 3,85; кремнистые породы – 0,33; эвапориты – 0,26; кислые вулканы – 0,44; средние вулканы – 1,13; основные вулканы – 2,11; всего – 23,63.

Таблица 2.1. Среднее содержание (кларк) химических элементов в верхней части континентальной коры по данным различных авторов, в мг/кг

№	Хим. элемент	Интервал по данным [8, 18, 29, 134, 137, 157, 161, 166, 171]	Max/min	Среднее	Н.А. Григорьев [29]	Рекомендации [57]
1	H	1000-1670	1,67	1335	1670	1670
3	Li	20,0-33,0	1,65	23,4	33,0	-
4	Be	1,3-3,8	2,44	2,3	2,3	2,3
5	B	9,2-34	5,11	21,0	21,0	34
6	C	300-8100	27,0	3585	8100	8100
7	N	19-106	63,4	5,58	106	83
8	O	479000-485100	1,01	481233	485100	-
9	F	500-720	1,44	807	510	510
11	Na	20700-28900	1,40	23181	20700	24260
12	Mg	12000-18700	1,56	14932	17700	14950
13	Al	74990-81500	1,05	78530	76100	76100
14	Si	283200-313960	1,11	302410	283200	-
15	P	655-930	1,42	642	690	690
16	S	309-1400	4,53	636	1400	953
17	Cl	100-1500	15,00	442	1500	640
19	K	22250-28650	1,28	25268	22300	23240
20	Ca	24600-38900	1,58	29089	38900	25600

БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОЗОВ

№	Хим. элемент	Интервал по данным [8, 18, 29, 134, 137, 157, 161, 166, 171]	Max/min	Среднее	Н.А. Григорьев [29]	Рекомендации [57]
21	Sc	7-16	2,28	13,0	16,0	-
22	Ti	3000-4500	1,50	3598	3900	3900
23	V	53-121	2,28	84	121	106
24	Cr	34-92	2,71	62	92	92
25	Mn	527-1000	1,90	709	770	770
26	Fe	30890-46500	1,51	37562	40600	40600
27	Co	7,3-18,0	2,47	13,9	17,0	15,0
28	Ni	18,6-58,0	3,12	34,5	50,0	50,0
29	Cu	14,0-47,0	3,36	28,3	39,0	39,0
30	Zn	51-83	1,63	52,9	75	75
31	Ga	14-19	1,36	16,1	19	-
32	Ge	1,3-1,6	1,23	1,4	1,3	1,3
33	As	1,5-5,7	3,80	3,5	5,6	5,6
34	Se	0,05-0,15	3,00	0,09	0,15	-
35	Br	1,6-11,0	6,88	3,7	11,0	1,6
37	Rb	84-112	1,33	104	98	-
38	Sr	230-350	1,52	301	270	270
39	Y	17,1-28,0	1,64	22,2	26,0	-
40	Zr	160-237	1,48	192	160	-
41	Nb	9,8-26,0	2,65	17,0	12,0	-
42	Mo	0,6-1,56	2,60	1,54	1,56	1,10
43	Tc	-	-	-	-	-
44	Ru	0,00034-0,005	9,62	-	0,00034	-
45	Rh	0,0001-0,005	5,00	-	-	-
46	Pd	0,013-0,015	1,15-	-	-	0,00052
47	Ag	0,048-0,110	2,29	0,063	0,110	0,053
48	Cd	0,060-0,640	10,66	0,163	0,64	0,09
49	In	0,050-0,061	1,22	0,055	-	-
50	Sn	1,73-5,5	3,18	2,84	3,5	2,5
51	Sb	0,20-0,81	4,06	0,43	0,81	0,81
52	Te	0,001-0,027	27,00	-	-	0,027
53	I	0,40-1,40	3,50	0,84	0,40	0,49
55	Cs	3,55-5,80	1,63	4,48	5,50	4,9
56	Ba	510-1070	2,10	679	510	628
57	La	29,0-46,0	1,59	33,4	32,0	32
58	Ce	57,5-65,7	1,14	63,6	63	-
59	Pr	6,3-8,7	1,38	7,3	8,7	-
60	Nd	25,6-30,4	1,19	27,3	29,0	-
61	Pm	-	-	-	-	-
62	Sm	4,50-5,70	1,27	4,83	5,70	-
63	Eu	0,88-1,30	1,48	1,06	1,30	-
64	Gd	2,80-6,30	2,25	4,22	6,30	-
65	Tb	0,48-0,89	1,85	0,72	0,89	-
66	Dy	2,90-4,80	1,90	3,60	4,8	-
67	Ho	0,62-1,30	2,10	0,83	1,30	-
68	Er	2,30-3,10	1,35	2,60	2,70	-

№	Хим. элемент	Интервал по данным [8, 18, 29, 134, 137, 157, 161, 166, 171]	Max/min	Среднее	Н.А. Григорьев [29]	Рекомендации [57]
69	Tm	0,30-0,48	1,60	0,38	-	-
70	Yb	1,47-2,5	1,70	1,98	2,5	-
71	Lu	0,23-0,48	2,09	0,33	0,48	-
72	Hf	4,30-5,80	1,35	5,23	4,50	-
73	Ta	0,74-5,70	7,70	1,62	1,40	-
74	W	0,91-2,03	2,23	1,61	2,03	2,03
75	Re	0,0007-0,00040	5,71	0,00027	-	-
76	Os	0,05-0,005	10,61	-	-	-
77	Ir	0,001	-	-	-	-
78	Pt	0,001-0,005	5,00	-	-	-
79	Au	0,0012-0,00436	3,63	0,0023	0,00436	0,0015
80	Hg	0,0123-0,096	7,80	0,056	0,065	0,065
81	Tl	0,524-1,80	3,44	0,98	-	0,75
82	Pb	16,0-20,0	1,25	17,3	17,0	17,0
83	Bi	0,009-0,300	33,33	0,148	0,29	0,23
84	Po	-	-	-	-	-
85	At	-	-	-	-	-
86	Rn	-	-	-	-	-
87	Fr	-	-	-	-	-
88	Ra	0,000001	-	-	-	-
89	Ac	-	-	-	-	-
90	Th	8,60-10,80	1,26	9,93	9,30	-
91	Pa	-	-	-	-	-
92	U	1,50-2,70	1,80	2,28	2,6	-

Примечания: (-) – нет данных.

Гранитно-гнейсовый слой, %: граниты – 8,21; гранодиориты (включая прочие гранитоиды повышенной основности) – 3,38; базиты – 1,5; сиениты (включая прочие щелочные интрузивные породы) – 0,05; ультрабазиты (включая продукты метаморфизма ультрабазитов) – 0,05; метапесчаники (включая продукты метаморфизма более грубообломочных пород и кварциты) – 2,92; парагнейсы и парасланцы – 30,56; метакарбонатные породы – 1,13; железистые породы – 0,38; гранито-гнейсы – 23,21; метариолиты – 0,66; метаандезиты – 1,03; metabазиты – 3,29; всего – 76,37 [29].

В табл. 2.1 представлены различные усредненные данные по содержанию химических элементов в верхней части континентальной коры различных авторов [8, 18, 29, 134, 137, 157, 162, 166, 171]. В ней имеется колонка, отражающая интервалы усредненных данных, отношение максимальной и минимальной концентраций, среднее значение, данные Н.А. Григорьева [29] и рекомендации Н.С. Касимова и Д.В. Власова о преимущественном использовании того или иного кларка химического элемента [57]. В список включено 79 химических элементов. Отсутствуют данные по Tc, Pm, Po, At, Rn, Fr, Ac и Pa. Немногочислены данные по редкоземельным элементам (РЗЭ), Ir и Ra.

Средние значения для отдельных химических элементов варьируют в широких пределах. Для 77 химических элементов ГД до 2-х единиц при-

сущ 38 элементам, от 2 до 5 единиц – 64 химическим элементам. Для 11 химических элементов размах ГД составляет от >5 до 63 единиц. Наибольший размах характерен для Te (27,0), Bi (33,3), C (27,0) и N (63,4). Усредненные данные средних содержаний химических элементов и кларки, предложенные Н.А. Григорьевым [29], в большинстве случаев близки. Они резко отличаются только по S, Cl, Ca, Ag, Cd, и Au.

Таким образом, оценки кларков химических элементов в ряде случаев заметно отличаются. Различия в данных связаны с неодинаковыми оценками мощности осадочного и гранитно-гнейсового слоев континентальных и субконтинентальных блоков земной коры, методическими и аналитическими аспектами. Тем не менее, кларки на современном этапе состояния науки дают возможность выявить аномальные участки среды обитания организмов как по уровню содержания химических элементов, так и по их соотношению. Это необходимо в геологических изысканиях, биогеохимических исследованиях и в экологических оценках.

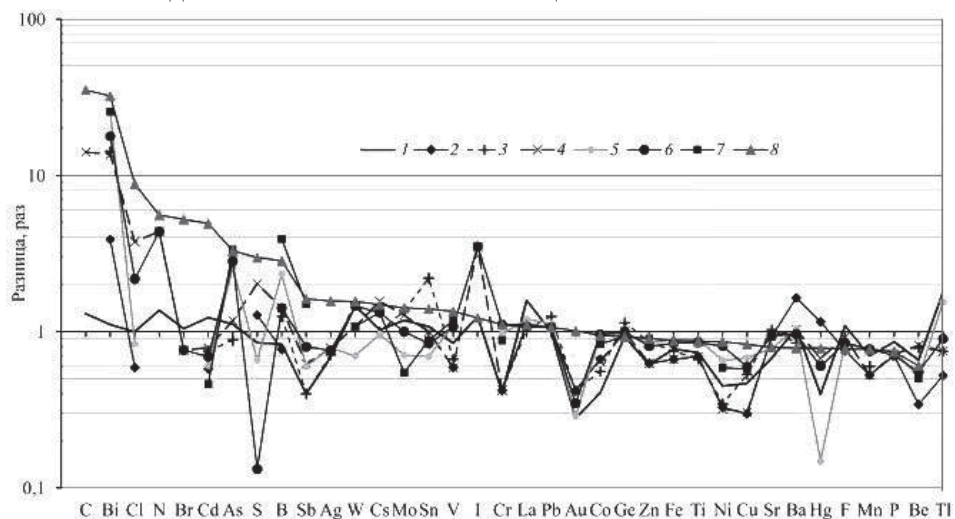


Рис. 2.3. Кларки химических элементов в верхней части континентальной земной коры. За 1 приняты кларки А.П. Виноградова [17]. Цифрами обозначены кларки по: 1 – [8], 2 – [162], 3 – [166], 4 – [171], 5 – [134], 6 – [157], 7 – [137], 8 – [29]. Рис. из работы Н.С. Касимова и Д.В. Власова [57].

По рекомендациям Н.С. Касимова и Д.В. Власова [57] при эколого-геохимических исследованиях ландшафтов в качестве эталонов сравнения целесообразно использовать любую оценку кларка элемента с очень малым геохимическим диапазоном: для F, Pb, Al, K, Na, P, Ti, Ge – [8, 18, 29, 134, 137, 157, 162, 166, 171]; для Zn, Co, V, W, Mn, Sr, H, Cs, La и Fe – любую из современных оценок [29, 147, 157], а для Ba, Ag, Ca и Mg – кларки по [157]. Для элементов со средним и высоким геохимическим диапазоном стоит уделять повышенное внимание к выбору эталонов сравнения. Так, в качестве кларков для Cl, Br, C, N, S, Tl и Sn целесообразно применять оценки из работы [171], Cd, Pd, Mo и Au – [157], Te, Bi и Cu – [137], B, Hg, Ni, Cr, As, Sb, I и Be – [29]. Близость к среднему между разными оценками кларков

и современность этих оценок – ключевые условия выбора рекомендуемых эталонов сравнения в экогеохимии [57].

На рис. 2.3. четко выделяется большой разброс данных (ГД) для С, N, Cl, Cd, S, Sb, Mo, Cr, Au, Ni, Cu, Hg, Be, B, V, I Ba. Особенно высок ГД для С, N, Те и Вi, что отмечалось нами выше.

Свойства и поведение химических элементов детально рассмотрены в работах геохимиков, включая особенности их распределения и рассеяния в земной коре в зависимости от их порядкового номера и атомных масс, физических и химических констант, от строения атомного ядра и орбиталей наружных электронов [37, 56, 107].

При биогеохимической оценке экологического состояния территорий важны знания не только свойств различных пород, истории их формирования и выветривания, но и роль в почвообразовании, участии в общей системе миграции вещества в таксонах биосферы. При этом особое значение имеет формирование и выявление геохимических аномалий и провинций как потенциальных биогеохимических провинций. Концепция геохимических провинций принадлежит А.Е. Ферсману [104]. За свой жизненный период ученый выделил 26 подобных провинций. По его определению – это области, крупные геологические регионы, значительно отличающиеся друг от друга и от среднего состава литосферы. К ним можно отнести и линеаменты. Они контролируются геологическим строением соответствующих территорий и охватывают целые страны и большие части континентов.

Химический элементный состав почв

Почвенный покров планеты – один из главных блоков биосферы, оказывающий наряду с водными резервуарами огромное влияние на всю глобальную экосистему в целом. Почва взаимосвязана с атмосферой, почвообразующими породами, царством растений и микроорганизмов, животными и человеком. Она – ключевое звено биогеохимических циклов химических элементов.

Следуя В.В. Докучаеву [33], В.И. Вернадский показал, что ни в одном из природных тел нет такого тесного взаимопроникновения между минеральными веществами и живыми организмами, как в почве. В начале 20-го века он пришел к выводу о планетарной геохимической роли почвенного покрова Земли. Он отмечал: «С каждым годом все яснее становится значение почвы в биосфере не только как субстрата, на котором живет растительный и животный мир, но как области биосферы, где наиболее интенсивно идут разнообразные реакции, связанные с живым веществом» [12]. Это утверждение прослеживалось в течение всей научной деятельности великого ученого. Именно почва становится одним из главных объектов функционирования биосферы. Поэтому в дальнейшем почвоведы выделили как особое научное направление биогеохимию почв [31, 32, 81].

Таблица 2.2. Среднее содержание химических элементов в почвах по данным различных авторов, в мг/кг

№	Хим. элемент	[17]	[120]	[160]	[2]	Max/ Min	Доп. данные
1	H	-	-	-	23000	-	-
3	Li	30	25	24	30	1,25	-

БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОЗОВ

№	Хим. элемент	[17]	[120]	[160]	[2]	Max/ Min	Доп. данные
4	Be	6	0,3	0,92	6	20,00	-
5	B	10	20	33	10	3,30	-
6	C	20000	20000	-	-	-	-
7	N	1000	1000	-	1000	-	-
8	O	490000	490000	-	-	-	-
9	F	200	200	430	-	2,15	-
11	Na	6300	5000	-	6300	1,26	-
12	Mg	6300	5000	-	6300	1,26	-
13	Al	71300	71000	71300	-	10,00	-
14	Si	330000	330000	-	330000	-	-
15	P	800	800	-	800	-	-
16	S	850	700	-	850	1,21	-
17	Cl	100	100	-	100	-	-
19	K	13600	14000	-	13600	1,03	-
20	Ca	13700	15000	-	13700	1,09	-
21	Sc	7	7	8,9	7	1,27	3,7-6,3 ¹⁾
22	Ti	4600	5000	2900	4600	1,72	-
23	V	100	90	80	100	1,25	-
24	Cr	200	70	54	200	3,70	-
25	Mn	850	1000	550	850	1,82	-
26	Fe	38000	40000	-	38000	1,05	-
27	Co	8	8	9,1	8	1,14	-
28	Ni	40	50	19	40	2,63	-
29	Cu	20	30	25	20	1,50	20-30 ²⁾
30	Zn	50	90	60	50	1,80	-
31	Ga	30	20	17	30	1,76	-
32	Ge	nx1	1	1,2	5	5,00	-
33	As	5	6	7,2	5	1,44	-
34	Se	0,01	0,4	0,39	-	40,00	0,3 ²⁾
35	Br	5	10	0,85	-	11,76	-
37	Rb	100	35	67	100	2,86	-
38	Sr	300	250	240	300	1,25	-
39	Y	50	30	25	50	2,00	6,9-10,3 ¹⁾
40	Zr	300	400	230	300	1,74	-
41	Nb	-	10	11	-	-	-
42	Mo	2	1,2	0,97	2	2,06	-
43	Tc	-	-	-	-	-	-
44	Ru	-	-	-	-	-	-
45	Rh	-	-	-	-	-	-
46	Pd	-	-	-	-	-	-
47	Ag	nx0,1	0,05	0,05	0,5	10,00	-
48	Cd	0,5	0,35	-	0,5	1,43	-
49	In	-	1	-	1,0	-	-
50	Sn	10	4	1,3	10	7,69	-
51	Sb	-	1,0	0,66	-	1,52	-
52	Te	-	-	-	-	-	-

№	Хим. элемент	[17]	[120]	[160]	[2]	Max/ Min	Доп. данные
53	I	5	5	1,2	-	4,17	-
55	Cs	5	-	-	5	-	-
56	Ba	500	500	580	500	1,16	-
57	La	40	40	37	40	1,08	7,9-10,1 ¹⁾
58	Ce	50	50	-	-	-	17,9-24,2
59	Pr	-	7	-	-	-	1,9-2,5
60	Nd	-	35	-	-	-	6,9-10,0
61	Pm	-	-	-	-	-	6,0-10,0
62	Sm	-	4,5	-	-	-	1,4-1,9
63	Eu	-	1,0	-	-	-	0,32-0,44
64	Gd	-	4,0	-	-	-	1,2-1,6
65	Tb	-	0,7	-	0,1	7,00	0,16-0,27
66	Dy	-	5,0	-	-	-	1,0-1,7
67	Ho	-	1,3	-	-	-	0,22-0,35
68	Er	-	2,0	-	-	-	0,76-1,10
69	Tm	-	0,6	-	-	-	0,10-0,17
70	Yb	-	3,0	3,1	-	1,03	0,8-1,3
71	Lu	-	0,4	-	-	-	0,12-0,16
72	Hf	6	6,0	-	-	-	-
73	Ta	-	2,0	-	-	-	-
74	W	-	1,5	-	-	-	0,3-1,0 ²⁾
75	Re	-	-	-	-	-	0,0003-0,003 ²⁾
76	Os	-	-	-	-	-	-
77	Ir	-	-	-	-	-	-
78	Pt	-	-	-	-	-	0,00061-0,0011 ³⁾
79	Au	-	0,001	-	-	-	0,0005-0,005 ²⁾
80	Hg	0,01	0,06	0,09	0,01	9,00	0,03-0,07 ²⁾
81	Tl	-	0,2	-	-	-	-
82	Pb	10	12	19	10	1,90	-
83	Bi	-	0,2	-	-	-	-
87	Fr	-	-	-	-	-	-
88	Ra	0,0000008	-	-	-	-	-
89	Ac	-	-	-	-	-	-
90	Th	6	9,0	9,4	-	1,57	-
91	Pa	-	-	-	-	-	-
92	U	1	2,0	2,7	-	2,70	-

Примечания: (-) – нет данных. 1) моренные почвы северо-востока РФ, горизонт А [30]; 2) по данным авторов; 3) содержание платины в европейских городских почвах, по данным Д.В. Ладонина [73].

Как отмечает Г.В. Мотузова: «Есть все основания полагать, что именно пристальное изучение почвы как части биосферы, максимально насыщенной жизнью («биокосное тело»), было началом разработки В.И. Вернадским учения о живом веществе и его общепланетарной роли». Его статья о роли организмов в почвообразовании «Об участии живого вещества в создании почвы» написана в 1919 году [111], долгое время хранилась в архиве Украинской АН и была опубликована лишь в 1984 году [81].

Одним из характерных свойств почвы является ее химический элементный состав. Поэтому многие ученые пытались интегрировать разрозненные данные по химическому составу почв и дать средние концентрации химических элементов в планетарном масштабе (кларки).

Несмотря на сложность задачи и кажущуюся ее неопределенность, такие работы были осуществлены. Одна из них – сводка А.П. Виноградова «Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах», изданная в 1957 г. [17]. В ней ученый наряду с обобщением фактического материала по содержанию химических элементов в главных типах пород Земли, в литосфере, приводит данные по их концентрациям в почвах. Эти данные явились обобщением анализов 20-ти опорных разрезов почв на Европейской части территории бывшего СССР и многочисленных литературных данных. В табл. 2.2 представлены данные по среднему содержанию химических элементов в почвах мира (кларки), включая работы А.П. Виноградова [17], Г. Боуэна (Bowen H.J.M.) [120], Х. Шаклета (Shacklette H.T.) [160] и В.А. и А.В. Алексеенко [2].

В отдельных колонках рассчитан ГД (интервал варьирования средних значений) и приведены дополнительные данные авторов или других ученых.

Список А.П. Виноградова не является максимальным. Он содержит данные по 55 химическим элементам. Наибольшее число данных по 70 химическим элементам представил Г. Боуэн [120]. Списки других авторов включают 39-41 химический элемент. По сравнению с химическим элементным составом верхней части коры список для почв включает меньшее число химических элементов (70 относительно 79). Для его увеличения требуются дополнительные исследования и обобщения.

Данные, представленные В.А. и А.В. Алексеенко [2], практически повторяют список А.П. Виноградова [17], за некоторым исключением. А именно: авторы вносят кларк для водорода в почвах мира, равный 23 000 мг/кг, германия – 5 мг/кг, серебра – 0,5 мг/кг, индия – 1 мг/кг и тербия – 0,1 мг/кг.

Диапазон варьирования средних данных различных ученых представлен для 43 химических элементов. Из них диапазон варьирования (ДВ) до 2-х единиц характерен для 26 химических элементов, >2-5 единиц – для 9 химических элементов и >5 – для 8 химических элементов. Встречаются химические элементы с очень высоким ДВ. Это бериллий (20 ед.), селен (40 ед.), алюминий (10 ед.), серебро (10 ед.), олово (7,69 ед.) и ртуть (9 ед.). Следует отметить, что приведенные в таблице 2.2 сведения отражают средние данные для почв мира. Они отличаются от медианного значения. Так, согласно Г. Боуэну [120], среднее содержание Cr, Co, Ni, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr Nb, Ce и Pb равно 70, 8, 50, 90, 6, 35, 250, 30, 400, 10, 50 и 12 мг/кг, а медианное значение составляет 80, 10, 20, 70, 5, 65, 240, 20, 230, 12 65 и 17 мг/кг. По некоторым микроэлементам существуют сравнительные аналитические данные, и их можно найти в соответствующих обзорах [64, 138, 141]. Например, фоновое содержание сурьмы в верхнем слое почв СНГ в мг/кг составляет: дерново-подзолистые – 0,76, черноземы – 0,99, торфяные – 0,28. Для горизонта А почв Канады, Великобритании, Нигерии и Болгарии средние концентрации изменяются от 0,19 до 1,77 мг/кг [105].

В табл. 2.2 имеется колонка с данными других авторов. Для селена, золота, ртути, вольфрама и рения приведены фоновые значения по Северному Кавказу и Восточному Забайкалью, полученные нами. По Sc, Y и другим редкоземельным элементам (РЗЭ) включены данные Е.В. Дабах [30]. Несмотря на то, что в настоящее время интерес к РЗЭ возрос, данные относительно фоновых содержания их в почвах малочисленны. Результаты исследований Е.В. Дабах касаются горизонта А почв моренных ландшафтов северо-востока Европейской части России. Суммарная концентрация РЗЭ, согласно исследованиям автора, не является высокой и составляет 50-100 мг/кг [30]. Кроме того, в этой же колонке указаны концентрации платины для городских почв по данным Д.В. Ладонина [73]. В его работе представлены сведения о содержании лантаноидов в почвах ЮВАО г. Москвы. Их суммарное содержание не превышает 40 мг/кг. Д.В. Ладонин систематизировал данные различных исследователей по концентрациям элементов платиновой группы (Ru, Rh, Pd, Os, In, Pt) в земной коре и в городских почвах.

Возвращаясь к кларкам химических элементов в почвах, следует отметить их относительное непостоянство. Прежде всего, существует множество причин варьирования их химического состава: большое разнообразие почв и почвообразующих пород, фактор зональности, площадь распространения, различные условия почвообразования, режима влаги и многие другие.

Необходимо заметить, что в настоящее время ряд исследователей считает задачу унификации кларков химических элементов в почвах мира не только сложной методически, но и далекой от решения. Так, в статье Paritat P.de и Reimann C. [154] дан критический обзор этой проблемы. При сравнении данных 8 авторов по медиальному содержанию 10 макро- и 16 микроэлементов, ГД изменялся от 1,44 до 6,80 единиц. При этом до 2-х единиц варьирование было характерно для 11 химических элементов, от >2 до 5 единиц – 13, а более 5 единиц – 2 химических элемента (Ca и Na) континентальной коры, что не обеспечивает надежных оценок природных содержаний элементов в почвах.

Анализируя количественные параметры по 10 макроэлементам, 16 микроэлементам и 14 химическим элементам, экстрагированным из почв Австралии (1315 проб) и Европы (2211А) «царской водкой», авторы констатировали следующее. Для многих элементов отмечались существенные различия между опубликованными средними концентрациями в почвах мира и средними концентрациями, наблюдаемыми на двух континентах (Европы и Австралии), несмотря на то, что общая площадь пробоотбора составляла 5,6 и 6,2 млн км², соответственно.

Прямое сравнение с другими континентальными данными было затруднительно из-за того, что часто в работах указано не среднее значение, а медиана как более надежный параметр. Авторы также критически относятся к мировой базе данных литологических единиц: она недостаточно совершенна и является плохим прогностическим параметром химии почв. Кроме того, процессы, связанные с климатом, такие как оледенение и выветривание, являются сильными модификаторами геохимического состава, унаследованного от коренных пород в процессе почвообразования. Для преодоления существующих недостатков прогнозируемых глобальных или мировых

почвенных геохимических референтных значений авторы предлагают предварительные эмпирические глобальные эталонные значения почвы на основе результатов анализа представительного числа образцов почвы из двух континентов (PEGS2). Сравнение данных представлено в табл. 2.3.

Табл. 2.3 PEGS2 отражает предварительные эмпирические глобальные эталонные значения почвы, GEMAS Ap – Службу геохимического картирования сельскохозяйственных почв, пахотный горизонт A, NGSA Tc – Национальную геохимическую службу Австралии, верхний выход осадков, собранных в качестве композитов от 0 до 10 см.

Таблица 2.3. Медианные значения химического состава почв по данным континентальных геохимических служб Европы (GEMAS Ap) и Австралии (NGSA Tc) и предварительные данные по глобальной оценке состава почв, основанные на данных по двум континентам (PEGS2) [154]

Оксид, химический элемент	Пашня медиана	Осадки медиана	Эталонное значение (PEGS2)
<i>Основной состав, весовые % (общее содержание)</i>			
Al ₂ O ₃	10,5	8,1	9,3
CaO	1,2	0,5	0,8
Fe ₂ O ₃	3,6	3,2	3,4
K ₂ O	1,9	1,2	1,6
MgO	1,0	0,5	0,7
MnO	0,08	0,04	0,06
Na ₂ O	0,79	0,30	0,55
P ₂ O ₅	0,18	0,06	0,12
SiO ₂	66,8	77,5	72,2
TiO ₂	0,62	0,58	0,60
<i>Микроэлементы, мг/кг (общее содержание)</i>			
As	7	3	5
Ba	391	315	353
Ce	59	42	51
Co	9	8	9
Cr	64	48	56
Ga	12	10	11
Nb	13	9	11
Ni	21	15	18
Pb	21	13	17
Rb	75	51	63
Sr	102	68	85
Th	9	8	8
V	70	55	63
Y	28	21	25
Zn	62	31	47
Zr	263	304	284
<i>Микроэлементы, извлекаемые «царской водкой», мг/кг</i>			
Ag	0,038	0,012	0,025
As	5,7	1,6	3,6
Bi	0,17	0,12	0,15
Cd	0,18	0,04	0,11

Оксид, химический элемент	Пашня медиана	Осадки медиана	Эталонное значение (PEGS2)
Ce	29	29	29
Co	7,8	6,3	7,0
Cs	1,1	0,8	1,0
Cu	15	11	13
Fe	17632	16500	17066
La	15	14	14
Li	12	5,7	8,7
Mn	462	279	370
Mo	0,42	0,20	0,31
Pb	15	7	11
<i>Другие параметры</i>			
Потери при прокаливании, %	8,7	5,5	7,1
pH	5,8	5,7	5,7

В связи с обсуждаемой проблемой уместно подчеркнуть, как справедливо отметил Д.В. Ладонин [73], кризис 90-х годов прошлого столетия в изучении загрязнения почв «тяжелыми металлами» (ТМ). Его сущность состояла в аналитическом методическом отставании, неэффективности устаревших методов анализа и подготовки проб, слабой изученности форм соединений ТМ, опирающихся на современные представления о химии ТМ в почвах. Кроме того, существует несоответствие действующих нормативов (ПДК и ОДК) реальному набору элементов, загрязняющих почву вокруг конкретных источников.

О нормативах химических элементов в почвах

В настоящее время в биогеохимических исследованиях оценки экологического статуса химических элементов используют не только кларки, но и фоновые геохимические уровни и гигиенические нормативы, включая предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно допустимые концентрации (ОДК). В связи с обострением техногенных проблем исследователи стали чаще обращаться к нормативам по допустимому уровню содержания химических элементов в почвах. В результате были установлены противоречия между реальными уровнями риска и существующими немногочисленными ПДК химических элементов в почвах.

При анализе данных по содержанию мышьяка в различных почвах Волгоградской области было установлено несоответствие реального уровня металлоида существующим значениям ПДК [7]. Показано, что оценка слабой степени загрязнения мышьяком почв при его содержании от двух фоновых значений до ПДК недостаточно корректна. Слабое загрязнение мышьяком почв более реально при его содержании от фона до ПДК, рассчитанное как превышение фоновых величин на 2 мг/кг. Предложены следующие оценочные градации накопления мышьяка в почвах: величина коэффициента концентрации (отношение содержания мышьяка-

ка в почве к его кларку, K_k) меньше 1 указывает на отсутствие загрязнения, от 1 до 2 – на слабую степень загрязнения, а более 2-х – на сильное загрязнение [7].

Проблемы нормирования неоднократно обсуждались на международных биогеохимических школах [41, 50, 131]. Так, профессор Е.В. Евстафьева (Симферополь) [36] отметила, что в соответствии с методическими рекомендациями Конвенции о трансграничных переносах атмосферных загрязнителей на дальние расстояния (LRTAP) в качестве экологического норматива допустимого уровня воздействия загрязняющих веществ разные типы экосистем используют критические нагрузки, позволяющие учитывать их природное разнообразие и устойчивость к техногенному воздействию. Она предложила переход на современное биогеохимическое нормирование, имеющее биогеохимическую основу. По ее мнению, дальнейшее использование ПДК в качестве нормативов присутствия загрязнителей в различных компонентах среды становится несостоятельным.

Критике некоторые российские гигиенические нормативы экологической оценки почв подверг профессор А.И. Сысо (Новосибирск) [96, 97]. Он подчеркнул слабую научную обоснованность отечественных ОДК неорганических загрязнителей почв из-за несовпадения методик определения. Докладчик выразил опасение, что использование таких нормативов приводит к ошибкам в определении степени загрязнения почв, поэтому их необходимо совершенствовать. По его мнению, анализ действующих в России гигиенических нормативов ПДК неорганических химических веществ в почве выявил их слабую научную обоснованность из-за несовершенства методических подходов. В отношении макро- и микроэлементов нормативы противоречат знаниям агрохимии, биогеохимии и геохимии о природном уровне их содержания в почвах разных регионов, необходимости растениям и опасности для окружающей среды (табл. 2.4). Использование таких нормативов приводит к ошибкам в определении загрязнения почв и его причин, поэтому их необходимо совершенствовать.

Приведенные в табл. 2.4 данные свидетельствуют о недостаточной нормативной базе в области почвоведения и гигиены почв. Более обоснованной является разработка региональных нормативов для различного типа почв с учетом почвенно-геохимических ассоциаций и их резистентностью к химическим загрязнениям.

Дефицит и низкая информативность нормируемых параметров для химических элементов в почвах – ПДК – активизировала ученых-почвоведов к разработке нормативов другими методами. Прежде всего, следует упомянуть статистический прием определения уровней допустимых концентраций химических веществ в почвах. Он состоит в определении усредненных (наиболее распространенных) уровней содержания химических элементов в природных средах в естественных условиях. Теоретическая основа такого подхода: среднее содержание химических элементов в природных средах в естественных условиях соответствует условиям нормального состояния живых организмов [83].

На этой основе рассчитаны предельные уровни содержания различных химических элементов в почвах разных стран (табл. 2.5).

Таблица. 2.4 Критерии оценки содержания макро- и микроэлементов в почвах, в мг/кг абсолютно сухой почвы [96] с дополнениями

Наименование вещества, оцени- ваемая форма	ПДК/ОДК	Кларк (фон) в почвах	Агрохимические и биогеохимические пределы		
			дефицит	норма	избыток
Валовое содержание					
Pb	32/32-132	10,0	-	-	-
As	2,0/2,0-10	5,0	-	-	-
V	150,0/-	100	-	-	-
Hg	2,1/-	0,01	-	-	-
Sb	4,5/-	1,0	-	-	-
Mn	1500/-	850	<300/ <400	<300-2200/ 400-3000	>2200/ >3000
Zn	-/55-220	50	<15/<30	15-110/30-70	>110/>70
Cu	-/33-132	20	<5-7/<6-15	7-5-/15-60	>50/>60
Co	-	8	<2-3/<2-7	/7-30	>22/>30
B	-	-	<6-30	6-30	>30
Mo	-	-	<1,5	1,5-4,0	>4,0
Sr	-	-	?	600	600-1000
I	-	-	2-5	5-40	>40
Подвижные (подв.) и водорастворимая (вр.) формы					
Нитраты подв. (по NO ₃ / на N- NO ₃)	130,0/ 29,4	-	<89/ <20	89-222/ 20-50	>222/ >50
КЖУ подв. (P ₂ O ₅)	27,2	-	<50	50-200	>200
Суперфосфат(по P ₂ O ₅)	200,0	-	<50	50-200	>200
Хлорид калия (по K ₂ O)	360(560)	-	<100	100-600	>600
Серная кислота (по S)	160,0	-	<6	6-12	>12
Mn подв.	140,0	-	<10	10,1-20,0	>20
Zn подв.	23,0	-	<2,0	2,1-5,0	>12
Cu подв.	3,0	-	<0,20	0,21-0,50	>0,50
Co подв.	5,0	-	<0,15	0,16-0,30	>0,30
F подв.	2,8	-	-	-	-
F вр.	10,0	-	-	-	-

Примечания: (-) – значение не установлено; для валового количества элементов в числителе агрохимические, а в знаменателе биогеохимические пределы [49]; для подвижных форм макро- и микроэлементов даны агрохимические пределы.

Таблица 2.5. ПДК химических элементов в почвах (мг/кг) по данным исследователей разных стран

Микро-элемент	Источник информации				
	[126]	[148]	[141, 142]	[144]	[143]
As	50	25	30	20	15
B	100	100	25	-	-
Be	10	10	10	-	-
Cd	5	8	5	3	-

Микро- элемент	Источник информации				
	[126]	[148]	[141, 142]	[144]	[143]
Co	50	25	40	50	50
Cr	100	75	100	100	-
Cu	100	100	100	100	125
F	500	-	1000	200	-
Hg	5	0,3	5	2	-
Mo	10	2	10	5	-
Ni	100	100	100	100	100
Pb	100	200	100	100	100
Se	10	5	10	10	-
V	50	60	100	50	-
Zn	100	400	300	300	250

Примечания: (-) нет данных.

Так, в Российской Федерации разработаны нормативы ОДК (ориентировочно допустимые концентрации) группы химических элементов в почвах. В основу группировки почв по устойчивости к тяжелым металлам в первую очередь положены кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия, преобладающие в тех или иных почвах [83]. При этом принято во внимание распространение основных геохимических ассоциаций почв на территории России.

Таблица 2.6. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах (общее содержание, мг/кг) [26].

Группы почв	Микроэлементы					
	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
песчаные и супесчаные	20	33	55	2	0,5	32
кислые суглинистые и глинистые, рН КС1 > 5,5	40	66	110	5	1,0	65
близкие к нейтральным, нейтральные (суглинистые и глинистые), рН КС1 > 5,5	80	120	220	10	2,0	130

Наибольшую площадь распространения (60-70%) имеют геохимические ассоциации почв с кислой и нейтральной реакцией среды с подразделением на группы: почвы с очень кислой и кислой реакцией (рН водной вытяжки < 5); почвы со слабокислой и нейтральной средой (рН 5-7) (табл. 2.6).

В более позднем варианте ОДК практически нет изменений в концентрациях металлов и мышьяка. Осталась та же градация по различным типам почв. Изменения внесены только для меди: для нейтральных почв ОДК увеличено до 132 мг/кг [27].

В отличие от зарубежных, ОДК рассчитаны с учетом фоновое содержания и дифференцированы в зависимости от реакции и гранулометрического состава почв.

Уровни ОДК для одного и того же элемента, но для почв с разными свойствами различаются в 4-5 раз. В Германии имеется опыт разработки ориентировочных допустимых концентраций тяжелых металлов в почвах с учетом вида использования почв.

В этих нормативах основными критериями являются допустимый и токсичный уровни содержания химических элементов в почвах. Токсичный уровень в 2-5 раз превышает допустимый уровень содержания тяжелых металлов. В данном случае за допустимые уровни принимаются относительно высокие содержания тяжелых металлов в почвах, что, возможно, соответствует реальному состоянию почв названных видов использования в Германии. В Голландии используемые критерии включают информацию не только о безопасных уровнях металлов, но и рекомендации по использованию загрязненных почв.

В табл. 2.7 приведены сравнительные данные по нормативам толерантных уровней металлов в почвах. Российские нормативы отличаются от рекомендаций других стран весьма низкими значениями.

Таблица 2.7. Сравнительные толерантные уровни содержания тяжелых металлов в почвах [51, 118, 145, 152, 163, 164, 168]

Металл	Толерантные уровни металлов, мг/кг					
	РФ	США	Болгария	Финляндия	Нидерланды	Германия
Cd	0,5-2,0	30-800	0,6	10-20	0,8-20	10-60
Pb	32-130	300-6000	45	200-750	85-600	200-2000
Zn	55-120	2500-100000	160	250-400	140-3000	-
Cu	33-132	-	60	150-200	36-500	-

Примечания: (-) – нет рекомендаций.

Они приближаются только к нормативам болгарских ученых [118]. Максимальные значения присущи ПДК металлов в США. Они практически характеризуют техногенные месторождения металлов.

В некоторых случаях при отсутствии нормативов загрязнение почв выявляют по пятикратному превышению фоновое содержания химического элемента в почвах [55].

Представляет интерес также способ определения ОДК тяжелых металлов в загрязненных почвах, предложенный Ю.Н. Водяницким [20]. Способ включает определение суммы предельно допустимой добавки ПДД металла/металлоида и его фонового содержания Сф. Причем определяют содержание тяжелого металла/металлоида и содержание элемента-репера R в виде Zr или Ti как в поверхностном горизонте A, так и в материнской породе C, с последующим подсчетом локального фонового содержания тяжелого металла/металлоида Сф из выражения $Сф = MeC \cdot RA \cdot RC$, где MeC – содержание металла/металлоида; RA – содержание элемента-репера в поверхностном горизонте A; RC – содержание элемента-репера в материнской породе C; после чего локальное значение ОДК тяжелого металла/металлоида рассчитывается из выражения $ОДК^* = ПДД + Сф$. Достигается повышение точности анализа за счет индивидуального учета фонового содержания определяемых элементов [20].

Следует также обратить внимание, что нормативов необходимых микроэлементов, связанных с их недостаточностью в почвах, до сих пор нет. Тем не менее, дефицит незаменимых микроэлементов в растениях является широко распространенной проблемой в медицине и сельском хозяйстве [43, 159] (табл. 2.8).

В последние годы проблемы дефицита микроэлементов становятся еще более актуальными по следующим причинам:

- из-за увеличения потребности в микроэлементах при интенсификации производства сельскохозяйственных культур;
- в результате использования малопродуктивных почв;
- из-за высоких темпов роста населения и урбанизации плодородных земель;
- по причине использования высококачественных макроудобрений с низким содержанием микроэлементов;
- в результате снижения биодоступности микроэлементов при неправильной агротехнике, например, при избыточном известковании [43].

Дефицит микроэлементов приобретает все более острое значение и в животноводстве, так как нераспаханные участки земли используются для выпаса скота и кормопроизводства, что, в свою очередь, обусловлено повышенным спросом на продовольствие и другими видами использования земель [22]. Однако детальное решение этой проблемы еще впереди.

Таблица 2.8. Связь микроэлементной недостаточности с основными типами почв [159]

Почвенная группа	Лимитирующие свойства	Дефицит	Дополнительные проблемы
Акрисоли	Выщелоченные, с сильной кислотностью	Большинство микроэлементов	Токсичность Fe и Mn
Андосоли	Аморфные гидратированные оксиды	B, Mo	Токсичность Al
Ареносоли	Песчаная текстура	Cu, Fe, Mn, Zn	-
Черноземы	Высокий pH, CaCO ₃	Fe, Mn, Zn	-
Феррал-соли	Сильно выветренные, аккумулярованы оксиды Al и Fe	Mo	Токсичность Al, Fe и Mn
Глейсоли	Заболачивание	Mn	Токсичность Fe и Mo
Гистосоли	Накапливание органического вещества, заболачивание	Cu	-
Каштаноземы	Высокий pH, CaCO ₃	Cu, Mn, Zn	-
Планосоли	Сильно выщелоченные, заболачивание	Большинство микроэлементов	-
Подзолы	Кислые, выщелачивание, прочные органокомплексы	Co, Cu и большинство других	-
Рендзины Лептосоли	Мелкоземистые, известковые	Fe, Mn, Zn	-
Солонцы	Высокий pH, аккумуляция Na	Cu, Fe, Mn, Zn	-
Ермосоли	Аридные, высокий pH, карбонат Са	Co, Fe, Zn	-

Примечания: (-) нет данных.

Роль аэрозолей в биосфере: биогеохимические аспекты

В формировании глобальных и локальных циклов химических элементов существенная роль принадлежит атмосферной составляющей, отражающей массоперенос веществ в системе «океан – атмосфера – континенты, почва – растение – атмосфера». Функционирование биогеоценозов во многом зависит от этого глобального процесса, который изучен явно недостаточно. Как правило, атмосферная техногенная эмиссия ряда металлов и металлоидов в большинстве случаев значительно превосходит их природную эмиссию.

Миграция вещества в биосфере в форме аэрозолей является одной из главных составляющих биогеохимических циклов. Миллионы тонн вещества, возникающего в процессе гипергенного выветривания, рассеиваются в биосфере и поступает в тропосферу.

Основные источники аэрозолей химических элементов и их соединений:

- вулканические процессы;
- обмен в системе «Мировой океан – атмосфера и континенты»;
- динамическое взаимодействие в блоке почвы – растения – микроорганизмы;
- дыхание и жизнедеятельность организмов;
- техногенные причины (сжигание топлива, пожары, аварии и др.) [120].

Биогенная миграция отражает постоянное взаимодействие организмов (живого вещества) и литосферы и является одной из движущих сил планетарных геохимических процессов.

По В.И. Вернадскому, биогенная миграция земных атомов обусловлена: «Во первых, метаболизмом живого организма – его дыханием, питанием, различными отбросами; во-вторых, ростом организмов и, в третьих, размножением, увеличением числа организмов» [13]. Таким образом, В.И. Вернадский придавал особое значение миграции вещества за счет процессов дыхания, включая фотосинтетические процессы.

Биогенная миграция составляет основу биогеохимических циклов: планетарных (глобальных), региональных и локальных. Выделение и формирование фитоаэрозолей – один из определяющих процессов при выделении растениями газов, эфиров, терпенов и многих элементоорганических соединений. Образование, миграция и трансформация аэрозолей составляют основу планетарного массообмена. Кроме глобальных процессов обмена веществом представляют интерес локальные процессы образования аэрозолей в приземной атмосфере (например, алкилселениды, метилированные формы мышьяка, ртути, сурьмы и других химических элементов). Многое нам неизвестно и это еще предстоит выяснить.

В биогеохимии проблема аэрозолей (атмосферная составляющая цикла) является важной в связи с миграцией химических элементов в цепи горные породы – атмосфера – гидросфера – почва – растения – человек и животные [129]

Миграции химических элементов с аэрозолями

Атмосферные газы часто рассматривают вместе с почвой, так как они вместе определяют процессы жизнедеятельности многих организмов Земли. Их состав приведен в табл. 2.9.

Надземная атмосфера в основном состоит из азота, кислорода, аргона, углекислого газа. Объемные проценты среднего состава воздуха на уровне моря, лишённого водяных паров, составляют 78,09%, 20,95%, 0,93% и 0,03% соответственно. Кроме этого, в атмосферном воздухе содержатся инертные газы, водород, метан, окислы азота, аммиак, озон, пары йода, ртуть, летучие вещества, выделяемые растениями (фитонциды), радон. Переменными компонентами воздуха являются вода в твердой, жидкой

и газообразной фазах, пыль, микроорганизмы. Атмосфера обладает свойствами коллоидных систем, и основная часть примесей в атмосфере содержится в виде аэрозоля.

Таблица 2.9. Постоянные компоненты атмосферного воздуха [21]

Компонент	Содержание, объемные %	Устойчивость	Химические реакции, определяющие устойчивость
N ₂	78,084	+	-
O ₂	20,946	-	Медленно реагирует с FeO, H ₂ S и соединениями углерода
Ar	0,934	+	-
CO ₂	0,033	+	Медленно реагирует с силикатами, поглощается при фотосинтезе
³ He	6.55·10 ⁻¹²	+	-
⁴ He	5,24·10 ⁻⁶	+-	-
Ne	18,18·10 ⁻⁶	+	-
CH ₄	2,10 ⁻⁶	-	CH ₄ + 2O ₂ → CO ₂ + 2H ₂ O
Kr	1,14·10 ⁻⁶	+	-
H ₂	0,5·10 ⁻⁶	-	2H ₂ + O ₂ → 2H ₂ O
N ₂ O	0.5·10 ⁻⁶	-	2N ₂ O → 2N ₂ + O ₂
Xe	0,087·10 ⁻⁶	+	-

Примечания: (-) – реакции неизвестны.

Кроме перечисленных в табл. 2.9 газов и паров воды, в атмосфере находятся радиоактивные газы (радон и торон), которые иногда (особенно Rn) концентрируются в приземном воздухе и иногда в помещениях. Обычно это происходит над залежами урана и тория и над разрывными нарушениями в земной коре. Скопления природных радиоактивных газов могут оказать отрицательное воздействие на жизнедеятельность животных и человека. В последнее время такие явления чаще имеют техногенное происхождение и связаны с «мирным использованием атома» [155].

Перемещение примесей с воздушными потоками носит название аэральной миграции. Интегральная геохимическая нагрузка атмосферных потоков определяется аэрозолями самого разного размера – от ионов и агрегатов молекул до частиц. Количественно преобладают частицы размером меньше 0,1 мкм (частицы Айтмена). Они являются основными ядрами конденсации водяного пара. Частицы более крупного размера составляют основную часть суммарной массы аэрозольных примесей, но численно они уступают частицам Айтмена (рис. 2.4) [172].

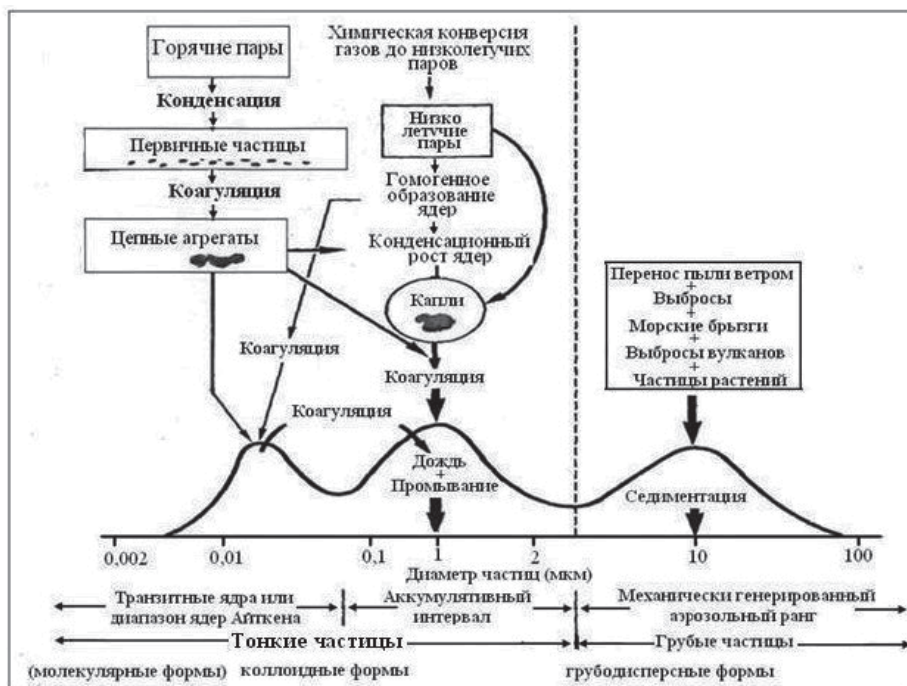


Рис. 2.4. Схема формирования, распределения и трансформации атмосферных аэрозолей [172] с дополнениями.

Аэрозоли представляют собой основные компоненты атмосферы. Их естественная концентрация выше на континентах и измеряется десятками мкг в 1 м^3 газа; над океанами она на порядок меньше. Максимальное содержание аэрозолей, переносимых непосредственно над поверхностью Земли, резко снижается до высоты 5 км [125, 155]. Изучение состава аэрозолей показало, что в районах отсутствия промышленных предприятий они содержат микроэлементы в следующих концентрациях (в $\text{нг}/\text{м}^3$):

$n \cdot 10$: $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{V} > \text{Ni} > \text{As}$;

n : $\text{Cd} > \text{Se} > \text{Co}$; $\text{Hg} \sim 1 - 2$; $\text{Sb} \approx 1$; $\text{Sc} \sim 0,1 - 1,0$.

Такие концентрации рассматриваемых элементов обычны и считаются безвредными.

Существует довольно активный массообмен между поверхностью суши и тропосферой. Дисперсные частицы рыхлых поверхностных отложений, подхваченные ветром, служат в качестве носителей металлов в тропосфере.

В результате многочисленных осадков и поглощения дисперсных частиц масса этих частиц, поступающих в тропосферу ежегодно, составляет около $5,8 \times 10^9$ т. Осаждение на поверхности Земли приближается к 4×10^9 т. Разница $1,8 \times 10^9$ т в год удаляется за пределы континентов и осаждается на поверхности Мирового океана и на ледниках [125].

Характерной особенностью аэрозольных частиц является их обогащение тяжелыми металлами. Для тяжелых металлов коэффициент аэрозольного обогащения (соотношение между средними концентрациями металлов

в аэрозольных частицах и их кларковым значением) составляет от 10 до 10 х п. В результате частицы пыли обогащаются за счет сорбции металлов, поступающих в тропосферу в газообразной форме [31].

Несмотря на то, что большая часть тяжелых металлов из планетарного живого вещества сосредоточена в земной растительности, объемы металлов, которые проходят через фотосинтезирующие организмы океана и континентальной поверхности, сопоставимы. Это обусловлено разными темпами биологического круговорота на суше и в океане [19, 125].

Системы Мирового океана и континентов Земли объединены массообменом с тяжелыми металлами. Воздушные массы океанического происхождения передают около 44×10^{12} т атмосферных осадков вместе с большим количеством морских аэрозолей на континент. Перенос металла не так высок, но достигает десятков и сотен тысяч тонн в год [3, 125].

Как указывалось выше, несколько миллионов тонн тяжелых металлов удаляется с речным стоком с суши в океан ежегодно. Стабильно низкая концентрация металлов в Мировом океане поддерживается за счет осадков на преобладающей по массе металлов береговой части морей в дельтах, эстуариях, в узком круговом континентальном шельфе. Второй массовый расход металлов, от континентов к океану, связан с передачей ветром терригенных частиц пыли, большинство из которых также осаждаются и на континентах. Таким образом, отложения морских осадков могут служить основным резервуаром тяжелых металлов, конечным звеном циклов массообмена с континентом.

В.В. Добровольским установлено, что атмосферные осадки в пределах коралловых островов в Индийском океане играют важную роль в формировании их плодородного слоя и локальных биогеохимических циклов (табл. 2.10) [31, 125].

Таблица 2.10. Поступление тяжелых металлов на поверхность коралловых островов в западной части Индийского океана [31]

Металлы	Массы металлов, поступающих за год, в кг/км ²	
	в растворимой форме с дождями	с сухими осаднениями
Железо	3-9	90-108
Марганец	6-18	9-16
Медь	3-9	0,3-0,6
Цинк	7-21	1,4-1,8
Свинец	6-18	0,4-0,7
Никель	1,5-4,5	0,1-0,25

Необходимо отметить, что в настоящее время российскими учеными было тщательно изучено поведение аэрозолей в Арктике и в пределах озера Байкал [3, 19], а К.П. Куценогим детально освещены процессы формирования и трансформации аэрозолей в Западной Сибири в нормальных условиях и при пожаре [72, 146].

Локальный массоперенос микроэлементов

При исследовании аэрозолей, как региональных, так и локальных циклов, часто используют атмосферных осадки (снег, дождь). В настоящее время состав выпадений является одним из основных параметров оценки экологического состояния территорий.

Так, было установлено формирование техногенных аномалий и изменение содержания макро- и микроэлементов в сравнении с их содержанием в фоновом режиме на территории Восточной Мещёры (Московская область). В результате комплексного исследования луговых сообществ в этом районе (изучение химического элементного состава снежного покрова, воды, почвы, растений) было показано, что микроэлементный состав этих аномалий в почвах в целом соответствует содержанию элементов-примесей от выбросов промышленных предприятий. При этом содержание химических элементов в растениях в большинстве случаев коррелирует с их концентрацией в почвах [25].

Показано, что снеговые воды Северной Мещёры гидрокарбонатно-сульфатно-кальциевого типа с повышенной и средней минерализацией, слабокислые, что отражает локальное техногенное загрязнение территории. Среди металлов, представленных в снежном покрове, преобладают цинк, кадмий, свинец, медь и кобальт (табл. 2.11).

Таблица 2.11. Содержание химических элементов в снеговой воде в разных участках в г. Ликино-Дулево (Восточная Мещёра)(фаза раствора, мкг/л) [25].

Химический элемент	Участок					
	1	2	3	4	5	6
Al	40,1	44,4	27,8	30,7	83,2	99,6
Ba	11,2	13,4	10,2	7,3	22,6	22,6
Ca	273	322	293	273	452	445
Cd	1,01	1,18	следы	1,02	следы	следы
Cr	0,27	0,33	0,13	0,17	0,54	0,62
Cu	6,07	7,03	5,3	5,18	8,92	9,27
Mg	32,8	43,8	11,2	13,4	57,8	62,7
Mn	1,24	1,82	0,82	1,03	2,02	2,63
Mo	0,09	0,19	0,03	0,08	0,10	0,27
Ni	1,2	1,4	0,87	0,9	1,5	1,8
Pb	10,5	11,7	0,3	0,7	0,5	0,7
Sr	1,9	2,2	1,0	1,1	1,9	2,0
Zn	8,9	9,5	8,3	7,3	7,9	8,4
Co	0,26	0,26	следы	0,15	следы	следы
Fe	8,31	9,26	3,2	4,53	11,9	12,7
K	58,9	58,9	55,3	54,5	55,2	56,1
B	4,23	4,23	2,13	5,32	7,21	7,77
Na	107	123	103	142	141	152

Техногенные аномалии выявляются по анализу гумусового горизонта почв, то есть общая структура загрязнения ландшафтов Северной Мещёры отражается на составе почв. Ключевой особенностью этого таксона является соединение очагов загрязнения с ближайшими участками промышленных предприятий.

В автономных ландшафтах проявляется дифференциация распределения химических элементов по профилю почв. В супераквальных ландшафтах накопление элементов (Fe, Mn, Se, Zn) наблюдается в нижней части профиля. Обнаруживается также тенденция ко второму максимуму распределения Pb, Zn, Cd в иллювиальном горизонте дерново-подзолистых почв [81].

Распределение подвижных форм по профилю совпадает с распределением общего содержания металлов, но проявляется более четко. Было установлено, что содержание подвижных форм в почвах антропогенных участков соответствует 10-15% от всего количества, а в почвах фоновых участков – 5-10% от общего содержания. Степень аккумуляирования различных металлов луговыми растениями имеет вид:

K, Ca, Fe, Al > Mn, Zn, Na > Pb, Sn, Cr, Cu > Cd, Mo, Ni, Co > Hg, Se, I.

У большинства доминирующих видов луговых растений обнаружены биологические реакции (морфологические изменения), а также уменьшение индекса биоразнообразия. Флористический состав луговых сообществ Мещёры в пределах антропогенных ландшафтов менее обильный по сравнению с ботанической структурой участков на фоновых территориях. Признаки хлороза и некроза листьев луговых растений, произрастающих в техногенных местах, встречаются чаще и сопровождаются снижением Ca, Na, Mn и повышением содержания Fe, Al, Zn, Sn по сравнению с аналогичными видами растений фоновых участков. Проявляется антагонизм между железом и цинком, железом и марганцем [25].

Средняя асимметрия на признак у клевера лугового (*Trifolium pratense* L), произрастающего на техногенных участках, была равна 4-5 баллам по шкале стабильности развития, что соответствует максимальному нарушению гомеостаза развития природных популяций клевера лугового. Этот параметр коррелирует с эколого-геохимическими параметрами загрязнения ландшафтов и биогеохимическими критериями оценки экологического состояния территорий [25].

Сравнение концентрации элементов в растениях луговых сообществ Северной Мещёры с биогеохимическими критериями позволяет отнести ряд локальных территорий к зонам риска по Fe, Ni, Cr, Pb, Cd. На основе элементного химического состава почв и растений, а также реакций растений луговых сообществ комплекс ландшафтов Восточной Мещёры (Московская область) можно отнести к техногенной биогеохимической провинции в Нечерноземной зоне с повышенным содержанием Fe, Ni, Pb, Cr, Cd в почвах и растениях [25, 128].

Другой пример локального массообмена металлов касается территории Воронежского государственного биосферного заповедника (ВГБЗ).

Скопления живого вещества в форме лесных массивов, фитомассы пойменных рек, болот могут быть резервуарами аккумуляирования различных микроэлементов и техногенных потоков веществ. Проведенное выборочное опробование лесных биогеоценозов Воронежского ВГБЗ показало, что опады и листья деревьев, укусы трав, а также ряд водных растений содержали несколько повышенное содержание хрома, цинка и кадмия, несмотря на низкие концентрации элементов в почвах [102]. Кроме того, пробы воды

из р. Воронеж содержали более высокие концентрации металлов, чем образцы из других водоисточников.

Трансекта биогеохимического опробования охватывала всю пойму р. Воронеж от г. Липецка до г. Воронеж, включая Воронежское водохранилище. Маршрут включал 9 комплексных площадок, представленных культурами сосны и березы, а также лесными массивами (бор, суборь, дубрава, судубрава). Почвы обследуемого района в основном дерново-лесные песчаные, дерново-лесные ортзандровые на древнеаллювиальных песчаных отложениях. Реже встречались аллювиально-лугово-болотные оторфяненные, аллювиально-луговые слоистые на речном аллювии, серые лесные глеевые почвы.

Сухопутное живое вещество представлено листьями дуба, березы, ольхи, ивы, хвоей сосны, укусами травянистых растений, клевером луговым, древесным опадом, мхами и грибами класса *Basidiomycetes*. Для оценки степени загрязнения биогеоценозов использовали параметр аномальности, представляющий собой частное от деления числа растительных проб с превышением норматива по рассматриваемым элементам (n) к числу исследуемых образцов на площадке: $A_{\text{сум.}} = n/n_1$. Аномальным уровнем микроэлемента считали превышение ($>$) ПДК химических элементов по растительным кормам [102]. Интенсивность аэрогенного поступления оценивалась по опадо-растительному коэффициенту для рассматриваемого лесного биогеоценоза: $K_{\text{оп-р}} = C_{\text{оп}}/C_{\text{р}}$, где $C_{\text{оп}}$ – концентрация химического элемента в опаде (листья, хвоя деревьев), $C_{\text{р}}$ – концентрация химического элемента в укусе травянистых растений.

Установлено, что по микроэлементному составу живое вещество лесных биогеоценозов дифференцировано. Максимальные концентрации металлов (Fe, Zn, Ni, Pb, Cd, Cr) обнаружены в низших растениях (мох, в особенности почвенные разновидности). Затем следуют листья и опад древесных видов-эдикаторов. В меньшей степени металлы аккумулируются травянистыми растениями лесов и пойменных лугов. Концентрации металлов и селена в различных видах мхов, отобранных на протяжении поймы р. Воронеж, колебались (в мг/кг): 985-17296 (Fe), 9-85 (Zn), 0,9-3,9 (Cu), 0,3-2,5 (Ni), 0,2-30,7 (Pb), 0,09-0,57 (Cd), 0,007-0,021 (Hg), 0,3-4,1 (Cr), 0,21-0,88 (Se).

В опадах, листьях и хвое сосны содержание металлов и селена изменялось следующим образом (в мг/кг): 122-5445 (Fe), 7-68 (Zn), 1,7-4,5 (Cu), $<0,1$ -3,0 (Ni), $<0,1$ -1,3 (Pb), $<0,01$ -0,26 (Cd), $<0,1$ -1,3 (Cr), 0,009-0,034 (Hg), 0,067-0,417 (Se). При этом Fe, Zn и Cd наиболее часто аккумулировались листьями березы и ивы. Листья ивы часто также содержат более высокие концентрации кадмия. Листья дуба и ольхи в меньшей степени накапливали металлы, кроме меди (3,2-4,5 мг/кг). Хвоя сосны вблизи техногенных источников отличается повышенным уровнем хрома (до 1,3 мг/кг), железа (690-824 мг/кг), но в большинстве случаев обеднена другими микроэлементами [46, 102].

Укусы трав в меньшей степени, чем мхи и древесные растения, аккумулируют металлы и селен (в мг/кг): 233-1781 (Fe), 8-16 (Zn), 1,1-3,6 (Cu), $<0,1$ -0,9 (Ni), $<0,1$ -0,9 (Pb), $<0,01$ (Cd), $<0,1$ -0,3 (Cr), 0,007-0,033 (Hg) и 0,073-0,26 (Se).

Анализ ряда грибов класса Basidiomycetes показал заметную аккумулятивную дифференциацию относительно микроэлементов. Так, красный мухомор (*Amanita muscaria* (Fr. ex L.) Quel.) активно накапливал цинк (47-54 мг/кг сухого вещества), но в особенности кадмий (4,60-4,64 мг/кг) и селен (0,89-1,76 мг/кг), причем концентрации селена положительно коррелировали с уровнем железа. Аккумулятивное поведение металлов и селена вешенкой (*Pleorotus ostreatus* (Fr.ex Jaeq.), обитающей на ольхе, практически напоминало характер накопления элементов фолитой оттопыренной, обитающей на дубе. Однако, в отличие от фолиты, вешенка отличалась очень низкими концентрациями свинца ($<0,1$ мг/кг; $K_6 = 32$). Безусловно, грибы могут служить одним из приоритетных источников поступления Cd, Se, Zn и Cu в организм диких животных [46].

Опадо-растительный коэффициент трансекты поймы р. Воронеж (Липецк-Воронеж) для различных химических элементов изменялся следующим образом: 1,4-3,1 (Fe), 1,1-3,8 (Zn), 0,7-2,7 (Cu), 0,6-50,0 (Ni), 0,5-49,0 (Pb), 1,0-26,0 (Cd), 0,3-7,0 (Cr), 0,6-1,7 (Hg), 0,6-1,8 (Se).

Для всех рассматриваемых химических элементов, кроме ртути и селена, колебания коэффициента значительны, что свидетельствует о различных источниках и путях поступления металлов в лесные биогеоценозы. Анализ опадо-растительного коэффициента позволяет наметить косвенно основные потоки металлов, идущих как со стороны Липецка, так и Воронежа. Так, для Липецка характерна эмиссия Fe, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, а для Воронежа – Zn, Cu, и Pb [46].

Следует заметить, что отобранные пробы укусов растений, опады, листья и хвоя деревьев в ряде случаев отличались аномально повышенными концентрациями в них Fe, Zn, Ni, Pb, Cd, Cr и в одном случае – селена. Параметр аномальности элементного состава растений колебался от 0 до 2,33. Наиболее аномальные значения параметра были характерны для лесных биогеоценозов поймы р. Воронеж на расстоянии 20 км от Липецкого металлургического комбината (рис. 2.5) [102].

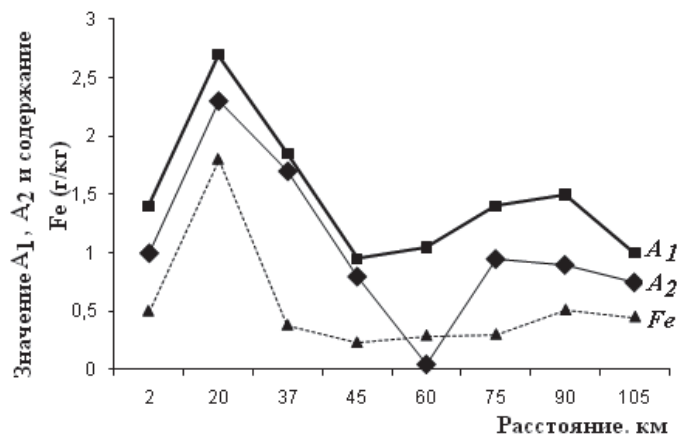


Рис. 2.5. Изменение параметра аномальности ($A_{\text{сум}} = n/n_1$) в пределах трансекты Липецк-Воронеж. A_1 – суммарный параметр аномальности для травянистых растений с учетом прибрежных растений и некоторых высших грибов. A_2 – суммарный параметр аномальности для травянистых растений и опада листьев деревьев. Fe – содержание железа (г/кг) [102].

В отношении микроэлементного статуса обследованный таксон биосферы отличался повышенным содержанием железа, нормальным уровнем цинка и селена. Концентрации меди в растениях приближаются к состоянию дефицита. На основании биогеохимических критериев оценки экологического состояния территорий [43, 71] пойму р. Воронеж в целом отнесли к зонам риска по избытку железа и дефициту меди.

Представленные данные свидетельствуют о том, что локальный аэрогенный перенос химических элементов является частным случаем трансграничного массообмена, типичного процесса в биосфере, а крупные массивы леса и другие скопления живого вещества выступают в роли оригинальных барьеров – аккумуляторов тяжелых металлов и других макро- и микроэлементов.

Миграция химических элементов в процессе эвапотранспирации

Мощным источником поступлений растворимых компонентов в атмосферу является транспирационный перенос химических элементов и соединений. В процессе фотосинтеза растения транспирируют большое количество воды. Например, для создания 1 г сухого вещества дуб транспирирует 340 г воды. Общая транспирация для широколиственных пород составляет 800-1200 мг/дм² листовой пластинки в час. Жидкость, заполняющая сосуды растений, представляет собой раствор с суммарной концентрацией органических и неорганических соединений, равной 0,1-0,4%. При испарении происходит или целенаправленный «сброс» лишних химических соединений, или «неизбежные потери» определенной части соединений и элементов. Вещественный состав транспирационных выделений очень разнообразен и определяется двумя факторами: генотипической программой организма или влиянием условий произрастания. Например, конденсаты транспирации влаги галофитов содержат сульфатов, хлоридов и натрия в 3-4 раза больше, чем выделения злаков. Одни и те же виды растений дают выделения, отражающие различия в содержании химических элементов в почве [11, 74, 75, 84, 85].

В результате над крупными лесными массивами наблюдается биогенное обогащение приземного слоя, в частности, повышение концентрации калия в дождевой воде. Над бассейном Амазонки – крупнейшим на Земле регионом с влажными тропическими лесами, транспирация которых достигает максимальных значений, – в осадках наблюдается увеличение концентрации кальция, калия, серы. При этом калием обогащены наиболее мелкие частицы (0,25-1 мкм), которые рассматриваются как продукты газовотвердофазных переходов, конденсирующих выделения растительности. Факторный анализ состава аэрозолей над Амазонкой позволил главными источниками К, Р, S, Са, Mg в приземной атмосфере считать растительность. Исследования в Сихотэ-Алине показали следующие соотношения калия и натрия в дожде – 0,1-0,28 у моря, 2-3 в 65 км от берега. В транспирационной влаге разных растений это соотношение колеблется от 0,44 до 2,3 [32].

Дождевая вода содержит также некоторое количество перекиси водорода, наличие которого связывают с электролитическими процессами в ат-

мосфере. Установлено, что в грозовом облаке его содержание составляет 1 мг/л, в затяжных дождях – 0,0п мг/л.

Кроме минеральных (катионогенных) элементов, растительность выделяет летучие органические вещества из группы терпенов. Так, для ясеня и березы установлено выделение спирта, углеводорода и альдегидов. Всего идентифицировано более 70 летучих органических соединений, выделяемых растениями. Вымыванием органических компонентов из приземного слоя объясняется постоянное присутствие в дождевой воде растворенного органического углерода. Содержание органических веществ в атмосфере связано с физиологической активностью растений. Отмечено, что в лесах с высоким запасом биомассы концентрация одного из терпенов – изопрена в воздухе на уровне крон максимальна в середине дня, уменьшается к вечеру и почти равна нулю перед рассветом.

Исследованиями последнего десятилетия выявлен еще один аспект влияния растений на химический состав атмосферного воздуха в глобальном масштабе – равновесная растворимость углекислого газа в дождевой воде обуславливает значение рН дождевой воды, равное 5,6. Более кислые осадки обычно связывают с поступлением в атмосферу окислов серы, азота из антропогенных источников. Сборы дождевой воды в фоновых гумидных районах, где нет оснований ждать влияния техногенных источников (Амазонка, о. Амстердам в Индийском океане, север Австралии), показали, что средневзвешенное значение рН равно 4,4-4,9, причем в залесенных районах он ниже, чем в безлесных [32].

В осадках, как правило, обнаруживаются органические кислоты. Исследования сезонной и суточной динамики содержания муравьиной и уксусной кислот в газовой фазе и в осадках показали, что в вегетационный период их концентрация в 2-3 раза выше, чем зимой, а в течение суток минимальные значения наблюдаются перед восходом солнца. Суммарное содержание уксусной, масляной, валериановой кислот составляет 30-300 мкг-экв/л [52].

Процессы эвапотранспирации сельскохозяйственных культур оцениваются посредством уравнения Пенмана-Монтейта [112]:

$$ET_o = \frac{0,408\Delta(R_n - G) + \gamma \frac{900}{T + 273} u_2 (e_s - e_a)}{\Delta + \gamma(1 + 0,34u_2)}$$

где

ET_o – эталонная эвапотранспирация (мм сут⁻¹);

R_n – чистая радиация на поверхности растений (МДж м⁻²сут⁻¹);

G – плотность теплового потока почвы (МДж м⁻²сут⁻¹);

T – среднесуточная температура воздуха на высоте 2 м (°C);

u_2 – скорость ветра на высоте 2 м (м с⁻¹);

e_s – давление пара насыщения (кПа);

e_a – фактическое давление (кПа);

$(e_s - e_a)$ – дефицит давления пара насыщения (кПа);

Δ – уклон кривой давления пара (кПа°C⁻¹);

γ – психрометрическая постоянная (кПа°C⁻¹).

Уравнение Пентана–Понтейта использует стандартные климатические замеры солнечной радиации, температуры, влажности воздуха и скорости ветра. Для повышения совместимости данных замеры должны производиться на высоте 2 м (или должны быть преобразованы для этой высоты) над обширной поверхностью зеленой травы, затеняющей поверхность и хорошо увлажненной. Уравнение отражает упрощенное представление физических и физиологических факторов, управляющих процессами эвапотранспирации.

Детальные исследования роли эвапотранспирации растений в локальных биогеохимических циклах химических элементов оценены Ю.Л. Мельчаковым [74, 75]. Им определены особенности геохимии эвапотранспирации в ландшафтах таежной и степной зон Урала, оценены масштабы азрального потока продуктов эвапотранспирации в системе «почва – растительность – тропосфера» применительно к природным условиям Урала. Установлено, что в таежных ландшафтах Урала ежегодно с 1 км^2 мобилизуется в атмосферу: Ca, S, Na и K – $100 \times n \text{ кг}$, Fe, Mg, Si и Al – $10 \times n \text{ кг}$, P, Mn, B, Sr, Ba, Zn и Cu – $n \text{ кг}$, Ti, Br, Cr, Pb, Se, Ni – $100 \times n \text{ г}$, Li, Zr, Sc, V, Sb, Ag, Cd, Sn, As, Ga, Hg и Co – $10 \times n \text{ г}$. Многие рассеянные элементы переносятся в количестве, измеряемом $0,1\text{--}1 \times n \text{ г/км}^2 \text{ год}$ (рис. 2.6). Поток суммы анализируемых элементов в таежных ландшафтах составил 27–33% от атмосферных выпадений и выноса химических элементов с речным стоком, соответственно.

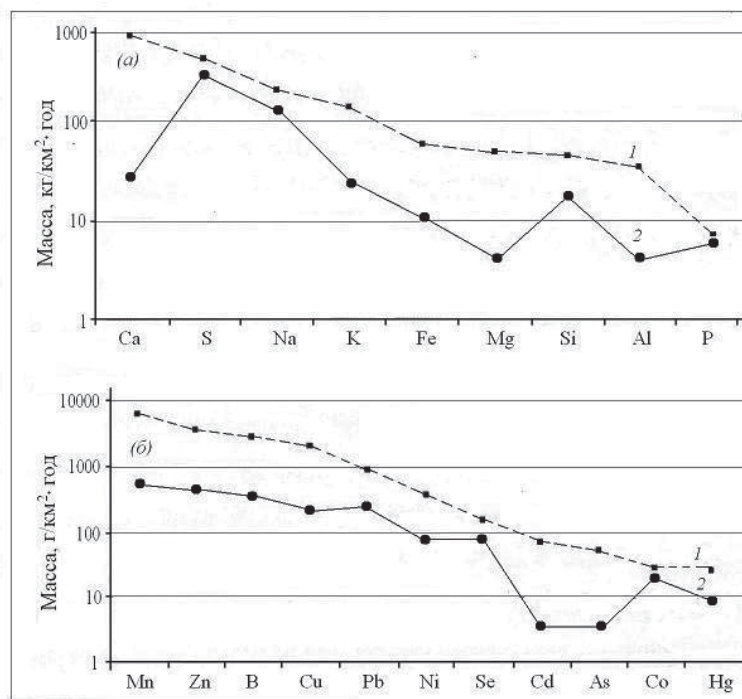


Рис. 2.6. Массы главных (а) и рассеянных (б) химических элементов, вовлекаемых в эвапотранспирационный перенос в среднетаежных (1) и степных (2) ландшафтах [75].

Таким образом, транспирационный вынос во многом определяет геохимическую специфику приземного слоя, выраженного в химическом составе атмосферных осадков, и отражает геохимические особенности конкретных ландшафтов.

Аэрозоли в коррекции микроэлементозов

На рис. 2.7. приведены основные направления использования аэрозолей. Среди них особое место занимают технологии применения аэрозолей для профилактики и лечения микроэлементозов – патологий, вызванных дисбалансом микроэлементов в организме растений, животных и человека.

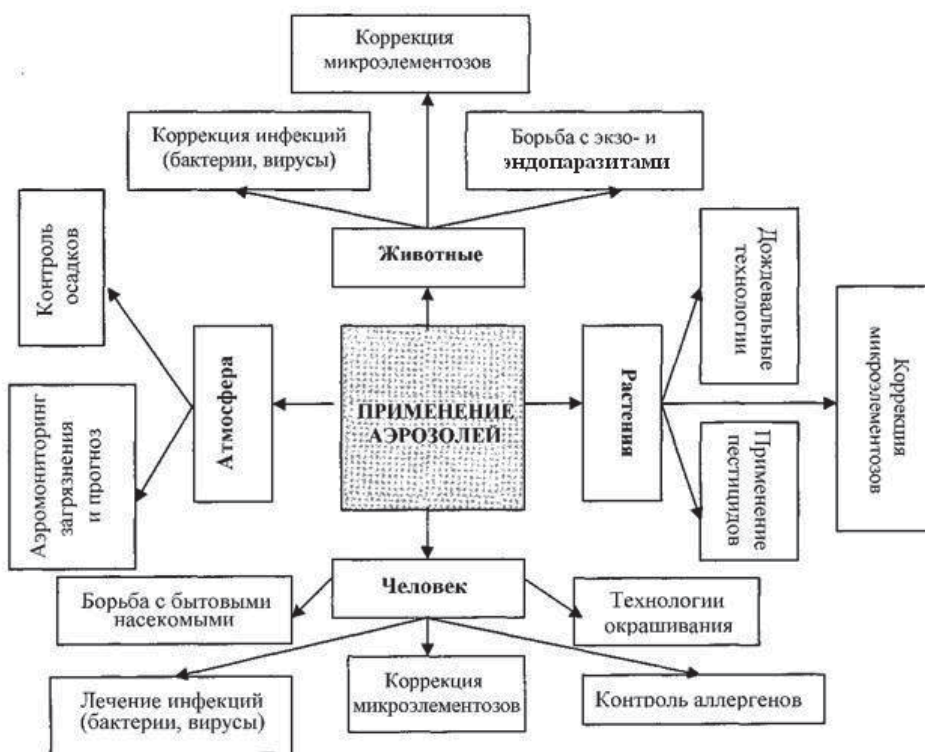


Рис. 2.7. Схема применения аэрозолей.

Общеизвестны технологии опрыскивания культурных растений растворами соединений марганца, кобальта и селена. Так, доказана эффективность профилактики недостаточности селена посредством опрыскивания посевов пшеницы в Сербии и КНР [123, 124]. Применение аэрозолей среди животных и человека связано не только с экономическими преимуществами, связанными с распылением малых доз активно действующего вещества, но и с более высокой его всасываемостью в организме. В ряде случаев практикуется распыление растворов, содержащих комплекс микроэлементов. К технологиям коррекции микроэлементозов следует отнести ингаляционное применение мине-

ральных вод, содержащих микроэлементы (йод, бром, фтор и другие) [138]. К этой же группе относится лечение астмы в соляных шахтах (спелеология), лечение ряда заболеваний морскими аэрозолями. Аэрозольные методы борьбы с микроэлементами бурно развиваются. Однако их эффективность тесно связана с реальной биогеохимической обстановкой и необходимостью знаний их реального статуса.

Выделение и формирование фитоаэрозолей – важная часть биогеохимических циклов. Растения не только поддерживают газовый режим атмосферы, но и способствуют миграции органических соединений (эфир, терпены и многие элементарноорганические соединения). Формирования, миграции и трансформации аэрозолей составляют основу планетарного массообмена. Кроме глобальных процессов обмена веществом существенную роль играют локальные процессы образования аэрозолей в приземной атмосфере (например, алкилселениды, метилированные формы мышьяка, ртути, сурьмы и других химических элементов). Многие из них нам не известны и это еще надо выяснить.

Практическое использование аэрозолей очевидно. Новые технологии применения аэрозолей в медицине и сельском хозяйстве постоянно совершенствуются, обладая высокой эффективностью для борьбы с инфекциями, насекомыми и сорняками. Но коррекция микроэлементозов связана и с необходимостью оценки состояния территории в отношении отдельных или группы микроэлементов.

По мнению В.И. Вернадского [13], биогенная миграция земных атомов вызывается «во-первых, обменом веществ живого организма – его дыханием, питанием, различными экскрементами; во-вторых, ростом организмов и, в-третьих, увеличением числа организмов». В.И. Вернадский придавал особое значение переносу вещества за счет процессов дыхания, в том числе процессов фотосинтеза. Процессы дыхания организмов и фотосинтеза наряду с перемещением огромных масс паров воды и эоловых масс образуют основное содержание приземной атмосферы.

Таким образом, аэрозоли занимают центральное место в биогенной миграции химических элементов и биогеохимических циклах. Для некоторых элементов их миграция в биосфере в виде аэрозолей является определяющим, но очень сложным процессом.

Атмосферная составляющая биогеохимического цикла селена и ее значение

Представляет интерес оценка атмосферной составляющей локальных и глобальных биогеохимических циклов селена и йода в связи с распространением эндемических заболеваний, обусловленных недостатком микроэлементов в среде, продуктах питания и кормах.

Установлено, что атмосферная эмиссия Se может происходить либо непосредственно через листовую поверхность растений или через воду, воздух, или от поверхности почв и грунтов (рис. 2.8). В результате присутствия летучих форм селена в атмосфере микроэлемент всегда

обнаруживается в снеговых или дождевых водах. Нами установлено, что содержание селена в снеговой воде от свежеснежавшего снега изменялось от 40 до 306 нг/л (16 проб из Москвы и Московской области). Среднее содержание оказалось равным 114 нг/л. При этом в 52 пробах поверхностных вод Московской области концентрация селена изменялась от 60 до 572 нг/л (среднее – 203 нг/л, как и в водопроводной воде). В результате сопоставления концентраций селена в осадках и поверхностных водах обнаружена положительная корреляция между концентрациями Se в поверхностных водах и дождевых осадках. Около 70% селена в дождевых водах представляет собой селен именно атмосферного происхождения. Это исключительно интересное явление. Можно полагать, что оно связано не только с атмосферным переносом, но и, по-видимому, с выделением селена из почвы в атмосферу, потому что локальное выделение алкильных соединений селена зарегистрировано из некоторых типов почв. Коэффициент распределения газообразных форм селена между атмосферным воздухом и почвой равен 0,7 [40].

Расчеты, проведенные за последние годы, показывают, что на почвенный покров планеты выпадает с атмосферными осадками различного генезиса около 400 мкг Se/м²/год, а выделяется в атмосферу около 310 мкг Se/м²/год. Этот баланс попадает в границы теоретических оценок Хагэрса и других [136]. Таким образом, несмотря на то, что почвенный покров в настоящее время захватывает Se из атмосферы, современная скорость его аккумуляции уменьшается по сравнению с другими геологическими периодами. Что же касается утверждения о глобальном рассеянии селена в связи с сжиганием топлива [147], то представляется маловероятным увеличение уровня селена в биосфере, особенно в регионах России, так как концентрации селена в углях и нефти весьма низкие.

Предполагается, что продуцентом доминирующей части селена атмосферных осадков являются микроорганизмы почвы и растения в результате выделения летучих Se-форм в атмосфере. Так, в лабораторном эксперименте обнаружено, что трансформация селенита натрия происходит очень быстро. Уже через 15 минут после добавления раствора селенита натрия в нестерильную почву летучие соединения селена появляются в воздухе. Расчеты, проведенные в последние годы, показывают, что на почвы планеты выпадает с атмосферными осадками различного генеза около 400 мкг Se/м²/год, но возвращается в атмосферу около 310 мкг Se/м²/год [40].

Измерения потоков Se в прямых потоковых камерах в нетронутых водно-болотных угодьях (ветландах) показали, что поток Se может быть существенным: в среднем 0,12 мг на квадратный метр в сутки [173]. Экстраполяция этого потока к глобальной заболоченной местности дала результат, равный от 0,19 до 0,37х10⁹ г Se в год от водно-болотных угодий, что составляет 5-10% от потока Se с поверхности морей.

ценность и наиболее четко разработана. Поэтому мы рассмотрим основные понятия санитарно-гигиенического нормирования, которые тесно соприкасаются с токсикологией [137, 83].

Одним из первых нормативов является ПДК – предельно допустимая концентрация вещества в воздухе в мг/м^3 , максимальное количество вредного вещества в единице объема или массы, которое при ежедневном воздействии в течение неограниченного времени не вызывает каких-либо болезненных изменений в организме и неблагоприятных наследственных изменений у потомства.

Оценка загрязнения атмосферного воздуха различными веществами осуществляется на основании расчета концентраций в двухметровом слое над поверхностью почвы.

Вещества, загрязняющие воздух, классифицируются по степени их опасности для человека. Известны сотни органических и неорганических соединений, концентрации которых нормируются, включая чрезвычайно опасные вещества: озон, ртуть, бенз(а)пирен, свинец; высокоопасные: диоксид азота NO_2 , хлор, сероводород, HF ; умеренно опасные: оксид серы SO_2 , монооксид азота NO ; малоопасные: оксид углерода CO , углеводороды нефти, аммиак.

Оценку качества воздуха определяют по специальным нормативам для рабочей зоны помещений (эти показатели начали устанавливать одними из первых в 1925 г.) и для атмосферного воздуха населенных пунктов (работы начаты в 1949 г.). При этом нормируется максимальная разовая концентрация и среднесуточная концентрация химических веществ. Первая группа нормативов применяется для предупреждения при кратковременном воздействии химических веществ негативной рефлекторной реакции человека (органолептической реакции, например, запаха). Вторая группа нормативов разработана для предупреждения токсического эффекта, этот эффект может быть канцерогенным, мутагенным и др. ПДК р.з. – предельная допустимая концентрация вещества в воздухе рабочей зоны, т.е. концентрация, которая при ежедневной работе в течение полного рабочего дня на протяжении трудового стажа человека не может вызывать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья работающего человека ни в настоящем, ни в будущем. Измеряется показатель в мг/м^3 [83].

Для атмосферного воздуха населенных пунктов устанавливаются две категории ПДК: максимальные разовые концентрации ПДК_{мр} для оценки краткосрочных эффектов и среднесуточные ПДК_{сс} – для оценки долговременных эффектов. Долгосрочный эффект оценивают и по ряду дополнительных показателей: ПДК_{см} – по среднемесячной концентрации (среднее арифметическое из среднесуточных концентраций за месяц), ПДК_{сг} – среднегодовой концентрации (среднее арифметическое из среднемесячных в течение года). В отличие от ПДК_{мр} и ПДК_{сс} эти показатели определяются не экспериментально, а по рекомендованным ориентировочным отношениям: ПДК_{мр}: ПДК_{сс}: ПДК_{см}: ПДК_{сг} = 10:4:1,5:1 [91].

В настоящее время установлены ПДК для более чем 130 веществ рабочей зоны, для 500 веществ атмосферного воздуха. Некоторые из них приведены в табл. 2.12.

Однако ПДК по отдельным микроэлементам устанавливают, как правило, для конкретных химических соединений, например, по никелю: для оксида никеля – 0,001 мг/м³, для карбоната никеля – 0,0005 мг/м³; по меди: для оксида меди (II) – 0,002 мг/м³, для сульфида меди – 0,001 мг/м³, для сульфата меди – 0,003 мг/м³ (максимальная разовая доза).

Таблица 2.12. Предельно допустимые среднесуточные концентрации элементов в атмосферном воздухе, мг/м³ [83, 89]

Хим. элемент	ПДК	Хим. элемент	ПДК	Хим. элемент	ПДК	Хим. элемент	ПДК
Hg	0,0003	As	0,03	Zn	0,05	Ni	0,001
Pb	0,0003	Cd	0,001	V	0,001	Mn	0,0004
Se	0,0005	F	0,005	B	0,04	W	0,002
Co	0,001	Cr	0,0005	Cu	0,002	Br	0,004

Количество химических веществ в твердых атмосферных выпадениях также подлежит нормированию [83].

Следует заметить, что в настоящее время при определении суточного потребления микроэлементов не учитывается количество химических элементов, поступающих в организм животных и человека в процессе дыхания. По-видимому, в будущем будут разработаны и предложены подобные критерии, в особенности для таких летучих микроэлементов, как йод и селен.

Химический состав гидросферы

Циклы кислорода, углерода и воды определяют состояние биосферы. Они взаимосвязаны между собой и круговоротом остальных химических элементов (рис. 2.9). Их взаимодействие – важная часть общей миграции вещества. Так, выброс в атмосферу оксида углерода сопровождается его поглощением водными резервуарами с образованием карбонатов кальция и других металлов и частичным рассеянием и преобразованием в тропосфере. Водород и кислород связаны в процессах биологического дыхания (поглощение гемоглобином кислорода и окислительно-восстановительные реакции с участием пероксида водорода и водорода).

Огромная масса воды, сосредоточенная в гидросфере, играет ключевую роль в биосфере. Формирование гидросферы было длительным процессом в геологическом времени. Она выделилась в самостоятельный блок в результате дифференциации планетного вещества Земли около 3,8 млрд лет назад.

Вода является средой обитания большого числа организмов, их эволюционного преобразования. Для сухопутных животных и человека вода жизненно необходима для протекания биохимических реакций, а для растений – для фотосинтеза органических соединений. Ее концентрации в организмах изменяются от 50 до 90%. Кроме того, большой объем воды расходуется населением мира в быту и в промышленности. В настоящее время человек потребляет 2/3 мирового запаса пресной воды, и значение «нормальной» воды для человечества постоянно возрастает в связи с техногенезом биосферы [39].

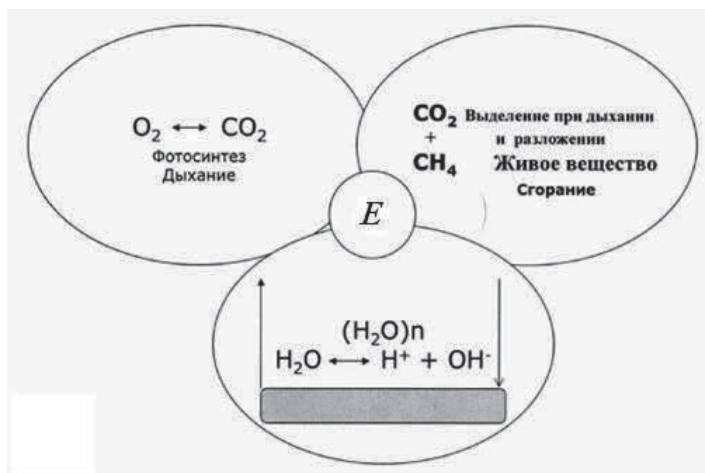


Рис. 2.9. Взаимодействие циклов основных химических элементов биосферы.

Гидросфера – совокупность всех водных объектов земного шара: океанов, морей, рек, озер, водохранилищ, болот, подземных вод, ледников, снежного покрова. Основную часть воды на Земле составляют океаны, покрывающие 2/3 поверхности Земли. Несмотря на кажущееся изобилие воды, лишь ничтожная часть ее пригодна для питья. Большая часть пресной воды на Земле сосредоточена в ледниках Антарктиды, Гренландии и Арктики, а также в подземных запасах, пока малодоступных для человека.

В резервуарах гидросферы сосредоточено следующее количество воды (в %): океаны – 97, полярные ледяные шапки и ледники – 2, глубинные подземные воды – 0,38, поверхностные подземные воды – 0,30, озера – 0,01, почвенная влага – 0,005, реки – 0,0001, биосфера (организмы) – 0,00004. Кроме того, в атмосфере содержание воды в среднем составляет 0,001%.

Объемы различных типов вод в гидросфере (в км³) следующие: Мировой океан – 1370, подземные воды – 60 (в толще до 5 км), льды и снежники – 24, поверхностные воды суши – 0,3. В атмосфере присутствует воды 0,014 млн км³, а в организмах – 0,05 тыс. км³ [42].

При этом в расчете на общее население Земли потребность в водных ресурсах определяется на конец XX в. следующим образом (в км³): ирригация – 7000, промышленность – 1700, бытовые нужды – 600, разбавление сточных вод – 9000, другие виды потребления – 400 (всего 18700). Это количество составляет более трети мировых запасов пресной воды [108].

Количество воды в водоемах суши устойчиво уменьшается, но уровень Мирового океана повышается на 1,2 мм в год. Причинами этого является вырубка лесов, осушение болот, «парниковый эффект». По данным ООН, 23% городских и 80% сельских жителей не обеспечены питьевой водой удовлетворительного качества при общем уровне суточного потребления порядка 50 млрд т, что в несколько раз превосходит объемы годовой добычи всех остальных полезных ископаемых в мире [42].

Глобальный цикл воды сопровождается ее испарением с поверхности океанов и морей, рек, озер и других водоемов и миграцией в атмосферу.

Здесь водяной пар конденсируется, образуя облака, а затем вода выпадает в виде дождя, снега и града на земную поверхность. Несмотря на короткое время пребывания в атмосфере (около 10 дней), вода переносится на значительное расстояние – до 1000 км, где возвращается либо в океаны, либо на континенты. Растения и животные играют важную роль в газовом обмене и в цикле воды в биосфере. При испарении воды с поверхностных участков листьев деревьев выделяется в сутки до 50 тонн воды. У растений выделение воды с содержащимися в ней веществами через поверхность листьев носит название эвапотранспирации. О значении этого процесса в биогенной миграции химических элементов упоминалось выше при рассмотрении аэриальных процессов [74].

Воды морей и океанов содержат в среднем 3,5% растворенных веществ. В основном это соли – хлориды и сульфаты натрия и магния, которые находятся в морской воде в виде ионов. Относительные концентрации основных ионов морской воды во всех океанах Земли отличаются заметным постоянством. Помимо ионов, морская вода содержит растворенные газы и органические соединения.

Большая часть дождевых осадков, попадающих на континенты, просачивается через отложения, пористые или раздробленные породы, образуя подземные воды. Остальная вода течет по поверхности в виде рек или вновь испаряется в атмосферу. Вода, стекающая по поверхности суши, захватывает многие химические вещества. Речные воды содержат ионы, нейтральные молекулы, взвешенные частицы и существенно отличаются по составу от вод Мирового океана (табл. 2.13).

Таблица 2.13. Сравнительный макросостав морских и речных вод (масс. %) [140]

Ионы	Морская вода	Речная вода
Na ⁺	1,08	0,0013
Mg ²⁺	0,13	0,0003
Ca ²⁺	0,04	0,0013
K ⁺	0,04	0,0002
Cl ⁻	1,94	0,0006
SO ₄ ²⁻	0,27	0,0012
S ²⁻	0,09	0,0004
HCO ₃ ⁻	0,01	0,0059

Содержание различных веществ в пресных водах меняется в зависимости от местоположения водоема. Химический состав рек, озер и грунтовых вод зависит от состава дождевых осадков и сухих атмосферных выпадений, процессов разрушения горных пород и разложения органического вещества в почвах, различного вовлечения в биологические процессы. Кроме того, сильное влияние на пресные воды может оказывать деятельность человека.

Разрушая горные породы, пресные воды обогащаются содержащимися в них химическими элементами. Однако несмотря на то, что почти все катионы в речной воде появляются в результате выветривания, ионный состав растворенных веществ в пресной воде принципиально отличается от состава континентальной коры. Это особенно заметно для алюминия и же-

леза. Причиной низкой концентрации в природных водах этих достаточно распространенных в земной коре элементов является их склонность к образованию малорастворимых соединений. В то же время катионы с низкими зарядами легко переходят в раствор.

Среди анионов наиболее высоко содержание гидрокарбонат- и сульфат-ионов, извлекаемых водой из горных пород. Так, при прохождении через карбонатные горные породы (например, известняк) природные воды насыщаются гидрокарбонатами. Под действием растворенного в воде диоксида углерода малорастворимый карбонат кальция превращается в гидрокарбонат, хорошо растворимый в воде:



При испарении воды, содержащей гидрокарбонат кальция, идет обратная реакция с выделением диоксида углерода и твердого карбоната кальция:



Большая часть почвенных вод, питающих реки, и грунтовые воды имеют среду, близкую к нейтральной. Подкисление пресных вод может происходить в результате поступления дождевой воды, обычно имеющей слабокислую реакцию (за счет растворения диоксида углерода и других газов), а также разложения органических веществ с образованием карбоновых кислот. Несмотря на все большее распространение кислотных дождей, подкисленные пресные воды встречаются не очень часто. Это связано с расходом катионов водорода в процессах разрушения некоторых минералов. Подкисление пресной воды особенно заметно в горных областях с большим количеством дождевых осадков. С 1930 до 1975 гг. величина pH в некоторых озерах на северо-востоке США уменьшилась с 6,7 до 5,1, что вызвало гибель рыбы и других животных. Появление щелочных вод менее вероятно, так как они нейтрализуются такими атмосферными газами, как диоксид углерода и диоксид серы. Тем не менее, реки с щелочной средой известны, например, на о. Ямайка. Обычно это – результат загрязнения воды отходами с высокими значениями pH [77, 108].

Биологическая активность в воде особенно заметно влияет на ее состав в озерах и крупных реках со слабым течением. Вблизи поверхности идет активный фотосинтез, в результате чего вода обогащается кислородом. Образующиеся органические вещества опускаются в глубинные воды с меньшим содержанием кислорода, где они окисляются, еще более понижая концентрацию кислорода. В некоторых случаях она падает ниже уровня, необходимого для поддержания жизни.

Кроме диоксида углерода, воды и света растениям для роста нужны определенные питательные вещества, в том числе соединения азота и фосфора, которые содержатся в природных водах в низких концентрациях. Если потребность в азоте и фосфоре начинает превышать их доступность, может иметь место химическое ограничение роста. Высокие концентрации соединений азота и фосфора характерны для районов с интенсивным сельским хозяйством. Они могут быть опасными при использовании воды в качестве питьевой. Кроме того, активный рост водорослей приводит к засорению вод-

ных фильтров, уменьшению концентрации кислорода, отравлению водоемов, снижению в них биологического разнообразия [78, 170].

Человек часто нарушает природные процессы в пресных водоемах и прибрежных областях морей и океанов в результате своей хозяйственной деятельности. В результате работы промышленных предприятий и транспорта в природных водах накапливаются токсические вещества, включая металлы. Наиболее опасными являются ртуть, свинец и кадмий, так как они ядовиты даже в малых количествах. Особенно чувствительны к загрязнению подземные воды. Это связано с низкими скоростями потока и слабой микробиологической активностью. Основную угрозу для подземных вод составляют утечки из подземных цистерн, а также сток с сельскохозяйственных полей, мест захоронения городских отходов, заброшенных хранилищ вредных веществ. Загрязненные подземные воды могут попадать в реки и озера, в результате чего загрязнение распространяется на поверхностные воды [69].

Процессы генезиса, формирования вод и особенности их химического состава детально рассмотрены в обобщающих публикациях [28, 68, 69, 77, 108, 170]. Особенно детально освещены особенности формирования химического состава подземных вод [68, 69], вопросы геохимии системы «река – море», формы миграции химических элементов и их концентрирование организмами [28, 76, 77, 78].

Процессы формирования элементного состава гидросферы и литосферы освещены также в работах В.Д. Коржа [45, 65, 66, 67]. Ученый не только создал своеобразную периодическую систему со свойствами поведения химических элементов в гидросфере, но и разработал концепцию, определяющую направленность процессов перераспределения средних элементных составов в биосфере между твердой и жидкой фазами (литосфера – гидросфера), проходящих при участии живого вещества. Результатом этих процессов является общее относительное увеличение в среде обитания концентраций химических элементов по мере уменьшения их распространенности в окружающей среде. Автором впервые определена универсальная константа нелинейности процесса эволюции элементного состава биосферы.

Обнаружено, что корреляция между элементными составами литосферы и океана относительно мала ($R=0,68$). В то же время средние элементные составы речной и океанской воды имеют высокую корреляцию ($R=0,94$). Впервые выявлена нелинейная зависимость между ними и найден ее вид. Этот результат дает важные ориентиры при решении как биогеохимических, так и экологических задач, связанных, в частности, с биогеохимическими циклами элементов.

Определение тесной связи между средними концентрациями элементов в океанской и речной воде с одной стороны и характером их распределения в океане с другой позволило доказать, что абсолютное большинство химических элементов поставляется реками в океан в количествах, значительно превышающих все остальные источники.

В.Д. Коржом впервые найден общий закон перераспределения средних элементных составов в биосфере между твердой и жидкой фазами (литосфера – гидросфера). Этот процесс наиболее активен в биогеохимических барьерах, т.е. в местах «сгущения жизни», и проходит по ранее неизвестному нелинейному закону [66].

Установлено, что результатом этого процесса является общее относительное увеличение концентраций химических элементов в среде обитания по мере уменьшения их абсолютного содержания в литосфере и гидросфере. Этот процесс, проходящий в разных природных системах, имеет практически один и тот же показатель нелинейности (v), равный приблизительно 0,7 (протолитосфера – живое вещество – литосфера $v = 0,75$; река – живое вещество – океан $v = 0,67$; океан – живое вещество – атмосфера $v = 0,70$). Для современного уровня знания фактического материала эти оценки показателя нелинейности практически неразличимы. Следовательно, впервые установлено существование и получена количественная оценка универсальной константы нелинейности процесса эволюции элементного состава биосферы [65].

По мнению автора, живое вещество переводит микроэлементы, поступающие из космоса (с хондритами) и с морскими аэрозолями в менее растворимое состояние, формируя элементный состав поверхности Земли, более комфортный для жизни. Живое вещество обеспечивает постоянство и практическое равенство концентраций в речной и морской воде химических элементов, которые имеют биогенный тип распределения в океане и являются наиболее важными для жизни в гидросфере. Живое вещество обеспечивает повышенное содержание микроэлементов в морских аэрозолях, чтобы поддерживать сбалансированность биогеохимических процессов в гидросфере и на поверхности Земли [66].

В связи с индикацией микроэлементозов представляют интерес практически все водные резервуары биосферы. Химический состав поверхностных континентальных вод (реки, озера) связан с составом атмосферных осадков, эоловыми процессами, выветриванием подстилающих пород, поступлением в эти водоемы грунтовых вод и их использованием для питьевых целей и в промышленности. В табл. 2.14. приведены данные по «среднему» содержанию микроэлементов в морских и речных водах.

Таблица 2.14. Содержание микроэлементов в морских и речных водах (в мкг/л) [140, 170]

Микро-элемент	Воды		Микро-элемент	Воды	
	морские	речные		морские	речные
Ag	0,04 (0,002)	0,03 (0,003-0,3)	Mn	0,2 (0,01)	15 (4)
Al	2 -	300 -	Mo	7 (10)	1,7 (1)
As	7 (1,6)	2 (1,7)	Nb	0,01 -	- -
B	4440 -	15 -	Ne	0,1 -	- -
Ba	13 -	10 -	Ni	0,5 (0,6)	1,6 (0,3-0,9)
Be	0,006 (0,0002)	0,3 (0,1)	Pb	0,03 (0,003)	1,5 (0,02-0,4)
Bi	0,02 (0,000003)	0,02 (0,01)	Rb	120 -	1 -
Br	67000 -	14 -	Sb	0,2 -	0,2 -
Cd	0,1 (<0,01-0,1)	0,2 (<0,01-0,1)	Se	0,2 (0,09)	0,2 (0,2)

Микро- элемент	Воды		Микро- элемент	Воды	
	морские	речные		морские	речные
Co	0,01 (0,002)	0,2 (0,2)	Si	2200 -	7000 -
Cr	0,3 (0,2)	1 (0,5-1)	Sn	0,094 (0,0006)	0,009 (0,006)
Cs	0,3 -	0,02 -	Sr	7900 -	70 -
Cu	0,2 (0,25)	2 (2)	Ti	1 -	5 -
F	1300 -	100 -	Tl	0,02 (0,01)	- (0,04)
Fe	1 (0,1)	300 (40)	U	3,2 -	0,4 -
Ga	0,03 -	0,09 -	V	2,5 (1,9)	0,5 (0,9)
Ge	0,05 -	- -	W	0,1 -	0,03 -
Hg	0,02 (<0,0002)	0,07 (0,07)	Y	0,01 -	- -
I	60 -	2 -	Zn	2 (0,6)	18 (7-10)
Li	180 -	2 -	Zr	0,03 (0,03)	0,8 (1-2,5)

Примечания: в скобках приведены данные К.Н. Wedepohl [170]. (-) – нет данных. По данным [170] речные воды содержат Au – 0,002 мкг/л, Mg – 4,1 мг/л, Ti – 3 мкг/л; морские воды содержат Mg – 1,3 г/л, Ti – 1 мкг/л.

Сравнительный анализ особенностей химического состава подземных вод по сравнению с морскими и речными водами представлен в работе С.Л. Шварцева [108]. Он отмечает, что подземные воды зоны гипергенеза содержат в 4 раза больше солей, чем воды рек. Подземные воды содержат в более высоких концентрациях не только макрокомпоненты, но и подавляющее число микроэлементов. В частности, ряд артезианских вод в Смоленской области и Московском регионе содержат высокие концентрации стронция и фтора (более 7-10 мг/л), что является критическим при развитии микроэлементозов животных и человека. Такие воды требуют специальной технологии очистки. Более подробные сведения об элементном составе речных вод можно найти в работе В.В. Гордеева [28, 109, 110].

В настоящее время активизировались исследования озерных вод. Детальные исследования озерных вод проведены Т.И. Моисеенко и сотрудниками [76-78]. Результаты исследований касаются комплекса озер Карелии и Тюменской области. В работах представлен широкий спектр химических элементов, определенных посредством ИСП-масс-спектрометрии. Большой объем данных отражает техногенное преобразование озер в промышленных зонах и в результате трансграничного массопереноса химических элементов. В условиях промышленного загрязнения озер Кольского полуострова выявлены эндемические патологии рыб, этиология которых связана с накоплением металлов и нарушением микроэлементного состава организма [76]. В частности, установлена заболеваемость сигов почечно-каменной болезнью (нефрокальцитоз) от уровня накопления элемента в почке. У рыб из

озер с высоким содержанием стронция регистрировались патологии костных тканей: сколиоз и остеопороз, что проявляется в искривлении позвоночника, отсутствии нормального окостенения черепной коробки – кости черепа прозрачны, часто деформированы (рис. 2.10).

Представляет интерес выявление зависимости между содержанием химических элементов в природных водах и атмосферных осадках. В отношении летучих химических элементов этот вопрос обсуждался выше. Рассмотрим данные, систематизированные в отношении Республики Беларусь Н.К. Чертко и Э.Н. Чертко [107] (табл. 2.15).

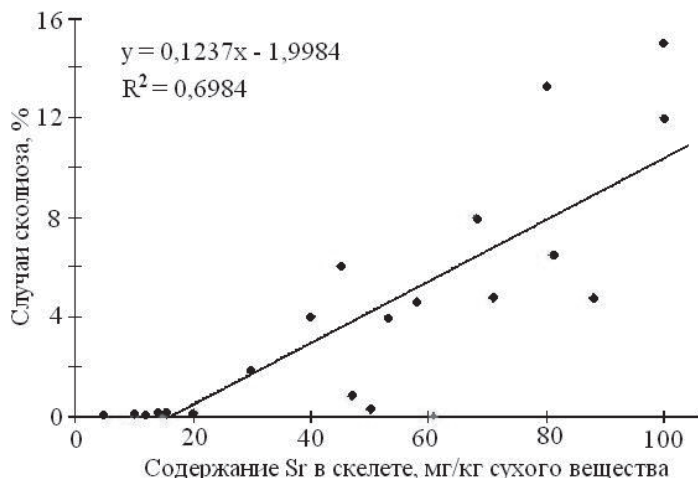


Рис. 2.10. Зависимость частоты встречаемости патологии костной основы (% от количества обследованных рыб в стронциевых геохимических аномалиях) от накопления стронция в скелете [76].

При расчете коэффициента корреляции (r) по рядам таблицы были получены следующие результаты: почвы – воды (+0,225), почвы – осадки (+0,120), почвы – растения (0,253). Для системы «вода – осадки» r оказалось равным +0,773, для системы «вода – растения» +0,989, а для системы «осадки – растения» +0,696. Таким образом, химический состав атмосферных выпадений тесно связан как с составом поверхностных вод, так и с химическим составом растений.

О нормировании химического состава вод

Химический состав питьевых вод и вод рыбохозяйственного назначения нормируется.

В настоящее время действующие нормативы качества воды водных объектов ограничены нормативами, установленными для воды водных объектов рыбохозяйственного значения и для воды водных объектов, используемых для целей питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения. Это вопрос детально освещен Е.П. Яниным и сотр. [88, 110]. Авторы отмечают, что рыбохозяйственная система нормирования качества воды, сложившаяся еще в 1950-1960-х гг., практически не претерпела изменений до настоящего времени и часто не отражает объективность предоставляемой информации [87].

Нормативы ПДК_{рх} устанавливаются обычно как единые для всех водных объектов на территории страны (за исключением показателей по минерализации, содержанию растворенного в воде кислорода и взвешенных веществ). Кроме того, существующие нормативы ПДК_{рх} вредных веществ не соотнесены с категориями водных объектов рыбохозяйственного значения. Они рекомендованы без учета природных особенностей водного объекта и территории его бассейна. При этом экстраполяция разработанных в лабораторных условиях ПДК_{рх} на реальные условия водных объектов не всегда обоснована, отсутствуют критерии перехода от модельных лабораторных тест-систем к природным водным объектам, в связи с этим практически невозможно учесть сочетанное воздействие разных веществ воды водного объекта [88].

Таблица 2.15. Региональный кларк химических элементов в природных средах Беларуси [107]

Химический элемент	Почвы, мг/кг (5000)	Поверхностные воды, мг/л (20)	Атмосферные осадки, мг/л (20)	Растения, мг/кг сух. вещества(614)
Si	335300	3,50	0,08	6089
Al	27500	0,02	0,01	190
Fe	15900	0,56	0,4	272
Ca	5800	43,6	7,0	6589
Mg	2500	8,0	0,88	2298
Na	4100	1,3	0,9	335
K	10400	4,97	1,5	7237
N	5500	2,00	0,5	11287
C	106700	278,9	-	345000
P	460	0,023	0,015	3744
S	650	2,55	4,2	1340
Cl	110	11,6	6,0	594
Mn	416	0,037	0,0004	318
Zn	33,9	0,009	0,0003	71
Cu	13,6	0,018	0,0002	6,64
Co	6,45	0,0025	0,0001	0,19
B	19,0	0,009	0,0002	7,28
Mo	1,48	0,0023	0,00005	0,61

Примечания: в скобках указано количество образцов.

По мнению Е.П. Янина и сотр. [110], при разработке нормативов качества воды поверхностных водных объектов необходимо учитывать реально и закономерно существующую естественную пространственную (региональную) неоднородность состава поверхностных вод в пределах нашей страны, неоднородность, существование которой обусловлено спецификой проявления природных факторов и явлений (зональных, региональных, локальных) формирования химического состава поверхностных вод.

В табл. 2.16 представлены данные по ПДК микроэлементов в различных странах, включая Польшу (1), ВОЗ (2), Чехию и Словакию (3), Данию (4), Голландию (5), Германию (6), Швецию (7), Венгрию (8), США (9), Россию (10), Японию (11) и Австралию (12), систематизированные А. Кабатой-Пендиас и Г. Пендиас [140]. Для России (колонка табл. 9) приведены данные за

2003 г. [90]. При этом в 2003 г. утверждены ПДК также для Bi (0,1 мг/л), W (0,05 мг/л), I (0,125 мг/л), Br (0,2 мг/л), Co (0,1 мг/л), Si (10 мг/л), Li (0,03 мг/л), Mg (50 мг/л), Na (200 мг/л), Rb (0,1 мг/л), Sr (7 мг/л), Tl (0,0001 мг/л), Te (0,01 мг/л), U (0,1 мг/л).

Таблица 2.16. Предельно допустимые уровни микроэлементов в питьевых водах (мкг/л) [140]

Микро- элемент	Страны											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Al	300	200	-	-	-	-	-	-	200	-	-	-
Ag	50	-	50	-	-	-	-	-	50	-	-	50
As	50	10	20	50	40	10	-	50	10	50	50	50
B*	1	5	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-
Ba*	1	1	1,5	0,5	0,6	-	-	1	0,1	4	-	1
Be	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-
Cd	5	5	10	5	6	5	5	5	1	10	1	10
Cr	50	50	50	50	-	50	50	50	50	100	50	50
Cu*	0,05	1	0,05	0,1	0,04	<3	0,05	1	1	0,1	>1	>1
F*	1,5	1,5	-	-	-	-	0,9- 1,7	-	0,7- 1,5	1,5	-	-
Fe*	0,5	0,3	-	-	-	0,2	0,1	0,3	0,3	0,3	-	-
Hg	1	1	1	1	0,3	1	1	1	0,5	5	1	-
Mn*	0,1	2	0,1	-	-	0,05	0,05	0,2	0,1	0,1	-	-
Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	0,25	-	-	-
Ni	30	20	-	35	40	50	-	-	100	-	2	-
Pb	50	10	50	50	50	40	50	50	10	100	100	50
Sb	-	5	-	-	-	10	-	-	5	-	-	-
Se	10	50	10	-	-	10	-	10	10	-	-	10
V	-	-	10	-	-	-	-	-	100	-	-	-
Zn*	5	5	5	0,1	0,3	<5	1	1	1	-	0,1	5

Примечания: ПДК В, Ва, Cu, Fe и Mn выражены в мг/л, (-) – отсутствие данных.

В целом, ПДК большинства микроэлементов в различных странах сравнимы.

Исключения характерны для мышьяка (10-50 мкг/л), кадмия (1-10 мкг/л), марганца (0,05-2 мг/л) и цинка (0,1-5 мг/л). Сильно варьирует ПДК меди – от 0,05 до <3 и >1 мг/л. В связи с постоянным изменением процессов загрязнения водных резервуаров микроэлементами гигиенические нормативы в ряде случаев пересматриваются. Тем не менее, ряд ученых ориентируется на природные физиологические концентрации макро- и микроэлементов в природных питьевых водах [34, 79].

Химический элементный состав растений суши

При биогеохимической индикации микроэлементозов высокоинформативны данные по химическому элементному составу растений. В этом случае, как правило, определяют состав укосов наземных травянистых растений. Но в зависимости от задачи конкретного исследования могут использоваться также и отдельные виды или органы растений. В настоящее

время существует огромный массив данных по этому вопросу, но исследования касаются в основном одного микроэлемента, группы химических элементов или «тяжелых металлов» в связи с техногенным загрязнением локальных таксонов биосферы. Тем не менее, растения – один из главных факторов в почвообразовании. Следует отметить, что уровни содержания элементов в растениях в качестве экологических критериев выбраны из-за центрального места растений в биогеохимической пищевой цепи. Кроме того, концентрации элементов в растениях являются результатом метаболических процессов, связанных с перемещением химических элементов из почвы через корневую систему и аккумулярованием атмосферного аэрозоля.

В таблице 2.17 представлены данные о содержании химических элементов в наземных растениях по данным различных исследователей: В.В. Ковальского [62], Е.А. Романкевича [93]. А. Кабаты-Пендиас и Г. Пендиас [140] и Б. Маркерта [150, 151].

Таблица отражает данные по 61 химическому элементу. Это меньше по сравнению со списком химических элементов горных пород и почв. Средний состав растений варьирует в широком диапазоне. Из 50 значений ГД варьирование составляет: до 2-х ед. для 21 химического элемента, >2 до 5 ед. – 8 элементов и > 5 ед. – 21 химический элемент. В последнем случае ГД изменяется от 6,00 (Bi) до 500 ед. (Ru). Максимальные значения, кроме Ru, характерны для Be и Cd (100 ед.), Zr (75 ед.), Ti (32 ед.), Sc (25 ед.), Sb (20 ед.), Li (16 ед.), Yb (13,3 ед.), Rb, Se и I (10 ед.), Ba (9,4 ед.), Hg (8,3 ед.), Na (8,0 ед.), Cr (7,8 ед.), Ag (6,7 ед.), Al (6,3 ед.).

Если сравнить распределение ГД пород, почв и растений, то становится очевидным, что ГД химических элементов в породах и почвах варьирует практически равноценно, уменьшаясь от меньших значений ГД к большим. Для растений ГД до 2-х единиц и > 5 единиц совпадает и составляет 42% от общего числа химических элементов. По-видимому, значительные изменения среднего химического состава растений свидетельствуют не только о методических различиях, но и о специфике аккумуляирования их организмами.

В отдельной колонке в таблице представлены данные Б. Маркерта и К. Фрайзи (B. Markert, K. Friese) [150]. Они получены авторами при мультиэлементном анализе многочисленных луговых растений Саксонии. На основании полученных в 1992 г. данных был сформирован усредненный состав растений как «референтный» по аналогии с референтным составом организма человека, составленном по инициативе Международной Комиссии по радиологической защите в 1975 г. Это позволило авторам сравнивать элементный химический состав индивидуальных растений с референтным значением и прийти к заключению, что мультиэлементный состав каждого растения индивидуален и представляет собой «отпечаток пальцев». Заметим, что в 50-х гг. прошлого столетия А.П. Виноградов писал, что химический элементный состав растений может служить видовым признаком организмов [16]. Однако ограниченность исследуемых химических элементов в этот период сдерживала развитие вывода ученого. В настоящее время в связи с получением при анализе природных материалов данных по количественному содержанию 83 химических элементов утверждение А.П. Ви-

ноградова становится реальностью, что подтверждают выводы Б. Маркерт при анализе растений. Более того, мультиэлементный анализ начинает применяться при диагностике микроэлементозов человека и животных по особенностям их элементного состава волос.

В своей работе Б. Маркерт и К.Фрайзи [129] подразделяют все химические элементы на структурные (C, H, N, O, P, S, Si), «энзиматические» элементы переходных металлов (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V, Zn), на химические элементы основной группы, состоящей из 7 основных групп: 1 – Li, Na, K, Rb, Cs; 2 – Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra; 3 – B, Al, Ga, In, Tl; 4 – Ge, Sn, Pb; 5 – As, Sb, Bi; 6 – Se, Te, Po; 7 – F, Cl, Br, I. Следующая подгруппа подразделена на 3 мини-подгруппы: 1 – Ag, Au; 2 – Cd, Hg; 3 – Sc, Y. Затем выделены лантаниды от La до Lu, актиниды (Ac, Th, Pa, U). Кроме того, в список включены химические элементы трех мини-групп: 4 – Ti, Zr, Hf; 5 – Nb, Ta; 6 – W, Re. Платиноиды рассматриваются отдельно.

Многие авторы подчеркивают взаимосвязь в обмене макро-, микроэлементов и других компонентов питания. Макро- и микроэлементы и витамины должны приниматься сбалансировано для оптимального усвоения. Рис. 2.11 (а) отражает схему взаимодействия между химическими элементами. Их недостаток или избыток может блокировать поглощение или метаболизм ряда других химических элементов. Все элементы, указанные на рисунке, влияют хотя бы на один из других макро- и микроэлементов. Например, фосфор влияет на поведение десяти других химических элементов. Эти взаимодействия оказываются очень сложными.

При этом макро- и микроэлементы действуют вместе как «музыканты в симфоническом оркестре» по выражению Пауля Бергнера (Paul Bergner) [119] (рис. 2.11).

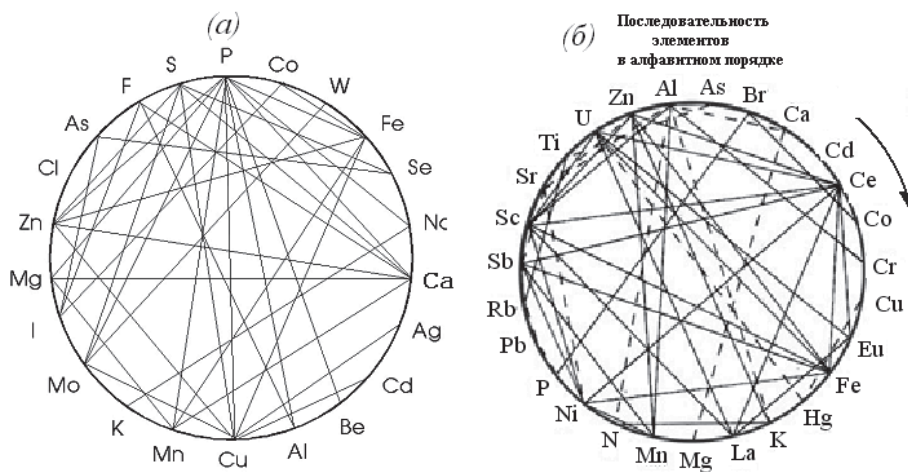


Рис. 2.11. Взаимодействие между химическими элементами в организме животных и человека (а) [119]. Существенные положительные связи (прямые линии) и резко отрицательное (пунктирные линии) между парами химических элементов для 13 видов растений (б) [150].

Эти сложные взаимодействия можно проследить в патологии авитаминоза, пеллагры:

- 1) витамина В3 становится недостаточно;
- 2) витаминов В2, В6 и аминокислоты триптофана также может быть недостаточно;
- 3) недостаток В3 ухудшает всасывание витамина С;
- 4) недостаток витамина С ухудшает усвоение железа;

Таблица 2.17. Среднее содержание химических элементов в наземных растениях по данным различных авторов, в мг/кг

Хим. элемент	[62]	[93]	[140]	[151]	Max/min	Данные авторов
H	55000	67000	55000	65000	1,22	-
Li	0,1	1,6	0,1-5,0	0,2	16,00	-
Be	<0,1	0,1	0,001-0,04	0,001	100,0	-
B	1-50*	25	10-115	40	1,60	-
C	454000	453000	450000-454000	445000	1,02	-
N	30000	19000	20000-32000	25000	1,68	-
O	410000	306000	410000-450000	425000	1,47	-
F	0,05-4,0	3,5	0,5-20,0	2,0	1,76	-
Na	1200	1200	300-1000	150	8,00	-
Mg	3200	3200	1000-3000	2000	1,60	-
Al	500	300	50-300	80	6,25	-
Si	200-500	3000	0,05-0,57	1000	3,00	-
P	2300	2000	400-3000	2000	1,50	-
S	3400	4800	1000-8000	3000	1,60	-
Cl	2000	2000	700-6000	2000	-	-
K	14000	11000	2000-18000	19000	1,72	-
Ca	18000	15000	3000-18000	10000	1,80	-
Sc	0,008	0,008	0,008-0,1	0,02	25,0	-
Ti	1	32	1-50	5	32,0	-
V	1,6	1,5	0,1-0,5	0,5	3,20	-
Cr	0,23	1,8	0,02-5,0	1,5	7,82	-
Mn	630	240	20-500	200	3,15	-
Fe	140	200	50-1000	150	1,42	-
Co	0,5	1,0	0,01-0,8	0,2	5,00	0,2-2,0
Ni	3,0	2,0	0,1-2,5	1,5	2,00	-
Cu	14,0	10	5-15	10	1,40	-
Zn	100	50	20-70	50	2,00	-
Ga	0,06	0,05	0,02-0,25	0,1	2,00	-
Ge	-	-	0,01-1	-	-	-
As	0,2	0,12	0,1-1,5	0,1	2,00	0,04-1,6
Se	0,2	0,05	0,01-0,4	0,02	10,00	0,03-1,12

БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Хим. элемент	[62]	[93]	[140]	[151]	Max/min	Данные авторов
Br	15,0	4,0	10-40	4,0	3,75	-
Rb	20,0	5,0	10-40	50,0	10,0	-
Sr	26	40	5-50	50	1,92	32-168
Y	-	0,8	-	0,2	4,00	-
Zr	0,64	7,5	-	0,1	75,0	-
Nb	<0,02	<0,02	-	0,05	-	-
Mo	0,9	0,6	0,1-2,0	0,5	1,80	0,1-2,5
Tc	-	-	-	-	-	-
Ru	0,005	0,005	-	0,00001	500	-
Rh	-	-	-	0,00001	-	-
Pd	-	-	-	-	-	-
Ag	0,06	0,03	0,01-0,7	0,2	6,67	-
Cd	0,6	0,005	0,1-0,6	0,5	100	-
In	-	-	-	-	-	-
Sn	<0,3	0,25	0,2-3,0	0,2	1,25	-
Sb	0,06	0,005	-	0,1	20,0	-
Te	-	-	-	-	-	-
I	0,42	0,3	0,1-5,0	3,0	10,0	-
Cs	0,2	0,12	0,05-0,3	0,2	1,67	-
Ba	14	22	10-150	40	2,86	-
La	0,085	0,8	-	0,2	9,42	-
Ce	-	-	0,01-5,0	-	-	-
Pr	-	-	-	-	-	-
Nd	-	-	-	-	-	-
Pm	-	-	-	-	-	-
Sm	-	-	-	-	-	-
Eu	-	-	-	-	-	-
Gd	-	-	-	-	-	-
Tb	-	-	-	-	-	-
Dy	-	-	-	-	-	-
Ho	-	-	-	-	-	-
Er	-	-	-	-	-	-
Tm	-	0,0015	-	0,004	2,67	-
Yb	0,0015	0,0015	-	0,02	13,33	-
Lu	-	-	-	-	-	-
Hf	<0,01	<0,01	-	0,05	-	-
Ta	-	-	-	-	-	-
W	-	0,07	0,01-0,2	0,02	3,50	0,02-0,2
Re	-	-	-	-	-	0,005-0,020
Os	-	-	-	0,000015	-	-
Ir	<0,02	<0,02	-	0,00001	-	-
Pt	-	-	-	0,00005	-	-
Au	<0,0005-0,002	<0,002	0,0004-0,002	0,001	-	-
Hg	0,015	0,012	0,005-0,15	0,1	8,33	0,02-0,08

Хим. элемент	[62]	[93]	[140]	[151]	Max/min	Данные авторов
Tl	-	-	-	-	-	-
Pb	2,7	2,5	0,1-3,0	1,0	2,70	0,3-3,0
Bi	0,06	0,06	0,01-0,1	0,01	6,00	-
Ra	-	-	-	-	-	-
Th	-	-	-	0,005	-	-
Pa	-	-	-	0,0001	-	-
U	0,038	-	-	0,01	-	-

Примечания: (-) – нет данных.

5) дефицит железа вызывает чрезмерное поглощение меди;

6) избыток меди тормозит обмен никеля;

7) метаболизм никеля препятствует усвоению железа.

Эти взаимодействия свидетельствуют о том, что макро- и микроэлементы должны быть сбалансированы в диете, содержащей большое разнообразие натуральных растений и пищи животного происхождения. По данным Министерства сельского хозяйства США, взрослые мужчины и женщины в США в основном страдают от дефицита магния и цинка. Из диаграммы видно, что дефицит Mg и Zn влияет на усвоение и метаболизм S, P, Fe, Ca, Cu и Mn [119].

Анализ своеобразия химического элементного состава растений позволил Б. Маркерт и К. Фрайзи [150, 151] установить определенные взаимосвязи между концентрациями отдельных химических элементов.

На основании многолетних исследований Б. Маркертом и К. Фрайзи была предложена в 2000 г. биологическая система химических элементов, отражающая как свойства атомов химических элементов, так и биологические (биохимические) их свойства в организмах [150]. Заметим, что В.В. Ковальским была составлена подобная, более подробная система для организмов [62], включающая информацию: символ и атомный номер, атомная масса, электроотрицательность, состояние окисления, атомный или ионный радиус, ионный потенциал, стандартный электродный потенциал, первый и второй потенциалы ионизации, геохимический характер (атмофильный, литофильный, халькофильный, сидерофильный), распространенность в биосфере, тенденции к комплексообразованию. В.Д. Коржом также разработана детальная биогеохимическая система химических элементов для океана [66].

Одно из первых обобщений по содержанию макроэлементов в растениях и других организмах принадлежит В.А. Ковде. Анализ содержания макроэлементов в растениях и других организмах представлен В.А. Ковдой в связи с оценкой роли растений в процессах почвообразования [63]. Мы сравнили данные В.А. Ковды по макросоставу бактерий, зеленых водорослей, папоротников, хвощей и культурных злаков и бобовых в форме графика (рис. 2.12).

Оказалось, что бактерии, как и папоротники, отличаются очень низкой зольностью. Но папоротники содержат максимальные концентрации калия, в отличие от бактерий и зеленых водорослей. Последние максимально аккумулируют Са, а хвощи – кремний. В меньшей степени кремний накапливается в злаках. При сравнении содержания макроэлементов в бактери-

ях и зеленых водорослях, а также между водорослями и папоротниками, между папоротниками и хвощами, между хвощами и злаками не выявлено какой-либо связи.

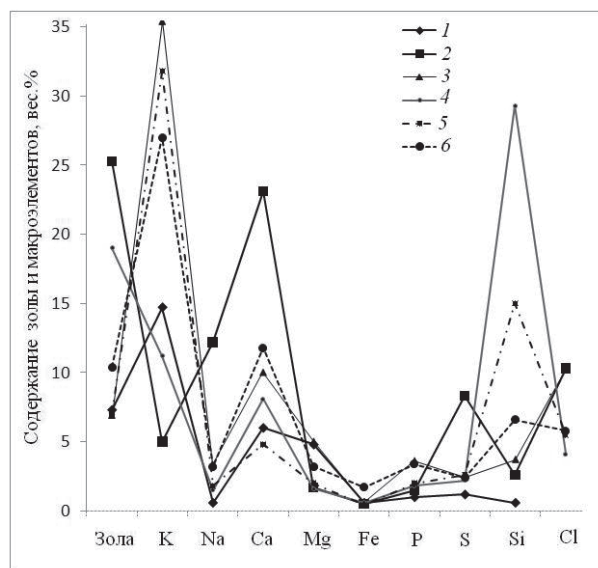


Рис. 2.12. Среднее содержание макроэлементов в бактериях (1), зеленых водорослях (2), папоротниках (3), хвощах (4), культурных злаках (5) и культурных бобовых растениях (6) (по данным [63]).

Но она существенна между концентрациями макроэлементов в культурных растениях (злаках и бобовых) ($r=+0,91$). При этом культурные злаки и бобовые повторяют элементный химический состав диких двудольных растений (гречишных, лебедовых, крестоцветных, бобовых, зонтичных, вересковых, сложноцветных). Таким образом, таксономические группы организмов проявляют специфический химический состав относительно K, Ca и Si, что отражает определенные стадии биогеохимической эволюции организмов.

Укладываются ли относительно фоновые концентрации микроэлементов в данные, представленные в табл. 2.18? Для этого обратимся к табл. 2.9, где отражено содержание 13 микроэлементов, и сравним концентрации химических элементов в укусах растений, отобранных в различных регионах, с данными табл. 2.8. Оказалось, что полученные нами результаты вписываются в интервалы концентраций микроэлементов, представленные А. Кабатой-Пендиас и Г. Пендиас [140]. По средним концентрациям химических элементов (кларкам) в растениях делать выводы об экологическом значении полученных нами данных сложнее. При этом необходимо учитывать зональные особенности и тип почвообразующих (подстилающих) пород. В Белгородской области укусы содержат меньше цинка, меди и железа по сравнению с другими регионами, но больше селена. Это связано с тем, что в Белгородской области почвы в основном карбонатные и формируются на известняках. В Северной Осетии укусы растений, произрастающих

в пределах горных степных почв, обеднены железом, а в Восточном Забайкалье растения с луговых почв на песчаном аллювии или на базальтах содержат низкие концентрации селена.

При оценке статуса микроэлементов в конкретном таксоне биосферы (ландшафт, комплекс ландшафтов, населенный пункт, хозяйство) таблицы среднего содержания предварительно ориентируют на заключении об избытке или недостатке того или иного микроэлемента или их группы. Более приемлемо сравнение полученных данных с интервалом концентраций химического элемента в укосах растений, в особенности с фоновым содержанием, характерным для данной территории. Этот принцип используется в биогеохимических поисках месторождений металлов и сопутствующих химических элементов. Трудности поисков по одному виду растений состоят в характере аккумуляирования искомых химических элементов и дискретности их произрастания. Однако растения-гипераккумуляторы перспективны для технологий ремедиации почв.

Таблица 2.18. Среднее содержание микроэлементов в укосах растений относительно фоновых участков (мг/кг сухого вещества)

Микроэлемент	Содержание микроэлементов		
	Белгородская область (20)	Северная Осетия (16)	Восточное Забайкалье (14)
Sr	38,2 ± 8,3	19,3 ± 5,1	47,3 ± 17,2
Cu	4,4 ± 1,3	10,9 ± 1,6	9,0 ± 4,0
Zn	29,0 ± 5,1	30,3 ± 5,4	34,8 ± 19,8
Pb	2,6 ± 0,9	1,8 ± 1,6	2,1 ± 1,1
Mn	152 ± 151	-	200 ± 100
Fe	89 ± 37	288 ± 105	144 ± 149
Cd	0,19 ± 0,14	0,46 ± 0,54	0,24 ± 0,18
Mo	0,43 ± 0,20	0,42 ± 0,40	1,30 ± 0,64
Co	0,44 ± 0,26	0,20 ± 0,11	1,00 ± 0,48
As	0,34 ± 0,19	0,45 ± 0,28	0,11 ± 0,03
Se	0,21 ± 0,11	0,20 ± 0,13	0,07 ± 0,05
Cr	-	0,15 ± 0,06	0,26 ± 0,14
Ni	-	3,1 ± 1,2	-

Примечания: данные представлены как $M \pm m$; в скобках указано число образцов.

Тем не менее, для экологической оценки территорий и биогеохимических поисков используют и растения-космополиты, ландшафтные растения-биоиндикаторы, а также фитоэкогруппы.

Таблица 2.19. Концентрации микроэлементов в сене из луговых трав с различным уровнем техногенного загрязнения атмосферы на металлургических предприятиях Кузбасса, мг/кг абсолютно сухого вещества [165]

Микроэлементы	Фон (условно чистые) территории	Территории со средним уровнем техногенных газов и пыли	Территории с высоким уровнем техногенной загазованности и пыли
Fe	52 ± 12	221 ± 110	2024 ± 685
Cd	0,11 ± 0,04	0,15 ± 0,06	0,15 ± 0,08
Co	0,78 ± 0,09	0,98 ± 0,24	2,23 ± 0,25
Cr	1,0 ± 0,3	2,7 ± 0,5	14,2 ± 7,8

Микро-элементы	Фон (условно чистые) территории	Территории со средним уровнем техногенных газов и пыли	Территории с высоким уровнем техногенной загазованности и пыли
Cu	3,1 ± 0,3	4,5 ± 1,7	4,5 ± 1,4
Mn	54 ± 15	65 ± 23	71 ± 18
Ni	1,5 ± 0,4	4,4 ± 2,8	14,2 ± 6,2
Pb	0,44 ± 0,27	0,47 ± 0,28	0,76 ± 0,32
Zn	30,0 ± 1,2	22,6 ± 5,8	134,9 ± 3,1

Примечания: число образцов в каждом варианте равно 12.

Примером использования растений-космополитов является применение в опробовании территорий широко распространенных видов одуванчика [150], тысячелистника [165], листьев деревьев. Например, установлено специфическое аккумулятивное поведение цинка, кадмия и меди листьями различных видов ивы и тополя [47]. Так, используя укосы луговых трав, было установлено техногенное влияние различных предприятий на уровень содержания металлов и мышьяка в биогеоценозах (табл. 2.19). Нетрудно заметить, что основной вклад в «металлический статус» приходится на железо, кобальт, хром никель и цинк по уровню превышения фона.

Методические нормативные подходы к интерпретации данных по химическому элементному составу растений, обитающих в зонах с различной степенью техногенного преобразования, многочисленны и касаются в основном «тяжелых металлов» и мышьяка.

Оценка дефицитного состояния микроэлементов встречается реже. Выше мы останавливались на таких оценках относительно почв. Ниже приведены данные по оценке дефицита микроэлементов с использованием данных по почвам и растениям. Они касаются недостаточности B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn, Co, I и Se. В целом они могут оказаться полезными при выяснении – принадлежат ли исследуемые ландшафты к территориям с недостатком тех или иных микроэлементов (табл. 2.20). Однако существуют исключения. В частности, известно, что медь в торфяных почвах в условиях увлажнения аккумулируется до высоких концентраций, а усвоение ее растениями очень слабое [37].

Таблица 2.20. Концентрации микроэлементов (мг/кг) в породах, почвах и критические уровни их дефицита в почвах и растениях (по материалам [158, 159] с дополнениями

Микро-элемент	Интервалы концентраций				Критические уровни				«Нормальные» уровни в растениях
	Породы			Почвы	Почвы			Растения	
	кис-лые	основ-ные	оса-доч-ные		общее содер-жание	раство-римые формы	экстрагент		
B	3-10	1-5	500	2-150	6-30	0,1-2,0	гор. вода	<10	10-100
Cl	100	200	160	20-900	70-200	-	-	<2000	700-6000
Cu	10-20	100-200	30-40	2-250	6-15	0,1-2,5	ДЭТАПА	2-5	5-30
Fe	2,0-3,9%	4-10%	3,3-4,7%	3,8-4,0%	-	2,5-5,0	ДЭТАПА	<50	50-500
Mn	0,02-1,2%	0,1-0,2%	0,02-0,12%	7-10000	<400-1000	1-5	ДЭТАПА	10-25	20-300
Mo	1,0	1,4	2,0	0,1-40	2-13	0,1-0,3	ОКА	0,03-0,15	0,1-5,0

Микро- элемент	Интервалы концентраций				Критические уровни				«Нормаль- ные» уровни в растениях
	Породы			Почвы	Почвы			Расте- ния	
	кис- лые	основ- ные	оса- доч- ные		общее содер- жание	раство- римые формы	экстрагент		
Ni	5-10	1500	20-100	3-1000	-	-	-	0,03- 0,15	0,1-5,0
Zn	50-60	70-130	20-120	1-900	<30	0,1-0,2	ДЭТАПА	10-20	20-150
Co	1-7	35-50	14-20	0,5-30	2-7	-	-	0,01- 1,00	0,01-0,80
I				5-40	2-5	-	-		0,1-5,0
Se	0,01- 0,05	0,03- 0,12	0,08- 0,60	0,05-1,5	<0,2	-	-	<0,05	0,05-0,5

Примечания: ДЭТАПА – диэтилентриаминпентаацетат, ОКА – оксалат аммония.

На почвах, развитых на продуктах выветривания базальтов, растения содержат повышенные концентрации никеля. В Восточном Забайкалье в карбонатных почвах селен оказался более подвижен по сравнению с другими почвами. В результате растения, произрастающие на почвах с низким содержанием селена, аккумулировали его в достаточном количестве [127].

С целью ограничения поступления в организм животных токсичных химических элементов (ТХЭ) в ряде стран вводят санитарно-гигиенические нормативы по их содержанию в кормах. К нормируемым химическим элементам относятся ртуть, кадмий, свинец, мышьяк, сурьма, медь, цинк, железо, кобальт, никель, селен, хром, фтор, йод, молибден, олово и другие.

В бывшем СССР были разработаны ПДК некоторых токсичных химических элементов в основных видах пищевых продуктов. Они утверждены МЗ СССР 30.09.81 г. (протокол № 2450-81). В отношении кормов ПДК химических элементов были установлены только в 1983 г. Первый проект включал ориентировочные максимально безвредные концентрации ТХЭ (ртуть, кадмий, свинец, мышьяк, медь, цинк, железо, сурьма, никель, селен, хром, фтор, йод, молибден, кобальт) в комбикормах для свиней, птицы (откормочной и яйценоской), крупного и мелкого рогатого скота (откормочный и молочный), в грубых, сочных кормах, корне- и клубнеплодах. В последующем при коррекции максимально допустимых уровней (МДУ) токсичных химических элементов в кормах для сельскохозяйственных животных принимались во внимание следующие критерии:

- степень опасности токсичных химических элементов для различных видов скота и птицы;
- величины материальной кумуляции токсичных химических элементов в тканях и выделения с молоком и яйцами до ПДК по соответствующим продуктам питания.

Кроме того, учитывались такие факторы, как фактическое содержание химических элементов в кормах, естественные концентрации их в органах, тканях животных, молоке и яйцах; данные по ЛД₅₀ ряда соединений токсичных химических элементов и результаты исследований по обоснованию ПДК некоторых токсичных химических элементов в кормах, полученные различными учреждениями, а также критические концентрации микроэлементов, предложенные В.В. Ковальским [61, 62] и другая информация (статьи, монографии, материалы конференций) (табл. 2.21).

Таблица 2. 21. Пороговые концентрации микроэлементов [60, 61] и их максимально допустимый уровень [48] в кормах для сельскохозяйственных животных (мг/кг воздушно-сухого вещества)

Микро-элемент	Среднее содержание в растениях	Недостаток (нижняя пороговая концентрация)	Норма (пределы нормальной регуляции)	Избыток (верхняя пороговая концентрация)	Максимально допустимый уровень (МДУ)
Fe	190	До 25	25-50	≥ 300	100-200
Mn	73	До 20	20-60	≥ 500	-
Zn	21	20-30	20-60	≥ 500	50-100
Cu	6,4	3-5	3-12	20-40	30-80
Mo	1,3	0,2-2,5	1,0-2,5	≥ 2	2-3
Co	0,3	0,1-0,3	0,3-1,0	≥ 1	1-3
Se	0,15	0,01-0,05	0,05-1,0	≥ 50	0,5-1,0
I	0,18	0,1	0,1-1,2	0,8-2,0	2-6
B	-	0,1	27-65	≥ 65	-

Ввиду проявления признаков хронического токсикоза у сельскохозяйственных животных при концентрации селена в кормах 2 мг/кг и более, согласно существующих данных [37], МДУ этого элемента в кормах был снижен в 2 раза до 0,5-1,0 мг/кг. Снижение МДУ селена вызвано и сравнительно интенсивной степенью всасывания его соединений в желудочно-кишечном тракте. Так, по данным Ю.И. Москалева [80], степень всасывания селена составляет для условного человека 0,9, что несколько меньше степени всасывания мышьяка, фтора и йода (1,0).

По сравнению с металлоидами (селен, мышьяк, фтор, йод) большинство катионов металлов слабо всасывается в желудочно-кишечном тракте. Так, степень всасывания меди и цинка равна 0,5, кобальта – 0,3, а никеля и кадмия – 0,05. Тем не менее, учитывая кратность накопления кадмия и самый длительный период полувыведения среди тяжелых металлов (2306-4612 суток), МДУ этого металла в кормах был снижен до 0,3 мг/кг.

Следующим наиболее токсичным химическим элементом является ртуть. Степень всасывания ее органических соединений достигает 0,4. Неорганические соединения типа каломели плохо всасываются в желудочно-кишечном тракте животных. Всасываемость дихлорида ртути (сулемы), по-видимому, приближается к 0,2-0,3. Кратность накопления ртути в мышечной ткани достигает 365, а период полувыведения составляет 576-600 суток. Учитывая эти данные, МДУ ртути в кормах для сельскохозяйственных животных был предложен на уровне 0,05 мг/кг для всех кормов и для всех видов животных.

Указанная величина МДУ ртути в кормах соответствует фактическому содержанию элемента в различных видах кормов основных регионов бывшего Советского Союза (0,005-0,050 мг/кг). Однако в некоторых пробах сена и пастбищных растениях концентрация ртути достигает 0,06-0,08 мг/кг, а в хозяйствах биогеохимических ртутных провинций (Кыргызстан) фоновые концентрации ртути в кормах и растениях составляют 0,1-0,2 мг/кг. Естественно, предлагаемая величина МДУ ртути 0,05 мг/кг не соответствует фактическому содержанию элемента в кормах данных хозяйств. По-ви-

димому, в этом случае необходимо применение детоксицирующих средств и разработка местных профилактических мероприятий. Разработанные МДУ химических микроэлементов представлены в табл. 2.22.

Таблица 2.22. Максимально допустимые уровни (МДУ) и верхние пороговые концентрации химических элементов в грубых кормах для крупного и мелкого рогатого скота (в мг/кг сухого корма)

Химический элемент	Пороговые концентрации [60]	МДУ[62]	МДУ-1987 [48]
Ртуть	-	-	0,05-0,1*
Кадмий	-	-	0,3-0,4
Свинец	≥ 60	-	3-5
Мышьяк	-	-	0,5-1,0
Медь	20-40	80-100***	30-80
Цинк	≥ 500	500-2000	50-100
Кобальт	1-3	20-100	1-3
Марганец	-	-	-
Никель	-	-	1-3
Молибден	2,5-3	4-10	2-3
Железо	> 300	200-1000	100-200
Сурьма	-	-	0,5-1,0
Селен	4-6	3-5	0,5-1,0
Хром	> 0,2	-	0,5-1,0
Фтор		20-80	20-50**
Йод		40-60	2-5

Примечания: * Для животных в условиях откорма – более высокие значения. ** Для животных, продуцирующих детское питание – 10 мг/кг. *** Для овец – 10-15 мг/кг.

Необходимо отметить существование двух подходов к оценке экологического статуса микроэлементов. Один из них включает совершенствование методов изучения среды обитания организмов и оценки экологического состояния территорий (геохимический «формальный» подход). Другой связан с совершенствованием методов изучения реакций организмов на экстремальные геохимические и другие факторы, включая общепатологические, ветеринарные и медицинские аспекты. Биогеохимическая индикация микроэлементов объединяет эти два подхода в единое целое. Именно к этому стремился В.В. Ковальский [61, 62], так как биогеохимический подход предусматривает синтез знаний о среде обитания организмов, геохимических и других факторах воздействия и реакциях организмов, их популяций и сообществ.

В настоящее время существуют различные подходы экологического нормирования природно-техногенных факторов, рассмотренные нами прежде [49]. Следует заметить, что это одна из сложнейших проблем экологии и естествознания в целом. Однако тенденции комплексной, а также интегральной оценки экологического состояния биогеоценозов, ландшафтов,

селитебных территорий возрастают. Особенно интенсивно это направление развивается в радиобиологии и радиоэкологии. Безусловно, выбрать ключевые организмы или параметры среды их обитания для оценки природно-техногенных комплексов и ранжирования факторов воздействия чрезвычайно трудно. Как правило, ранжирование неблагоприятного фактора возможно для одного или ограниченной группы организмов. Однако и в этом случае эффект воздействия часто не совсем связан с концентрацией токсического начала. Тем не менее, такие попытки существуют.

Исключительно сложной проблемой является оценка состояния всей биоты в экосистеме как в норме, так и под влиянием геохимических факторов. Следует иметь в виду различную чувствительность организмов, метаболические, адаптационные и генетические особенности организмов, взаимодействие химических элементов. Реакции организмов на экстремальные геохимические факторы среды являются результирующим проявлением огромного числа факторов, их взаимодействия. Иногда проявляется так называемый эффект ультрамалых доз. Кроме того, следует иметь в виду эколого-генетический контроль обмена микроэлементов. Поэтому проблема оценки недостаточности микроэлементов приобретает особую актуальность. Немаловажную роль играют интерференция вирусов, климатические и геофизические факторы. Так, в условиях полиметаллических гиперсвинцовых провинций Северной Осетии выявлена различная чувствительность организмов к интоксикации свинца: активность дегидратазы дельта-аминолевулиновой кислоты крови резко падала у крупного рогатого скота, в меньшей степени у озерной лягушки (*Rana ridibunda*), но практически не менялась у малоазиатской лягушки *R. macrocnemis* [49].

Для оценки экологического состояния биогеоценозов используются различные параметры и критерии: система концентрационных коэффициентов перехода химических элементов в бинарных и более сложных системах, отношение изотопов углерода, азота, кислорода и серы, суммарный показатель загрязнения, ПДК, МДУ, степень антропогенной нагрузки, популяционные и экономические характеристики и т.п. В частности, суммарный показатель загрязнения Кс в сочетании с морфологическими параметрами амфибий и рептилий использован Е.П. Захаровым и С.А. Шарыгиным для экологической оценки биогеоценозов Крыма [53]. При диагностике микроэлементозов животных и человека, выявлении биогеохимических провинций или экологически неблагополучных территорий специалисты все чаще обращаются к интегрированным системным способам исследований [6]. Это изучение специфических патологий, морфологические тесты, включая действие токсикантов на формирование корневой системы растений [1]; цитогенетическая оценка [9, 10]. При этом решающую роль приобретает природный эксперимент, например, изучение антропогенной нагрузки на почвы, растительные сообщества [54]. И в этой связи роль комплексного изучения действия геохимических и других факторов в условиях биогеохимических провинций и «фоновых» территорий постоянно возрастает.

Учитывая центральное место биогеохимических циклов в экосистеме, объединяющих все ее блоки в единое целое в результате биогенной миграции химических элементов и трансформации энергии, биогеохимические

подходы к оценке экологического состояния территорий могут оказаться весьма полезными для выявления зон риска, экологического бедствия и кризиса.

В основу биогеохимических критериев положена эколого-биогеохимическая концепция зависимости жизнедеятельности организмов от концентраций, соотношений и форм миграции химических элементов в среде, основанная на комплексном учете данных по химическому составу организмов и почв, критических концентраций микроэлементов, токсикологических и гигиенических параметров, реального существования патологических реакций организмов как на избыток, так и на недостаток биологически активных химических элементов и их соединений. В соответствии с законом резистентности концентрационные факторы среды соотнесены с экологическим состоянием территорий (зона относительно удовлетворительного состояния, риска, кризиса и бедствия) [5, 43, 71]. Более подробные сведения о биогеохимических критериях приведены в главе 5.

В табл. 2.23 представлены критерии, основанные на суточном потреблении микроэлементов крупным рогатым скотом (в основном дойным). Но в каждом случае они нуждаются в определении реальной потребности и усвояемости микроэлементов. Один из таких способов состоит в оценке липидного обмена, антиоксидантной системы и других биохимических и физиологических параметров молодых животных на откорме под влиянием дополнительно вводимых препаратов Se, J и Cu, содержание которых в кормах, воде и организме животных в исследуемом регионе Нижней Волги (Астраханская область) находится на низком уровне [24].

Применение биогеохимических критериев предусматривает знание параметров экспозиции источника загрязнения, его распространения и локализации, а также данные о состоянии здоровья человека и животных. Если необходимо, биогеохимические исследования потенциально неблагоприятных территорий должны осуществляться с использованием методологии геохимической экологии, геохимии ландшафтов, почвенной микробиологии и т.п. В настоящее время биогеохимические критерии были поддержаны Министерством защиты окружающей среды и природных ресурсов РФ и рекомендованы к практическому использованию.

Таблица 2.23. Биогеохимические критерии, основанные на ежедневном потреблении микроэлементов крупным рогатым скотом [130]

Химический элемент и суточное потребление (на кг массы)	Критерии		
	Риск (недостаточность)	Риск (субтоксикоз)	Относительно нормальный уровень
Zn (мг/кг/день)	0,3-0,6	1,8-3,0	0,6-1,8
Cu (мг/кг/день)	0,06-0,15	0,6-2,4	0,15-0,6
Co (мг/кг/день)	1,5-6,0	150-300	6-30
Mo (мкг/кг/день)	15-30	90-300	30-90
F (мкг/кг/день)	0,015-0,03	0,9-3,0	0,03-0,9
B (мкг/кг/день)	0,09-0,15	0,9-3,0	0,15-0,9
J (мкг/кг/день)	3,0-6,0	60-120	6,0-60,0
Se (мкг/кг/день)	0,9-1,5	30-100	1,5-30

Биогеохимическая оценка состояния природно-техногенных экосистем важна при экологических нарушениях, обусловленных изменением химического состава окружающей среды природного и техногенного характера и сопровождающихся проявлением заболеваний человека и животных, связанных с недостатком или избытком отдельных химических элементов или их ассоциаций в среде, кормах и продуктах питания, организмах. При необходимости биогеохимическая оценка территорий проводится в системе общей их экологической оценки [114, 116].

Химический элементный состав сухопутных животных и человека

В табл. 2.24 приведены данные о среднем химическом элементном составе наземных животных по сводкам В.В. Ковальского [62], Е.А. Романкевича [93], А. Кабаты-Пендиас и Г. Пендиас [140].

Таблица 2.24. Среднее содержание химических элементов в организме наземных животных и человека по данным различных авторов, в мг/кг

№	Хим. элемент	Животные				Человек [4, 106]
		[62]	[93]	[140] мягкие ткани	кости	
1	H	70000	74000	66000	27000	99900
3	Li	<0,02	<0,02	0,01	0,01	-
4	Be	0,0003-0,002	0,0003-0,002	0,005	0,03	0,0005
5	B	0,5	0,5	0,3-1	1-3	0,28-0,3
6	C	465000	510000	484000	277000	228000
7	N	100000	98000	87000	45000	25700
8	O	186000	268000	205000	247000	61000
9	F	150-500	150-500	0,5-5	160-1000	37,13
11	Na	4000	-	7000	14000	1430
12	Mg	1000	1000	1000	4700	270
13	Al	4-100	4-100	0,5-30	5-30	0,87-2,6
14	Si	120-6000	120-6000	100-150	100	-
15	P	17000-44000	17000-44000	43000	118000	11000
16	S	5000	5000	5000	3000	1900
17	Cl	2800	2800	3000	4000	1350
19	K	7400	7400	7500	1500	1900
20	Ca	200-85000	200-85000	85000	257000	14300
21	Sc	0,00006	0,00006	0,0001	0,001	-
22	Ti	<0,2	<0,2	0,5-2	1,5	-
23	V	0,15	0,15	0,002-0,02	0,005-0,05	-
24	Cr	0,075	0,07	0,02-0,5	0,1-0,8	0,09-0,094
25	Mn	0,2	0,2	0,2-2	0,2-10	0,17
26	Fe	160	160	100-200	5-300	59,9-60
27	Co	0,03	0,03	0,005-0,5	0,01-0,5	0,02-0,0214
28	Ni	0,8	0,8	1-2	3	0,14
29	Cu	2,4	2,4	2-10	1-20	1-1,03
30	Zn	160	160	100-200	50-150	32,8-33
31	Ga	0,006	<0,006	0,001	-	-
32	Ge	-	-	0,14	-	-
33	As	≤0,2	≤0,2	0,05-0,1	0,1-1,5	0,25-0,26
34	Se	1,7	1,7	0,5-1,5	1-5	0,11
35	Br	6,0	6,0	5-8	6	2,8-2,9
37	Rb	17,0	17,0	20-50	0,5-5	9,7
38	Sr	14,0	14,0	0,1-1	30-100	4,5-4,6
39	Y	-	-	-	-	-
40	Zr	<0,3	<0,3	-	-	-

№	Хим. элемент	Животные				Человек [4, 106]
		[62]	[93]	[140]		
				мягкие ткани	кости	
41	Nb	0,00002	0,00002	-	-	-
42	Mo	0,2	0,2	0,02-0,05	0,5-1	0,13
43	Tc	-	-	-	-	-
44	Ru	0,002	0,002	-	-	-
45	Rh	-	-	-	-	-
46	Pd	-	-	-	-	-
47	Ag	0,006 (?)	0,006	0,005-0,01	0,01	-
48	Cd	≤0,5	≤0,5	0,1-0,5	0,5-1,5	0,71
49	In	-	-	-	-	-
50	Sn	<0,15	<0,15	0,01-0,15	0,01-0,1	0,24
51	Sb	0,006	0,006	0,0002-0,02	0,1-0,5	0,03-0,113
52	Te	-	-	-	-	-
53	I	0,43	0,43	0,05-0,5	0,5	0,18-0,19
55	Cs	0,064	0,064	0,01-0,4	0,01-0,1	0,0214-0,02
56	Ba	0,75	0,75	0,1-2,5	5-30	0,31
57	La	0,0001	0,0001	-	-	-
58	Ce	-	-	0,01	1,5	-
59	Pr	-	-	-	-	-
60	Nd	-	=	-	--	-
61	Pm	-	-	-	-	-
62	Sm	-	-	-	-	-
63	Eu	-	-	-	-	-
64	Gd	-	-	-	-	-
65	Tb	-	-	-	-	--
66	Dy	-	-	-	-	-
67	Ho	-	-	-	-	-
68	Er	-	-	-	-	-
69	Tm	-	0,00004	-	-	-
70	Yb	0,00012	0,00012	-	-	-
71	Lu	-	-	-	-	-
72	Hf	0,04	0,04	-	-	-
73	Ta	-	-	-	-	-
74	W	-	-	0,005	0,0003	-
75	Re	-	-	-	-	-
76	Os	-	-	-	-	-
77	Ir	0,00002	0,00002	-	-	-
78	Pt	-	-	-	-	-
79	Au	0,00023 (?)	0,00023	0,0001	0,001	0,14
80	Hg	0,046	0,046	0,02-0,05	0,1	-
81	Tl	-	-	-	-	-
82	Pb	2,0	2,0	0,2-3	4-25	1,7
83	Bi	<0,004	<0,004	0,03	0,1	-
88	Ra	-	-	-	-	0,00044
90	Th	0,003-0,2	0,003-0,2	-	-	-
91	Pa	-	-	-	-	-
92	U	0,013	0,013	-	-	0,0128

Примечания: (-) – нет данных.

Причем в последнем случае авторы подразделяют мягкие ткани животных и костную ткань. В отдельной колонке приведен средний химический элементный состав человека по данным Н.В. Барановской и коллег [4].

Список неполный и касается 57 химических элементов. Сводка Е.А. Романкевича практически повторяет список В.В. Ковальского, кроме углерода, азота и хрома. Кроме того, Е.А. Романкевич приводит данные по содержанию в организме животных тулия (0,04 мкг/кг). Дифференцированные данные А. Кабаты-Пендиас и Г. Пендиас [140] отличаются от списка В.В. Ковальского и Е.А. Романкевича, особенно по содержанию бериллия, фтора, фосфора, кальция, магния, стронция и бария в сторону увеличения концентраций для костной ткани. Что касается организма человека, то в этом случае содержание большинства химических элементов ниже по сравнению с животными. По-видимому, данные по химическому составу человека рассчитаны на сырую массу.

К сожалению, как для животных, так и для человека отсутствуют аналитические данные по ряду химических элементов. Это касается иттрия, технеция, родия, палладия, индия, теллура, всех лантаноидов, тантала, рения, осмия, платины, таллия, радия и палладия. В работе Н.В. Барановской имеются данные по указанным химическим элементам, но они касаются зольного остатка человека после кремации [92].

В целом необходимы дополнительные данные по формированию среднего химического состава животных и человека и пределах варьирования, в особенности это касается организма человека. За последнее время появился большой объем данных по химическому элементному составу органов и тканей человека, но они касаются в основном необходимых или токсичных микроэлементов.

Представляет интерес обобщение А. Кабаты-Пендиас по содержанию ряда микроэлементов в органах и тканях человека (табл. 2.25).

В связи с малочисленностью данных по человеку интерпретировать представленные данные весьма сложно. Тем не менее, они являются первым приближением, так как концентрации микроэлементов в организме человека, в его органах и тканях зависят от возраста, сексуальной принадлежности, от особенностей питания, физиологического состояния, состава среды обитания. К сожалению, данные по ряду химических элементов в организме человека при анализе материала после кремации имеют ориентировочный характер. Более информативными являются результаты исследований секционного материала.

Таблица 2.25. Концентрации микроэлементов в некоторых органах, тканях, жидкостях и в организме человека [140].

Микро- элемент	Средние данные, мг/кг		Средние данные, мкг/л		Человек, мг/кг
	Почки	Печень	Сыворотка крови	Молоко	
Li	0,01	0,01	0,8	2	-
B	0,5	1	1	5	0,3
Al	5	5	1	15	2,6
Ti	0,5	0,5	5	10	-
V	0,2	0,1	0,05	0,8	-
Cr	0,1	0,1	0,1	1,5	0,09

Mn	1	5	0,4	5	0,17
Fe	320	600	1090	500	60
Co	0,1	0,1	0,1	0,5	0,02
Ni	0,5	0,1	0,3	12	0,14
Cu	14	20	1000	280	1
Zn	150	250	900	1500	33
As	0,01	0,03	1	0,5	0,26
Se	0,5	2	90	18	0,11
Br	5	0,2	500	1520	2,9
Rb	5	5	160	100	9,7
Sr	0,05	0,05	5	10	4,6
Mo	0,3	1	0,5	1	0,13
Cd	1,5	0,8	0,1	1	0,71
Sb	0,05	0,05	0,3	1	0,03
I	0,2	0,2	50	80	0,19
Cs	0,01	0,1	0,7	0,5	0,02
Pb	3	5	3	10	1,7

Примечания: (-) – нет данных.

Менее трудоемка и сложна задача с определением химического состава органов и тканей животных. Однако систематизированные данные по этому вопросу малочисленны. В табл. 2.26 представлены данные по содержанию ряда микроэлементов в органах и тканях сельскохозяйственных животных.

Несмотря на некоторое подобие распределения микроэлементов в органах и тканях животных (аккумуляция меди и марганца печенью), существуют заметные различия по содержанию цинка и кобальта. Концентрации этих микроэлементов в биоматериале из Московской области существенно ниже, чем в пробах органов и тканей животных из Белгородской области. По-видимому, это связано с геохимическими факторами. Известно, что в Белгородской области развиты почвы на карбонатных породах (известняки). Это, как правило, сказывается на снижении подвижности цинка и аккумуляции его растениями. Более высокое содержание меди в печени животных, возможно, обусловлено минеральными подкормками, содержащими соли меди. Тем не менее, в данном случае существует дифференциация микроэлементного состава животных.

Таблица 2.26. Сравнительное содержание микроэлементов в органах и тканях крупного рогатого скота Московской и Белгородской области (мг/кг сырого вещества)

Органы и ткани	Zn	Cu	Mn	Co	As
Московская область (5)					
Мышцы	40,1± 0,8	0,87± 0,07	0,26± 0,01	0,016± 0,005	0,080± 0,020
Печень	42,1± 1,7	54,20± 7,65	3,10± 0,21	0,095± 0,014	0,180± 0,020
Почки	13,5± 0,25	3,60± 0,20	0,60± 0,05	0,041± 0,005	0,120± 0,010
Белгородская область (5)					
Мышцы	20,0± 0,2	0,96± 0,12	0,016±, 0,002	0,009± 0,005	0,008± 0,002

Органы и ткани	Zn	Cu	Mn	Co	As
Белгородская область (5)					
Печень	19,0± 0,4	26,21± 0,89	2,39± 0,06	0,050± 0,001	0,005± 0,001
Почки	16,6± 0,8	2,29± 0,06	0,43± 0,01	0,018+ 0,003	0,005± 0,001

Результаты исследований по распределению микроэлементов в организме диких и сельскохозяйственных животных приведены в работе [49] и других публикациях.

Рекомендации по применению микроэлементов

Следует заметить, что указанные выше биохимические критерии полезны для оценки агро- и биогеоценозов и здоровья животных. Они корректируются в зависимости от получения новой информации, в основном связанной с взаимодействием природных и техногенных факторов миграции химических элементов [49, 122]. В отношении человека необходимо разработать другие комплексные методические подходы, например, суточное потребление биологически активных химических элементов. Так, ученые Чувашского государственного университета разработали региональные биогеохимические критерии с учетом биогеохимического районирования республики (табл. 2.27) [95, 98, 100].

Интересные данные представлены украинскими учеными. Они являются региональными и разработаны на основании эпидемиологических, санитарно-гигиенических и биогеохимических исследований. Апробация последовательных этапов определения степени экологического риска для здоровья и факторов, обуславливающих его состояние на конкретных территориях и основывающихся на биогеохимических принципах экологического нормирования, позволила получить обобщенные количественные оценки, которые могут использоваться в дальнейшем при экологической экспертизе территорий на региональном уровне [95, 115].

Таблица 2.27. Рекомендуемые оптимальные уровни и соотношения макро- и микроэлементов в водно-пищевых рационах населения [98, 99, 101]

Макро- и микроэлементы	Средний уровень М ±m	Соотношение с йодом
Йод, мкг/сутки	149,5±8,6	1
Кобальт, мкг/сутки	70,5±6,3	0,5
Молибден, мг/сутки	0,12 ± 0,01	0,7
Марганец, мг/сутки	5,3 – 0,9	30,0
Цинк, мг/сутки	14,3 – 1,3	70,0
Медь, мг/сутки	1,9 – 0,05	11,0
Железо, мг/сутки	13,5 – 1,1	80,0
Кремний, мг/сутки	10,3 – 1,3	35,0
Алюминий, мг/сутки	0,3 – 0,03	2,0
Фтор, мг/сутки	2,25 – 0,2	12,0
Свинец, мг/сутки	0,11 – 0,04	0,15
Кадмий, мг/сутки	0,91 – 0,09	0,35
Никель, мг/сутки	0,7 – 0,3	0,5
Бериллий, мкг/сутки	0,02 – 0,001	0,015
Хром, мг/сутки	0,25 – 0,08	0,05
Стронций, мкг/сутки	0,22 – 0,03	0,05
Магний, г/сутки	0,35 – 0,01	3000,0
Кальций, г/сутки	0,9 – 0,01	5000,0

Макро- и микроэлементы	Средний уровень М ±m	Соотношение с йодом
Фосфор, г/сутки	1,2 – 0,09	9500,0
Калий, мг/сутки	4,3 – 0,1	28,6
Серебро, мкг/сутки	0,1 – 0,01	0,68

Они отличаются от нормативов по другим странам. В частности, рано ушедший от нас известный ученый в области микроэлементологии Манфред Анке (Manfred Anke) обобщил данные по суточному потреблению макро- и микроэлементов жителями Германии и других стран, включая народы, употребляющие в основном как растительную пищу, так и продукты животноводства [114]. Автор детально анализирует количественные параметры минерального питания в зависимости от пола, возраста и характера продуктов [132, 162]. Средние данные по ряду химических элементов приведены в табл. 2.28.

Таблица 2.28. Среднее суточное потребление макро-, микро- и ультрамикроэлементов женщинами и мужчинами [117]*

Хим. элемент	Размерность	Суточное потребление	
		Женщины	Мужчины
Макроэлементы			
Натрий	мг/сутки	2363	3626
Калий	мг/сутки	3261	3917
Кальций	мг/сутки	816	869
Магний	мг/сутки	278	360
Фосфор	мг/сутки	1160	1549
Микроэлементы			
Железо	мг/сутки	7	6
Цинк	мг/сутки	< 6	< 8
Марганец	мг/сутки	< 1	< 1
Медь	мг/сутки	0,7	0,8
Молибден	мг/сутки	< 0,025	0,025
Никель	мг/сутки	0,025	0,035
Йод	мг/сутки	0,065	0,075
Селен	мг/сутки	0,020	0,025
Ультрамикроэлементы			
Алюминий	мг/сутки	3,2 (5,8)	3,1 (7,4)
Стронций	мг/сутки	1,8 (1,8)	2,2 (1,9)
Рубидий	мг/сутки	16 (2,6)	1,7 (2,9)
Литий	мкг/сутки	713 (733)	990 (941)
Барий	мкг/сутки	490 (1030)	570 (1290)
Мышьяк	мкг/сутки	107 (127)	162 (176)
Титан	мкг/сутки	80 (96)	90 (121)
Хром	мкг/сутки	61 (115)	84 (158)
Свинец	мкг/сутки	23 (23)	24 (30)
Ванадий	мкг/сутки	11 (11,7)	33 (26,8)
Кадмий	мкг/сутки	7,1 (10,9)	8,8 (14,0)
Ртуть	мкг/сутки	2,7 (7,2)	4,6 (10,1)
Уран	мкг/сутки	2,6 (2,1)	2,8 (2,4)

Примечания: * суточное потребление рассчитано на основании количества химических элементов в средней продовольственной «корзине» [114].

Но они заметно отличаются от данных российских ученых [117]. По-видимому, сказываются различные подходы при оценке суточного потребления макро- и микроэлементов (постановка экспериментов, методы анализа, региональные особенности и т.п.).

Возвращаясь к анализу критериев, следует отметить необходимость уточнения ряда предложенных биогеохимических параметров, заложенных в соответствующих критериях. В частности, требует изучения и коррекции отношение $Ca : Sr$ в почвах, растениях и организмах. Этот критерий был разработан на основе изучения уровских биогеохимических провинций [60]. Что касается других регионов, то соотношение $Ca : Sr$ нуждается в уточнении в связи с образованием антропогенных биогеохимических провинций, обогащенных стронцием. Кроме того, в некоторых случаях дефицит микроэлементов может быть устранен с помощью различных современных технологий. Поэтому оценка территорий, отнесенных к зонам бедствия по уровню содержания микроэлементов в растениях, также требует коррекции.

В связи с широким применением микроэлементов в питании человека следует обратить внимание на современные рекомендации по используемым дозам. Так, Ф. Ванг (F. Wang) и Л. Цанг (L. Zhang) обобщили рекомендации по суточному потреблению микроэлементов (Fe, Zn, Cu, Se) для популяций населения США, Австралии и Новой Зеландии, КНР, стран Европейского Союза. Рекомендуемые количества касаются возрастных категорий: 0-6 мес., 7-12 мес., 1-3 года, 4-8 лет, 9-13 лет, 14-18 лет, 19-30 лет, 31-50 лет, 50-70 лет и более 70 лет. Отдельно даны рекомендации для беременных женщин и кормящих матерей [169]. Ниже представлены рекомендации для популяций Европейского Союза по суточному потреблению микроэлементов и их толерантному уровню (табл. 2.29).

Рекомендованные авторами значения суточного потребления микроэлементов для различных стран и континентов различаются в ряде случаев в 2-3 раза. Так, ежедневное потребление железа детьми мужского и женского пола 9-13 лет для США составляет 8 мг, а для КНР – 16 и 18 мг, соответственно. Для беременных женщин в США рекомендовано потреблять железа 27 мг/сутки, а для женщин из КНР – 15 мг/сутки. Для мальчиков и девочек 9-13 лет суточное потребление цинка составляет для США – 8 мг, для Австралии и Новой Зеландии – 6 мг, для КНР – 18 мг (мальчики) и 15 мг (девочки), для Японии – 6 мг (мальчики) и 7 мг (девочки), для стран Европейского Союза – 9 мг как для девочек, так и для детей мужского пола. Различия по меди менее выражены, и суточное потребление для взрослых особей варьирует от 0,9 до 2 мг. Менее выражены различия и по селену: от 40 до 45 мкг в сутки. Но для женщин Японии это значение снижается до 25-29 мкг.

Максимально допустимые (толерантные) уровни селена для взрослых особей изменяются от 280 до 400 мкг/сутки, для железа – от 40 до 50 мг/сутки, для цинка – от 25 до 40 мг/сутки и для меди – от 5 мг (страны Европейского Союза) до 8 мг (Япония) и до 10 мг (США, Австралия–Новая Зеландия, Япония) [169].

Использование научно обоснованной системы критериев и параметров мониторинга микроэлементозов позволяет выявить биогеохимические

провинции и эндемии, получить реальную и объективную информацию об экологической ситуации на территориях, об особенностях химического элементного состава организмов и компонентов окружающей среды, что необходимо для принятия современных и эффективных решений по профилактике микроэлементозов.

Таблица 2.29. Рекомендации по суточному потреблению и максимально верхнему допустимому уровню микроэлементов на одну особь для популяций населения стран Европейского Союза [169]

Возраст	Fe, мг/день			Zn, мг/день			Cu, мг/день			Se, мкг/день		
	М	М-Ж	Ж	М	М-Ж	Ж	М	М-Ж	Ж	М	М-Ж	Ж
0-6 мес.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7-12 мес.	-	6,2	-		4			0,3			8	
1-3 г.	-	3,9	-		4(7)			0,4(1)			10(60)	
4-8 лет	-	4,2	-		6(11)			0,7(2)			20(90)	
9-13 лет	9,7		21,8	9(18)		9(18)	0,8(4)		0,8(4)	35(200)		35(200)
14-18 лет	12,5		20,7	9(22)		7(22)	1(4)		1(4)	45(250)		45(250)
19-30 лет	9,1(50)		19,6(50)	9(25)		7(25)	1(5)		1(5)	45(300)		45(300)
31-50 лет	9,1(50)		19,6(50)	9(25)		7(25)	1(5)		1(5)	45(300)		45(300)
50-70 лет	9,1(50)		7,5(50)	9(25)		7(25)	1(5)		1(5)	45(300)		45(300)
>70 лет	9,1(50)		7,5(7,5)	9(25)		7(25)	1(5)		1(5)	45(300)		45(300)
Беременные женщины												
<18 лет			30(50)			7(25)			1,1(5)			55(300)
19-30 лет			30(50)			7(25)			1,1(5)			55(300)
31-50 лет			30(50)			7(25)			1,1(5)			55(300)
Кормящие матери												
< 18 лет			10(50)			12(25)			1,4(5)			70(300)
19-30 лет			10(50)			12(25)			1,4(5)			70(300)
31-50 лет			10(50)			1(25)			1,4(5)			70(300)

Примечания: в скобках приведены толерантные уровни; М-Ж – особи обоего пола.

Диагностика микроэлементозов – исключительно сложная проблема, если учитывать адаптационные и генетические свойства организма [156], взаимодействие микроэлементов в среде и в процессе их метаболизма, влияние эндогенной микрофлоры и паразитов, а также множества других факторов. В частности, при инвазии животных гельминтами возникают сложные метаболические взаимоотношения хозяин-паразит в отношении аккумуляирования микроэлементов. В этом случае потребность животных в микроэлементах возрастает, так как гельминты «выедают» их пищевые потоки [113, 133]. Это касается также взаимоотношения хозяин-микрофлора [22, 153].

Тем не менее, при оценке воздействия микроэлементов на животных и человека, особенно в связи с элементными параметрами среды, первостепенное значение имеют правильная диагностика микроэлементоза и характерные биологические реакции.

Литература

1. *Алексеева-Попова Н.В.* Клеточно-молекулярные механизмы металлоустойчивости растений // Устойчивость к тяжелым металлам дикорастущих видов. Л.: Ботан. Ин-т им. В.Л. Комарова АН СССР. 1991. С. 5-15.
2. *Алексеев В.А., Алексеев А.В.* Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов. Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2013. 388 с.
3. *Андреева И.С., Анкилов А.Н., Бакланов А.М.* и соавт. Аэрозоли Сибири. Ред. К.П. Куценогий. Новосибирск: Изд. дом СО РАН, 2006. 548 с.
4. *Барановская Н.В., Рихванов Л.П., Игнатова Т.Н., Наркович Д.В., Денисова О.А.* Очерки геохимии человека. Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2015. 378 с.
5. *Башкин В.Н., Евстафьева Е.В., Снакин В.В.* и др. Биогеохимические основы экологического нормирования. М.: Наука. 1993. 304 с.
6. *Бгатов А.В., Анохин С.М., Савченко Т.И., Чайкина О.В., Ковальская Г.А., Сокололетов О.Н.* Минеральный состав тканей диких и домашних маралов Горного Алтая. Сибирский вестник сельскохозяйственной науки, 2007. № 6. С. 59-64.
7. *Безуглова О.С., Околева А.А.* О нормировании содержания мышьяка в почвах // Живые и биокосные системы, 2012. № 1; URL <http://www.jbks.ru/archive/issue-1/article-7>
8. *Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В.* Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1976. 248 с.
9. *Бигалиев А.Б.* Экологическая генетика. Алматы: Изд-во «Эверо», 2012. 32 с.
10. *Бигалиев А.Б.* Генетические эффекты ионов металлов. Алма-Ата: Наука, 1986. 133 с.
11. *Бондарев Л.Г.* Роль растительности в миграции минеральных веществ в атмосфере // Природа, 1981. №3. С. 86-90.
12. *В.И. Вернадский.* К вопросу о химическом составе почв // Почвоведение, 1913. № 2/3. С. 1-21.
13. *Вернадский В.И.* Биогеохимические очерки (1922-1932 гг.). М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 250 с.
14. *Вернадский В.И.* Очерки геохимии. Москва–Ленинград–Грозный–Новосибирск: Издание: Государственное научно-техническое горно-геолого-нефтяное издательство, 1934. 378 стр.
15. *Виноградов А.П.* Закономерности распределения химических элементов в земной коре. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1955. 16 с.
16. *Виноградов А.П.* Закономерности распределения химических элементов в земной коре // Геохимия, 1956. № 1. С. 6-52.
17. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 240 с.
18. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия, 1962. № 7. С. 555-571.
19. *Виноградова А.А., Шевченко В.П.* Роль атмосферных аэрозолей в загрязнении Северного Ледовитого океана и его морей // Оптика атмосферы и океана, 2005. Том. 18. №. 5-6. С. 387-394.
20. *Водяницкий Ю.Н.* Способ определения ОДК тяжелых металлов и металлоидов в загрязненных почвах. Патент РФ 2 445 620. Приоритет(ы): (22) Дата подачи заявки: 28.10.2010. (45) Опубликовано: 20.03.2012/ Бюл. № 8.
21. *Войткевич Г.В., Бессонов О.А.* Химическая эволюция Земли. – М.: Недра, 1986. 212 с.

22. Воробьёв Д.В. Влияние микроэлементов на биохимические процессы животных в условиях низкого уровня селена, йода и меди в среде // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии, 2011. № 3 (17). С. 85-88.
23. Воробьёв Д.В. Современная биогеохимическая ситуация региона Нижней Волги : монография. – Saarbrücken, Germany : LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH. Co. KG Heinrich, 2012. 125 с.
24. Воробьёв Д.В. Физиологический механизм влияния недостающих в среде микроэлементов на гематологические, морфофизиологические параметры, метаболизм и продуктивность сельскохозяйственных животных : монография. СПб.: Изд-во ЛАНЬ, 2013. 281 с.
25. Гаранина Н.С. Биогеохимическая дифференциация луговых сообществ Восточной Мещеры // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 24). М.: Наука, 2003. С. 238-257.
26. Гигиенические нормативы «Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых количеств (ОДК) химических веществ в почве» № 6229-91 и ГН 2.1.7.02-94 (дополнение 1к № 6229-91).
27. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2511-09 «Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве» / Постановление Главного санитарного врача РФ от 19.05.2009 № 32. М. 7 с.
28. Гордеев В.В. Геохимия системы река-море. М.: ИП Матушкина И.И., 2012. 452 с.
29. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 382 с.
30. Дабах Е.В. Редкоземельные элементы в почвах моренного ландшафта северо-востока Европейской части России // Современные проблемы состояния и эволюции таксонов биосферы. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 26). М.: ГЕОХИ РАН, 2017. С. 289-293.
31. Добровольский В.В. Биогеохимия атоллов // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 21. М.: Наука, 1990. С. 5-34.
32. Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 269 с.
33. Докучаев В.В. Дороже золота русский чернозем. М.: Изд-во МГУ, 1994. 544 с.
34. Дребенкова И.В., Зайцев В.А. Микро- и макроэлементы в питьевой воде // Медицина труда и экология человека, 2016. № 4. С. 69-74.
35. Евстафьева Е.В. Оценка экологического риска для здоровья на территории республики Крым // Проблемы анализа риска, 2014. Т. 11. № 5. С. 30-38
36. Евстафьева Е.В., Карпенко С.А. Биогеохимические основы экологического нормирования: практические шаги и перспективы внедрения в Крымском регионе // Биогеохимия и биохимия микроэлементов в условиях техногенеза биосферы: Материалы VIII Международной биогеохимической школы, посвященной 150-летию со дня рождения В.И. Вернадского / Отв. ред. В.В. Ермаков. М: ГЕОХИ РАН, 2013. С. 43-47.
37. Ермаков В.В. Биогеохимическая дифференциация континентальных биогеоценозов // Геохимические процессы в биогеоценозах. Доклады на XVI ежегодном чтении памяти В.Н. Сукачева. М.: Биоинформсервис, 1999. С. 4-46.
38. Ермаков В.В. Биогеохимическая эволюция таксонов биосферы в условиях техногенеза // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 24. М.: Наука, 2003. С. 5-22.
39. Ермаков В.В. Значение биогеохимических циклов макро- и микроэлементов в связи с техногенной эволюцией живого вещества // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде. Семипалатинск: СГПУ, 2008. Т. 1. С. 18-31.
40. Ермаков В.В. Миграция селена в биогеохимических пищевых цепях ландшафтов России // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии, 2008. № 2(6). С. 3-10.

41. *Ермаков В.В.* VII Международная биогеохимическая школа // *Геохимия*, 2012. № 6. С. 615-624.
42. *Ермаков В.В.* Биогеохимические аспекты загрязнения окружающей среды // *Проблемы биогеохимии и геохимической экологии*, 2009. № 1(9). С. 77-82.
43. *Ермаков В.В.* Геохимическая экология и биогеохимические критерии оценки экологического состояния таксонов биосферы // *Геохимия*, 2015. № 3. С. 203-221.
44. *Ермаков В.В., Воронцова О.В., Иванович Л.Н.* Биогеохимия селена в почвах // *Развитие идей континентальной биогеохимии и геохимической экологии*. М: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 268-287.
45. *Ермаков В.В., Карпова Е.А., Корж В.Д., Остроумов С.А.* Инновационные аспекты биогеохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2012. 340 с.
46. *Ермаков В.В., Карпова Е.А., Масалькин А.И., Трегубов О.В.* Изменение микроэлементного состава живого вещества поймы р. Воронеж // *Материалы 2-ой Российской школы «Геохимическая экология и биогеохимическое районирование биосферы»*. М.: ГЕОХИ РАН, 1999. С. 102-104.
47. *Ермаков В.В., Петрунина Н.С., Тютиков С.Ф., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Дегтярев А.П., Кречетова Е.В.* Концентрирование металлов растениями рода *Salix* и их значение при выявлении кадмиевых аномалий // *Геохимия*, 2015. № 11. С. 978-990.
48. *Ермаков В.В., Таланов Г.А., Федотова В.И.* Методы определения содержания некоторых химических элементов и их максимально допустимый уровень в кормах для сельскохозяйственных животных. Челябинск, 1988. 65 с.
49. *Ермаков В.В., Тютиков С.Ф.* Геохимическая экология животных. М.: Наука, 2008. 325 с.
50. *Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Воробьев В.И.* XX Международные биогеохимические чтения // *Геохимия*, 2017. № 3. С. 273-281.
51. *Жукова А.Д.* Оценка экологического состояния почв на территории импактного влияния производства фосфорсодержащих минеральных удобрений (на примере ОАО «Воскресенские минеральные удобрения»). Дисс. ... канд биол. наук (Специальность 03.02.08 – экология). М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2017. 170 с.
52. *Заварзин Г.А.* Бактерии и состав атмосферы. М: Изд-во МГУ, 1984. 192 с.
53. *Захаров Е.П., Шарыгин С.А.* Биогеохимическое и биоиндикационное картирование и безопасность жизнедеятельности. Симферополь: ТЭИ, 1999. 96 с.
54. *Ильин В.Б.* К вопросу об экологическом потенциале система почва-растение // *Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде*. Материалы Межд. научно-практ. конф. Семипалатинск, 2000. С. 12-22.
55. *Ильин В.Б., Сысо А.И.* Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 229 с.
56. *Интерпретация геохимических данных* / Под ред. Е.В. Складорова. М.: Интернет Инжиниринг, 2001. С. 281.
57. *Касимов Н.С., Власов Д.В.* Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География*, 2015. № 2. С. 7-17.
58. Кларковое число // *Wikipedia*. <https://ru.wikipedia.org/wiki>
59. *Ковальский В.В.* Геохимическая среда и жизнь. М.: Наука, 1982. 78 с.
60. *Ковальский В.В.* Геохимическая среда, микроэлементы, реакции организмов // *Тр. Биогеохим. лаб.*; Т. 22. М.: Наука, 1991. С.5-23.
61. *Ковальский В.В.* Геохимическая экология – основа системы биогеохимического районирования // *Тр. Биогеохим. лаб.*; Т. 15. М.: Наука, 1978. С. 3-21.
62. *Ковальский В.В.* Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 282 с.
63. *Ковда В.А.* Минеральный состав растений и почвообразование // *Почвоведение*. 1956. № 1. С. 6- 38.
64. *Ковда В.А., Якушевская И.В., Тюрюканов А.Н.* Микроэлементы в почвах Советского Союза. М.: Изд-во МГУ, 1959. 67 с.

65. Корж В.Д. Биогеохимические аспекты формирования элементного состава вод Мирового океана // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 23). М.: Наука, 1999. С. 6-37.
66. Корж В.Д. Биосфера. Формирование элементных составов гидросферы и литосферы. Verlag: LAMBERT, Academic Publishing, 2017. 67 с.
67. Корж В.Д. Геохимия элементного состава гидросферы. М.: Наука, 1991. 243 с.
68. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 2004. 677 с.
69. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. М.: Недра, 1987. 237 с.
70. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия / (1992) М.: Мин-во охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ. РД ГНТУ. 58 с.
71. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия / Рыбальский Н.Г., Кузьмич В.Н., Шакин В.В. и др. М.: Мин-во охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ. РД ГНТУ. 1992. 58 с.
72. Куценогий К.П. (отв. ред.). Аэрозоли Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. 548 с.
73. Ладонин Д.В. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно загрязненных почвах. Дисс. ... доктора биол. наук (03.02.13 – почвоведение). М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2016. 383 с.
74. Мельчаков Ю.Л. Эвапотранспирационная миграция химических элементов в ландшафтах (на примере Урала). Автореф. ... доктора географических наук (Специальность 25.00.23. – Физическая география и биогеография, география почв и геохимия ландшафтов). М.: Московский государственный педагогический университет, 2010. 37 с.
75. Мельчаков Ю.Л., Семячков А.И. Геохимия и миграция элементов в окружающей среде. Учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2015. 352 с.
76. Моисеенко Т.И. Биоаккумуляция металлов в организме рыб как индикатор гидрогеохимического фона и антропогенной нагрузки // Развитие идей континентальной биогеохимии и геохимической экологии: Материалы VI-XII Биогеохимических чтений, посвященных памяти В.В. Ковальского (2006-2010 гг.) / Отв. ред. В.В. Ермаков. М: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 288-301.
77. Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды. М.: Наука, 2010. 275 с.
78. Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М.: Наука, 2006. 261 с.
79. Мойсёнок А.Г., Анучин С.А., Лосева Л.П., Москва В.В., Ануфрик С.С. Микроэлементный потенциал минеральных и маломинерализованных питьевых вод // Современные тенденции развития биогеохимии. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 25). М.: ГЕОХИ РАН, 2016. С. 190-200.
80. Москалев Ю.И. Минеральный обмен. М.: Медицина, 1985. 288 с.
81. Мотузова Г.В. В.И. Вернадский и современные проблемы химии почв // Биогеохимия и биохимия микроэлементов в условиях техногенеза биосферы: Материалы VIII Международной биогеохимической школы, посвященной 150-летию со дня рождения В.И. Вернадского. Гродненский государственный университет, 11-14 сентября 2013 г. / Отв. ред. В.В. Ермаков. М: ГЕОХИ РАН, 2013. С. 22-25.
82. Мотузова Г.В. Почвенно-химические основы экологической устойчивости почв природных и техногенных ландшафтов // Почвоведение, 2011. № 9. С. 1146-1150.

83. Мотузова Г.В., Карпова Е.А. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия. Учебник. М.: Изд-во МГУ, 2013. 304 с.
84. Неверова О.А. Применение фитоиндикации в оценке загрязнения окружающей среды // Биосфера, 2012. Т. 4. № 1. С. 82-92.
85. Неверова О.А. Экологическая оценка состояния древесных растений и загрязнения окружающей среды промышленного города (на примере г. Кемерово): автореф. дис. ... д-ра биол. наук. М., 2004. 37 с.
86. Нефедов В.П., Ясайтис А.А., Новосельцев В.Н. и др. Гомеостаз на различных уровнях организации биосистем. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1991. 232 с.
87. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водных объектах рыбохозяйственного значения (утв. Приказом Федерального агентства по рыболовству РФ № 20 от 18 января 2010 г.).
88. Отчет о научно-исследовательской работе по базовому проекту 12фцп-М2-01: «Разработка системы природоохранного нормирования качества поверхностных вод» (промежуточный). Этап 1. Аналитический обзор и оценка применения показателей качества вод в России и странах Европейского Союза (ЕС) и Восточной Европы, Кавказа и Центральной Азии (ВЕКЦА). М.: НИИ «Природные ресурсы», 2013. 151 с.
89. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. ГН 2.1.6.695-98. М.: Минздрав России, 1998. <http://www.gosthelp.ru/text/GN21669598Predelnodopusti.html>
90. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Введены в действие с 15 июня 2003 г.
91. Проблемы гигиенического нормирования и оценки химических загрязнений окружающей среды в XXI веке. / Межведомственный научный совет по экологии человека и гигиене окружающей среды РФ. РАМН, МЗ РФ М., 1999. 70 с.
92. Рихванов Л.П., Барановская Н.В., Игнатова Т.Н., Судыко А.Ф., Сандимирова Г.П., Пахомова Н.Н. Химический элементный состав органов и тканей человека и его экологическое значение // Геохимия, 2011. № 7. С. 779-784.
93. Романкевич Е.А. Живое вещество Земли (биогеохимические аспекты проблемы) // Геохимия, 1988. № 2. С. 292-306.
94. Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М.: Наука, 1990. 180 с.
95. Сусликов В.Л. Современные проблемы и перспективы медицинской микроэлементологии // Микроэлементы в медицине, 2000. № 1. С. 9-15.
96. Сысо А.И. Российские гигиенические нормативы экологической оценки почв, их научная обоснованность и проблемы использования // Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии (в двух томах). Барнаул, 2015. Т. 1. С. 39-42.
97. Сысо А.И. Российские нормативы оценки качества почв и кормов: проблемы их использования // Экологический мониторинг окружающей среды: Материалы Междунар. школы молодых ученых / отв. ред.: Л.В. Осадчук, В.Л. Петухов. Новосибирск: ИЦ НГАУ «Золотой колос», 2016. Вып. 1. С. 153-168.
98. Толмачева Н.В. Эколого-физиологическое обоснование оптимальных уровней макро- и микроэлементов в питьевой воде и пищевых рационах. Автореф. ... д.мед.н. М., 2011. 37 с.
99. Толмачева Н.В., Сусликов В.Л. К физиолого-экологическому обоснованию оптимальной обеспеченности организма человека биоэлементами (атомовитами) // Вестник ОГУ, 2006. № 12. Приложение «Биоэлементология». С. 260-262.

100. Толмачева Н.В., Сусликов В.Л. Научные основы регламентации оптимальных уровней и соотношений макро- и микроэлементов в водно-пищевых рационах населения Российской Федерации // Успехи соврем. естествознания, 2008. № 5. С. 140-145
101. Толмачева Н.В., Сусликов В.Л., Винокур Т.Ю. Эколого-физиологическое обоснование нормативов оптимальных уровней и соотношений макро- и микроэлементов в питьевой воде и суточных пищевых рационах // Фундаментальные исследования, 2011. № 3. С. 155-160.
102. Тютиков С.Ф., Карпова Е.А., Дегтярев А.П. Биологически активные химические элементы в биогеохимических пищевых цепях Воронежского биосферного заповедника // Проблемы сохранения и оценки состояния природных комплексов. Воронеж, 1997. С. 57-59.
103. Ферсман А.Е. Геохимия: Т. 1. Л.: Госхимтехиздат, 1933. 332 с.
104. Ферсман А.Е. Геохимические проблемы Союза. Очерк 1. М.: Изд-во АН СССР, 1931. 430 с.
105. Фоновое содержание сурьмы в разных типах почв. Кларк в литосфере. http://studbooks.net/1389741/agropromyshlennost/fonovoe_soderzhanie_surmy_raznyh_tipah_pochv_klark_litosfere
106. Человек. Медико-биологические данные: Доклад рабочей группы комитета 2 по условному человеку. Сер. 23. М.: Медицина, 1977. 496 с.
107. Чертко Н.К., Чертко Э.Н. Геохимия и экология химических элементов. Минск: издательский центр БГУ, 2008. 140 с.
108. Шварцев С.Л. Общая гидрогеология. М.: Недра, 1996. 423 с.
109. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 366 с.
110. Янин Е.П., Кузьмич В.Н., Иваницкий О.М. Региональная природная неоднородность химического состава поверхностных вод суши и необходимость ее учета при оценках их экологического состояния и интенсивности техногенного загрязнения // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2016. № 6. С. 3-7.
111. Янин А.Л. Предисловие к «Библиотеке трудов академика В.И. Вернадского» // Вернадский В.И. Труды по биогеохимии и геохимии почв. М.: Наука, 1992.
112. Allen R.G., Pereira L.S., Raes D., Smith M. Crop evapotranspiration (FAO 56). Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome : 1998. 300 p. (FAO irrigation and drainage paper; 56). <http://www.cawater-info.net/bk/improvement-irrigated-agriculture/files/fao56.pdf>
113. Anisimova M., Gabrashanska M., Daskalova A., Ermakov V., Tjutikov S. Trace element content in the hoat-parasite system in mouflons from Bulgaria // Ecologica, 2009. Vol. 26. No. 53. P. 3-7.
114. Anke M. Essential and toxic effects of macro-, trace and ultratrace elements in the nutrition of man // Elements and their Compounds in the Environment. Vol. 1. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 343-367.
115. Anke M. Essential and toxic effects of macro-, trace and ultratrace elements in the nutrition of man// Elements and their Compounds in the Environment. Vol. 1. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 343-367.
116. Anke M., Arnhold W., Angelow L. et al. Effect of macro-, trace and ultra trace elements on the health status and the performance of farm animals // Proceedings of the 5th Intern. Symposium on Animal Nutrition. Kaposvar (Hungary), 1996. P. 77-94.
117. Anke M., Gleit M., Arnold M., Muller R., Roth N., Dom W., Schrafer U., Seifert M., Arnold W. Macro-, trace and ultra trace element intake depending on the geological origin of the habitat, time, sex and form of diet // Biogeochemical and Geochemical Ecology. Moscow: NPC TMG MZ RF, 2001. P. 235-263.

118. *Atanasov I.* New Bulgarian Soil Pollution Standards // Soil Chemical Pollution, Risk Assessment, Remediation and Security. Springer Netherlands, 2008. P. 129-138.
119. *Bergner P.* The Healing Power of Minerals and Trace Elements. Boulder: Paul Bergner, 2003. 150 ps.
120. *Bowen H.J.M.* Environmental chemistry of the elements. N.Y.: Acad. Press, 1979. 333 p.
121. *Clarke F.W. and Washington H.S.* The composition of the Earth's crust. Professional Paper 127. Washington: Government Printing Office. 1924. 117 ps.
122. *Djujic I., Djermanovic V., Jozanov-Stankov O.* Dietary intake of macro and trace elements in Serbian // M. Anke et al. (HRSRG), Mengen-und Spurenelemente, 20. Arbeitstagung 2000, Leipzig: Verlag Harald Schubert, 2000. P. 787-796.
123. *Djujic I., Jozanov-Stankov O., Demajo M., Protic S., Krivokapic Z.* Benefits of selenium enriched food consumption by humans and animals with low selenium intake // Annals of Nutrition and Metabolism, 2003. Vol. 47. P. 406-411
124. *Djujic I., Jozanov-Stankov O.N., Milovac M., Jankovic V., Djermanovic V.* Bioavailability and possible benefits of wheat intake naturally enriched with selenium and its products // Biol Trace Elem Res., 2000. Vol. 77. P. 273-285.
125. *Dobrovolsky V.V.* Distribution and dynamic of heavy metals in the biosphere // Biogeochemistry and Geochemical Ecology: Selected Presentation of the 2nd Russian School of Thought "Geochemical Ecology and Biogeochemical Study of Taxons of the Biosphere". Eds. by V.V. Ermakov, E.M. Korobova. Moscow, January 25-29, 1999. Moscow: Publ. GUN NPC TMG MZ RF, 2001. P. 44-48.
126. *El-Bassam N., Tietjen C.* Municipal sludge as organic fertilizer with special reference to the heavy metals constituents // Soil Organic Matter Studies, 1977. Vol. 2. IAEA, Vienna. 253 ps.
127. *Ermakov V., Jovanovic L.* Characteristics of selenium migration in soil-plant system of East Meshchera and Transbaikalia // J. Geochemical Explor., 2010. Vol. 107. P. 200-205.
128. *Ermakov V.V.* Problems of extremal geochemical ecology and biogeochemical study of the biosphere // Biogeochemistry and Geochemical Ecology: Selected Presentation of the 2nd Russian School of Thought "Geochemical Ecology and Biogeochemical Study of Taxons of the Biosphere". Eds. by V.V. Ermakov, E.M. Korobova. Moscow, January 25-29, 1999. Moscow: Publ. GUN NPC TMG MZ RF, 2001. P. 98-144.
129. *Ermakov V.V.* Role of aerosols in the biosphere: biogeochemical aspects // Proceedings of International scientific conference "Quality of air protection 2008". Beograd, 2008. P. 21-35.
130. *Ermakov V.V., Degtyarev A.P., Safonov V.A., Tjutikov S.F., Krechetova E.V.* Biogeochemical criteria of assessment of soil-plant complex // The Problems of Biogeochemistry and Geochemical Ecology, 2007. № 2 (4). C. 16-24.
131. *Ermakov V.V., Baboshkina S.V.* 9th International Biogeochemical School // Geochemistry International, 2016. Vol. 54. No. 5. P. 475-483.
132. *Ensminger A.H., Ensminger M.E., Konlande J.F., Robson J.R.K.* Food and Nutritional Encyclopedias. Clovis, California: Pegus Press, 1983.
133. *Gabrashanska M., Daskalova A., Anisimova V., Ermakov V., Tjutikov S.* Trace elements levels in a host-parasite system in wild cloven-footed animals // Ecologica, 2008. Vol. 15. No. 15. P.19-23.
134. *Gao S., Luo T.-C., Zhang BR. et al.* Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China // Geochim. Cosmochim. Acta, 1998. Vol. 62, Iss. 11. P. 1959-1975.
135. *Goldschmidt V.M.* Geochemistry / Ed. A Muir. Oxford: Clarendon Press, 1954. 730 p.

136. *Haygarth P.M.* Global importance and global cycling of selenium/ *Frankenberger WT* and *Benson S* (eds) // *Selenium in the Environment*. Marcel Dekker, New York, 1994. P. 1-27.
137. *Hu Z., Gao S.* Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update // *Chem. Geol.* 2008. Vol. 253, Iss. 3-4. P. 205-221.
138. *Jovanovic L.* The new classification of Serbian mineral waters and their use in prevention of diseases // *Ecologica*, 2007. Vol. 14. No.50. P. 3-8.
139. *Kabata-Pendias A.* Trace Elements from Soil to Human / *A. Kabata-Pendias.*—Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. P. 519.
140. *Kabata-Pendias A., Pendias H.* Biogeochemia Pierwlastkov Sladowych. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999. 400 s.
141. *Kabata-Pendias A., Pendias H.* Trace Elements in the Biological Environment. —Warsaw: Wyd. Geol., 1979. 300 ps.
142. *Kabata-Pendias, A.* 1995. Trace elements in soils and plants, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA, 1995. P. 3-18.
143. *Kitagishi, K., & Yamane, I.* Features of heavy metal pollution in Japan. In *K. Kitagishi & I. Yamane* (Eds.), *Heavy metal pollution in soils of Japan* Tokyo: Japan Scientific Societies Press, 1981. P. 3-15.
144. *Kloke A.* Contents of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury and nickel in plants grown on contaminated soil // Geneva: UN-ECE Symposium. 1979. 192 p.
145. *Kobes S.* Das Bundes-Bodenschutzgesetz // *Neue Zeitschrift für Verwaltungsrecht*. 1998. V. 8. P. 786-797.
146. *Koutsenogii P.K.* Seasonal changes in diurnal variation of mass concentrations of the submicron fraction of continental atmospheric aerosol of remote areas // *Chemistry for sustainable development*, 2002. Vol. 10. P. 595-602.
147. *Kovalsky V.V.* Geochemical ecology and problems of health. — *Philos. Trans. Soc. I B*, 1979. Vol. 288. P. 185-191.
148. *Linzon S.N.* Effects of airborne sulfur pollutants on plants // *Sulfur in the environment*. Pt 2. Ecological impacts. Wiley; New York, 1978. P. 109-162.
149. *Markert B.* Instrumental Element and Multi-Element Analysis of Plant Samples. John Wiley & Sons, Chichester, 1996. 296 ps.
150. *Markert B., Friese K.* (Eds). Trace Elements – Their Distribution and Effects in the Environment. Amsterdam et al.: Elsevier, 2000. 582 ps.
151. *Markert B., Fränzle S., Wünschmann S.* Chemical Evolution: The Biological System of the Elements. Springer International Publishing, Switzerland, 2015. 295 ps.
152. *Moen J. E. T., Brugman W. J. K.* Soil protection programmes and strategies in other community member states: examples from the Netherlands // *Scientific basis for Soil Protection in the European Community*. Springer Netherlands, 1987. P. 429-436.
153. *Nriagu J.O., Skaar E.P.* (eds) Trace Metals and Infectious Diseases. Cambridge, Massachusetts: The MIT Press, 2015. 504 ps.
154. *Paritat P. de, Reimann C.* Comparing results from two continental geochemical surveys to world soil // *Earth and Planetary Science Letters* 319-320 (2012). P. 269-276.
155. *Puxbaum H., Limbeck A.* Chemical compounds in the Atmosphere // *Elements and their Compounds in the Environment*. Vol. 1. Eds. by E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 17-46.
156. *Rish M.A.* Genetic disorders of trace element metabolism in man and animals // *Biogeochemical and Geochemical Ecology*. Moscow: NPC TMG MZ RF, 2001. P. 198-234.
157. *Rudnick R.L., Gao S.* Composition of the continental crust // *Treatise on Geochemistry*. Vol. 3. The Crust. Elsevier Sci., 2003. P. 1-64.
158. *Schulin R., Johnson A., Frossard E.* Trace Element-Deficient Soils // *Trace Elements in Soils* / Ed. P.S. Hooda. Chippenham: WILEY, 2010. P. 175-198.

159. *Schulin R., Johnson A., Frossard E.* Trace Element-Deficient Soils // Trace Elements in Soils / Ed. P.S. Hooda. Chippingham: WILEY, 2010. P. 175-198.
160. *Shacklette H.T., Boerngen J.G.* Element Concentrations in Soils and Other Surficial Materials of the Conterminous United States // Geol. Surv. Profess. Par., 1984. Vol. 270. P. 1-105.
161. *Shaw D.M., Cramer J.J., Higgins M.D., Truscott M.G.* Composition of the Canadian Precambrian shield and the continental crust of the Earth // The Nature of the Lower Continental Crust / Ed. by J.B. Dawson, D.A. Carswell, J. Hall, K.H. Wedepohl. L.: Geol. Soc. of London, 1986. P. 257-282.
162. *Shaw D.M., Dostal J., Keays R.R.* Additional estimates of continental surface Precambrian shield composition in Canada // Geochim. Cosmochim. Acta. 1976. Vol. 40, Iss. 1. P. 73-83.
163. Soil Remediation Circular 2009// Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate. General For Environmental Protection, 2009. 57 ps.
164. Specific features of the standard setting for polluting substances contents in soils in Russia and abroad // St. Petersburg Environmental Quality Standards Conference, 2008. http://factsanddetails.com/russia/Nature_Science_Animals/sub9_8c/entry-5062.html
165. *Syso A.I., Sokolov V.A., Petukhov V.I., Lebedeva M.A., Cherevko A.S.* Ecological and Biogeochemical Evaluation of Elements Content in Soils and Fodder Grasses of the Agricultural Lands of Siberia // J. Pharm. Sci. & Res., 2017. Vol. 9. No. 4. P. 368-374.
166. *Taylor S.R., McLennan S.M.* The continental crust: Its composition and evolution. Oxford: Blackwell Sci. Publ., 1985. 330 ps.
167. U.S.D.A., Food Surveys Research Group. Results from the 1994 CSFII.www.barc.usda.gov/bhnrc/foodsurvey/home.htm, 1997b
168. *Van Straalen N.M., Denneman C.A.J.* Ecotoxicological evaluation of soil quality criteria // Ecotoxicology and environmental safety. 1989. V. 18. No. 3. P. 241-251.
169. *Wang F., Zhang L.* Intervention Strategies for Metal Deficiency and Overload // Trace Metals and Infectious Diseases. Nriagu J.O., Skaar E.P. (eds) Cambridge, Massachusetts: The MIT Press, 2015. P. 83-96.
170. *Wedepohl K.H.* The composition of Earth's upper crust, natural cycles of elements natural resources // Elements and their Compounds in the Environment. Vol. 1. Eds. by E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 3-16.
171. *Wedepohl K.H.* The composition of the continental crust // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. Vol. 59. No. 7. P. 1217-1232.
172. *Whitby K.T.* Physical characteristics of sulfur aerosols // Atmos. Environ., 1978. Vol. 12. P. 135-159.
173. Selenium Cycling Across Soil-Plant-Atmosphere Interfaces: A Critical Review // Nutrients, 2015. Vol. 7. P. 4199-4239.

Глава 3. Живое вещество биосферы и его химический элементный состав

Содержание «живого вещества» как ключевого понятия учения о биосфере было наполнено В.И. Вернадским в период с 1916 по 1919 гг. [24, 26, 28, 34]. Это понятие устранило пробел в геологических знаниях и связало воедино литосферу, атмосферу, гидросферу и биосферу.

Живое вещество биосферы и его масса

В статье «Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры» В.И. Вернадский писал: «В геохимии мы не можем обойтись без изучения живых организмов, явлений жизни. Но эти организмы проявляются для нас совсем не в тех формах, в каких они рисуются биологам. Геохимик должен свести организмы к тем формам нахождения химических элементов, с которыми он имеет дело в минеральном царстве; для него организм проявляется своим химическим составом, своим весом, своей энергией. Морфологическая его структура, внутренние процессы, идущие внутри организма, отходят на второй план, хотя отнюдь не являются, как мы это увидим, безразличными» [32].

Первоначально В.И. Вернадский определил «живое вещество» следующим образом: «Под именем живого вещества я буду подразумевать всю совокупность организмов, растительных и животных, в том числе и человека». В последующих своих работах он неоднократно возвращался к этому определению, дополняя и уточняя его. Главными из этих уточнений были его суждения о трансформации различных форм энергии, их роли в функционировании «живого вещества» и роли последнего в истории химических элементов на Земле.

При этом ученый рассматривал «живое вещество» как глобальный основной признак биосферы, ее движущую силу. Но в конкретных условиях ученый акцентировал внимание на однородном живом веществе: «Я буду называть совокупность организмов, сведенных к их весу, химическому составу и энергии, *живым веществом*. Сейчас (1936 г.) надо, помимо веса, химического состава и энергии, принимать во внимание характер пространства, занятого неделимым. Совокупность живых организмов одного и того же вида или расы я буду называть *однородным живым веществом*, видовым или расовым» [30]. Причем «реальным объектом геохимии является живой, здоровый организм, со всей той водой, которая его целиком проникает, пока он жив».

В последующем В.И. Вернадский неоднократно останавливался на дифференциации «живого вещества», на конкретной его разновидности. Он детализирует понятие «живого вещества»: «Совокупность всех живых организмов биосферы данного момента – живое вещество биосферы – может быть разложено на слагающие его составные части – виды, роды или другие таксономические подразделения... Они могут быть количественно охарактеризованы для каждого разным химическим элементарным составом, весом, геохимической энергией и состоянием пространства, отвечающего объему организма...

Эти расовые культурные однородные живые вещества непрерывно охватывают все большую и большую часть живой природы... В настоящее

время почти вся площадь суши охвачена или сообществами, состоящими из культурных растений и животных, или изменена под их влиянием» [30].

Несмотря на то, что живое вещество составляет незначительную по объему и массе часть биосферы, оно является ее определяющим компонентом. Живые организмы – движущая геохимическая сила, обладающая ведущей ролью в формировании лика планеты. В функциональном плане живое вещество является звеном, соединяющем историю химических элементов с эволюцией биосферы. Введение этого понятия позволило разработать вопрос о механизмах его геологической активности, источниках энергии, функционировании биосферы в целом.

Согласно представлениям В.И. Вернадского о «всеобщности жизни», живые организмы максимально распространены в биосфере – на поверхности планеты, в атмосфере, гидросфере и верхней части литосферы. Размножением, питанием и дыханием они создают определенное давление на среду, меняют течение многих химических реакций, участвуют в круговороте всех химических элементов. Они выполняют в биосфере строго определенные биогеохимические функции для поддержания жизни на Земле.

В.И. Вернадский выделил пленки сгущения жизни, которым на суше соответствуют почвы, а в океанах определенные слои воды. Он вычислил количество космической энергии, ежегодно получаемой биосферой через хлорофилл зеленых растений, и выяснил все пути ее расходования и концентрации. При этом он пришел к выводу, что принцип Карно неприменим к живому веществу и что в нем господствует энтропия, т.е. не рассеяние, а концентрирование энергии. Подробно исследованы В.И. Вернадским также такие вопросы, как скорость распространения жизни в биосфере и давление жизни, связанное со скоростью размножения организмов [29].

Общую массу живых организмов оценивают в $2,43 \times 10^{12}$ т. Биомасса организмов, обитающих на суше, на 92,2% представлена зелеными растениями и на 0,8% – животными и микроорганизмами. Напротив, в океане на долю растений приходится 6,3%, а на долю животных и микроорганизмов – 93,7% всей биомассы. Жизнь сосредоточена главным образом на суше. Суммарная биомасса океана составляет всего $0,03 \times 10^{12}$ т, или 0,13% биомассы всех существ, обитающих на Земле (табл. 3.1). При этом основная масса живого вещества океана приходится на животные организмы. Это связано с быстрым обновлением живого вещества в океане (33 дня). При этом обновление фитопланктона происходит за сутки, что поддерживает продуктивность океана на высоком уровне.

Таблица 3.1. Распределение биомассы (сухого вещества) живых организмов Земли [9, 10]

Среда	Группа организмов	Масса, $\times 10^{12}$ т	Соотношение, %
Континенты	Зеленые растения	2,4	99,2
	Животные и микроорганизмы	0,02	0,8
	Итого	2,42	100,0
Океаны	Зеленые растения	0,0002	6,3
	Животные и микроорганизмы	0,0032	93,7
	Итого	0,0032	100,0
Всего в биосфере		2,4232	

В распределении живых организмов по видовому составу наблюдается важная закономерность. Из общего числа видов 21% приходится на растения, хотя их вклад в общую биомассу составляет 99%. Среди животных 96% видов – беспозвоночные и только 4% – позвоночные, из которых только десятая часть приходится на млекопитающих. Таким образом, в количественном отношении преобладают формы, стоящие на относительно низком уровне эволюционного развития [9].

Масса живого вещества составляет всего 0,01-0,02% от косного вещества биосферы (табл. 3.2). Если его равномерно распределить по поверхности Земли, оно покрывает ее слоем всего в 2 см толщиной.

Таблица 3.2. Масса живого вещества в сравнении с массой других блоков биосферы [43]

Компоненты биосферы	Масса, т	Сравнение
Живое вещество	$2,4 \times 10^{12}$	1
Атмосфера	$5,15 \times 10^{15}$	2 146
Гидросфера	$1,5 \times 10^{18}$	602 500
Кора	$2,8 \times 10^{19}$	1 670 000

Но при этом именно живое вещество играет ведущую роль в биогеохимических процессах благодаря энергетической функции. Живые организмы способны аккумулировать из окружающей среды органические соединения и энергию, необходимую им для обмена веществ и жизнедеятельности.

В.И. Вернадский дал первые приближенные оценки массы живого вещества от 10^{20} до 10^{21} г = 10^{14} - 10^{15} т (табл. 3.3). При этом ученый считал эту величину одной из констант биосферы. Более поздние расчеты других ученых снизили эту величину до $1,8$ - $2,4 \times 10^{12}$ т. Полагают, что в результате деятельности человека живая масса биосферы снизилась на 25% и в настоящее время составляет $1,128$ - $1,55 \times 10^{12}$ т. При этом в биомассе фотосинтетиков океана сосредоточено $1,7 \times 10^9$ т Сорг, а в массе консументов океана связано $2,3 \times 10^9$ т Сорг [111].

Таблица 3.3. Масса живого вещества в биосфере

№ п/п	Масса, т	Год	Ссылка
1	$10^{14} - 10^{15}$	1926	[34]
2	$n \times 10^{13}$	1934	[26]
3	$1,148 \times 10^{13}$	1955	[172]
4	$1,855 \times 10^{12}$	1968	[178, 179]
5	$2,4232 \times 10^{12}$	1971	[9]
6	$1,841 \times 10^{12}$	1975	[144]
7	$(56-270) \times 10^9$	1988	[141]
8	$1,88 \times 10^{12}$	2010	[66]
9	$1,128 \times 10^{12}$	2010	[120]

Нетто-продуктивность наземных экосистем достигала $2,25 \times 10^{11}$ т/год [108, 152]. Это близко значению, приводимому Е.А. Романкевичем, –

2×10^{11} т/год [111]. На меньшее значение нетто-продуктивности указывает К.И. Кобак = $1,0-1,8 \times 10^{11}$ т/год [83].

Следует заметить, что сам В. И. Вернадский придерживался тезиса о постоянстве количества живого вещества на протяжении всей истории биосферы. Полагая, что химические элементы организмов свойственны не только живому, но и косному веществу, а минералы, образующиеся при участии живого вещества, одинаковы с архея и до настоящего времени, он предполагал, что жизнь менялась лишь морфологически, но оставалась практически постоянной по своим биогеохимическим функциям и массе. Изменение массы живого вещества в геологическом времени детально рассмотрено В.Е. Закруткиным [76]. Постоянство живого вещества разделяют и другие ученые [38, 41, 165].

Тем не менее, существует и другая точка зрения. Ее сторонники (В.А. Успенский [132], А.Б. Ронов [112]) полагают, что продуктивность биосферы и масса всего органического мира возрастали в течение геологического времени [52]. По мнению А.Б. Ронина, возрастание массы живого вещества в процессе эволюции биосферы связано с неуклонным увеличением биомассы, обусловленной биологической активностью растений. Это сопровождалось усилением перехода остатков организмов в ископаемое состояние, а также потерями летучих соединений древними отложениями. Близких взглядов придерживались Н.М. Страхов [117] и Н.Б. Вассоевич [21].

Резюмируя данные по проблеме эволюции живого вещества в биосфере, В.Е. Закруткин констатирует, что «по всем параметрам ранние этапы эволюции биосферы были наиболее благоприятными для жизнедеятельности автотрофных организмов. В дальнейшем содержание CO_2 – основного субстрата фотосинтеза – неуклонно снижалось, ухудшались климатические условия (термический режим и влажность), сокращались ресурсы минерального питания. Все это в совокупности явилось, очевидно, причиной уменьшения масштабов суммарного фотосинтеза, продуктивности биосферы и общей массы живых организмов. Фактическим подтверждением данной гипотезы явились результаты оценки темпов накопления органического вещества на разных этапах геологической истории» [76].

Естественно, что масса живого вещества прежде всего зависит от масштабов фотосинтеза, а активность фотосинтеза, в свою очередь, связана с активностью лучистой энергии Солнца, уровне оптимального содержания CO_2 в биосфере, режимом влаги и качеством среды обитания организмов. В настоящее время под натиском техногенеза и сокращением площади лесов возможно уменьшение продуктивности биосферы, несмотря на более интенсивное внедрение агроландшафтов.

Касаясь массы живого вещества биосферы и ее антропогенного преобразования, необходимо знать особенности современного планетарного режима CO_2 . Известно, что техногенное поступление оксида углерода (II) является малой частью того объема CO_2 , которое поступает в атмосферу с вулканическими эманациями. Тем не менее, оценка поведения антропогенного углекислого газа является одной из центральных проблем современной науки.

Наземные экосистемы, где органический углерод удерживается в живой биомассе, в почве и в постепенно разлагающемся органическом веществе, играют ключевую роль в глобальном цикле углерода. Естественный обмен углеродом в форме CO_2 и других углеродосодержащих соединений протекает посредством

фотосинтеза, дыхания, разложения и горения, причем все эти процессы подвержены влиянию человека [40]. Всего обусловленный этими процессами обмен CO_2 между атмосферой и сушей оценивается в 60 млрд т С, а обмен через границу океан – атмосфера – в 90 млрд т С. Следовательно, за счет естественных процессов в атмосферу ежегодно поступает 150 млрд т С и столько же поглощается океаном и наземными экосистемами. Вынос углерода в океан реками невелик – 0,8 млрд т С. (Для сравнения: в океане содержится 39000 млрд т С, в почве и органических остатках – 2000 млрд т С, в живой растительности – 500 млрд т С.). При этом более 40% углерода живой растительности сосредоточено в тропических лесах. Однако за счет содержания углерода в почве роль бореальных лесов также велика, в сумме это практически 560 млрд т С, из которых наземная часть дает около 90 млрд т С (рис. 3.1).

При этом брутто-поглощение лесов и других наземных экосистем составляет $2,3 \pm 1,3$ млрд т С/год, а эмиссия от разложения и горения биомассы $1,6 \pm 0,8$ млрд т С.

Однако рост концентрации углекислого газа в атмосфере был бы гораздо сильнее, если бы экосистемы не ответили на выброс большим поглощением. Только 43% антропогенных выбросов CO_2 остались в атмосфере, остальное было поглощено экосистемами суши и океана, причем примерно поровну. Однако это «поровну» относится только ко всему периоду с середины XIX века. Со временем баланс существенно смещается: атмосферный CO_2 относительно «подвижен» [91].

В целом антропогенный поток атмосферного CO_2 (от сжигания ископаемого топлива) примерно в 25 раз меньше естественного, но он оказывает кардинальное влияние на концентрацию CO_2 в атмосфере. Растительность содержит примерно в 80 раз меньше углерода, чем океан, а нетто-поглощение экосистем суши более чем в 3 раза меньше нетто-поглощения океана. Тем не менее, леса играют значительную роль в сдерживании роста концентрации CO_2 в атмосфере. По сравнению с другими наземными экосистемами мира леса России играют выдающуюся роль в поглощении CO_2 из атмосферы, однако роль наших лесов по сравнению с ролью Мирового океана невелика [20].

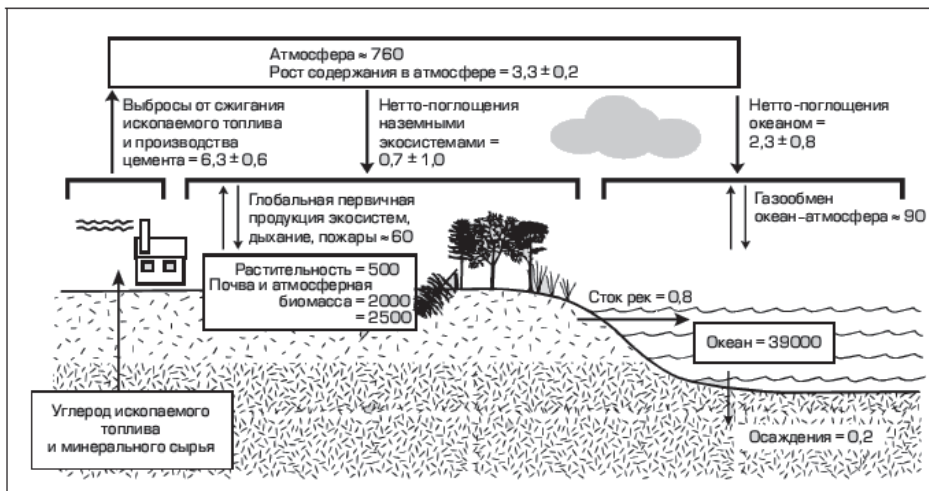


Рис. 3.1. Глобальный баланс углерода в среднем за 10 лет (1989-1998 гг.). Запасы – млрд т С, потоки – млрд т С/год [40].

Следует заметить, что методы оценки массы живого вещества совершенствуются. Исследования последних лет, проведенные с применением прямых методов учета микроорганизмов в световом и электронном микроскопах, позволили уточнить количество микроорганизмов в почвах и рассчитать их биомассу. По существующим данным, биомасса всех обитающих на суше нашей планеты живых существ составляет от 10^{12} до 10^{13} т (поверхность суши равна 51×10^9 га), в том числе: суммарная биомасса животных организмов (сухой остаток) – $0,55 \times 10^9$ т; суммарная биомасса растений (сухой остаток) – 55×10^9 т; суммарная биомасса микроорганизмов (сухой остаток): а) тундровые и пустынные почвы – $3,06 \times 10^9$ т; б) другие почвы – $71,4 \times 10^9$ т; $74,46 \times 10^9$ т; биомасса простейших животных и почвенных водорослей (сухой остаток) – $1,5 \times 10^9$ т [109, 110].

Общая площадь лесных земель несколько больше 4 млрд га. Площадь, покрытая лесом, не включает участки под полянами, дорогами, сенокосами, просеками в пределах лесной территории. Она оценивается примерно в 3 млрд га. В расчете на одного человека общая лесная площадь составляет около 0,8 га. Суммарная мировая биомасса лесов оценивается примерно в 2000 млрд т. Доля северных хвойных лесов (в основном это Россия, Канада и США) составляет 14-15%, тропических – 55-60%. Лесные площади и ресурсы древесины на душу населения, соответственно, в Канаде – 9,4 га, 815 м, России – 5,2 га, 560 м, Финляндии – 4,9 га, 351 м, Швеции – 2,5 га, 313 м, США – 0,9 га. Общая площадь земель лесного фонда России составляет 1180,9 млн га, или 69% суши страны. Россия обладает почти 25% мировых запасов древесины и 50% ценных хвойных лесов мира.

Акцентируя внимание на биомассе лесов, следует напомнить о новом методе ее учета: «масса листьев и стеблей растения (надземной части) пропорционально соотносится к массе его корней (подземной части), причем это соотношение определяется математически, независимо от разновидности растения или его естественной среды обитания» [151].

Единоновременная (многолетнее накопление углерода в лесных и однолетнее в травянистых фитоценозах) масса связанного растениями углерода равна: $(16,0 \times 10^9) + (9,4 \times 10^9) + (7,5 \times 10^9) = 33 \times 10^9$ т, причем первое слагаемое относится к лесам, второе – к пашням и третье – к прочим травянистым фитоценозам. Итак, развитие фитосферы, наиболее мобильной части биосферы, существенно доминирующей по массе над зоосферой, оказывает многостороннее влияние на развитие геосфер, особенно атмосферы и гидросферы. Возникновение и развитие фотосинтеза значительно повлияло на газовый состав атмосферы: парциальное давление углекислоты стало меньше, а кислорода – больше.

Так как источником кислорода в процессе фотосинтеза является вода, то фотосинтез в свете новых представлений необходимо рассматривать как один из общепланетарных процессов регулирования массы воды на Земле и трансформации гидросферы: фотосинтез частично разлагает воду безвозвратно, частично переводит ее в связанное состояние в процессе захоронения органического вещества. При этом метаболизм углерода при фотосинтезе имеет колебательный характер [37].

Среди наземных животных биомасса почвенных животных близка к 0,5 млрд т сухого вещества, общая биомасса всех прочих животных суши на 1-2 порядка величин меньше.

Животные являются одним из звеньев биогеохимической пищевой цепи, обеспечивающей вечное движение – биогенную миграцию химических элементов и их соединений в биогеохимических циклах. С другой стороны, животные являются естественным спутником человека. Кроме практического значения, животные оказывают на человека эстетическое влияние, способствуя сохранению духовного начала.

Осуществляя регулирование биомассы микроорганизмов, животные осуществляют конечную регуляцию потоков вещества и энергии в наземных экосистемах.

Что касается вклада человека в общую массу живого вещества, то она ничтожно мала. При современном народонаселении планеты в 7 млрд человек средняя масса человечества составляет около $4,9 \times 10^8$ т, что по отношению к живому веществу биосферы Земли равно 0,02%. Однако геологическая роль человечества грандиозна.

Сложной задачей является инвентаризация живого вещества Мирового океана. Живое вещество океана дискретно. Поверхностная и донная границы являются, по выражению В.И. Вернадского, «пленками жизни», в прибрежных же районах выделяются «сгущения жизни», поражающие воображение своим богатством и разнообразием. В настоящее время установлены скопления живого вещества не только над «курильщиками», но и в толще океана на глубине 2000 и 4000 м. По типам местообитаний различают пелагические организмы, населяющие толщу воды, и организмы, населяющие дно. Слой океана в 100-150 м является фотосинтетическим. Суммарная первичная продукция океана оценивается в 10^{11} С т/год. Океан отличается сложностью трофических связей и биоразнообразием. Животный мир Океана еще более разнообразен по сравнению с континентами. В нем обитают представители почти всех классов современных свободноживущих животных, а многие классы известны только из Океана. В толщах океана встречаются желеподобные (амебоподобные) организмы. Биомасса Океана насчитывает 150 тыс. видов животных и 10 тысяч водорослей, а ее общий объем оценивается в 35 млрд тонн. Тем не менее, по мнению члена-корреспондента РАН А.Л. Верещаки, учет живого вещества биосферы – исключительно сложная задача, и она не решена в должной степени [22].

Итак, «живое вещество» как совокупность организмов различных таксонов биосферы характеризуется определенной массой, химическим составом и энергией, пространством бытия, способностью к воспроизведению и обмену информацией. Живое вещество биосферы – источник движения (биогенной миграции) атомов химических элементов и их соединений, регулятор аккумуляирования космической энергии, газового состава атмосферы и гидросферы, организованности (гомеостаза) биосферы. Живое вещество дифференцировано (биоразнообразие) и дискретно распространено в биосфере.

Производными «живого вещества» следует считать:

- биогенное вещество, которое создается и перерабатывается в процессе жизнедеятельности организмов (газы атмосферы, каменный уголь, нефть, сланцы, известняки и др.);

- биокосное вещество, представляющее собой совместный результат жизнедеятельности организмов и абиогенных процессов (почвы);
- понятие «бывшее живое вещество» (экс-живое вещество, ex-living matter – ELM, БЖВ) и его роль в биогеохимических циклах (по определению С.А. Остроумова [38]).

Кроме того, В.И. Вернадский выделяет косное вещество, которое образуется без участия живых организмов (продукты тектонической деятельности, метеориты и др.) [33].

Следует подчеркнуть, что детальной инвентаризации живого вещества биосферы до сих пор не проведено ввиду сложности задачи. Однако предпосылки к этому существуют, например, использование дистанционных аэрокосмических измерений методом отражения или другими способами, прямой подсчет микроорганизмов почв, корневой системы растений и т.д. Особенно сложной остается задача инвентаризации живого вещества Мирового океана. Эта задача, по мнению члена-корреспондента РАН А.Л. Верещаки, не может быть решена в ближайшем будущем [22].

Таким образом, масса живого вещества, указанная В.И. Вернадским – 10^{20} - 10^{21} г – остается по-прежнему значимой. Спорным остается и вопрос о постоянстве массы живого вещества в биосфере.

Биологическое разнообразие

Живое вещество объединяет все организмы биосферы, их биомасса непрерывна, то есть все пространство биосферы максимально заполнено взаимосвязанными в своей геохимической деятельности различными организмами. Эта непрерывность отражает биологическое разнообразие как основной фактор устойчивости биосферы.

Биологическое разнообразие имеет ключевое экологическое, социальное, экономическое и эстетическое значение. Биоразнообразие определяют по-разному, что связано с эволюцией экологических знаний: от охраны окружающей среды, устойчивого развития общества к биоразнообразию и его сохранению. Конвенция о биологическом разнообразии [173] трактует это понятие как «вариабельность живых организмов из всех источников, включая, среди прочего, наземные, морские и иные водные экосистемы и экологические комплексы, частью которых они являются. Это понятие включает в себя разнообразие в рамках вида, между видами и разнообразие экосистем». По определению А.А. Тишкова [121], биоразнообразие – разнообразие живого на всех уровнях его проявления, формирующееся в результате действия эволюционных, экологических, а в последние тысячелетия – и антропогенных факторов.

Более кратко, *биоразнообразие – организованный и динамичный мир Природы*. Оценка глобального биоразнообразия планеты проведена специальной международной группой экспертов.

Глобальное биоразнообразие оценивается (прогнозируется) в 14 000 000 видов, а число известных видов, имеющих научное описание, представителей всех 5 царств на Земле, – 1 750 000. Эти материалы обобщены WCMC – Всемирным центром мониторинга БР в Кембридже. Полагают, что в ходе

эволюции биосферы количество видов организмов возрастало по экспоненте и достигло современного значения, которое оценивается разными специалистами от 5 до 10 млн видов (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Глобальное биоразнообразие Земли (оценка экспертов и синтез современных данных о числе видах на планете, имеющих научное описание). Из: Global biodiversity..., 2000 [121, 173].

Царство	Тип (фила)	Число описанных видов	Суммарная оценка числа видов
Бактерии		4 000	1 000 000
Протисты		80 000	600 000
Животные	Позвоночные, суммарно	52 000	55 000
	Млекопитающие	4 630	
	Птицы	9 946	
	Рептилии	7 400	
	Амфибии	4 950	
	Рыбы и круглоротые	25 000	
Животные беспозвоночные	Насекомые и многоножки	963 000	8 000 000
	Моллюски	70 000	200 000
	Нематоды	25 000	400 000
	Ракообразные	40 000	150 000
Грибы		72 000	1 500 000
Растения		270 000	320 000
ИТОГО		1 750 000	14 000 000

Наряду с вымиранием отдельных групп организмов в биосфере идет постоянный процесс появления и вымирания видов, подвидов, форм и рас. Есть таксономические группы (например, среди бактерий, грибов, водорослей), где время формообразования исчисляется часами, сутками, месяцами [173]. Огромное количество видов образуется в результате мутаций насекомых и клещей. Наконец, генная инженерия продуцирует множество видов с заданными биологическими свойствами. В последние десятилетия скорость исчезновения видов в среднем в 5 тысяч раз превышает естественный ход эволюции. Средняя продолжительность существования вида составляет около 4 млн лет, а скорость исчезновения – 4 вида в год. За последние 400 лет вымерло: 384 вида растений (0,15%), 2 вида рыб (0,05%), 21 вид амфибий (0,33%), 113 видов рептилий (0,33%), 113 видов птиц (1,23%), 83 вида млекопитающих в результате эволюции питания организмов.

Как правило, степень биоразнообразия соотносят с устойчивостью экосистем, то есть чем выше этот параметр, сложнее организация сообществ, сложнее пищевые цепи, тем выше устойчивость экосистем. Но в настоящее время полагают, что как локальная, так и общая устойчивость экосистемы зависят от значительно большего числа факторов, чем просто сложность сообществ и биоразнообразие. Степень биоразнообразия экосистемы отражает ее сложность, взаимосвязь между компонентами экосистемы и относительную стабильность потоков вещества и энергии между компонентами.

Значение биоразнообразия состоит в том, что оно позволяет формировать множество сообществ, различных по структуре, форме, функциям, и обеспечивает устойчивую возможность их формирования. Чем выше

степень биоразнообразия, тем большее число сообществ может существовать, тем большее число разнообразных реакций может осуществляться, обеспечивая организованность биосферы в целом. При этом, очевидно, возникает сложность миграционных потоков химических элементов и возрастает вовлеченная в циклы их масса [13].

Интересные новые аспекты связи между биоразнообразием, устойчивостью экосистемы и миграцией вещества выявлены в гидросфере [168, 169, 170]. В водной среде некоторые связи между миграцией вещества и функционированием экосистем проявляются в процессах самоочищения воды [168, 170]. Установлено, что процессы самоочищения воды, формирования ее качества и тем самым геохимическая стабильность водных экосистем зависят от биоразнообразия сообществ гидробионтов [169].

Биологические ритмы

Современный период развития естествознания характеризуется пристальным вниманием ученых к проблемам биологических ритмов и космизма. Биологические ритмы – периодически повторяющиеся изменения интенсивности и характера биологических процессов и явлений. Они в той или иной форме присущи, по-видимому, всем живым организмам и отмечаются на всех уровнях организации: от внутриклеточных процессов до популяционных и биосферных. Биологические ритмы – часть периодически повторяющихся процессов в биосфере, ее таксонах, сообществах, популяциях организмов, отдельных организмах и системах. Они являются частным случаем природных циклических процессов, имеющих экзогенный и эндогенный характер (рис. 2.4) [69].

Ритмы растений проявляются в суточном движении листьев, лепестков, в ряде физиологических процессов (осенние листопады, сезонное одревеснение зимующих побегов и т.д.).

Ритмы животных четко выражены в периодичности двигательной активности и многих физиолого-биохимических функций (температурные колебания, секреция гормонов, синтез РНК, образование рибосом, деление клеток и др.).

Ритмический характер могут носить колебания численности популяций. У многоклеточных организмов отдельные клетки или их группы берут на себя роль синхронизаторов, управляя ритмикой органов или всего организма в целом. Независимые ритмы индивидуальных органов, тканей, клеток и клеточных компонентов участвуют в создании временной упорядоченности биологических явлений, что может служить основой для интеграции всех процессов, протекающих в живом организме. Биоритмы наследственно закреплены и являются важнейшими факторами естественного отбора и адаптации организмов.

Ритмический характер присущ многим физиологическим процессам, протекающим в организме человека (суточные колебания артериального давления, параметры белой крови и др.). Имеются данные, свидетельствующие о циклическом характере физиологического состояния и психологических функций. Поэтому нарушение установившихся ритмов

жизнедеятельности может снижать работоспособность, оказывать неблагоприятное воздействие на здоровье человека.

Из биоритмов наиболее изучены: суточные ритмы, приливно-отливные ритмы, лунные ритмы, годовичные ритмы. Эндогенный компонент ритма дает организму возможность ориентироваться во времени (биологические часы) и заранее готовиться к предстоящим изменениям среды. Он сохраняется в постоянных лабораторных условиях на фоне температурных сдвигов и изменений химического состава среды, его период практически не зависит от интенсивности обменных процессов (рис. 3.2).

В экспериментальных условиях при постоянном освещении и температуре природная ритмичность может нарушаться. Механизм ритмичности обеспечивает регулярный сдвиг фазы в течение каждого периода. Поэтому перевод ритма в этих условиях обычно не соответствует природному циклу и постепенно расходится по фазе с местным временем (циркадные ритмы, цирканые ритмы). Искажение или ослабление ритмичности среды может привести к нарушению системы биоритмов организма и развитию у него патологических состояний.

Исключительно важное значение биологическим ритмам придавал В.И. Вернадский [27]: «Химическая работа живого вещества также зависит от движения Земли вокруг Солнца, как зависят от этого все проявления жизни; зимой, летом, весной, осенью мы имеем во всех местах земного шара... разную геохимическую работу живого вещества» (Основа 3-го Биогеохимического принципа).



Рис. 3.2. Соподчиненность компонентов природного цикла [69].

Следуя В.И. Вернадскому и своим современникам, В.В. Ковальский заметно обогатил учение о биоритмах. Его первые публикации по этой проблеме относятся к 30-40 гг. прошлого века [86, 87, 88]. В.В. Ковальский выделяет и рассматривает: суточные и циркадные, приливно-отливные, годовичные и сидерические – то есть сезонные ритмы, связанные с атмосферным электромагнитным полем, также ритмически изменяющимся под влиянием естественных геофизических ритмов других частот, перемещением воздушных масс, изменением активности солнца и связанными с ними геомагнитными явлениями, и других еще мало изученных, имеющих многолетнюю продолжительность, например, ритмы продолжительностью 18 и 18,6 лет, космические 11-летние ритмы солнечной деятельности, 30 1/2-летние и другие [84].

Суточные биологические ритмы вызваны 24-часовыми солнечными сутками. Практически самые разнообразные процессы в организмах имеют 24-часовую периодичность. Поэтому биологические ритмы только экспериментально можно разделить на ритмы, вызываемые тем или другим фактором, действующим под влиянием солнечных суток. Суточные ритмы определяются двумя основными факторами среды – светом и температурой. Но суточные ритмы могут частично терять свою среднюю периодичность, равную 24 ч, при этом продолжительность суточных циклов может несколько увеличиваться или уменьшаться, приближаясь к более раннему или более позднему местному времени. Приблизительно суточные ритмы – это циркадные ритмы. В ряде случаев это генетически закрепленные биоритмы (например, синтез ДНК) [84, 85].

Ритмы приливо-отливной изменчивости. Ритмическая изменчивость организмов в литоральной зоне морей в связи с приливами и отливами характеризуется малой длительностью – 12 ч 25 мин. Примером этого рода изменчивости могут являться наблюдения (проведенные в августе 1937 г. в прибрежной зоне Баренцева моря) над периодическим повышением буферной емкости полостной жидкости морских звезд (*Asterias rubens*) и морских ежей (*Strongylocentrotus droebachiensis*), остающихся на камнях и водорослях во время отлива. Периодическое повышение буферности полостной жидкости морских звезд и ежей, нужно думать, является приспособлением для нейтрализации накапливающихся во времени отлива аммиака и кислых продуктов обмена и обусловлено образованием буферных систем из продуктов обмена, и, возможно, из мобилизуемых углекислых резервных солей (по аналогии с моллюском литторина) [88].

В этих же условиях у прикрепленного к скалам моллюска литторина (*Littorina rudis*) наблюдается специализация дыхательных органов к воздушному дыханию. У рака отшельника и крабов также происходит дифференциация дыхания. В воздушной среде усиливается перенос кислорода гемоглобином. Наблюдается дегенерация жаберного аппарата (от 26 жабер до 14) и увеличение площади специального васкуляризованного дыхательного органа.

Было показано, например, что у моллюсков приливо-отливной зоны в периоды отливов потребность нервных узлов в кислороде может в течение 6 часов покрываться за счет кислорода, депонированного клеточным гемоглобином. У ряда моллюсков (*Mytilis*, *Cardium*, *Mea* и др.) в литораль-

ной верхней зоне во время отливов может совершаться анаоксибиотическое дыхание. Физиологическая биохимическая изменчивость функций в приливо-отливной зоне, безусловно, имеет приспособительный характер [84].

Характер периодической приливо-отливной изменчивости функций организмов закономерно меняется на фоне суточных и сезонных ритмов. Формируется сложная система соподчиненных ритмов, меняющихся в зависимости от географических условий, например при передвижении от экватора к полюсам (изменение продолжительности дня, у полюсов – полярный день или полярная ночь, т.е. длительные выпадения суточных ритмов в окружающей среде).

Ритмы суточной изменчивости характерны для уровня содержания калия и кальция в эритроцитах человека в различные часы суток. Суточная изменчивость установлена также в отношении гликогена и глюкозы. Именно поэтому в настоящее время проводят дифференцированный анализ сахара в крови пациентов (гликемические кривые).

Годичные (сезонные) ритмы наиболее изучены. Например, В.В. Ковальским выявлены сезонные изменения содержания калия в сыворотке крови голубя и ежа. При этом концентрация калия увеличивается у голубя летом, в то время как у ежа уровень содержания калия в сыворотке крови летом минимален [84, 85].

На диаграмме, приведенной ниже, представлены сезонные изменения концентраций калия в плазме крови различных животных (кролики, ежи, амфибии). Так, подъем уровня калия в плазме крови кроликов наблюдается в летний период, у ежей – зимой, а у лягушек – осенью (рис. 3.3). Аналогично, концентрации кальция намного выше у кроликов осенью, у самцов ежей – весной, а у самцов лягушек – летом. Нетрудно заметить также, что существуют и половые различия в уровне содержания макроэлементов у рассматриваемых животных. Наблюдаются сезонные изменения концентраций и других макроэлементов (натрий, магний) в крови животных [85].

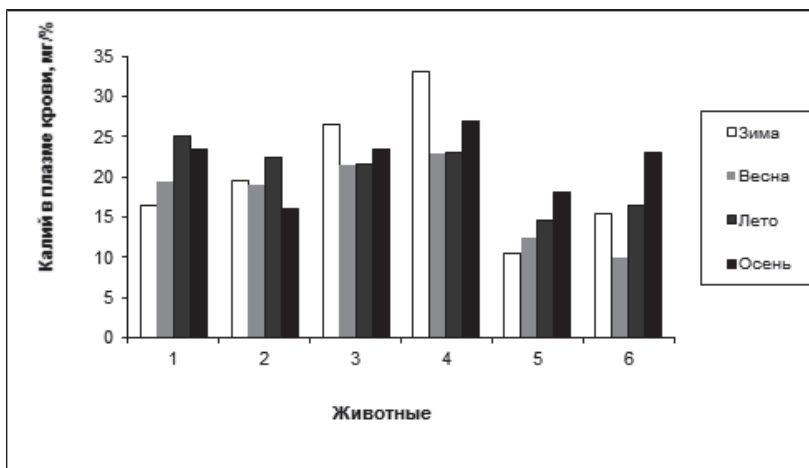


Рис. 3.3. Сезонные изменения содержания калия в плазме крови кроликов (1 – самцы, 2 – самки), ежей (3 – самцы, 4 – самки) и лягушек (1 – самцы, 2 – самки). По материалам В.В. Ковальского [104].

В.В. Ковальским описаны также сезонные изменения содержания холестерина в мозге лягушек по данным 800 исследований, а также годовые вариации содержания фосфора ненасыщенных фосфатидов в мозге лягушек [87].

Механизмы регуляции биологических процессов с учетом биоритмов являются сложными процессами. В основе их лежат как экзогенные, так и эндогенные процессы. Существуют генотипическая регуляция, нейро-гуморальная регуляция с комплексом физиолого-биохимических механизмов, определяющие в конечном итоге гомеостаз биосистем и организма. Принцип биоритмов заложен В.В. Ковальским в курсе лекций по динамической биохимии, который он читал в 60-х гг. для студентов биофака МГУ, специализирующихся по биохимии животных.

Полагают, что исследование биоритмов растений началось в 1729 году [48], когда было установлено, что движение листьев мимозы *Mimosa pudica* продолжается в течение нескольких дней после содержания их в темноте.

В настоящее время установлено, что ряд морфологических изменений и физиологических реакций (удлинение стебля, корневое давление, клеточный мембранный потенциал, миграция пластид, газообмен) регулируется у растений посредством циркадных биоритмов [164]. Циркадные часы помогают организму адаптироваться к постоянно изменяющимся условиям окружающей среды и корректировать соответствующие биохимические процессы. Так, действие циркадных биоритмов специфических белков помогает растениям приспособиться к изменениям температуры окружающей среды [57]. В настоящее время установлено, что циркадные биоритмы растений регулируются лабильными белками, биосинтез которых определяется действием света [146]. В *Arabidopsis* были идентифицированы хромосомы, ответственные за регулирование движения листьев и цветов. Включение биоритмов в *Arabidopsis* было подтверждено на всех уровнях экспрессии генов: транскрипции, трансляции и синтеза белков [155].

Эксперименты, проведенные Н.А. Голубкиной, позволили выявить ряд интересных явлений [48]. Была изучена динамика накопления селена и нитратов в листьях растений разной яркости: чеснока, шнитт-лука, яблони, черной смородины и земляники в полнолуние, новолуние и убывающую луну 2006-2008 гг. Выявлены синхронные флуктуации уровней селена и нитратов, находящиеся в противофазе. Максимумы в накоплении селена у аккумуляторов микроэлемента чеснока и шнитт-лука составили 10 и 14 часов, а у неаккумуляторов (яблоня, черная смородина и земляника) – 7, 11, 17 и 21 час. Показано, что возрастание уровня селена в листьях чеснока и шнитт-лука к концу дня более интенсивно в новолуние, чем в полнолуние (рис. 3.4).

Основными системами биологических механизмов, регулирующих обмен веществ в животных организмах, служат нервная и гуморально-гормональная, ферментная, витаминная, системы метаболитов, микроэлементов и электролитов. Все эти системы пластичны, изменчивы, но изменения их взаимно слажены, взаимно обусловлены и обеспечивают приспособленность большинства особей, находящихся в различных биологических состояниях (возраст, беременность, продуктивность и пр.).

Первичными регулирующими системами, можно думать, были электролитная, ферментная и система метаболитов, без которых не могли совершаться процессы обмена веществ. Каждая регулирующая система по мере развития животного мира совершенствовалась и обогащалась новыми функциями. По мере эволюции нервной, гормональной и витаминной систем все больше налаживалась взаимная зависимость между всеми системами и координирующая роль нервной системы в регуляциях процессов обмена веществ.

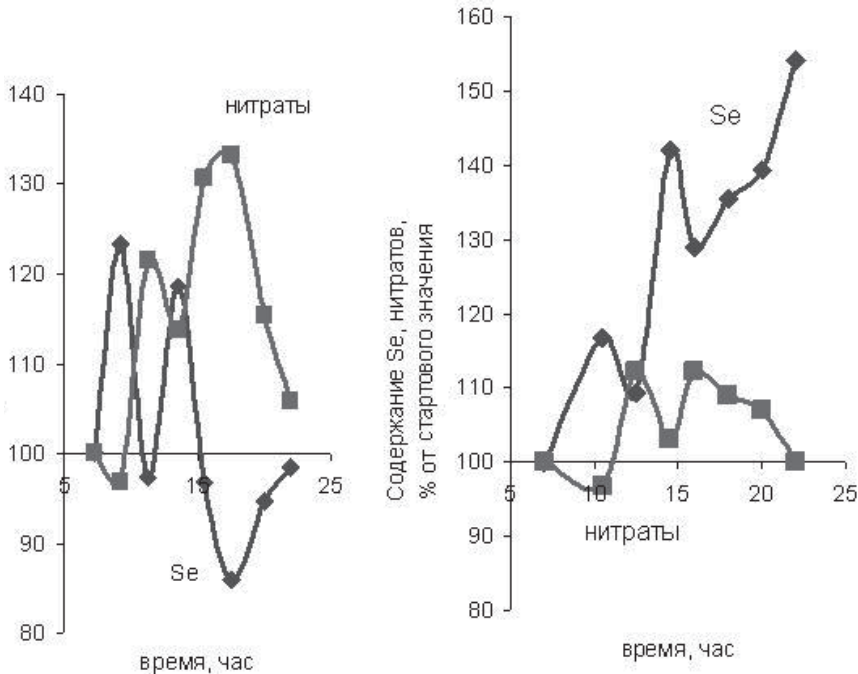


Рис. 3.4. Динамика аккумуляции Se и нитратов листьями *Allium sativum* L. (А) – полнолуние, (В) – новолуние [48].

Ритмический характер физиологических и биохимических процессов присущ всем организмам, включая микроорганизмы, насекомых и гидробионты. В частности, установлен ритмический характер сезонных, суточных и других изменений окислительных свойств воды. В хроническом эксперименте выявлен ритмический характер сдвигов биохимических параметров: концентраций кетонов, гемоглобина и белка в наружной слизи карпа *Cyprinus carpio*. Обнаружена достоверная корреляция ритмов биохимических параметров с изменениями солнечной активности и интенсивности радиоизлучений. При этом ритмические процессы связаны с действием малых доз различных факторов окружающей среды на организмы [95].

Особую роль ритмические процессы играют в жизни млекопитающих. В последние годы в науке о биоритмах, хронобиологии были раскрыты механизмы возникновения суточных гормональных циклов. Ученые об-

наружили в головном мозге «циркадный центр», а в нем – так называемые «часовые гены» биологических ритмов здоровья.

Все биологические ритмы находятся в строгой подчиненности основному водителю ритмов, расположенному в супрахиазматических ядрах гипоталамуса. Гормоном-посредником, доносящим руководящие сигналы до органов и тканей, собственно и является мелатонин. При этом характер ответа регулируется не только уровнем гормона в крови, но и продолжительностью его ночной секреции. Кроме этого, мелатонин обеспечивает адаптацию эндогенных биоритмов к постоянно меняющимся условиям внешней среды (рис. 3.5) [8].

Метаболизм гормонов связан с обменом макро- и микроэлементов в организме животных и человека. Установлено, что их уровень нарушается у животных с аллоксан-индуцированным сахарным диабетом крыс. Применение мелатонина, особенно в сочетании с аллоксаном, приводило к снижению в сыворотке крови натрия и калия и увеличению концентраций цинка и железа [138]. Среди факторов, влияющих на снижение синтеза мелатонина в организме, особое место занимает дефицит магния, который возникает не только вследствие алиментарной недостаточности, но и из-за потери макроэлемента в стрессовых реакциях. Недостаток магния ведет к снижению активности ключевого фермента синтеза мелатонина – серотонин-N-ацетилтрансферазы, и, соответственно, к дефициту самого гормона. Потеря магния в ряде случаев является причиной не только нарушений сна, но и снижения внимания, памяти, потерь сознания, судорожных припадков. Многие из этих симптомов характерны и для дефицита мелатонина [78].

В работе Г.В. Талалаевой систематизированы результаты наблюдений автора за динамикой биоритмологической структуры уральцев, накопленные за 20-летний период наблюдений, с 1980 по 2000 гг. Дана подробная характеристика суточных, 7-дневных, сезонных и 7-летних биоритмов. Феномен биоритмов исследован как саморазвивающаяся и самоорганизующаяся система, способная к разному роду преобразованиям в зависимости от геоэкологических условий жизнедеятельности их носителя – человека. Показано, что у одних и тех же людей под влиянием внешних физических факторов могут проявляться диаметрально противоположные тренды в изменении биологического времени: может регистрироваться как его ускорение, так и замедление. На примере биологических ритмов ликвидаторов аварии на Чернобыльской АЭС продемонстрирован ранее не известный хронобиологический феномен – феномен расщепления биологического времени на кванты, по продолжительности равные 4-м астрономическим часам. Приводятся данные о биоритмологической неоднородности популяции уральцев. Впервые описан феномен 3-х компонентного (био-, гео-, техногенного) резонанса. Таким образом, полученные данные подтверждают представления современной радиобиологии о вероятностном характере, вариабельности и модифицируемости средой отдаленных эффектов малых доз радиации [118].

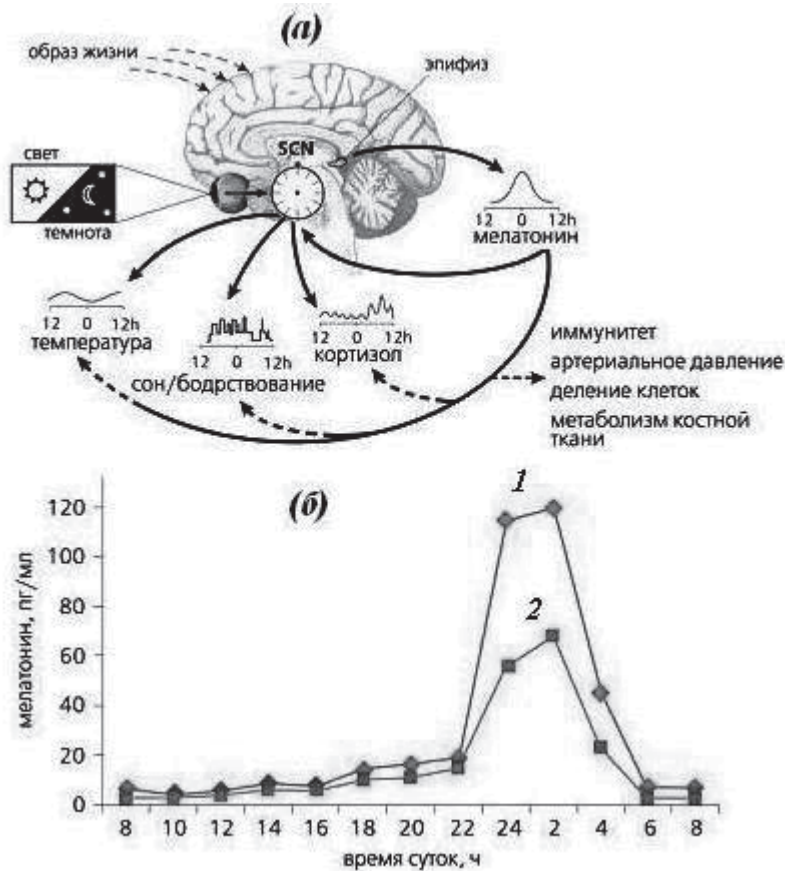


Рис. 3.5. Синхронизация биоритмов гормонов человека (а). Суточный ритм концентрации мелатонина в крови мужчин разного возраста (б). 1 – мужчина 27 лет, 2 – мужчина 82 лет [8].

В настоящее время можно считать весьма вероятным, что трофическая функция принадлежит всем отделам нервной системы. Нельзя представить никакого нервного воздействия на ткани, органы, которое могло бы совершаться в них без физико-химических изменений, связанных с проявлением биоритмов.

«Жизнь земная находится во власти геологически вечных космических ритмов. Они действовали на биосферу в течение всей истории жизни на Земле и вызвали у организмов, у живого вещества, адаптивное ритмическое течение физиологических процессов и экологических реакций: поглощения из геохимической среды химических элементов, метаболизма, синтеза активных соединений, адаптивных реакций, координации динамики экосистемы, являющейся примером слаженности взаимодействий организмов, половой активности и периодов размножения. Космические ритмы, вызывающие адаптивные биологические ритмы у земных организмов, приводят к периодической изменчивости свойств живого вещества, его взаимодействия с геохимической средой, к периодическому изменению геохимиче-

ской энергии процессов биогенной миграции химических элементов форм их соединений. Эти направления исследований составляют важные проблемы геохимической экологии. Наличие биологических ритмов всех исследованных организмов – животных, растений, простейших, бактерий – убеждает в чрезвычайно древнем происхождении этих ритмов, присущих всему живому. Они являются основополагающей формой изменчивости организмов, на которую наслаиваются другие формы изменчивости в процессе эволюции организмов. Несомненно, что в течение всего длительного периода формирования биосферы эволюция неизбежно должна была использовать биологические ритмы как изначальную и всеобщую форму координации многих явлений жизни», – так оценивал значение биологических ритмов В.В. Ковальский [84].

Проблема биологических ритмов является центральной в геохимической экологии. В отношении макро- и микроэлементов периодичность их обмена и потребления изучена слабо и в этом отношении предстоит еще многое познать.

Геохимическая (биогеохимическая) энергия организмов и принципы В.И. Вернадского

С химическим элементным составом организмов тесно связано понятие биогеохимической энергии живого вещества. В статье «Проблемы биогеохимии» В.И. Вернадский пишет: «Проявляемая живым веществом в биосфере свободная энергия, сводимая к работе, связанной с движением атомов, проявляющаяся в движении живого вещества, была названа мною в 1925 г. биогеохимической энергией». И далее – «Биогеохимическая энергия живого вещества теснейшим образом связана с тремя основными проявлениями живого вещества в биосфере: во-первых, с единством в ней всего живого вещества, во-вторых, с непрерывным созданием им в биосфере свободной энергии, способной производить работу и, в-третьих, с заселением биосферы живым веществом» [23].

Ученый подчеркивает, что биогеохимическая энергия проявляется по-разному: во «всеобщности» жизни, то есть скорости заселения всей планеты данным организмом (или линии экватора). Скорость заселения выражается величиной V , которая колеблется в пределах от близких к скорости звука в воздухе, от больше 33 000 см/сек (для некоторых бактерий) до сотых долей сантиметра в секунду (для слона). Эта энергия проявляется в создании массы живого вещества и ее сохранении, в процессах метаболизма, рассеивания или концентрирования химических элементов [27, 80].

Обладая способностью всеобъемлющего восприятия экзогенных и эндогенных явлений, В.И. Вернадский одним из первых оценил огромное значение трансформации световой энергии растениями. Он рассчитал величину энергии, которую биосфера Земли через хлорофилл зеленых растений получает от тепловых лучей Солнца [23]. Эта величина оказалась равной $1,7 \times 10^{14}$ килокалорий [80].

Современные расчеты показывают, что В.И. Вернадский даже несколько занижал количество космической энергии, поглощаемой биосферой. Так, зеленая растительность суши ежегодно поглощает $1,6 \times 10^{17}$ килокалорий энергии, а с учетом зеленых водорослей океана это количество должно быть увеличено, по крайней мере, до 10^{19} [139].

Попытка оценки свободной биогеохимической энергии была сделана в 1988 г. В.А. Кривицким на основании термодинамических, химических (межфазовый переход вещества) и популяционных (биотический потенциал) критериев [92].

Тем не менее, понятие биогеохимической энергии как работы, совершаемой отдельным организмом или их совокупностью по аккумулярованию, метаболизму (преобразованию) и рассеиванию химических элементов, остается недостаточно разработанным и в настоящее время. Мы продолжаем при оценке роли организмов в миграции химических элементов использовать коэффициенты их перехода из системы в систему, коэффициенты захвата и потоки, что явно недостаточно.

Формируя учение о биосфере, В.И. Вернадский рассматривает ее как область обитания организмов, активную динамичную пленку живого вещества, несущую все отпечатки происходящих на планете и в космическом окружении процессов и явлений. Роль живого вещества, обладающего конкретным химическим составом и специфическими функциями в рассеивании и концентрировании химических элементов и их соединений в биосфере отражена в понятиях биогенной миграции и геохимической (биогеохимической) энергии организмов. Ученый придает исключительно важную роль взаимодействию гетерогенного живого вещества, способного к воспроизведению, регуляции, сохранению информации и трансформации энергии, и биосферы как среды обитания организмов (планетной экосистемы «0» уровня).

Это взаимодействие осуществляется через биогенную миграцию химических элементов (биогеохимические циклы), трансформацию веществ и энергии. При этом все живое вещество Земли физико-химически едино: «Все живое происходит из живого в биосфере, комплекс физико-химических явлений в которой точно ограничен и определен» [31, с. 279], «биогенная миграция химических элементов в биосфере стремится к максимальному своему проявлению» (1-й БГХ принцип) [27, с. 244]. Далее В.И. Вернадский утверждает: «эволюция видов, приводящая к созданию форм жизни, устойчивых в биосфере, должна идти в направлении, увеличивающем проявление биогенной миграции атомов в биосфере» (2-й БГХ принцип); «живое вещество находится в непрерывном химическом обмене с космической средой, его окружающей, ...живое вещество создается и поддерживается на нашей планете космической энергией Солнца» (3-й БГХ принцип) [31, с. 247].

Эта концепция позднее получила название закона единства «организм – среда»: «жизнь развивается в результате постоянного обмена веществом и информацией на базе потока энергии в совокупном единстве среды и населяющих ее организмов». *В этом системном блоке действует принцип экологического соответствия: форма существования организма (включая его генетические особенности) всегда соответствует условиям жизни.*

Разрабатывая учение о биосфере, В.И. Вернадский придает важное значение космопланетарной эволюции Земли и деятельности живого вещества как главного фактора этой эволюции. Биосфера Земли является аккумулятором и резервуаром живого вещества. В этом отношении она выступает как сложная саморегулирующаяся космопланетарная система. Биосфера, активно

поглощая солнечную энергию и космические излучения, преобразует ее компоненты в составные части организмов. В течение 4 млрд лет живым веществом биосферы биогеохимически переработана верхняя часть литосферы Земли, а основной состав атмосферы и гидросферы являются ее производными [25].

Химический элементный состав живого вещества

Первоначальные представления

Уже в 1940 году в своей статье «Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры» академик В.И. Вернадский отмечал «чрезвычайное влияние, какое играет в истории химических элементов живой органический мир, живое вещество...» [23]. Основоположник биогеохимии считал, что «более половины химических элементов тесно связаны в своей истории в земной коре с живым веществом. Эти элементы составляют особую группу простых тел химии, вся история которой в земной коре выражается циклами, постоянно приводящими элемент в исходное для него в данной земной оболочке состояние. Таковы следующие элементы (главным образом элементы циклические):

H, Li, Be, B, N, O, F
Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K
Ca, Sc, Ni, V, Cr, Mn, Fe, Co
Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Br, Rb
Sr, Y, Nb, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn,
J, Cs, Ba, La, Ce, Au, Hg, Pb
Rn, Ra, U, Po, Ac

И эти элементы составляют по массе почти всю земную кору, приблизительно 99,6% ее веса и более 50% всех нам известных сейчас химических простых тел». По мнению В.И. Вернадского, масса живого вещества в биосфере – «одна из констант планеты».

Сравнивая химический состав морской воды и живого вещества, ученый объединял элементы в декады по весовым процентам. По его мнению, «круговые процессы» – то есть биогеохимические циклы миграции – характерны для целого ряда химических элементов. Энергию для этих процессов, в какой бы области она ни находилась (биосферная, метаморфическая или магматическая), поставляет Солнце.

Организмы связаны с Космосом и литосферой энергетически и по составу атомов. Это нетрудно видеть из данных, приведенных в табл. 3.5, заимствованной из работы [43] с уточнениями и дополнениями. Относительная распространенность легких элементов в Космосе и живом веществе довольно близка, за некоторыми исключениями (по кислороду, углероду, азоту). В сравнении с литосферой живое вещество обогащено практически всеми легкими элементами, кроме кислорода. Это связано с глобальными функциями биосферы (фотосинтез, хемосинтез, азотофиксация, аккумуляция серы и фосфора для синтеза биологически активных соединений). Тем не менее, главные элементы живого вещества – это широко распространенные элементы Космоса и земной коры.

Таблица 3.5. Сравнительная распространенность макроэлементов в космических образованиях и живом веществе (в атомных %) [43]

Химический элемент, соотношение	Компоненты			Бактерии	Млекопитающие	Литосфера (без океана)
	Космическая	Межзвездная	Летучая фракция комет			
H	76,5	55	56	63	64,0	3,0
O	0,82	30	31	29	26,0	58,0
C	0,34	13	10	6,4	10,3	0,15
N	0,12	1	2,7	1,4	2,4	0,25
S	0,0015	0,8	0,3	0,06	0,13	0,03
P	0,00002	-	-	0,12	0,13	0,05
Ca	0,002	-	-	-	0,23	2,0
H/O	93,29	1,8	1,8	2,2	2,2	0,05
C/O	0,41	0,43	0,32	0,22	0,40	0,003
N/O	0,15	0,03	0,09	0,05	0,09	0,009

Согласно В.И. Вернадскому, все доступное для исследования вещество состоит из одних и тех же химических элементов, а их количественные соотношения (распространенность), в пределах порядка величины, практически одинаковы [23, 25]. При этом распространенность атомов химических элементов уменьшается с ростом заряда ядра.

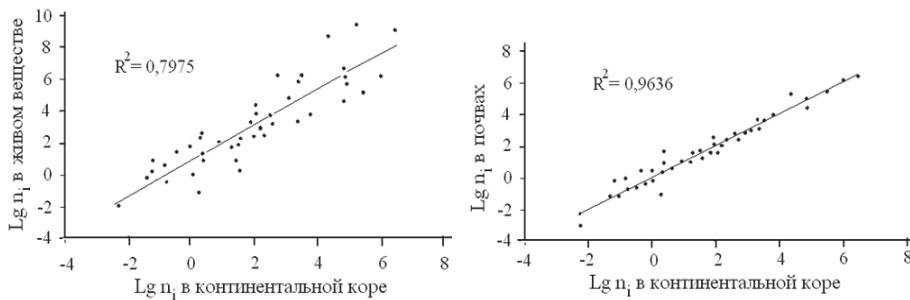


Рис. 3.6. Соотношения распространенности химических элементов в континентальной коре с их распространенностью в почвах и живом веществе [140].

Зависимость распространенности элементов от заряда ядра имеет две ветви – крутую для легких элементов (до Cu, Zn) и значительно более пологую для более тяжелых атомов. Четные химические элементы распространены больше, чем их нечетные соседи («правило Оддо–Гаркинса») (исключения – H, He, а также Li, Be, B). Наблюдаются отчетливые максимумы на кривой распространенности элементов группы Fe (Cr, Mn, Fe, Co, Ni), а также менее выраженные в области Xe–Ba, Pt и Pb. Отмечается резко пониженная распространенность Li, Be, B [140].

Распространенность одних и тех же химических элементов (за исключением летучих) в различных резервуарах (литосфера, почвы, гидросфера, биосфера) коррелирует, что видно из данных на рис. 3.6.

В отличие от химических элементов, составляющих основную массу живого вещества, так называемых макроэлементов (С, О, Н, N, S, P, Ca, Na и др.), элементы, содержание которых в живых организмах очень невелико и составляет 10-3 – 10-12%, получили название микроэлементов (МЭ) [42, 85].

Традиционно считается, что, зародившись в океане, живые существа во многом унаследовали химический элементный состав океанической воды [42, 114]. За исключением редкоземельных элементов, большинство из приводимых А.П. Виноградовым 44 химических элементов, найденных им в воде [39], присутствуют в морских живых организмах.

Для сухопутных животных основным субстратом, в свою очередь, являются почвы и произрастающие на них растительные организмы. В многочисленных работах академика В.И. Вернадского, начиная с 1916 года, показана неразрывная связь между организмом и средой его обитания в плане биогенных циклов миграции атомов химических элементов, рассмотренная нами выше. Содержание инертных химических элементов, не обладающих четко выраженной биологической ролью, пропорционально составу среды, с учетом растворимости соединений этих элементов.

Основную массу живого вещества составляют химические элементы, легко образующие газы и растворимые соединения. Напротив, те элементы, которые таких соединений не образуют, как например, кремний, алюминий и титан, в организмах находятся в ничтожных количествах, несмотря на их значительные кларки в земной коре. А находящиеся в незначительных концентрациях в земной коре углерод, фосфор, йод и азот в организмах накапливаются.

Достаточно давно замечено, что сходные по химическим свойствам элементы содержатся в организмах в пропорциональных количествах (кобальт и никель, железо и марганец; кальций и стронций, бор и хлор, цинк и кадмий, кобальт и никель). А.И. Войнар [42] приводит интересную закономерность увеличения содержания в организме микроэлементов рубидия и цезия при увеличении концентрации макроэлемента калия. Автор видит объяснение этого явления в сопоставимости ионных радиусов.

С XVII столетия отмечена индикаторная роль некоторых растений, способных накапливать определенные химические элементы в своей биомассе. Описан также так называемый тип «массовой концентрации», когда все организмы (растительные и животные), населяющие определенную область, накапливают химические элементы, находящиеся там в избытке.

В отличие от вышеописанного, другой тип концентрирования, «родовой» или «видовой», характеризуется тем, что повышенные концентрации химического элемента или нескольких элементов наблюдаются у определенных растительных или животных организмов. Так, кремний избирательно накапливают диатомовые водоросли и кремниевые бактерии, а из высших – злаки и осоковые. Некоторые животные (корненожки и губки) – признанные концентраторы этого элемента. Известны животные – концентраторы ванадия (асцидии), меди и цинка (устрицы), кадмия (морской гребешок), бария (корненожки *Xenophyophora*). По мнению академика А.П. Виноградова [36], химический состав организмов может являться важным систематическим признаком.

Количество химических элементов, определенно входящих в состав организмов животных и человека, постоянно растет. Этот процесс вполне закономерен, учитывая постоянное совершенствование аналитической базы биогеохимических исследований. К числу биогенных элементов, то есть элементов, имеющих четко выраженное биологическое значение, относят (по убыванию содержания в животном организме): кислород, углерод, водород, азот, кальций, фосфор, калий, серу, хлор, натрий, магний, йод, фтор, железо, цинк, бром, алюминий, кремний. В последнее время появляются исследования биологической роли и других химических элементов. Исключительную важность имеет показанная еще академиком А.П. Виноградовым [10] закономерная зависимость количественного элементного состава живого организма от атомного номера.

В 1960 г. А.И. Войнар [7] писал: «Распределение микроэлементов в теле различных представителей животного мира изучено весьма недостаточно. Систематических наблюдений, охватывающих весь филогенетический ряд живых существ, ни для одного элемента пока нет...». Следует отметить, что за истекшие с момента написания указанной монографии более полвека ситуация практически не изменилась. Отдельные исследования, и весьма глубокие, безусловно, проводятся. Однако систематических работ на организмах различных биологических таксонов недостаточно.

Развитие представлений о геохимической роли животных в связи с экотоксикологическими и синэкологическими исследованиями

Наиболее полно изучен химический элементный состав животных организмов моря [39, 114] и почвенных беспозвоночных [93, 106]. Значительно меньше данных о содержании различных химических элементов в организмах земноводных, пресмыкающихся, птиц, млекопитающих и человека [39, 61, 63]. Однако установлено, что помимо состава среды (вода, растения, воздух) уровни нахождения химических элементов в животном организме зависят от его видовой принадлежности и даже от физиологических потребностей в конкретный момент времени.

Биогеохимическая пищевая цепь **почва – растительный организм – животный (растительноядный) организм** является единой системой. Таким образом, некорректно рассматривать химический элементный состав организма животных вне связи с химическим составом потребляемых ими в пищу растений, а их состав, в свою очередь, вне связи с химическим составом почв. На поверхности суши существуют различные по площади и очертаниям области, внутри которых геохимические условия схожи, – геохимические провинции [134]. С ними, в свою очередь, тесно связаны биогеохимические провинции, характеризующиеся не только близким химическим составом живых организмов, но и сходными физиологическими реакциями растительных и животных организмов на избыток, недостаток или же дисбаланс химических элементов. В предельном случае у животных и человека развиваются биогеохимические эндемии.

А.П. Виноградов еще в 1938 году указывал, что нельзя отрицать физиологической роли ни одного из известных элементов периодической системы для тех или иных организмов, тем более что большая часть этих элементов обнаружена в организмах животных и человека [36]. Несмотря на это, в отечественных

и иностранных источниках по проблемам микроэлементов, экологического мониторинга и оценки степени риска от загрязнения среды химическими элементами до настоящего времени сохраняется несколько классификаций данных элементов по характеру их воздействия, путям поступления в организмы животных и человека, а также в соответствии с геохимическими характеристиками самих химических элементов [2, 4, 39, 47, 85, 142, 143].

Сравнительные данные по химическому элементному составу живых организмов приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6. Сравнительное содержание химических элементов в организмах по данным различных авторов (на сухое вещество) с изменениями авторов

Химический элемент	Морские водоросли [85, 111]	Наземные растения [164а]	Морские животные [85, 111]	Наземные животные [71, 93]	Бактерии [85]
<i>г/кг сухого вещества</i>					
C	345	445	400	465-510	540
O	470	425	400	186-268	230
N	15	25	75	87-100	96
H	41	65	52	66-70	74
Ca	10	10	1,5-20	0,2-85	5,1
Mg	5,2	2	5	1-4,7	7
Na	33	0,15	4-48	4-7	4,6
K	52	19	5-30	1,5-7,5	4,6-70
P	3,5	2	4-18	17-43	30
S	12	3	5-19	3-5	5,3
Cl	4,7	2	5-90	2,8-3,0	2,3
Si	1,5-20	1	0,07-1	0,1-6	0,18
<i>мг/кг сухого вещества</i>					
Fe	700	150	400	100-200	250
Al	60	80	10-50	4-30	10-21
Cu	10	10	4-50	2-10	3,7-12
Zn	150	50	6-1500	100-200	1-280
Cd	0,4	0,5	0,15-3	0,1-0,5	0,1-5*
Sr	260-1400	50	20-500	1-14	2,7-300
Ba	30	40	0,2-3	0,1-2,5	180-900
F	4,5	2	2-200*	150-500	-
Br	740	4	60-1000	5-8	-
J	30-1500	3	1-150	0,05-0,5	-
Mn	53	200	1-60	0,2-2	3 -7,5
Co	0,7	0,2	0,5-5	0,005-0,5	0,7-2
Ni	3	1,5	0,4-250	0,8-1	0,6
Cr	1	1,5	0,2-1	0,07-0,5	-
Mo	0,45	0,5	0,6-2,5	0,02-0,2	0,3-2,0
Se	0,8	0,02-0,2*	-	0,5-1,5	0,5-1,5
Te	-	0,01-0,3*	-	0,05-0,09	-
V	0,2	0,5	0,14-2	0,02-0,15	0,22
B	120	40	20-50	0,3-1	5-14
Li	5	0,2	1	<0,02-0,1	20-500
Rb	7,4	50	20	17-50	-

Химический элемент	Морские водоросли [85, 111]	Наземные растения [164a]	Морские животные [85, 111]	Наземные животные [71, 93]	Бактерии [85]
<i>мг/кг сухого вещества</i>					
Ti	12-80	5	0,2-6	0,5-2	21
Pb	8,4	1	0,5	0,3-2	6-15
Cs	70	0,2	-	0,01-0,4	-
Sc	-	0,02	-	0,001-0,006	-
Ge	-	0,01-1**	-	0,14	-
Ga	500	0,1	500	0,001-0,006	-
As	30000	0,1	100-5000*	0,05-0,5	-
Ag	250	0,2	3000-11000	0,005-0,01	1000-10000
Au	12	0,001	0,3-8	0,0001-0,00023	-
Hg	30	0,05*	-	0,02-0,05	-
Zr	≤ 20000	0,1	100-1000	<0,3	1000
Nb	-	0,05	-	0,0002	-
Sn	1000	0,2	200-2000	0,1-0,15	-
Sb	-	0,1	200	0,002-0,02	-
La	10000	0,2	100	0,001-0,002	-
W	35	0,02	0,5-50	0,003-0,005	-
Bi	-	0,01	40-300	0,004-0,03	-
Tl	-	0,005-0,12*	-	0,0005-0,001	-
Ru	-	0,005	-	0,002	-
Jr	-	0,00001	-	0,00002	-
Th	-	0,005	3-30	0,03-0,2	2200-64000
U	-	0,01	-	0,001-0,013	>40000
Hf	< 400	0,05	-	0,04	-
Yb	-	0,02	-	0,00012	-
Tu	-	0,0015	-	0,000004	-
Re	-	0,002-0,01*	5-60	-	-
Ra	-	(0,1-5)х 10 ⁻⁶ *	-	0,0003	-

Примечания: (*) – данные скорректированы авторами, (**) – по данным [151], (-) – нет данных.

Крайне важным, на наш взгляд, представляется рассмотрение проблем, связанных с антропогенными изменениями естественных уровней нахождения химических элементов в живых организмах и среде их обитания. Дело в том, что в отличие от природных биогеохимических провинций, характеризующихся некоторой хронологической статичностью, антропогенные изменения естественного соотношения химических элементов для биологических систем надорганизменного уровня (популяции животных, растений и биогеоценоз в целом) носят характер стресс-фактора, стремящегося вывести систему из привычного эволюционно закрепленного равновесия [32]. В данном случае налицо трудности, связанные с недостатком наших знаний о функционировании сложных биологических систем – от сообществ почвенных микроорганизмов и простейших до высших растений и млекопитающих – в условиях отсутствия данного стресс-фактора, то есть в нормальных фоновых условиях.

Ответ системы – ее реакция на новый и неизвестный в эволюционном плане стресс – носит неспецифический характер. Он направлен на обеспечение сохранения жизнеспособности системы при ее выходе из привычных условий существования. Так, по мнению Безеля В.С. [12], «ответ системы любого уровня на влияние токсических факторов не выходит за пределы нормы реакции соответствующего признака или процесса...». На уровне популяции происходит изъятие тех особей, которые не в состоянии существовать в изменившихся биогеохимических условиях. Данная селекция пока не носит эволюционного характера. При снятии химического стресса система обычно в течение одного-двух поколений возвращается в норму.

Необходимо отметить, что экстраполяция биоиндикационных данных с организменного на популяционный и, тем более, биоценотический уровень крайне затруднительна. Так, морфологическая деградация отдельных органов и даже гибель части организмов на уровне популяции способна приводить к выживанию наиболее приспособленных особей и общей адаптации системы к стрессу.

Итак, обусловленное человеческой деятельностью изменение естественных уровней химических элементов в среде обитания живых организмов приводит к значительному изъятию из популяции не приспособленных к новым условиям существования особей. Таким образом, при прочих равных условиях для популяции, обитающей в изменившихся условиях, необходимо затрачивать больше энергии на воспроизводство потомства. На уровне биогеоценоза характерно наличие ряда биогеохимических барьеров, ограничивающих поступление избыточного количества химических элементов в верхние трофические звенья и тем самым оказывающих стабилизирующее воздействие на систему в целом.

Основной задачей геохимической экологии как науки о взаимодействии биоты с абиотическими компонентами биогеоценозов является выяснение механизмов приспособляемости организмов и их сообществ к условиям окружающей геохимической среды. Не менее важным в геохимической экологии является и познание самой геохимической среды, ее свойств, биогенных и абиогенных миграционных потоков химических элементов, различных форм их нахождения, а также влияния на эти параметры техногенных процессов [85, 106]. Все эти вопросы невозможно решить без знаний об интервалах естественных содержаний химических элементов в организмах, что до некоторой степени отражено в табл. 2.17 и 2.24. При этом существуют различия в степени аккумуляирования химических элементов растительноядными животными и хищниками (табл. 3.7) [93].

Таблица 3.7. Коэффициенты концентрирования химических элементов для растительноядных и хищных животных (с использованием материалов [136])

Химический элемент	Растительноядные		Хищные животные	
	интервал	max : min	интервал	max : min
C	0,4 – 1,3	3,3	0,9 – 1,0	1,1
N	1,0 – 16,0	16	0,9 – 1,0	1,1
P	3,0 – 10, 0	3,3	0,9 – 2,0	2,2
S	0,5 – 5,0	10	2,0 – 4,0	2

Химический элемент	Растительоядные		Хищные животные	
	интервал	max : min	интервал	max : min
Ca	0,5 – 10,0	20	0,1 – 1,0	10
Mg	0,5 – 16,0	32	0,5 – 1,0	2
K	2,0 – 5,0	2,5	0,2 – 1,0	5
Na	3,0 – 30,0	10	0,2 – 10	50
Cl	0,5 – 1,0	2	0,9 – 1,0	1,1
Br	10,0 – 15,0	1,5	0,5 – 2,0	4
J	0,2 – 0,4	2	0,9 – 1,0	1,1
F	0,5 – 3,0	6	0,8 – 1,0	1,3
Si	0,1 – 0,3	3	0,5 – 1,0	2
Al	0,03 – 0,8	27	0,5 – 1,0	2
Fe	0,1 – 0,3	3	0,9 – 1,0	1,1
Mn	0,1 – 0,5	5	0,5 – 0,8	1,6
Cr	0,3 – 2,0	6,7	0,9 – 1,0	1,1
Co	0,9 – 1,0	1,1	0,9 – 1,0	1,1
Ni	0,05 – 0,3	6	0,25 – 0,3	1,2
Cu	0,2 – 200	1000	0,2 – 1,0	5
Zn	0,2 – 10	50	0,5 – 1,0	2
Mo	0,5 – 0,8	1,6	0,5 – 0,8	1,6
Cd	0,8 – 70,0	88	0,8 – 10,0	12,5
Hg	0,3 – 2,0	6,7	2,0 – 4,0	2
Pb	0,001 – 10,0	10 000	0,2 – 1,0	5

Приведенные данные показывают значительный разброс значений коэффициента концентрирования химических элементов растительноядными и хищными животными. Однако варьирование этого коэффициента у хищных животных заметно ниже. Возможно, это связано с включением в группу растительноядных и беспозвоночных животных. Особенно большое варьирование коэффициента концентрирования отмечается для тяжелых металлов – более 30 (Pb, Cu, Cd, Zn), а также для магния – 32. В отношении хищников максимальное значение коэффициента характерно для натрия – 50 и кадмия – 12,5. Варьирование коэффициента концентрирования по другим химическим элементам не превышает 5. Это свидетельствует о более постоянном элементном составе тканей этой группы животных. Тем не менее, различия могут быть вызваны не только характером питания растительноядных организмов, но и более существенным контактом их с почвенными частицами.

Рассматривая геохимическую роль животных, уместно вспомнить работу Ч. Дарвина «Образование растительного слоя земли деятельностью дождевых червей и наблюдения над их образом жизни» (1881) [54], положившую начало исследованиям роли животных в функционировании наземных биогеоценозов. Работы Н.А. Димо [64] о роли термитов в почвообразовании и создателя учения об экологических нишах J. Grinnell [159] о значении млекопитающих-землероев в процессах образования гумуса продолжили данную тему. Общеизвестна роль животных в разложении растительных опавов. Исходя из этого, следует признать влияние животных на круговорот химических элементов в биогеоценозах.

Выделив роющую деятельность животных в биогенную миграцию химических элементов III рода, В.И. Вернадский как бы подвел итог работы предшественников. В Биогеохимической лаборатории его учениками и последователями были выполнены широкомасштабные работы по определению элементного состава наземных животных. Однако в силу объективных причин, связанных с существовавшей в тот период слабой аналитической базой, эти исследования касались массовых видов (сельскохозяйственные вредители) или же крупных млекопитающих. Как уже отмечалось выше, число исследованных видов животных и химических элементов было невелико. Кроме того, как в 19-м, так и в 20-м столетии значительный интерес исследователей-физиологов вызывал не общий химический состав животного организма, а некоторых «критических» органов и тканей. Часто ставились балансовые опыты по определению поглощения элементов из пищи.

Следует отметить, что до середины 20-го столетия большинство исследований круговорота веществ в наземных экосистемах ограничивалось 10-12 типоморфными элементами. Из-за аналитических трудностей даже «великая триада» (калий, азот и фосфор) в зоогенной миграции практически не исследовались.

С внедрением в практику биогеохимических исследований нейтронно-активационного и атомно-абсорбционного анализа, методов индуктивно-связанной плазмы, газо-жидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии, специальных радиохимических методов анализа вещества стало возможным сравнительно быстрое определение химического состава многих видов животных по целому спектру химических элементов и их соединений. Другим немаловажным моментом явилось развитие биохимии микроэлементов, занимающейся выяснением механизмов действия элементорганических соединений на уровне клетки. Полагают, что за исключением никеля, необходимого для животных и микроорганизмов микроэлемента, галлия, необходимого для грибов, и бора – для растений, различий для представителей 3-х Царств живой природы нет [93].

Химия элементорганических соединений, таким образом, позволяет объяснить механизмы реакций биогеоценоза на недостаток, избыток или дисбаланс химических элементов. Кроме этого, она является основой для науки об образовании живыми существами минералов – биоминералогии. Биоминералы формируются у очень ограниченного числа химических элементов, образующих всего 38 типов биомолекул.

Так, кальциево-фосфатный скелет позвоночных представляет собой гидроксилapatит, частично замещенный ионами магния и фтора. По данным современной науки, данный биоминерал возникал на протяжении более чем 500 млн лет у различных групп животных: брахиоподы, голотурии, полихеты, насекомые, моллюски, ракообразные и, наконец, хордовые. Для последних кальциево-фосфатный скелет – не только основа эволюции их опорно-двигательного аппарата, но и огромное депо фосфора [106]. Наличие такого депо этого энергетического элемента, по-видимому, и предопределило возможность перехода птиц и млекопитающих к гомойотермии.

Знание законов биоминералогии позволяет объяснить и некоторые наблюдаемые явления аккумуляции химических элементов. Так, способность

стронция к образованию биоминералов и отсутствие таковой у радия четко соответствуют уровням элементов в организме позвоночных.

Значительным результатом исследования роли животных в биогенной миграции атомов химических элементов в последней четверти 20-го столетия, помимо вопросов косвенного участия, явилось детальное рассмотрение закономерностей их аккумуляции в живом веществе [12, 67, 68, 93, 123, 124, 126, 127, 129]. Остановимся на некоторых из них.

В нативном живом веществе тел животных (сырая масса) безусловно доминирует кислород как составная часть воды и трех главных групп химических соединений живого организма – белков, жиров и углеводов. На водород приходится по разным группам организмов от 20 до 60% (в среднем – 40–50%). Как и для кислорода, большое влияние оказывает содержание воды и минералов (зольность). Порядка 10% массы тела животных составляет азот (у высокозольных организмов – меньше). Считается, что соотношение углерода и азота в животном организме близко к таковому в белках – от 1/4 до 1/6. Колебания концентрации водорода в животных организмах целиком обусловлены различным содержанием воды и минеральных веществ.

В отличие от рассмотренных выше основных «строительных» химических элементов, концентрации «энергетического» фосфора у разных групп животных проявляют некоторые интересные закономерности. Так, средняя концентрация элемента для большинства типов Царства животных, приблизительно равная 1%, для позвоночных удваивается и, главное, мало зависит от содержания в потребляемой пище.

Входя в состав метионина, цистина, цистеина, глутатиона и коэнзима А, сера является жизненно необходимым макроэлементом. В организме беспозвоночных содержание ее близко к 0,5%. Позвоночные накапливают до 2% серы, возможно, в виде сульфатов или эфиров.

Достаточно постоянным показателем для каждого вида животных является зольность [51]. Обычно выделяют мало-, средне- и высокозольные виды. Примером первых, за редким исключением, являются клещи и насекомые, раковинные моллюски – самые высокозольные. Позвоночные занимают промежуточное положение. Основу золы у животных составляет кальций, за ним следуют калий, магний и натрий. Кремний, за исключением дождевых червей, аккумулируется как микроэлемент, в отличие от растений.

Поскольку многие токсичные химические элементы являются биогеохимическими аналогами кальция и калия, высокозольные животные обычно накапливают их в значительных количествах. Однако прогнозировать их негативное воздействие на физиологические процессы сложно, поскольку, по некоторым данным [74], они депонируются в кальцинированных покровах животных и при очередной линьке выводятся из организма. Определенных закономерностей в содержании калия, магния, натрия для разных таксономических групп Царства животных не выявлено, как и для хлора. Они примерно одинаковы на фоновых и загрязненных территориях и практически не зависят от количества в пище.

Накопление макроэлементов в животном организме происходит, за исключением серы, по барьерному типу [93]. Сера – среднебарьерный элемент. За исключением кальция и магния, размах варьирования концентраций макроэлементов для животных уже, чем для растений.

В свою очередь, микроэлементы (например – свинец или цинк) имеют размах варьирования концентрации в особях одного и того же вида до нескольких порядков. Для них тип аккумуляции – безбарьерный. Такой размах определяется общей биогеохимической обстановкой. При этом зачастую даже происходит перекрывание видовых особенностей географически [74, 93, 106], а также антропогенными [125, 129, 130]. Однако видовые особенности аккумуляции каждого микроэлемента проявляются в любых биогеохимических условиях. Это позволяет выделить видовую принадлежность животного в отдельный фактор (первый).

Вторым фактором (ландшафтным) следует признать закономерности миграции микроэлементов в низших звеньях пищевой цепи и связанная с этим их доступность для животных. Третьим фактором (алиментарным) является прямая концентрация микроэлемента в пище животного.

Четвертым (эколого-биогеохимическим) фактором является взаимосвязь поступления микроэлемента в организм животного с общим потоком вещества или же элементами-антагонистами и синергистами. Сюда же, по-видимому, следует отнести «экологические примеси» в понимании Б.Б. Польшова [107].

Известную роль в аккумуляции элементов играет усвояемость и токсичность форм их поступления в организм. Так, ртуть, малотоксичная в элементной форме, обладает и малой усвояемостью. В свою очередь, для высокотоксичной метилртути характерна совершенно иная картина [67]. Общая ртуть более интенсивно аккумулируется у сухопутных хищных животных, как и соли метилртути, накапливающиеся в трофической цепи гидробионтов, максимально концентрируясь в организме хищных видов.

По мере увеличения заряда ядра, в целом, барьерные свойства для металлов и переходных элементов понижаются, а для галогенов, наоборот, повышаются. Легкие металлы бериллий и литий искажают общую картину, проявляя характерное для микроэлементов безбарьерное поглощение. Однако на большинстве элементов, особенно лантаноидах, эта закономерность четко прослеживается [74].

Концентрации жизненно необходимых микроэлементов в организме животных более стабильны, чем концентрации элементов, чья физиологическая роль не выявлена, или токсичных. Вообще, с учетом вышеназванных четырех факторов аккумуляции, расчет «средней концентрации» того или иного микроэлемента справедлив лишь для конкретной популяции, а не для вида в целом.

Принимая упрощенную схему соотношений масс микроэлементов в почве – растительности – животном населении биогеоценоза как 100:2:0,01 [93], следует всегда помнить, что для разных элементов в различных биогеохимических условиях размах варьирования исключительно высок. Помимо этого, алиментарные предпочтения оказывают значительное влияние на аккумуляцию ряда токсичных элементов животными [8, 95, 138, 164] и получение суммарной дозы радиации людьми [93].

Микробное звено в биогеохимических пищевых цепях также является важным в плане перераспределения потоков вещества и энергии. Исследования последних десятилетий 20-го века выявили исключительно важную функцию этого звена в миграции азота и фосфора. Дело в том, что животные, как фитофаги, так и сапрофаги, получают азот (в доступной форме)

лишь при участии микроорганизмов. А в связи с различиями биохимии микроэлементов в растительных и микробных клетках [93] балансовые модели миграции совершенно различны.

Как было показано еще Б.Д. Абатуровым [1], роющая деятельность млекопитающих заметна в перемещении химических элементов в условиях некоторых биогеоценозов. А такие виды, как слепыш или дождевой червь, в условиях поверхностного радиационного загрязнения способствуют переносу радионуклидов в нижние горизонты почвы. В свою очередь, при устройстве захоронений радиоактивных отходов дождевые черви способны выносить изотопы на поверхность. По разным оценкам, до 10% радиоактивных материалов может быть вынесено в результате суммарной деятельности разных видов животных. Таким образом, общий объем выноса может достигать величины миграции, осуществляемой водой и ветром.

Интерес для биогеохимии традиционно представляет выявление роли отдельных групп организмов в биогенной миграции химических элементов. По своей биомассе и запасам энергии практически во всех наземных экосистемах доминируют растения. Однако если выразить долю энергии в ежегодной чистой продукции экосистемы, то здесь на первый план выходят популяции микроорганизмов. Именно они определяют миграцию биогенных азота, фосфора и серы. В условиях экосистем лесостепи и широколиственных лесов, где конкурентная борьба за азот, фосфор и энергию у представителей трех Царств живого мира наиболее обострены, животные научились использовать как источник жизненно необходимых веществ симбиотические организмы желудочно-кишечного тракта. Так, в условиях лесостепи крупные сапрофаги способны увеличить ежегодную первичную продукцию этих симбиотов на величину, соизмеримую со средней биомассой свободноживущих почвенных микроорганизмов [93].

В условиях саванных и пустынных экосистем сходная ситуация наблюдается у термитов. Эти животные, имеющие в своем кишечнике азотфиксирующие бактерии, добавляют биогенный азот в экосистему. По мнению Д.А. Криволуцкого и А.Д. Покаржевского, «значение микроорганизмов в биологическом круговороте элементов выше, чем животных и растений вместе взятых, тогда как участие животных в этом процессе соизмеримо с участием растений, а не соотносится как 1 к 100, как предполагали ранее...» [93].

Изучение точек приложения микроэлементов в обменных процессах в зависимости от химического состава среды и выявление причинных зависимостей нормы и патологии организмов составляют конечную цель геохимической экологии [85]. Данные исследований в области геохимической экологии широко используются при биомониторинге и нормировании техногенных нагрузок на экосистемы [12, 116, 131].

Особое место в биологической роли макро- и микроэлементов занимают процессы и механизмы их метаболического взаимодействия, о чем подчеркивалось ранее. Представляют также интерес взаимодействия микроэлементов с другими компонентами питания и факторами окружающей среды.

В настоящее время в связи с проблемой биотоплива появился ряд публикаций, формально отражающих корреляции между химическими элементами биосубстратов.

Так, при анализе 86 разновидностей биомассы показано, что химический состав биомассы и особенно зольных компонентов является весьма изменчивым из-за чрезвычайно высоких вариаций влаги, зольности и различных генетических типов неорганического вещества в биомассе. Однако когда данные пересчитываются соответственно на сухое и сухое беззольное вещество, концентрации компонентов изменяются в довольно узком диапазоне. В порядке убывания содержания химических элементов в биомассе обычно присутствуют С, О, Н, N, Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na, Mn и Ti. Выявлено, что химические различия между указанными группами естественной и антропогенной биомассы и подгруппами являются значительными и связаны с различными источниками и происхождением биомассы, а именно с растительной и животной продукцией или смесями растительных, животных и промышленных компонентов [175].

Установлено, что химический состав природной биомассы менее сложен, чем твердого ископаемого топлива. В процессе промышленной обработки биомассы в нее включаются дополнительные химические элементы и вещества. Выявлено, что состав биомассы заметно варьирует и существенно отличается от состава угля. Природные биомассы: (1) высоко обогащены $Mn > K > P > Cl > Ca > (Mg, Na) > O > \text{влажность} > \text{летучие вещества}$; (2) слабо обогащены Н и (3), обеднены золой, l, С, Fe, N, S, Si и Ti в сравнении с углем. Изучены корреляции и ассоциации между 20 химическими характеристиками для выявления некоторых основных тенденций и важных взаимосвязей, происходящих в системе естественной биомассы. В результате этого выявлено пять значимых ассоциаций, а именно: (1) C–H; (2) N–S–Cl; (3) Si–Al–Fe–Na–Ti; (4) Ca–Mg–Mn; и (5) K–P–S–Cl (рис. 3.7).

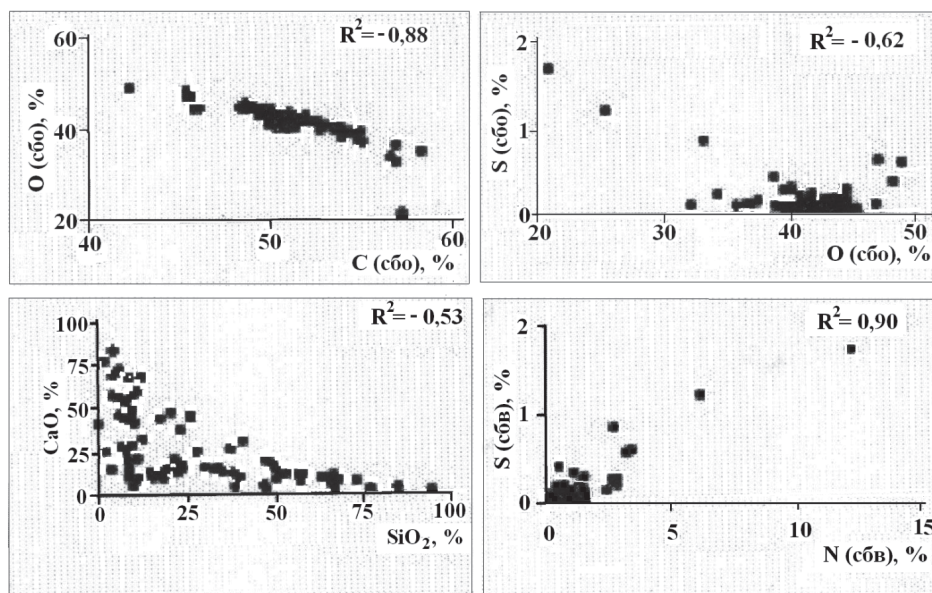


Рис. 3.7. Коррелятивные связи между химическими компонентами биомассы: (сбв) – на сырую массу; (сбо) – на сухую беззольную основу [175].

Полученные данные могут найти применение для первоначальной и предварительной характеристики биомассы растительного и животного происхождения, классификации прогнозирования и целей показателей, связанных с биомассой. Однако в будущем необходимо более детально изучить минеральный состав биомассы и объяснить такие химические тенденции и ассоциации химических элементов [175].

Аккумуляция микроэлементов морскими организмами

Известно, что высокопродуктивные районы занимают в Мировом океане около 20% акватории, так как здесь, в отличие от суши, гораздо больше лимитирующих факторов. Так, фитобентос занимает лишь 1% общей площади дна океана, зообентос – 6-8%, а площадь основных рыбопромысловых районов составляет около 2% всей акватории Мирового океана.

Существуют заметные различия в ходе процесса биопродуцирования в океане и на суше. Если на суше биомасса растений более чем в 1000 раз превышает биомассу животных, то в океане, напротив, зоомасса в 19 раз превышает фитомассу. Морская вода создает благоприятные условия для воспроизводства фитопланктона, который за год дает несколько сот генераций [56].

Общая биомасса населения пелагиали Мирового океана (без микрофлоры – бактерий и простейших) оценивается величиной в 35-38 млрд т, из них 30-35% составляют продуценты (водоросли) и 65-70% – консументы различных уровней. Общая годовая биологическая продукция в Мировом океане оценивается более чем в 1300 млрд т, в том числе более 1200 млрд т дают водоросли и 70-80 млрд т – животные.

Одним из важнейших параметров интенсивности процесса биологического продуцирования является отношение годовой продукции (П) к среднегодовой биомассе (Б) (так называемый П/Б-коэффициент). Его величина наиболее высока у фитопланктона (от 100 до 200), у зоопланктона он в среднем составляет 10-15, у нектона – 0,7, у бентоса – 0,5. В целом он понижается от нижних звеньев трофической цепи к высшим.

По данным Л.Л. Деминой, интенсивность биогеохимических процессов определяется, помимо содержания металлов в биомассе организмов, такими биологическими параметрами, как биомасса организмов и динамика жизненных циклов сообществ [59, 60]. Результаты исследований показывают, что биопоглощение металлов и высокая интенсивность биопродуцирования в эуфотической зоне океана приводят к ускорению геохимической миграции металлов. Продолжительность биологических циклов металлов в составе фитопланктона в 10 (Mn и Fe) до более чем в 1000 (Cu, Ni, Cd) раз меньше, чем время их пребывания в океане [60].

В гидротермальных высокотемпературных биотопах Срединно-Атлантического хребта (САХ) по численности и биомассе доминируют биосообщества двусторчатых моллюсков-симбиотрофов *Bathymodiolus spp.*, функционирующих на основе хемосинтеза. Они характеризуются наибольшей биомассой, которая в расчете на целый организм (т.е. суммарно для мягких тканей вместе с раковинами) достигает 60 кг/м² [59], что в де-

сятки раз больше, чем в прибрежных районах, и в несколько тысяч раз выше, чем в фоновых районах пелагиали океана, где средняя биомасса донных животных обычно составляет около 2 г/м² [77]. Концентрационная функция гидротермальных симбиотрофных моллюсков (в расчете на целый организм) проявляется в эффективном извлечении (с коэффициентом накопления от 10² до n 10⁵) из воды не только биохимически важных металлов (Fe, Cu, Zn, Co), но и таких токсичных металлов, как Hg, Ag, Pb и Cd (Демина, 2010) [58].

Прошло более ста лет со времени открытия процесса бактериального хемосинтеза и почти четверть века со дня первого визуального наблюдения горячих гидротермальных проявлений с уникальными биологическими сообществами на дне океана. Выяснилось, что рифтовые экосистемы целиком зависят от геотермальной, а не солнечной энергии. Эти два открытия, разделенные во времени ровно на 90 лет, свидетельствовали об огромной геохимической роли хемоавтотрофных (и метанотрофных) микроорганизмов, способных синтезировать органическое вещество, используя углекислоту (и/или метан) в качестве единственного источника углерода, а восстановленные минеральные соединения (H₂, H₂S, S, S₂O₃²⁻, SO₂, NH₃, Fe²⁺, Mn²⁺ и др.) – в качестве источника энергии. В 1984 г. внимание исследователей океана привлекли сходные с рифтовыми биологические сообщества, развивающиеся у выходов метановых (и сероводородных) газовыделений и флюидов на активных и пассивных континентальных окраинах океана и даже во внутренних морях, например в Черном. Поля подобных образований получили название «сипы» (от англ. *seep* – просачиваться). Позднее было предложено фауну, обитающую вокруг выходов низкотемпературных гидротермальных источников на активных и пассивных континентальных окраинах, называть фауной холодных высачиваний, или сиповой, в отличие от гидротермальной рифтовой фауны, обитающей возле высокотемпературных источников [96].

В основе пищевых цепей рифтовых и сиповых животных лежит главным образом органическое вещество, синтезированное в процессе бактериального хемосинтеза и метанотрофии. При этом микроорганизмы могут быть свободно живущими, прикрепленными (в виде бактериальных обрастаний и матов), а также эндо- и экзосимбионтами. Практически одновременно российскими и западными исследователями был открыт третий после фото- и хемосинтеза метанотрофный синтез органического вещества за счет использования углерода метана. Это открытие было неожиданным для большинства геохимиков, морских геологов и биоокеанологов [96].

На гидротермальных излияниях Восточно-Тихоокеанского поднятия живут помпейские черви (*Alvinella pompejana*), которые являются представителями семейства многощетинковых червей (*Alvinellidae*). Они живут и строят тонкие кожистые трубки белого цвета на так называемых «каминных трубах» черных курильщиков, где температура флюидного потока превышает 100°C (рис. 3.8).

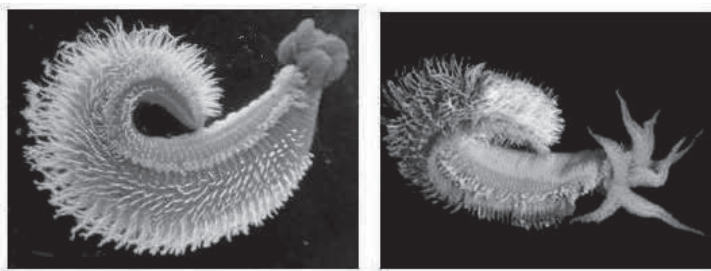


Рис. 3.8. Помпейские черви (полихеты) *Alvinella pompejana*.

Это уникальный организм по термо- и химической устойчивости. А все дело в том, что изливающийся из земных недр флюид содержит чрезвычайно высокие концентрации ядовитого сероводорода и тяжелых металлов, которые использует *Alvinella pompejana* в своей жизнедеятельности [62].

Кроме помпейского червя, экстремальная теплоустойчивость свойственна и живущим с ним в симбиозе сероводородоокисляющим нитчатым протобактериям, которые густо покрывают всю спинную сторону червя. В этой симбиотической паре помпейский червь не только предоставляет нитчатым протобактериям субстрат с оптимальным микроклиматом, но и обеспечивает их омывание свежей водой. Сам же червь поглощает выделяемые ими органические продукты, которые служат для них главным, если не сказать единственным, источником пищи. А вот установить, какие тонкие биохимические приспособления позволяют симбиотической ассоциации помпейского червя и сероводородоокисляющих нитчатых протобактерий существовать в столь экстремальной и необычной, несомненно неблагоприятной для жизни абсолютного большинства живых организмов среде, – позволят только дальнейшие специальные исследования.

Оказалось, что полихеты являются гипераккумуляторами металлов: до 0,7% Cd, 1% Zn, 8% Fe на сухую массу [57].

На основании материалов, собранных в 49-м и 50-м рейсах НИС «Академик Мстислав Келдыш» с ГОА «Мир-1» и «Мир-2» (2003 и 2005 гг.), исследовано распределение группы химических элементов в биотических и абиотических компонентах экосистем шести гидротермальных полей (Менез-Гвен, Рейнбоу, Лост-Сити, Брокен-Спур) Срединно-Атлантического хребта (САХ), а также полях 9°50' с.ш.

В воде биотопов гидротермальных организмов отмечено экспоненциальное (до трех порядков величин) уменьшение концентрации «главных» во флюидах металлов – Fe и Mn, обусловлено образованием в зоне смешения их собственных минеральных фаз – сульфидов и гидроксидов; концентрация других металлов в воде биотопов в 3-50 раз ниже, чем в исходных флюидах [58, 59]. В результате резкие различия в уровнях металлов, свойственных исходным флюидам, заметно сглаживаются.

Основной формой нахождения металлов в воде биотопов является растворенная фракция, составляющая до 30% от общей концентрации металлов; при этом взвесь придонных вод в 4-180 раз обогащена металлами по отношению к фоновой взвеси.

Впервые сделан вывод о связи распределения химических элементов в организмах с фаунистической зональностью (характер распределения организмов в пределах гидротермального поля), которая определяется такими абиотическими факторами среды обитания, как морфология гидротермальных построек, распределение активных зон поступления диффузных флюидов и теплых истечений, насыщенных H_2S , CH_4 и металлами [58]. Наибольшая плотность поселения фауны отмечена в температурном диапазоне 25-5°C [14].

В супертермофильных организмах ВТП-альвинеллидах *Alvinella pompejana*, обитающих на сульфидных трубках при температуре около 60-80°C, обнаружены чрезвычайно высокие концентрации металлов: 16,1% Fe, 3,73% Zn, 1,11% Cu [57, 58].

На поле Рейнбоу САХ в максиллопедах (ротовых конечностях) креветок *Rimicaris*, обитающих в наиболее высокотемпературных зонах и связанных с хемосинтезирующими бактериями, содержится до 3% Fe, 0,58% Zn, 0,71% Mn, 0,41% Cu, до 200 мкг/г Cd, Ni, Co и Cr. При удалении от гидротермального источника среднее содержание металлов в тканях организмов уменьшается по-разному для разных групп элементов [59].

Таким образом, в процессах биопродуцирования на основе фотосинтеза в глобальном маргинальном биофильтре происходит интенсивная биоаккумуляция разными типами биосообществ, что приводит к удалению огромных масс металлов из дальнейшей миграции и способствует очищению прибрежных вод. Установлена важная количественная роль раковин двустворчатых моллюсков в аккумуляции металлов и впервые получены количественные оценки сорбированного комплекса металлов в них (рис. 3.9) [57].

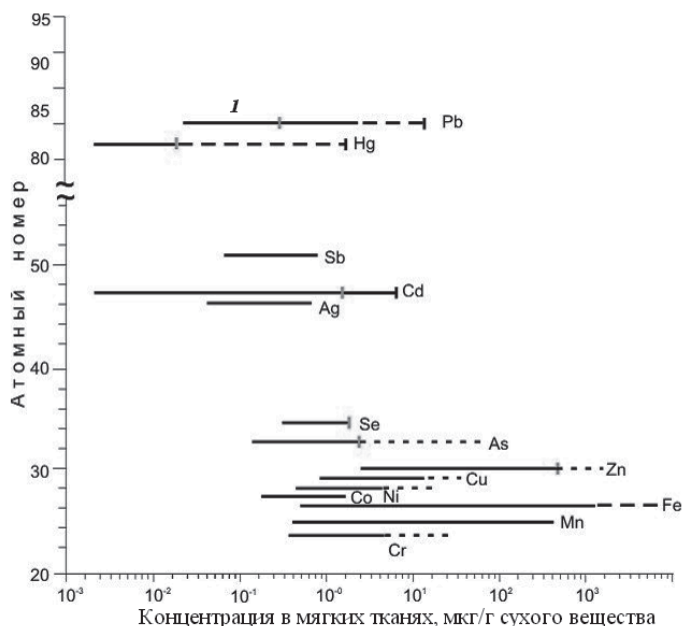


Рис. 3.9. Варьирование концентраций металлов в раковинах створчатых моллюсков [57].

Сравнительные оценки биоаккумуляции металлов в расчете на биомассу организмов свидетельствуют о том, что фауна глубоководной гидротермальной, функционирующая на основе хемосинтеза, служит мощнейшим глубоководным биофильтром, выводящим металлы из состояния рассеяния.

В целом, биофильтры океана оказывают и в значительной мере определяют биогенную миграцию металлов в океане [58].

Что касается характера аккумуляирования микроэлементов в неглубоководной части Мирового океана, то они детально освещены в работах Н.К. Христофоровой и коллег [137].

Изотопия и ее роль в биогеохимической индикации

Известно, что В.И. Вернадский является основоположником биогеохимии изотопов и радиобиогеохимии. Его интерес к радию отражен в статье «О концентрации радия живыми организмами» 1929 г. и в других публикациях [92]. В последующем им были организованы экспедиции по поискам радиоактивных руд. Он был инициатором создания радиевого института. В.И. Вернадского интересовало влияние малых доз радиации на организмы и возможное использование слаборадиоактивных материалов для стимуляции роста растений. Результаты этих работ отражены в монографии А.А. Дробкова [65]. Однако ряд техногенных катастроф вызвал в обществе известную радиофобию, и работы в этом направлении были ограничены. В настоящее время радиобиогеохимия является центральным разделом радиоэкологии [122].

Одним из существенных методов исследования миграции атомов химических элементов по пищевым цепям является метод меченых атомов профессора Дьёрдь де Хёвеш (Hevesy György; [161], за который он в 1927 году получил Нобелевскую премию. Наибольшее применение в биогеоценологии имеют ^{131}Cs и ^{134}Cs в связи с решением реальных проблем загрязнения среды радионуклидами. Так, было показано, что почвенная микрофлора связывает около двух третей глобального выпадения радиоактивного ^{137}Cs . Почвенные животные, в свою очередь, практически удваивают скорость выведения этого изотопа из растительного опада в почву.

Метод меченых изотопов сыграл также важную роль в оценке периодов полувыведения элементов из животного организма, в исследовании процессов пищеварения насекомых, в доказательстве преимущественно морского питания белого медведя, в палеобиогеохимии.

Одновременно с методом радиоактивных изотопов развивалась биогеохимия стабильных изотопов химических элементов, особенно углерода и кислорода. Биологическое фракционирование изотопов было установлено в 1939 году американскими исследователями А. Ниром и Е. Гульбрансеном (Nier A.O., Gulbransen E.A. [167]. Они обнаружили, что живые организмы и органические соединения содержат меньше изотопа ^{13}C , чем природные карбонаты. Затем ряд ученых показал, что разделение изотопов, приводящее к обеднению автотрофных организмов изотопом ^{13}C относительно исходного CO_2 среды, происходит при фотосинтезе [141, 145, 148, 153, 167].

Биологическое фракционирование стабильных изотопов состоит в том, что в живых организмах происходит обогащение изотопом углерода (^{13}C) по отношению к содержанию этого изотопа в CO_2 вдыхаемого воздуха. Это явле-

ние связано с нормальным кинетическим изотопным эффектом, в соотношении с которым скорость химических реакций возрастает при участии более легких атомов. В биохимических ферментативных реакциях также выявлены термодинамические изотопные эффекты, обуславливающие накопление тяжелых изотопов при увеличении энергии химической связи [11, 17, 18, 99].

Фракционирование изотопов живыми организмами происходит в процессах метаболизма. В результате организмы приобретают изотопный состав, отличный от изотопного состава среды. При этом внутри организма изотопы распределяются неравномерно между разными молекулами и структурными группами отдельных молекул.

Установлены широкие вариации соотношения стабильных изотопов для органического вещества в целом и его компонентов. Растения суши обеднены ^{13}C в большей степени, чем морской планктон. Существует различие между биологическим фракционированием изотопов у высших растений с разным типом фотосинтеза (так называемые С-3 и С-4 растения). Различия в изотопном составе проявляются и между липидами, белками, углеводами и т.п. [166] (рис. 3.10).

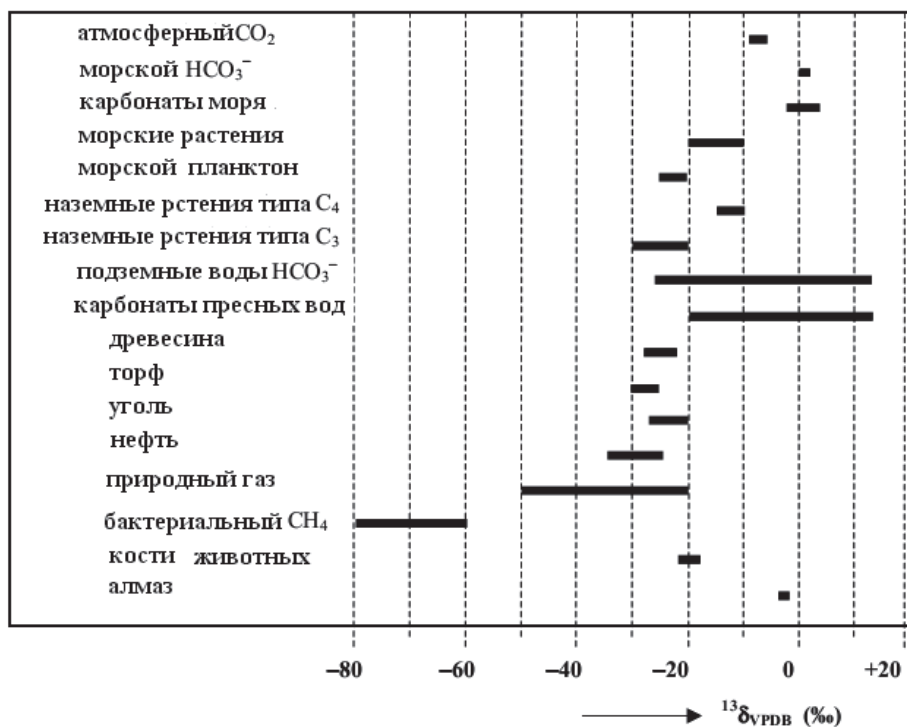


Рис. 3.10. Общий вид вариаций $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в природных соединениях. Диапазоны указывают на представленные материалы (относительно Венского вторичного стандарта – vpdb) [166].

Фундаментальные результаты в области биогеохимии стабильных изотопов были получены Э.М. Галимовым и его сотрудниками. В 70-80-х гг. прошлого столетия Э.М. Галимовым были выявлены тонкие отличия в изотопном составе соединений одного и того же класса, а также разных струк-

турных групп внутри соединений (например, молекулы хлорофилла) – так называемый внутри- и межмолекулярный изотопные эффекты [44, 45, 46]. Было установлено, что в ряде случаев нередко наблюдаемые отношения изотопов углерода в молекулах биологического происхождения (при существенной химической неравновесности биологических систем) соответствуют такому отношению, которое имело бы место при изотопном равновесии. Предполагается, что этот факт обусловлен ферментативным характером биологических процессов. Природа этого явления остается предметом дискуссий. Обнаруженная закономерность послужила основой для развития изотопной органической геохимии. Органическое вещество, содержащееся в минеральных осадках, осадочных породах, горючих полезных ископаемых, в целом наследует изотопный состав своих биопредшественников, что ставит изотопный анализ в ряд наиболее информативных методов при решении генетических проблем в геохимии органического вещества [44]. Отклонения от унаследованного распределения изотопов в составе органического вещества несут информацию об обстановке в бассейне осадконакопления, о диагенетических и постдиагенетических процессах в осадках.

В области изотопии достигнуты заметные успехи. Прежде всего, это установление закономерностей биологического фракционирования изотопов углерода, азота и других химических элементов. Знание закономерностей биологического фракционирования изотопов биогенных элементов полезно при исследованиях в области экологии (при реконструкции палеообстановок и природных циклов элементов), археологии, физиологии, антропологии и медицины.

Биологическое фракционирование изотопов тяжелых переходных элементов (например, Fe) совокупно с легкими элементами (особенно C, N, S) открыло новые возможности изучения внеземного вещества и эволюции ранней жизни на Земле в архее и протерозое [89, 90].

С накоплением сведений об изотопии автотрофов и гетеротрофов несколько «размылось» четкое и ясное представление о физико-химических механизмах изотопного фракционирования. Стало очевидным, что столь динамическая система, как организм, обладающая мощными системами гомеостаза, привносит свои, специфические коррективы в процессы фракционирования. Сущность фракционирования и перспективы изучения влияний на организмы конкретных событий отражены в открытии специфических ядерно-спиновых изотопных эффектов [18].

Показано, что фракционирование изотопов химических элементов в химических и биохимических реакциях базируется на двух фундаментальных свойствах ядер – масса и спин, различия в которых могут влиять как на скорость химических реакций, так и на энергетическое состояние реагирующих систем. В ряде случаев наблюдаются отклонения от масс-зависимого линейного изотопного эффекта для большинства нечетных изотопов от водорода до урана. Эти особенности фракционирования могут быть использованы: в живых организмах – для ранней диагностики патологий разной этиологии; в абиогенных природных системах – для разработки новых способов обогащения изотопов тяжелых элементов [99].

Большое внимание изотопному отношению углерода в организме человека было уделено А.А. Ивлевым [79]. Им был исследован характер суточных кривых измерения изотопного состава углерода (ИСУ) выдыхаемого воздуха у людей в норме, при диабете и ожирении, зависимость ИСУ волос от состояния здоровья обследуемых, зависимость ИСУ сыворотки крови от характера эндокринного заболевания, вариации ИСУ CO_2 выдыхаемого воздуха и мочевины мочи у здоровых людей, больных диабетом и лиц с ожирением. Диапазон суточных вариаций $\delta^{13}\text{C}$ показал некоторые различия изотопных сдвигов при различных гормональных метаболических состояниях [79].

Выявлена зависимость между внутримолекулярными изотопными соотношениями углерода венозной крови и функциональным состоянием организма. Было обследовано несколько групп людей разных возрастных категорий, среди которых были практически здоровые и лица, страдающие определенными заболеваниями [99]. Результаты исследований отражены на рис. 3.11.

Изотопный сдвиг $\delta^{13}\text{C}$ в крови у практически здоровых молодых людей находился в пределах $-23,1 - -23,7$ ‰, а у лиц пожилого возраста эта величина варьировала в интервале $-22,9 - -23,7$ ‰. У больных людей разного возраста эти значения, соответственно, составляли $-21,6 - -22,9$ ‰ и $-21,2 - -22,9$ ‰.

Полученные данные свидетельствуют об отсутствии возрастных изменений уровня $\delta^{13}\text{C}$ в крови (по крайней мере, на основании этого исследования) у практически здоровых людей и об отчетливом неспецифическом влиянии патологии на соотношение легких и тяжелых изотопов углерода в крови [99].

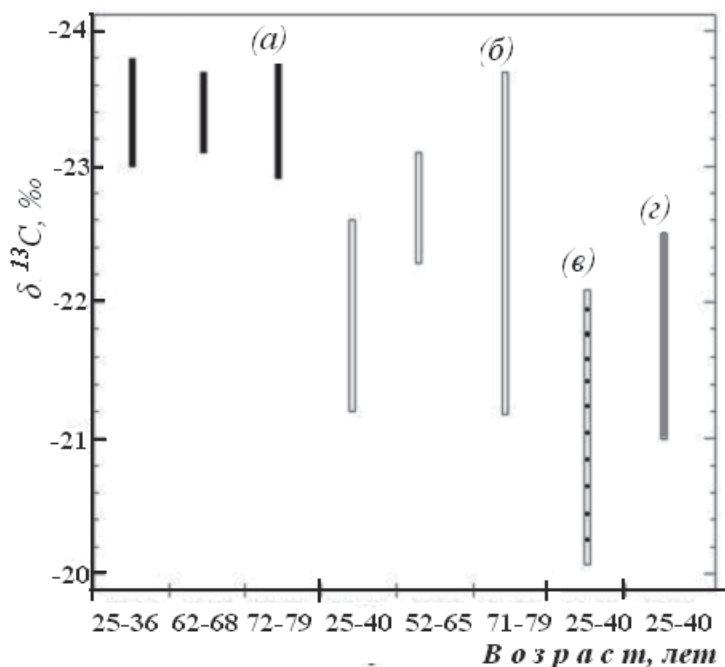


Рис. 3.11. Вариации изотопного состава углерода в тканях человека в зависимости от состояния организма: (а) здоровые; (б) патологии разной этиологии; (в) лучевая болезнь; (г) лейкомия [99].

А.Л. Бучаченко с соавторами впервые дали описание возможного механизма фракционирования изотопов Mg в организме млекопитающих. Ими было показано, что в процессе ферментативной реакции образования аденозинтрифосфата из креатинфосфата и аденозиндифосфата скорость реакции фосфорилирования увеличивается вдвое в присутствии иона $^{25}\text{Mg}^{2+}$. Для изотопных форм ^{24}Mg и ^{26}Mg нет никаких различий в скоростях реакции. Такое поведение ^{25}Mg было объяснено его магнитными свойствами [18]. У больных с явно выраженной патологией происходит обогащение крови ^{25}Mg . Диапазон вариаций соотношений $^{24}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}$ для обследуемых с заболеваниями кровеносной и кроветворной системы составлял 7,36 – 7,50, в то время как у здоровых обследуемых этот интервал находился в диапазоне 7,56 – 7,76 единиц [18].

При оценке изотопов железа в организме человека обнаружено, что кровь и мышечные ткани имеют схожий изотопный состав. Наблюдалась тенденция к обогащению крови человека ^{54}Fe и истощение в ^{56}Fe и ^{57}Fe [177].

Получены интересные данные о фракционировании изотопов углерода и азота в онтогенезе и при различных функциональных состояниях у представителей высших и низших позвоночных. В работе Д.Ю. Бедник показано, что ткани ювенильных самцов остромордых лягушек существенно обеднены тяжелым изотопом азота, что, вероятно, связано с различиями размеров и рационов совозрастных особей разного пола. С наступлением половозрелости, выравниванием размеров и унификацией рациона происходит не только выравнивание изотопного отношения азота у особей разного пола, но и обогащение тканей самцов тяжелым изотопом [11].

Ткани одномесячных мышей существенно богаче тяжелым изотопом углерода в сравнении с соответствующими тканями 22-месячных мышей, что предопределяется обеднением тяжелым изотопом белковой фракции этих тканей. Тенденция обеднения тяжелым изотопом углерода отмечена также для фракций липидов и нуклеиновых кислот. На большем протяжении плодного периода изотопное отношение углерода тканей эмбрионов мыши идентично изотопному отношению соответствующих тканей материнских организмов, но непосредственно перед рождением смещается в сторону тяжелого изотопа.

На основании полученных данных автор предполагает проявление своего рода полового диморфизма изотопного отношения. Помимо обогащения тяжелым изотопом азота тканей самцов лягушек в период полового созревания, выявлена выраженная тенденция к обогащению тяжелым изотопом углерода тканей самцов рыб и плодов мужского пола мышей непосредственно перед их рождением. В то же время существенные изменения состояния организма, вопреки ожиданиям, могут не сопровождаться какими-либо изменениями изотопного отношения тканей. Так, сезонная гибернация не сказывается на изотопном отношении углерода и азота: значения ^{13}C и ^{15}N соответствующих тканей у активно питающихся лягушек в период перед зимней спячкой сразу после выхода из спячки сохраняются неизменными. Различия изотопных параметров тканей автор рекомендует использовать для оценок трофических отношений видов в экологических исследованиях [11].

Примером применения изотопии в экологии и физиологии является исследование А. Дурсо [149]. Оказалось, что при сравнении отношения стабильных изотопов в тканях пальцев конечностей пятнистобочкой игуаны *Uta stansburiana*, отловленных в пределах городской и сельской местности, они заметно отличались, несмотря на частичное совпадение двух полей цифровых значений (рис. 3.12) [149].

В результате сравнения распределения изотопов серы в тканях белых крыс в норме (Астраханский заповедник) и в условиях газоперерабатывающего завода (г. Астрахань) установлено, что у животных с промышленной территории произошло утяжеление по изотопу ^{34}S содержащейся серы в печени и почках. Это согласовывалось с данными по распределению изотопа ^{34}S в почвах и растениях [103].

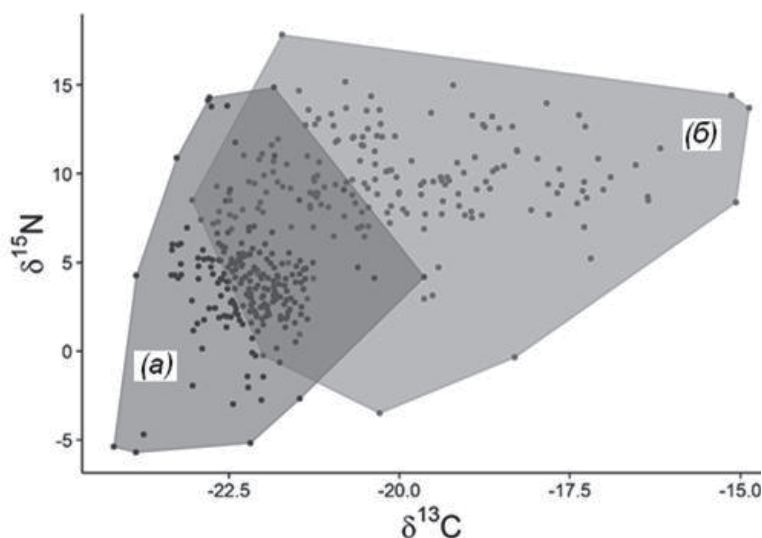


Рис. 3.12. Отношение стабильных изотопов углерода и азота в тканях пальцев конечностей пятнистобочкой игуаны (*Uta stansburiana*), обитающих на трех городских и трех сельских объектах в юго-западной части штата Юта. Годы и места объединены. (а) – село, (б) – город [149].

Проведено также сравнение средних величин соотношения стабильных изотопов углерода ($\delta^{13}\text{C}$) в органическом веществе слоевищ эпифитного лишайника *Hypogymnia physodes*, собранных в 1989-1992 и в 2008-2009 гг. в Истринском р-не Московской обл., а также в Москве (районы Тушино и Коньково). За сравниваемый период времени величины $\delta^{13}\text{C}$ в органическом веществе краевых частей талломов уменьшились на 2,2 ‰ в Истринском районе и на 1,8 ‰ – в Коньково. В слоевищах из Тушино этот параметр не изменился. Анализ пространственного распределения величин $\delta^{13}\text{C}$ в органическом веществе слоевищ *H. physodes* показал, что по этому признаку в первый срок практически нет различий между талломами, собранными во всех трех пунктах. Во второй срок установлены различия величин $\delta^{13}\text{C}$ между слоевищами из Подмоскovie и Коньково, с одной стороны, и собранными в Тушино, с другой [19].

Таким образом, в настоящее время методы изотопной биогеохимии широко используются в экологических, клинических и токсикологических исследованиях. Стабильные изотопы углерода ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) и серы ($^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$) применяют как маркеры для определения биологического возраста человека и степени загрязнения окружающей среды. Полученные данные используются для дифференциации путей миграции природных и техногенных источников серы, для оценки пищевых цепей морских организмов (по соотношению изотопов азота), для генезиса месторождений нефти и для решения других фундаментальных, народно-хозяйственных и экологических задач [149, 150, 156].

Концентрирование микроэлементов микроорганизмами и их использование в биотехнологии

Известно, что микроорганизмы обладают максимальной биогеохимической энергией среди живых существ и заметной биомассой в почвенном покрове, выполняют важные биогеохимические функции и играют значительную роль в биогенной миграции химических элементов в биосфере. Использование методик в лабораторных экспериментах с применением специальных почвенных сред, имитирующих естественные почвенно-геохимические условия, стало важным этапом развития геохимической экологии микроорганизмов. Показано, что размеры накопления Cu и Zn клетками грибов зависят от степени их устойчивости к этим металлам. Максимальным поглощением элементов отличаются организмы, способные расти при высоких концентрациях Cu и Zn в среде. При этом поглощательная способность клеток микроорганизмов относительно Cu выше, чем в отношении Zn. Именно этим можно объяснить и более высокую токсичность Cu для микроорганизмов по сравнению с цинком [5]. О высокой аккумулирующей способности микроорганизмов по отношению к ряду микроэлементов можно судить из данных, приведенных на рис. 3.13.

Нетрудно заметить, что порядок аккумулирования химических элементов зависит от их естественных концентраций в почве как субстрате. Для ртути и мышьяка он не достигает 3, а для цинка, сурьмы и свинца достигает и иногда превышает 3 порядка.

Коэффициент корреляции для системы «почва – биомасса почвенных микроорганизмов» оказался равным: +0,89 (Cu), +0,92 (Zn), +0,83 (Hg), +0,81 (Sb), +0,64 (As) [2]. При этом содержание микроэлементов, захватываемых почвенной микрофлорой, оказалось следующим (для почвенного монолита площадью 1 га и высотой 20 см): 9-2100 г Cu (0,001-0,165% от ее общего содержания в почве), 8-5412 г Zn (0,001-0,376%), 52-9350 г Pb (0,0018-0,278%), 17-853 г Ni (0,0055-1,615%), 6,2-152 г Co (0,057-0,219%), 117-7760 г Mn (0,0018-0,449%), 0,09-60 г Hg (0,0004-0,83%), 0,35-119,5 г As (0,00015-0,064%) и 1-990 г Sb (0,0004-2,61%). Кб для Pb, Zn, Hg, As и Sb был равен 0,29-3,33; 0,28-4,56; 0,26-36,64; 0,16-2,07 и 0,40-73,19, соответственно [5, 71].

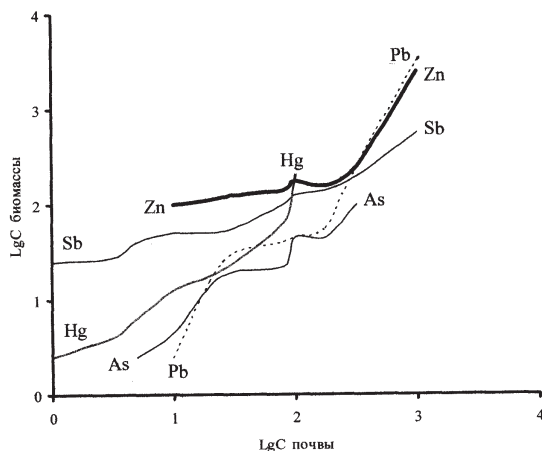


Рис. 3.13. Аккумуляция микроэлементов биомассой почвенных микроорганизмов [71].

Микроорганизмы обладают уникальной аккумулирующей способностью по отношению даже к таким токсическим веществам, как соединения мышьяка и ртути. Так, в опытах по культивированию почвенной микрофлоры на почвенных средах установлено, что содержание ртути в микробной биомассе может составлять от 0,3 до 600 мг/кг воздушно-сухого вещества (рис. 3.14).

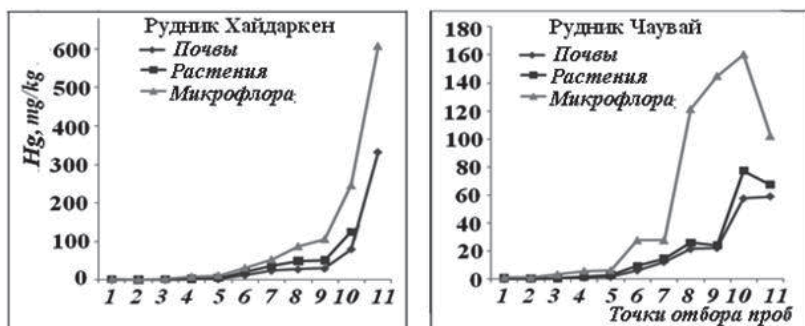


Рис. 3.14. Сравнительное аккумулярование ртути почвенной микрофлорой из почвенной среды и растениями, произрастающими в пределах рудников Хайдаркен и Чаувай.

Как правило, при высоком содержании ртути в почвах и питательных средах на чашках Петри преобладают бактерии и кокки. При этом выход биомассы снижается. Однако даже при концентрации ртути в окружающей среде 300 мг/кг (отвал) наблюдается слабый рост бактерий. Рост растений (злаки и др.) был полностью подавлен при этой концентрации ртути. Существует прямая положительная корреляция между уровнем содержания металла в почвах и его концентрацией в сухой биомассе микроорганизмов. Коэффициент корреляции (r) для ртути 0,827. Коэффициент биологического поглощения ртути (K_b) микроорганизмами в большинстве анализируемых пробах почвы превышает 1, достигая 34,64, что указывает на большую способность микроорганизмов аккумулировать ртуть из почв.

Микроорганизмы вследствие ряда своих особенностей представляют удобную экспериментальную модель для изучения многих общебиологических закономерностей взаимодействия организмов с геохимической средой и решения эколого-биогеохимических задач [3, 5, 50].

Существенную роль играют микроорганизмы в синтезе биологически активных соединений, содержащих микроэлементы, в организме растений, животных и человека. Микроорганизмы регулируют процессы всасывания и блокирования токсичных веществ. С другой стороны, микроорганизмы питаются компонентами пищи, используя энергию хозяина. Более того, микроорганизмы и организм хозяина, по мнению некоторых ученых, способны обмениваться определенной генетической информацией [94]. Таким способом осуществляется взаимодействие между макроорганизмом-хозяином и населяющими его микроорганизмами.

Новое направление в геохимической экологии микроорганизмов сформировано учеными применительно к разработке биогеохимических технологий извлечения ценных металлов из рудного сырья [3, 94].

В настоящее время создана глобальная микробиологическая индустрия. Высокая скорость роста бактерий и синтеза белка, способность усваивать разнообразные органические соединения или трансформировать их, синтезировать многие экзогенные полезные для человека продукты, а также возможность изменения генома бактерий определили широкое их использование в биотехнологии для получения продуктов и препаратов разного назначения [50, 97].

Прежде всего, микроорганизмы используются для получения биологически активных веществ, содержащих микроэлементы, для извлечения химических элементов из отходов и растворов, при ремедиации почв. При этом биотехнологии непосредственно сочетаются с элементами геохимической экологии. Экспериментально показано, что при применении азотобактерина – внесение в молибден-недостаточную дерново-подзолистую почву молибдата натрия в концентрации 5 и 10 мг/кг – содержание азота в почве повышалось, соответственно, на 17 и 25%. При внесении в почву железа, входящего в активный центр ферментов, участвующих в окислении углеводов, в концентрации 35 мг/кг, при применении биопрепарата, включающего штаммы бактерий *Rhodococcus erythropolis* и дрожжей *C.tropicalis*, на 28 сутки экспозиции содержание углеводов в почве снизилось на 33% по сравнению с контролем. Таким образом, показано, что функциональная активность микробных препаратов зависит от использования их биогеохимического потенциала, который может быть лимитирован отсутствием значимых микроэлементов [49].

Используя методы генетики и геохимической экологии, биотехнологами получены эффективные препараты, содержащие микроэлементы – йод, селен, кобальт, железо, молибден, применяемые для коррекции микроэлементозов животных и человека [35, 49, 71, 158]. Кроме того, известны биотехнологические методы утилизации углекислого газа [82, 147] и биоденатурации углеводов [135]. На основании параметров структурно-функционального состояния почвенной микробиоты разработаны методы оценки химического загрязнения среды.

Следует заметить, что микроорганизмы, обитающие в почвенном покрове, адаптированы к определенным концентрациям и соотношениям хими-

ческих элементов. Это основной критерий геохимической экологии. Например, было отмечено, что различия в химическом составе почв отражаются на их микробиологическом спектре. Оказалось, что грибная инвазия почв резко отличается не только по количественным параметрам, но и по преобладающему распространению микрогрибов. Для черноземов Урова характерно обилие грибов рода *Fusarium* как по их видовому составу, так и по обилию. Можно предположить, что состав почвенных грибов чувствителен к химическому составу среды их обитания [73]. Поэтому уместно предположить, что существует биогеохимическая дифференциация микробного состава почв, имеющая важное значение в миграции химических элементов, их концентрировании и рассеянии.

Мы не касались огромной геохимической роли термофильных и других микроорганизмов, обитаемых в пределах «курильщиков», а также в донных отложениях. Это яркая страница биогеохимии, освещенная учеными, показывает масштабы деятельности живого вещества и его дифференциации [75].

Современные аспекты геохимической экологии растений

Геохимическая экология растений – одно из направлений биогеохимии, сложилась как комплексная дисциплина, охватывающая различные проявления жизнедеятельности растений (на организменном, популяционном и биоценоотическом уровнях) в связи с особенностями геохимической среды обитания. Геохимическая экология получила научное обоснование в фундаментальных трудах В.В. Ковальского [84, 85], который сформулировал ее основные положения и наметил перспективы дальнейшего развития, особенно актуальные в век бурного техногенеза ноосферы, когда человечество активно воздействует на природные экосистемы нашей планеты.

Структура современной науки о растительности наряду с традиционными дисциплинами эколого-фитоценоотического направления пополнилась новыми разделами, в числе которых для геохимической экологии растений немаловажное значение приобретают учение о стратегиях (типах поведения видов) и новейшие достижения экологической физиологии и генетики растений, популяционной биологии в контексте континуума на популяционно-видовом уровне [98, 102, 105, 161].

Используя концепцию эколого-фитоценоотических стратегий, в частности, систему Раменского-Грайма, создается возможность наиболее полного охвата существующих взаимоотношений между видами растений в естественных и экстремальных условиях геохимической среды обитания организмов [102]. Опираясь на характеристики типов стратегий, описываемых «треугольником Грайма», можно более информативно оценить степень виолентности (G), патиентности (S) и эсплерентности (R) у растений различных местообитаний, объяснить их реакцию на стресс техногенного происхождения, а также прогнозировать направление сукцессий при техногенных нарушениях ландшафта.

Экспериментальное моделирование биологических циклов развития растений на фитотроне создало широкие возможности для наблюдения выявленных биогеохимических аномалий и прогнозирования характера их изменений в различных геохимических условиях природных и антропогенных ландшафтов.

Основной проблемой геохимической экологии растений является выяснение закономерностей мозаичности фитосферы и роли биомассы растительных сообществ в формировании и изменении геохимической среды жизни (пределы саморегуляции экосистем в обороте O_2 , CO_2 и других жизненно важных и токсичных элементов). В задачи геохимической экологии растений наряду с традиционными исследованиями биогеохимических провинций и химического элементного состава входят вопросы пространственного изменения во времени растительного покрова в целом и отдельных его компонентов в условиях техногенеза, — для выяснения механизмов и степени устойчивости природных фитоэкосистем к антропогенным нагрузкам техногенного происхождения.

При изучении геохимической экологии растений основное внимание сфокусировано на природе аккумуляирования химических элементов в системе «почва — растение», определении коэффициента биологического поглощения (K_b), видового разнообразия, морфологических изменениях растений, механизмах устойчивости растений к химическим соединениям, а также на антагонизме макро- и микроэлементов.

Практические приложения геохимической экологии растений реализованы в биогеохимических поисках месторождений, ремедиации почв, извлечении редких элементов, биоиндикации, технологиях возделывания лекарственных растений с регулируемым содержанием микроэлементов, в технологиях утилизации CO_2 и др.

С точки зрения биоиндикации, интенсивно развиваемой в настоящее время в связи с поисковыми задачами и экологическими проблемами, заслуживает внимания повышенная аккумуляция свинца литофитами (лишайники), мхами не только в местах загрязнения (Мизур), но и в пределах фоновых участков (верховья р. Ардон, с. Н.Зарамаг). Различия по содержанию свинца в литофитах и укосах растений исследуемого бассейна составляют 240 раз, что подтверждает избирательность данной группы организмов по отношению аккумуляирования не только радионуклидов, но и ряда металлов и микроэлементов [154].

Представляют интерес данные об особенностях концентрирования химических элементов не только индивидуальными растениями, но и экогруппами. Это особенно важно при экологической оценке таксонов биосферы при использовании биогеохимических критериев и поисках месторождений полезных ископаемых. В случае значительной дифференциации природных комплексов и техногенных участков биогеохимическую оценку территории следует проводить по интегрированным параметрам аккумуляирования химических элементов с использованием не только растений-космополитов, ландшафтных растений-биоиндикаторов, но и фитоэкогрупп. Методологию исследований следует развивать таким образом, чтобы учесть все потоки металлов в растения: миграцию с почвенными растворами, атмосферными осадками, в результате эоловых процессов. По расчетам ученых, атмосферная составляющая биогеохимических циклов тяжелых металлов весьма существенна и в некоторых случаях во многом превосходит поступление металлов в почвы с удобрениями [100, 101, 133].

При этом необходимо различать природную и техногенную составляющие миграции химических элементов. Методически данный вопрос не

решен. Частично интенсивность загрязнения можно оценить по анализу растений с развитой степенью опушения и клейких выделений. Однако последний способ не дает однозначной информации о степени аккумуляции химических элементов фитотканями исследуемого организма. Могут оказаться полезными и пронормированные отношения микро- и макроэлементов, например, как в случае выявления источников загрязнения [55], а также другие приемы (анализ экстрактов, препарирование отдельных тканей и органов, сравнительный минералогический и химический анализ пылевых включений). Тем не менее, дальнейшие исследования в этой области необходимы. Кроме того, работы по оценке биогеохимической дифференциации растительных сообществ целесообразно проводить комплексно, сочетая методологию биогеохимических, почвенных, геоботанических, анатомо-морфологических и биохимических исследований.

Биогеохимическая дифференциация фитоценозов обусловлена внешними и внутренними факторами: спецификой химического состава почв и почвообразующих пород (литологическая основа), геоморфологическими и климатическими факторами, особенностями состава и формирования природных вод, атмосферных аэрозолей, процессами техногенеза, спецификой организации и функционирования различных популяций растений, их взаимодействии с другими организмами биогеоценозов. При этом устойчивость последних определяется не только сложенным механизмом внутривидовых взаимодействий, спецификой процессов миграции химических элементов в пределах конкретного таксона биосферы, но и особенностями гомеостаза организмов, включая процессы и механизмы их адаптации к экстремальным геохимическим природно-техногенным факторам.

Следует отметить, что устойчивые расы растений, обитающие в районах бывших горных разработок, чаще всего отличаются замедленным ростом. Тем не менее, благодаря этим фито группам в локальные биогеохимические циклы включаются все же значительные количества ряда металлов, которые в противном случае оставались бы в почвах. Таким образом, формирование популяций, устойчивых к высоким концентрациям тяжелых металлов, способствует усложнению биогенного круговорота химических элементов [26, 152].

Необходимо отметить бурное развитие индикационной ботаники в связи с разработкой биотехнологий ремедиации почв, загрязненных металлами [6, 15, 115, 128, 133, 160, 162, 163, 176]. Так, нами и другими учеными установлено специфическое аккумулятивное поведение кадмия и цинка листьями различных видов ивы (род *Salix*) [70] и интенсивное извлечение рения растениями в условиях Mo-Cu и Mo-W месторождений [53]. Выявлен новый вид-металлофит *Cladochaeta candidissima* (M. Bieb.) DC – кладохета чистейшая из семейства Сложноцветные, эндемик Северной Осетии, аккумулирующая металлы: 422 мг/кг (свинец), 250 мг/кг (медь) и 65 мг/кг (кадмий). Представляет интерес интенсивное аккумулятивное поведение рения растениями в условиях молибденовых и медно-молибденовых аномалий. Впервые это явление было установлено Л.В. Борисовой [16] и соотр. [53] (рис. 3.15), что послужило основанием для разработки биотехнологии получения чистого рения из растительного сырья.

В связи с адаптивными процессами представляют особый интерес проблема металлоустойчивости растений и механизмы, ее регулирующие в пределах гомеостаза отдельных растительных сообществ.

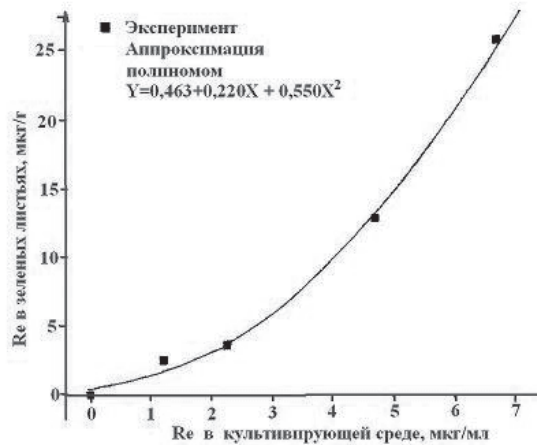


Рис. 3.15. Зависимость накопления кадмия от концентрации его в растворе [16].

Одним из таких механизмов является синтез биологически активных SH- и SS-содержащих соединений (металлотионеины, глутатион, фитохелатины). Синтез этой группы веществ регулируется специальными генами, они связывают многие металлы, способствуют их переносу и аккумуляции организмами [71, 157, 160, 162, 163, 176, 180] (рис. 3.16).

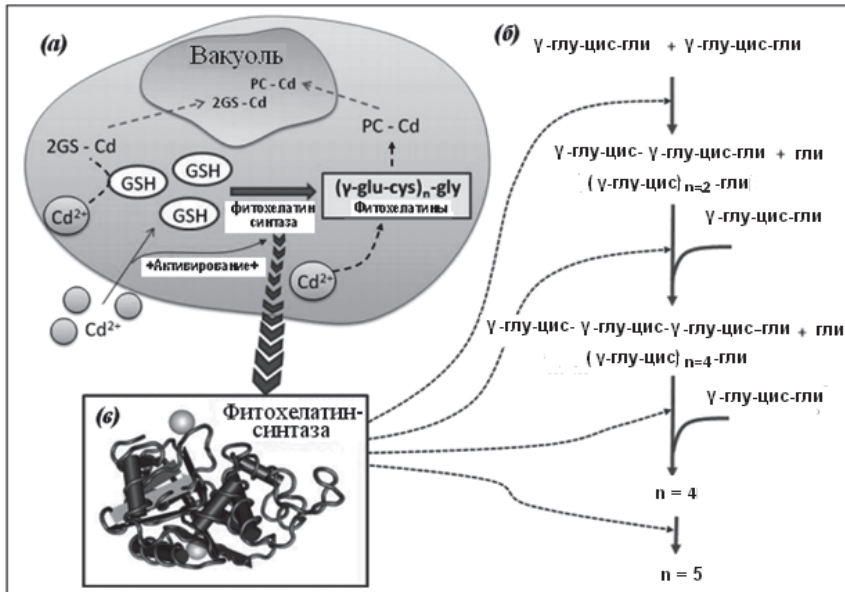


Рис. 3.16. Индукция синтеза фитохелатинов под влиянием избытка кадмия в цитозоле [180]. (а) Глутатион служит предшественником фитохелатинов. (б) Соединения, состоящие из двух или более повторяющихся гамма-лутамил-цистеин единиц с терминальным остатком глицина; (гамма-глутамил-цистеин) n = глицин, где n = от 2 до 11. (в) Фермент, ответственный за синтез этих пептидов, носит название фитохелатин-синтазы (глутатион гамма-глутамил-цистеин-трансфераза или гамма-глутамил-цистеин дипептидил трансепептидаза), который является конститутивным энзимом и активируется ионами кадмия или другого металла.

По-видимому, активирование синтеза металлотионеинов в организмах в присутствии избытка тяжелых металлов является одним из общих биосферных механизмов детоксикации и коррекции метаболизма металлов. Тест на серосодержащие соединения, включая фитохелатины, в ряде случаев коррелирует с уровнем содержания металлов в почвах. Но такая связь существует для определенных видов сообществ растений. При этом, как правило, серосодержащие соединения присутствуют в корнях в гораздо больших количествах, чем в листьях. Из них преобладают окисленный и восстановленный глутатион. Концентрации металлотионеинов на порядок меньше, чем содержание глутатиона [72].

Трудно переоценить значение геохимической экологии растений и в решении практических вопросов. Ее теоретические положения не только заметно обогащают другие научные направления изучения природных комплексов, но и служат основой формирования экологического мониторинга, создания биогеохимических критериев оценки экологического состояния территорий.

Элементы геохимической экологии растений прочно вошли в область промышленной ботаники в связи с рекультивацией промышленных отходов, а в сельском хозяйстве биогеохимическая оценка земель оказалась весьма эффективной при определении степени «загрязнения» удобрений. Помимо этого, знания в области геохимической экологии способствуют эффективной оценке территорий промышленных предприятий по добыче и переработке цветных металлов, нефти, городских ландшафтов, при выяснении влияния газов (дым, аэрозоли) на состояние деревьев или в целом, на уникальные ландшафты и заповедники. Данные геохимической экологии полезны в индикации последствий ряда катастроф и аварий по формированию новых ассоциаций растений и отдельных видов [171].

Наконец, геохимическая экология растений, отражающая современное состояние флоры и тенденции ее эволюции в условиях мощного техногенного преобразования биосферы, способствует формированию экологического мировоззрения и политики устойчивого развития.

Литература

1. *Абатуров Б.Д.* Млекопитающие как компонент экосистемы. М.: Наука, 1984. 322 с.
2. *Аббас Д.А.* Соединения тяжелых металлов в организме овец в промышленном и сельскохозяйственном регионах Ирака // Ветеринария, 1991. № 8. С. 58-60.
3. *Абдрашитова С.А., Айткельдиева С.А.* Микробная трансформация неорганических ионов в природных экосистемах. Алматы, 2002. 185 с.
4. *Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С.* Микроэлементозы человека. М.: Медицина, 1991. 496 с.
5. *Алексеева С.А.* Вопросы экстремальной геохимической экологии микроорганизмов // Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы: Материалы четвертой Российской биогеохимической школы (3-6 сентября 2003 г.) / Отв. ред. В.В. Ермаков. М.: Наука, 2003. С. 339-341.
6. *Алексеева-Попова Н.В., Дроздова И.В., Калимова И.Б.* Концентрирование тяжелых металлов видами сем. Cruciferae флоры Северного Кавказа в связи с проблемой фиторемедиации // Геохимия, 2015. № 5. С. 466-474.

7. Алтухов Ю.П. Природоохранная генетика // Экология в России на рубеже XXI века (наземные экосистемы). М.: Научный Мир, 1999. С. 9-26.
8. Анисимов В.Н. Хронометр жизни // Природа, 2007. № 7. С. 3-10.
9. Базилевич Н.И. Биогеохимия Земли и функциональные модели обменных процессов природных экосистем // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 17. М.: Наука, 1979. С. 55-73.
10. Базилевич Н.И., Родин Л.Е., Розов Н.Н. Сколько весит живое вещество планеты? // Природа, 1971. № 1. С. 46-53.
11. Бедник Д.Ю. Изменчивость изотопного отношения углерода и азота в онтогенезе и при различных функциональных состояниях у представителей высших и низших позвоночных. Автореф. ... канд. биол. наук (03.00.30-03 – биология развития, эмбриология). М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2009. 24 с.
12. Безель В.С. Экологическая токсикология: популяционный и биоценологический аспекты / Под ред. Е.Л. Воробейчика. Екатеринбург: изд-во «Голицинский», 2006. 280 с.
13. Бигон М., Харпер Дж., Таунсенд К. Экология. Особи, популяции и сообщества. Т. 1. М.: Мир, 1989. 667 с.
14. Биология гидротермальных систем / Отв. ред. А.В. Гебрук. М.: КМК Scientific Press Ltd., 2002. 543 с.
15. Битюцкий Н.П. Минеральное питание растений. Санкт-Петербург: издательский дом Санкт-Петербургского государственного университета, 2014. 538 с.
16. Борисова Л.В., Ермаков В.В., Рябухин В.А., Быков И.В., Божков О.Д. Биоконцентраторы ультрамикрорезультата рения в связи с вопросами его извлечения // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии, 2008. № 1 (5). С. 33-38.
17. Бучаченко А.Л. Новая изотопия в химии и биохимии. М.: Наука, 2007. 189 с.
18. Бучаченко А.Л., Галимов Э.М., Ершов В.В. Обогащение изотопов, индуцированное магнитными взаимодействиями в химических реакциях // Докл. АН СССР, 1976. Т. 228. № 2. С. 379-381.
19. Бязров Л.Г. Пространственно-временные тренды соотношения величин стабильных изотопов углерода ($\delta^{13}\text{C}$) в талломах эпифитного лишайника *Hypogymnia physodes* из Подмосквы и ряда районов Москвы // «Живые и биокосные системы», 2013. № 2; URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-3/article-1>.
20. Вазанов Е.А., Верховец С.В., Панов А.В., Кошурникова Н.Н., Кнорре А.А., Екимова Н.В. Избранные главы лесной экологии: биогеохимические циклы в экосистемах. Красноярск: СФУ, 2007. 171 с.
21. Вассоевич Н.Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1973. С. 11-60.
22. Верещака А.Л. Организация живого вещества в Мировом океане // Пятьдесят пятое научное чтение им. В.И. Вернадского. 12 марта 2015 г. М.: ГЕОХИ РАН, 2015.
23. Вернадский В.И. Биогеохимические очерки (1922-1932 гг.). М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 250 с.
24. Вернадский В.И. Живое вещество в земной коре. 1916-1919. Архив РАН, ф. 518, оп. 1. ед. хр. 50, л. 29-30.
25. Вернадский В.И. Живое вещество и биосфера / Отв. ред. А.Л. Яншин. М.: Наука, 1994. 671 с.
26. Вернадский В.И. Живое вещество. М.: Наука, 1978. 358 с.
27. Вернадский В.И. Избранные сочинения. Т. 5. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 422 с.
28. Вернадский В.И. Несколько слов о ноосфере // Успехи современной биологии, 1944. Том. 18. Вып. 2. С. 113-120.
29. Вернадский В.И. О размножении организмов и его значении в строении биосферы // В.И. Вернадский. Биогеохимические очерки. 1922-1932 гг. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. С. 59-83.

30. Вернадский В.И. Общие соображения об изучении химического состава живых организмов // В.И. Вернадский. Биогеохимические очерки. 1922-1932 гг. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. С. 147-166.
31. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 16. М.: Наука, 1980. 320 с.
32. Вернадский В.И. Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры // В.И. Вернадский. Биогеохимические очерки. 1922-1932 гг. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1940. С. 9-25.
33. Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1965. 374 с.
34. Вернадский В.И. Эволюция видов и живое вещество // Природа, 1928. № 3. С. 227-250.
35. Видершпан А.Н., Бойко Е.В., Чигинцова А.Е., Головацкая И.Ф. Селен как регулятор роста клеточной культуры *Lychnis chalcidonica* // Материалы международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития» 20-22 февраля 2017 г. Москва: ООО «РЭД ГРУПП», 2017. С. 336-338.
36. Виноградов А.П. Биогеохимические провинции и эндемии // Докл. АН СССР, 1938. Т. 18. № 4/5. С. 820.
37. Виноградов А.П. Изотопы кислорода и фотосинтез // Избранные труды. Геохимия изотопов и проблемы биогеохимии. М.: Наука, 1993. С. 77- 97.
38. Виноградов В.И. Сколько лет океану? // Природа, 1975. № 12. С. 50-57.
39. Виноградов А.П. Химический элементарный состав организмов моря // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 6. М.: Изд-во АН СССР, 1944. 274 с.
40. Вклад российских лесов в мировой баланс углерода и задачи лесной отрасли после ратификации Киотского протокола // Устойчивое лесопользование. 004. № 4 (6). С. 16-20.
41. Водопьянов П.А. Устойчивость и динамика биосферы. Минск, 1981. 248 с.
42. Войнар А.И. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Высшая школа, 1960. 544 с.
43. Войткевич Г.В., Вронский В.А. Основы учения о биосфере. Ростов-на-Дону: изд-во «Феникс», 1996. 480 с.
44. Галимов Э.М. Геохимия углерода // Природа, 1993. № 3. С. 3-13.
45. Галимов Э.М. Новые рубежи изотопной геохимии // Вестн. АН СССР, 1982. № 10. С. 71-79.
46. Галимов Э.М. Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1981. 247 с.
47. Герасименко В.Г., Распутый А.И. Миграция тяжелых металлов в зоне функционирования промышленных животноводческих комплексов // Тез. докл. конф. «Микроэлементы в биологии и их применение в сельском хозяйстве и медицине». Самарканд, 1990. С. 134-135.
48. Голубкина Н.А. Циркадные биоритмы селена в растениях // Развитие идей континентальной биогеохимии и геохимической экологии: Материалы VI-XII Биогеохимических чтений, посвященных памяти В.В. Ковальского (2006-2010 гг.). М: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 145-151.
49. Градова Н.Б. Влияние в реализации биохимического потенциала микроорганизмов на функциональную активность микробных биопрепаратов // Материалы международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития» 20-22 февраля 2017 г. Москва: ООО «РЭД ГРУПП», 2017. С. 459-460.
50. Градова Н.Б., Бабусенко Е.С., Панфилов В.И. Биологическая безопасность биотехнологических производств. Изд-во ДеЛи принт, 2010. 136 с.

51. Гусев А.А., Покаржевский А.Д. Роль копытных в потоке веществ биогеоценозов Центральночерноземного заповедника // Экологофаунистические исследования Центральной лесостепи Европейской части СССР. М., 1984. С. 139-152.
52. Давиташвили Л.Ш. Эволюция условий накопления горючих ископаемых в связи с развитием органического мира. М., 1971. 296 с.
53. Данилова В.Н., Торопченко Е.С., Ермаков В.В., Жалилова А.А. Биогенная миграция рения в рудных ландшафтах // Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии (в двух томах). Барнаул, 2015. Т. 2. С. 225-228.
54. Дарвин Ч. Полное собрание сочинений. Том 4, книга II. Насекомоядные растения. Образование растительного слоя деятельностью дождевых червей и наблюдения над образом жизни последних. М.: Госиздат, 1929. 478 с.
55. Дегтярев А.П., Ермаков В.В. Эколого-геохимическая оценка бассейна реки Ардон (Северная Осетия) // Геохимия, 1998. № 1. С. 88-94.
56. Демина Л.Л. Количественная оценка роли живого вещества в геохимической миграции микроэлементов в океане // Геохимия, 2015. № 3. С. 234-251.
57. Демина Л.Л. Тяжелые металлы в глобальных биологических фильтрах океана. М., 2010. URL: http://old.ocean.ru/index2.php?option=com_docman&task=docview&gid=330&Itemid=78
58. Демина Л.Л., Галкин С.В. Биогеохимия микроэлементов в глубоководных гидротермальных экосистемах. М.: ГЕОС, 2013. 256 с.
59. Демина Л.Л., Галкин С.В., Леин А.Ю., Лукашин В.Н. Биогеохимия микроэлементов в некоторых компонентах экосистем гидротермальных полей САХ и ВТП / Процессы в срединно-океанических хребтах – что нового дало первое десятилетие XXI века в их изучении?// Russian Ridge, 1-2 июня 2011. М.: ИГЕМ РАН, 2011. С. 24-27.
60. Демина Л.Л., Лисицын А.П. Сравнительная оценка глобальных биологических фильтров в геохимической миграции микроэлементов в океане // Докл. АН, 2013. Т. 449. № 6. С. 710-714.
61. Дерябина Т.Г. Копытные (ARTIODACTYLA) как индикаторы антропогенной нагрузки в природных экосистемах Беларуси // Автореф. дисс. ... кандидата биологических наук. Минск, 1998. 18 с.
62. Детинова Н.Н. Гидротермальная фауна: состав, биология, адаптации. Многощетинковые черви (Polychaeta) // Биология гидротермальных систем: Сборник. М.: КМК Пресс, 2002. С. 142-158.
63. Дженбаев Б.М. Геохимическая экология амфибий и рептилий при различном содержании селена и ртути в среде // Автореф. дисс. ... кандидата биологических наук. М.: МГУ, 1993. 23 с.
64. Димо Н.А. Наблюдения и исследования по фауне почв / Ред. Чепурнова В.С., Гросула Я.С., Крупеникова И.Л., Куликова Н.Я. Кишинев: Госиздат Молдавии, 1955. 155 с.
65. Дробков А.А. Микроэлементы и естественные радиоактивные элементы в жизни растений и животных. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 208 с.
66. Еремченко О.З. Учение о биосфере. Организованность биосферы и биогеохимические циклы: учебное пособие. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2010. 104 с.
67. Ермаков В.В. Биогенная миграция ртути в условиях техногенеза биосферы // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Труды 2-го Всесоюзн. совещания. Л.: Гидрометеониздат, 1980. С. 20-28.
68. Ермаков В.В., Ковальский В.В. Биологическое значение селена. М.: Наука, 1974. 300 с.
69. Ермаков В.В., Ковальский Ю.В. Проблема биоритмов в работах В.В. Ковальского // Развитие идей континентальной биогеохимии и геохимической экологии:

Материалы VI-XII Биогеохимических чтений, посвященных памяти В.В. Ковальского (2006-2010 гг.). М.: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 137-144.

70. Ермаков В.В., Петрунина Н.С., Тютиков С.Ф., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Дегтярев А.П., Кречетова Е.В. Концентрирование металлов растениями рода *Salix* и их значение при выявлении кадмиевых аномалий // Геохимия, 2015. № 11. С. 978-990.

71. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Геохимическая экология животных. М.: Наука, 2008. 310 с.

72. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Сафонов В.А., Кречетова Е.В., Дегтярев А.П. Биогеохимическая индикация: реакции растений на экстремальные природно-техногенные факторы среды // Современные тенденции развития биогеохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2016. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 25). С. 480-492.

73. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Дегтярев А.П., Роцина И.А. Проблема урсовской Кашина-Бека болезни: биогеохимические аспекты // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде. Материалы VII Международной научно-практической конференции. Семипалатинский государственный педагогический институт, 4-8 октября 2012 года. Т. I. Семей, 2012. С. 429-434.

74. Жулидов А.В. Зоологические особенности накопления тяжелых металлов животными в европейской лесостепи // Автореф. дисс. ... кандидата биологических наук. М., 1982. 25 с.

75. Заварзин Г.А. Лекции по природоведческой микробиологии. М.: Наука, 2004. 348 с.

76. Закруткин В.Е. Об относительном количестве живого вещества на разных этапах эволюции биосферы // Живые и биокосные системы, 2013. № 2. URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-2/article-3>.

77. Зенкевич Л.А., Филатова З.Н., Беляев Г.М., Лукьянова Т.С., Суетова И.А. Количественное распределение зообентоса в Мировом океане // Бюлл. МОИП. Отд. биол., 1971. Т. 76. Вып. 3. С. 27-34.

78. Иванов С.В. Нарушение синтеза мелатонина и его роль в физиологических и патологических функциях // Актуальные проблемы и достижения в медицине / Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. № 2. Самара, 2015. С. 127-129.

79. Ивлев А.А., Князев Ю.А., Логачев М.Ф. Короткопериодические колебания изотопного состава углерода CO_2 выдыхаемого воздуха в различных функциональных состояниях человека // Биофизика, 1996. 41. Вып. 2. С. 508-516.

80. Исаев А.С., Коровин Г.Н., Сухих В.И. и др. Экологические проблемы поглощения углекислого газа посредством лесовосстановления и лесоразведения в России. М.: РАСХН, 1995. 158 с.

81. Казначеев В.П., Спирин Е.А. Космопланетарный феномен человека: проблемы комплексного изучения. Новосибирск, 1991. С. 36-57.

82. Карякин Д.О., Кулабухов В.Ю., Мальцевская Н.В., Большаков Е.А., Макеев П.П. Биотехнологические методы утилизации углекислого газа // Материалы международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития» 20-22 февраля 2017 г. М.: ООО «РЭД ГРУПП», 2017. С. 486-488.

83. Кобак К.И. Биотические компоненты углеродного цикла. Л.: Гидрометеоздат, 1988. 248 с.

84. Ковальский В.В. Геохимическая среда и жизнь. М.: Наука, 1982. 86 с.

85. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 300 с.

86. Ковальский В.В. Сезонна мінливість хімічного складу тканин хребетних // Біохім. журн., 1938. Т. 12. № 2. С. 337-368.

87. Ковальский В.В. Сезонные изменения химических признаков организмов и их биологическое значение // Тезисы Докладов на конференции по вопросам сравнительной биохимии. Киев, 1939. С. 14-16.

88. Ковальский В.В. Периодическая изменчивость химических свойств организмов и ее биологическое значение // Успехи современной биологии, 1941. Т. 14. Вып. 3. С. 380-423.
89. Кодина Л.А. Биологическое фракционирование изотопов. URL: <https://bigenc.ru/geology/text/1867242>
90. Кодина Л.А. Распределение изотопов углерода в разных формах биогенного органического вещества. I. Распределение изотопов углерода между основными полимерами биомассы высших растений // Геохимия, 2010. № 12. С. 1-10.
91. Коротков В.Н., Романовская А.А., Карабань Р.Т. Оценка углеродного бюджета лесов России в рамках отчетности по Киотскому протоколу // Лесной вестник, 2012. № 7. С. 58-64.
92. Кривицкий В.А. Южно-Уральский субрегион биосферы // Автореф. ... к. г.-м. н. М.: МГУ, 1988. 24 с.
93. Кривоуцкий Д.А., Покаржевский А.Д. Роль наземных животных в биогенной миграции элементов // Доклады на XIV ежегодном чтении памяти академика В.Н. Сукачева «Животные в биогеоценозах». М., 1996. С. 34-101.
94. Кузнецов А.Е., Градова Н.Б. Научные основы экобиотехнологии. М.: Мир, 2006. 504 с.
95. Лебедева Н.Е., Цетлин В.В. Влияние космических ритмов на гидробионтов и среду их обитания // Современные тенденции развития биогеохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2016. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 25). С. 81-87.
96. Леин А.Ю., Москалев Л.И., Богданов Ю.А., Сагалевиц А.М. Гидротермальные системы океана и жизнь // Природа, 2000. № 5. С. 47-55.
97. Летунова С.В., Ковальский В.В. Геохимическая экология микроорганизмов. М.: Наука, 1978. 147 с.
98. Лукина Н.В., Никонов В.В. Биогеохимические циклы в лесах Севера в условиях аэротехногенного загрязнения. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра, 1996. Том 1-2. 213 с., 192 с.
99. Лысенко О.Б., Скульский Н.А., Шатило В.Б., Кошлякова Т.А., Лысенко М.О., Соботович Э.В. Проблемы и перспективы использования внутримолекулярных изотопных соотношений основных биогенных элементов как нового ресурса диагностики патологий разной этиологии // Живые и биокосные системы, 2014. № 8. URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-8/article-8>
100. Мельчаков Ю.Л., Козаренко А.Е., Суриков В.Т. Некоторые тенденции развития концепции сбалансированности биогеохимических циклов химических элементов // Геохимия, 2015. № 5. С. 475-484.
101. Мельчаков Ю.Л., Семячков А.И. Геохимия и миграция элементов в окружающей среде / Учебное пособие // Екатеринбург: Изд-во УГТУ, 2015. 352 с.
102. Миркин Б.М., Наумова Л.Г., Соломещ А.И. Современная наука о растительности. М.: «Логос», 2002. 263 с.
103. Михайлова Л.П., Фридман Ю.М., Игнатович Н.В. Стабильные изотопы как маркер для определения биологического возраста человека и степени загрязнения окружающей среды // Вестн. Межрегион. ассоц. «Здравоохранение Сибири», 1998. № 1. С. 48-53.
104. Остроумов С.А. Новые аспекты роли организмов и детрита в детоксицирующей системе биосферы // Экологическая химия, 2017. Т. 26. № 3. С. 164-173.
105. Петрунина Н.С., Гаранина Н.С. Внутривидовая изменчивость растений в экстремальных геохимических условиях // Экология популяций: структура и динамика. Т. 2. М.: РАСХН, 1995. С. 884-893.
106. Покаржевский А.Д. Геохимическая экология наземных животных. М.: Наука, 1985. 429 с.

107. *Полынов Б.Б.* К вопросу о роли элементов биосферы в эволюции организмов // Почвоведение, 1948. № 10. С. 594-607.
108. *Родин Л.Е., Базилевич Н.И.* Динамика органического вещества и биологический круговорот зольных элементов и азота в основных типах растительности земного шара. М.: Наука, 1965. 264 с.
109. *Рожков В.А., Швиденко А.З.* Первые цифровые карты фитомассы, мортмассы и годичной продукции // География продуктивности и биогеохимического круговорота наземных ландшафтов: к 100-летию профессора Н.И. Базилевич. М.: Ин-т географии РАН, 2010. С. 114-125.
110. *Розенберг Г.С., Коломыц Э.Г., Шарая Л.С.* Углеродный баланс лесных экосистем в условиях предстоящего глобального потепления // География продуктивности и биогеохимического круговорота наземных ландшафтов: к 100-летию профессора Н.И. Базилевич. М.: Ин-т географии РАН, 2010. С. 126-139.
111. *Романкевич Е.А.* Живое вещество Земли (биогеохимические аспекты проблемы) // Геохимия, 1988. № 2. С. 292-306.
112. *Ронов А.Б.* Общие тенденции в эволюции состава коры, океана и атмосферы // Геохимия, 1964. № 8. С. 715-743.
113. *Рындина Д.Ф., Егорова О.Г., Быстрова И.В.* О микроэлементном составе тканей и органов крупного рогатого скота и свиней // Сельскохозяйственная биология, 1996. № 2. С. 123-128.
114. *Саенко Г.Н.* Металлы и галогены в морских организмах. М.: Наука, 1992. 200 с.
115. *Серегин И.В.* Фитохелатины и их роль в детоксикации кадмия у высших растений // Успехи биологической химии, 2001. Т. 41. С. 283-300.
116. *Степанов А.М.* Биоиндикация и биомониторинг. М., 1991. 258 с.
117. *Страхов Н.М.* Развитие литогенетических идей в России и СССР. М., 1971. 608 с.
118. *Талалаева Г.В.* Время, радиация и техногенез: биологические ритмы у жителей промышленных территорий. Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2005. 206 с.
119. *Тасенкевич Л.О.* (гл. ред.). Современная фитоморфология. Львов, 2013. 324 с.
120. *Титлянова А.А.* Продуктивность травяных экосистем мира // География продуктивности и биогеохимического круговорота наземных ландшафтов: к 100-летию профессора Н.И. Базилевич. М.: Ин-т географии РАН, 2010. С. 144-153.
121. *Тишков А.А.* Биосферные функции природных экосистем России. М.: Наука, 2005. 309 с.
122. *Торшин С.П., Смолина Г.А.* Биогеохимия радионуклидов. М.: Инфра-М, 2016. 320 с.
123. *Тютиков С.Ф.* Анализ распространения тяжелых металлов в биологических объектах и окружающей среде // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук, 2000. № 2. С. 49-51.
124. *Тютиков С.Ф.* Биологическое поглощение и массоперенос химических элементов копытными в лесостепных биогеоценозах // Вторая Российская Школа «Геохимическая экология и биогеохимическое районирование биосферы». Материалы (тезисы, доклады, воспоминания), 25-28 января 1999 г. М., 1999. С. 165-166.
125. *Тютиков С.Ф.* Геохимическая экология диких животных Центрального Черноземья // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 24. «Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы». М.: Наука, 2003. С. 262-273.
126. *Тютиков С.Ф.* Микроэлементы в тканях диких копытных Центрального Черноземья // Фауна Центрального Черноземья и формирование экологической культуры. Материалы 1-й регион. конф. (23-26 октября 1996 г., Липецк). Липецк, 1996. С. 32-33.

127. Тютиков С.Ф. Ртуть в окружающей среде и организме животных в Центральном Черноземье // Гигиена и санитария, 1999. № 3. С. 13-15.
128. Тютиков С.Ф. Современные методы биологической индикации // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук, 2010. № 1. С. 61-63.
129. Тютиков С.Ф. Содержание токсических элементов в органах диких копытных и сельскохозяйственных животных // Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук, 2000. № 6. С. 34-36.
130. Тютиков С.Ф., Гуров А.Ю., Проскурякова Л.В. Обоснование методики оценки экологического статуса микроэлементов в агробиоценозах // Сельскохозяйственная биология, 1999. № 6. С. 114-118.
131. Уразаев Н.А., Никитин В.Я., Кабыш А.А. и др. Эндемические болезни сельскохозяйственных животных. М.: Агропромиздат, 1990. 235 с.
132. Успенский В.А. Баланс углерода в биосфере в связи с вопросом о распространении углерода в земной коре. Л., 1956. 101 с.
133. Уфимцева М.Д. Закономерности накопления химических элементов высшими растениями и их реакции в аномальных биогеохимических провинциях // Геохимия, 2015. № 5. С. 450-465.
134. Ферсман А.Е. Геохимия. Т. 4. М., 1939. 239 с.
135. Филонов А.Е. Роль плазмид в биodeградации углеводов // Материалы международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития» 20-22 февраля 2017 г. Москва: ООО «РЭД ГРУПП», 2017. С. 460-462.
136. Флиндт Р. Биология в цифрах. М.: Мир, 1992. 304 с.
137. Христофорова Н.К., Галышева Ю.А. Среда и макробентос залива Восток Японского моря в условиях рекреационного воздействия. Известия ТИНРО, 2007. Т. 149. С. 270-309.
138. Эльбекьян К.С., Муравьева А.Б., Пажитнева Е.В. Влияние мелатонина на показатели окислительного стресса и элементного дисбаланса при экспериментальном сахарном диабете // Фундаментальные исследования, 2013. № 9-1. С. 178-181; URL: <https://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=32201> (дата обращения: 24.09.2017).
139. Янишина Ф.Т. Эволюция взглядов В.И. Вернадского на биосферу и развитие учения о ноосфере. М.: Наука, 1996. 229 с.
140. Ярошевский А.А. Проблемы современной геохимии. Новосибирск: Новосибирский гос. университет, 2004. 194 с.
141. Abelson P.H., Hoering T.C. Carbon isotope fractionation in formation of amino acids by photosynthetic organisms. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1961. 47. № 5. P. 623-632.
142. Anke M., Arnhold W., Zervas G. et al. The influence of sulfur, molybdenum and cadmium exposure on the growth of goat, cattle and pig// Arch. Tierer. Arch. Anim. Nutr., 1989. Vol. 397. Iss. 1-2. P. 221-228.
143. Bears A., Van Beek H., Spierenburg Th. Environmental contamination by heavy metals and fluoride in the saeftinge self marsh (the Netherlands) and its effect on sheep// Tijdschr. diergeneesk., 1989. Vol. 114. No. 14. P. 779-787.
144. Begon M., Harper J.L., Colin R. T. Ecology: Individuals, Populations and Communities. Boston: Blackwell Scientific, 1990. 652 p.
145. Craig H. The Geochemistry of the Stable Carbon Isotopes // Geochimica et Cosmochimica Acta, 1953. Vol. 3. P. 53-92.
146. David K.M., Armbrusterm U., Tama N., Putterrill J. Arabidopsis GIGANTEA protein is post-transcriptionally regulated by light and dark // FEBS Letters, 2006. Vol. 580. P. 1193-1197.
147. De Morais M.G., Costa J. A.V Isolation and selection of microalgae from coal fired thermoelectric power plant for biofixation of carbon dioxide // Energy Conversion and Management, 2007. Vol. 48. No. 7. P. 2169-2173.

148. *Degens E.T., Behreng M., Gotthardt B., Reppmann B.* Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton. – II. Data on samples collected of the coast of Peru and Ecuador. *Deep-Sea Res.*, 1968. Vol. 15. P. 11-20.
149. *Durso A.M.* Stable isotopes and the ecology and physiology of reptiles. All Graduate thesis and dissertations. Paper 5064. Logan: Utah State University, 2016. 150 p.
150. *Ehleringer, J.R. & Osmond, C.B.* (1989) Stable isotopes. *Plant Physiological Ecology: Field Methods & Instrumentation* (eds R.W. Pearcy, J. Ehleringer, H.A. Mooney & P.W. Rundel), pp. 281-300. Chapman & Hall Ltd., New York.
151. *Enquist B.J., Niklas K.J.* Global Allocation Rules for Patterns of Biomass Partitioning in Seed Plants // *Science*, 2002. Vol. 295, Issue 5559. P. 1517-1520.
152. *Environmental Encyclopedia*. Detroit, Michigan: Gale Research, 1994. 95 p.
153. *Epstein S.* Variations of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of fresh water and ice// *National cad. of Sci. Nuclear Sci. Ser.*, 1956. No. 19. P. 20-25.
154. *Ermakov V.V., Korobova E.M., Degtyarev A.P., Tyutikov S.F., Karpova E.A., Petrunina N.S.* Impact of natural and man-made factors on migration of heavy metals in the Ardon River basin (North Ossetia) // *J Soils Sediments*, 2016. Vol. 16. No. 4. P. 1253-1266.
155. *Feldman H.* Circadian clocks and natural antisense RNA // *FEBS Letters*, 2004. Vol. 567. P. 49-54.
156. *Florinsky I.V.* (Ed.). *Man and the Geosphere*. New York: Nova Science Publishers, 2010. 385 p.
157. *Foulkers E.C.* Role of metallothionein in transport of heavy metals // *Biological roles of metallothioneine*. E.C. Foulkers E.C. Ed. New York et al.: Elsevier North Holland Inc., 1982. P. 131-140.
158. *Gradova N., Ermakov V., Kovalsky Yu.* The use of microbiological synthesis products for correction of microelementoses // *Ecologica*, 2013. Vol. 20. Issue 72. P. 575-580.
159. *Grinell J.* The burrowing rodents of California as agents of soil formation // *J. Mammal.*, 1923. Vol. 4. No. 3. P. 137-155.
160. *Ha Suk-Bong, Smith A.P., Howden R., Dietrich W.M., Bugg S., O'Connell M.J., Goldsbrough P.B., Gobbert C.S.* Phytochelatin Synthase Genes from Arabidopsis and the Yeast *Schizosaccharomyces pombe* // *Plant Cell*, 1999. Vol. 11 No. 6. P. 1153-1164.
161. *Hevesy G.* Adventures in radioisotope research. The collected papers of George Hevesy. Vol. 1 and 2. New York: Pergamon Press, 1962. 1047 p.
162. *Inouhe M.* Phytochelatin // *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 2005. Vol. 17. No. 1. P. 65-78.
163. *Kägi J.H.R. and Kojima Y.* Chemistry and biochemistry of metallothionein // *Experientia Suppl.* Vol. 52. Metallothionein II. J.H.R. Kägi and Y. Kojima. Eds. Basel: Birkhauser Verlag, 1987. P. 25-61.
164. *Kusakina J., Hartwell J., Hall A.* Investigating effects of temperature on the circadian clock in plants // *Comp. Biochem. Physiol. P.A.*, 2008. Vol. 150 (Iss. 3). Suppl.1. P. 154-54.
- 164a. *Markert B., Fränzle S., Wünschmann S.* Chemical Evolution: The Biological System of the Elements. Springer International Publishing, Switzerland, 2015. 295 p.
165. *Meier-Abich A.* The historical-physiological background of the modern evolution biology. Leiden, 1964. 170 p.
166. Natural abundance of the stable isotopes of C, O and H. Chapter 7. P. 89-124. URL: http://www-naweb.iaea.org/naweb/ih/documents/global_cycle/vol%20I/cht_i_07.pdf
167. *Nier A.O., Gulbransen E.A.* 1939. Variations in the relative abundance of the carbon isotopes. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939. Vol. 61. P. 697-698.
168. *Ostroumov S.A.* Biocontrol of Water Quality: Multifunctional Role of Biota in Water Self-Purification // *Russian Journal of General Chemistry*, 2010. Vol. 80. P. 2754-2761.

169. *Ostroumov S.A.* Biodiversity Protection and Quality of Water: The Role of Feedbacks in Ecosystems // *Doklady Biological Sciences*, 2002. Vol. 382. P. 18-21.
170. *Ostroumov S.A.* The Concept of Aquatic Biota as a Labile and Vulnerable Component of the Water Self-Purification System // *Doklady Biological Sciences*, 2000. Vol. 372. P. 286-289.
171. *Petrulina N.S.* Geochemical ecology of plants // *Biogeochemistry and Geochemical Ecology*. M.: GUN NPC TMG MZ RF, 2001. P. 152-158.
172. *Poldervart A.* Chemistry of the earth's crust // *Crust of the Earth. Spec. Paper GeoL Soc. Amer.* Baltimore, 1955. Vol. 62. P. 119-144.
173. *Shrestha S.P., Foresman T.W., Singh A.* Global biodiversity data and information // <http://www.unescap.org/stat/envstat/stwes-26.pdf>
174. *Sweeney B.M.* Rhythmic Phenomena in Plants, Academic Press, San Diego, Calif., 1987.
175. *Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K. and Vassileva C.G.* An Overview of the Chemical Composition of Biomass // *Fuel*, 2010. Vol. 89. No. 5. P. 913-933. <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC53196>
176. *Vatamaniuk O.K., Bucher E.A., Ward J.T. and Rea P.A.* A new pathway for heavy metal detoxification in animals: phytochelatin synthase is required for cadmium tolerance in *Caenorhabditis elegans* // *J. Biol. Chem.*, 2001. Vol. 276. No. 24. P. 20817-20820.
177. *Walczyk T. and F. von Blanckenburg* (2005). Deciphering the iron isotope message of the human body // *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005. Vol. 242. P. 117-134.
178. *Whittaker R.H.* Communities and Ecosystems / 2nd ad. N.Y.; London: MacMillan Publ. Co., Inc., 1975. 387 p.
179. *Woodwell G.M., Whittaker R.H., Reiners W.A., Likens G.E., Delwiche C.C., Botkin D.B.* The biota and the word carbon budget // *Science*, 1978. Vol. 199. No. 4325. P. 141-146.
180. *Zitka O., Skutkova H., Krystofova O., Sobrova P., Adam V., Zehnalek J., Havel L., Beklova M., Hubalek J., Provaznik I., Kizek R.* Rapid and Ultrasensitive Method for Determination of Phytochelatin2 using High Performance Liquid Chromatography with Electrochemical Detection // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011. Vol. 5. P. 136-138.

Глава 4. Биологическая роль макро- и микроэлементов

В геохимической экологии взаимодействие между организмами и средой рассматривается через поток атомов химических элементов и их соединений (сочетаний). Последние, поступая в организм через биогеохимические пищевые цепи, выполняют различные функции в организме, частично трансформируются в процессе метаболизма, аккумулируются тканями или выводятся с экскрементами и выдыхаемым воздухом. При этом существенная роль принадлежит биологической роли макро- и микроэлементов.

Несмотря на то, что отдельные химические элементы поступают в организм в основном в комплексе с другими, они обладают специфическими функциями. В.В. Ковальский обращал на это внимание, считая, что каждый макро- и микроэлемент имеет четко очерченные точки приложения в общем метаболизме веществ [56]. Именно об этих свойствах химических элементов пойдет речь в данной главе.

О термине «микроэлементы»

Несмотря на современные попытки классификации химических элементов, мы придерживаемся количественной характеристики, данной В.И. Вернадским [13] и затем – А.П. Виноградовым [16]: макроэлементы, микроэлементы и ультрамикроэлементы. По функциональному признаку химические элементы могут быть необходимыми, полезными и пассивными на современном этапе эволюции биосферы и оценке их биологических функций [2, 8, 56].

В отличие от химических элементов, составляющих основную массу живого вещества, так называемых макроэлементов (С, О, Н, N, S, P, Ca, Na и др.), элементы, содержание которых в живых организмах очень невелико и составляет $10^{-3} - 10^{-12}\%$, получили название микроэлементов [2, 17, 196].

В целом, химические элементы, составляющие различные организмы, подразделяются не только по количественным параметрам (макро-, микро- и ультрамикроэлементы), но и по характеру биологического действия. В этом случае химические элементы, образующие основной состав организмов (С, О, Н, N, S), носят название основных, образующих органические соединения. Другие – Ca, Mg, Na, K, P, Si, Cl – являются жизненно важными макроэлементами.

К необходимым (жизненно важным, «эссенциальным») микроэлементам в настоящее время относят до 15 микроэлементов: Fe, I, Zn, Cu, Co, Mo, Ni, V, Se, Mn, F, Si, Li, включая As и Cr [9a, 121]. К условно необходимым микроэлементам причисляют Al, B, Br, Rb, Cd, Pb и Sn [195, 196]. Тем не менее, в специальной медицинской литературе в «эссенциальные» микроэлементы включают только I, Se, Cu, Zn и Fe. Даже Cr с его установленным противодиабетическим действием не относят к жизненно важным микроэлементам, так как существуют спорные данные относительно его незаменимости в биохимических процессах [210].

Кроме того, микроэлементы подразделяются по механизму биологического действия, например, по влиянию на иммунную систему, по преиму-

щественному действию на нервную проводимость, по антиоксидантному и антирадикальному эффекту, по токсическому действию (собственно химические элементы и образующие их соединения, включая «тяжелые металлы») – Hg, Pb, Cd, As, а также микроэлементы (Cu, Zn, Sr и другие) в токсичных концентрациях. Следует иметь в виду избирательность потребности в макро- и микроэлементах у различных организмов. Так, некоторые микрогрибы аккумулируют кадмий, луговые опята и гриб зонтик – ртуть [44], асцидии – ванадий [15], диатомовые водоросли, злаки и хвощи – кремний [12], горошек мышиный – молибден [243], василистник – литий [10] и т.д.

В литературе по антропогенному загрязнению среды традиционно используют термин «тяжелые металлы», относя к ним также ряд переходных элементов и неметаллов (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, As); специалисты в области эндемических болезней животных используют классическое название «микроэлементы», относя к ним все химические элементы, содержащиеся в организме в соответствующих концентрациях с четко выраженной биологической ролью [1, 5, 23, 33, 55].

Таким образом, биологически активные химические элементы подразделяются на:

- макроэлементы (C, O, H, N, S, P, Ca, Mg, K, Na, Cl, в ряде случаев Al и Si);
- микроэлементы, содержащиеся в организме в концентрациях от 10^{-3} до 10-12% (от мг до пг), которые подразделяются на:
 - истинно необходимые («эссенциальные») – I, Se, Fe, Cu, Zn, Co, а также в некоторых случаях Mn, Cr, Mo, V, F, Si, Ni, B;
 - условно необходимые (микроэлементы с неясными биологическими и биохимическими функциями) – As, Li, Rb, Sn, Br, Al, Cd, Pb.

История открытия биологической роли микроэлементов

История открытия биологической роли микроэлементов начинается с глубокой древности. Токсические свойства соединений мышьяка и ртути были известны еще в средневековье. Относительно благоприятное действие препаратов железа относят к XIX веку (табл. 4.1). Профилактическое действие йодсодержащей ламинарии при профилактике и лечении зоба упоминается в трудах ученых начала XIX века, но открытие биологической роли йода в организме человека связано с публикацией работы J.R. Coumou в 1820 г. [143].

Огромную роль в развитии представлений о биологической роли химических элементов сыграли работы В.И. Вернадского [13, 14], А.П. Виноградова [160], В.В. Ковальского [40] и сотрудников Биогеохимической лаборатории (БИОГЕЛ). В.И. Вернадский одним из первых ученых в 1922 г. указал на аккумуляцию кремния рядом растений, водорослей и водных организмов [13].

Стимулирующее влияние бора на рост и развитие растений было обнаружено в 1923 г. и описано в статье К. Warington [245]. Сравнительно рано была выявлена биологическая роль меди в окислительно-восстановительных реакциях млекопитающих [169]. Вслед за медью в организмах был не только обнаружен марганец, но и открыта его биологическая роль в организме млекопитающих [132, 176].

Огромную роль в учении о микроэлементах сыграло открытие биологической роли цинка. Это было сделано в 1934 г. одновременно М. Bodansky [132] и W. R. Todd с сотр. [238]. Если первый из упомянутых авторов выявил присутствие цинка и меди в мозге человека, то вторая группа исследователей обнаружила ростостимулирующий эффект соединений цинка в опытах на крысах [238]. Однако открытие биологической роли цинка относят ученику Луи Пастера Yu. L. Raulin в 1869 г. при изучении оптимальной среды для культивирования *Aspergillus niger*. Он обнаружил, что микродобавки солей цинка активировали рост плесени. Кроме микроколичеств цинка среда для *A. niger* содержала (на 1,5 л): 70 г сахарозы, 4 г винной кислоты, фосфат и нитрат аммония, а также микроэлементы [209a].

Открытие биологической роли кобальта связано с выяснением этиологической роли «сухотки» – эндемического заболевания овец в Новой Зеландии и Австралии. Как оказалось, этиологическим фактором был недостаток кобальта в почвах и пастбищных растениях, обусловленный экстенсивным земледелием и природными факторами. Это открытие связано с активностью Е. Underwood и R.J. Harvey в 1938 г. [239]. В бывшем СССР В.В. Ковальским и сотр. ВИЖа в 50-х гг. прошлого столетия была выявлена зональная биогеохимическая провинция Нечерноземья с недостатком одновременно кобальта и меди и нарушением синтеза витамина В₁₂ в кишечнике овец [55].

Концентрирование лития растениями рода василистниковые и рубидия в организмах было обнаружено Т.Ф. Боровик-Романовой в 1946 г. [10]. А в 1949 г. J.F. Cade использовал соли лития для снижения возбудимости нервной системы пациентов. Соли лития обладают также инсулиноподобным действием [40].

Таблица 4.1. Открытие биологической роли микроэлементов

№ п/п	Микроэлемент	Год открытия	Ссылка
1	Железо	XVII столетие	П.А. Верболович, А.Б. Утешев [11]
2	Йод	1820	J.R. Coindet [143]
3	Кремний	1922	В.И. Вернадский [13]
4	Бор	1923	K. Warington [245]
5	Медь	1928	E.B. Hart. et. al. [169]
6	Марганец	1931	A.R. Kemmerer, W.R. Todd [176]
7	Цинк	1934	M. Bodansky [132]; W.R. Todd et al. [238]
8	Кобальт	1938	E.J. Underwood, R.J. Harvey [239]
9	Рубидий	1946	Т.Ф. Боровик-Романова [10]
10	Литий	1949	J.F. Cade [136]
11	Молибден	1953	E.C. De Renzo. et. al. [146a]; D.A. Richert. W.W. Westerfeld [211]
12	Бром	1956	J.W. Huff et al. [172a]
13	Селен	1957	K. Schwarz, C. Foltz. [228]
14	Ванадий	1959	C.E. Lewis [182]
15	Хром	1959	K. Schwarz, W. Mertz [229]
16	Олово	1970	K. Schwarz et al. [230]
17	Фтор	1972	K. Schwarz, D.B. Milne [231]
18	Стронций	1972	H.A. Schroeder et al. [223]
19	Никель	1974	M. Anke et al. [125]

№ п/п	Микроэлемент	Год открытия	Ссылка
20	Мышьяк	1975	F.N. Nielsen [198]
21	Свинец	1975	K. Schwarz [226]
22	Кадмий	1978	M. Anke et al. [127]

С открытием биологической роли молибдена связано не только установление его антагонизма с медью и сульфатами, но и обнаружение молибден-содержащего фермента ксантиноксидазы [40, 111, 112, 122]. В последующем молибден был обнаружен в растениях семейства бобовые (Leguminosae), а затем в фитоэнзимах, регулирующих нитрат-редуктазную и сульфат-редуктазную активность [243].

Малые количества брома оказали положительный эффект как ростостимулирующее средство для лабораторных животных. Избыток брома тормозил проводимость нервных импульсов в нейронах коры большого мозга [128, 134, 201].

Биологическую роль ванадия связывают с влиянием его солей на метаболизм холестерина в организме человека [170, 171, 195]. Кроме того, были обнаружены порфириноподобные соединения у асцидий [15].

Ряд открытий в области биологической роли микроэлементов принадлежит немецкому ученому Клаусу Шварцу (K. Schwarz) (рис. 4.1). Прежде всего это касается незаменимой роли микроколичеств селена. 50 лет назад было установлено развитие некротической дегенерации печени у крыс, содержавшихся на рационе с казеином, обработанным 0,1 М раствором гидроокиси натрия. Щелочной гидролиз казеина удалял какие-то жизненно важные вещества. К. Шварц считал, что удаляются витамин Е и серосодержащие аминокислоты. Однако в ряде случаев некротическая дегенерация печени проявлялась и у животных, получавших корма с нормальным содержанием и витамина Е, и серосодержащих аминокислот. Поэтому возникло предположение о существовании третьего фактора, отсутствие которого в кормах способствовало развитию заболевания [228].



Профессор K. Schwarz
(1914-1978)



Профессор F.N. Nielsen



Профессор G.N. Schauzer
(1933-2014)

Рис. 4.1. Выдающиеся ученые в области изучения биологической роли микроэлементов.

Добавка к рациону крыс экстрактивных веществ из пивных дрожжей или казеина без витамина Е и серосодержащих аминокислот предотвра-

щала заболевание. Экстракты из почек животных также обладали профилактическим влиянием [228]. Проводилось выделение различных вытяжек, фракций и гидролизатов из пивных дрожжей и почек животных, а также испытание их действия на некроз печени крыс. Неизвестное вещество, предотвращающее развитие заболевания, было названо фактором 3. Позднее установлено, что в почках существует два различных компонента, обладающие активностью фактора 3. Они получили наименование α - и β -фактор 3. Исследования позволили обнаружить, что α -фракция препарата содержала значительные количества селена, причем активность была тем выше, чем больше в нем было этого химического элемента. Испытание селенита натрия, эквивалентного (по содержанию селена) α -фактору 3, показало, что указанные вещества действовали аналогично. Селенит в дозе, составляющей 1 % от его хронической токсической дозы (300-400 мкг/кг рациона), был в 500 раз активнее витамина Е и в 250000 раз активнее 1-цистина при некротической дегенерации печени. Именно этот период (1957 год) относят к открытию немецкими учеными Клаусом Шварцем и Кальвином Фольцем защитного эффекта селена на организм, а именно его способности предотвращать некроз гепатоцитов крыс [228].

Более поздние исследования дали основание предположить, что недостаток селена и витамина Е в рационе вызывает развитие 20 патологических нарушений сельскохозяйственных животных, получивших название болезни недостаточности [66]. Очевидно, в данном случае подразумеваются заболевания, обусловленные недостатком в рационе селена и витамина Е. Однако термин не совсем удачен, так как он не отражает сущности заболевания.

Кроме селена группа ученых под руководством Клауса Шварца открыла биологические свойства хрома, олова, свинца и фтора [226-231]. Заслуги К. Шварца были достойно оценены как в Германии, так и в других странах [133].

Благодаря работам К. Шварца были активизированы исследования в области молекулярной биологии селенопротеинов. Первые селенопротеины были обнаружены как у млекопитающих, так и у бактерий, что свидетельствует о том, что микроэлемент может выполнять свою биологическую функцию как неотъемлемая составляющая ферментов. Селенопротеины представляют собой новый класс необычных редокс-активных белков, содержащих 21-ю протеиногенную аминокислоту селеноцистеин (sec) в их активном центре. Человеческий селеногеном состоит из 25 генов, которым присущи различные функции. В настоящее время значимость селена не ограничивается «антиоксидативной защитой» или «защитой от окислительного стресса». Только 5 из 25 генов, кодирующих пероксидазы, оправдывают это упрощение, но существует также регуляция, связанная с демпфированием поколений воспалительных медиаторов, влияющих на синтез инсулина или процессы сперматогенеза [133].

Исследования биологической роли микроэлементов у животных, сохранившихся на полусинтетической диете, проводились также в США Н.А. Schroeder и коллегами в Калифорнии и F. Nielsen в Северной Дакоте. Работы Г. Шроедера касались роли малых концентраций стронция в осификации костной ткани [222-224], а работы G.N. Schauzer – противоразового действия микроэлементов (селена) [220, 221]. Г. Шаузер основал журнал *Biological Trace Element Research*, где публикуются оригинальные

статьи по биологической роли микроэлементов и микроэлементам. Экспериментальные работы Ф. Нильсона посвящены оценке роли дефицита магния в организме млекопитающих. Он также опубликовал данные о том, что бор оказывает разнообразное благотворное воздействие через влияние на образование и/или утилизацию S-аденозилметионина, который участвует в различных биохимических процессах. При лишении бора повышается циркуляция гомоцистеина (продукт утилизации S-аденозилметионина), что было связано с остеопорозом и психическими расстройствами. Кроме того, ученый обнаружил, что кремний способствует заживлению ран и укрепляет иммунитет, влияет на метаболизм коллагена и информационные свойства цитокинов. В отношении никеля Ф. Нильсон установил, что его лишение у экспериментальных животных вызывает недостаточное потребление витамина B₁₂, оказывает влияние на повышение артериального давления, а также усугубляет реакцию на высокое потребление соли [195-198].

Несколько позднее К. Шварца эксперименты по оценке дефицита микроэлементов проводились Манфредом Анке в университете Фридриха Шиллера в Йене (Германия). Но в отличие от К. Шварца, Манфред Анке использовал в опытах крупных животных (коз) [121-128].

Полагают, что ряд ультрамикроэлементов (Al, As, Li, Rb, Br, V, Pb, Ni) также являются необходимыми для организмов, так как содержание животных на полусинтетической диете с очень низкими концентрациями указанных микроэлементов приводило к развитию различных патологий (анемии, абортывание самок, гибель плода, замедление роста, нарушение функций воспроизведения и т.п.). Например, при концентрации свинца в рационе крыс 45 мкг/кг корма у животных развивалась анемия. При низких дозах свинца (50 нг/сутки) у крыс наблюдался гомеостаз металла в крови, а у мышей в опытах *in vitro* – стабилизация гепатоцитов [195]. Но современные исследования не дают однозначного ответа о жизненной необходимости указанных микроэлементов.

Тем не менее, с развитием методов генетики и молекулярной биохимии часть прежних выводов о биологической роли микроэлементов была пересмотрена. Однако современные исследования открыли много нового в метаболизме микроэлементов, в особенности во взаимодействии хозяин – микроорганизм (паразит) [210].

Общая характеристика макро- и микроэлементов

Макро- и микроэлементы в комплексе с биополимерами являются биологически активными веществами, оказывающими на организм животных в экстремальных условиях различное влияние. При избытке в рационе селена у животных развивается алкалоз, при высоком содержании фтора в кормах – нарушение роста костной ткани. Высокое содержание в рационе тяжелых металлов (ртуть, кадмий, медь, цинк, свинец) оказывает отрицательное влияние на функционирование печени и почек, нервную систему и организм в целом. Некоторые химические элементы и их соединения относят к группе высокотоксичных веществ с ЛД₅₀ 3-7 мг/кг живой массы (селен, мышьяк, сурьма, таллий). Повышенное содержание в рационе токсичных химических элементов и их соединений приводит в ряде случаев к снижению генитальных функций животных, развитию анемии, проявлению эмбриотоксического действия.

Высокий уровень токсичных химических элементов в кормах для сельскохозяйственных животных может быть вызван их поступлением в пастбищные и кормовые растения около рудных месторождений, в результате техногенного загрязнения вблизи заводов и комбинатов, возделывания кормовых трав на неизвестных по составу территориях (например, в зоне орошения), применения новых удобрений и кормовых добавок (в частности, продуктов микробиологического синтеза, криля, отходов пищевых заводов, премиксов, минеральных солей), передозировкой лекарственных препаратов (селенит натрия, сульфат меди), попаданием пестицидов, содержащих токсичные химические элементы, в корма.

Основными функциями химических элементов являются: пластическая (структурная), каталитическая, конформационная, детоксицирующая. Формирование пула химических элементов и их метаболизм в основном контролируются генетически. Эндогенная физиолого-биохимическая роль ряда микроэлементов общеизвестна: катализ биологически активных веществ, включая витамины, ферменты, гормоны, участие в процессах дыхания, нервной проводимости, восприятии света, обезвреживании ксенобиотиков, избытка перекисных соединений и свободных радикалов и другие (рис. 4.2).

Формирование пула макро- и микроэлементов зависит от многих факторов, главным из которых является уровень содержания химических элементов, форма соединений и особенности всасывания. При этом всасывание макро- и микроэлементов различно по механизмам. В последнем случае преобладают процессы комплексообразования и участие специальных молекул-переносчиков.



Рис. 4.2. Основные гипомикроэлементозы сельскохозяйственных животных в связи с нарушением обменных процессов и патологическими признаками [88, 59]

Параметры всасывания, накопления и выведения некоторых химических элементов в организме животных освещены недостаточно. Тем не менее, в этом отношении представляют интерес указанные параметры в отношении условного человека, приведенные в табл. 4.2. По сравнению с металлоидами (селен, мышьяк, фтор, йод) большинство катионов металлов слабо всасывается в желудочно-кишечном тракте. Так, степень всасывания меди и цинка равна 0,5, кобальта – 0,3, а никеля и кадмия – 0,05. Однако, несмотря на низкую всасываемость ряда соединений металлов в желудочно-кишечном тракте животных, их высокое сродство к SH-, -S-S-, аминогруппам и особенности циркуляции приводят к длительному пребыванию металлов в организме животных. Регуляция всасывания микроэлементов – одна из актуальных и нерешенных проблем в кормлении животных и питании человека.

С процессами всасывания химических элементов связана биологическая доступность минеральных веществ для животных. Последняя зависит от возраста, генотипа, пола, физиологического состояния и интерференции кормовых факторов. Например, поступление в организм животных кальция и фосфора из рациона зависит не столько от их соотношения, сколько от абсолютного количества, а также концентрации витамина D. Оптимальное соотношение Са:Р важно в том случае, когда содержание в кормах обоих макроэлементов или одного из них недостаточно. Использование же фосфора из кормов зависит от соотношения Са:Р в большей степени, чем усвоение кальция [25]. Это точку зрения разделяет также профессор А.Г. Кабыш [52].

Таблица 4.2. Параметры всасывания, накопления и выведения некоторых химических элементов в организме условного человека *

Химический элемент	Степень всасывания в жел.-киш. тракте	Кратность накопления во всем организме	Кратность накопления в мышечной ткани	Период полувыведения, Тб, сутки
Мышьяк	1,0	18	18	12,5
Селен	0,9	107	87	11
Молибден	0,8	32	15	27,5
Фтор	1,0	1450	16	608
Йод	1,0	5,5	6,5	138
Медь	0,5	20,5	18,5	28-30
Цинк	0,5	177	138	245
Ртуть (орг.)	0,4	-	865	576-600
Кобальт	0,3	5	4	11,5
Свинец	0,2	120	11	60 ^{а)}
Олово	0,2	17	15,8	35-36
Железо	0,1	262	206	800-1800
Хром	0,1	44	12	83
Сурьма	0,1	158	117	20-35 ^{а)}
Никель	0,05	25	14,2	350-667
Кадмий	0,05	333	253	2306-4612

Примечания: таблица составлена по данным Ю.И. Москалева [76] с дополнениями. а) в опытах на крысах.

Всасывание – фракция элемента, поступающая в кровь из желудочно-кишечного тракта; кратность накопления – отношение количества элемента во всем организме (или в ткани) к количеству элемента, потребляемому за сутки; Тб – биологический период полувыведения элемента (сутки), или время, в течение которого содержание элемента в органе или организме уменьшается вдвое.

В результате биогеохимических исследований таксонов биосферы установлено проявление реакций у животных и человека на геохимические факторы среды (на содержание химических элементов в почвах, водах, растениях, растительных кормах и пищевых продуктах). Особенно большое значение в реакциях организмов на химические элементы среды приобретает близость их содержания к нижним или верхним пороговым концентрациям. Согласно В.В. Ковальскому [55, 56], между нижними и верхними пороговыми концентрациями содержание химических элементов в почвах и кормах, соответствующее норме, может изменяться в несколько раз, например, содержание йода в почвах в среднем в 8 раз, в кормах в среднем в 17 раз, содержание молибдена в почвах – в 3 раза, в кормах – в 12 раз и т.д. При изменении в несколько раз в кормах концентрации отдельных микроэлементов организм способен во многих случаях регулировать процессы обмена веществ, но напряжение регуляторных механизмов в таком случае все время возрастает по мере приближения к пороговым концентрациям и может наступить срыв нормальной их функции при дальнейшем понижении или повышении содержания в кормах химических элементов.

При этом у животных организмов могут развиваться заболевания обмена веществ, которые благодаря их причинной связи со средой данной местности названы эндемическими. Еще недостаточно изучены заболевания животных организмов, вызываемые недостатком бора, стронция, свинца, но установлено, что избыток этих элементов в естественной среде может вызывать эндемические болезни животных и человека. Эндемические болезни, вызываемые недостатком кобальта, цинка или йода, недостатком или избытком меди, фтора, марганца, селена, напротив, в настоящее время достаточно глубоко изучены (табл. 4.3). Достоверно установлена зависимость от дозы характера действия химического элемента на отдельные системы организма и на целый организм. В природных условиях, несмотря на сложность химического состава геохимической среды, обычно ведущее значение в возникновении эндемических заболеваний имеет один химический элемент, который находится в среде в особенно дефицитном или избыточном количестве. В ряде случаев может сказываться на возникновении эндемии одновременное низкое или повышенное содержание в пище нескольких химических элементов или их соотношений, например кобальта и меди, кобальта и йода, меди, марганца и йода, стронция и кальция. В этих случаях эффект действия микроэлементов может определяться параллельным нарушением нескольких обменных процессов, в каждом из которых один элемент имеет ведущее значение. Как правило, этиологическая роль химических элементов в патогенезе биогеохимических эндемий носит сложный характер. Для понимания реакций организмов на факторы геохимической среды необходимо выяснить основные точки приложения химических элементов к биохимическим процессам и установить их звенья, вовлекающие целый организм в реакции на недостаток или избыток определенных элементов, т.е. установить причинные зависимости и объяснить значение каждой стадии в интегральном проявлении реакции организма [56].

Таблица 4.3. Краткая характеристика некоторых эндемических болезней сельскохозяйственных животных

Заболевание	Симптомы	Участие химических элементов	
		Дефицит	Избыток
Эндемический зоб	Нарушение синтеза и метаболизма гормонов щитовидной железы	I, Cu, Se	Ca, Sr, Pb, F, S
Гипокупроз (алиментарная анемия)	Нарушение регенерации эритроцитов, образования Нб, снижение тканевого дыхания, отек и размягчение мозга	Cu	Mo
Энзоотическая атаксия	Снижение активности оксидаз, энцефаломалиция	Cu, Co, I	B, Mo, Pb, Mn, Zn, S
Гиперкупроз	Гемоглобинурия, паренхиматозная желтуха		Cu
Гипокобальтоз (сухотка, болотная болезнь)	Анемия, анорексия, нарушение эритропоэза, обмена белков и углеводов	Co	Mn, Sr, B, Ca, P
Гиперкобальтоз	Хронический токсикоз, анорексия, нарушение роста, полицитемия, нефросклероз		Co
Паракератоз	Поражение кожи, слизистых оболочек, дерматит, алопеции, анемия, отек конечностей	Zn	Ca
Эндемический кариес зубов	Стоматит, разрушение дентина и эмали, молочно-белая крапчатость	F	*
Флюороз	Поражение зубов, пигментация, нарушение оксификации, остеодистрофия		F
Гипомагниемия	Недостаток магния, нервно-мышечные расстройства, нарушение ионного равновесия	Mg, Ca	
Гипокальциемия	Тетания, спазмы скелетных мышц, гортани, желудочно-кишечного тракта	Ca	
Борный энтерит	Диарея, исхудание, анемия	Cu	B
Молибденовый токсикоз (молибденоз)	Гастрит, анемия, утолщение суставов, нарушение обмена азота	Cu, S, Co, Zn, Fe	Mo
Остеодистрофия	Нарушение Са-Р обмена, функций и строения костной ткани	P, Ca, Co, Mn, I	Mg, F, S, Sr, Ba, B, Ni
Уровская болезнь	Нарушение нейроэндокринной системы, дистрофические и дегенеративные изменения в костной ткани, хряще	Se, I, Cu,	Ba, Sr, Cr, Mn, P
Беломышечная болезнь	Нарушение минерального, углеводного и белкового обмена, поражение сердечной и скелетной мышц, их ригидность	Se (Co, Cu, I)	Ca, Mo
Энзоотическая многоглобинурия лошадей	Дистрофия поперечно-полосатой мускулатуры	Se (Mn, I, Co, Ca, P)	
Свинцовый токсикоз	Расстройство центральной нервной системы, парез или паралич задних конечностей, анемия		Pb
Кадмиевый токсикоз	Нефроз, нарушение Са-Р обмена, остеопороз, остеолитиз, анемия	Zn, Cu	Cd
Литиевый токсикоз	Выпадение шерсти, гиперкальциемия, гипергликемия	Cu, Co, I, P	Li
Никелевый токсикоз	Ni-экзема, потеря зрения, гастроэнтерит, тромбоз сосудов		Ni (Ba, Fe, F)

Примечание: * множество других факторов, включая биогеохимические.

При геохимических эндемиях, кроме специфических признаков нарушения обмена веществ, существуют общие расстройства жизнедеятельности. К ним относятся у сельскохозяйственных животных падение продуктивности, нарушение воспроизводительной способности животных, понижение иммуно-биологических свойств организмов.

Вопрос о проявлении микроэлементозов среди диких животных недостаточно изучен. Существуют данные, что в пределах некоторых районов Болгарии, бедных медью, кобальтом и йодом, у серн обнаружен эндемический зоб. Выявлены также случаи паракератоза среди диких и домашних животных в условиях недостатка цинка [23]. По мнению Т.Г. Дерябиной, нарушение микроэлементного баланса может быть причиной заболеваемости зубров гнойно-некротическим баланопоститом (с ярко выраженной патологией в генитальных органах) [32]. Данное предположение основано на фактическом умеренно повышенном уровне содержания ряда микроэлементов (кадмий, свинец, хром, никель) в организме зубров, снижении концентраций меди и кобальта в органах и тканях и косвенных данных о влиянии ТМ на различные физиолого-биохимические процессы у других видов животных.

Наряду с моногипер- и гипомикроэлементозами животных в настоящее время возникает проблема комплексных элементозов, проявляющихся в результате экстенсивного ведения сельского хозяйства и касающаяся преимущественно высокопродуктивных животных. По мнению В.Т. Самохина, главными причинами расстройств здоровья животных всех видов и пород со всеми неблагоприятными последствиями являются экологические факторы: то есть условия окружающей среды и, главное, первостепенное значение имеет дисбаланс питательных веществ в рационах кормления животных, в частности – дефицит микроэлементов: меди, цинка, марганца, кобальта, йода, селена [87, 89]. При длительном дефиците или снижении поступления биологически активных макро- и микроэлементов в организме возникает патологическое состояние – хронический комплексный гипомикроэлементоз, наносящий значительный экономический и экологический ущерб [88]. У всех видов животных и у человека он проявляется расстройством течения всех видов обмена веществ и, прежде всего, снижением биосинтеза и функциональной активности нуклеиновых кислот, которые выполняют важнейшую биологическую роль – синтез белков, а это означает, что падает биосинтез гормонов, ферментов, иммуноглобулинов.

В зависимости от степени, продолжительности и сочетания дефицита отдельных микроэлементов интенсивность проявления патологических процессов в обмене веществ бывает различной и протекает в скрытой форме или с проявлением видимых клинических признаков патологий. Нарушения в обмене веществ, накопление промежуточных и конечных и токсичных продуктов обмена: мочевины, кетоновые тела, свободные радикалы и другие метаболиты выявляются в лабораториях биохимическими методами исследований крови, мочи, молока. В тканях всех органов и систем наступают субклеточные и патоморфологические изменения, которые сопровождаются резким нарушением их функциональных отпавлений и выявляются гистологическими исследованиями тканей пораженных органов [2, 56, 88, 107]. Снижение показателей общей неспецифической резистентности и иммуно-биологической реактивности в результате нарушений обмена веществ резко

ограничивают адаптационные свойства организма сопротивляться биологическим (микробы, вирусы и др.) и абиотическим (ксенобиотики) факторам, которые в последние годы интенсивно накапливаются и активизируются во внешней среде. По этой причине в хозяйствах у животных повышена заболеваемость не только незаразными, но также и инфекционными болезнями в результате насаивания различных токсикозов, вызванных грибами, солями тяжелых металлов, пестицидами и другими веществами.

В связи с развитием комплексных микроэлементозов отметим роль микроэлементов в патогенезе вирусных и инфекционных заболеваний. В частности, представляет интерес связь недостатка микроэлементов с этиологией вирусных заболеваний. Установлена трансформация невирулентного РНК-ового вируса Коксаки типа В3 (CVB3/0) в вирулентный у мышей при содержании их на рационе с недостатком селена в результате необратимой мутации, связанной с видоизменением структуры генома [130, 180]. По-видимому, это имеет непосредственное отношение к миопатии – эндемической болезни Кешана, распространенной в районах КНР с недостатком селена в среде. На конгрессах по проблемам биологической роли микроэлементов (Бангкок, 2005; Херсонес, 2007; Санкт-Петербург, 2017) неоднократно подчеркивалась роль цинка и других микроэлементов в патогенезе некоторых бактериальных заболеваний органов человека и животных. Поэтому проблема оценки недостаточности микроэлементов приобретает особую актуальность.

Представляют несомненный интерес микроэлементные взаимодействия хозяин – паразит, хозяин – микроорганизмы. Известно, что организм человека и животных аккумулирует необходимые микроэлементы, такие как железо, марганец, медь и цинк, с конкретными соединениями (включая белки), чтобы резервировать эти металлы от вторжения патогенов («пищевой иммунитет»). Таким образом, связывание металлов отражается на устойчивости к инфекции. Статус селена также может влиять на взаимодействие хозяин – патоген, но патогены имеют механизмы противодействия этой защитной способности хозяина. Как микроорганизмы, так и паразиты (гельминты) весьма устойчивы к воздействию особо высоких и, следовательно, токсичных уровней ионов металлов. Вторичный защитный механизм обусловлен продуцированием (врожденными иммунными клетками хозяина) реактивного кислорода и азота; это также может привести к повреждению тканей хозяина. Кроме того, газотрансмиттеры оксида азота (оксидант) и оксида углерода косвенно участвуют в побочных эффектах (депротекция и защита, связанные с метаболизмом гема), возникающих в результате иммунного ответа.

Опосредованные изменения гомеостаза железа у хозяина непосредственно влияют на распространение микробов. В зависимости от типа возбудителя могут быть инициированы различные регулирующие механизмы. Ограничение доступности железа может быть эффективной стратегией ограничения внеклеточных бактерий, хотя такая стратегия наносит ущерб внутриклеточным патогенам [210].

Гомеостаз железа частично связан с гомеостазом меди. Недостаток меди в организме млекопитающих предрасполагает к инфекционным заболеваниям, в какой-то степени как следствие потери нейтрофилов, индуцированной неадекватным поступлением или усвоением меди. Наконец, существует четкая корреляция между бактериальными инфекциями и снижением концентрации Zn из сыворотки крови. В целом дефицит Zn снижает иммунную

защиту от инфекций, хронических воспалительных заболеваний и снижает клеточную активацию, в то время как высокие уровни цинка могут препятствовать эффективной трансдукции сигнала [142].

Следует обратить внимание на процессы взаимодействия биологически активных макро- и микроэлементов. Они наблюдаются как в процессе образования и трансформации планетного вещества, в эпигенетических и гипергенных процессах (миграция и дифференциация вещества), так и в биогеохимических процессах (аккумуляция и рассеяние химических элементов организмами). Конкурентные и синергетические связи между макро- и микроэлементами наблюдаются на стадии всасывания, на фазе проникновения через мембраны, на молекулярном и генетическом уровнях и на взаимоотношении хозяин – микроорганизм (паразит, патоген) [94].

Особое значение приобретают конкурентные и синергические связи между химическими элементами и продуктами метаболизма различных организмов. Общеизвестны такие взаимодействия между кальцием и цинком, кальцием и кадмием, кальцием и стронцием, кальцием и фосфором, медью и молибденом, уровнем сульфатов и медью, селеном и йодом и др.

Кроме точек приложения микроэлементов в обмене веществ в настоящее время особую роль придают именно взаимодействиям между микроэлементами и между макро- и микроэлементами. В связи с этим уместно напомнить развитие В.В. Ковальским оригинального научного направления – ферментной адаптации [56, 59-61, 111]. Так, было установлено, что в зависимости от геохимических условий – соотношений и концентраций молибдена и меди в среде, пастбищных растениях и кормах активность ксантиноксидазы печени и почек животных меняется. Было установлено 2 активных центра в молекуле фермента, соответственно содержащие Mo и Cu, связанные с активностью металлопротеида [111]. В специальных опытах на дойных коровах при выделении ксантиноксидазы из молока и ее разделении на изоферменты была обнаружена дифференциация фермента на изоферменты, по-разному связанные с уровнем меди и молибдена в рационе животных.

Результаты исследований во многом связаны с механизмами регуляций в организме животных в условиях биогеохимических провинций и геохимически аномальных биогеоценозов. Так, на уровне тканей нами обнаружен антагонизм между медью и молибденом [99] (рис. 4.3).

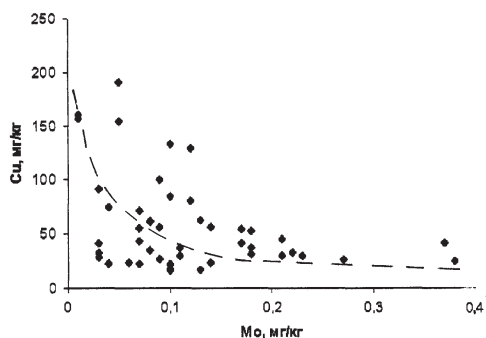


Рис. 4.3. Связь концентраций меди и молибдена в волосах дойных коров при избытке меди в рационе (число проб = 46).

Известно, что Московская область является в основном регионом с низкими (фоновыми) концентрациями меди и молибдена в растениях и кормах животных. Умеренный дефицит кобальта, селена и других микроэлементов в кормах хозяйств восполняется введением в рацион специальных кормовых добавок, что в ряде случаев не является эффективным. В частности, резко повышенное содержание меди в волосяном покрове коров в хозяйстве «Совхоз им. Ленина» (до 190-200 мг/кг) связано с обработкой животных сульфатом меди и повышенными концентрациями микроэлемента в рационе животных. Фоновое содержание меди в волосах животных не превышает 8-10 мг/кг. С целью выявления влияния высоких концентраций меди на уровень молибдена в организме коров в хозяйстве «Совхоз им. Ленина» было отобрано 46 проб волосяного покрова из кисти хвоста животных. Представляет интерес диаграмма зависимости содержания меди и молибдена в волосах коров (рис. 4.3). Нетрудно заметить, что высокое содержание меди отражается на концентрациях молибдена. При резком увеличении присутствия меди в волосах уровень молибдена падает. Таким образом, в экстремальных условиях антагонизм двух микроэлементов проявляется, что подтверждает вывод о конкурирующем взаимоотношении меди и молибдена в организмах, обитающих в экстремальных геохимических условиях.

Существует попытка систематизировать связи между биологически активными химическими элементами (рис. 4.4). При этом важную роль в усвоении макро- и микроэлементов играют пищевые компоненты (фитат, уровень углеводов, органические кислоты, гуминовые кислоты и др.).

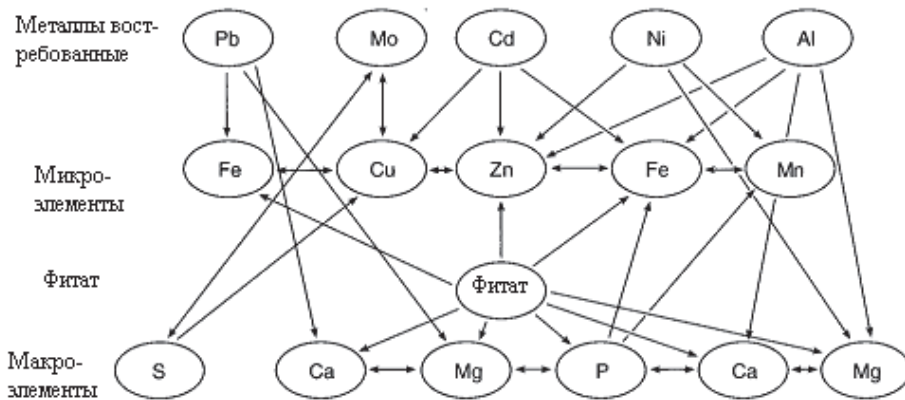


Рис. 4.4. Взаимодействие между и среди некоторых макро-, микро- и ультрамикроэлементов [121].

Схемы такого взаимодействия были приведены также в главе 3.

В отношении коррекции микроэлементозов следует обратить на новые способы – нанотехнологии. Характерной чертой наноматериалов является их размер, не превышающий одного или нескольких нм. Такие размеры

сравнимы с диаметром рибосом и ДНК. При этом размеры бактерий изменяются в пределах 100-10 000 нм, вирусов – 20-300 нм, белков – 2-100 нм, толщины мембран клеток – 1-100 нм.

В настоящее время в связи с широкомасштабными исследованиями и внедрением наноструктурированных материалов используются технологии применения микроэлементов для коррекции их дефицита и избытка в организме растений, человека и животных [18]. Наночастицы железа и других микроэлементов включают в состав премиксов для повышения резистентности животных и их продуктивности. Наносеребро и наномедь применяют при обеззараживании молока в процессе его фильтрации через специальные мембраны. Наночастицы кремния и кремнийорганические эфиры трис(2-оксиалкил) амина и их производных оказались полезными в растениеводстве как средства, повышающие резистентность растений к холоду и засухе. Кроме того, наноматериалы используют как катализаторы и как носители биологически активных соединений, привитых к наночастицам углерода и кремния [18].

Функции и особенности метаболизма некоторых макро- и микроэлементов

Кратко остановимся на биологической роли отдельных макро- и микроэлементов.

Кальций

Как химический элемент кальций был открыт еще в 1808 г. сэром Humphry Davy и Berzelius и Pontin [206]. Название химического элемента переводится с латинского как известь. Са является типичным макроэлементом земной коры и биосферы в целом. Его среднее содержание в верхней части континентальной коры по данным различных авторов колеблется от 25,46 до 38,9 г/кг [30, 167]. Различия в данных связаны с неодинаковыми оценками мощности осадочного и гранитно-гнейсового слоев континентальных и субконтинентальных блоков земной коры, методическими и аналитическими аспектами. Соединения Са многочисленны в земной коре, но преобладают карбонаты, фосфаты, сульфаты и силикаты. В верхней части континентальной коры 94,6% массы Са сконцентрировано в его собственных минералах, и только 3,4% рассеяно как изоморфная примесь в других [30]. Из биолитов известны известняки, ракушечник, фосфат Са и др. В почвах среднее содержание Са изменяется от 13,7 [17] до 24 [232] г/кг, но оно заметно ниже, чем уровень содержания Са в земной коре. Это связано с процессами выветривания и почвообразования, особенностями его миграции. В травянистых растениях средние концентрации Са варьируют в еще большей степени: от 5,56 [70] до 17,84 [84] г/кг сухого вещества, но наиболее часто – 15-20 г/кг сухого вещества.

В организме млекопитающих уровень содержания элемента составляет около 1,5%. При этом основная масса Са сосредоточена в костной ткани скелета и зубов. Наиболее важной минеральной составляющей костной

ткани является нерастворимый фосфат кальция в виде гидроксилапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (рис. 4.5) и аморфного фосфата кальция.

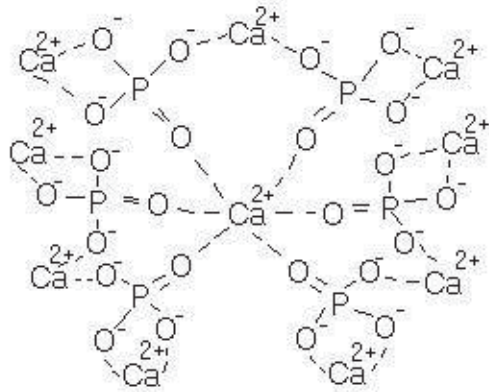


Рис. 4.5. Схема структуры гидроксилапатита.

Кальций является жизненно важным макроэлементом. В составе костной ткани, кроме кальция в форме гидроксилапатита, присутствуют карбонаты, фториды, гидроксиды и значительное количество цитрата кальция. Химический состав костной ткани (в %): 20% – органический компонент, 70% – минеральные вещества, содержание воды в среднем составляет 10%. Соотношение кальций/фосфор равно 1,5. Костная ткань – основное депо кальция. Кальций также играет роль в мышечном сокращении/расслаблении, свертываемости крови, ферментативном регулировании, стробировании K^+ каналов, стабилизации белковых структур и сигнальной трансдукции. Внеклеточный $\text{s}(\text{Ca}^{2+})$ превышает внутриклеточный $\text{s}(\text{Ca}^{2+})$ с коэффициентом $2,5 \times 10^3$. В метаболизме Ca^{2+} участвуют в основном паратгормон, кальцитонин и кальцитриол.

Полагают, что позвоночные со скелетом, содержащим кальций, появились в процессе эволюции биосферы в период насыщения ее кислородом. В умеренно восстановительной обстановке структурную роль играл не кальций, а кремний. Кальций участвует в глобальном биогеохимическом цикле, связывая свободный диоксид углерода организмами в водных резервуарах. Эта регуляторная роль кальция в настоящее время ослаблена техногенными причинами (неумеренное сжигание топлива и поступление в среду массивного количества металлов, ослабляющих развитие организмов).

Потребность организма в кальции в известной мере совпадает с нормой его содержания в рационе животных. Нормальные показатели кормового кальция не являются строго фиксированными; они колеблются в зависимости от вида и возраста животных, их физиологического состояния, от состава рациона, наличия или отсутствия в нем элементов-синергистов и антагонистов, других причин.

Кальций поступает в организм животных с кормом и водой. В растениях он связан в хлоропластах с белками и анионами органических кислот. Обогащены кальцием бобовые растения, подсолнечник и другие сложноцветные. Меньше содержится его в злаках, кукурузе и корнеклубнеплодах. Стебли накапливают больше кальция, чем семена.

Основная часть поступившего с кормом кальция под влиянием желудочного сока превращается в хлористый кальций или связывается органическими кислотами. В кишечнике действует механизм активного транспорта кальция. Всасывание ионов этого элемента осуществляется с участием кальций-связывающего белка, вырабатываемого клетками слизистой оболочки тонкого отдела кишечника [59]. Процесс всасывания начинается в ротовой полости животных и ингибируется оксалатами, фитатами, фосфатами, сульфатами, а также ионами магния и алюминия. Повышенная щелочность содержимого кишечника также ослабляет всасывание кальция. В желудке и кишечнике всасывается до 40-50 % кальция. Кальций, мигрирующий из кишечника в кровь, поступает в печень, а затем с кровью распределяется по всем тканям и органам. У млекопитающих средняя концентрация кальция в плазме и сыворотке 10 мг%, а в эритроцитах – около 1 мг%. Выделяется кальций в основном с мочой (до 90%), а у лактирующих коров макроэлемент выделяется с молоком. Кальций, профильтровавшийся в клубочках нефронов, почти на 99 % реабсорбируется в извитых канальцах, выделяется в небольших количествах в неионизированных фильтрующихся комплексах. Потребность его у домашних животных составляет (в г/кг массы тела): коровы – 0,05, телята – 0,32, овцы – 0,03-0,1 и лошади – 0,35-1 [72].

В организме млекопитающих существует гомеостаз кальция, который поддерживается и регулируется гормонами, скоростью проникновения через кишечник и почечный трубчатый эпителий, а также за счет обмена в костной ткани. Гормональная регуляция осуществляется стероидным гормоном 1,25-дигидроксивитамином D_3 ($1,25(OH)_2D_3$), биологически активным метаболитом витамина D_3 и паратироидными гормонами, глюкокортикоидами и эстрогенами. Кроме того, биологически активные пептиды (кальцитонин), а также факторы роста (простагландины) вовлечены в регуляцию кальциевого гомеостаза [72, 206].

Оптимальное соотношение кальция и фосфата для всасывания обоих элементов в кишечнике 1,3 : 1-1,5 : 1. Способствуют усвоению кальция витамин D_3 и лактоза, образующая с кальцием легкорастворимое комплексное соединение.

Между кровью, органами, скелетом постоянно происходит обмен кальцием. В большей мере в нем участвует костная ткань. В костной системе как депо минеральных веществ содержатся быстро обмениваемый лабильный и медленно обмениваемый кальций. Подвижного кальция больше в хвостовых позвонках, ребрах, грудной кости, костях таза и черепа и меньше – в трубчатых костях. При колебаниях уровня кальция в крови лабильный скелетный кальций быстро переходит из костной ткани в кровь или из крови в костную ткань.

Кальций включается в мембраны клеток тканей органов, связывается с белками и фосфолипидами, является одним из важных компонентов системы, определяющей ее проницаемость. Максимальным сродством к кальцию обладают – парвальбумин, кальмодулин, тропонин С, α -лактальбумин [44].

В цитоплазме он связывается с белками и нуклеиновыми кислотами. Накапливается в митохондриях, в эндоплазматическом ретикулуме мышечных клеток. Ионам кальция принадлежит важная роль в соединении мембран-

ных поверхностей смежных клеток, он включается в состав Са-мукополисахаридного межклеточного вещества, снижает поверхностный отрицательный заряд клеток. Ионы кальция непосредственно участвуют в генерации электрических потенциалов, определении степени возбудимости клеток нервной и мышечной систем. Находясь в саркоплазматическом ретикулуме, они участвуют в сокращении мышечных волокон. Выходя в межфибриллярные щели, ионы кальция активируют актин и миозин, преобразование свободной энергии аденозинтрифосфата (АТФ). Кальцийсвязывающие белки функционируют в процессах мышечного сокращения, нервной проводимости и гормональной регуляции.

Как жизненно необходимый макроэлемент кальций обладает свойством склеивать хромосомы. Он регулирует обмен большого числа молекул, клеточные и системные процессы у позвоночных и, естественно, незаменим для роста организма. Его участие установлено в процессах клеточной пролиферации, протекании нервной проводимости (снижение нервной возбудимости, активирование ацетилхолинэстеразы), в процессах мышечного сокращения, стимуляции деятельности сердца и множественных эндокринных функций, в регуляции водного обмена. Ионы кальция активируют актомиозинаденозинтрифосфатазу, лецитилазу, Ca^{2+} -АТФ-азу, рибонуклеазу, тормозят активность енолаз и дипептидаз, входят в состав фермента амилазы, участвуют в ферментативных процессах свертывания крови (в образовании тромбопластина, тромбина) и молока [2, 67, 206].

Кальций используется у лактирующих животных для формирования состава молока, а у птиц в период яйцекладки – скорлупы яиц. Специальной регуляторной системой содержание ионизированного кальция в крови поддерживается на относительно постоянном уровне. Поддержание ионного равновесия осуществляется за счет кальция, поступающего с кормом, всасывающегося в кишечнике, за счет кальция, освобождающегося при диссоциации из кальциево-протеиновых комплексов сыворотки, поступления его из состава скелета.

Полагают, что при длительном недостатке содержания кальция в рационе у животных развивается гипокальциемия, резервы кальция в костной системе постепенно истощаются. Кости подвергаются дистрофии. У молодняка развивается рахит, у взрослых животных – алиментарная ахаликозная остеодистрофия.

Длительный избыток кальция в рационе ведет к развитию гиперкальциемии. Кислотно-щелочное равновесие смещается в щелочную сторону. У животных развивается алиментарная алкалозная остеодистрофия [52].

По мнению А.А. Кабыша, этиология остеодистрофии является комплексной, зависящей от биогеохимической ситуации, состава рациона животных, взаимодействия кормовых факторов, включая соотношения между макро- и микроэлементами. В условиях Южного Урала остеодистрофия ежегодно охватывает большое количество животных, типична для данной зоны и проявляется у рогатого скота различной упитанности, в различное время года. Она характеризуется нарушениями фосфорно-кальциевого обмена, резкими изменениями костной ткани, истощением при наличии достаточного количества кормов. При этом изменяется морфологический, физический

и химический состав крови; понижен почечный порог ко многим веществам; увеличено образование ацетоновых тел; ослаблены моторная и другие функции желудочно-кишечного тракта; наблюдаются функциональные и морфологические изменения печени и других органов.

Учитывая целостность организма и взаимосвязь его с внешней средой, установлено, что диффузное уменьшение отложения солей кальция и фосфора в костях возникает на почве нарушения трофических процессов в организме вообще и в костной ткани в особенности. Последнее связано не с абсолютной недостаточностью солей фосфора и кальция, а с нарушением соотношений в рационе макро- и микроэлементов, обуславливающим снижение усвоения многих веществ, в том числе фосфора и кальция. Особое внимание автор акцентирует на соотношении кальция с магнием, фосфором и стронцием, а также на влиянии марганца и кобальта [52].

Полагают, что на обмен кальция положительно влияет физиологический статус магния, цинка, меди, марганца, железа, селена, бора и фтора. Неблагоприятное влияние на формирование и метаболизм Са и других компонентов костной ткани оказывают повышенные концентрации в рационе свинца, кадмия и кобальта [250].

Фосфор

Фосфор был впервые получен в элементной форме еще в 1669 г. немецким алхимиком Henning Brand из остатка после выпаривания мочи человека [80]. Фосфору принадлежит 12-е место по распространенности в земной коре. По оценкам различных авторов, содержание фосфора в земной коре составляет 0,093-0,12%, в растениях – 0,23% (на сухое вещество), а в наземных животных – 0,17-0,44% (на сухое вещество) [56]. Роль фосфора в биосфере огромна. Это не только пластическая функция (костная ткань), но и энергетическая и генетическая. Известно, что фосфор – компонент АТФ, ДНК и РНК (рис. 4.6), а процессы фосфорилирования – ключевые этапы в метаболизме соединений фосфора. В условиях техногенеза биосферы фосфор интенсивно изымается из земной коры и рассеивается человеком в форме удобрений, кормовых добавок, пестицидов. При избытке фосфора в поверхностных водоемах наблюдается неблагоприятный процесс их эвтрофикации.

Фосфор содержится не только в костях, но и в составе белков, нуклеиновых кислот, липидов (фосфолипиды), фосфорных эфиров, углеводов (глюкозо-1-фосфат, глюкозо-6-фосфат, фруктозо-6-фосфат, фруктозо-1,6-дифосфат) и триозофосфатов. Он участвует в синтезе нуклеиновых кислот, гликолизе, гликогенолизе, окислении жирных кислот, глицерина. Фосфорная кислота входит в состав коферментов НАД, НАДФ, ФАД и других физиологически активных веществ (рис. 4.6). В костной ткани аккумулируется до 70% фосфора в соединении с кальцием. Структурная роль фосфора связана с его включением в ядра и цитоплазму клеток мягких тканей. В сочетании с другими химическими элементами фосфор поддерживает клеточное осмотическое давление и кислотно-основной баланс [237].

Фосфор поступает в организм животных с кормами и водой. В растениях он содержится в основном в форме органических соединений – солей фитиновой кислоты, фосфолипидов, нуклеиновых кислот. Высоко содержание фосфора в зерне, а также в морских продуктах (рыбной муке

и криле). Естественные соединения фосфора в форме солей не обладают токсическими свойствами. Однако известны высокотоксичные пестициды и боевые отравляющие вещества, содержащие фосфор. Потребность животных в фосфоре (в г на кг массы тела): крупный рогатый скот – 0,2-0,25, овец – 0,02-0,05, лошадей – 0,6. У молодых животных потребность в фосфоре намного больше, чем у взрослых.

Всасывание соединений фосфора у животных происходит в основном в тонком отделе кишечника. На абсорбцию фосфора оказывают влияние тип кормов, отношение Ca/ P, pH слизистой кишечника, уровень лактозы и липидов, содержание кальция, витамина D, железа, алюминия, калия, марганца и магния.

Как и в случае кальция, в организме животных существует гомеостаз фосфора. Уровень обоих макроэлементов в плазме (сыворотке) крови животных взаимосвязан и контролируется паратиреоидными гормонами и тиролактонином. У животных с однокамерным желудком любой избыток фосфора блокируется, и он выводится через почки, а у жвачных – с фекалиями [72].

Оптимальный статус фосфора зависит от видовых и возрастных особенностей животных, физиологического состояния организма и других факторов. Соединения фосфора, поступившие в организм, частично растворяются в желудочном соке. В тонком кишечнике под влиянием фосфатаз от органических соединений отщепляется фосфорная кислота. У жвачных животных в преджелудках происходит гидролиз солей фитиновой кислоты под действием бактериальных фитаз. Небольшая часть фитатов гидролизруется в желудке у свиней под влиянием фитазы растений. У птиц фосфор фитатов почти не освобождается.

Всасывается фосфор преимущественно в тонком и толстом кишечнике. Труднорастворимые фосфорно-кальциевые соли частично всасываются после их реакции с жирными кислотами и образования комплексных соединений.

Всосавшиеся в кишечнике неорганические фосфаты с кровью поступают в печень, а затем мигрируют по всему организму, задерживаются тканями, включаются в различные структуры и процессы. Фосфор быстро включается в АТФ и креатинфосфат, фосфопротеины, углеводные фосфаты, фосфолипиды, структуры нуклеиновых кислот, определяющих биосинтез белка, иммунные тела (рис. 4.6).

Благодаря фосфорилированию осуществляются всасывание в кишечнике, транспорт липидов, обмен аминокислот, гликолиз и прямое окисление углеводов. Фосфорная кислота входит в состав многих коэнзимов, окислительно-восстановительных ферментов, кофакторов переноса фосфорных групп. Макроэргическое фосфорное соединение АТФ является универсальным аккумулятором и донором энергии. Энергия АТФ используется во всех активных процессах в организме, во всех видах обмена веществ. Циклический аденозинмонофосфат (цАМФ) – производное АТФ – участвует в функционировании всех тканей при контроле гормонами и ферментными системами. У жвачных животных фосфор используется в процессах воспроизводства и развития микрофлоры рубца. Фосфорная кислота входит в состав витамина B₁.

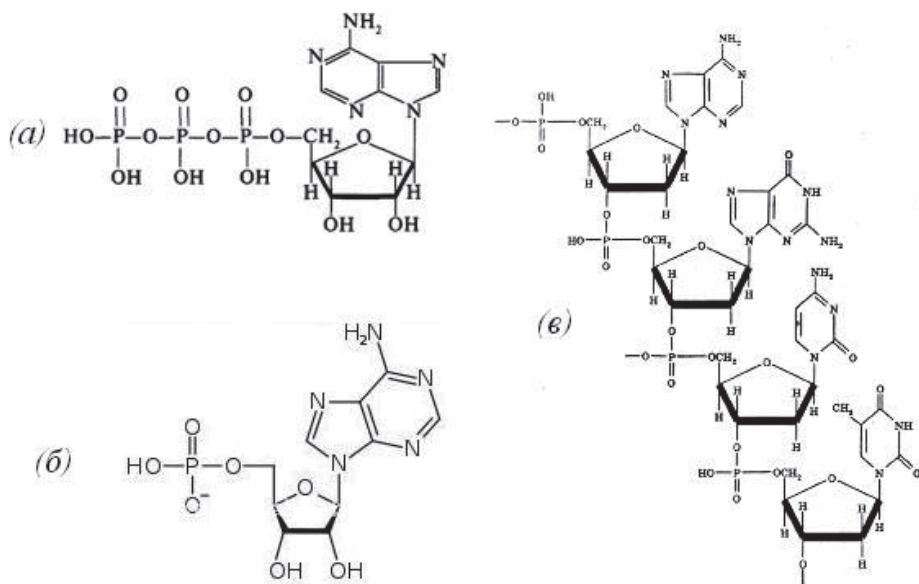


Рис. 4.6. Наиболее важные биологически активные соединения фосфора в организмах: (а) – аденозинтрифосфорная кислота (АТФ), (б) аденозинмонофосфат, (в) фрагмент дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) [74].

Между депо минеральных веществ – скелетом, кровью и тканями – осуществляется обмен фосфора, интенсивность которого зависит от скорости обновления и размеров включения его в различные процессы. В экстремальных условиях при избытке или недостатке фосфора в рационе нарушается нормальный обмена фосфора, что отрицательно влияет на рост и развитие животных.

Дефицит фосфорных соединений в рационе животных приводит к снижению уровня фосфора в крови. Гипофосфатемия развивается через более или менее продолжительный промежуток времени – после исчерпания запасов легкообмениваемого фосфора в костной системе. Уменьшение фосфора в костной ткани ведет к деминерализации скелета. Развивается алиментарная афосфорозная остеодистрофия [72].

При избыточном поступлении фосфора в организм развивается гиперфосфатемия. Увеличение фосфора в крови ведет к изменению ионного равновесия и развитию ацидоза. Нарушается фосфорно-кальциевый обмен, поражаются кости, расстраивается деятельность органов, тканей, клеток. Развивается алиментарная ацидозная остеодистрофия. Алиментарные остеодистрофии любой этиопатогенетической формы, ацидозной или алкалозной, афосфорозной или ахаликозной, сопровождаются однотипной клинической картиной. Характерными синдромами всех форм остеодистрофии являются размягчение костей (остеомалация), их хрупкость и ломкость (остеопороз), рассасывание последних хвостовых позвонков (остеолиз) [52].

Магний

Следующим после кальция по распространенности в земной коре является магний (около 2%) [69]. Концентрация магния в растениях суши составляет 0,32%, а в организме млекопитающих – 1,9% [56]. Магний был выделен в чистом виде в 1808 г. сэром Humphry Davy, но еще в XVII веке была установлена роль сульфата магния, содержащегося в минеральных водах, как слабительного средства. И только в XX столетии стало известно, что магний является координирующим атомом молекулы хлорофилла (рис. 4.7). Состояние дефицита магния для животных было установлено в опытах на крысах Leroу [179] и Kruse et al. [(206]. Основная масса магния входит в состав костей и зубов у млекопитающих [244] и в состав хлорофилла у растений.

Магний играет центральную роль в фосфатном (и, следовательно, энергетическом) обмене веществ. Например, Mg аденозин трифосфат (АТФ) – где Mg^{2+} координирован фосфатом. H_2O/OH^- и карбоксилаты Асп или Глу – активизируют фосфат-зависимые метаболические пути. Магний обеспечивает поддержку эндоскелетов и стабилизирует структуру протеинов и полисахаридов.

Хорошо всасываясь в желудке и кишечнике, соединения магния поступают с кровью в ткани и клеточные органеллы, связываясь с нуклеиновыми кислотами и АТФ. Максимальные концентрации магния обнаружены в микросомах, содержащих рибосомы, и эндоплазматическом ретикулуме. В митохондриях открыт ген, контролирующий транспорт магния. Магний является кофактором АТФ-азы и киназ. Он активирует ферменты гидролиза АТФ-АТФ-азы, в том числе миозиновую, поэтому он необходим при мышечных сокращениях. Магний повышает защитные функции организма, активирует биосинтез защитных белков – иммуноглобулинов [107].

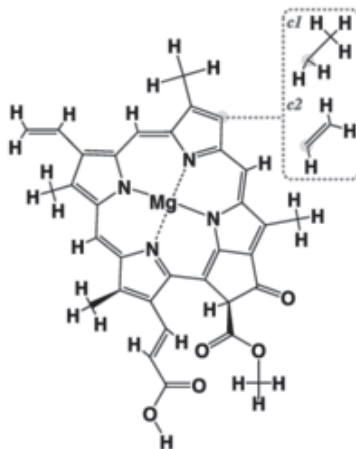


Рис. 4.7. Структура молекулы хлорофилла.

Ионы магния стимулируют активность фосфорилаз, енолазы, пептидазы и карбоксилазы. Магний оказывает влияние на ряд ион-транспортных систем (Na^+ , K^+ -АТФ-азы, кальциевый насос, коперенос Na^+ , K^+ , Cl^-) и стабилизирует трехмерную структуру белков и нуклеиновых кислот. В отношении последних ионы магния проявляют стабилизирующее действие.

Содержание магния в форменных элементах крови составляет 3 мг%, а в плазме – 3,2 мг%. Магний всасывается в основном в тонких кишках, а выделяется через кишечник (50-80%) и почки.

Признаки недостаточности магния у животных связаны с нарушением его всасывания. Известно заболевание крупного рогатого скота «пастбищная тетания», обусловленное низким содержанием магния в кормах и высоким уровнем калия в растениях пастбищ в ранний весенний период. Характерными признаками гипомagneзии являются возбуждение и мышечные судороги, которые тесно коррелируют с низкими концентрациями магния в спинно-мозговой жидкости [52]. При диарее также наблюдается недостаток магния. Он является одним из этиологических факторов заболеваний костной ткани. Велика его роль в стабилизации артериального давления. Избыток магния в кормах угнетает процессы дыхания. Существуют биогеохимические провинции с избытком магния в среде в КНР. В этих районах встречается болезнь Якши. Она проявляется в форме диареи и нарушений репродуктивных функций и сопровождается высокими концентрациями магния, хлоридов и сульфатов в природных водах (регион засоленных почв) [31].

В настоящее время усиливается интерес к магнию как биологически активному макроэлементу в связи с профилактикой сердечно-сосудистых патологий. Профилактическое действие магния при сердечно-сосудистых заболеваниях подтверждено рядом исследований. Кроме того, соединения магния применяют при гипертонии. С целью профилактики Mg-дефицитных состояний применяют различные БАД, а также минеральные воды с повышенным содержанием макроэлемента. Например, в Сербии Святой источник в с. Раковица содержит магния 75 мг/л, а кальция – 50 мг/л. В источнике «Топла вода» в п. Врњачка Бања присутствует магния 85 мг/л, а кальция – 44 мг/л [50].

Кремний

Кремний является следующим после кислорода наиболее распространенным химическим элементом земной коры, встречающимся преимущественно в виде диоксида кремния. Полагают, что первое сообщение о присутствии оксида кремния в губках принадлежит датскому ученому П. Абильтгарду в 1789 г. (цит. по [21]). В последующем кремний был обнаружен практически во всех организмах.

В статье «Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры» В.И. Вернадский систематизирует данные по химическому элементному составу организмов в табл. 3 [13]. Часть этих данных по кремнию представлена в табл. 4.4.

Наземные растения содержат кремний от менее 1% до нескольких процентов на сухую массу [56]. Несмотря на существование в биосфере «кремниевых» организмов (например, хвощи, крапива и т.п.), высокий уровень элемента может быть также связан с эоловыми процессами и поверхностным загрязнением растений, в особенности содержащих клейкие выделения. Кремний не считают необходимым макроэлементом для млекопитающих. Он жизненно важен для развития диатомовых водорослей и наземных

растений. Применение кремниевых удобрений совместно с традиционными минеральными удобрениями позволяет существенно повысить качественные и количественные параметры выращиваемой сельскохозяйственной продукции в условиях устойчивого земледелия в результате взаимодействия активных соединений кремния с фосфорными удобрениями и соединениями фосфора в почвах.

Таблица 4.4. Кремниевые организмы и аккумуляторы кремния по данным В.И. Вернадского [13]

№ п/п	Концентрации кремния	Организмы	Примечания
1	Кремниевые организмы – анализов мало. Более 10% Si	Диатомеи, например, <i>Chaetocers</i> , <i>Rhizosoleniae</i> и др. <i>Silicoflagellatae</i> (например, <i>Dictiochae</i>), некоторые кремниевые <i>Clathrulina</i> и песчаные <i>Foraminiferae</i> (например, <i>Polymorphinasiliceae siliceae</i> , <i>Rhabdammina</i>). Кремниевые губки. Ферробактерии (?). Радиолярии	Нет
2	Богатые кремнием организмы. Около 1-2% в живом веществе	Злаки, например, все культурные злаки и т.п. Хвощи, например, <i>Equisetum telmateja</i> (минимум 2% Si в живом веществе). Некоторые лишайники (<i>Variolaria adealbata</i> >2% Si), <i>Cyperaceae</i> и многие другие	Едва ли можно сомневаться, что дальнейшие работы откроют нам здесь многое, чего мы сейчас не представляем
3	Обычные организмы $n \times 10^{-1} - n \times 10^{-3} \% Si$	Большинство растений, многие семена, например, овес до $6,3 \times 10^{-1} Si$	

При этом совместное внесение азотных и кремниевых удобрений повышает усвояемость азотных удобрений и снижает их негативное влияние на качество сельскохозяйственной продукции [44]. Из перспективных соединений кремния, применяемых в растениеводстве, следует упомянуть силатраны – кремнийорганические эфиры трис(2-оксипалкил)амины и их производные, впервые полученные М.Г. Воронковым [21].

В животных тканях содержится мало кремния (около 0,1%). В сыворотке лабораторных животных и человека концентрации кремния варьируют от 140 до 680 мкг/л, но в большинстве случаев приближаются к 150 мкг/л [199]. Кремний обнаружен также в соединительной ткани тела млекопитающих, включая аорту, трахею, сухожилия, кости и кожу. У птиц кремний аккумулируется в перьях, придавая им жесткость. В обменных процессах кремний оказывает влияние на метаболизм кальция, усиливая прочность костной ткани [138, 227]. Он также стимулирует иммунную систему и замедляет процесс старения в тканях. Полагают, что в процессе старения увеличивается потребность в кремнии. Рекомендуемые дозы для человека варьируют от 5 до 10 мг/сут [189].

Следует обратить внимание на выводы известного ученого в области микроэлементологии Клауса Шварца в связи с изучением этиологии атеро-

склероза. Он предполагал, что кремний противодействует развитию атеросклероза в результате связывания желчных кислот кремниевой кислотой, что приводит к снижению уровня холестерина. Это было подтверждено в опытах с меченым тритием холестерином. Ученый придавал особое значение кремнию в поддержании нормального состояния соединительной ткани, что отражается на целостности и стабильности артериальной стенки. Наконец, активированная форма кремниевой кислоты может принимать непосредственное участие в промежуточном обмене стероидов и желчных кислот [227].

Алюмосиликаты слабо всасываются в желудочно-кишечном тракте животных, а кремнийорганические соединения адсорбируются легко. Полагают, что кремний в организме животных и человека присутствует в форме ортосиликатов, не связывается с белками и выводится через почки. При содержании крыс и цыплят на диете, обедненной кремнием, они теряли в весе, у них изменялась структура коллагена соединительной ткани и костей. Было предположено, что кремний является компонентом гликоаминогликанов и их белковых комплексов в соединительной ткани [137]. Последующие исследования подтвердили ключевую роль кремния в остеогенезе. Соединения кремния могут ингибировать резорбцию костной ткани и стимулировать ее формирование, что может использоваться в терапии остеопороза [137]. Существуют также данные о положительной роли кремния в патологии атеросклероза.

Кремний является одним из пластических элементов биосферы, и изучение его биогеохимии предусматривает назревшую необходимость дальнейшего развития исследований в области его биогенной миграции и трансформации в биосфере. «Кремний вырисовывается в мироздании как элемент, обладающий исключительным значением», – писал В.И. Вернадский [13]. В.И. Вернадский считал, что ни один организм в биосфере не может существовать без кремния, который необходим для формирования клеток и тканей растений и животных. Живое вещество извлекает кремний из природных вод и почв для питания и функционирования биохимических процессов, высвобождая его затем с экскрементами и при отмирании. В результате отмирания миллиардов организмов огромные массы кремнезема откладываются на дне водоемов. Процесс этот длится на протяжении многих веков геологической истории Земли. В.И. Вернадский подчеркивал, что историю кремнезема нельзя понять без анализа результатов жизнедеятельности организмов. Это отражено в ряде монографий и публикаций [21, 137].

Несмотря на широкую распространенность кремния в природе, известную биологическую роль, синтез и использование кремнийсодержащих лекарственных средств, широкое применение его соединений в технике, многие процессы миграции кремния в биосфере, аккумуляирования организмами и трансформации остаются слабо изученными. Прежде всего, это касается гидробиогеохимических и гидрогеохимических процессов миграции кремния. Так, недостаточно изучены процессы полимеризации кремниевой кислоты в водных растворах. Ранее наибольшая активность фокусировалась на реакциях, в которых начальные концентрации

мономера были относительно высокими в продуктах, таких, как гели или коммерческие золи. Однако в настоящее время интерес сосредоточился на более разбавленных системах, имеющих важное значение в геохимических процессах. С развитием методов высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) существует реальная возможность решить вопрос с существованием форм кремния в водной среде и организмах, полимеризации кремниевой кислоты и взаимодействия с органическими веществами [108]. Кремниевые платформы могут оказаться весьма перспективными с точки зрения оценки процессов сополимеризации кремния и формирования активных структур, так же как применение кремнийорганических соединений и нанокремниевых материалов в животноводстве и медицине.

Железо

Среднее содержание железа в верхней части континентальной коры равно 4,06%. Больше половины масс Fe (67,09%) сосредоточено в метаморфических породах гранито-гнейсового слоя. В макси-минералах сконцентрировано 20,46% масс Fe, в том числе в магнетите – 11,5, ильмените – 1,06, Ti-магнетите – 0,91, пирите – 0,72, пирротине – 0,44, фаялите – 0,05 и марказите – 0,01% [30].

В табл. 4.5 приведены данные о содержании Fe в различных объектах биосферы.

Таблица 4.5. Содержание Fe в объектах окружающей среды, растениях и продуктах питания [233]

Объект	Содержание железа
<i>Среда</i>	
Железные руды	20-70%
Почвы	0,7-4,7%
Подземные воды	<0,5-100 мг/л
Питьевые воды	<0,3 мг/л
Воды океана	0,01-0,14 мг/л
<i>Растения и продукты питания</i>	
Мясо	10-23 мг/кг
Кровяная колбаса	88 мг/кг
Рыба	4-13 мг/кг
Молочные продукты	1,2-3 мг/кг
Чечевица	72 мг/кг
Продукты из злаков	14-28 мг/кг
Растения	3-6 мг/кг
Фрукты	2-4 мг/кг
Красное вино	5-6 мг/л
Пиво «Пильзнер»	0,3 мг/л

Объект	Содержание железа
<i>Растения и продукты питания</i>	
Пиво Банту	40-80 мг/л
Зерна кофе	40 мг/кг
Чайные листья	170 мг/кг
Порошок какао	220 мг/кг

Согласно [175а], атмосферный воздух содержит железа от 0,5 до 6000 нг/м³, морские воды – 0,3-3 мкг/л, речные – 10-1400 мкг/л, подземные – 750 мкг/л при норме 500 мкг/л. Подзолистые почвы в среднем содержат Fe 0,3%, а глинистые почвы – 0,8-2,8%; травянистые растения аккумулируют 30-375 мг Fe/кг сухого вещества. Нами отмечено, что в луговых растениях Европейской части России за последние 60-70 лет содержание железа увеличилось в результате техногенеза [44].

Железо по распространенности занимает четвертое место. Оно может выступать в степени окисления +2 и +3. Именно по этой причине железо входит в состав гемоглобина – вещества, переносящего по кровеносным сосудам кислород от легких к тканям тела (рис. 4.8).

Особенностью геологического цикла является постепенный сток железа в недра Земли. На ранней стадии развития планеты гравитационная дифференциация вещества привела к образованию «железного» ядра. В докембрийскую эпоху шло окисление закисного железа. При трансформации FeO в Fe₂O₃ железо выпадало в осадок, образуя огромные отложения джеспилитов – железистых кварцитов. Определенную роль в этом сыграли бактерии, окислявшие железо. В основе их жизненного цикла лежали реакции $2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$ и далее $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Поведение железа в современной биосфере зависит от режима влаги, окислительно-восстановительной реакции среды, степени аэрации почвы. В кислых средах оно активно мигрирует с боковым внутрипочвенным стоком, образуя скопления конкреций в болотах, луговых и глеевых почвах, мелководных озерах и лагунах. В аккумулятивных ландшафтах – осаждаются в виде карбонатов, окислов разной степени гидратированности, а также фосфатов и гуматов. В условиях щелочной среды мигрирует слабо. Влияние бактерий в круговороте этого элемента проявляется в образовании железомарганцевых конкреций на дне водоемов.

Для немногих гетеротрофов характерно использование соединений железа в качестве источника питания. В этом отношении уникальны железобактерии, окисляющие двухвалентное железо с образованием лимонита. Диатомовые водоросли способны усваивать железо из коллоидов. После отмирания организмов и их минерализации часть железа закрепляется в почве и может вновь включаться в биологический круговорот. Растворимые формы выносятся в океаны.

Биогеохимический цикл железа существенно нарушается техногенными процессами, несмотря на значительное содержание железа в земной коре.

Железо является жизненно важным микроэлементом. Оно включается в состав многих ферментов и гемоглобина крови (рис. 4.8). Синтез гема включает несколько стадий с участием молекул глицина, сукцинил-кофермента А, синтазы δ -аминолевулиновой кислоты, дегидратазы δ -аминолевулиновой кислоты, формирование порфирина, включение железа в порфирин и его окружения. Заметим, что дегидратаза δ -аминолевулиновой кислоты очень чувствительна к избытку свинца, кадмия и ряда других металлов. Поэтому по степени ее ингибирования и уровню гемоглобина определяют степень токсичности ряда металлов и ксенобиотиков.

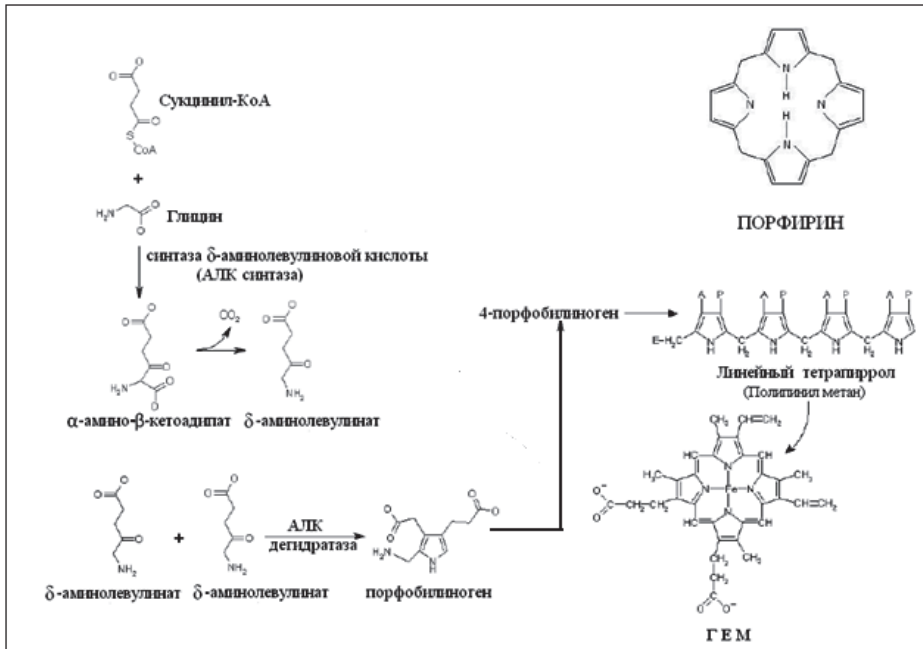


Рис. 4.8. Схема синтеза гема.

Железо является наиболее распространенным переходным металлом в организме человека. Оно участвует в ключевых физиологических функциях, включая транспортировку газообразных молекул, таких как кислород O_2 (гемоглобин) или газотрансмиттеры, такие как NO или CO_2 , электронный транспорт в митохондриях и деятельность различных окислительно-восстановительных ферментов (рис. 4.9).

Образование оксида азота NO катализируется синтазой оксида азота в два этапа через $[NOH]$ промежуточный продукт. $[H]$ представляет собой восстановленные эквиваленты, часто доставляемые никотинадениндинуклеотидфосфатом восстановленным НАДФН. Моноксид углерода (CO) образуется путем окислительного катаболизма свободного гема, катализируемого гем оксигеназой (HO).

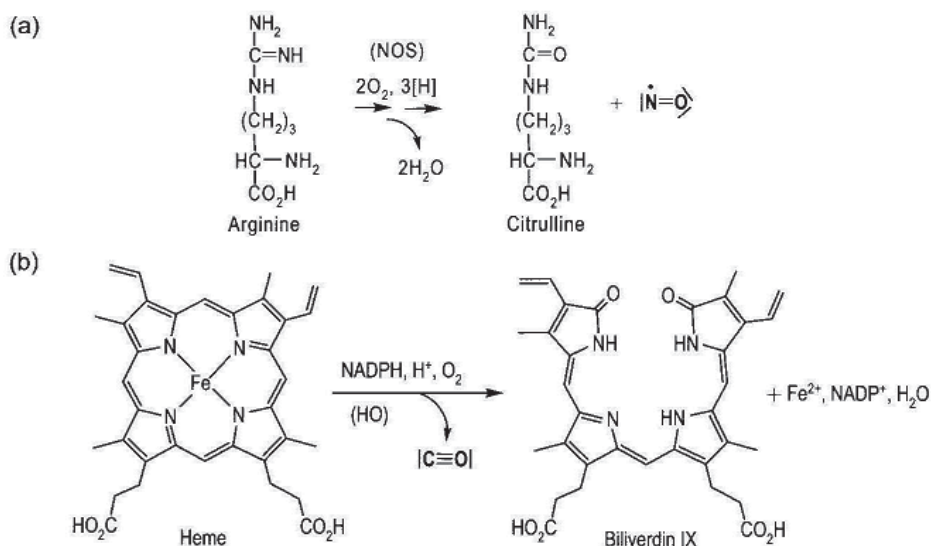


Рис. 4.9. Схема образования оксида азота (а) и оксида углерода (б) [210].

Окислительно-восстановительные ферменты включают многие энзимы, участвующие в формировании свободных радикалов, осложняющих механизмы иммунной защиты, которые конкретные патогены используют для разрушения (например, реакция Фентона). Они обычно основаны или на железе гема, или на феррисульфидных (Fe-S) белках. Большинство железа в организме рециклирует (перерабатывается); ежедневное потребление 1 мг достаточно для поддержания гомеостаза железа. Схема поглощения, распределения и рециклирования железа показана на рис. 4.10.

В плазме крови железо прочно связывается с белком – транспортным трансферрином; около 80% общего железа присутствует в виде гема. Клетки кишечника, называемые энтероцитами, расположены в двенадцатиперстной кишке. Гепсидин, пептидный гормон, вырабатываемый в печени, поддерживает главную роль из-за его связывания с Fe-транспортным ферропортином, который уменьшает поступление железа в плазму путем инициации эндоцитоза и протеолиза ферропортина.

Следует отметить, что только 20-25% биодоступного железа у млекопитающих существует в виде доступного железа, связанного с трансферрином, хранящимся внутри ферритина в Fe-S кластерах или временно связанного с Fe-шаперонами и транспортерами.

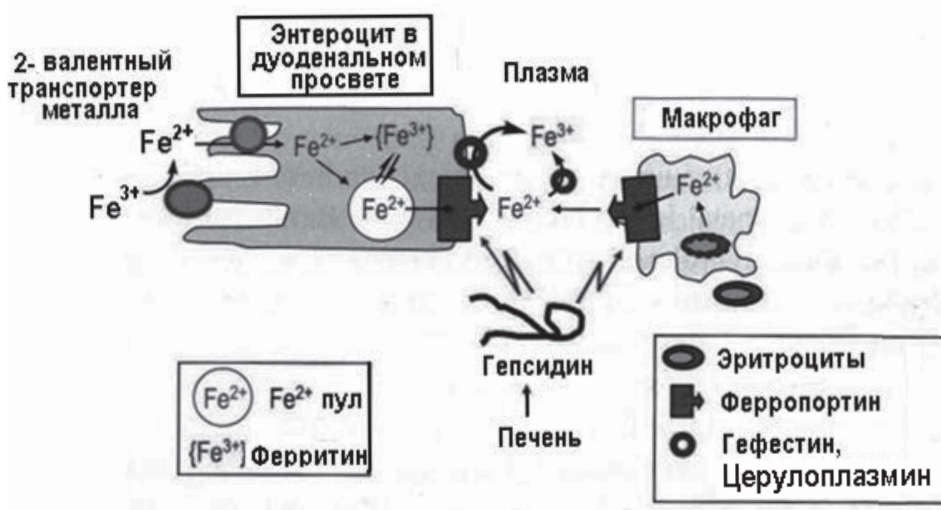


Рис 4.10. Усвоение и гомеостаз железа [210].

Оставшиеся 75-80% биодоступного железа существуют внутри протопорфирина IX кольца гема, простетической группы гемопротеинов. Среди них гемоглобин включает до 70% из общего пула гема, таким образом, рассчитанного для основной части Fe у млекопитающих. Биодоступное железо может перейти из гема в лабильной отсек посредством контролируемого процесса [207, 248].

Катаболизм гема, освобожденного из любых гемовых белков, осуществляется в микросомальной фракции ретикулоэндотелиальных клеток сложной ферментной системой – гем-оксигеназой. К моменту поступления гема из гемовых белков в гем-оксигеназную систему железо обычно окисляется в ферри-форму (гем превращается в гемин). При этом гемин может легко связываться с альбумином с образованием метгемальбумина. Гем-оксигеназная система индуцируется субстратом. Она локализована около микросомальной системы транспорта электронов. Гемин восстанавливается в ферро-форму с помощью NADPH; далее при участии NADPH кислород присоединяется к α -метенильному мостику между пиррольными кольцами I и II. Ферро-форма железа снова окисляется в ферри-форму. При последующем присоединении кислорода происходит освобождение ферри-иона, выделение молекулы оксида углерода (II) и образование в результате раскрытия тетрапиррольного кольца эквивалентного количества биливердина. В этой реакции сам гем участвует в роли катализатора [104].

Становится очевидным, что регуляция катаболизма гема, связанного с извлечением и рециркулированием железа в лабильный отсек, имеет важное значение для поддержания гомеостаза Fe у млекопитающих [168].

Молекулярные аспекты биохимии Fe и его функций детально рассмотрены в работах [104, 210].

Стронций

При содержании 370 мг/кг в 16-километровой толще земной коры стронций занимает по распространенности 18-е место [101]. Наземные растения содержат стронция от 1 до 170 мг/кг сухого вещества (среднее 36 мг/кг), а наземные животные около 14 мг/кг [56]. При этом основная масса микроэлемента сосредоточена в костной ткани. Растения, обогащенные кальцием, как правило, аккумулируют и много стронция. Отношение Ca:Sr довольно стабильно в организмах большей части континентов. Однако в зоне степей и в районах засоления концентрации стронция резко возрастают, что обуславливает низкое значение отношения Ca:Sr [7].

Главные различия в поведении стронция и кальция заключаются в степени их всасывания из желудочно-кишечного тракта, экскреции с мочой, молоком и в величине трансплацентарного перехода. Там, где имеется метаболически контролируемый переход ионов через мембраны, Ca транспортируется более активно, чем Sr. Меньшее значение имеют процессы дискриминации при движении щелочноземельных элементов между кровью и костями, секрети из циркулирующих жидкостей в просвет желудочно-кишечного тракта.

Величина всасывания растворимых соединений Sr составляет 0,1-0,6, а плохо растворимых (например, SrTiO_3) $\leq 0,01$. Всасывание Sr из желудочно-кишечного тракта снижается с увеличением возраста. У разных видов млекопитающих у взрослых животных всасывание колеблется от 0,05 до 0,25, у очень молодых животных – от 0,9 до 1,0, а у старых индивидов $< 0,01$. С возрастом наблюдается уменьшение величины всасывания стронция. Изменение соотношения Ca:P в диете также влияет на всасывание Sr. При высоком содержании фосфора в рационе оно значительно понижается. У лактирующих крыс всасывание стронция увеличивается в 2 раза по сравнению с нелактирующими. Лактоза стимулирует абсорбцию Sr, а глюкоза, галактаза, фруктоза и сахароза не влияют на этот процесс у крыс. У телят, получавших молоко, всасывание стронция было в 2 раза выше, чем у телят, получавших сено, что связано, вероятно, с присутствием в молоке лактозы [76].

Точкой приложения стронция к обменным процессам в условиях избыточного его содержания в рационах служит эпифизарный хрящ и костная ткань, содержащиеся в них фосфатазы, а также обмен лимонной кислоты в трикарбонном цикле, протекающем в эпифизарном хряще. Наиболее важной стороной этих процессов является их обратимость. Они постоянно находятся в состоянии подвижного равновесия, которое смещается то в сторону усиления созидательных, то обратных им процессов. Нарушения обратимости могут вызвать патологические изменения в образовании и жизнедеятельности костной ткани. Изменения эти зависят в основном от изменения соотношения витамина D и паратгормона, которые регулируют образование цитрата, активность фосфатазы, активность остеобластов и остеокластов, повышение или уменьшение величины pH эпифизарного хряща и образующейся костной ткани. Повышенная активность фосфатазы при щелочном pH и остеобластов способствует активированию костной матрицы и фиксации ею кальция, фосфора и цитрата, что приводит к форми-

рованию минерального вещества кости. В условиях стронциевой биогеохимической провинции при поступлении в животный организм повышенных количеств стронция под влиянием витамина D усиливается его всасывание в кишечнике и несколько повышается содержание в крови, откуда стронций частично выводится почками с мочой (в зависимости от дозы витамина D реабсорбция может уменьшаться или увеличиваться), частично фиксируется костной матрицей, хотя витамин D при этом мало влияет на последний процесс. Стронций, несомненно, повышает фосфатазную активность эпифизарного хряща и образующейся кости, повышает активность матрицы, что является важным фактором ее жизнедеятельности. Были выяснены только некоторые важные звенья обменных процессов в эпифизарном хряще и образующейся костной ткани, на которые действует стронций при повышенном его содержании в рационе [58].

Имеются незначительные косвенные данные, свидетельствующие о том, что стронций (Sr) может быть жизненно важным микроэлементом. Однако необходимы дальнейшие исследования [250]. Стронций подобен кальцию по химическим свойствам и необходим для правильного роста костей и профилактики кариеса [223]. Исследователи в больнице Святой Марии в Монреале (Канада) обнаружили, что стронций может давать защитный эффект некоторым энергопроизводящим структурам в клетке [223].

В настоящее время микроколичества соединений стронция используют в качестве терапевтических средств при остеопорозе. Полагают, что стронций усиливает процессы оссификации, а при высоком его содержании в ткани зубов риск проявления кариеса минимален [218].

Несмотря на то, что соединения стронция обладают слабой токсичностью, высокий уровень микроэлемента в среде связан с риском проявления ряда патологий. При избытке стронция возникают эндемические заболевания – хондродистрофии, хондроостеодистрофия, стронциевый рахит, ломкость костей. У животных и у людей наблюдается карликовый рост, короткорукость и коротконогость, короткопалость. Роль стронция в этиологии урсовской Кашина-Бека болезни в настоящее время оспаривается. Однако ряд ландшафтов Восточного Забайкалья в пределах распространения заболевания обогащены стронцием, особенно в почвах, имеющих контакт с флюоритами.

Источниками поступления стронция являются также:

- подземные воды, которые вымывают стронций из целестиновых руд;
- фосфорные удобрения, используемые в растениеводстве при производстве кормовых культур для сельскохозяйственных животных, злаковых и пропашных культур;
- карбонат кальция, образующийся при производстве минеральных удобрений, содержащий до 2% стронция и используемый в растениеводстве для известкования почв;
- фосфогипс, образующийся как отход при производстве фосфорных удобрений из апатитов и фосфоритов, содержащий около 2% стронция и 1,5% фтора и используемый в растениеводстве для мелиорации солонцовых почв.

Для стронция были предложены критерии оценки экологического состояния территорий как отношение кальция к стронцию на основании работ Биогеохимической лаборатории в Восточном Забайкалье [64]. Однако данные критерии нуждаются в коррекции и адаптации к конкретным регионам и субрегионам биосферы. Так, в Омской области (в зоне Ишим-Иртышского водораздела) при мелиорации солонцовых почв установлено низкое значение отношения кальция к стронцию в растениях (до 20-30). Это ниже, чем в контрольных вариантах эксперимента, но достаточно низкое по сравнению с рекомендуемым [7].

В целом, миграция стабильного стронция в окружающей среде – подземных водах, почве, растениях, пищевой цепи человека и животных – мало изучена. Вопрос геохимической оценки территорий, в том числе и почв сельскохозяйственных предприятий, по стронцию при техногенной деятельности человека является назревшим и требует решения, особенно в связи с возрастанием роли подземных (артезианских) вод, которые часто являются носителями стронция.

Медь

Медь – типичный металл, склонный к комплексообразованию. Основные характеристики меди приведены в табл. 4.6. Содержание меди в земной коре составляет 47 мг/кг, а в морской воде – 3 мкг/л. В наземных растениях присутствует меди 4-9 мг/кг сухого вещества, а в наземных животных – 5-30 мг/кг [56]. Существуют организмы, концентрирующие медь, например асцидии (*Busicon*), членистоногие и ракообразные. В крови моллюсков содержится гемоцианин, осуществляющий перенос кислорода к клеткам [16]. Обнаружение меди в организме моллюсков было сделано В. Визю в 1833 г. [131].

Медь является незаменимым микроэлементом, необходимым для нормальной жизнедеятельности организмов, включая растения, животных и человека (табл. 4.6).

Таблица 4.6. Физиолого-биохимическая характеристика меди [124]

Открытие необходимости	Hart et al. [169]
Биологическое значение	Цитохром-С-оксидаза, церулоплазмин, супероксиддисмутаза, тирозиназа, лизидоксидаза, моноаминооксидаза
Всасывание	>20% от поступаемого количества в желудке и тонком отделе кишечника
Выделение	С желчью и мочой, видовая специфичность
Антагонисты	S, Mo, Cd, Pb, Fe, P, Ca, Ag, витамин C, фруктоза
Минимальная потребность	Животные с однокамерным желудком – 4 мг/кг сухого корма; жвачные – 8 мг/кг сухого вещества; человек – < 1 мг/день; рекомендация для взрослых – 1 мг/день
Симптомы недостаточности	Снижение потребления кормов, замедление роста, анемия, ранняя смертность эмбрионов, абортывание плода, отек, атаксия, изменения скелета, изменения сосудов, депигментация волос, нарушение синтеза кератина, нервные расстройства, нарушение синтеза миелина, нерегулярные продолжительные интервалы течи, диарея, ослабление иммунной системы

Индикаторные органы	Головной мозг, печень, сыворотка крови, волосы
Области недостаточности	Заболоченные участки, торфяные массивы, участки песчаного делювия, граниты
Избыток	Чрезвычайно чувствительны овцы: 15 мг/кг сухого рациона; крупный рогатый скот – 100 мг/кг сухого корма; свиньи – > 250 мг/кг сухого рациона
Генетические дефекты	Синдром Menke (Cu-недостаточность), болезнь индийских детей, наследственная медная интоксикация (болезнь Willson)

Соединения меди легко всасываются в кровь из желудочно-кишечного тракта (5-10% – у взрослых животных и 15-30% – у молодняка). Для меди характерен гомеостаз, регулируемый физиологически за счет ее всасывания и выделения. Концентрация меди в сыворотке крови животных практически равна 1000 мкг/л, а в цельной крови приближается к 1200-1300 мкг/л [42].

Медь является составной частью многих ферментов. Медь найдена повсеместно в мышечно-скелетной системе, хотя самое большое количество ее присутствует в мозге и печени. Медь участвует в высвобождении энергии внутри клетки и способствует функции многих антиоксидантов, таким образом, устраняет свободные радикалы, которые вызывают повреждение клеток. Формирование и регуляция гормонов, таких как мелатонин, контролируется медью посредством церулоплазмينا, отвечающего за синтез широкого спектра нейротрансмиттеров и других нейроактивных соединений, включая катехоламин и энцефалины. Кроме того, синтез коллагена, образование эритроцитов и окисление жирных кислот в значительной степени зависят от концентрации меди [140, 199].

Медь также необходима для функционирования витамина С и усвоения железа. Дефицит меди как таковой редок. Однако при взаимодействии с цинком высокие уровни цинка могут препятствовать правильному усвоению меди, так как оба микроэлемента конкурируют за одни и те же места поглощения в кишечнике. Поэтому, если есть избыток в одном микроэлементе в рационе, другой, вероятно, будет недостаточным. Кроме того, дефицит пищевой меди обычно сопровождается заметным снижением активности церулоплазмينا плазмы и связанным с этим ингибированием высвобождения железа из печени и других тканей. Эти изменения отражают роль церулоплазмينا как феррооксидазы [199]. Медь также поддерживает гомеостаз железа (например, влияя на уровень гефестина) [140].

Симптомы, во многом отражающие системы, в которых используется медь, включают дефицит коллагена (плохая функция костей и суставов, а также сосудистые заболевания). Кроме того, вовлечение меди в многочисленные гормональные системы означает, что эти системы могут серьезно пострадать в результате дефицита, что может привести к нарушению функции мозга, а иногда и к изменению уровня эритроцитов и холестерина.

Значение меди в обменных процессах животного организма начало выявляться в результате работ висконсинской группы исследователей в США, показавших, что недостаток меди является причиной так называемой молочной анемии у крыс. Это наблюдение привело к установлению значения

меди для процессов кроветворения и использования железа в организме [169]. Вслед за этими работами появились сообщения об эндемических заболеваниях овец и крупного рогатого скота во Флориде, Голландии и Австралии, связанных с недостатком меди в пастбищных растениях и предупреждаемых включением в рацион животных небольших количеств медных соединений. Последующие исследования выявили широкую распространенность медной недостаточности среди различных видов животных. Список основных биогеохимических провинций с избытком меди и молибдена в мире представлен в работе В.В. Ковальского [55].

В условиях молибденовых биогеохимических провинций усугубляется метаболизм меди. Концентрации ее в крови животных снижаются. Так, в условиях пос. Тырныауз (Мо-W-рудник) высокое содержание молибдена в крови коров ($35,5 \pm 10,6$ мкг/л) сопровождается резким снижением концентраций меди (419 ± 155 мкг/л) при норме 800-1000 мкг/л (Cu) и 6-8 мкг/л (Mo) (рис. 4.11). При этом коэффициент корреляции между рядами оказался равным -0,54.

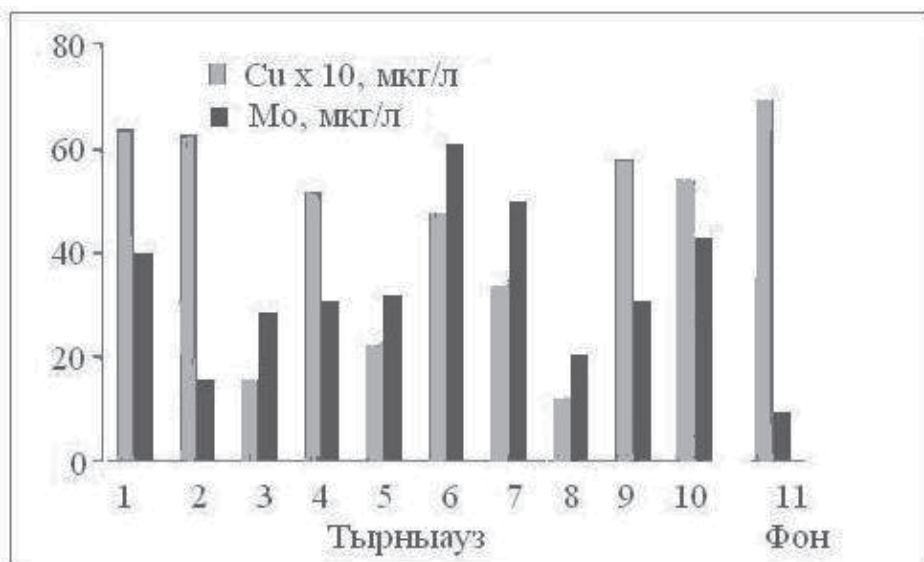


Рис. 4.11. Варьирование концентраций меди и молибдена в крови коров.

Было установлено, что медь, кроме участия в кроветворении, необходима также для нормального течения многих физиологических процессов – пигментации и кератинизации шерсти, остеогенеза, формирования миелина, воспроизводительной функции и других.

Известны медьсодержащие ферменты, где медь присутствует в степени окисления +1 и +2: цитохром-с-оксидаза, дофамин-β-монооксигеназа, лизил-оксидаза, диаминооксидаза амилорид-связывающий белок, медьсодержащая аминоксидаза 2, медьсодержащая аминоксидаза 3, тирозиназа (монофенол-монооксигеназа), церулоплазмин, Cu-Zn-содержащая супероксиддисмутаза [60]. Следует отметить, что медь является важным кофактором при высокоаффинном поглощении железа в организме грибов [210].

Метаболизм меди и синтез медьсодержащих биополимеров регулируется генетически. Генетические нарушения обмена меди: болезнь Вильсона–Коновалова (избыток меди), болезнь Менкеса (дефицит меди), болезнь Альцгеймера (дисбаланс между лабильной и прочно связанной медью), гепатоцеребральная дистрофия, медный токсикоз у собак, семейный цирроз, трихополидистрофия, синдром затылочного рога, заболевание расслабленной кожи, семейная доброкачественная медная недостаточность.

Генетическая природа болезней Вильсона и Менкеса расшифрована только в начале 90-х годов. В их основе лежат дефекты генов WND и MNK, кодирующих две близкие по своей структуре АТФ-азы – АТР7В и АТР7А, соответственно, относящиеся к новому подсемейству АТФ-аз Р-типа, транспортирующих тяжелые металлы и сходные с аналогичными белками бактерий, дрожжей, растений и животных, служащих для удаления из клеток ионов меди. Ген WND локализован на 13 и ген MNK – на X хромосоме. Оба гена выделены и секвенированы [210]. Обнаружена их значительная аллельная гетерогенность, объясняющая многообразие форм этих заболеваний (индийский детский цирроз, затылочный рог, расслабленная кожа – синдром Элерса–Данлоса). Сходное с болезнью Вильсона заболевание может быть связано с мутацией гена церулоплазмينا (СР), локализованного на хромосоме 3 и приводящего к ацерулоплазмии. Показано, что ген СР возник в результате трипликации исходного гена и гомологичен по своему строению факторам свертывания крови V и VIII. Ген СОД1 локализован в хромосоме 21. Мутация этого гена приводит к заболеванию амиотрофическим боковым склерозом (АЛС), наследование которого носит аутосомно-доминантный характер в результате повышенной экспрессии гена СОД1 [79, 83].

У млекопитающих медь всасывается при апикальной поверхности эпителия кишечника прежде всего посредством высокого сродства Cu (I) импортера Ctrl с участием металлоредуктазы. Поглощение меди в апикальной поверхности модулируется Cu-зависимым эндоцитозом Ctrl, но высокий уровень Zn может блокировать дополнительные транспортные механизмы всасывания в кишечнике Cu (на поверхности клетки или на базолатеральной мембране). Внутри цитозоля медь распределяется на ферменты, такие как Cu/Zn-СОД или d-секреторный отсек, посредством Cu-шапероновых белков CCS (CCu шаперон для SOD) и Atox1 (антиоксидантный белок 1), соответственно.

Медь явно необходима для врожденной иммунной функции клеток по двум причинам. Во-первых, медь влияет на развитие миелоидного прародителя клеток нейтрофилов. Во-вторых, последние данные подтверждают наличие микробиологической роли меди в фагосомном люмене макрофага [210].

Для большей части территории Нечерноземья характерен недостаток меди (распространение «лизухи»). При этом содержание ее в растениях пастбищ и кормах не превышает 2-4 мг/кг сухого вещества. Известны также субрегионы биосферы (Дагестан, Прикаспий) с резким дефицитом меди в среде и проявлениями особой формы энцефалопатии у мелкого рогатого скота (энзоотической атаксии) в результате снижения активности оксидаз головного мозга [24, 56].

Избыток меди также имеет место на территории России, Южной Африки (ЮАР) и других государств в результате техногенных процессов (добыча и переработка полиметаллических руд). При этом наиболее чувствительными к избытку меди животными являются овцы – проявление «медной» желтухи. Поэтому МДУ меди в кормах для этого вида животных не превышает 20 мг/кг [43].

Изменение активности ферментов животного организма при недостатке меди приводит к нарушению многих биохимических процессов и физиологических состояний. Важными токсическими агентами в организме при недостатке меди являются сульфиды, образующиеся в печени при распаде цистеина и в рубце жвачных в результате микробиологического восстановления сульфатов. При избытке в рационе сульфатов образуются в избыточном количестве сульфиды, при этом пищевая медь превращается в сернистую медь, не усваиваемую организмом, что усиливает медную недостаточность. Обезвреживание большей части сульфидов обычно происходит в печени путем их окисления в тиосульфат и сульфат. Окисление сульфидов в тиосульфат осуществляется сульфидоксидазой печени, активность которой угнетается при низком содержании меди в рационе и при избытке молибдена. Очевидно, что при медной недостаточности усиливается образование сульфидов в ткани, избыток же сульфидов – еще более усиливает медную недостаточность. Опыты с радиоактивной медью позволяют считать, что в биогеохимических провинциях с недостатком меди и избытком молибдена и сульфатов происходит повышенная потеря меди тканями, что также усиливает дефицит меди.

Недостаток меди, изменяя активность многих ферментов, вызывает значительные нарушения процессов обмена веществ, например, обмена липидов (снижение количества сфингомиелина и ацетальфосфатидов в белом веществе головного и спинного мозга, нарушение миелинизации центральной нервной системы), хромопротеидов (падение концентрации гемоглобина, частично в связи с задержкой созревания эритроцитов и уменьшения продолжительности их жизни), синтеза эластина и коллагена (повреждение соединительной ткани, разрыв аорты и сердечных сосудов), пуринового обмена (возможно повышение активности ксантиноксидазы, образования мочевой кислоты, активности уратоксидазы), угнетение окисления большинства субстратов цикла трикарбоновых кислот (цитрата, малата, α -кетоглутарата, пирувата и других).

Снижение функции окислительных ферментов при недостатке меди вызывает нарушение многих процессов обмена веществ. Организм животного вовлекается в порочный круг взаимосвязанных реакций, что приводит к возникновению эндемического заболевания атаксии, поражающей овец, особенно новорожденных ягнят, крупный рогатый скот, буйволов. При этом в головном и спинном мозге образуются полости за счет ослабления синтеза сфингомиелина и ацетальфосфатидов, а также благодаря понижению окислительных процессов, ослаблению окисления сульфгидрильных групп нейрокератина в дисульфидные, что открывает доступ к нему тканевых протеолитических ферментов. У новорожденных ягнят

развиваются тяжелые, необратимые морфологические изменения в нервной системе: полушария напряжены, извилины сглажены, белое вещество головного мозга набухает, в нем обнаруживаются полости. Наблюдается повреждение сосудов мозга (нарушение проницаемости стенок, застой, дистония). На этой почве также могут образовываться полости и отек мозга, что нарушает тканевое дыхание. Отмечается комбинированное поражение двигательных и чувствительных путей. При гистологическом исследовании периферической нервной системы обнаружены дистрофические и некробиотические изменения спинальных ганглиев, периферических нервных стволов и их разветвлений в мышцах. Нарушение обмена меди и окислительных процессов в тканях центральной нервной системы, а также патолого-морфологические изменения в них отражают клинические симптомы эндемической атаксии: при стоянии ягнят неустойчивость задней части туловища, при ходьбе – нескоординированность движений, судороги, параличи [24, 56].

Медная недостаточность – это преимущественное нарушение синтеза окислительных ферментов. Благодаря этому происходит вовлечение в патологический процесс многих обменных процессов, весь организм охватывается заболеванием. Эндемия поражает 1-27% (максимум 46%) всего поголовья овец, а смертность достигает 70-80% от числа заболевших. Введение в организм солей меди может предупредить развитие болезни.

С другой стороны, существуют патологии животных, связанные с избытком меди в кормах и среде. Это различные формы «медной желтухи» (энзоотической желтухи). При избытке меди происходит ее аккумуляция в печени с последующим внезапным разрушением эритроцитов и резким повышением концентрации билирубина. Заболевание является хроническим и характеризуется высоким внезапным летальным исходом, желтухой, анемией, гемоглобинурией, метгемоглобинурией и глубокой пигментацией почек. При этом концентрация меди у павших животных (овец) повышается до 700 мкг/г. С профилактической целью эффективны соли молибдена [129].

На территории России известны Южно-Уральский субрегион биосферы с избытком меди, а также ряд биогеохимических гипермедных провинций в Башкортостане, Челябинской области и Карелии. В Читинской области в экстремальных геохимических условиях (рудники, отвалы, месторождения), как правило, биогенная миграция меди ослаблена [99].

Необходимо отметить, что наиболее известна связь меди с активностью супероксиддисмутазы (СОД). Нами выявлена определенная связь между активностью СОД и концентрацией меди и цинка в крови телят одного из хозяйств Воронежской области (табл. 4.7).

При анализе полученных данных установлено, что существует положительная корреляция между активностью СОД в крови и содержанием цинка ($r = +0,64$) и концентрацией меди ($r = +0,87$). Между активностью СОД и уровнем глутатиона наблюдалась слабая отрицательная связь ($r = -0,35$).

Таблица 4.7. Биохимические параметры телят

Проба	Hb, г/л	G, мг/л	MT, мкг/л	Zn, мг/л	Cu, мг/л	Se, мкг/л	Активность СОД, ед./мг Hb
1	142,6	465	9,2	1,99	0,82	178	0,86
2	121,0	359	6,0	2,71	0,88	214	0,94
3	151,2	328	7,4	3,61	1,05	216	0,94
7	149,0	244	3,8	2,36	1,00	185	0,88
8	126,4	266	5,8	1,88	0,98	190	0,83
10	151,7	327	6,2	1,55	0,92	228	0,85
13	126,9	220	5,4	2,49	0,98	261	0,94
14	125,3	232	4,6	2,15	0,90	231	0,96
15	151,7	132	4,6	3,36	1,16	229	0,93
19	118,3	297	8,0	1,5	0,62	142	0,80
20	129,6	229	9,4	2,31	1,11	158	0,85
21	117,2	150	5,0	2,45	1,02	174	0,90
25	123,7	167	6,0	1,98	0,87	195	1,06
26	140,4	265	7,2	1,99	1,03	170	0,98
27	123,7	223	5,4	2,29	1,05	132	0,94
28	131,8	268	7,2	2,92	0,78	173	1,03
31	104,8	178	6,4	3,26	0,96	138	0,90
32	115,6	128	5,2	3,9	2,18	155	1,51
33	106,9	190	8,2	4,58	1,68	201	1,21
34	126,9	288	9,2	2,7	1,57	166	1,19

Примечания: Hb – гемоглобин, G – общий глутатион, MT – металлотионеины.

Цинк

Цинк как металл был открыт в Индии в XIII столетии, а в Европе он стал известен только в XVI веке [79]. Его концентрации в земной коре оцениваются различными авторами от 0,004 до 0,02% [20, 30, 101]. В наземных растениях уровень металла обычно составляет 30-60 мг/кг, а в органах и тканях наземных животных – 30-100 мг/кг сухого вещества [56]. Желудочно-кишечный тракт является основным путем поступления его в организм.

Соединения металла умеренно всасываются в тонком отделе кишечника. Так, у крыс доля всасывания цинка составляет 0,43 (43%), у овец – 10-20%, у крупного рогатого скота – 3-10%. В некоторых случаях абсорбция цинка может достигать 90%. Величину всасывания цинка из всех соединений принято считать равной 0,5 (50%). При дефиците железа поступление цинка в кровь и органы крыс возрастает в 1,6 раза. Всасывание цинка снижается при избытке в рационе кальция и фосфора. У молодых животных абсорбция цинка из кормов заметно выше, чем у взрослых. Введение гонадотропина стимулирует всасывание цинка. Как кальций и магний, так и цинк в кислой среде взаимодействуют с фитиновой кислотой, образуя недиссоциируемые комплексы [2, 56].

Цинк содержится во всех органах и тканях животных. 80-85% общего цинка сосредоточено в мышцах, скелете, коже и печени. Концентрация цинка в крови животных приближается к 3500 мкг/л, а в сыворотке 1100-1300 мкг/л. При этом на территориях, обогащенных металлом, уровень цинка в крови возрастает. В крови цинк в основном аккумулируется эритроцитами (до 85%) в составе карбонатдегидратазы.

Цинк находится в крови в виде комплексов с белками, и лишь малая его часть (менее 0,01%) содержится в свободной форме. Транспорт в крови осуществляется в виде комплексов с α - и γ -глобулинами. Формирование пула цинка и его перенос в организме происходят при участии металлотионеинов [2].

Высокая концентрация Zn обнаружена в гипофизе, поджелудочной железе, особенно в α - и β -клетках островков Лангерганса, половых железах и печени. В печени и клетках других тканей млекопитающих Zn сосредоточен в ядре, митохондриях и супернатанте, причем наиболее высокая концентрация его обнаружена в супернатанте и микросомах.

Цинк, находящийся в органах и тканях, легко соединяется с аминокислотами, нуклеиновыми кислотами, пуриновыми основаниями и белками. Среди содержащих цинк белков подавляющее большинство составляют ферменты. Так, в состав молекулы карбонатдегидратазы, катализирующей обратимый процесс гидратации диоксида углерода, входит атом Zn. Карбонатдегидратаза широко распространена во всех тканях растительных и животных организмов, но больше всего ее в эритроцитах. Карбонат-дегидратаза связывает CO_2 в карбонаты, ускоряет этот процесс, а также выделение CO_2 легкими.

Высокое содержание Zn (как свободного, так и связанного) в поджелудочной железе (по сравнению с кровью в 35 раз выше) рассматривается как указание на непосредственное участие ионов Zn в ферментативных процессах этой железы.

В костной ткани содержится до 20% всего Zn, присутствующего в организме, т.е. в концентрации Zn она уступает только представительной железе. Скорость и величина включения ^{65}Zn в костную ткань выше, чем Ca. В волосяном покрове животных концентрация цинка равна 120-140 мг/кг [44].

Выводится цинк из организма животных преимущественно с калом и лишь небольшая его часть – с мочой. Кратность накопления цинка составляет 177, а период полувыведения – 245 суток [76].

Цинк – жизненно необходим для всех организмов, включая животных (табл. 4.8). Недостаток его в рационе вызывает остановку роста молодых животных. Нарушается рост волос и кожных покровов. Происходят изменения в эритроцитах. Дефицит цинка приводит к расстройству половой функции. Связываясь с ферментами, гормонами и витаминами, цинк влияет на основные жизненные процессы: размножение, рост, развитие организма, кроветворение, обмен белков, углеводов, липидов, окислительно-восстановительные реакции, энергетический обмен.

Он необходим для здоровой иммунной системы, а также важен в борьбе с проблемами кожи, такими как прыщавость (угри) и боль в горле. Он также

необходим для деления клеток, волос, тканей, ногтей, кожи и роста мышц. Детям для нормального роста и сексуального развития также необходим цинк. Кроме того, цинк помогает контролировать сальные железы и необходим для синтеза белков и коллагена, который необходим для заживления ран и здоровой кожи [142].

Некоторые аспекты биологической роли цинка отражены в табл. 4.8. Цинк является кофактором ферментов – кокарбоксилазы, карбоксипептидазы, алкогольдегидрогеназы. Он активизирует активность полипептидазы, енолазы, некоторых дегидрогеназ, пероксидазы, карнозиназы и др. Цинк оказывает стимулирующее воздействие на половую функцию, повышая генезис половых клеток. Входит в состав некоторых гормонов (тимулин, пролактин, соматомедин, инсулин, кортикотропный гормон). Оказывает гипогликемическое действие, что объясняется не столько стабилизирующим влиянием на инсулин, сколько инактивирующим его воздействием на фермент инсулиназу. Суточная потребность в цинке у крупного рогатого скота 20 мг, а у птицы – 50 мг/кг сухого корма.

Цинк входит в состав около трехсот ферментов, относящихся ко всем шести классам ферментного каталога, и поддерживает структуру более двухсот белков – активаторов транскрипции, содержащих «цинковые пальцы».

Другие Zn-зависимые функции проявляются в генетической транскрипции («цинковые пальцы»), в стабилизации третичной и четвертичной структуры белков и в протеинах репарации ДНК. Низкомолекулярные по массе белки, богатые цинком, тионеины, сохраняют цинк и регулируют уровень цинка, но также могут выступать в качестве поглотителей токсичных Pb^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} .

Таблица 4.8. Физиолого-биохимическая характеристика цинка [124]

Свойство	Содержание
Открытие необходимости	Todd et al. (1934) [238]
Биологическое значение	Алкогольдегидрогеназа, карбоксигидраза, супероксиддисмутаза, щелочная фосфатаза, аминопептидаза, прокариоксилпептидазы А, В, коллагеназа, гидролазы
Всасывание	До 30-60 % от поступаемого количества в желудке и тонком отделе кишечника
Выделение	С желчью, биологическими жидкостями, молоком
Антагонисты	Са, Mg, Р, фитин, тиреоидные блокаторы
Минимальная потребность	Жвачные, свиньи, цыплята, куры; человек – 7 мг/сутки (рекомендация). Потребность – < 5 мг/день
Симптомы недостаточности	Притупление вкуса, снижение потребления кормов или пищи, замедление роста, повреждение эпителия, волос, перьев, нарушение репродуктивности, спаривания у некоторых мышей, повреждение скелета (карликовость), ненормальное развитие мозга, куриная слепота, нарушение иммунного статуса
Индикаторные органы	Ребра, волосы, перья, гонады
Области недостаточности	Отложения верхнего триаса, раковинный известняк, молодые красные песчаники, валунные глины, лессы
Избыток	Птицы – 2500 мг/кг сухого рациона
Генетические дефекты	Акродерматиты, заболевания кишечника у человека, болезнь Адема

Цинк участвует в передаче генетической информации практически на всех ее этапах. Он является незаменимым компонентом свыше 20 ДНК- и РНК-полимераз и может сам функционировать в качестве неэнзиматической полимеразы *in vitro*. Он входит также в состав свыше 200 содержащих «цинковые пальцы» белков, регулирующих генетические процессы и выполняющих в большинстве случаев функцию факторов активации транскрипции. Эта функция заключается обычно в том, что они, узнавая определенные последовательности ДНК, обеспечивают связывание с ними специфических регуляторных белков. Zn является также компонентом аминоацил-тРНК-синтетаз и фактора трансляции EF-1 [146, 212].

Необходимость цинка для иммунной системы была известна на протяжении десятилетий. Дефицит цинка всегда приводит к иммунодефициту [212]. Как правило, следует различать общее влияние цинка на клеточный цикл и пролиферацию, и специфические эффекты на клетки иммунной системы. Поскольку иммунная система – система органа с самым высоким уровнем распространения в человеческом теле (например, 80 миллионов нейтрофилов высвобождаются из костного мозга в минуту), любой дефицит микроэлементов с влиянием на пролиферацию клеток позволит снизить иммунную реакцию из-за лейкопении.

Однако несколько специфических влияний цинка на иммунную систему известны [212]. Первое наблюдение выявило снижение количества Т-клеток вследствие атрофии тимуса, вызванной потерей активного тимулина, нонапептидного гормона тимуса, который активен в его Zn-связанном состоянии (рис. 4.12).

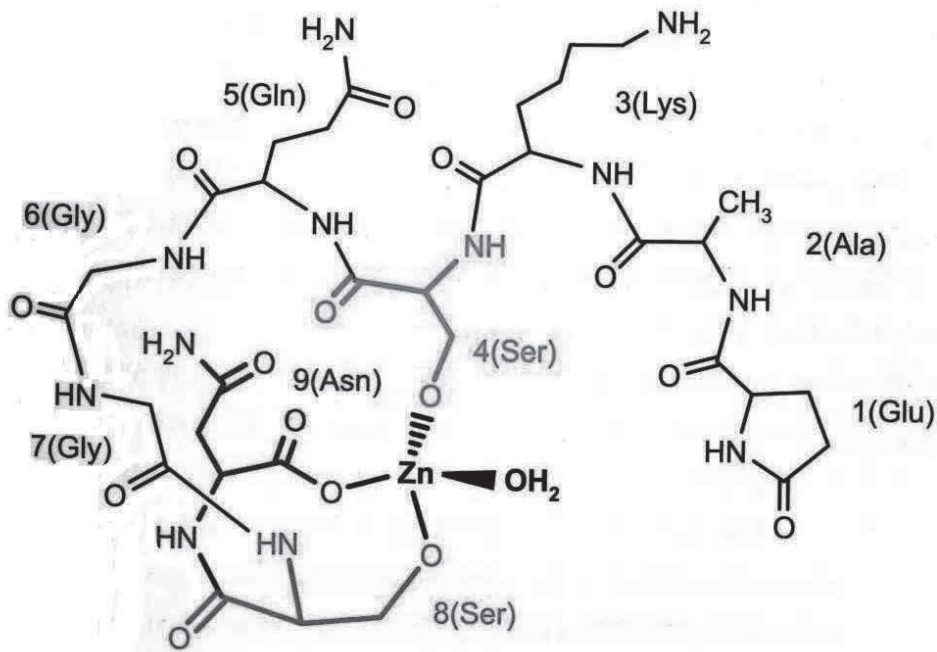


Рис. 4.12. Связывание Zn^{2+} в тимулине (активная форма тимулина) [146].

Тимулин участвует в дифференциации Т-клеток. Влияние дефицита цинка на систему В-лимфоцитов является менее выраженным. Никакого влияния на зрелые В-клетки не существует, тогда как число В-клеток предшественника уменьшается. Количество моноцитов/макрофагов и дендритных клеток увеличивается при дефиците цинка, поскольку дефицит цинка способствует дифференциации миелоидных клеток в моноцитах/макрофагах, а также в дендритных клетках созревания. Дифференциация нейтрофилов, однако, не зависит от Zn дефицита [210].

Принципиальная клиническая особенность острого дефицита цинка у человека – задержка роста. Она также приведет к нарушению иммунной системы, к аллергии, потере запаха и вкуса, выпадению волос, белым пятнам под ногтями, к проблемами кожи и нарушению сна. Последствия маргинального или слабого дефицита цинка менее очевидны и могут быть легко преодолены. Снижение темпов роста и ослабление устойчивости к инфекции часто являются единственными проявлениями слабого дефицита цинка у человека.

Симптомы токсичности возникают при повышенном потреблении цинка (4-8 г) и могут нанести вред иммунной системе, а не помочь ей. Кроме того, было показано, что длительное воздействие высоких доз потребления цинка существенно превышает требования, что приводит к нарушению обмена веществ и других микроэлементов. Использование меди особенно чувствительно к избытку цинка [140].

Взаимодействие, вызванное высоким потреблением железа, как представляется, усиливается при увеличении потребления аскорбата. Пагубное воздействие цинка на усвоение железа индуцировано соотношением железо:цинк 2:1 и также ухудшается снижением содержания диетического аскорбата при высоком содержании диетического фитата. Возможно, антагонизм зависит не от общего уровня железа, а от доли железа, присутствующего в окисленной или восстановленной форме [217].

Необходимо отметить, что цинк и железо присутствуют в организме млекопитающих практически в одних и тех же количествах [1, 4]. Кроме того, потребление цинка не должно превышать 100 мг/сут. Потребление железа в больших количествах может привести к тошноте, диарее, головокружению, сонливости и галлюцинациям [189].

Основные источники цинка: красное мясо, птица, рыба, зерновые, орехи, яйца и семена. Зеленые листовые овощи и фрукты являются лишь скромными источниками цинка из-за высокого содержания воды.

Полагают, что канцерогенное действие тяжелых металлов, замещающих цинк в факторах транскрипции, объясняется генерированием ими свободных радикалов, повреждающих ДНК. В настоящее время ведется конструирование искусственных факторов транскрипции с цинковыми пальцами, узнающими известные последовательности ДНК (ТАТА-бокс и сайт связывания р53) или синтетические олигонуклеотиды длиной 18-27 п.о. Создание искусственных факторов транскрипции, позволяющих адресно регулировать экспрессию определенных генов, открывает принципиально новые

подходы в области молекулярно-генетических исследований и лечении широкого круга заболеваний, включая рак [142].

Существуют природные и природно-техногенные полиметаллические биогеохимические провинции, обогащенные металлами, в том числе и цинком. В России известны цинковые провинции в бассейне р. Ардон (Северная Осетия, Садонский рудный пояс), Читинской области, Иркутской области и других регионах. Подобные биогеохимические провинции выявлены и в Кыргызстане [33, 40, 44].

Техногенные цинковые аномалии формируются, как правило, вокруг металлургических заводов. В этом случае контакт животных с этими территориями весьма опасен. Так, в Чехии установлено, что концентрации цинка в организме коров, выпасавшихся около завода, были повышены по сравнению с фоном в 2 раза. Содержание металла в почках практически не отличалось и составляло 18 и 20 мг/кг. У кур уровень цинка в печени и мышечной ткани возрастал в 3,6 и 7,2 раза. Цинк был обнаружен также в молоке и яйцах (выше МДУ) [204]. В западных районах Австралии диагностирован токсикоз овец и крупного рогатого скота, обусловленный избытком цинка в кормах. Для подтверждения диагноза проведены эксперименты по скармливанию солей цинка животным. Ягнятам в возрасте 9 мес. назначали корма с добавкой сульфата цинка (2 г в течение 13 дней на животное), а взрослым овцам скармливали оксид цинка (0,8 г /сутки, или 2000 мг цинка/кг рациона). Развитие токсикоза сопровождалось отказом от корма, слабостью, диареей с дегидратацией и подкожными отеками, желтухой, анемией. В органах и тканях овец повышались концентрации цинка, особенно в поджелудочной железе (в 10-20 раз по сравнению с контролем). Патогистологические исследования показали нарушения в поджелудочной железе, печени, рубце, сычуге, тонком отделе кишечника и надпочечниках. Дегенеративные изменения в поджелудочной железе касались в основном секреторной части органа и были обратимы. По мнению авторов, изменения в поджелудочной железе и аккумуляция цинка являются важными признаками при диагностике отравлений животных соединениями цинка [119].

Несмотря на слабую токсичность соединений цинка (кроме фосфида), его концентрации в кормах животных нормируют. Так, в кормах яйценоской птицы и дойного скота концентрации цинка не должны превышать 50 мг/кг сухого рациона. Для других видов животных и птиц МДУ цинка в кормах составляет 100 мг/кг [43]. Кроме того, имеются данные об активирующем влиянии повышенных концентраций цинка на патогенез рака желудка и рака простаты [6, 46, 249].

Марганец

Марганец известен с глубокой древности как диоксид, окрашенный в темно-коричневый или черный цвет. Плинием описана марганцевая руда (по-видимому, пиролюзит), ошибочно именуемая железной рудой. Несмотря на то, что Gahn удалось получить металлический марганец, его название как «марганец» было введено Buttman только в 1808 г. [219]. Это один

из немногих химических элементов, имеющих 8 степеней окисления. Однако в организмах преобладают формы марганца в степени окисления +2 и +3. По среднему содержанию в земной коре марганец превосходит все тяжелые металлы, уступая только железу. Его средняя концентрация в земной коре составляет 0,1% (1 г/кг). В наземных растениях содержание Mn составляет 40-500 мг/кг, а в наземных животных 0,5-8 мг/кг сухого вещества [63].

Поступая в организм животных с кормами, марганец освобождается в желудке и всасывается преимущественно в тонком отделе кишечника. Ассимилированный марганец поступает в общий кровоток, частично задерживается печенью и другими органами и тканями. Заметное количество микроэлемента связывается костями, поджелудочной железой, почками, мозгом, сердечной мышцей, селезенкой, скелетными мышцами и опорно-покровными тканями. В процессе жизненного цикла в организме животных возможно перераспределение элемента между органами. Содержание марганца в крови коров различных регионов России составляет 37-157 мкг/л и зависит от географических и геохимических факторов. Концентрации марганца в волосяном покрове крупного рогатого скота изменяются в широком диапазоне от 2 до 130 мг/кг, но наиболее типичны концентрации марганца 12-15 мг/кг [42].

В тканях марганец связан с проявлением активности ряда ферментов (пируваткарбоксилазы, оксалацетаткарбоксилазы). Он участвует в карбоксилировании пировиноградной и щавелевоуксусной кислот в цикле трикарбоновых кислот. При этом марганец входит в состав пируваткарбоксилазы и аргиназы, катализирующей расщепление аргинина на орнитин и мочевины. Другие ферменты (пептидазы, некоторые киназы, дегидрогеназы) активируются ионами марганца (II). В большинстве ферментов, активируемых марганцем, этот элемент может быть заменен другими двухвалентными катионами, в первую очередь магнием, цинком, иногда кобальтом. Исключение составляют большинство гликозилтрансфераз и ксилотрансфераз, принимающих участие в биосинтезе муцинов и протеогликанов и активируемых только марганцем. Генетические дефекты этих ферментов у человека в настоящее время неизвестны, хотя вполне вероятны, учитывая часто встречающуюся патологию хрящевых и костных структур у детей раннего возраста, сходную с аналогичными нарушениями у животных при дефиците этого элемента.

Металлоферменты, содержащие марганец, включают у млекопитающих два ключевых фермента глюконеогенеза – фосфоэнолпируват-карбоксикиназу (ЕС 4.1.1.32), пируваткарбоксилазу (РС, *266150; ЕС 6.4.1.1), аргиназу (ЕС 3.5.3.1), для которых обнаружены генетические дефекты с характерной патологией.

Марганец связан с обменом липидов, углеводов и аминокислот. Примерами Mn-зависимых ферментов в организме человека являются также пролидаза и митохондриальная супероксиддисмутаза (СОД). Ca^{2+} – связывающий белок кальпротектин – также эффективно связывает Mn^{2+} . Для части Mn^{2+} и Zn^{2+} -соединений существует аналогичное метаболическое подобие; однако не установлено конкурентной связи между этими двумя ионами металла [164].

Марганец является элементом, который составляет всего 0,00016% человеческого тела. Он действует и как активатор ряда ферментов, а также является составляющей нескольких ферментов в организме. Дефицит марганца был воспроизведен у многих видов животных. Однако случаи дефицита марганца в питании человека не были выявлены [164].

Большое количество марганца содержится в митохондриях клеток, особенно в гепатоцитах. Он участвует в тканевом дыхании, процессах окислительного фосфорилирования. Он обладает специфическим липотропным действием, стимулирует синтез жирных кислот и холестерина, повышает использование жиров в организме и предотвращает жировое перерождение печени. Под влиянием марганца нормализуется азотистый и кальциево-фосфорный обмены. Он – один из компонентов систем, поддерживающих оптимальное число панкреатических островков, а также синтеза гликозаминогликонов хрящевой ткани. Марганец является кофактором в реакции образования связи между гликозаминном и остатками серина, активатором синтеза кислых мукополисахаридов в матрице костной и хрящевой тканей. Полагают, что данный микроэлемент стимулирует кроветворение, эритропоэз, образование гемоглобина, положительно влияет на рост животных, поддерживает нормальное состояние структур половых органов, воспроизводительную функцию, лактацию [219].

Mn выводится из организма в большей мере через пищеварительный тракт с секретами, калом, в меньшей мере почками с мочой, а у лактирующих животных с молоком.

При недостатке марганца в рационе снижается концентрация его в крови и тканях. У животных задерживаются рост и развитие, нарушается функция половой системы, у свиней возникает резорбция плодов. Появляются дефекты костеобразования. У быков-производителей отмечены симптомы системного поражения конечностей, хромота, поза «сидячей собаки», у птиц – явления перозиса [107].

Изменения обмена в растущей кости и эпифизарном хряще при недостатке марганца и роль марганца в регуляции обмена в этих тканях оценивались в связи с заболеванием птиц перозисом. При исследовании реакции организма на добавки марганца к рациону основной задачей являлось определение точек приложения марганца к обменным процессам в эпифизарном хряще и растущей кости [56].

В эпифизарном хряще происходит развитие хрящевых клеток, накопление костного вещества и образование матрицы. В оптимальных концентрациях марганец (и цинк) повышает активность фосфатазы в эпифизарном хряще в период формирования кости. Деятельность фермента зависит от величины pH. По мнению ряда авторов, щелочная фосфатаза и марганец как ее активатор участвуют в транспорте продуктов обмена и в синтезе мукополисахаридов, которые в виде комплекса входят в состав коллагена и основного вещества кости (полимераза-Mn (уридинфосфат-N-ацетил-галактозамин → полимер уридинфосфат-глюкуроновая кислота), галакто-трансфераза Mn (уридинфосфат-галактоза → галактозо-галактозо-ксилозо-трисахарид) [56, 219].

Для образующейся кости характерны процессы резорбции хрящевых клеток и отложение фосфата кальция в местах вставания в кость кровеносных сосудов. Зона образующейся кости обогащена остеобластами, активность которых в определенной мере контролируется витамином D и гормоном паращитовидной железы. Остеобласты играют секреторную роль в образовании матрицы и отложении костного вещества. Они имеют развитый аппарат белкового синтеза, способны накапливать гликоген, характеризуются высокой активностью щелочной фосфатазы [56].

В костной ткани окисление углеводов связано с процессами гликолиза или гликогенолиза и последующим окислением пировиноградной кислоты в цикле Кребса. Марганец влияет на образование пировиноградной кислоты и ее окисление, так как он является активатором ферментов, регулирующих эти процессы (киназа фосфопировиноградной кислоты, оксалакиназа, малатдегидрогеназа – марганцевые ферментные комплексы).

Полагают, что в остеобластах цикл Кребса направлен в сторону большего образования α -кетоглутаровой кислоты, которая затем преобразуется в глутаминовую, пролин, оксипролин (последние входят в состав коллагена в количестве до 30%); в остеокластах – в обратную сторону, с преобладающим образованием изолимонной кислоты, которая способствует растворению костного вещества. Так как образование α -кетоглутаровой кислоты из изолимонной и активность цикла зависят от содержания марганца (кетоглутаратдегидрогеназа-Mn, изоцитратдегидрогеназа-Mn), то при его недостатке следует ожидать снижения остеобластической активности.

Высокое содержание марганца и активность фосфатазы в зоне образующейся кости можно рассматривать как факторы, усиливающие остеобластическую активность [44, 56, 219].

В опытах *in vitro* изучено действие субтоксических концентраций хлорида марганца в дозе, соответствующей ЛД 50, на состояние плазматических мембран (модель – эритроциты) и функциональную активность энергетического аппарата клетки (модель – изолированные митохондрии печени крыс). Обнаружено, что хлорид марганца в исследуемых концентрациях с 10^{-5} – 10^{-7} М – вызывает достоверное увеличение сорбционной емкости эритроцитов к альциановому синему, рост их спонтанного гемолиза и активацию перекисного окисления липидов. В эксперименте на изолированных митохондриях установлено, что хлорид марганца вызывает разобщение окислительного фосфорилирования и полное ингибирование дыхания в концентрациях 3 и 4,5 мМ. Таким образом, субтоксические концентрации марганца повреждают энергетику клетки. Проведенные экспериментальные исследования доказывают повреждающее действие марганца на клеточном (эритроциты) и субклеточном (митохондрии) уровнях, которые реализуются через наружное функционирование мембранных структур, лишая их возможности к самовосстановлению [28].

При избыточном поступлении марганца в организм повышается его концентрация в крови и тканях. Развивается гипогемоглобинемия, поражаются кости. При избытке марганца появляются признаки

так называемого марганцевого рахита. Биогеохимические провинции с избытком марганца в среде существуют в Грузии в пределах Чиатурского рудного поля. Тем не менее, патологий среди животных в данном субрегионе биосферы не выявлено [63]. Уровень марганца в кормах животных не нормирован. В.В. Ковальский приводит следующие критические концентрации марганца в растениях пастбищ и кормах животных: до 20 мг/кг (дефицит), 20-60 мг/кг – нормальный интервал, ≥ 500 – верхняя критическая концентрация [56].

Молибден

Молибден был открыт в 1778 г. Scheele как металл, подобный графиту и свинцу. Его содержание в земной коре составляет 1,1-1,5 мг/кг [57]. Наземные растения содержат Мо 0,2-8 мг/кг сухой массы, а животные организмы – 0,2-2 мг/кг [44]. В конце XIX – начале XX столетия была открыта биологическая фиксация азота с участием молибдена. Виноградский в 1893 г. показал, что некоторые виды *Clostridium* способны фиксировать атмосферный азот. А в 1901 г. Beijerinck установил, что этим свойством обладают штаммы *Acetobacter sp.* [122].

Молибден относится к микроэлементам, биологическая важность которых считается неоспоримой. Особенно большое значение этот элемент имеет в азотном обмене растений, животных и человека. Необходимость и специфичность молибдена доказана для ряда окислительно-восстановительных ферментных систем, участвующих в процессах восстановления нитратов и биологической азотфиксации у растений и микроорганизмов, а также в реакциях пуринового обмена в животном организме (рис. 4.13). Последующие интенсивные исследования роли молибдена в питании растений как в России, так и за рубежом раскрыли физиологическую функцию молибдена: было установлено, что молибден входит в состав нитратредуктазы и тем самым участвует в восстановлении нитрата до аммиака.

Роль Мо в обмене веществ у животных обусловлена включением его в состав нескольких ферментов: ксантиноксидазы, участвующей в окислении пуринов, и, возможно, в высвобождении Fe из ферритина, альдегидоксидазы и сульфитоксидазы.

Баланс Мо для условного человека, мг: суточное поступление с пищей и жидкостями 0,3, содержание в организме 9,5 [76].

Растворимый в воде Mo^{6+} , вводимый в виде солей молибденовой кислоты (молибдат натрия и аммония), Мо из нерастворимых соединений, таких как MoO_3 , CaMoO_4 , а также из трав и пищевого рациона быстро и практически полностью всасывается в желудочно-кишечном тракте различных лабораторных и сельскохозяйственных животных. Лишь в небольших количествах Мо всасывается из желудочно-кишечного тракта при введении его в форме MoS_2 . При введении крысам раствора молибдата натрия (Na_2MoO_4) (рН 7,0-7,5) всасывание его из желудочно-кишечного тракта крыс составляло примерно 85%.

Всасывание ^{99}Mo после перорального введения молибдата из желудочно-кишечного тракта крыс осуществляется очень быстро. Уже через

15 мин после введения значительные количества ^{99}Mo циркулируют в крови (11,6%), накапливаются в мышцах (9,12%), коже (6,76%), скелете (5,14%), печени (3,19%), легких (1,12%) и почках (0,92%). Они примерно в 2 раза меньше, чем после внутривенного введения, значения которых для перечисленных выше органов составляли 29,14; 12,8; 14,4; 9,67; 8,23; 2,37; 3,14% соответственно, что свидетельствует о всасывании к этому времени около 50% Mo [76].

В опытах на овцах показано, что всасывание Mo зависит от содержания неорганических сульфатов в пищевом рационе. Величину всасывания для MoS_2 МКРЗ принимает равной 0,05, а для всех других соединений элемента 0,8 [76].

Mo обнаруживается во всех органах млекопитающих, но наиболее богата им печень.

Среднее содержание молибдена в крови $14,7 \pm 1,2$ мкг/л [42]. По результатам наших исследований, содержание молибдена в крови крупного рогатого скота зависит от региона и изменяется от 10 до 30 мкг/л. Последняя цифра характерна для коров из молибденовой биогеохимической провинции Северного Кавказа (Тырныауз). Соединения молибдена, всасываясь в желудочно-кишечном тракте, выводятся из организма животных с однокамерным желудком в основном с мочой. Причем степень экскреции зависит от уровня сульфатов.

Повышенные концентрации сульфатов тормозят или блокируют реабсорбцию Mo в почечных канальцах. Из организма коров и овец молибден экскретируется с мочой. Для человека общая кратность накопления микроэлемента равна 32, а период полувыведения – 27,5 суток [76].

Промежуточные продукты этого пути – пуриновые основания (гипоксантин, ксантин и гуанин). Пуриновые дезоксирибонуклеозиды расщепляются с использованием тех же ферментов, локализованных в слизистой желудочно-кишечного тракта млекопитающих [74].

Необходимость молибдена для млекопитающих была экспериментально доказана М. Анке в опытах на козах, содержащихся на рационе с очень низкими концентрациями молибдена. При этом животные не только теряли в массе тела, но отмечались и летальные исходы. На 91-й день эксперимента число павших коз в опытной и контрольной группе составляло 28 и 3, а число летальных случаев относительно козлят – 61 и 25 [197].

Дефицит молибдена вызывает снижение активности молибденсодержащих ферментов: альдегидоксидазы, ксантиноксидазы и сульфитоксидазы, и может быть причиной болезней почек. Существует 13 патологий, связанных с молибденом (8 с избытком и 5 с недостатком).

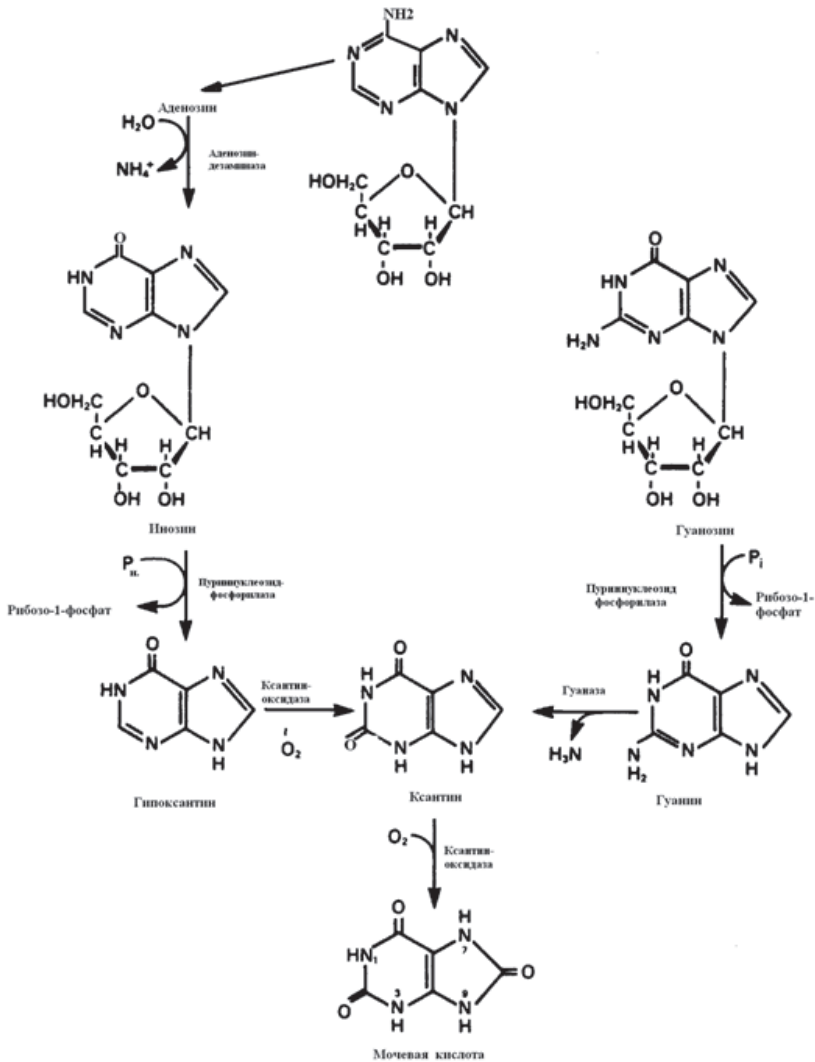


Рис. 4.13. Образование мочевой кислоты из пуриновых нуклеозидов.

Ферменты, содержащие молибден, подразделяются на два основных класса – нитрогеназы и молибдоптериновые ферменты. Первые содержат железо-молибденовый кластер со стехиометрией Fe_7MoS_9 , а вторые – моноклеарные молибденовые кофакторы (Моко), в которых металл связан 1,2-дителиновой связью с одной или двумя птериновыми циклическими системами. У ряда термофильных бактерий молибден может быть замещен на вольфрам. Из 15 молибденсодержащих оксидоредуктаз, известных на сегодняшний день, в тканях млекопитающих присутствуют только три: альдегидоксидаза (АО; EC 1.2.3.1), сульфитооксидаза (СО; EC 1.8.3.1) и ксантиндегидрогеназа/оксидаза (ХДН, EC 1.1.1.204; ХО, 1.1.3.22) [86]. Помимо Моко, эти ферменты содержат также дополнительные простетические группы, та-

кие как флаavin, гем или кластеры Fe/S. Ксантиноксидаза животных тканей может превращаться в дегидрогеназу. В печени она существует преимущественно в форме дегидрогеназы, но превращается в оксидазу при хранении при -20°C , обработке протеолитическими ферментами, органическими растворителями или тиоловыми реагентами, такими как Cu^{2+} , N-этилмалеимид или 4-меркурибензоат. Действие тиоловых реагентов может быть обращено тиолами, например 1,4-дитиоэритритолом. В последнее время появились также данные, что альдегидоксидаза может быть идентична ксантиноксидазе. Наследственные нарушения обмена молибдена, как и в случае кобальта, затрагивают либо синтез белковой части ферментов, либо молибдоптеринового кофактора, вызывая соответственно их изолированную или совместную недостаточность. Изолированная недостаточность альдегидоксидазы неизвестна. Генетические дефекты двух других молибденсодержащих ферментов млекопитающих хорошо изучены, в связи с вызываемой ими патологией. К особенно тяжелым последствиям приводит дефект синтеза сульфитооксидазы (*272300) – аутосомно-рецессивной мутации, проявляющейся прогрессирующими спастическими параличами, умственной отсталостью, подвывихом хрусталика и летальным исходом в возрасте 2-3 лет. Из биохимических сдвигов характерно повышенное содержание в моче сульфитов. Изолированная недостаточность ксантиндегидрогеназы (XDH; *278300), вызванная мутацией в гене XDH, характеризуется выделением с мочой очень больших количеств ксантина, тенденцией к образованию ксантиновых камней и очень низким уровнем уратов в сыворотке крови и моче. Сочетанная недостаточность всех трех ферментов, вызванная дефектом синтеза Мосо, характеризуется комбинацией описанных выше нарушений: тяжелыми нейрологическими аномалиями, подвывихом хрусталика, умственной отсталостью, ксантиновыми камнями, повышенным выделением с мочой сульфита, тиосульфата, S-сульфоцистеина, таурина, гипоксантина и ксантина и значительным снижением содержания в ней сульфатов и уратов. Как свидетельствуют опыты по комплементации, существуют две формы недостаточности Мосо – одна, связанная с дефицитом предшественника Мосо (тип А, *252150), и другая – вызванная дефектом синтеза конвертирующего фермента, завершающего биосинтез молибдоптерина (тип В, *252160) [86].

В длительных опытах В.В. Ковальского, И.Е. Воротницкой и Г. Цой с содержанием коров на пищевом рационе, обогащенном медью, наблюдалось включение в ксантиноксидазу молока меди и уменьшение содержания молибдена. При подкормке коров молибденом была получена ксантиноксидаза, относительно обогащенная молибденом и не содержащая меди [59]. Фермент, содержащий медь, был также обнаружен в слюнистой телят.

В исследованиях различных авторов показана изменчивость в молочной ксантиноксидазе соотношения между железом, молибденом и медью. На основании данных можно считать, что основным фактором активности ксантиноксидазы является ФАД. Только его удаление ведет к потере ферментом окислительных свойств и к превращению ксантиноксидазы в ксантиндегидрогеназу. Показана также возможность сохранения свойств ксантиноксидазы путем замены ФАД на ФМН [111]. Содержание металлов железа,

молибдена и меди в ксантинооксидазе влияет на ее активность. При увеличении в ксантинооксидазе ФАД и железа активность фермента повышается, но заметнее при одновременном увеличении также содержания молибдена или появления в ферменте меди. При подкормке животных медью и при снижении в ферменте железа и молибдена активность фермента обычно держится на среднем уровне. Возможно, что на активность ксантинооксидазы влияет также резерв металлов в тканях [60, 61]. Так, при повышении содержания молибдена или меди в рационе, вместе с нарастанием содержания этих металлов в тканях, увеличивается активность фермента.

Очищенная ксантинооксидаза была разделена методом дискового электрофореза в полиакриламидном геле на шесть изоферментов (КО1 – КО6). Препаративно удалось постоянно выделять КО₂ и КО4а + КО4б, остальные коферменты ксантинооксидазы, из-за их малого содержания, были выделены в отдельных случаях. При нормальном содержании в рационе молибдена и меди КО2 оказалась молибденовой изоформой ксантинооксидазы с удельной активностью, равной 5,0 ед/мг белка, а КО4а + КО4б медными изоформами с удельной активностью около 1,0. Применение медной подкормки приводило к уменьшению содержания или к потере молибдена изоферментом КО2, что не влияло на его удельную активность, и к повышению содержания меди в сумме изоферментов КО4а + КО4б, что приводило к повышению их удельной активности. Молибденовая подкормка вызывала обогащение КО2 молибденом и, в некоторых случаях, значительно повышала ее удельную активность, а также уменьшала содержание меди или приводила к ее потере изоферментами КО4а + КО4б (в одном случае к замещению в них меди молибденом). Изофермент КО2 (молибденовый) во всех случаях был активнее изоферментов КО4а + КО4б (медных). Очевидно, активность ксантинооксидазы определяется соотношением в ферменте молибден- (или медь-) содержащих изоферментов, концентрацией и соотношением в них металлов. Исследования замены металлов в ксантинооксидазе при высоком содержании в рационе меди или молибдена позволили предположить, что в природных условиях биогеохимических провинций, богатых медью или молибденом, в ксантинооксидазе будет изменяться содержание этих металлов. Действительно, исследования ксантинооксидазы молока в районе Сибая (Южный Урал) – в провинции, богатой медью (содержание в суточном рационе меди 200 мг/кг сухого корма), показали, что изофермент КО2 не содержит молибдена, но может связывать медь, а КО4а + КО4б может содержать повышенную концентрацию меди. Совершенно другое содержание металлов обнаружено у тех же изоферментов в молибденово-медной провинции Армении: в КО2, а также в изоферментах КО2а + КО2б – повышенное количество молибдена, а в КО4а + КО4б – повышенное количество меди [59]. Таким образом, содержание молибдена в изоферменте КО₂ в природных условиях и в условиях моделирования (подкормка молибденом или медью коров) зависело от ферментных адаптаций организма к уровню металла в рационе и в биосфере и от соотношения его с медью, которая является составной частью КО4 но, возможно, включается в КО2 при избытке ее в рационе. Исследования показывают возможные пути регуляции активности ксантинооксидазы в различных условиях геохимической среды.

Фенотипическая гетерогенность свойств изоферментов является результатом воздействия на организм рациона, содержащего в определенных соотношениях молибден и медь, и геохимической среды медных и молибденовых биогеохимических провинций. Очевидно, подобных изменений свойств изоферментов может быть значительно больше. Возможность существования таких фенотипических изменений изоферментов КО определяется генотипом. Из литературы известно, что активность КО и ее содержание зависят от многих факторов – рибофлавина, молибдена, железа, количества высококачественного белка, витаминов В₁₂, Е и др.

Множественность форм ксантиноксидазы является важным механизмом регуляторных процессов в организме и адаптаций. Центрами, где происходят глубокие изменения изоферментов КО, служат территории с экстремальными геохимическими условиями молибденовых и медных субрегионов биосферы и биогеохимических провинций.

Изменения содержания металлов меди и молибдена в изоферментах ксантиноксидазы не являются породным признаком, так как воспроизведены в модельных опытах на коровах одной породы. Породным признаком служат белковые различия изоферментов ксантиноксидазы у различных пород животных.

При биогеохимических исследованиях W-Мо рудных ландшафтов Северного Кавказа установлено не только аккумуляирование металлов почвами, но и пастбищными растениями (табл. 4.9.). Концентрации Fe и Cu в растениях отдельных территорий не имели резких отличий. Однако по содержанию Мо и W отличия весьма существенны. Наиболее интенсивно W и Мо аккумуляируются в пределах рудной аномалии (Тырныауз, Былым).

Таблица 4.9. Содержание металлов в растениях пастбищ различных территорий России (в мг/кг сухого вещества, в скобках – число образцов)

Место отбора проб	Fe	Mo	Cu	W	Re
Кудиново (сено, 2)	390-420	0,32-0,34	3,3-4,0	0,01-0,02	0,0016-0,0039
Заюково (5)	234-392	0,5-2,2	3,0-13,4	0,03-0,22	0,0010-0,0018
Былым (12)	242-832	0,7-4,2	3,0-12,1	0,19-1,20	0,011-0,130
Тырныауз (16)	228-500	1,2-31,0	2,3-13,4	0,1-5,40	0,050-0,540
Жирекен (20)	348-1124	2,5-52,8	3,0-28,7	0,01-0,11	0,0085-1,41
Унал (28)	624-6841	0,2-2,8	3,0-17,0	0,02-0,10	0,002-0,007

При этом с. Былым представляет собой вторичную биогеохимическую провинцию в результате сноса большого объема терригенного материала с рудных карьеров Тырныауза. Обнаружено также интенсивное аккумуляирование Re растениями в пределах Жирекенского и Тырныаузского месторождений.

Указанные металлы обнаружены как в молоке коров, так и в пахте. Их содержание в пахте увеличивалось в 5-10 раз. В пахте из контрольного района (Кудиново) обнаружено (в мкг/л): Cu – 130, Мо – 93, W – 0,4, а в пахте из Тырныауза: Cu – 684, Мо – 556, W – 4,3 мкг/л.

В процессе выделения КСО из исходного солевого экстракта на колонке TSKGEL HW-65F отдельные компоненты элюировались по-разному. Выявлены фракции, содержащие преимущественно Mo (6,8, 11-12), Cu (7-9, 10-11), а также W (8, 11) (рис. 4.14).

Наиболее активными были фракции 7-10, а максимальной КСО-активностью обладала 8 фракция.

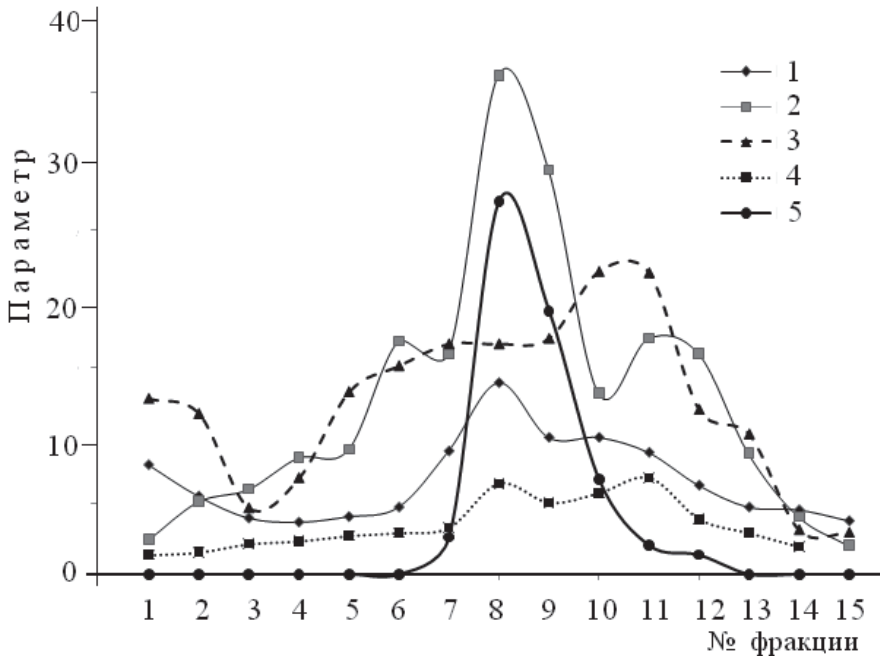


Рис. 4.14. Изменение концентрации металлов, белка и активности КСО молока (Тырныауз) в элюатах фракций очищенного препарата фермента. 1 – белок, мг/мл ($\times 10$); 2 – Mo, нг/мл; 3 – Cu, нг/мл; 4 – вольфрам, нг/мл; 5 – активность КСО, ед/мл. Колонка 30 x 3 см с TSKGEL HW-65F. Элюент – 0,005 М К-фосфатный буфер (pH=7,8).

Содержание W в очищенной фракции фермента снижается по сравнению с содержанием его в исходном субстрате. Если сравнить общее содержание W в пахте и во всей фракции очищенного фермента, то возникает предположение, что не весь металл включается в КСО молока (рис. 4.14). Аналогичное явление прослеживается с пахтой из Унала, где преобладает загрязнение Pb. Присутствие микроэлементов во фракциях 10-12, по-видимому, связано с элюированием низкомолекулярных фрагментов (птериновые производные, металлсодержащие полипептиды).

При хроматографировании очищенных фракций на колонке BioSep-SEC-3000 посредством эксклюзивной ВЭЖХ установлено, что максимальный пик 1 соответствовал молекулярной массе КСО 200-230 КДа и пик 2 – 130-140 КДа, что соответствует субъединице КСО (рис. 4.15).

Очищенные фракции с активностью, свойственной КСО молока, имели характеристики, приведенные в табл. 4.10.

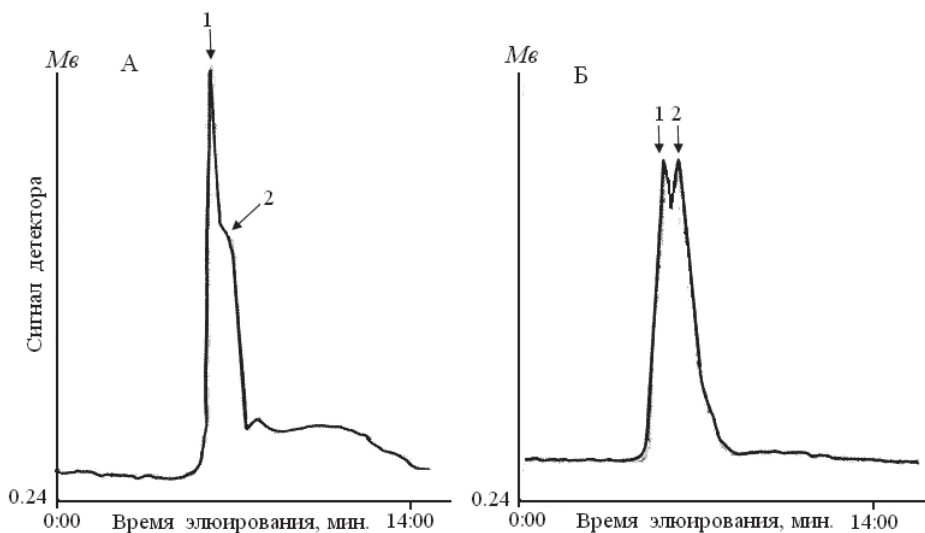


Рис. 4.15. Хроматограммы 8 фракции (А) и 10 фракции (Б) очищенного экстракта пахты (Тырныауз). 1, 2 – белки, обладающие активностью КСО.

Таблица 4.10. Сравнительный химический состав КСО молока коров из различных местообитаний животных (мкг/мг белка)

Местообитание животных	ФАД	Fe	Mo	Cu	W	Re
Сибай *	0,70	0,26	0,12	0,02	-	-
Армения *	1,20	0,40	0,40	<0,01	-	-
Кудиново	1,15	0,44	0,31	0,03	0,002	0,0004
Заюково	1,50	0,64	0,47	0,06	0,005	0,0004
Былым	0,80	0,60	0,44	0,01	0,010	0,0005
Тырныауз	0,80	0,56	0,60	0,03	0,012	0,0006

Примечание: * – по данным Г.Г. Цой [112]; ФАД – флавинадениндинуклеотид.

Содержание W в ферменте значительно меньше, чем Mo, но оно практически сравнимо с количеством Cu. Представляет интерес наличие во фракциях КСО ультрамикроэлемента Re. Но его концентрации на 1-2 порядка меньше, чем Cu и W.

Следует отметить, что в опытах *in vitro* установлено сильное ингибирующее влияние ионов Hg и W на активность КСО молока коров [45].

Таким образом, при увеличении уровня содержания Mo и W в среде миграция последнего резко усиливается в рудных районах. Можно предположить, что существуют W-птериновые белки, близкие по молекулярной массе КСО. Возможно также, что примеси микроэлементов при выделении КСО носят не принципиальный характер, а являются продуктам взаимодействия в процессе выделения фракций КСО. Кроме того, как полагают, при выделении образуется КСО как продукт трансформации ксантин-дегидрогеназы, что необходимо выяснить.

Длительное потребление избыточных количеств Мо приводит к нарушению фосфорно-кальциевого обмена, деформации костей, слабости конечностей, нарушению способности животных к передвижению. В повышенных количествах Мо тормозит активность сульфитоксидазы и тем самым способствует накоплению большого количества сульфитов в тканях.

При избытке Мо в пище ксантинооксидаза повышает интенсивность азотистого, в частности пуринового, обмена в организме. В результате распада пуринов образуется мочевая кислота. При избытке этой кислоты почки не успевают выводить ее из организма, в результате чего в суставах и сухожилиях мышц накапливаются ее соли – развивается подагра.

Доказательством активного участия молибдена в химизме тканей человеческого организма являются наблюдения над людьми, проживающими в биогеохимических провинциях с повышенным либо с пониженным содержанием молибдена в почвах, воде, пищевых продуктах. Так, по данным В.В. Ковальского и Г.А. Яровой, повышенное поступление молибдена с водой и пищей у людей, проживающих в Анкаванской молибденовой провинции (Армения), обуславливает возникновение эндемической подагры, распространение которой среди взрослого населения этой местности составляет 31%. Эта болезнь в настоящее время еще называется болезнью Ковальского [62]. В отношении крупного рогатого скота проявление «подагрических» признаков не установлено в результате различий пуринового обмена у человека и жвачных животных [3]. Однако увеличение содержания молибдена в рационе коров приводит к резкому возрастанию активности ксантинооксидазы молока.

Первое сообщение о значении молибдена для питания животных принадлежит Фергюсону и др., которые приписали заболевание крупного рогатого скота (носящее название «teart»), высокому содержанию молибдена в траве на некоторых пастбищах Англии. Такие явления наблюдали в США, Канаде, Новой Зеландии и Швеции. Следует отметить: при изучении влияния молибдена на организм животных было установлено, что на токсичность данного элемента значительное влияние оказывает содержание меди. Так, при изучении хронического отравления медью овец в Австралии Булл и Дик получили интересные результаты. Они установили не только то, что молибден ведет себя в организме животного как антагонист меди, но также и то, что это антагонистическое действие зависит от содержания в диете неорганического сульфата. Введение сульфата приводит к усилению выделения молибдена. Если в рационе низкое содержание этого элемента, то в печени овец быстро накапливается медь, что приводит к отравлению медью. Если же молибдена много, то может развиваться клиническая недостаточность меди. В Кафанском районе Армении уровень молибдена был определен равным в почве от 36 до 200 мг/кг, в воде от 0,012 до 0,89 мг/л, в кормовых растениях от 9,7 до 55,0 мг/кг, в молоке – от 0,07 до 1,25 мг/кг, в печени – от 0,7 до 2,5 мг/кг, в почках – от 0,5 до 2,1 мг/кг, в мышцах – от 0,1 до 0,9 мг/кг. Таким образом, уровень молибдена в почве и растениях, отобранных в Кафанском районе, в 40 и более раз превосходил его содержание в объектах окружающей среды фоновых территорий. При этом в молоке и тканях животных содержание молибдена лишь в 3-8 раз было выше, чем в Московской области. При обследовании сельскохозяйственных животных

в хозяйствах Кафанского района не было выявлено признаков молибденоза, хотя установленный уровень молибдена в кормах должен был привести к развитию такого процесса. Отсутствие заболевания, по-видимому, связано с очень высоким уровнем содержания в кормовых растениях меди, которая является антагонистом молибдена. Содержание меди в растениях достигает 74,0 мг/кг при среднем уровне в «благополучных» хозяйствах не выше 10 мг/кг [4].

Таким образом, молибден не только жизненно важный элемент, но одновременно и токсичный. По А.П. Авцыну и др. хронический профессиональный молибденоз характеризуется повышением мочевой кислоты и молибдена в крови, полиартралгиями, артрозами, гипотонией, анемией и лейкопенией [2]. Поэтому его уровень в кормах нормирован на уровне 2-3 мг/кг сухого рациона для различных видов животных и кормов [43].

Кадмий

Не являясь элементом, необходимым для нормальной жизнедеятельности животных и растений, кадмий почти в течение 150 лет не привлекал внимание биологов. Развитие промышленности потребовало этот рассеянный микроэлемент и привело к заметному увеличению его концентраций в биосфере.

Заметим, что первое количественное определение кадмия в организмах (водоросли и водные животные) осуществил Д.П. Малюга – сотрудник Биогеохимической лаборатории, возглавляемой в то время В.И. Вернадским [73]. По его данным, содержание кадмия в живом веществе составило 0,15 мг/кг, а соотношение Cd:Zn оказалось равным 1:20. У лиц, умерших от сердечных заболеваний, концентрация кадмия в почках, по его данным, составляет 3,8 мг/кг. Средняя концентрация кадмия в растительности суши составляет 35 мкг/кг, в мертвом органическом веществе – 500 мкг/кг, в океаническом веществе (растворенная часть) – 110 мкг/кг, и осадочной толще Земли – 390 мкг/кг. Таким образом, кадмий не концентрируется растениями суши (его $K_b < 1$) [156].

В настоящее время существует огромный массив данных о токсическом действии кадмия и его соединений. Из аспектов биологической роли кадмия следует отметить этиологическое значение кадмия в патогенезе ряда заболеваний (итаи-итаи, кадмиоз сельскохозяйственных животных, нефриты, опухолевые заболевания, остеопороз, гипертоническая болезнь и др.) (табл. 4.11). В ряде городов России выявлены кадмиевые гипермикроэлементозы у детей [97]. Дефицит кадмия еще недостаточно изучен. Однако снижение роста козлят и воспроизводительных функций коз были установлены на рационе с концентрацией кадмия < 15 мкг/кг [124].

Степень всасывания кадмия в желудочно-кишечном тракте равна 0,05, кратность накопления во всем организме – 333, в мышечной ткани – 253, а период полувыведения металла из организма животных и человека достигает 2306-4612 суток [76]. Соединения кадмия обладают широким спектром действия на биологические процессы. Прежде всего, это специфическое действие на углеводный обмен, конформацию макромолекул, действие на ряд окислительно-восстановительных ферментов, метаболические взаимодействия с Ca, Zn, Fe, Cu, Se, I и индукция синтеза металлотионеинов (MT) и образование прочных Cd-MT комплексов [156] (табл. 4.11).

В естественных условиях нередко кадмий накапливается в грубых кормах одновременно со свинцом, например, в районе металлургических заводов, в зоне разработки свинцово-цинковых месторождений и хвостохранилищ, что затрудняет развитие животноводства. Так, содержание кадмия в грубых кормах и пастбищных растениях относительно фоновых участков поймы р. Воронеж, лесных и лесостепных ландшафтов Забайкалья, бассейна р. Ардон и Челябинской области изменялось от < 10 мкг/кг до 70-150 мкг/кг сухого вещества. В пределах техногенных участков (Липецкий металлургический завод, Мизурский горно-обогатительный комбинат, полиметаллические месторождения) концентрации кадмия возрастали до 363-1800 мкг/кг. И лишь в районе цинкового завода (Владикавказ) в рудеральных растениях обнаружено кадмия 3400 мкг/кг. При этом число образцов с превышением МДУ по кадмию изменялось от 0,4 до 8,6%. И несмотря на то, что высокие концентрации кадмия в кормах встречаются редко, тем не менее возникает необходимость обезвреживания кормов с повышенным содержанием кадмия и свинца. В этом случае обезвреживание кормов эффективно осуществляется посредством тиосульфата натрия [87].

В экспериментах на крысах по скармливанию кормов с добавками кадмия и свинца в дозах 0,91 и 18,3 мг/кг комбикорма в течение 30-60 дней было установлено слабое аккумулятивное действие металлов мышечной ткани.

Таблица 4.11. Биологические функции кадмия [56]

Влияние недостатка при очень низких концентрациях (<15 мкг/кг)	Биологические функции кадмия	Влияние избытка при очень высоких концентрациях (>500 мкг/кг)
Активирование прорастания семян гороха, энергии прорастания и начала роста (10 мкМ)	Влияние на клеточное деление	Блокирование
Активирование: стимулирование роста <i>Aspergillus</i> и некоторых водорослей (0,01-10 мкМ Cd/л)	Влияние на рост и воспроизведение различных организмов	Уменьшение
Снижение роста козлят, увеличение случаев аборт и смертности коз	Влияние на развитие патологий	Болезнь итай-итай и другие формы остеопороза, кадмиоз, нейротоксический синдром, опухолевые заболевания, гипертонический синдром и атеросклероз (?)
Высокое аккумулятивное действие некоторыми грибами и тканями животных	Концентрирование органами и тканями	Высокое аккумулятивное действие животными и человеком
Депрессия(?): Необычная форма диабета (?)	Влияние на обмен углеводов	Активирование: глюкозурия
Увеличение активности	Активность уреазы и аргиназы	Уменьшение: нефропатии и протеинурии
Конформация и стабилизация макромолекул	Взаимодействие с нуклеиновыми кислотами	Реакции с ДНК и РНК; мутация РНК-вирусов (?)
Запас необходимых микроэлементов и их перенос	Индукция синтеза металлотионина и образование Cd-MT	Антиметаболическое влияние на обмен цинка
(?)	Синтез белка	Ингибирование
(?)	Обменные взаимодействия с Ca, Fe, Cu, Zn, I, Se	Нарушение Ca-P метаболизма

Однако, несмотря на отсутствие кумуляции кадмия и свинца мышечной тканью крыс, сдвиги в клинико-биохимических параметрах (прирост биомассы, снижение уровня гемоглобина, активности порфибилиногенсинтазы, уровня тиогрупп сыворотки, увеличение активности γ -глутамилтрансферазы и синтеза металлотионеинов) свидетельствовали об определенной интоксикации соединений кадмия и свинца в используемых дозах. При этом тиосульфат натрия вызывал в большинстве случаев нормализацию указанных параметров [40, 87].

Кобальт

Соединения кобальта применялись уже в Древнем Египте и Китае для окраски стекол и глазурей в красивый и устойчивый синий цвет. Металлический кобальт был впервые получен в 1735 г. Ю. Брандтом [57]. Среднее содержание Co в земной коре по оценкам различных авторов составляет 0,002% (20 мг/кг) [20]. В растениях континентов присутствует металла 0,05-0,3 мг/кг сухого вещества, а в наземных животных – 0,02-0,3 мг/кг [44].

Кобальт поступает в организм с кормами и минеральными добавками в виде минеральных солей и витамина B_{12} . Всасывается он преимущественно в тонком кишечнике из растворимых солей в виде ионов. При этом микроорганизмы используют кобальт для синтеза витамина B_{12} . Витамин B_{12} и его аналоги вступают в связь с гастромукопротеином (внутренним фактором Касла), после чего всасываются в кровь, где связываются с альфа- и бета-глобулинами. Всосавшийся кобальт поступает в печень, где в значительных количествах задерживается. Остальная часть кобальта включается в общий кровоток и разносится по тканям, органам [52, 72, 107]. Содержание кобальта в печени в форме витамина B_{12} зависит от содержания кобальта в рационе животных (рис. 4.16).

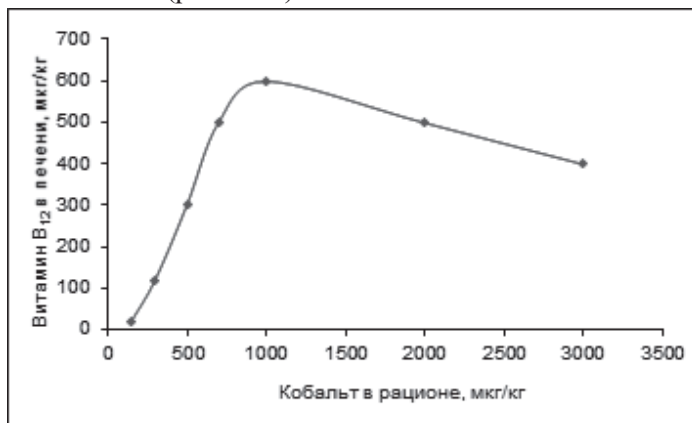


Рис. 4.16. Содержание витамина B_{12} в печени овцы в зависимости от содержания кобальта в сухом рационе [55].

Концентрация кобальта в крови коров из различных регионов России изменяется от 10 до 80 мкг/л, в среднем приближаясь к 50 мкг/л [30], а в волосяном покрове животных – 0,017-0,090 мг/кг [36].

Биологическая роль кобальта связана с включением его в молекулу витамина B_{12} – кобаламина, антианемического фактора. Он был выделен в кристалли-

ческом виде в 1948 г. Задолго до этого было известно, что в печени животных присутствует вещество, регулирующее процесс кроветворения и оказывающее лечебный эффект при пернициозной анемии у людей. И только в 1955 г. Д. Ходжкином была расшифрована его структура как своеобразного порфирина. В молекуле витамина B_{12} центральный атом соединен с атомами азота четырех восстановленных пиррольных колец, образующих порфириноподобное корриновое ядро, и с атомом азота 5,6-диметилбензимидазола [7].

Кобальт является центральным (координирующим ионом) (Co^+ , Co^{2+} , Co^{3+}) витамина B_{12} и его производных. Недостаточное поступление кобальта снижает выработку витамина B_{12} , что приводит к пернициозной анемии, и, как следствие, – к повреждению нервных тканей. Большие дозы кобальта (за пределами гомеостаза) остротоксичны.

Кобальтсодержащая часть молекулы витамина представляет собой планарную (плоскостную) фигуру; по отношению к ней перпендикулярно расположен нуклеотидный лиганд, который, помимо 5,6-диметилбензимидазола, содержит рибозу и остаток фосфата у 3-го атома углерода (рис. 4.17).

У животных и человека недостаток витамина B_{12} приводит к развитию злокачественной макроцитарной, мегалобластической анемии. Помимо нарушения кроветворной функции, для авитаминоза B_{12} специфичны также расстройство деятельности нервной системы и резкое снижение кислотности желудочного сока. Для активного процесса всасывания витамина B_{12} в кишечнике обязательно присутствие в желудочном соке особого белка – гастромукопротеина (транскоррина), получившего название внутренний фактор Касла, который специфически связывает витамин в новый сложный комплекс, способный всасываться в кишечнике [8].

Витамин B_{12} обладает широким спектром действия. Он активирует синтез протопорфирина, гемопоэз. Витамин B_{12} является коферментом энзимов, катализирующих реакции трансметилирования и биосинтеза гемоглобина.

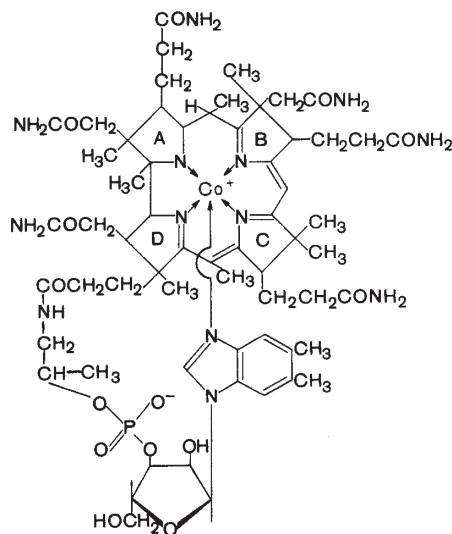


Рис. 4.17. Витамин B12 (кобаламин) [8].

В качестве кофермента витамин B_{12} участвует в реакциях трансметилирования, связанных с синтезом метионина, нуклеиновых кислот, ацетата из CO_2 , образования метана, переноса кислорода во многих реакциях. Он участвует в азотистом, нуклеиновом, углеводном и минеральном обменах и в составе других комплексных соединений. Собственно кобальт активирует ряд ферментов: аргиназу, глицинглицилдепептидазу, щелочную фосфатазу, карбоангидразу, альдозазу, декарбоксилазу щавелево-янтарной кислоты, дезоксирибонуклеазу и в меньшей мере дипептидазу. Однако он снижает активность пепсина и уреазы. В сочетании с магнием кобальт активирует связанную с мембранами фосфатазу в кишечнике и костной ткани. С участием кобальтсодержащих ферментов у жвачных осуществляется реакция трансформации метилмалонил-кофермента А в сукцинил-кофермент А, играющий важную роль в обмене органических кислот. При дефиците кобальта (витамина B_{12}) у животных развивается анемия, резко снижаются продуктивность и сохраняемость животных. В среднем суточная потребность животных в кобальте равна 1-2 мг на 50-60 кг массы животного [72].

Кобальт выводится из организма через желудочно-кишечный канал в основном печенью с желчью, а также почками с мочой, у лактирующих животных с молоком.

Как дефицит, так и избыток кобальта в рационе ведут к нарушению обмена веществ и заболеванию животных. При недостаточном поступлении в организм кобальта возникает гипокобальтоз, «сухотка». Последняя встречается в ряде регионов Нечерноземья в России и в Австралии. Болезнь характеризуется снижением упитанности и продуктивности животных, развитием гипопластической анемии [56].

Биологические функции кобальт осуществляет, в основном, в форме кобаламина, хотя известны также ферменты, содержащие в своем активном центре кобальт, не входящий в состав корринового цикла. Так, у млекопитающих и пропионово-кислых бактерий найдены два биотинилпротеина: метилмалонил-СоА-карбоксилтрансфераза (ЕС 2.1.3.1), превращающая метилмалонил-СоА в пропионил-СоА и щавелевоуксусную кислоту, и пропионил-СоА-карбоксилаза (ЕС 6.4.1.3), катализирующая реакцию образования метилмалонил-СоА и пропионил-СоА в присутствии АТФ, H_2O и CO_2 . Оба фермента – крупные белки с молекулярной массой 700-1200 кДа, содержащие 18 субъединиц, 6 молекул биотина и 6 атомов металла, в число которых входят в первом ферменте также цинк, а во втором – марганец и магний. Кобальт присутствует также в составе ряда аминопептидаз, из которых он специфичен только для двух – лизиламинопептидазы (ЕС 3.4.11.15) и метиониламинопептидазы (ЕС 3.4.11.18), а в других может замещаться на марганец или цинк. Из 13 известных в настоящее время кобамидных ферментов в организме животных и человека обнаружены только 4.

Будучи крупной полярной молекулой, кобаламин способен проникать через клеточную мембрану только в составе специальных белков. У человека различают три класса белков, связывающих витамин B_{12} , – внутренний фактор Касла, вырабатываемый слизистой желудка (IF), транскобаламин плазмы (ТСП) и R-связывающие белки (гаптокоррины, кобалофилины), включающие транскобаламин I (ТСI) и транскобаламин III (ТСIII) (R от

слова «rapid», относящегося к их электрофоретической подвижности). Всасывание кобаламина происходит в дистальной части подвздошной кишки в виде комплекса с IF. Оттуда он переносится к клеткам тканей в комплексе с ТСII, связывается с рецепторами плазматической мембраны и поступает в клетку путем эндоцитоза. Здесь он превращается в два кофермента – аденозилкобаламин (AdoCbl), локализующийся в митохондриях, и метилкобаламин (MeCbl), присутствующий в цитозоле, плазме крови и некоторых других жидкостях организма [79].

В настоящее время известны, по меньшей мере, 12 аутосомных мутаций, нарушающих метаболизм кобаламина, которые можно подразделить на две группы: мутации, затрагивающие всасывание и транспорт кобаламина (I), и мутации, нарушающие его внутриклеточный обмен (II) [79].

Основной точкой приложения кобальта в организме служит микробный синтез в пищеварительном тракте витамина B_{12} , содержащего кобальт. При недостатке кобальта может значительно ослабляться синтез витамина B_{12} и его всасывание через слизистую оболочку тонкого кишечника. Ослабление всасывания витамина B_{12} обусловливается уменьшением секреции желудочного сока и недостатком мукопротеида, дающего с этим витамином соединение, для которого проницаема слизистая оболочка кишечника. Еще нет ясности в вопросе о значении для всасывания витамина B_{12} образования его соединения с цинком. В слизистой оболочке тонких кишок витамин B_{12} локализуется в митохондриях, которым, возможно, принадлежит роль в механизмах всасывания. Вследствие недостатка в организме витамина B_{12} уменьшается его депонирование печенью и другими органами. Это особенно ярко выражено у жвачных животных, у которых при недостатке кобальта может развиваться заболевание гипо- или авитаминоз B_{12} . В популяциях овец (хозяйственные популяции) поражается этим заболеванием обычно 5-20% поголовья. Это объясняется физиологической гетерогенностью популяции, в которой при недостаточном содержании в рационе кобальта наблюдаются группы овец, сильно отличающиеся от других депонированием в печени витамина B_{12} : от следов до 40 мкг%. Поэтому в популяции овец могут находиться группы животных, пораженных авитаминозом и гиповитаминозом B_{12} , проявляющимися с различной остротой, и здоровые овцы, дающие нормальные привесы [56].

В животном организме витамин B_{12} превращается в гидроксикобаламин, из которого образуется в различных органах, особенно в печени и почках, кофермент B_{12} . Некоторые исследователи считают, что этот кофермент образуется в процессе всасывания.

В обмене веществ и в процессах кроветворения огромная роль принадлежит витамину B_{12} , коферменту B_{12} , а из микроэлементов – кобальту.

В организме животных, вероятно, находятся многие аналоги витамина B_{12} из образующихся при микробном синтезе. Но можно считать, что их действие осуществляется через кофермент B_{12} .

Кофермент B_{12} участвует в синтезе таких необходимых для жизнедеятельности организмов соединений, как аминокислоты и белки, пуриновые и пиримидиновые основания, рибонуклеиновая (РНК) и дезоксирибонуклеиновая (ДНК) кислоты, тиамин. Существует прямая связь между содержанием в организме витамина B_{12} и интенсивностью нуклеинового обмена.

Витамин B_{12} или кобальт, введенные в организм, повышают активность фермента нуклеинового обмена дезоксирибонуклеазы (ДНК-азы). При недостатке кобальта и витамина B_{12} все эти важные процессы ослабевают, нарушаются. В патологический процесс кобальтовой недостаточности включаются все новые звенья обмена веществ. Ослабевают метилирующая способность печени, метилирование транспортной РНК, синтез метионина путем переноса метильной группы на гомоцистеин (фермент метионин-синтетаза). У таких животных содержится фермент метилмалонил-Ко-А-мутаза, участвующий в цикле лимонной кислоты. Для работы этих ферментов необходим кофермент B_{12} . Участие кобальта и витамина B_{12} в синтезе белка, возможно, связано с образованием кобальтово-аминокислотных комплексов, благодаря которым повышается способность аминокислот участвовать в синтезе. Кобальт, не входящий в состав витамина B_{12} , также связывается белками, в том числе ферментными, а также нуклеиновыми кислотами [8].

Кобальт может быть катализатором реакций гидрогенизации, гидратации, десульфуризации, окислительно-восстановительных реакций. Он может замещать цинк в карбоангидразе, карбоксипептидазе, в щелочной фосфатазе, а также марганец в аргиназе без потери активности ферментов. При включении кобальта в карбоксипептидазу увеличивается скорость гидролиза пептидов.

Известны также ферменты, для которых кобальт является активной группой, – это глицилглицин-дипептидаза и транскарбоксилаза (последняя, кроме кобальта, содержит цинк).

Эффект кобальтовой недостаточности или нормализации процессов обмена веществ при введении в организм кобальта зависит от многих условий: содержания в рационе белка, микроэлементов, витаминов, насыщенности тканевых депо витамином B_{12} и др. [55, 56].

При недостатке кобальта развивается дисфункция обменных процессов и эндемические гипо- или авитаминозы B_{12} . При нормализации кобальтового питания повышается активность регулирующих функциональных систем организма и, благодаря этому, адаптационные его возможности.

При избыточном поступлении кобальта в организм возникает гиперкобальтоз. Болезнь характеризуется появлением эритроцитоза и развитием полицитемии. У животных расстраиваются функции пищеварения и дыхания, нарушается обмен веществ. Существуют биогеохимические провинции с избытком кобальта и никеля на территории Челябинской области [29]. Уровни содержания кобальта в кормах для сельскохозяйственных животных нормированы. МДУ кобальта в кормах составляет 1-3 мг/кг для различных видов животных [43], что совпадает с верхними критическими концентрациями кобальта в растениях, предложенными В.В. Ковальским [56].

Селен

Селен – халькофильный рассеянный элемент. Он был открыт шведским химиком Я. Берцелиусом в 1817 г. в шлаках свинцовых камер сернокислотного завода в Гриспхольме. Его среднее содержание в земной коре равно $5 \times 10^{-6}\%$ (0,05 мг/кг). Растения континентов содержат селена, как правило, 0,03-0,2 мг/кг сухого вещества, а органы и ткани наземных животных – 0,3-1,7 мг/кг. Как необходимый микроэлемент селен стал известен только в 1957 г. [38].

Особенность обмена селена состоит в том, что он всасывается у организме животных на протяжении всего пищеварительного канала. Усвояемость соединений селена достигает 70-80%. У жвачных он в основном абсорбируется слизистой оболочкой преджелудка, а у лошадей – слепой кишки. Транспорт селена избирателен и регулируется организмами. Транспортируется селен в организме в соединении с α - и β -глобулинами крови. Около 79% селена поглощается эритроцитами, а остальное его количество депонируется клетками почек, печени и других тканей. В зависимости от состава рациона селен выводится и с мочой, и с фекалиями. Кратность накопления селена в мягких тканях равна 87, а биологический период полувыведения – 50-60 суток [76].

При дефиците селена в рационе у животных развиваются мышечная дистрофия и ряд других патологий. Полагают, что суточная потребность в селене для животных 0,1 мг/кг сухого корма [35]. Согласно биогеохимическим критериям нормальное (фоновое) содержание селена в растительных кормах составляет 0,005-0,5 (1) мг/кг. Состояние риска недостаточности оценивается как 0,03-0,05 мг/кг сухого вещества [64]. Наиболее типичные концентрации микроэлемента в крови крупного рогатого скота – 90-120 мкг/л, а в сыворотке – в 1,4-1,5 раза меньше. При этом в сыворотке молодых животных уровень селена намного меньше, чем взрослых. Содержание селена в волосяном покрове крупного рогатого скота (коров) из различных регионов России составляет 260-700 мкг/кг [42].

История изучения биологической роли селена включает 3 периода. До 1957 г. селен и его соединения считали исключительно токсичными для организмов. Причина этого – массовые отравления скота в некоторых районах Великой Равнины США. Следующим этапом интереса к селену является открытие К. Шварца и С. Фольца в 1957 г. по предотвращению развития некроза печени крыс и экссудативного диатеза цыплят очень низкими дозами селенита натрия. Это послужило началом использования соединений селена в терапии беломышечной болезни животных и других заболеваний [37, 38].

Третий этап – открытие селенсодержащего фермента глутатионпероксидазы, регулирующего антиоксидантное состояние организма и выявление обширных территорий с недостатком селена в среде, кормах и продуктах питания.

Дефицит селена в среде был установлен практически одновременно в 60-е гг. в Новой Зеландии, Австралии, США и Восточном Забайкалье.

Современный интерес к биологическому значению селена не ослабевает, его физиологические и биохимические функции четко определены, но создание и внедрение новых эффективных и безопасных препаратов протекает медленно, несмотря на массу малоапробированных средств.

Первые шаги преодоления селеновой недостаточности – использование селенита (селената) натрия в животноводстве – относится к 1960 г. Так, с целью профилактики и лечения беломышечной болезни телят селенит натрия вводят подкожно в дозе 5-10 мг, в зависимости от возраста: при рождении – 5 мг, при 25-дневном возрасте – 7 мг, 1-2 мес. животным – 10 мг, т.е. 1-2 мл 0,5% водного раствора [38]. А в 1967 г. в Москве был организован симпозиум по фармакологии и токсикологии препаратов селена, включая группу селенофенов [38].

В 1974 г. была опубликована монография, посвященная биологической роли селена. В заключении отмечалось следующее: в окислительных про-

цессах принимают участие первые три элемента главной подгруппы VI группы периодической системы Д.И. Менделеева. Первый из них – кислород – основа жизни большинства организмов, в которых он составляет 70% их веса. Содержание второго макроэлемента, серы, в живом веществе 0,05%; она образует разнообразные соединения, используемые для синтеза белков и различных биологически активных соединений, окисляющихся в организме животных до сульфата. Что касается третьего элемента – селена – то концентрации его в живом веществе не превышают 0,00002%. Но и в таких малых концентрациях селенсодержащие соединения выполняют исключительно важные функции в жизнедеятельности организмов [38].

На основании имеющихся данных по химии и биохимии селена были сделаны предположения о селенсодержащем классе белков и аминокислот, природу и функции которых предстоит еще выяснить. В этот период была открыта селенсодержащая глутатионпероксидаза в эритроцитах крупного рогатого скота, катализирующая процессы удаления перекисей [161] (рис. 4.18).

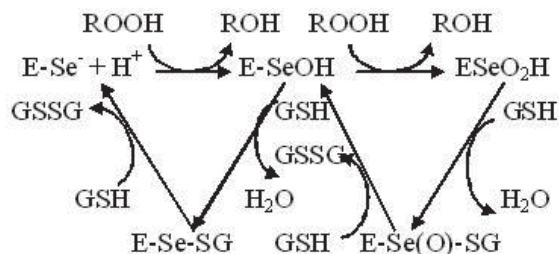
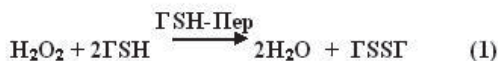


Рис. 4.18. Реакции, катализируемые глутатионпероксидазой [161]

В настоящее время селен относится к жизненно важным микроэлементам с уникальными биологическими функциями и широким спектром биологического действия его соединений. Он играет важную антиоксидантную роль в биосфере. Обладая антиоксидантным действием, соединения селена предохраняют от окисления негеминное железо. Вместе с витамином E Se защищает также липиды мембран от перекисного окисления, от лизиса этих органоидов. Селен повышает иммунобиологическую реактивность организма и выработку устойчивости его к анафилактическому шоку, ингибирует активность цитратгидролазы, повышает восприятие сетчаткой глаза световых лучей. С дефицитом селена связывают проявление различных патологий животных и человека, но наиболее тесно – с сердечно-сосудистыми, костно-суставными и опухолевыми заболеваниями [38, 158]. Реакции

организмов на недостаток селена в среде обитания, кормах и продуктах питания отражены на рис. 4.19.

Селенсодержащие белки и пептиды контролируют в организме человека и животных не только уровень перекисных соединений, синтез нуклеиновых кислот и протеинов, липидный обмен, процессы сперматогенеза, остроту зрения и внимания. Они предупреждают развитие эндемической хондродистрофии, простатита, панкреатита, обладают карциностатическим и радиопротекторными свойствами [19, 71].

В организмах существует целый класс Se-содержащих и Se-зависимых ферментов (глутатионпероксидаза, GPx; фосфолипидгидропероксид-GPx, тиреодоксинредуктаза, дейодиназа тироксина, 15kDa-белок простаты, 34kDa-белок ядер сперматозоидов, глицинредуктаза, 5'-дейодиназа, формилдегидрогеназа и др.), синтез которых у организмов регулируется генетически единым механизмом с участием цис-факторов (UGA кодона, mРНК) и трансдействующих элементов (моноселенофосфатсинтетаза, селеноцистеин-синтетаза, tРНК). Во всех известных Se-содержащих белках и субъединицах (более 30) селен присутствует в форме селеноцистеина (рис. 4.19). Однако за последнее время выявлены белки, содержащие селенометионин, часто используемый для коррекции селенодефицитных состояний наряду с селенитом натрия и «селекором» [65]. Описаны также селенофлагеллин – селенопротеид хвостовой части спермия и спектрин эритроцитов. Метаболизм селена в организме животных представлен на рис. 4.20 [124], а трансформация соединений селена в биосфере – на рис. 4.22.

Уровень селена в пище регулирует экспрессию генов, кодирующих селенопротеины и некоторые другие белки, не содержащие селен, как, например, сульфотрансфераза эстрогена (EC 2.4.2.8), α -2U-глобулин печени крысы, а возможно, и глюкозо-6-фосфатдегидрогеназа (EC 1.1.1.49) и синтаза жирных кислот (EC 2.3.1.85). Аналогичным образом действует на последние два фермента и ванадий. Низкий уровень селена ассоциируется с риском возникновения рака в некоторых органах, включая простату.

Защитное действие селенопротеинов объясняют их способностью улавливать свободные радикалы. В частности, установлено, что в нормальных тканях простаты, на которые селен оказывает защитное действие, наблюдается активная экспрессия гена, кодирующего селенопротеин, обозначенный как hSP56 [203].

Способность рибосомы прочитывать стоп-кодон UGA (опал) как кодон для селеноцистеина связана с наличием шпильчатой структуры в 3'-нетранслируемой области мРНК (3'UTR) селенопротеинов. Эта структура также необходима для регуляции селеном уровня мРНК глутатион-пероксидазы (GPX1, EC 1.11.1.9) и глутатионпероксидазы перекисей фосфолипидов (PHGPX, GPX4; EC 1.11.1.12). При дефиците селена 3'UTR GPX1 менее эффективна, чем 3'UTR PHGPX, в связи с чем ее активность при дефиците селена снижается в значительно большей степени, чем у других селеновых глутатионпероксидаз. При присоединении 3'-UTR GPX1 к мРНК β -глобина и введении в его первый экзон кодона UGA его синтез также становится зависимым от количества селена [79]. Следует заметить, что семейство глутатионпероксидаз осуществляет также детоксикацию пероксинитрита [203].



Рис. 4.19. Реакции организмов на недостаток Se в среде обитания, кормах и продуктах питания. В скобках указаны химические элементы, связанные с метаболизмом Se [161].

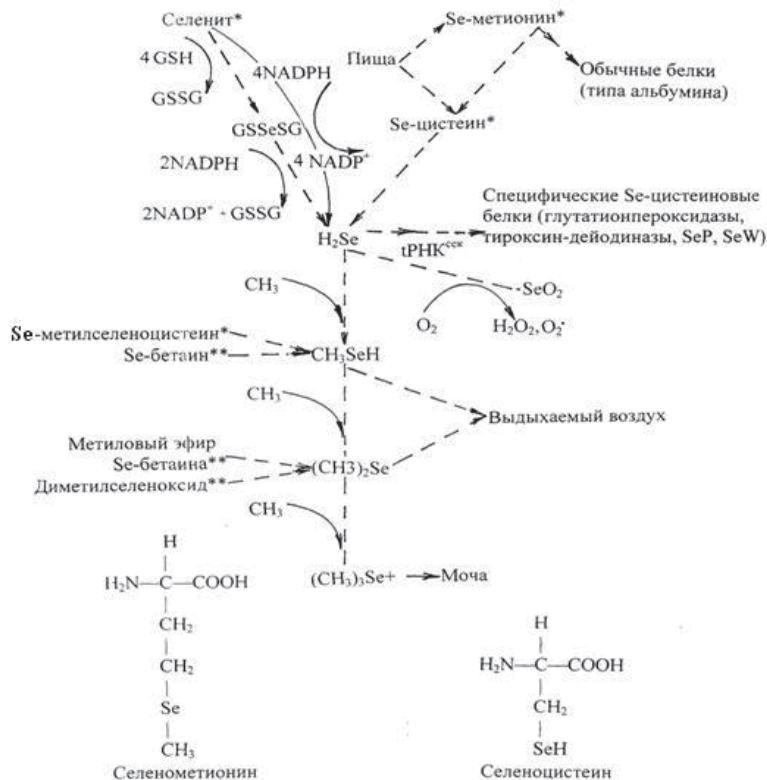


Рис. 4.20. Метаболизм соединений селена в организме млекопитающих [203].

Особый интерес представляют биогеохимические и метаболические взаимоотношения между йодом и селеном. Эндемический зоб и кретинизм сложно профилактировать одними добавками йода в рацион на фоне недостаточности селена. В этом случае дефицит селена обуславливает снижение синтеза 5,5'-дейодиназы, и коррекция йодом оказывается малоэффективной. Семейство дейодиназ осуществляет тканеспецифическое дейодирование тироксина, превращая его либо в ТЗ, либо в гТЗ-метаболит, а также инактивирует ТЗ. Выделены и клонированы 3 дейодиназы, из которых наиболее чувствительна в дефиците селена 5'-дейодиназа тира 1 печени и почек [203]. Подобные синергические взаимоотношения существуют также между кобальтом и йодом, селеном и медью. В отношении селенодефицитных патологий такие взаимодействия очень характерны.

Чрезвычайно важной является связь недостатка микроэлемента с этиологией вирусных заболеваний. Установлена трансформация неvirulentного РНК-ового вируса Коксаки типа В3 (CVB3/0) в virulentный у мышей при содержании их на рационе с недостатком селена в результате необратимой мутации, связанной с видоизменением структуры генома [130, 180]. Это, по-видимому, имеет отношение к миопатии – эндемической кешанской болезни, распространенной в ряде районов Восточного Забайкалья и КНР, дефицитных по селену. Остается неясным отношение недостатка селена к проявлениям урловской Кашина-Бека болезни [98].

Территории с недостатком селена наиболее часто встречаются в обширной зоне Нечерноземья. Это явление отнесено как к низкому содержанию селена в горных породах, так и к слабой ассимиляции его растениями, произрастающими на подзолистых и торфяных почвах [33, 38, 41, 153, 175, 183, 184].

Существенную роль играют техногенные факторы (применение фосфорных и азотных удобрений, усиленная миграция металлов в результате интенсивного землепользования).

Основные причины углубления селенодефицита в современных условиях развития общества:

- экстенсивный тип хозяйственной деятельности, связанный с интенсивным землепользованием и изменением биогеохимических циклов селена;
- принципиальное значение имеет резкое возрастание техногенной составляющей в природно-техногенных циклах металлов и радионуклидов;
- дефицит селена связан также с эволюцией питания и возрастанием роли антиоксидантов, среди которых соединения селена принадлежит ведущая роль.

Генезис селенодефицита прежде всего связан с параметрами его миграции в почвенно-растительном комплексе. Особую роль играет взаимодействие соединений селена с гуматами и гидроксидами железа и алюминия [35]. Так, резкий дефицит селена и подвижных форм установлен в почвенно-растительном комплексе как районов распространения урловской болезни человека и беломышечной болезни сельскохозяйственных животных, так и в пределах других территорий Восточного Забайкалья. При этом на участках выхода известняков параметры миграции селена в растения заметно выше [37]. Таким образом, дефицит селена связан как с геологическими и климатическими факторами, так и с интенсивным землепользованием и изменением биогеохимических циклов селена.

Существуют индивидуальная, групповая и тотальная коррекция Se-дефицита; технологии применения микроудобрений, БАД, препаратов, регулирующих аккумуляцию (технологии земледелия) и всасывание соединений селена (рис. 4.21). Коррекция селенодефицита осуществляется в различных странах посредством внесения микроудобрений и применения специальных агротехнологий, использования селеновых препаратов и пищевых добавок, регулирования питания. Весьма удачной технологией является производство пшеницы с оптимальным содержанием селена, разработанной в Сербии профессором Иваной Джудич [154]. Несомненный интерес представляет новый нетоксичный препарат «селекор» (диметил(3,4)-дипиразолилселенид), разработанный научно-внедренческой фирмой «АРЕАЛ» [95]. Примером профилактики селенодефицита на государственном уровне является Финляндия. В результате антиселенодефицитных мероприятий в этой стране достигнут оптимальный статус селена в питании, что обусловило снижение наиболее распространенных заболеваний населения [3].



Рис. 4.21. Технологии коррекции селенодефицита [35].

Высокая заболеваемость населения РФ, Республики Беларусь и других государств сердечно-сосудистыми опухолевыми и эндемическими заболеваниями, в ряде случаев детей, огромные экономические потери в сельском хозяйстве (проявление селенодефицитных патологий среди сельскохозяйственных животных), ухудшение экологической ситуации в связи с техногенезом и проявление комплексных гипомикроэлементозов требуют незамед-

лительного решения вопросов в рамках межгосударственной Программы «Преодоление селеновой недостаточности» [41]. Основная задача – разработка технологий и мероприятий, способствующих преодолению селеновой недостаточности. При этом важную роль играет сравнительное определение параметров зональной биогенной миграции селена и выявление биогеохимических процессов и механизмов, комплекс которых составит важный вклад в формирование эколого-биогеохимического прогноза статуса селена локальных территорий.

Важную роль при профилактике селеновой недостаточности играет биогеохимическое районирование таксонов биосферы. Нами представлена картосхема районирования территории России по статусу селена как микроэлемента (рис. 4.22). Однако это первое приближение к районированию. Необходимо более детальное картирование, так как селен распределяется в ландшафтах весьма дискретно.



Рис. 4.22. Селеновый статус России. 1 – острая недостаточность, 2 – недостаточность, 3, 4 – условная «норма».

Параметры свободнорадикального (пероксидного) окисления липидов в системе антиоксидантной защиты организма животных как биомаркеры селеновых биогеохимических аномалий

Процессы свободнорадикального окисления (СРО), одним из вариантов которого является перекисное окисление липидов (ПОЛ), представляют собой универсальное неспецифическое звено в регуляции физиологических функций клеточных структур млекопитающих, в развитии адаптивных реакций на действие факторов окружающей среды и многих патологических состояний [19, 48]. Перекисное окисление липидов – процесс, лежащий в ос-

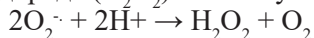
нове обновления и перестройки биологических мембран клетки, регуляции их состава, проницаемости и активности мембранносвязанных ферментов. Этот процесс в организме связан с фагопиноцитозом, синтезом холестерина, простагландинов, стероидных гормонов и лейкотриенов [19, 71, 178].

В процессах свободнорадикального окисления липидов особое место занимает молекулярный кислород, реакция 4-элементарного восстановления которого до воды составляет основу биоэнергетики человека и животных. Поступая в организм, кислород сразу не вовлекается в реакции окислительного (митохондриального) и оксигеназного (микросомального) типа окисления. В нормальных условиях около 95% молекулярного кислорода потребляется митохондриальной цитохромоксидазой и вовлекается в реакции окислительного фосфорилирования с восстановлением до двух молекул воды. В процессах ступенчатого восстановления остающегося 5% молекулярного кислорода возникают его активированные формы, являющиеся одним из главных и необходимых этапов в иницировании и потенцировании реакции ПОЛ. Образуются активированные кислородные метаболиты (АКМ) или активные формы кислорода (АФК): супероксидный анион-радикал ($O_2^{\cdot-}$), гидроперекисный радикал (HO_2^{\cdot}), перекись водорода (H_2O_2), синглетная форма кислорода (1O_2) [78, 86, 116].

Активные формы кислорода, вступая в реакции окисления с полиненасыщенными липидами, в том числе с жирнокислыми остатками фосфолипидов – основными компонентами биологических мембран, инициируют образование целого ряда первичных, вторичных и конечных молекулярных продуктов ПОЛ – перекисных радикалов (альдегиды, кетоны, конъюгированные флуоресцирующие соединения типа оснований Шиффа), играющих важную роль в процессах структурной модификации биомембран и изменений их физико-химических свойств. Они изменяют фазовое состояние липидного биослоя, усиливают гидратацию поверхности клетки, модифицируют проводимость мембраны для ионов малых молекул. Полагают, что использование продуктов ПОЛ в метаболическом аппарате клеток является одной из форм эволюционной адаптации живых систем к кислороду.

Защита от повреждающего действия АФК и продуктов ПОЛ осуществляется постоянно функционирующей системой антиоксидантов. Система антиоксидантной защиты (АОЗ) ограничивает процессы СРО практически во всех его звеньях, начиная со стадии образования активных форм кислорода. Она контролирует в организме уровень АФК, свободных радикалов, молекулярных продуктов ПОЛ [34, 75, 96, 110] и играет исключительную роль в поддержании гомеостаза организма при взаимодействии его с изменяющимися условиями внутренней и внешней среды и обеспечении его жизнедеятельности [1, 100, 187].

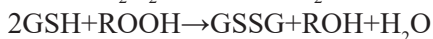
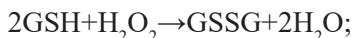
Система АОЗ включает ферментативные и неферментативные звенья. Центральное место в ферментативном звене системы защиты занимает медь-цинк-содержащая супероксиддисмутаза (Cu, Zn – СОД), катализирующая реакцию дисмутации супероксид-радикала с образованием перекиси водорода (H_2O_2) и молекулярного кислорода (O_2):



Молекула Cu, Zn – СОД состоит из двух идентичных субъединиц, связанных дисульфидным мостиком. Каждая субъединица содержит один атом меди (Cu^{2+}) и один атом цинка (Zn^{2+}). Предполагается, что цинк необходим для стабилизации молекулы, а медь принимает непосредственное участие в дисмутации. Активность данного фермента и быстрота его действия во многом зависят от обеспеченности организма медью и цинком.

Подобно супероксиддисмутазе реакцию дисмутации O_2^- катализирует другой медьсодержащий белок – церулоплазмин (ферро- O_2^- -оксидоредуктаза), связывающий 90-95% сывороточной меди или около 3% всей меди организма. Связывание супероксиданион-радикалов церулоплазмином происходит с участием пары ионов меди. При этом происходит четырехэлектронное восстановление кислорода до воды, а не до перекиси водорода, как это происходит при действии СОД. В отличие от СОД, защищающей внутриклеточные структуры, церулоплазмин перехватывает свободнорадикальные формы кислорода в крови, предохраняя тем самым от их повреждающего действия липидсодержащие биоструктуры. Кроме дисмутации O_2^- , церулоплазмин ингибирует ОН, окисляет ионы Fe^{2+} до Fe^{3+} , снижая тем самым активность реакции СРО на стадиях инициирования и развития цепи. Особенностью этого белка является высокая стабильность к токсическому действию активных форм кислорода, что позволяет ему сохранять высокую биологическую активность в условиях их интенсивной генерации. Помимо антиокислительных функций церулоплазмин участвует в транспорте меди, мобилизации сывороточного железа для кроветворения, регуляции уровня в сыворотке крови биогенных аминов.

Вторую линию защиты в ферментативном звене АОЗ осуществляет селенсодержащая глутатионпероксидаза (ГПО) [69], являющаяся одним из компонентов антиперекисного комплекса, включающего глутатион (GSH) и глутатионредуктазу (ГР). ГПО, активным центром которой является селен, катализирует превращение пероксида водорода и реакцию восстановления глутатионом нестойких гидроперекисей жирных кислот (ROOH) до гидросоединений, которые метаболизируются клеточными системами:

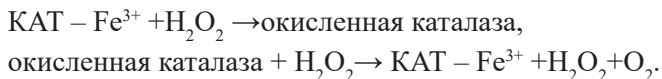


Принято считать, что активность глутатионпероксидазы плазмы крови, наряду с уровнем селенпротеина Р, является одним из важнейших показателей обеспеченности организма селеном, так как регуляция активности глутатионпероксидазы осуществляется преимущественно на уровне экспрессии, которую в высокой степени стимулирует избыток Se и резко снижает его недостаток.

Эффективность глутатионпероксидазного механизма восстановления гидроперекисей в значительной степени зависит от уровня в организме восстановленной формы глутатиона, поддерживаемого специальным ферментом глутатионредуктазой.

Избыточному накоплению в клеточных структурах пероксида водорода препятствует также гематинсодержащий фермент каталаза, которая разрушает H_2O_2 без участия акцепторов кислорода, а донором электронов при

этом служит сама перекись водорода [141]. Разложение пероксида водорода идет в ходе двух последовательных реакций:



В неферментативном звене системы АОЗ центральное место занимают токоферолы, из которых наивысшей биологической активностью обладает α -токоферол – витамин Е. Свою антиоксидантную функцию он осуществляет за счет создания компактной мембранной архитектуры, предотвращающей атаку активных форм кислорода на ненасыщенные жирнокислотные остатки мембранных фосфолипидов, локального разрушения образующихся кислородных и перекисных липидных радикалов. Витамин Е является эффективным «тушителем» синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$), акцептором анион-радикала кислорода (O_2^-) и «перехватчиком» свободных радикалов, непосредственно реагируя с ними на стадии обрыва цепей.

Вышеизложенное дает основание считать, что определение в крови животных показателей окислительного гомеостаза и состояния системы антиоксидантной защиты вполне может быть использовано в оценке Cu, Zn, Se-дефицитных провинций [94], что подтверждено специальными исследованиями на модели крупного рогатого скота, разводимого в агробиоценозах с относительно достаточным количеством селена (Воронежская область) и в зоне биохимического его дефицита (Кировская область). Ранжирование концентрации селена в крови коров и телок и показателей системы ПОЛ-АОЗ проведено с учетом их физиологического состояния: бесплодные, беременные, в послеродовом периоде с разным характером его течения, телки разных возрастных групп [77, 92, 93, 94].

Результаты исследований по оценке содержания селена в крови беременных и бесплодных коров, находящихся в разных биогеохимических зонах, показали, что в зоне дефицита селена уровень его концентрации в крови составил 62,5-60,6 % от уровня животных первой группы ($p < 0,05$) (табл. 4.12).

Таблица 4.12. Концентрация селена в крови и показатели системы ПОЛ-АОЗ у беременных и бесплодных коров разных биохимических зон

Показатели	Воронежская обл.		Кировская обл.	
	Коровы беременные	Коровы бесплодные	Коровы беременные	Коровы бесплодные
Se, мкг%	16,0±0,87	14,2±0,61	10,0±2,44	8,6±1,37
МДА, мкМ/л	1,34±0,09	1,42±0,08	2,62±0,12	2,32±0,31
ГПО, мМG-SH/л•мин	11,7±0,75	12,9±0,66	8,2±0,82	9,8±0,50
ГР, мкМG-SS-G/ л•мин	273,0±8,51	338,0±11,61	143,0±6,51	133,0±6,16
СОД, усл. ед./мг Нб	0,92±0,04	1,04±0,05	0,92±0,06	0,94±0,04
Каталаза, мМН ₂ O ₂ / л•мин	34,9±1,16	32,9±1,06	33,2±1,68	32,6±0,98
Витамин Е, мкМ/л	33,4±1,62	28,3±3,42	21,8±2,78	20,4±1,86

Дефицит селена в 37,5-39,4% характеризовался снижением активности глутатионпероксидазы в сравнении с контрольными животными на 30% и 24% ($p<0,01$), глутатионредуктазы на 47,6% и 60,7% ($p<0,001$) и концентрации витамина Е на 34,7 ($p<0,01$) и 27,9%. Низкие показатели активности ферментов глутатионового звена АОЗ отражают дефицит обеспеченности организма животных селеном, а концентрации витамина Е – компенсаторное усиление активности неферментативного звена АОЗ, сопровождаемое повышением его расхода на нейтрализацию активно образующихся перекисных радикалов.

Отражением селенодефицитного состояния организма животных, наряду с показателями активности ГПО и ГР, являются также показатели концентрации в крови промежуточного продукта перекисного окисления липидов – малонового диальдегида (МДА). Его содержание в крови коров селенодефицитного региона превосходило показатели коров Воронежской области на 95-63,4% ($p<0,01$).

Выраженных различий в активности ферментов супероксиддисмутазы и каталазы у коров разных регионов не зарегистрировано, что косвенно свидетельствует об аналогичной их обеспеченности медью и цинком.

Снятие фазы стрессового напряжения организма животных, отмечаемого во время беременности и родов, сопровождается падением активности ПОЛ в послеродовой период (табл. 4.13).

Таблица 4.13. Концентрация селена в крови и показатели системы ПОЛ-АОЗ у коров после родов

Показатели	Воронежская обл.		Кировская обл.	
	Коровы здоровые	Коровы с послеродовым метритом	Коровы здоровые	Коровы с послеродовым метритом
Se, мкг%	16,0±0,73	14,3±0,42	13,1±1,08	9,4±1,13
МДА, мкМ/л	1,00±0,05	1,76±0,04	1,92±0,01	2,11±0,07
ГПО, мМG-SH/л•мин	9,4±0,32	15,8±0,44	10,3±1,20	12,2±0,39
ГР, мкМG-SS-G/ л•мин	293,1±10,88	336,2±9,06	124,0±7,96	133,0±4,88
СОД, усл. ед./мг Hb	0,72±0,03	1,05±0,03	0,77±0,04	0,95±0,02
Каталаза, мМН ₂ O ₂ / л•мин	25,9±0,57	37,6±0,63	33,6±0,28	36,2±0,93
Витамин Е, мкМ/л	23,7±1,16	15,3±0,93	10,4±1,62	10,9±0,93

Так, концентрация в крови МДА у коров с достаточным обеспечением Se составила 100±0,05 мкМ/л, а при его дефиците – 1,92±0,01 мкМ/л, что ниже беременных животных на 25,4% и 26,7% ($p<0,001$). Обеспечение здоровья у коров с дефицитом Se достигается более напряженным состоянием системы противоокислительной защиты, касающейся повышения активности каталазы на 29,7% ($p<0,001$) и падения концентрации в крови витамина Е более чем в два раза ($p<0,001$). При равных показателях активности ГПО у коров разных регионов у животных с пониженным содержанием селена не отмечен рост активности ГР, что свидетельствует о сохранении недостаточного потенциала глутатионового звена системы АОЗ и неспособности адекватного пополнения пула восстановленного глутатиона.

Развитие воспалительных заболеваний в половых органах коров обеих групп происходило на фоне интенсификации процессов ПОЛ по сравнению со здоровыми животными, что обусловлено резким увеличением макрофагальной продукции АФК. Концентрация МДА в крови таких коров превосходила уровень здоровых животных в условиях Воронежской области на 76% ($p<0,001$) и Кировской области на 9,9%. Одновременно этому сопутствовала компенсаторная мобилизация механизмов АОЗ. В зоне относительно достаточного обеспечения селеном показатели активности ГПО по сравнению со здоровыми животными были выше на 68,1% ($p<0,001$), ГР – на 14,7% ($p<0,05$), СОД – на 46,8% ($p<0,001$), каталазы – на 45,2% ($p<0,001$), а витамина Е – ниже на 35,4% ($p<0,01$). В зоне дефицита селена рост активности ГПО составил только 18,4%, ГР – на 7,2%, СОД – на 23,4%, каталазы – на 7,7%.

Сравнивая показатели активности течения процессов ПОЛ и состояние системы АОЗ у коров с воспалительными процессами в половых органах при разной обеспеченности их селеном, следует констатировать, что в зоне дефицита селена концентрация в крови МДА была выше коров благополучной зоны на 19,9% ($p<0,01$), активность ГПО ниже на 22,8% ($p<0,01$), ГР – в 2,5 раза ($p<0,001$), СОД – на 9,5%, витамина Е – на 28,8% ($p<0,001$).

Таким образом, при всех рассмотренных физиологических и патологических состояниях организма животных прослеживается четкая связь содержания селена в их крови с показателями свободнорадикального окисления липидов и состоянием системы антиоксидантной защиты (рис. 4.23). И в первую очередь это касается ее глутатионового звена и α -токоферола.

Дефицитное состояние организма лактирующих коров по селену отражают также показатели функционального состояния печени и кальциевого обмена (табл. 4.14).

Таблица 4.14. Биохимические параметры крови коров с разным уровнем обеспеченности селеном

Параметры	Нормальное содержание Se	Пониженное содержание Se
Мочевина, мм/л	3,80±0,32	6,45±0,26
АлАТ, Е/л	24,4±2,75	34,0±1,96
АсАТ, Е/л	69,6±4,72	77,1±5,30
Кальций общий, мм/л	2,62±0,05	2,32±0,06
Фосфор неорганический, мм/л	2,08±0,09	2,00±0,12

Так, концентрация мочевины в крови животных в зоне биогеохимической провинции с дефицитом селена (Кировская область) находится на уровне верхней границы нормы и превысила показатели животных Воронежской области в 1,7% раза ($p<0,001$), активность печеночного фермента аланинаминотрансферазы (АлАТ) в 1,4 раза ($p<0,05$), аспартатаминотрансферазы (АсАТ) – в 1,1 раза. Повышенное содержание мочевины в крови и активности АлАТ свидетельствует о проявлении печеночной недостаточности при дефиците селена.

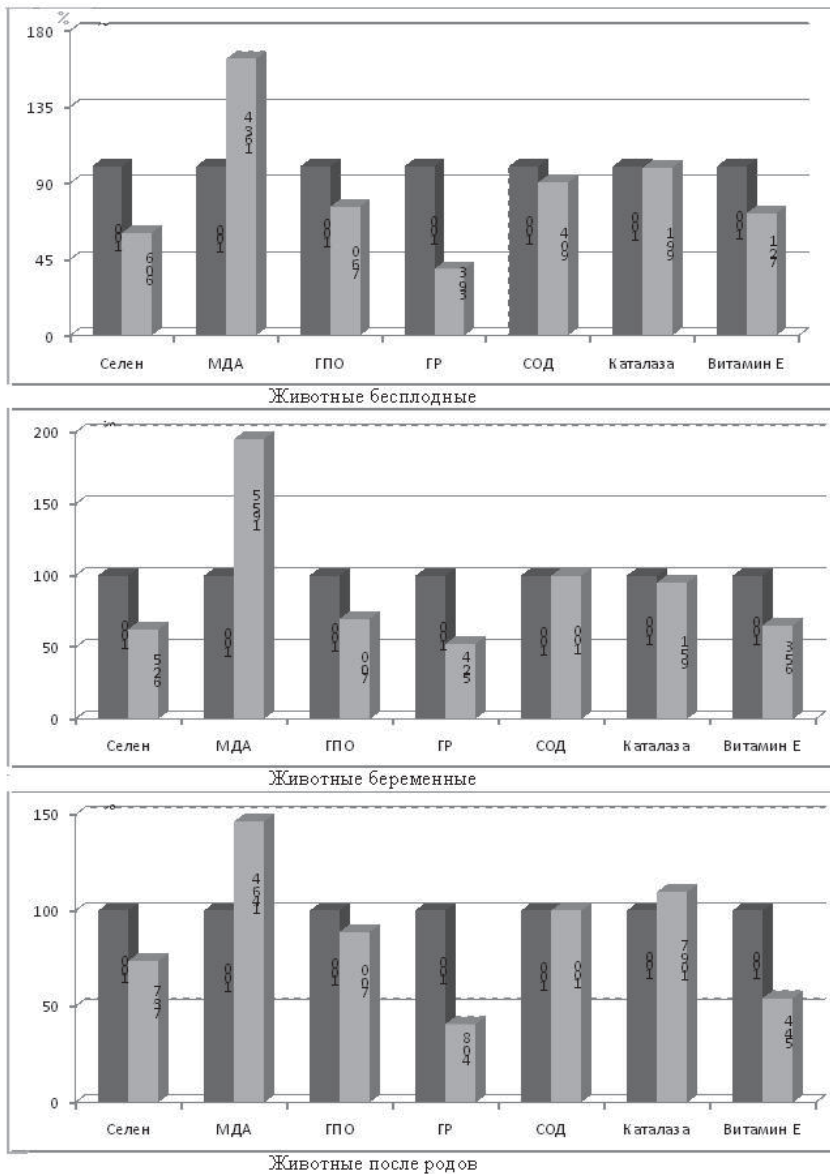


Рис. 4.23. Концентрация селена в крови коров и показатели системы ПОЛ-АОЗ при разном их физиологическом состоянии.

Селенодефицитное состояние организма животных сопровождается также снижением концентрации в крови кальция ниже нормативных значений. Разница в его содержании между опытными группами животных составила 12,5% ($p < 0,01$).

Нами прослежена взаимосвязь уровня содержания селена в крови и состояния системы ПОЛ-АОЗ также у телок в динамике становления их половой и физиологической зрелости (табл. 4.15).

Таблица 4.15. Концентрация селена в крови и параметры системы ПОЛ-АОЗ у телок в динамике становления их половой и физиологической зрелости

Параметры	Воронежская обл. (зона относительного благополучия)	Кировская обл. (зона селенодефицита)
Возраст 9-10 месяцев		
Se, мкг%	15,2±1,02	13,4±1,56
МДА, мкм/л	1,34±0,09	3,22±0,23
ГПО, мМG-SH/л•мин	9,6±0,44	7,3±0,92
ГР, мкМG-SS-G/ л•мин	183,6±9,64	152,0±11,07
СОД, усл. ед./мг Hb	0,88±0,06	1,01±0,07
Каталаза, мМН ₂ O ₂ / л•мин	32,5±0,94	36,0±0,97
Возраст 14-15 месяцев		
Se, мкг%	13,6±0,72	11,5±1,01
МДА, мкм/л	1,63±0,12	2,84±0,14
ГПО, мМG-SH/ л•мин	10,1±1,05	5,9±0,82
ГР, мкМG-SS-G/ л•мин	176,4±9,30	142,4±5,19
СОД, усл. ед./мг Hb	0,90±0,05	0,99±0,05
Каталаза, мМН ₂ O ₂ / л•мин	33,9±2,25	35,8±1,42
Возраст 18-20 месяцев		
Se, мкг%	15,8±0,63	9,1±1,04
МДА, мкм/л	1,68±0,11	3,11±0,20
ГПО, мМG-SH/ л•мин	10,4±1,18	6,9±0,47
ГР, мкМG-SS-G/ л•мин	177,1±11,76	139,0±5,75
СОД, усл. ед./мг Hb	0,86±0,04	1,07±0,06
Каталаза, мМН ₂ O ₂ / л•мин	35,2±2,05	35,1±1,10

Установлено [77], что у телок, выращиваемых в биогеохимической зоне селеновой недостаточности, по мере становления половой и физиологической зрелости отмечается постепенное снижение концентрации в крови селена с 13,4±1,56 мкг% до 9,1±1,04 мкг%, или на 32,1%. В сравнении с животными благополучной зоны эта разница составила 73,6% ($p<0,001$). Соответственно этому отмечается пониженная физиологическая возможность глутатионowego звена системы АОЗ. Так, активность ГПО у животных данной группы оказалась ниже в 9-10 мес. на 24%, при достижении половой зрелости (14-15 мес.) – на 71,9% ($p<0,01$) и физиологической зрелости (18 мес.) – на 50,7% ($p<0,02$). Разница в активности ГР составила соответственно по срокам исследования 17,2%, 23,9% ($p<0,01$) и 27,4% ($p<0,05$). Недостаточность этого звена АОЗ в некоторой степени компенсируется за счет повышения активности СОД на 10,0-24,4%. Однако низкая общая мощность ферментативного звена АОЗ не обеспечивает снижение интенсивности перекисного окисления липидов, о чем свидетельствует достаточно высокое содержание в крови МДА, превышающее таковые показатели телок благополучной зоны на 74-240% ($p<0,001$). Следовательно, содержание в крови телок крупного рогатого скота продукта перекисидации липидов – малонового диальдегида и активность глутатионowego звена антиоксидантной защиты достаточно полно отражают обеспеченность организма животных селеном (рис. 4.24).

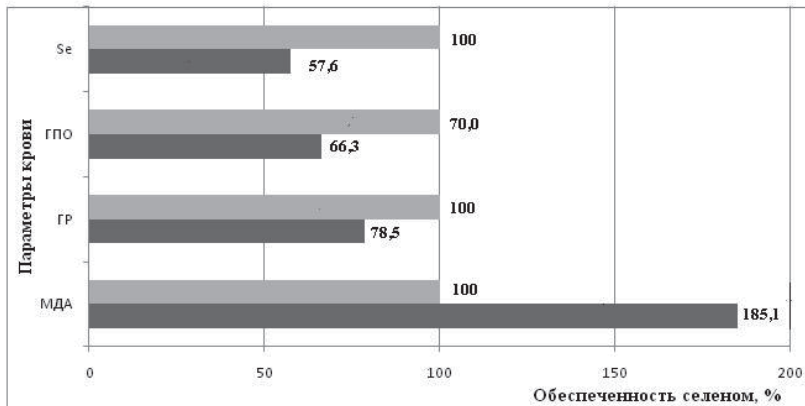


Рис. 4.24. Параметры системы ПОЛ-АОЗ у половозрелых телок с разным уровнем обеспеченности селеном.

О возможностях оценки селендефицитных системы ПОЛ-АОЗ крови свидетельствуют также данные, полученные в условиях Липецкой области [94] на быках-производителях (табл. 4.16).

Показано, что снижение содержания селена в крови у быков на 24,2% повлекло за собой уменьшение активности ГПО на 16,6% ($p<0,05$), ГР – на 10%, каталазы на 14%, концентрации витамина Е – на 24,4% ($p<0,05$), а количество МДА увеличилось на 31,9% ($p<0,05$). Это сопровождалось достоверным снижением количественных и качественных показателей спермы: объема эякулята с $3,4\pm0,11$ мл до $2,5\pm0,03$ мл, или на 26,5% ($p<0,05$), концентрация половых клеток с $0,82\pm0,01$ млрд/мл до $0,67\pm0,02$ млрд/мл, или на 18,3% ($p<0,05$), количества живых спермиев в эякуляте с $88,3\pm1,7\%$ до $75,8\pm4,2\%$, или на 14,2% ($p<0,05$). Исходя из этих данных можно полагать, что обеспеченность организма быков селеном достаточно полно отражают не только показатели состояния системы ПОЛ-АОЗ крови, но и качественные показатели другой биологической жидкости – спермы.

Таблица 4.16. Параметры системы ПОЛ-АОЗ у быков-производителей при разной концентрации селена в крови

Показатели	Содержание Se в крови, мкг %	
	8,7 \pm 0,81	6,7 \pm 0,34
МДА, мкМ/л	0,94 \pm 0,02	1,24 \pm 0,03
ГПО, мМГ-SH/л•мин	13,0 \pm 0,60	10,9 \pm 0,40
ГР, мкМГ-SS-G/ л•мин	251,0 \pm 5,10	226,0 \pm 6,10
Каталаза, мМН ₂ O ₂ / л•мин	34,4 \pm 3,90	29,6 \pm 1,50
Витамин Е, мкМ/л	8,6 \pm 0,05	6,5 \pm 0,23

В экспериментальных исследованиях [91] повышение обеспеченности организма коров селеном путем парентерального введения селенсодержащего препарата Селемаг положительно отразилось как на показателях его содержания в крови, так и на показателях свободнорадикального окисления липидов и системы антиоксидантной защиты. Концентрация

данного элемента в крови возросла с $16,7 \pm 1,41$ мкг% до $29,8 \pm 2,58$ мкг%, или в 1,78 раза, и сопровождалась увеличением активности ГПО на 34,0%, ГР – на 13,8%, содержанием витамина Е на 55,7% и снижением содержания МДА на 15,2%. Изменению пероксидно-антиоксидантного статуса животных сопутствовало повышение активности метаболизма и концентрации в крови цинка на 32,8%, марганца на 21,2% и меди на 11,4%.

При введении парентерально быкам-производителям пролонгированного селенсодержащего препарата Деполен [109] концентрация селена в крови увеличилась с $8,9 \pm 1,74$ мкг% до $13,9 \pm 0,19$ мкг%, или в 1,66 раза, в сперме – с $25,8 \pm 1,25$ мкг% до $32,4 \pm 1,77$ мкг%, или в 1,26 раза. Показатели активности ГПО возросли на 15,6%, ГР – на 80,5%, каталазы – на 16,9%, содержание витамина Е – на 35,4%.

Таким образом, активность свободнорадикальных процессов в организме животных во многом связана с наступлением и метаболизмом селена, определяющего функционирование глутатионового звена антиоксидантной защиты. Недостаточное потребление селена, а также меди и цинка, входящих в состав супероксиддисмутазы, связанное с их пониженным содержанием в почвах, со слабой ассимиляцией растениями, воздействием техногенных факторов, загрязнением окружающей среды различными экзотоксинами [37], сопровождается повышенной нагрузкой и накоплением активных форм кислорода и перекисных радикалов, развитием оксидативного стресса и свободнорадикальных патологий. Поэтому показатели активности пероксидного окисления липидов и системы оксидантной защиты крови, а также других биологических жидкостей животных вполне могут стать важными биомаркерами протекающих геохимических экологических процессов и биогеохимических аномалий.

Йод

Йод был открыт в 1811 г. французским химиком-технологом Бернаром Куртуа (1777-1838) в процессе селитрования. В 1813 г. появилась первая публикация об этом веществе, которое Жозеф Гей-Люссак назвал йодом (фиолетовый). История дефицита йода у животных и человека началась с развитием жизни животных и уходит в глубокую древность. Известен китайский кодекс 1567 г. до н.э., где для лечения зоба рекомендуют использовать морские водоросли. Связь между проявлением зоба среди жителей Франции и содержанием йода в воде, почве и пище установил в 1854 г. француз Шатен. И несмотря на то, что в то время Французская Академия наук не признала эти данные открытием, спустя полвека немецким ученым Бауману и Оствальду удалось доказать этиологическую роль йода в патогенезе зобной эндемии [53].

Среднее содержание йода в земной коре равно $5 \times 10^{-5}\%$ (0,5 мг/кг) [101]. В наземных растениях в среднем присутствует йода 0,42 мг/кг сухого вещества, а в органах и тканях наземных животных – 0,16-0,43 мг/кг. При этом в морских водорослях и животных содержится йода 30-1500 и 1-150 мг/кг соответственно [56]. Прибрежные районы морских и океанических резервуаров считают наиболее благоприятными относительно экологического статуса йода. Горные территории и центральные части континентов, как правило, дефицитны по уровню йода в водах, почвах и растениях.

Поступая с кормом в пищеварительный аппарат, соединения йода восстанавливаются до йодидов и всасываются в основном в тонком кишечнике. Всосавшийся йод с кровью разносится по организму, задерживается тканями, избыток депонируется в липидах. Основная часть его (до 60 %) поглощается щитовидной железой и используется для синтеза гормонов. В щитовидной железе из йодидов крови под действием фермента йодидазы освобождается металлоидный йод. Молекулярный йод связывается с аминокислотой тирозином, образуются моно- и дийодтирозин, из которых синтезируются гормоны щитовидной железы – трийодтиронин (T_3) и тетраiodтиронин (T_4). Эти гормоны поступают в кровь, где связываются с глобулинами и альбуминами плазмы. Йодсодержащие гормоны щитовидной железы стимулируют синтез и повышают активность многих ферментов и таким образом участвуют в регуляции обмена веществ, физиологических процессов и функций [56, 72].

Йод участвует в развитии и дифференцировке тканей. Он усиливает поглощение кислорода тканями и увеличивает коэффициент его использования. Активизирует теплопродукцию, синтез белков в клетках, повышает активность и внутриклеточное содержание циклического 3,5-аденозинмонофосфата. Стимулирует трофические и иммунные процессы, эритропоэз, лейкопоэз, секреторную деятельность пищеварительных и молочных желез, синтез молочного жира, деятельность половых органов, развитие плода [72].

Обновление йода в тканях и органах происходит очень быстро, период его полувыведения 1,7-9 дней. Йод выводится главным образом почками с мочой, пищеварительными железами со слюной, желчью, калом, у лактирующих животных молочными железами с молоком [90]. В России и других странах существуют обширные биогеохимические провинции с недостатком йода. Критическими концентрациями йода в кормах являются 0,01-0,05 мг/кг сухого вещества [56]. При недостатке йода в кормах и рационах у животных увеличивается щитовидная железа, нарушается синтез гормонов ее, развивается эндемический зоб и происходят значительные нарушения обмена веществ, снижение продуктивности, воспроизводства, иммунно-биологических свойств организма [68].

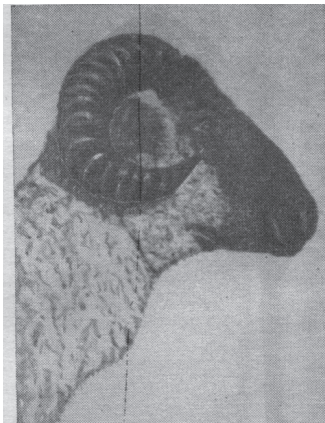


Рис. 4.25. Проявление зоба у овец.

При йодной недостаточности уменьшается концентрация этого элемента в крови и тканях, нарушается функция щитовидной железы. Железа увеличивается (рис. 4.25).

Концентрации йода в сыворотке крови животных варьируют в зависимости от физиологического состояния, вида, возраста и в среднем приближаются к 50 мкг/л (табл. 4.17).

Таблица 4.17. Пределы нормального йодного статуса сыворотки крови коз, коров и телят (мкг/л) [120]

Животные	Йод общий	Белково-связанный йод	Экстрагируемый бутанолом йод
Последние 3 месяца беременности			
Козы	57	42	38
Коровы	70	50	38
Первый месяц лактации			
Козы	44	38	38
Коровы	38	36	30
Молодые животные (3-4-месячного возраста)			
Телята	63	50	45

При большом содержании в рационе кальция, магния, железа, стронция всасывание йода уменьшается. Ассимиляция микроэлемента может уменьшаться и под влиянием избытка металлов, а также большого числа гойтрогенных веществ, присутствующих в кормах, в том числе и радионуклидов.

По данным Аухтовой [5] (табл. 4.18) добавление в рацион тиоцианатов (группа 5) способствовало выделению йода с мочой. Тиоцианаты блокировали реабсорбцию йода в почках и таким образом повышали его экскрецию с мочой. При включении в рацион перхлоратов баланс элемента существенно не отличался от животных группы 1, несмотря на то, что концентрации йода в плазме крови, моче, печени, легких и сердце повышались. Нитраты (группа 6) приводили к заметному увеличению концентраций йода в плазме крови, печени, легких, сердце, моче, кале, а фториды (группа 7) – в печени и легких.

При неосложненном дефиците йода у молодых свиней (табл. 2, группа 1) концентрация элемента в конце эксперимента снижалась в моче, крови и внутренних органах. Включение в рацион гойтрогенных веществ не оказывало заметного ингибирующего влияния на абсорбцию йода органами и тканями, что подтверждают данные таблицы (группы 4-6), избыток йода (группа 3) приводил к повышению содержания йода во всех органах, тканях и жидкостях.

Тем не менее, перхлораты, тиоцианаты усиливали дефицит йода в организме животных, вызывая удаление йода из щитовидной железы. При этом содержание ТЗ в крови повышалось при назначении перхлоратов в 1,5 раза, а от тиоцианатов – в 14 раз. Концентрации соединений фосфора (ц-АМФ и ц-ГМФ) возрастали в 55 и 3-7 раз относительно контроля. Нитраты и фториды существенно не изменяли содержание йода в щитовидной железе, но повышали его концентрации в моче, крови и печени, увеличивали в 14-16

раз уровень T_3 в крови при соотношении $T_3:T_4$ равном 1:4 – 1:5 (норма 1:50), резко уменьшали почечную экскрецию ц-ГМФ и увеличивали в 3-4 раза выделение с мочой ц-АМФ. В целом, испытанные гойтрогенные вещества при введении в йододефицитный рацион поросят в течение 1,5 месяца на уровне предельно допустимых доз по степени влияния на организм располагались в следующем убывающем порядке: перхлораты > тиоцианаты > йодиды > нитраты > фториды [5].

Таблица 4.18. Содержание йода в органах и тканях молодых свиней при различном уровне йода и гойтрогенных веществ в основном рационе (мкг/кг, мкг/л) [5]*

Объект	Группы						
	1	2	3	4	5	6	7
Почки	1003 ± 58	1270 ± 72	3766 ± 120	1050 ± 43	1010 ± 127	1110 ± 33	1070 ± 87
Печень	577 ± 43	1530 ± 161	5250 ± 189	650 ± 29	720 ± 38	703 ± 66	710 ± 38
Легкие	497 ± 63	793 ± 35	3570 ± 101	613 ± 17	610 ± 21	670 ± 35	653 ± 32
Сердце	437 ± 47	682 ± 30	3000 ± 153	533 ± 23	536 ± 18	530 ± 35	550 ± 35
Плазма крови	54 ± 3	82 ± 3	3500 ± 29	770 ± 3	69 ± 2	90 ± 1	69 ± 3
Моча	0,06 ± 0,01	0,17 ± 0,01	104,7 ± 2,03	0,13 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,09 ± 0,01
Кал	1,63 ± 1,12	1,89 ± 0,41	52,06 ± 0,23	1,55 ± 0,29	1,66 ± 0,92	1,75 ± 0,69	1,40 ± 0,12

* – основной рацион: 1 – без добавок, содержание йода 0,14 мг/кг; 2 – + йодид калия с цеолитом (0,2 мг йода/кг); 3 – + 200 мг йода/кг в форме йодида калия с цеолитом; 4 – + 1000 мг перхлоратов в форме $Mg(ClO_4)_2$; 5 – + 100 мг тиоцианатов/кг; 6 – 200 мг нитратов/кг в форме $NaNO_3$; 7 – + 75 мг фтора/кг в виде NaF. Длительность опыта – 47 дней. Начальный возраст животных – 60 дней.

Точкой приложения йода в животном организме служит синтез гормонов щитовидной железы (3, 5 , 3'-трийодтиронин, 3,3'-дийодтиронин, а также тироксина и тканевых производных гормонов – дийодтироуксусной и монойодтироуксусной кислот и др.). Кобальт является одним из регуляторов обмена йода и синтеза гормонов, по-видимому, образуя в щитовидной железе кобальтовую ферментную регулируемую систему реакции йодирования. Возможно, что марганец и медь имеют значение в регуляции обмена йода [56].

Метаболизм йода у млекопитающих происходит преимущественно в составе йодтиронинов. Их синтез, депонирование, транспорт и распад включают широкий спектр белков и кодирующих их генов, большинство которых идентифицированы и клонированы в последние годы. Основными этапами обмена тиреоидных гормонов являются следующие: поступление йода в тиреоцит при помощи Na-J симпорта (#274400), синтез тиреоглобулина (TG, *188450), экзоцитоз TG, йодирование определенных остатков тирозина в тироглобулине и их сопряжение с образованием T_4 и T_3 йодидпероксидазами А и В (ТРО,*274500; ЕС 1.11.1.8) во внеклеточном пространстве коллоида; эндоцитоз TG, его деградация в лизосомах, секреция йодтиронинов в кровеносное русло, связывание тиреоидных гормонов транспортными белками:

транстиретином (TTR, *176300), α-глобулином (TGB, *314200) или альбумином; тканеспецифическое дейодирование. Все эти процессы подвержены гипофизарно-гипоталамической регуляции, осуществляемой тиротропином (TSHB, *188540), тканеспецифичными факторами транскрипции (PIT1, *173110; PITX2, *601542; RFXAP, *601861; HNF3A, *602294), рецепторными белками тиреоидных гормонов (THRB, *190160, TRAP, 190445), тиротропин-релизинг-гормоном (TRH, *275120) [79].

Известны 3 йодтиронин дейодиназы, обозначенные как I, II и III. Эти селенсодержащие белки включают селеноцистеин при активном центре. Он необходим для регулирования метаболизма тиреоидных гормонов. Первой из них была идентифицирована 1,5'-йодотиронин дейодиназа (ID1); это гомодимер с каждой субъединицей, содержащей один остаток селеноцистина. ID1 является микросомальным ферментом, обнаруженным в основном в щитовидной железе, печени и почках, где она катализирует 5'-дейодинирование тироксина (3,5,3',5'-тетрайодотиронин) (T_4) до 3,5,3'-трийодтиронина (T_3) [203] (рис. 4.26).

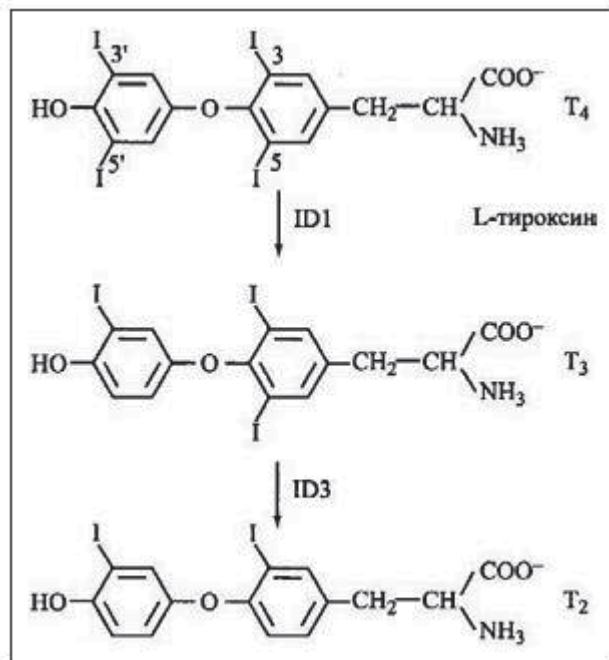


Рис. 4.26. Образование и распад активного тиреоидного гормона T_3 . T_4 – 3,5,3',5'-тетрайодтиронин, T_3 – 3,5,3'-трийодтиронин, T_2 – 3,3'-дийодтиронин [203].

Клеточные фолликулы щитовидной железы синтезируют и выделяют как T_4 , так и T_3 . T_4 является основным секреторным продуктом. Его можно отнести к прогормону, который переводится до активного тиреоидного гормона T_3 посредством 5'-дейодинирования *via* в периферических тканях. Тип III йодтиронин дейодиназы (ID3) является ответственной за деградацию активного тиреоидного гормона; это достигается посредством 5'-дейо-

динирования T_3 с образованием 3,3'-дйодтиронина (T_2), который является неактивным (рис. 4.26).

Механизм действия йодтиронин дейодиназ (ID) преимущественно включает реакцию субстрата с дейодиназой с образованием энзим-йодидного комплекса с освобождением дейодированного продукта. Активный энзим затем регенерируется посредством реакции с неидентифицированным тиоловым соединением, возможно с глутатионом, по аналогии с глутатионпероксидазой.

Активный тиреоидный гормон T_3 необходим для нормального роста и развития и для энергетического обмена (терморегуляция). Он также важен для стимулирования нормального роста и развития, особенно для костей и центральной нервной системы.

При болезни Грэйва (Graves' disease), которая является типичным гипертиреозом, снижается образование T_4 и T_3 . Поэтому существует избыток активности тиреоидных гормонов как отражение высокой метаболической скорости. Это сопровождается увеличением температуры тела и потливости, высокой чувствительностью к теплу среди других симптомов заболевания. Тип II йодтиронин-дейодиназы (ID2), катализирующей 5-дейодинирование T_4 и обратно T_3 (с образованием T_3 и T_2 , соответственно), высоко выражен в щитовидной железе человека, и уровень ID2 мРНК весьма высок при болезни Грэйва и фолликулярной аденоме [203].

В последнее время удалось расшифровать биохимические и генетические механизмы, лежащие в основе многочисленных известных нарушений функции щитовидной железы.

Наследственный зоб обнаружен и у крупного рогатого скота породы Африкандер. Это аутосомно-рецессивное заболевание, при котором у гомозигот наблюдается синтез аномального TG и одновременное присутствие в щитовидной железе мРНК TG нормальной длины и укороченной мРНК длиной 7,3 тыс. н., у которой в результате ошибочного сплайсинга отсутствует экзон 9. Эта мутация возникает из-за транзиции С на Т, приводящей к появлению стоп-кодона в позиции 697 экзона 9. Подобные мутации обнаружены также у голландских коз, овец, мышей и антилоп. В последние годы получены также новые данные о йодном насосе щитовидной железы (натрий-йодид симпортер; NIS, SLC5A5; *601843, генный локус 19p13.2-p12). Na-I симпортер (NIS) является членом семейства переносчиков растворенных веществ за счет градиента концентрации натрия, переносящим йодиды через базолатеральную мембрану тиреоцитов. Ген Na-I симпортера крыс был клонирован и экспрессирован в ооцитах шпорцевой лягушки [79].

Избыток йода в рационе животных в обычных условиях маловероятен. Тем не менее, уровень содержания йода в кормах нормирован. МДУ йода для различных кормов и видов сельскохозяйственных животных составляют 2-5 мг/кг [25]. Биогеохимические критерии по йоду следующие: 0,2-2,0 (относительно удовлетворительный экологический статус), 0,1-0,2; 2-5 (риск), 0,05-0,1; 5-20 (кризис) [64].

У животных не отмечается нарушений процессов жизнедеятельности при повышении содержания йода в 50-100 раз. При дозах выше оптимальных в 300 раз и более у животных повышается концентрация йода в крови, понижается продуктивность, появляется кашель, нарушаются обменные

процессы. По данным С.Н. Аухатовой [5] 1000-кратный избыток йода в рационе поросят в течение 47 суток приводит к увеличению массы натурального и сухого вещества щитовидной железы в 4,6 и 3,4 раза, возрастанию общего содержания в ней йода в 1,8 и 5,7 раза и повышению уровня элемента в моче, плазме крови, кале, почках и печени в 611; 48; 28; 2,9 и 3,3 раза соответственно по сравнению с контролем. При избытке йода снижается концентрация тиреоидных гормонов в крови в 1,7 раза, содержание ц-АМФ и ц-ГМФ в моче в 3,5 и 4,6 раза, количество митохондриального белка в клетках щитовидной железы, печени и почках в 1,3-1,5 раза, каталитическая активность в них цитохромоксидазы, сукцинатдегидрогеназы и йодопероксидазы в тироцитах – в 1,4-1,9 раза. При этом активность АТФаз и дегидрогеназ цикла Кребса в печени и почках, церулоплазмина и пероксидазы в крови, а также интенсивность роста животных изменяются незначительно [5]. При чрезмерном потреблении добавок йода у человека возникают аллергические проявления, сопровождающиеся поражением кожных покровов и другими признаками [102].

Недостаточность йода профилактируют, как правило, добавками в поваренную соль йодида калия, а в последнее время – йодата калия. Следует отметить, что при хранении соли йодиды улетучиваются.

Фтор

Фтор (F) – самый активный химический элемент после астата. Он выделен в 1886 г. Henri Moissan в Париже [135], а спустя 5 лет F. Erhardt в Германии рекомендовал беременным женщинам и детям в процессе прорезывания вторичных зубов употреблять фторсодержащие таблетки. Более того, F. Erhardt впервые выявил уплотняющий эффект фтора на зубную эмаль собак [120]. Удивительно, что и в настоящее время пластическая роль фтора не вызывает сомнений. Однако, несмотря на существование огромного класса фторсодержащих соединений с выраженной физиологической активностью, некоторые стороны его биологического действия остаются неясными до сих пор [159, 172].

Фтор – типичный неметалл VIIA группы периодической системы с электронной формулой $1s2s22p5$. Его атомная масса – 18,9984. Он обладает наивысшей отрицательностью – 3,9. В свободном состоянии фтор существует в виде молекулы F_2 с энергией диссоциации 158,8 КДж/моль, имеет один стабильный изотоп ^{19}F . При обычных условиях фтор представляет собой газ с резким характерным запахом. Большое сродство к электрону обуславливает электроноакцепторные свойства фтора, его высокую реакционную способность, а следовательно, и биологическую активность. В соединениях фтор проявляет степень окисления -1. Взаимодействуя с металлами, фториды образуют соли, обладающие различной растворимостью. Известно более 100 фторсодержащих минералов, из которых наиболее распространены виллиолит – NaF , флюорит – CaF_2 , и комплексные соединения: криолит – $Na_3[AlF_6]$, фторапатит – $Ca_5(PO_4)_3F$, нейборит – $Na[MgF_6]$ и другие [115, 144].

Среди огромного числа фторорганических соединений представлены аналоги практически всех классов органических соединений. Во многих фторорганических соединениях атомы фтора легко подвергаются нуклео-

фильному замещению, однако накопление атомов фтора еще более упрочняет связи C-F и обычно делает эти соединения химически инертными. Фторуглероды, в которых атомы водорода замещены на атом фтора, используют для получения различных фторорганических соединений, включая фторопласты, хладагенты, лекарственные средства и пестициды. Большинство из насыщенных фторорганических соединений устойчивы к действию кислот и щелочей и нагреванию до 400-500 °C [51].

Для определения микроколичеств фтора в различных природных материалах, кормах и продуктах питания используют в основном 2 метода: фотометрический метод по реакции фторид-ионов с лантан-ализаринкомплексом и электрохимическое измерение концентраций фторидов посредством фтор-селективных электродов [91]. Из жидкостей и тканей накапливающих фтор предварительно выделяют посредством дистилляции или диффузии. При определении фтора в растениях хорошие результаты дает использование способа щелочного гидролиза с последующим измерением концентраций фторидов в кислой среде методом ионоселективной потенциометрии [166].

Основным природным источником фтора является вулканическая деятельность. Ежегодная вулканическая эмиссия фтора в атмосферу составляет 1-9 млн т. При вулканических извержениях выделяются кислые дымы, содержащие HF. Среднее количество фтора в осадках, выпадающих на сушу и океан, оценивается в 1,7-4,4 и 1,1-4,4 млн т соответственно [81]. Основные техногенные процессы и источники фтора в окружающей среде – добыча и переработка фосфоритов, апатитов и флюорита, получение криолита, металлургическое производство алюминия и других металлов. Следует также иметь в виду выбросы фтора при сжигании топлива, получении цемента, при производстве и применении удобрений, фторсодержащих пестицидов и лекарственных средств, пластмасс и хладонов. Кроме того, газообразный фтор используют в качестве окислителя в жидком ракетном топливе, для получения фторидов урана и разделения его изотопов. В результате промышленной деятельности в глобальный цикл ежегодно вовлекается не менее 6,4 млн т фтора, в том числе 2,2 млн т с фторидом кальция, 4 млн т с фосфатным сырьем и 0,2 млн т с твердым топливом. Большая часть фтора, вовлекаемого в переработку с сырьем, не утилизируется или используется только в качестве реагентов. В готовую продукцию (хладоны, фторопласты) переходит около 0,4 млн т фтора. Остальные 6 млн т загрязняют окружающую среду, в том числе 1,8 млн т выбрасывается в атмосферу, примерно 3,6 млн т попадает в пресные поверхностные и подземные воды и 0,6 млн т переходит в твердые отходы, а также поступает на поля с фосфорными и суперфосфатными удобрениями. Органические фторсодержащие соединения (в основном хладоны), поступающие в атмосферу, чрезвычайно устойчивы и разлагаются в стратосфере под действием жесткого ультрафиолетового излучения. Полагают, что фторуглероды способствуют уменьшению содержания озона в стратосфере [159, 246].

Фтор в форме различных соединений, преимущественно фторидов, повсеместно встречается в окружающей среде и организмах. Среднее содержание фтора в литосфере – 650 мг/кг. Фтор тяготеет к гранитному слою ли-

тосферы, имеет сравнительно низкую технофильность (2×10^{-7}), осаждается из вод в форме CaF_2 . Интенсивность водной миграции F ниже, чем у хлора. Среднее содержание фтора в почвах приближается к 300 мг/кг. В почвах, сформировавшихся на основных породах, его содержание достигает 1000 мг/кг. Обогащены фтором некоторые почвы аридных регионов, районов вулканизма и техногенной активности. В кислых гумидных условиях фтор выносится из почв, а щелочная реакция и присутствие карбонатов ограничивают его миграцию [159].

Фтор слабо усваивается растениями из почв. Коэффициент его биологического поглощения не превышает 0,1. В большинстве травянистых растений концентрации фтора составляют 1-10 мг/кг сухой массы, редко достигая 20-30 мг/кг. Однако в районах с повышенным уровнем фтора в среде (природно-техногенные биогеохимические провинции) растения могут аккумулировать до 200-2000 мг F/кг в результате атмосферного загрязнения. В последнем случае у растений наблюдаются выраженные признаки некроза и хлороза листьев, снижение урожайности, пятнистость плодов и другие признаки токсикоза [158, 162].

Содержание фтора в растительных кормах животных варьирует от 0,7 до 28 мг/кг. Повышенное содержание фтора характерно для рыбной и мясокостной муки [86]. Концентрации фтора в морских организмах на порядок выше, чем в пресноводной рыбе и животных суши. Это связано с более высоким уровнем фтора в морской воде (1,3 мг/л) по сравнению с пресными водами суши (0,05-0,8 мг/л). Нормальные продукты питания (крупы, хлеб, овощи, фрукты, мясо, молоко) содержат фтор от 0,5 до 5 мг/кг. Высокий уровень фтора характерен для чая (300-1000 мг/кг). Некоторые сорта вин также содержат повышенные концентрации фтора [2].

Фтор – постоянный компонент практически всех типов природных вод, среди которых особое значение имеют подземные фтороносные воды, т.е. воды, содержащие более 1,5 мг/л фтора. Среди этих вод выделяются пластовые воды структур, сложенных осадочными породами, и трещинно-жильные гидрокарбонатные натриевые и сульфатные натриевые воды зон тектонической активизации в пределах массивов магматических и метаморфических пород. В этих водах содержание F достигает нескольких сотен мг/л. Повышенное содержание F часто наблюдается в водах аридных регионов (страны Азии и Африки) [115, 208].

Общее потребление фтора взрослыми находится в пределах 0,2-2 мг F/день и зависит от состава диеты [205]. Доля фтора, поступающего в организм человека за счет потребления воды, составляет 50-70%, а у животных – 30-50%. Фториды калия и натрия всасываются в полости рта, но преимущественно в желудке (35%) и кишечнике (65%). Менее растворимые соли (CaF_2) усваиваются слабее (до 62%) [55]. Всасывание фтора в организме животных ингибируется солями Ca, Mg и фосфатами. Гидроксид алюминия, используемый в медицинской практике, снижает усвоение фтора в организме человека и животных более чем на 50% [2].

Субклеточное фракционирование печени крыс после инкубирования с NaF показало, что фтор в основном концентрируется в митохондриях и ядре гепатоцитов. Нормальные клетки поддерживают соотношение кон-

центраций внутриклеточного и внеклеточного фтора в пределах 0,25-0,4 при pH 7,4 [103]. Поглощение фтора костной тканью в 3 раза выше, чем кровью, через 30 мин после внутрибрюшинного введения. Депо фтора в организме – зубы, кости, хрящи. В твердых тканях содержится 99,4% фтора в форме основного фосфата кальция (апатита). Концентрации фтора в кости варьируют от 50 мг/кг в ребре новорожденного до 1500 мг/кг в ребре больного флюорозом и нарастают с возрастом. В зубах фтор распределяется следующим образом: цемент > кость > дентин > эмаль. В биологических жидкостях человека присутствует фтора (в мг/л): слюна – 0,02-0,2, кровь – 0,025-0,1, желчь – 0,05-0,2, женское молоко – 0,005-0,01, сперма – 35-80, моча – 0,1-2 [120, 191, 247].

Выведение фтора происходит преимущественно путем почечной экскреции. Фтор покидает кровоток в результате клубочковой фильтрации и ограниченной реабсорбции его в почечных канальцах. При пониженном поступлении F происходит его мобилизация из костей в мягкие ткани. Он легко проникает через плаценту человека и преодолевает гематоэнцефалический барьер. Период полувыведения фтора из организма составляет 808 суток [76]. Влияние фтора в форме фторид-иона на биохимические процессы зависит от дозы. Фторид-ион замещает ион гидроксила как в апатите костной и зубной ткани, так и в неминерализованных тканях, а также, возможно, и в активном центре ферментов, что связано с близостью ионных радиусов фторида (0,129 нм) и гидроксила (0,133 нм). Фтор участвует в обмене углеводов, вызывает повышение уровня глюкозы, молочной кислоты, неорганического фосфора в крови. Фториды усиливают активность аденилатциклазы, но ингибируют окисление жирных кислот, тканевое дыхание, активность костной фосфатазы, функцию щитовидной железы. Избыток фтора способствует развитию зоба [76]. Фториды могут быть структурно важными компонентами костного коллагена и глюкозаминогликанов сосудистой системы, кожи и других тканей. Существует также определенное взаимодействие между обменом F, Ca, Cu и Fe [200, 247].

Низкое потребление фторидов связывают с возрастающей чувствительностью к кариесу зубов [194]. Более высокое содержание фторидов усиливает кристалличность апатита и уменьшает его растворимость в кислоте. Фтор также способствует осаждению фосфата кальция и ускоряет таким образом реминерализацию. Эффект предупреждения кариеса послужил основанием добавок фтора к питьевой воде в концентрации 1,9 мг/л в США [81]. О необходимости фтора свидетельствуют данные об уменьшении роста мышей и их воспроизводства при содержании животных на диете с малым содержанием фтора [191, 192, 222a]. Ингибирование роста крысят при дефиците фтора (3-25 мкг F/100 Ккал) также обнаружили Schwarz и Milne [231]. Недостаточность фтора изучена у 10 генераций растущих, беременных и лактирующих (дойных) коз, начиная с 1985 г. Опыты по недостаточности фтора (2,0 и < 0,3 мг F/кг сухого вещества рациона) в 9-кратной повторности показали, что дефицит фтора усиливал потребление кормов козами без увеличения привесов по сравнению с контрольными животными. Животные с недостатком фтора страдали от значительной пре- и постнатальной задержки роста, имели более высокое содержание фосфора в плазме крови, а также пониженное со-

держание кальция и активности щелочной фосфатазы. Значительное уменьшение роста имело место только после повторного внутриутробного истощения фтора. Функции воспроизводства не нарушались при недостатке фтора. Падеж коз, содержащихся на рационе с недостатком фтора, заметно увеличивался [126, 193]. Полученные данные указывают на необходимость фтора как микроэлемента. Однако необходимы дополнительные исследования.

Гипофтороз – фтордефицитное состояние человека, характеризуется, кроме кариеса зубов, также развитием остеопороза [22]. В первом случае кислая среда создается костными клетками, во втором случае – бактериями, населяющими поверхностные слои зубной эмали. Следует обратить внимание на роль бактериального фактора в развитии кариеса. По-видимому, нарушение состава микрофлоры полости рта – одно из таких условий. Поэтому современные средства профилактики кариеса (зубные пасты, таблетированные препараты) сочетают воздействие не только на структуру эмали и зубной ткани в целом, но и на микрофлору, создающую повышенную кислотность в местах локализации. При этом, вероятно, существенную роль играет явление адаптации микроорганизмов к определенным концентрациям фтора.

Различают врожденный гипофтороз, гипофтороз детей грудного и дошкольного возраста (запаздывание прорезывания зубов и специфическое поражение зубов молочного прикуса кариесом), гипофтороз детей школьного возраста (типичное поражение зубов кариесом), гипофтороз у взрослых (типичный кариес зубов в эндемичных зонах с низким содержанием фтора в питьевой воде), гипофтороз в старческом возрасте (прогрессирование типичного кариеса зубов; фторзависимый остеопороз скелета), гипофтороз беременных, акклиматизационный гипофтороз у приезжих жителей Севера [2].

Важнейшей формой проявления гиперфтороза является флюороз зубов и скелета [213]. В районах вулканизма, ряде аридных регионов мира и в зонах добычи и переработки фосфоритов и апатитов часто встречаются эндемический и техногенный флюороз сельскохозяйственных животных и населения с преимущественным поражением зубов и скелета.

В хозяйствах Джамбульской области (Казахстан) флюороз начал регистрироваться с конца 70-х гг. прошлого столетия среди сельскохозяйственных животных. Заболевание проявлялось с преимущественным поражением зубов и костей. У мелкого и крупного рогатого скота эмаль зубов окрашивалась в коричневый и черный цвет, зубная аркада из-за неправильного стирания принимала уродливые очертания (рис. 4.27). Животные не могли пережевывать корм, пить воду. У больных животных часто развивался пародонтоз. Зубы расшатывались настолько, что их легко можно было удалить. Десна нередко кровоточили. Кроме того, отмечались деформации черепа, прогиб позвоночника, скованность в движении, хруст в суставах, нарушалась их конфигурация. Причиной заболевания считают избыток фтора, выделяемый в атмосферу в результате переработки апатитов и фосфоритов Каратаусского месторождения. В весенний период концентрации фтора в растениях достигали 1000 мг/кг [160, 162]. Подобная патология животных выявлена в хозяйствах, расположенных в районе алюминиевого завода (Турсун-Заде, Таджикистан), а также в некоторых регионах России (Ангарск, Красноярск, Шелехов, Киров, Апатиты и др.).

Возникает проблема воспроизводства и содержания дойного скота [160, 162]. В токсических количествах фториды нарушают метаболизм кальция, синтез коллагена кости, усиливая скорость костной аккреции (роста, прироста), увеличивают скорость резорбции кости и общий оборот кальция в организме [237].

Потребление большого количества фторидов (5-40 мг/день) с питьевой водой продуцирует серьезные формы скелетных уродств. Они включают кифоз, неподвижность позвоночника и другие суставные деформации и драматические скелетные проявления заболевания *genu valgum*. Чувствительность и резистентность мышц к дентальному флюорозу определяется генетическими факторами [163].

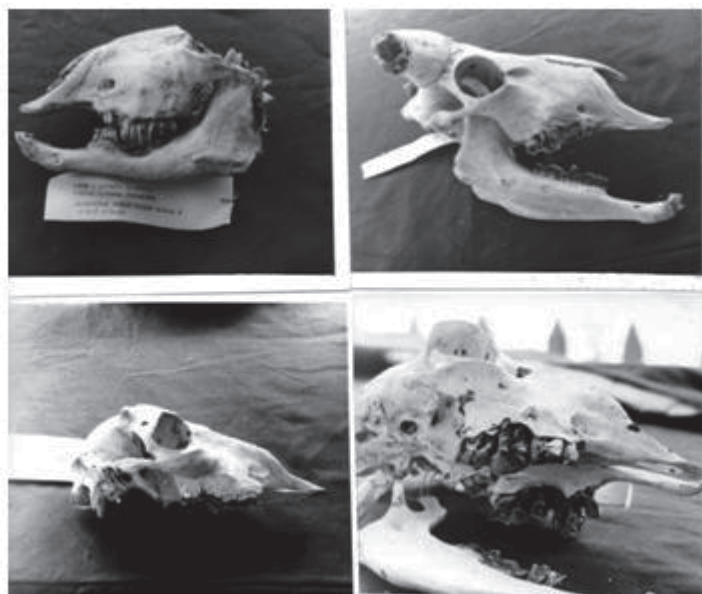


Рис. 4.27. Флюороз сельскохозяйственных животных (овцы 2-летнего возраста). Третья стадия поражения (изменения конфигурации черепа и зубной аркады). Джамбульская область, Казахстан.

Об эндемическом *genu valgum* («вогнутые колени») сообщали из эндемических по флюорозу зон Индии [177], Кении и Объединенной Республики Танзании [150], где наблюдается высокое содержание F в питьевой воде (3-8 мг/л). *Genu valgum* развивается у особей в возрасте 7-16 лет и наиболее сильно превалирует у мужчин. Эпидемиологические исследования показали более высокую степень распространения *genu valgum* среди тех, кто питается сорго (*Sorghum vulgare*) в сравнении с теми, кто питается преимущественно рисом. Также обратная корреляция наблюдалась между преобладанием *genu valgum* и содержанием меди в питьевых водах в соответствующих деревнях. Рентгенологическое обследование больных выявило, что при этом заболевании существует сочетание признаков остеосклероза, остеопороза и остеомалиции [103]. Скелетный флюороз вследствие потребления избытка фторидов из фторид-обогащенной пищи описан в Китае

[151]. Костное заболевание Kenhardt представляет собой одну из форм хронической токсичности фторидов [174]. Однако в этом случае необходимо дифференцировать влияние микотоксинов. Существуют данные о «чайном» флюорозе, распространенном среди жителей Тибета, употребляющих сорта чая с высоким содержанием фтора [147]. Имеются сведения и о лекарственных формах флюороза [1]. Следует отметить, что многие соединения фтора обладают высокой токсичностью. Летальная доза фторида натрия для человека равна 1 г (на прием), а ЛД₅₀ для мышей и крыс – 45 и 75 мг/кг [246].

Основанием недостаточности фтора для человека по-прежнему является развитие различных форм кариеса и остеопороза. В этом случае рекомендуется фторирование питьевой воды или использование фторсодержащих препаратов. Признаком субтоксичности, связанной с избыточным потреблением фторидов, является крапчатость зубов. Концентрация фтора менее 0,3-0,5 мг/л указывает на возможное развитие гиперфтороза, тогда как уровень его в 1,5 мг/л и более является потенциально флюорозогенным, особенно в условиях жаркого климата [208, 247]. Более детальная оценка питьевых вод по содержанию фтора предложена Р.Д. Габович и Г.Д. Овруцким [22]. Потребление взрослыми, превышающее 5 мг фторидов в день из всех источников, представляет значительный риск проявления скелетного флюороза. В зонах с избытком фторидов необходимо удаление части F из питьевых вод, что уже практикуется в Индии [209]. Предельно допустимые уровни F в кормах сельскохозяйственных животных составляют 20-50 мг/кг сухого вещества в зависимости от вида животного и типа кормления. Существуют также биогеохимические критерии оценки экологического статуса территорий относительно фтора [43].

Хром

Еще в 70-х гг. прошлого столетия хрому придавали важное значение в его роли в метаболизме сердечной мышцы и как микроэлементу, способствующему снижению сахара в крови, то есть как антидиабетическому фактору, способствующему регулированию синтеза инсулина. В 1969 г. Мерц [190] описал опыты с добавлением хрома к культуре жировых клеток яичника, полученных от крыс, получавших диету с низкими концентрациями микроэлемента. Оказалось, что такие клетки были способны стимулировать потребление глюкозы в присутствии добавляемого инсулина [242]. Впоследствии хром получил статус «глюкозотолерантного фактора» – ГТФ.

Хром является самым важным микроэлементом для людей с избыточным весом. Кроме того, он является одним из ключевых минералов в контроле уровня сахара в крови и жира. Являясь основным компонентом фактора толерантности к глюкозе (ГТФ), хром способствует инсулину в снижении уровня глюкозы в крови, стимулируя поглощение глюкозы мышцами и другими тканями. Когда уровень хрома низкий, циркуляция уровня (ГТФ) является низкой, и инсулин тогда менее эффективен в снижении уровня сахара в крови, поэтому он остается на высоком уровне, стимулируя дальнейшее высвобождение инсулина, который является все еще заблокированным от состояния эффективности. Продолжение этого цикла и его вытекающие по-

следствия известны как инсулиновая резистентность, предварительное условие, приводящее к диабету [202].

Краткосрочными симптомами дефицита хрома являются гипогликемия и колебания настроения, связанные с быстрыми и крупными колебаниями уровня глюкозы в крови, особенно после насыщенных углеводов блюд. Долгосрочными симптомами, связанными с сахарным диабетом и дефицитом хрома, являются высокое кровяное давление, болезни сердца, инсульт и ожирение.

Хром активирует фосфоглюкомутазу, трипсин, гликогенсинтетазу и образует комплексы с РНК. В связи с этим считают, что хром стимулирует биосинтез гликогена и белка, а также нормализует липидный обмен. Биологический эффект зависит от степени окисления микроэлемента. Сравнительно недавно в организме животных был обнаружен низкомолекулярный хром-связывающий белок. Он представляет собой олигопептид, содержащий глутамат, аспартат, глицин и цистеин и известен как «хромодулин». Последний усиливает активность тирозинкиназы в рецепторах инсулина с последующим усилением инсулиновой сигнализации. Эффект зависит от содержания хрома в диете животных [235]. Установлено, что добавки пиколината хрома в рацион бройлеров (от 200 до 1200 мкг/кг) приводили к заметному увеличению массы тела, потреблению и эффективности кормов. При дозе 1200 мкг/кг наблюдалось также снижение чувствительности животных к стрессу. У свиней, содержащихся на рационе с добавками хрома до 1 мг/кг, было больше опоросов, чем у животных на обычном рационе [235].

Содержание хрома в крови изменяется от 60 до 200 нг/л, а в тканях организма колеблется от 100 до 500 нг/кг с максимумом в печени и железах внутренней секреции. Суточная потребность животных в хrome составляет 300-500 мкг/кг сухого корма (0,5-1 мкг/кг массы тела в сутки) [2, 79].

Диеты, богатые рафинированными углеводами, такими как белая мука, белая паста, белый рис, картофель и обработанные продукты питания, связаны с повышенной потребностью в хrome и могут привести к состоянию его недостатка [235]. Нет достаточных доказательств для установления расчетной средней потребности в хrome. Поэтому адекватное потребление основано на оценочных средних потребностях. Адекватное потребление для молодых мужчин устанавливается в 35 мкг/сут, а для молодых женщин – в 25 мкг/сут. Лучшие пищевые источники хрома – цельное зерно, некоторые овощи (например, брокколи и грибы), печень, мясные продукты, крупы, специи. яичные желтки, говядина, меласса, сыр, виноградный сок, цельный пшеничный хлеб, мед, картофель, курица, шпинат, бананы, морковь и черника.

Следует, однако, иметь в виду, что ряд авторов не включают Cr в список необходимых микроэлементов в результате новых полученных данных [139].

Мышьяк

Следует отметить, что в последние годы внимание ученых вновь привлечено к мышьяку как микроэлементу. Еще в 1975-1976 гг. в опытах на цыплятах, козах, морских свинках и крысах было установлено неблагоприятное влияние дефицита мышьяка [240]. Последующие эксперименты на козах, проведенные российскими и немецкими учеными, подтвердили этот факт [123]. Недостаток мышьяка в рационе отрицательно влиял на функции вос-

производства животных, а в ряде случаев вызывал гибель потомства. Установлено, что в организме крыс и хомяков, содержащихся на диете с недостатком мышьяка, снижались как синтез S-аденозилметионина в печени, так и трансформация метионина в таурин [236, 241]. Дефицит мышьяка связывают также с нарушением беременности, лактации самок, формированию недостатка метионина в организме и витамина В₆. Заметим, что дуализм мышьяка и благоприятное действие малых доз препаратов мышьяка на организм человека и животных были известны еще до новой эры. Для человека потребность в мышьяке составляет 20-50 мкг/сутки, или 0,4-0,9 мкг/кг массы тела. По-видимому, для животных этот порядок сохраняется и приближается к 1 мкг/кг массы. Токсическое действие соединений мышьяка хорошо известно. Существуют биогеохимические провинции, обогащенные мышьяком, например, в Южно-Ферганском субрегионе биосферы [40]. В КНР описана биогеохимическая провинция, где избыток мышьяка в среде и продуктах питания вызывал специфические дерматозы среди населения [31]. Нами в районе бассейна р. Ардон (Северная Осетия) выявлена природно-техногенная полиметаллическая биогеохимическая провинция с высоким уровнем мышьяка в биогеохимической пищевой цепи. Причем мышьяк, мигрируя с водами и терригенным материалом, вторично аккумулируясь в зоне разгрузки, образует вторичные аномалии [106].

Бор

Другим не менее интересным микроэлементом является бор. Его значение для растений было известно давно. К. Уорингтон (K. Warington) в 1923 г. одним из первых доказал необходимость бора для высших растений [245]. Бор необходим для поддержания нормальной жизнедеятельности растений. Важнейший симптом недостатка бора – отмирание точки роста главного стебля, а затем и пазушных почек. Одновременно черешки и листья становятся хрупкими, цветки не появляются или не образуются плоды; поэтому при недостатке бора снижается урожай семян. Известны многие болезни, связанные с недостатком бора, например гниль сердечка сахарной свеклы, черная пятнистость столовой свеклы, побурение сердцевины брюквы и цветной капусты, засыхание верхушки льна, желтуха верхушки люцерны, бурая пятнистость абрикосов, опробковение яблок. При недостатке бора замедляется окисление сахаров, аминирование продуктов углеводного обмена, синтез клеточных белков; однако ферменты, для которых бор является необходимым элементом, пока неизвестны. По данным М.Я. Школьника, при недостатке бора у растений снижается содержание аденозинтрифосфорной кислоты, а также нарушается процесс окислительного фосфорилирования, вследствие чего энергия, выделяющаяся при дыхании, не может быть использована для синтеза необходимых веществ [98, 113].

Биологические функции бора стали более четко вырисовываться после 70-х гг. прошлого столетия. Бор селективно влияет на обмен углеводов в растениях. В настоящее время установлено, что в растительной клетке бор связывают в основном пектиновые полисахариды, в особенности те, которые содержат диольные группы. Причем В-содержащие клеточные полиса-

хари́ды могут растворяться при гидролизе клеточных стенок под действием пекти́наз. До 80% бора клеточных стенок корней редиса связано в В-полисахаридный комплекс с углеводным компонентом рамногалактуроном II (RG II). В этом комплексе бор связывается крест-накрест двумя идентичными полисахаридными цепями мономеров рамногалактурона II посредством В-диол-эфирных связей. Такой характер связей бора подтвержден на различных объектах (культура клеток сикиморы, побеги гороха и бамбука, главный корень свеклы, красное вино). Молекулярная масса комплекса составляет 9960 дальтон, содержание бора в комплексе – 0,23%. 1 моль комплекса В-RG II содержит 2,1 моля бора. За связывание бора ответственны апиозные остатки RG II. В мономере последнего содержатся две апиозные группы. Поэтому один В-полисахаридный комплекс может удерживать 2 моля борной кислоты. Рамногалактурон II входит в качестве компонента в длинную цепь пектиновых полисахаридов. В результате перекрещивания двух пектиновых цепей в области расположения RG II с двумя молекулами борной кислоты образуется молекулярная сеть. Комплекс В-RG II найден в клеточных стенках высших растений 24 видов. У большинства растений изученных видов основное количество бора (около 80%) в клеточных стенках входит в состав В-полисахаридного комплекса, в частности его высокомолекулярной фракции. Как правило, RG II не идентифицируется в растениях без бора и наоборот. Комплекс В-RG II обнаружен в составе пыльцевой трубки, для роста которой давно доказана необходимость бора. С помощью иммуноцитохимического анализа обнаружено высокое содержание В-полисахаридных комплексов в клубеньках корней бобовых. Исключение составили тыквенные растения некоторых видов и гречиха, у которых только половина бора, связанного в клеточной стенке, находится в составе комплекса В-RG II. Вероятно, бор слабо взаимодействует с другими полисахаридами, кроме PRG II, который чувствителен к действию пектиназы [9, 188, 197].

Повышенная способность клеточных стенок гречихи связывать бор может быть объяснена значительным содержанием в них апиозы. Последняя относится к универсальным компонентам клеточных стенок сосудистых растений. В клеточных стенках апиоза входит в состав апиогалактурона, который представлен апиозилдисахаридом, присоединенным к главной цепи полигалактуроновой кислоты. Очевидно, высокая потребность в боре двудольных растений (по сравнению с однодольными) объясняется высоким содержанием в клеточных стенках пектинов и полигалактуронов, имеющих цис-конфигурацию гидроксильных групп. В пшенице, например, содержание боратных комплексов в клеточных стенках корней составляет 3-5, в то время как у двудольных (подсолнечник) – свыше 30 мкг/г сухой массы. При этом в составе нативного комплекса В-RG II растений многих видов обнаружены Mg, Ca, Sr, Ba и другие металлы, по-видимому, выполняющие координационную роль. С другими углеводами борная кислота не образует прочных комплексов. Именно связь бора с пектинами лежит в основе действия процессов, протекающих в клеточной стенке и плазматических мембранах [197].

Физиологические функции бора во многом непонятны. Этот элемент не относится ни к структурным компонентам, ни к активаторам ферментов. Вместе с тем бор принимает участие во многих физиологических и биохимических процессах.

мических процессах: в регуляции роста, метаболизме фенолов, углеводов, ауксинов и нуклеиновых кислот, транспорте сахаров, дыхании, в процессах синтеза и лигнификации клеточных стенок. Недостаток бора ведет к нарушению функций мембран. До сих пор не подтверждено содержание бора в значительном количестве в микросомальных мембранах. Кроме того, нет прямых доказательств участия бора в процессах, изучаемых с помощью изолированных мембран. Бор не входит в число элементов, необходимых для нормального развития клеток животных. В связи с этим нет достаточных оснований утверждать, что нарушения функционирования мембран в ответ на недостаток бора являются первичными, а не вторичными процессами.

Несмотря на меньшую распространенность обогащенных бором почв, они представляют интерес с токсикологической точки зрения, так как снижают урожайность сельскохозяйственных культур в различных регионах мира. Самые высокие естественные концентрации бора присущи почвам, генетически связанными с морскими эвапоритами и морскими глинистыми отложениями. Источниками избытка бора являются также оросительная вода, отходы от добычи полезных ископаемых, зола и промышленные химикаты. Снижение концентраций бора в почвах – чрезвычайно сложная проблема. Общепринятым методом рекультивации почв с высоким содержанием бора является обильное выщелачивание водами с низким его содержанием. Несмотря на то, что этот метод не может быть эффективным решением проблемы, возникают трудности с утилизацией промывных вод. Другие методы улучшения состава почв включают использование почвенных добавок (например, извести, гипса) и посадки генотипов растений, устойчивых к высокой концентрации бора.

Диагностирование токсичности В у растений либо по видимым симптомам, либо по анализу тканей имеет ограниченную применимость. Таким образом, в настоящее время ни почвенный, ни растительный анализ не могут быть рекомендованы для точного прогнозирования роста растений на обогащенных по бору почвах. Современные физиологические и генетические исследования способствуют пониманию некоторых вопросов генетической резистентности растений к высоким концентрациям В. Более того, эти исследования облегчили культивирование толерантных генотипов для выращивания на обогащенных бором почвах. Выявлена значительная генетическая изменчивость в ответ на высокий уровень В в почвах у широкого диапазона видов растений, большинство из которых имеют схожий механизм реакций на борное засоление [214].

При недостатке бора в почве в нее вносят борные удобрения. В биогеохимических провинциях с избытком бора в почве (например, в Северо-Западном Казахстане) возникают морфологические изменения и заболевания растений, вызываемые накоплением бора, – гигантизм, карликовость, нарушение точек роста и др. На почвах с интенсивным борным засолением встречаются участки, лишенные растительности, «плешины», – один из поисковых признаков месторождения бора. Значение бора в организме животных пока недостаточно выяснено. У человека и животных (овец, верблюдов) при питании растениями с избыточным содержанием бора (60-600 мг/кг сухого вещества и более) нарушается обмен веществ (в частности,

активность протеолитических ферментов) и появляется эндемическое заболевание желудочно-кишечного тракта – борный энтерит [56].

Существуют биогеохимические провинции с избытком бора в пределах России (Северный Прикаспий, Дагестан), Восточном Казахстане и КНР [31, 57].

В течение последнего десятилетия появились данные, указывающие на определенную биологическую роль бора для животных и человека. Обнаружено, что у различных животных (лягушки, крысы, мыши), потреблявших корма с низким содержанием бора, наблюдаются нарушения эмбриогенеза. Наиболее часто отмечались некрозы в кишечнике, отеки и нарушение метаморфоза у лягушек. В экспериментальных группах было больше летальных исходов.

Второй аспект необходимости бора для млекопитающих – влияние на формирование и состояние костной ткани (процессы оссификации и состояния хряща). Оказалось, что недостаток бора у животных, как и недостаток магния и меди, приводит к снижению концентраций кальцитонина и остеокальцина [197]. Кроме того, дефицит бора может быть причиной снижения иммунитета животных, проявляющегося в нарушении реакции организма к антигену, ответственному за проявление артритов у крыс. Определенные изменения происходят и в головном мозге [197].

Суточное потребление бора человеком может сильно варьировать в зависимости от пропорций различных групп продуктов питания в рационе. Продукты растительного происхождения, особенно фрукты, листовые овощи, орехи и бобовые являются богатыми источниками бора. Мясо, рыба и молочные продукты являются бедными источниками.

Литий

За последние 15-20 лет возрос интерес к литию как микроэлементу. Соли лития были использованы во всем мире в качестве эффективного средства для лечения маниакально-депрессивных синдромов с момента их введения [136]. Эффективные дозы 250-500 мг лития/сут у взрослого человека требуют тщательного контроля, так как запас прочности невелик и влияние на щитовидную железу и избыточное увеличение веса не редкость.

Литий влияет на многие метаболические пути и функции органов при терапевтических и токсичных приемах, но его основная функция и механизм действия до сих пор неизвестны [136, 225, 118].

Литий в организме снижает возбудимость нервной системы, так как высвобождает магний из клеток и замедляет передачу нервного импульса. Он воздействует на структурные компоненты организма на различных уровнях. Щитовидная железа и скелет являются органами-целями лития. При длительном воздействии лития на организм он накапливается в костной ткани, где его концентрация более высока, чем в других органах. Таким образом, скелет является местом активного взаимодействия лития с магнием, кальцием и другими минеральными веществами костной ткани. Литий принимает участие в важных процессах: поддерживает нейроэндокринные процессы, жировой и углеводный обмен. В обменных процессах литий активно взаимодействует с ионами K^+ и Na^+ . Если на фоне дефицита натрия назначаются препараты лития, то это может нанести вред здоровью из-за возмож-

ного поражения почек. Также к побочным эффектам терапии препаратами лития относится угнетение функции щитовидной железы путем блокирования литием высвобождения ТТГ-рилизинг фактора, ТТГ и тироксина. Под влиянием лития возрастает поглощение глюкозы. Если больные диабетом применяют препараты лития, то у них наблюдается снижение уровня инсулина в сыворотке крови и уровня глюкозы и кетоновых тел в моче. Литий обладает инсулиноподобным эффектом.

Соли лития широко использовались в психиатрии в качестве стабилизирующих агентов настроения в течение шестидесяти лет. Li содержится в переменном количестве в продуктах питания, особенно в зерне, овощах, и в некоторых районах питьевая вода обеспечивает значительный источник элемента. Таким образом, пищевой рацион у человека зависит от местоположения, типа потребляемых продуктов и потребления жидкости. Следы Li были обнаружены в человеческих органах и тканях.

Исследования, проведенные в 1970-х и 1990-х годах на крысах и козах, содержащихся на Li-дефицитной диете, показали более высокий уровень смертности животных, изменение репродуктивных и поведенческих отклонений. Такие факты не были выявлены у людей; однако исследования, проведенные по группам населения, проживающих в районах с низким уровнем Li в питьевой воде, были связаны с более высокими показателями психических расстройств, а также с уровнем наркомании и преступлений. Литий, по-видимому, играет важную роль на ранних стадиях развития плода, что подтверждается высокими показателями Li в начале гестационного периода. Биохимически механизм действия Li включает в себя многофакторные связи с ферментами, гормонами, витаминами, а также влияет на рост и трансформирующие факторы. Это послужило основанием включить литий в группы существенных микроэлементов с рекомендациями RDA до 1000 мг/сут на 70 кг для взрослого. Крайне важным является растущее количество доказательств, свидетельствующих о том, что литий может эффективно использоваться для лечения острых повреждений мозга, например, при ишемии и хронических нейродегенеративных заболеваний, таких как болезнь Альцгеймера, болезнь Паркинсона, таупатии и болезнь Хантингтона. Этот вывод основан на данных, показывающих, что Li играет важную роль в нейрогенезе, а также в защите нейронов от нейротоксичности. Малые концентрации лития оказывают благоприятное влияние также на стволовые клетки [165, 149, 225].

Итак, мы рассмотрели основной перечень биологически активных макро- и микроэлементов. Несмотря на интенсивное развитие новых методов в агрохимии, растениеводстве, биохимии и молекулярной биологии, многие стороны биологического действия соединений микроэлементов остаются еще слабо освещенными. В частности, это касается хрома, кобальта, марганца, редкоземельных и многих других микро- и ультрамикроэлементов.

Литература

1. *Абрамова Ж.И., Оксенгендлер Г.И.* Человек и противooksидлительные вещества. Л.: Наука, 1985. 230 с.

2. *Авицын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С.* Микроэлементозы человека. М.: Медицина, 1991. 496 с.
3. *Альфтан Г.В.* Селен в минеральных удобрениях – история вопроса, мониторинг и возможное влияние на здоровье населения Финляндии // Питание и обмен веществ. Под ред. А.Г. Мойсеенка. Сб. научных статей. Гродно, 2002. С. 6-13.
4. *Арзуманян И.Ж.* Содержание молибдена в кормах и его санитарно-токсикологическое значение. Автореф. ... кандидата ветеринарных наук. М.: ВНИИВС, 1987. 22 с.
5. *Аухатова С.Н.* Биологическая доступность и метаболизм йода у молодняка свиней. Автореф. дисс. ... кандидата биологических наук. Боровск, 1993. 25 с.
6. *Бабенко Г.А., Вагилевич В.В., Гарбарец Б.А.* и др. О роли нарушения обмена микроэлементов в патогенезе злокачественного роста // Микроэлементы в СССР. Рига: Зинатне. Вып. 27. 1986. С. 81-91.
7. *Березин Л.В., Токарева Т.М., Сабаева О.Б.* Исследование накопления фтора и стабильного стронция в растениях в связи с мелиорацией солонцовых почв // Сибирский биологический журнал, 1991. Вып. 3. С. 52-59.
8. *Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф.* Биологическая химия. М.: Медицина, 1990. С. 157-160.
9. *Битюцкий Н.П.* Микроэлементы и растение. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского университета, 1999. 232 с.
10. *Боровик-Романова Т.Ф.* Рубидий в биосфере // Труды Биогеохим. лаб.; Т. 6. М.: Изд-во АН СССР, 1946. С. 143-180.
11. *Верболович П.А., Утешев А.Б.* Железо в животном организме. Алма-Ата: Наука, 1967. 263 с.
12. *Вернадский В.И.* Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры. Пг.: «Время», 1922. 48 с.
13. *Вернадский В.И.* Биогеохимические очерки (1922-1932 гг.) М.: Изд-во АН СССР, 1940. 250 с.
14. *Вернадский В.И.* Биосфера и ноосфера. М.: Наука, 1989. 261 с.
15. *Виноградов А.П.* Ванадий в организмах // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 2. 1932. С. 1-8.
16. *Виноградов А.П.* Биогеохимические провинции и эндемии // Докл. АН СССР, 1938. Т. 18. № 4/5. С. 820.
17. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Издание 2-е доп. М.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 216-217.
18. *Витязь П.А., Свидионович Н.А., Куис Д.В.* Наноматериаловедение. Минск: «Высшая школа», 2015. 511 с.
19. *Владимиров Ю.А.* Свободнорадикальное окисление липидов и физические свойства липидного слоя биологических мембран // Биофизика, 1987. Т. 32. Вып. 5. С. 830-844.
20. *Войткевич Г.В., Кокин Ф.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г.* Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. С. 82-86.
21. *Воронков М.Г., Кузнецов И.Г.* Кремний в живой природе. Новосибирск: Наука, 1984. 160 с.
22. *Габович Р.Д., Овруцкий Г.Д.* Фтор в одонтологии и гигиене. Казань: Казанский госуниверситет, 1969. С. 3-128.
23. *Габрашански П., Недкова Л.* Вопросы геохимической экологии диких и охотничьих животных // Биологическая роль микроэлементов. М.: Наука, 1983. С. 71-75.
24. *Гиреев Г.И.* Биологическая роль микроэлемента меди в обмене нуклеиновых кислот в организме животных // Доклады ВАСХНИЛ, 1968. № 8. С. 24-27.
25. *Гиреев Г.И., Рахматуллин А.Ф.* Материалы о влиянии микроэлемента бора на организм овец в условиях Дагестана // Доклады ВАСХНИЛ, 1966. № 6. С. 40-42.
26. *Глазовский Н.Ф.* Современные подходы к оценке устойчивости биосферы и развитие человечества // Почвы, биогеохимические циклы и биосфера. М.: Тов-во научных изданий КМК, 2004. С. 20-49.

27. Голубкина Н.А., Папазян Т.Т. Селен в питании: растения, животные, человек. М., 2006. 254 с.
28. Гончаренко А.В., Гончаренко М.С. Механизмы повреждающего действия токсических концентраций марганца на клеточном и субклеточном уровнях // Биологический вестник МДПУ, 2012. № 2. С. 47-57.
29. Грибовский Г.П., Грибовский Ю.Г., Плохих Н.А. Биогеохимические провинции Урала и проблемы техногенеза // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 24). М.: Наука, 2003. С. 174-187.
30. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 382 с.
31. Гунн Цзитун, Ляо Губао. Почвенно-геохимическое районирование Китая и здоровье человека // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии (Тр. Биогехим. лаб.; Т. 23). М.: Наука, 1999. С. 100-106.
32. Дерябина Т.Г. Нарушение микроэлементного баланса – возможная причина заболеваемости зубов гнойно-некротическим баланопоститом // Беловежская пуца на рубеже третьего тысячелетия. Материалы научно-производственной конференции, посвященной 60-летию со дня образования государственного заповедника «Беловежская пуца» (22-24 декабря 1999 г., п. Каменюки Брестской обл.). Каменюки, 1999. С. 277-278.
33. Дженбаев Б.М., Шамишев А.Б., Ермаков В.В. Биогеохимическое районирование природно-техногенных территорий (Кыргызстан) // Современные проблемы геохимической экологии и сохранения биоразнообразия: материалы международной конференции, Бишкек, 9-10 октября 2003 г. Бишкек, 2003. С. 68-71.
34. Дубинина Е.Е. Антиоксидантная система плазмы крови / Укр. биох. журнал., 1992. Т. 64. № 2. С. 3-15.
35. Ермаков В.В. Биогеохимия селена и его значение в профилактике эндемических заболеваний человека // Вестник отделения наук о Земле РАН, 2004. № 1 (22). 17 с. URL: http://www.segis.ru/russian/cp1251/h_dggma/1-2004/scrub-4.pdf
36. Ермаков В.В. Индикация биогеохимических аномалий по химическому составу волос // Биогеохимическая индикация аномалий: Материалы V Биогеохимических чтений, посвященных памяти В.В. Ковальского. М.: Наука, 2004. С. 53-85.
37. Ермаков В.В. Пути преодоления недостаточности селена / Селекор (диметилдипиразолселенид). Биологическое действие. М.: MAGERIC, 2006. С. 198-203.
38. Ермаков В.В., Ковальский В.В. Биологическое значение селена. М.: Наука, 1974. 298 с.
39. Ермаков В.В., Кудрявцев А.А., Андреев М.Н., Герасимов С.Н. Биологическая роль селена и его распределение в органах и тканях животных // Доклады ВАСХ-НИЛ, вып. 7, 1965. С. 5-8.
40. Ермаков В.В., Летунова С.В., Конова Н.И., Алексеева С.А., Судницyna И.Г. Геохимическая экология организмов в условиях ртутного субрегиона биосферы // Проблемы геохимической экологии (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 22). М.: Наука, 1991. С. 24-68.
41. Ермаков В.В., Мойсеенок А.Г., Самохин В.Т. и др. Преодоление недостаточности селена и йода в организме человека и животных: формирование межгосударственной программы // Актуальные проблемы геохимической экологии: Материалы V Международной биогеохимической школы. Семипалатинск, 2004. С. 285-289.
42. Ермаков В.В., Сафонов В.А., Тютиков С.Ф. Географические особенности варьирования микроэлементов в крови крупного рогатого скота // Биогеохимия элементов и соединений токсикантов в субстратной и пищевой цепях агро- и аквальных систем. Тюмень: ТГСХА, 2007. С. 100-103.

43. Ермаков В.В., Таланов Г.А., Федотова В.И. Методы определения содержания некоторых химических элементов и их максимальный допустимый уровень в кормах для сельскохозяйственных животных. Челябинск, 1988. 165 с.
44. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Геохимическая экология животных. – М.: Наука, 2008. 315 с.
45. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Данилова В.Н. и др. Особенности аккумуляирования молибдена, вольфрама, меди и рения в биогеохимической пищевой цепи // Тематический блок, посвященный В.И. Вернадскому. Вестник РФФИ, 2013. № 1(77). С. 26-30.
46. Забродин Н.И. Материалы к изучению злокачественных новообразований в Читинской области (Восточное Забайкалье) в аспекте географической патологии. Автореф. дисс. ... канд. мед. наук. Свердловск. 1972. 20 с.
47. Замана С.П., Ермаков В.В., Плеваков П.В., Плеваков В.И. Экоотоксикологическая оценка биогеохимических провинций, обогащенных свинцом // Сибирский экологический журнал, 2001. № 2. С. 213-216.
48. Зенков Н.К., Ланкин В.З., Меньшикова Е.Б. Оксидативный стресс. Биохимический и патофизиологический аспекты. М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. 343 с.
49. Зислин Д.М., Гирская Е.А. К классификации профессионального флюороза // Гигиена труда и профзаболеваний, 1971. № 2. С. 24-28.
50. Иванович Л. Качество вод Сербии // Экологический мониторинг окружающей среды: Материалы Междунар. школы молодых ученых / отв. ред.: Л.В. Осадчук, В.Л. Петухов. Новосибирск: ИЦ НГАУ «Золотой колос», 2016. Вып. 1. С. 96-110.
51. Ишикава Н., Кобаячи Я. Фтор. Химия и применение. М.: Мир, 1982. С. 3-24.
52. Кабыш А.А. Нарушение фосфорно-кальциевого обмена у животных на почве недостатка и избытка микроэлементов в зоне Южного Урала. Челябинск: ОАО «Челябинский Дом печати», 2006. 408 с.
53. Казаков Е.В., Казакова Ж.И. Йод // Популярная библиотека химических элементов. Книга вторая. М.: Наука, 1983. С. 70-80.
54. Капица С.П. Рост населения Земли как главная глобальная проблема человечества // Глобальные проблемы биосферы. М.: Наука, 2001. С. 40-61.
55. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Знание, 1973. 64 с.
56. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 300 с.
57. Ковальский В.В., Ананичев А.В., Шахова И.К. Борная биогеохимическая провинция Северо-Западного Казахстана. // «Агрохимия», 1965. № 11. С. 153-169.
58. Ковальский В.В., Блохина Р.И., Засорина Е.Ф., Никитина И.И. Стронциевые геохимические провинции Таджикистана // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 12. М.: Наука, 1968. С. 123-203.
59. Ковальский В.В., Воротницкая И.Е. Роль меди и молибдена в регулировании свойств ксантиноксидазы и уратоксидазы // Доклады АН СССР, сер. биол., 1969. Том 187, № 6. С. 1422-1424.
60. Ковальский В.В., Цой Г.Г., Воротницкая И.Е. Геохимическая экология адаптивных изменений ксантиноксидазы в условиях медных и молибденовых биогеохимических провинций // Доклады ВАСХНИЛ, 1973. № 6. С. 26-28.
61. Ковальский В.В., Цой Г.Г., Воротницкая И.Е. Адаптивные изменения ксантиноксидазы в условиях молибденовых и медных биогеохимических провинций и проблемы геохимической экологии организмов // Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 14. М.: Наука, 1976. С. 20-47.
62. Ковальский В.В., Яровая Г.А. Биогеохимические провинции, обогащенные молибденом // Агрохимия, 1966. № 8. С. 68-91.
63. Конова Н.И., Летунова С.В. Марганец в биосфере (экологические аспекты). М.: Наука, 1991. 147 с.

64. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия / Рыбальский Н.Г., Кузьмич В.Н., Шакин В.В. и др. М.: Мин-во охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ. РД ГНТУ, 1992. 58 с.

65. Кроть М.Ю. Санитарно-токсикологическая оценка меди и ее соединений. Автореф. дисс. ... кандидата ветеринарных наук. М.: ВНИИВС, 1988. 25 с.

66. Кудрявцев А.А., Андреев М.Н. Беломышечная болезнь ягнят // «Овцеводство», 1963, № 2. С. 43-44.

67. Кузнецов С.Г. Биологическая доступность минеральных веществ для животных из корма, добавок и химических соединений // Сельскохозяйственная биология, 1991. № 6. С. 150-159.

68. Кузнецов С.Г., Батаева А.П., Овчаренко Г.А., Аухатова С.Н. Биологическая доступность йода для молодняка свиней и стабильность его соединений в составе премиксов // Сельскохозяйственная биология, 1992. № 2. С. 31-39.

69. Кулиновский В.И., Колисниченко Л.С. Структура, свойства, биологическая регуляция глутатионпероксидазы // Успехи современной биологии. 1993. Т. 113. № 1. С. 62-64.

70. Лаврищев А.В. (2016) Изучение поведения стабильного стронция в агроэкосистемах Северо-Запада России. Дисс. ... докт. с.х. наук. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский аграрный университет, 272 с.

71. Ланкин В.З. Метаболизм липоперекисей в тканях млекопитающих // Биохимия липидов и их роль в обмене веществ. М., 1981. С. 75-95.

72. Малахов А.Г., Вишняков С.И. Биохимия сельскохозяйственных животных. М.: Колос, 1984. С. 293-298.

73. Малюга Д.П. Кадмий в организмах // Доклады АН СССР, 1941. Том 37. С.145-147.

74. Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В. Биохимия человека. Том 1. М.: «Мир», 1993. С. 111-117; Том 2. С. 53-63. С. 17.

75. Меньшикова Е.Б., Зенков Н.К. Биохимия окислительного стресса. Оксидант и антиоксидант. Новосибирск: Изд-во СО РАМН, 1994. 230 с.

76. Москалев Ю.И. Минеральный обмен. М.: Медицина, 1985. 288 с.

77. Нежданов А.Г., Рецкий М.И., Сафонов В.А., Братченко Э.В. Изменение пероксидного и эндокринного статуса телок в процессе становления половой и физиологической зрелости // Вестник РАСХН, 2012. № 3. С. 69-70.

78. Осипов А.Н., Азизова О.А., Владимиров Ю.В. Активные формы кислорода и их роль в организме / Успехи биологической химии, 1990. Вып. 31. С. 180-208.

79. Риш М.А. Наследственные микроэлементозы // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы. Труды Биогеохим. лаб.; Т. 24. М.: Наука, 2003. С. 301-348.

80. Ноздрюхина Л.Р., Нейко Е.М., Ванджура И.П. Микроэлементы и атеросклероз. М.: Наука, 1985. С. 224 с.

81. Оганесян Э.Т., Книжник А.З. Неорганическая химия. М.: Медицина, 1989. 384 с.

82. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафтов. М.: Астрель, 2000. С. 642-644.

83. Пермяков Е.А. Кальцийсвязывающие белки. М.: Наука, 1993. 192 с.

84. Петренко Д.В. (2014) Влияние производства фосфорных удобрений на содержание стронция в ландшафтах. Дис. ... канд. биол. наук. Москва: Российский государственный аграрный заочный университет. 160 с.

85. Поляков Н.Б., Хушвахтова С.Д., Данилова В.Н., Ермаков В.В., Мойсеев А.Г., Доля В.М., Тютиков С.Ф. Устойчивость бинарной системы, содержащий йод и селен, в поваренной соли и растворе // Биогеохимия и биохимия микроэлементов в условиях техногенеза биосферы: Материалы VIII Международной биогео-

химической школы, посвященной 150-летию со дня рождения В.И. Вернадского. Гродненский государственный университет, 11-14 сентября 2013 г. / Отв. ред. В.В. Ермаков. М.: ГЕОХИ РАН, 2013. Т. 1. С. 490-493.

86. Рыскулов А.К., Ермаков В.В. Ветеринарно-санитарные аспекты загрязнения окружающей среды промышленными выбросами // «Контроль за содержанием пестицидов и нитратов в почвах, растениях и с.-х. продукции». Фрунзе, 1989. С. 29-31.

87. Рыскулов А.К., Ермаков В.В. Способ обезвреживания токсичных металлов в кормах и организме животных // Корма из отходов АПК. Техника и технология. Запорожье, 1988. С. 31-32.

88. Самохин В.Т. Профилактика обмена микроэлементов у животных. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. университета, 2003. 136 с.

89. Самохин В.Т. Хронический комплексный гипомикроэлементоз и здоровье животных // Ветеринария, 2005. № 12. С. 3-6.

90. Сафонов В.А. Коррекция недостаточности йода и селена у сельскохозяйственных животных // Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы: Материалы четвертой Российской биогеохимической школы (3-6 сентября 2003 г.) / Отв. ред. В.В. Ермаков. М.: Наука, 2003. С. 288-289.

91. Сафонов В.А. Препараты селена в коррекции пероксидного статуса и воспроизводительной функции коров // Вестник РАСХН. 2011. № 3. С. 60-62.

92. Сафонов В.А., Близнецова Г.Н., Нежданов А.Г., Рецкий М.И., Конопельцев И.Г. Влияние дефицита селена на состояние системы антиоксидантной защиты у коров в период стельности и при акушерской патологии // Доклады РАСХН, 2008. № 6. С. 50-52.

93. Сафонов В.А., Нежданов А.Г. Вариабельность показателей антиоксидантного статуса крупного рогатого скота в зависимости от содержания селена в крови // Современные тенденции развития биохимии. Труды биогеохимической лаборатории Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Т. 25. М.: ГЕОХИ РАН, 2016. С. 215-223.

94. Сафонов В.А., Нежданов А.Г. Оксидативный стресс и репродуктивное здоровье молочных коров. Гормонально-метаболические и клинические аспекты, фармакокоррекция. Palmarium Academic Publishing, 2016. 274 с.

95. Селекор (диметилдипиразолилселенид). Биологическое действие. Ред. Академик РАМН И.В. Саноцкий. М.: MAGERI, 2006. 208 с.

96. Сидоров И.В., Костромитинов Н.А. Активные формы кислорода в окислительных процессах у животных и защитная регуляторная роль биоантиоксидантов / С.-х. биология, 2003. № 6. С. 3-14.

97. Скальный А.В. Распространенность микроэлементозов у детей различных регионов России // Геохимическая экология и биогеохимическое районирование биосферы // Материалы 2-й Российской Школы (тезисы, доклады, воспоминания). М. 1999. С. 209-211.

98. Скок Дж. Функция бора в растительной клетке // Микроэлементы, пер. с англ., М., 1962. С. 295-318.

99. Соболева А.Н., Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Особенности аккумуляции меди и молибдена организмами в экстремальных геохимических условиях // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии, 2007. № 2 (4). С. 32-38.

100. Соколовский В.В. Тиоловые антиоксиданты в молекулярных механизмах неспецифической реакции организма на экстремальные воздействия (обзор) // Вопросы медицинской химии, 1988. Т. 34. № 6. С. 2-11.

101. Соловов А.П., Архипов А.Я., Бугров В.А. и др. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. М.: Недра, 1990. 335 с.

102. Строев Ю.И., Чурилов Л.П. Самый тяжелый элемент жизни (к 200-летию открытия йода // Биосфера. 2012. Том 4. № 3. С. 313-342.

103. Строчкова Л.С., Сороковой В.И. Влияние соединений фтора на клеточные ферменты // Успехи современной биологии, 1983. Том 96. С. 211-223.
104. Тарасова Н.Е., Теплякова Е.Д. Феррокинетика и механизмы ее регуляции в организме человека // Журнал фундаментальной медицины и биологии, 2012. № 1. С. 10-16.
105. Тутельян В.А., Княжев В.А., Хотимченко С.А. и др. Селен в организме человека: метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе. М.: Изд-во РАМН, 2002. 224 с.
106. Тютиков С.Ф., Ермаков В.В., Хушвахтова С.Д., Данилова В.Н., Сафонов В.А., Голубев Ф.В., Дегтярев А.П., Кречетова Е.В.. Геохимическая экология организмов в условиях полиметаллических биогеохимических провинций в бассейне р. Ардон (Северная Осетия) // Современные проблемы состояния и эволюции таксонов биосферы. М.: ГЕОХИ РАН, 2017. (Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 26). С. 452-458.
107. Уразаев Н.А., Никитин В.Я., Кабыш А.А. и др. Эндемические болезни сельскохозяйственных животных. М.: Агропромиздат, 1990. 271 с.
108. Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Антипин Л.М. Некоторые особенности хроматографического поведения олигомеров кремнийорганических соединений. Всероссийский симпозиум «Хроматография и хроматографические приборы. Сборник тезисов». М., 2004, № 71, с. 101.
109. Холев С.А. Применение селенсодержащего препарата «Деполен» для коррекции воспроизводительной функции быков-производителей // Дис. ... канд. вет. наук. Воронеж, 2000. 124 с.
110. Храпова Н.Г. Перекисное окисление липидов и системы, регулирующие его интенсивность / Биохимия липидов и их роль в обмене веществ. М., 1981. С. 147-155.
111. Цой Г.Г. Адаптивные изменения ксантинооксидазы в условиях медных и молибденовых биогеохимических провинций. Автореф. дисс. ... кандидата биологических наук. Самарканд: СамГУ, 1975. 22 с.
112. Цой Г.Г. Адаптивные изменения ксантинооксидазы в условиях медных и молибденовых биогеохимических провинций: Дис.: канд. биол. наук. М., 1974. 138 с.
113. Школьник М.Я., Макарова Н.А. Микроэлементы в сельском хозяйстве. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1957. 292 с.
114. Югов В.К., Сидора В.Д. Состояние функции метаболизма йода и проявления рака в селах Полтавской области, популяции, которая использует воду с различным содержанием фтора. Украинский радиол. ж., 2000. Том 8. С. 330-331.
115. Янин Е.П. Фтор в питьевой воде города Саранска и его гигиеническое значение. М.: ИМГРЭ, 1996. С. 9-21.
116. Янковский О.Ю. Токсичность кислорода и биологические системы (эволюционные, экологические и медико-биологические аспекты). СПб, 2000. 294 с.
117. Яровая Г.А. Молибден – регулятор ферментативной активности. Ретроспективные и перспективные аспекты в концепциях В.В. Ковальского // Геохимическая экология и биогеохимическое районирование биосферы. Материалы 2-й Российской биогеохимической школы (тезисы, доклады, воспоминания). М.: ГЕОХИ РАН, 1999. С. 228-230.
118. Aliasgharpour M, Abbassi M, Shafaroodi H, Razi F. Subclinical hypothyroidism in lithium-treated psychiatric patients in Tehran, Islamic Republic of Iran. East Mediterr Health J., 2005. Vol. 11. No.3. P. 329-33.
119. Allen J.G., Masters H.G., Peet R.L. et al. Zinc toxicity in ruminants // J. Comp. Pathol., 1983. Vol. 93. No. 3. P. 363-377.
120. Anke M.K. Iodine // Elements and their Compounds in the Environment. Vol. 3. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoepler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 1457-1495.
121. 50a. Anke M. Essential and toxic effects of macro, trace, and ultratrace elements in the nutrition of animals // Elements and their Compounds in the Environment. Vol. 1.

Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 305-341.

122. *Anke M.K.* Molybdenum // Elements and their Compounds in the Environment. Vol. 2. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 1007-1038.

123. *Anke M., Dorn W., Gunstheimer G.* et al. Effect of trace and ultratrace elements on the reproduction performance of ruminants // Vet. Med.-Czech., 1998. Vol. 43. P. 272-282.

124. *Anke M., Glei M., Muller M.* et al. Trace and ultra trace elements in human and animal physiology // Thyroid and Trace Elements, 6th Thyroid-Symposium, Blackwell Wissenschaft, Berlin-Wien. 1996. P. 1-12.

125. *Anke M., Grün M., Dittrich G., Groppel B., Hennig A.* Low nickel rations for growth reproduction in pigs // Trace Metabolism in Animals (W. G. Hoeckstra, et al. (eds.). Baltimore: University Park Press, 1974. P. 716-718.

126. *Anke M., Groppel B., Krause U.* Fluorine deficiency in goats // Momcilovic B. ed. Trace elements in Man and Animals 7. Zagreb: Univ. of Zagreb. 1990. P. 26-28.

127. *Anke M., Hennig A., Groppel B., Partschefeld M., Grün M.* The biochemical role of cadmium // Proceedings of the Third International Symposium on Trace Element Metabolism in Man Animals, M. Kirchgessner (ed.), Freising-Weihenstephan, Germany, 1978. P. 540-548.

128. *Anke M., Regius A., Groppel B., Arnhold W.* Essentiality of the trace element bromine. Acta Agron Hung., 1990. Vol. 39. P. 297-303.

129. *Bath G.F.* Enzootic icterus – a form of chronic copper poisoning // J. South African Veterinary, 1979. Vol. 50. No. 1. P. 3-14.

130. *Beck M.A., Shi Q., Morris V.C., Levander O.A.* Rapid genomic evolution of a non-virulent coxsackievirus B3 in selenium-deficient mice results in selection of identical virulent isolates // Nat. Med., 1995. Vol. 1. No. 5. P. 433-436.

131. *Bizio B.* Scoperta del principio purpureo nei due Murex brandaris e trunculus, Linn., e studio delle sue proprieta // Ann. Sci. Lomb. Veneto, 1833. Vol. 3. P. 346-350.

132. *Bodansky M.*, 1921. The zinc copper content of the human brain, J. Biol. Chem., 1921. Vol. 48. P. 361-364.

133. *Böck A., Flohe L., Kohrie J.* Selenoproteins – biochemistry and clinical relevance // Biol. Chem., 2007. Vol. 388. P. 985-986.

134. *Bosshardt DK, Huff JW, Barnes RH.* Effect of bromine on chick growth. Proc Soc Exp Biol Med., 1956. Vol. 92. P. 219-221.

135. *Brill J.H.* Fluorine // Encyclopedia of Analytical Science. Vol. 3, London-New-York-Toronto: Academic Press, 1995. P. 1435-1452.

136. *Cade JFJ.* Lithium salts in the treatment of psychotic excitement. Med. J. Australia, 1949. Vol. 2. P. 349.

137. *Cao J., Zhao Y., Liu J.W.* et al. Varied ecological environment and fluorosis in Tibetan children in the Nature Reserve of Mount Qomolanga // Ecotox. Environ. Safe, 2001. Vol. 48. P. 62-65.

138. *Carlisle E.M.* Silicon: a possible factor in bone calcification // Science, 1970. Vol. 167. P. 279-280.

139. *Cefalu W.T., Hu F.B.* Role of Chromium in Human Health and in Diabetes // Diabetes Care., 2004. Vol. 27. No. 11. P. 2741-2751.

140. *Chan S., Gerson B., Subramaniam S.* The role of copper, molybdenum, selenium, and zinc in nutrition and health // Clin. Lab. Med., 1998. Vol. 18. No 4. P. 673-685.

141. *Chance B., Boveris A.* Hydroperoxide metabolism in mammalian organs // Phisiol. Revs., 1979. Vol. 53. № 3. P. 527-605.

142. *Chasapis C.T., Loutsidou A.C., Spiliopoulou C., Stefanidou M.E.* Zinc and human health: an update // Archives of Toxicology, 2012, Vol. 86. No 4. P. 521-534.

143. *Coindet J.R.* Decouverte d'un nouveau remede contre le goiter // *Ann. Chem. Phys.*, 1820. Vol. 15. P. 49-59.
144. *Combs J.F.* Selenium in global food systems // *Br. J. Nutr.*, 2001. Vol. 85. P. 517-547.
145. *Hart E. B., Steenbock H. Waddell J., Elvehjem C.A.* Iron in Nutrition. VII. Copper as a supplement to iron for hemoglobin building in the rat // *J. Biol. Chem.*, 1928. Vol. 77. P. 797-812.
146. *Dardenne M. and Jean-Marie Pleau.* Interactions between zinc and thymulin // *Metal-Based Drugs*, 1994. Vol. 1. No. 2-3. P. 233-239.
- 146a. *Kaleita E.C., Heytler P.G., Oleson J.J., Hutchings B.L. and Williams J.H.* Identification of the xanthine oxidase factor as molybdenum // *Arch. Biochem. Biophys.*, 1953. Vol. 45. P. 247-253.
147. *D'Haese P., Lamberts L.V., De Broe M. Silicon* // *Elements and their Compounds in the Environment*. Vol. 3. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 1273-1284.
148. *Huff J.W., Bosshardt D.K., Miller O.P., Barnes R.H.* A nutritional requirement for bromine // *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1956. Vol. 92. P. 216-219.
149. *Cade J.F.* Lithium salts in the treatment of psychotic excitement // *Med J Aust.*, 1949. Vol. 2. P. 349-352.
150. *Christer D.P.* The spectrum of radiographic bone changes in children with fluorosis // *Radiology*, 1980. Vol. 138. P. 85-90.
151. *Daiji H.* X-ray analysis of 34 cases of food borne skeletal fluorosis // *Fluoride*, 1981. Vol. 14. P. 51-55.
152. *De Renzo E.C., Kaleita E., Heytler P.G., Oleson J.J., Hutchings B.L. and Williams J.H.* Identification of the xanthine oxidase factor as molybdenum. *Arch. Biochem. Biophys.*, 1953. Vol. 45. P. 247-253.
153. *Djenbaev B.M., Shamshiev A.B., Egemberdieva A.D., Ermakov V.V.* Biogeochemistry of selenium in natural conditions of Kyrgyzstan // *Macro-and Trace Elements, Mengen- und Spurenelemente, 22 Workshop. Second Volume*. Schubert-Verlag, Leipzig, 2004. P. 1582-1589.
154. *Djujić I.S., Josanov-Starkov O.N., Milovac M., Jankovic V., Djermanović V.* Benefits of wheat naturally enriched with selenium use // *The Problems of Biogeochemistry and Geochemical Ecology*, 2006. Vol. 1. No. 1. P. 10-17.
155. *Elements and their Compounds in the Environment*. Vol. 1. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 305-341.
156. *Ermakov V.V.* Cadmium in the polymetallic biogeochemical provinces and health animal problems // *Cadmium in the Environment – Ecological and Analytical Problems*. Special issue dedicated to Alina Kabata-Pendias for jubilee of 50 years of biogeochemical studies. Warszawa: Polska Akademia Nauk, 2000. P. 315-325.
157. *Ermakov V.V.* Urov Kashin-Beck disease: ecological and environmental aspects // *Mengen- und Spurenelemente*. 21, Leipzig: Schubert-Verlag, 2002. S. 899-9
158. *Ermakov V.V.* Problems of extremal geochemical ecology and biogeochemical study of the biosphere // *Ermakov V.V., Korobova E.M., eds. Biogeochemistry and Geochemical Ecology*. M.: GUN NPC TMG MZ RF, 2001. P. 98-144.
159. *Ermakov V.* Fluorine // *Elements and their Compounds in the Environment*. Vol. 3. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 1415-1421.
160. *Ermakov V.V.* Technogenesis and biogeochemical evolution of taxons in the biosphere // *Ecologica (Beograd)*, 2004. Vol. 9. No 41. P. 3-12.
161. *Ermakov V., Jovanovic L.* Selenium deficiency as a consequence of human activity and its correction // *Journal of Geochemical Explor.*, 2010. Vol. 107. P. 193-199.

162. *Ermakov V.V., Krechetova E.V., Dikareva A.V. and Dutov V.M.* Natural-man-made and technogenic biogeochemical provinces enriched by fluorine // Anke M. ed. Mengen- und Spurenelemente. Vol. 18. Leipzig: Verlag Harald Schubert, 1998. P. 431-436.
163. *Everett E.T., Mchenry M., Reynolds N. et al.* Genetic susceptibility / resistance to dental fluorosis among different mouse strains // American Journal of Human Genetics, 2001. Vol. 69. P. 1360.
164. *Friedman B.J., Freeland-Graves J.H., Connie W.B., Behmardi F., Shorey-Kutschke R.L., Richard A.W.* Manganese balance and clinical observation in young men fed a manganese deficient diet // J. nutrition, 1987. Vol. 117. P. 133-143.
165. *Gallicchio V.S.* Lithium – still interesting after all these years // 7th international symposium on trace elements in human: New perspectives. October 13th – 15th 2009. Athens< Greece. Abstracts. P. 10.
166. *Galloway H.L., Shoaf R.E., Skaggs C.H.* A rapid method for the determination of fluoride in vegetation // Amer. Ind. Hyg. Ass. J., 1975. Vol. 9. P. 721-724.
167. *Gao S., Luo T.-C., Zhang B.-R. et al.* Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China // Geochim. Cosmochim. Acta, 1998. Vol. 62, Iss. 11. P. 1959-1975.
168. *Gozzelino R., and Soares M.P.* Coupling heme and iron metabolism via ferritin H chain. Antioxid. Redox Signal., 2014. Vol. 20. P. 1754-1769.
169. *Hart E.B., Waddell J., Elvehjem C.A.* Iron in Nutrition. VII. Copper as supplement to iron for hemoglobin in the rat // J. Biol. Chem., 1928. Vol. 77. No. 2. P. 797-812.
170. *Henze M.* Untersuchungen uber das Blut der Ascidien. I. Mitteilung. Die Vanadium-verbindung der Blutkorchen. Hoppe-Seyer's // Z. Physiol. Chem., 1911. Vol. 72. S. 494-501.
171. *Hopkins L.L., Mohr H.W.* Effect of vanadium deficiency on plasma cholesterol of chicks // Fed. Proc., 1971. Vol. 30. P. 462.
172. *Hudilicky M.* Chemistry of Organic Fluorine Compounds. New-York: Halsted Press, 1976.
- 172a. *Huff J.W., Bosshardt D.K., Miller O.P., Barnes R.H.* A nutritional requirement for bromine // Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 1956. Vol. 92. P. 216-219.
173. *Iavikoli I., Carelli G., Masai O., Castellino N.* Studies on cell vitality in the hepatocytes of mice after per os lead administration // Mengen- und Spurenelemente 19, 1999. P. 582-591.
174. *Jackson W.P.U.* Further observations on the Kenhardt Bone Disease and its relation to osteoporosis // South African Med. J., 1962. Vol. 36. P. 932-936.
175. *Jovic V.* Selenium in soils and some plants in Serbia // The Problems of Biogeochemistry and Geochemical Ecology, 2006. Vol. 1. No 1. P. 65-69.
- 175a. *Kabata-Pendias A., Pendias H.* Trace Elements in the Biological Environment. – War-saw: Wyd. Geol., 1979. 300 p.
176. *Kemmerer A.R., Todd W.R.* The effect of diet on manganese content of milk // J. Biol. Chem., 1931. Vol. 94. P. 317-321.
177. *Krishnamachari K.* Possible role of trace elements in the aetiology of endemic genu valgum // Howell McC., Gawthorne J.M., White C.L., eds. Trace Element Metabolism in Man and Animal. Canberra: Australian Academy of Sci., 1981. P. 518-520.
178. *Labozaya M., Kumar S., Pradeep K.G. et al* Changes in the levels of superoxide anion radical and superoxide during the estrous cycle of Rattus norvegicus and induction of superoxide dismutase in rat ovary lutropin // Biochem. And Biophys. Res. Commun., 1988. Vol. 157. No. 1. P. 146-153.
179. *Leroy J.* Nécessité du magnésium pour la croissance de la souris // C. R. Soc. Biol., 1926. Vol. 94. P. 431-433.
180. *Levander O.A., Beck M.A.* Selenium and viral virulence // Brit. Med. Bull., 1999. Vol. 66. No. 3. P. 528-533.

181. *Levine B.S., Kruse H.D.* Magnesium, the mimic/antagonist of calcium. Studies on magnesium deficiency in animals. I. Symptomatology resulting from magnesium deprivation // *J. Biol. Chem.*, 1932. Vol. 96. P. 519-539.
182. *Lewis C.E.* The biological actions of vanadium. I. Effects upon serum cholesterol levels in man // *AMA Arch. Ind. Health*, 1959. Vol. 19. P. 419-425.
183. *Maksimović Z.* Trace element deficiency and Balkan endemic nephropathy (BEN) // Etiology of endemic (Balkan) nephropathy. Eds. by S. Strahinjić and V. Stefanović. Proceedings of the 6th symposium on endemic (Balkan) Nephropathy. NIŠ, 1987. P. 43-47.
184. *Maksimović Zoran.* Selenium deficiency and Balkan endemic nephropathy // *Kidney International. J.* 1991. Vol. 40. Suppl. 34. P. 12-14.
185. *Maksimović Z., Jovic V., Djuić I., Rsumovic M.* Selenium deficiency in Yugoslavia and possible effects on health // *Environmental Geochemistry and Health*, 1991. Vol. 14, No. 1. P. 1-5.
186. *Maksimović Z., Djuić I., Rsumovic M., Jovic V.* Selenium status of soils, grain and human population in Yugoslavia// Trace elements in man and animals-7. Monography, Proceedings, Round Tables and Discussions of the Seventh International Symposium on Trace Elements in Man and Animals (TEMA-7). Ed. by B. Momčilović. Zagreb, 1991. P. 22-5-22-6.
187. *Mates M.* Effects antioxidant enzymes in the molecular control of reactive oxygen species // *Toxicology*, 2000. Vol. 153. No. 1. P. 83-104.
188. *Matoh T.* Boron in plant cell walls // *Plant Soil.*, 1997. Vol. 193. P. 59-70.
189. *Mehri A., Marjan. R.F.* Trace Elements in Human Nutrition: A Review // *Int. J. Med. Invest.*, 2013. Vol. 2. No. 3 P. 115-128.
190. *Mertz W.* Chromium occurrence and function in biological systems // *Physiol. Rev.*, 1969. Vol. 49. P. 163-239.
191. *Messer H.H.* Fluorine // *Frieden E.*, ed. *Biochemistry of the essential ultra trace elements*. New York: Plenum Press, 1984. P. 55-87.
192. *Messer H.H., Armstrong W.D., Singer L.* Fertility impairment in mice on a low fluoride intake // *Science*, 1972. Vol. 177. P. 1115-1122.
193. *Mikhaleva L.M., Zhavoronkov A.A., Kaktursky L.V., Anke M., and Groppe B.* Oncomorphology in goats with acquired trace element deficiencies // *Ermakov V.V., Korobova E.M.*, eds. *Biogeochemistry and Geochemical Ecology*. Moscow: GUN NPC TMG MZ RF, 2001. P. 190-197.
194. *Murray J.J. Rugg-gunn A.J. and Jenkin G.N.* Fluoride in caries prevention. 3rd ed. London: Butterworth-Heinemann, 1991. 396 p.
195. *Nielsen F.N.* Evidence of the essentiality of arsenic, nickel, and vanadium and their possible nutritional significance. Chapter 6 // *Advances in Nutritional Research*. Vol. 3. (Ed. H.H. Draper). New York: Plenum Press, 1977. P. 157-172.
196. *Nielsen F.H.* Other elements: Sb, Ba, B, Br, Cs, Ge, Rb, Ag, Sr, Sn, Ti, Zr, Be, Bi, Ga, Au, In, Nb, Sc, Te, Tl, W // *Mertz W.*, ed. *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*, Vol. 2. Academic Press, Orlando, 1986. P. 415-463.
197. *Nielsen F.H.* Boron // Elements and their Compounds in the Environment. Vol. 3. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppeler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 1251-1260.
198. *Nielsen F.H., Givand S.H. and Myron D.R.* 1975. Evidence of a possible requirement for arsenic by the rat // *Fed. Proc., Fed. Am. Soc. Exp. Biol.*, 1975. Vol. 34. P. 923.
199. *Nguta J.* Essential trace elements: trace elements in human and animal health. LAP Lambert Academic Publishing, 2010. ISBN-NR: 978-3-8433-7174-2.
200. *Nuissinyaïou B.S., Krishnamachari K., Vijayasathary C.* ⁴⁷Ca turnover in endemic fluorosis and endemic genu valgum // *British J. Nut.*, 1979. Vol. 41. P. 7-14.

201. *Oe P.L., Vis R.D., Meijer J.H., van Langevelde F., Allon W., Meer Cvd., Verheul H.* Bromine deficiency and insomnia in patients on dialysis. In: Howell J.McC., Gawthorne J.M., White C.L., eds. Trace Element Metabolism in Man and Animals, TEMA-4. Australian Academy of Science, Canberra, 1981. P. 526-529.
202. *Offenbacher F.G., Pi-Sunyer F.X.* Chromium in human nutrition. Annual review of nutrition, 1988. Vol. 8. P. 543-563.
203. *Patching S.G., Gardiner P.H.E.* Recent developments in selenium metabolism and chemical speciation: a review // J. Trace Elements Med. Biol., 1999. Vol. 13. P. 193-214.
204. *Pavelka J., Sedlacek O., Ostrava-Martinov C.C.* Kontminace hospodarskych zrivat exhalaty z pozinkovni se zamerenim na pritomnost zinku a kadmia // Sb. Ved. Pr. Ustred st. ustavu, 1980. № 10. S. 95-104.
205. *Pendry D.G.* Fluoride ingestion and oral health // J. Nutr., 2001. Vol. 17. P. 979-980.
206. *Peterlink M., Stoeppler M.* Calcium // Elements and their Compounds in the Environment. Vol. 2. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 599-618.
207. *Poss K.D., & Tonegawa S.* Reduced stress defense in heme oxygenase 1-deficient cells. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1997. Vol. 94. No. 20. P. 10925-10930.
208. *Qureshi B.* The benefits and risks of fluoridation – new evidence // J. Roy Soc. Promot. Health., 2000. Vol. 120. P. 211.
209. *Raichur A.M. and Basu M.J.* Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides // Sep. Purif. Technol., 2001. Vol. 24. P. 121-127.
- 209a. *Raulin J./ L.* [https://yandex.ru/search/?lr=10716&clid=1950321&win=99&msid=1508752437.32888.22884.7542&text=jules%20leonard%20rauln%20\(1836-1896\)](https://yandex.ru/search/?lr=10716&clid=1950321&win=99&msid=1508752437.32888.22884.7542&text=jules%20leonard%20rauln%20(1836-1896))
210. *Rehder D., Black R.E., Bomhorst J., Dietert R.R., DiRita V.J., Navarro M., Perry R.D., Rink L., Skaar E.A., Scars M.C.R., Thiele D.J., Wang F., Weiss G. and Wessels I.* Metals in Host-Microbe Interaction. The Host Perspective // Nriagu J.O., Skaar E.P. (eds) Trace Metals and Infectious Diseases. Cambridge, Massachusetts: The MIT Press, 2015. P. 199-221.
211. *Richert D.A. and Westerfeld W.W.* Isolation and identification of the xanthine oxidase factor as molybdenum // J. Biol. Chem., 1953. Vol. 203. P. 915-923.
212. *Rink L., Kirchner H.* Zinc-altered immune function and cytokine production. J.Nutr., 2000. Vol. 130. P. 1407S-1411S.
213. *Roholm K.* Fluorine intoxication. Copenhagen-London: Nyt Nordisk Forlag. H.K. Lewis and Co. Ltd., 1937. 364 p.
214. *Ross O. N., Gary S.B., and Paull J.G.* Boron toxicity // Plant and Soil, 1997. Vol. 193. P. 181-198.
215. *Rotruck J.T., Pope A.L., Ganther Y.E., Swanson A.D., Hofeman D.G., Hoekstra W.G.* Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxidase // Science, 1973. Vol. 179. P. 588-590.
216. *Sapek A., Sapek B.* Phosphorus // Elements and their Compounds in the Environment. Vol. 3. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 1285-1296.
217. *Sandstrom B.* Effects of inorganic iron on the absorption of zinc from a test solution and a composite meal// Mills C.F., Bremner L., Chesters J.K., eds. Trace elements in man and animals-TEMA.S. Farnham Royal, CAB International, 1985. P. 414-416.
218. *Seifert M.* Strontium // Elements and their Compounds in the Environment. Vol. 2. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 619-626.
219. *Schafer U.* Manganese // Elements and their Compounds in the Environment. Vol. 2. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 901-930.

220. *Schrauzer G.N.* The Discovery of the Essential Trace Elements: An Outline of the History of Biological Trace Element Research. In: Frieden E. (eds) *Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements. Biochemistry of the Elements*, vol 3. Springer, Boston, MA., 1984. P. 17-31.

221. *Schrauzer G.H., Ismael D.* Effect of selenium and arsenic on the genesis of spontaneous mammary tumors in infected C3H mice // *Annals of Clinical Lab. Sci.*, 1974. Vol. 4. P. 441-447.

222. *Schroeder H.A. and Balassa J.J.* 1965. Influence of chromium, cadmium and lead on rat aortic lipids and circulating cholesterol // *Amer. J. Physiol.*, 1965. Vol. 209. P. 433-437.

223. *Schroeder H.A., Mitchener M., Balassa J.J.* Zirconium, niobium, antimony and fluorine in mice. Effects on growth, survival and tissue levels // *J. Nutr.*, 1968. Vol. 95. P. 95-101.

224. *Schroeder H.A., Tipton I.H. & Nason A.P.* Trace metals in man: strontium and barium. *Journal of Chronic Diseases*, 1972. Vol. 25. P. 491-517.

225. *Schou M.* Possible mechanism of action of lithium salts approaches and perspectives // *Biochemical Society transactions*, 1973. Vol. 1. P. 81.

226. *Schwarz K.* Potential essentiality of lead. *Ash Hig Rada Toksikol.*, 1975. Vol. 26 (Suppl). P. 13-28.

227. *Schwarz K. Hypothesis.* Silicon, Fibre and Atherosclerosis. Department of Biological chemistry, School of Medicine, University of California, Los Angeles, California, U.S.A. // <http://siliforce.com/pdf/7c/Silicium%20et%20atherosclerose.pdf>

228. *Schwarz K., Foltz C.* Selenium as an integral part of factor 3 against necrotic dietary liver degeneration // *J. Am. Chem. Soc.*, 1957. Vol. 79. P. 3292-3293.

229. *Schwarz K., Mertz W.* Chromium(III) the glucose tolerance factor // *Arch. Biochem. Biophys.*, 1959. Vol. 85. P. 292-295.

230. *Schwarz K., Milne D.B., Vinyard E.* Growth effects of tin compounds in rats maintained in a trace element-controlled environment// *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1970. Vol. 40. P. 22-29.

231. *Schwarz K. and Milene D.B.* Fluorine requirement for growth in the rat // *Bionorg. Chem.*, 1972. Vol. 1. P. 331-338.

232. *Shacklette H.T., Boerngen J.G.* Element Concentrations in Soils and Other Surficial Materials of the Conterminous United States // *Geol. Surv. Profess. Par.*, 1984. Vol. 270. P. 1-105.

233. *Schumann K., Elsenhans B.* Iron // *Elements and their Compounds in the Environment*. Vol. 2. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 811-839.

234. *Stoecker B.J.* Chromium // Brown M.L, ed. *Present knowledge in nutrition*, Washington, DC, International Life Science Institute, 1990. P. 287-293.

235. *Stoecker B.* Chromium // *Elements and their Compounds in the Environment*. Vol. 2. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 709-729.

236. *Stoeppler M.* Arsenic // *Elements and their Compounds in the Environment*. Vol. 3. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 1321-1364.

237. *Susheela A.K. and Mukherjee D.* Fluoride poisoning and the effect on collagen biosynthesis of osseous and nonosseous tissues of the rabbit // *Toxicol. Europ. Res.*, 1981. Vol. 111. P. 99-104.

238. *Todd W.R., Elvehjem C.A. and Hart E.B.* Zinc in the nutrition in the rat // *Am. J. Physiol.*, 1934. Vol. 107. P. 146-156.

239. *Underwood E.J., Harvey R.J.* Enzootic erasmus – the cobalt content of soils, pastures and animal organs // *Aust. Vet.J.*, 1938. Vol. 14. P. 183-189.

240. *Uthus E.O.* Evidence for arsenic essentially // *Environmental Geochemistry and Health*, 1992. Vol. 14. P. 55-58.
241. *Uthus E.O.* Arsenic essentially and factors affecting its importance // *Arsenic. Exposure and Health*. Eds. Chappell W.R., Abernathy C.O., Cothorn C.R. Northwood: Sci. and Technology Letters, 1994. P. 199-208.
242. *Vincent J.B.* The biochemistry of chromium // *J. Nutr.*, 2000. Vol. 130. P. 715-718.
243. *Vinogradova Kh. G.* Presence of molybdenum in Leguminosae // *Geochemistry*, 1943. Vol. XL. № 1. P. 26-29.
244. *Vormann Ju.* Magnesium // *Elements and their Compounds in the Environment*. Vol. 2. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 587-598.
245. *Warrington K.* The effect of boric acid and borax on the broad bean and certain other plants // *Ann. Bot.*, 1923. Vol. 37. P. 629-672.
246. WHO. Fluorine and Fluorides. Hygienic criteria of the environment state 36. AGeneva: World Health Organization, 1984. P. 3-114.
247. WHO. Fluoride // *Trace elements in human nutrition and health*. Geneva: World Health Organization, 1996. P. 187-195.
248. *Yachie A., Niida Y., Wada T., Igarashi N., Kaneda H., Toma T., Ohta K., Kasahara Y., Koizumi S.* Oxidative stress causes enhanced endothelial cell injury in human heme oxygenase-1 deficiency // *J Clin Invest.*, 1999. Vol. 103. P. 129-135.
249. *Zaichick V., Zaichick S.* Role of zinc in prostate cancerogenesis // *Mengen- und Spurenelemente* 19. 1999. P. 104-115.
250. *Zovkova I., Davis M., Blahos J.* Trace elements have beneficial, as well as detrimental effects on bone homeostasis // *Physiol. Res.*, 2017. Vol. 66. P. 391-402.

Глава 5. Биогеохимическая индикация

Биологическая индикация и экологический мониторинг

Первые приемы практического использования растительных видов и сообществ, которые мы бы назвали биоиндикационными, относятся к периоду до новой эры [65]. У Катона Старшего (III-II в. до н.э.), Витрувия (I в. до н.э.), Вергилия (I в. до н.э.) имеются указания по выбору участков для возделывания тех или иных сельскохозяйственных культур по густоте травостоя на целине, для поисков воды по составу растительной ассоциации и даже для определения механического состава и скелетированности почв на основании доминантных видов растительности [102].

В I веке нашей эры римскими учеными и агрономами Колумеллой и Плинием Старшим были заложены основы представлений о связи свойств почвы и внешнего вида и состава произрастающей на ней растительности. Последний даже предупреждал последователей от упрощенного взгляда на эти связи и советовал подходить к оценке почв комплексно [104].

Основной проблемой любой индикации является адекватный выбор индикатора и объекта индикации. Биологическая индикация не является исключением. Помимо теоретической разработки основ биоиндикации существенным является оценка чувствительности и достоверности биоиндикаторов, определение целесообразности применения биоиндикации для тех или иных целей, а также разработка конкретных методов и математического аппарата к ним [28а].

В современной биологической индикации достаточно разработанными являются методы биомаркеров, фитоиндикации окружающей среды, биотестирования. По оцениваемым природным изменениям выделяют биоиндикацию ландшафтно-деструктивных и параметрических изменений (водного режима территории, воздействия пожаров, изменения светового и температурного режима территории, рекреационную и пастбищную деградацию и др.). В биоиндикации эмиссионных антропогенных воздействий выделяют загрязнения различных природных сред (воздуха, воды почвы). При оценке почвенных изменений оценивают изменения кислотности, механического состава, плодородия, засоленности. Биоиндикация загрязнений химическими контантинантами детализируется по макро- и микроэлементам, тяжелым металлам, нефтепродуктам, полициклическим ароматическим углеводородам, фенолам, стойким хлорорганическим соединениям (пестициды, полихлорированные бифенилы, дибензодиоксины и дибензофураны), а также синтетическим поверхностно-активным веществам.

Сущность физических и химических методов экологического мониторинга сводится к сравнению уровней загрязнения компонентов оцениваемых природно-территориальных комплексов с установленными предельно допустимыми значениями [65, 95]. Следует при-

знать, что современная система нормативов не способна обеспечить экологическую безопасность, то есть защитить окружающую среду от негативных воздействий природного и антропогенного генезиса. Существенными недостатками системы предельно допустимых концентраций являются: невозможность оценки вторичных эффектов и вообще пролонгированного действия загрязнений на биоту; отсутствие учета ослабляющего или, наоборот, усугубляющего действия природных факторов; а также полное выпадение из рассмотрения антагонистических и синэргических связей поллютантов. Кроме того, даже при высокой информативности при выделении загрязненных территорий это оборачивается значительной трудоемкостью и дороговизной проведения работ. В этой связи использование биоиндикации предпочтительнее, так как позволяет отслеживать непосредственные реакции живых организмов разных таксонометрических групп на те или иные воздействия.

Традиционно под понятием «биоиндикации» в экотоксикологии понимается ответная реакция популяции (например, мелких грызунов), выражающаяся в снижении численности вплоть до полного исчезновения особей данного вида на определенной территории [1, 3, 6, 9, 19]. В отличие от индикаторных видов, виды-биомониторы не сокращают своей численности, а продолжают благоденствовать на территории обследования. Применительно к теме нашей книги, свои свойства мониторов они проявляют в изменении химического состава своих органов и тканей [34, 95]. Виды, используемые для биогеохимической индикации, также не сокращают свою численность, но у растений могут проявляться видимые патологии (хлороз, повышение уровня асимметрии листьев) [75, 76, 79].

Среди методов биоиндикации необходимо выделить биогеохимическую индикацию, так как в этом случае, как правило, контролируют процессы миграции макро- и микроэлементов, а также их уровни содержания в среде и организмах, коррелирующие с критическими концентрациями, существующими нормативами и критериями.

Сущность биогеохимической индикации состоит в отслеживании изменений химического элементного состава и других параметров биологических объектов и систем в условиях различных состояний и изменений условий среды обитания организмов (рис. 5.1). Подобные примеры известны еще с XVII в. Именно тогда английские горняки научились отыскивать рудные месторождения цинка по наличию на ореолах рассеяния особых растительных форм – галмейской фиалки *Viola calaminaris* L. и галмейской ярутки *Thlaspi calaminaris* L. [52]. При этом основное внимание сосредоточено на биологических реакциях (последствиях) в ответ на геохимические факторы окружающей среды [34]. В этой связи особый интерес приобретает сопоставление результатов исследования микроэлементного статуса диких и сельскохозяйственных животных [10], а также воздействия на их популяции техногенного загрязнения [12, 13].

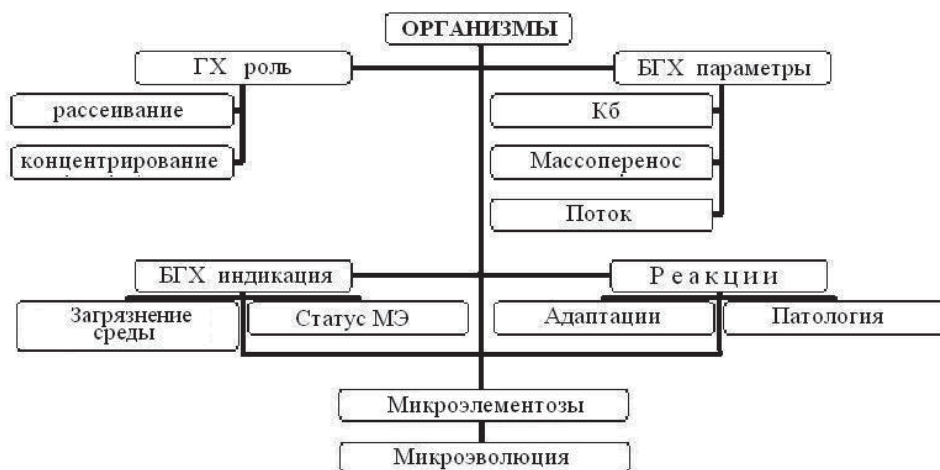


Рис. 5.1. Биогеохимическая индикация как направление геохимической экологии. ГХ – геохимический, БГХ – биогеохимический, МЭ – микроэлемент, Кб – коэффициент биологического поглощения вещества.

В настоящее время появилось огромное количество публикаций по биоиндикации и экомониторингу на молекулярном, клеточном, тканевом, организменном, популяционном и биоценотическом уровнях. Экологическую оценку таксонов биосферы проводят на основании типа и плотности организмов в экосистемах, их пространственного распределения, показателей сообществ рыб и беспозвоночных, видовому разнообразию [59-61]. Используют данные по структуре популяций земноводных, скорости деградации листового опада, численности бактериобентоса, параметрам генетической и генотипической структуры популяций видов [34].

По данным сербских исследователей [151], среди наземных хищных млекопитающих наиболее приемлем для целей биогеохимической индикации обыкновенный шакал (*Canis aureus*, L.). Вне зависимости от пола и местообитания концентрации свинца, кадмия, цинка, меди, железа, марганца и никеля у шакала оказались выше по сравнению с другими хищными млекопитающими.

Коллективом авторов на содержание свинца, ртути, селена и хрома были исследованы кожа, волосы и кости четырех видов диких млекопитающих из северо-восточной Индии [154]. Волосы исследовались нативными и отмытыми. Исследованиями посредством электронного микроскопа были установлены особенности ультраструктуры кожи, связанные с проявлениями токсичности и дефицита элементов. Особенный интерес представляют выявленные поведенческие реакции, такие как потеря аппетита, повышенное слюноотделение, светобоязнь и «вертячка».

Исследователями диких саванных бабуинов в Кении была установлена связь медной недостаточности с «синдромом белой обезьяны» [182]. Оказалось, что дефицит меди обусловлен избытком цинка и молибдена. В данном исследовании использовались уровни микроэлементов в волосах бабуинов.

В биоиндикацию вовлечены микроорганизмы, водоросли (хлорелла, почвенные водоросли, бурые, диатомовые), насекомые (пихтовая тля, ли-

чинки комаров, жужелицы, дафнии), мхи [32], лишайники, макрофиты и травянистые растения, деревья (береза повислая, лиственница, ель европейская, липа, сосна обыкновенная), рыбы, моллюски, ракообразные, наземные пойкилотермные животные, птицы, олигохеты, дождевые черви и др. Значительный интерес представляет привлечение для этих целей продукции пчеловодства [166]. В данном случае существенной особенностью является то, что содержание ряда микроэлементов в организме самих пчел значительно более адекватно отражает геохимическую обстановку, чем содержание в пчелопродуктах (мёде, перге и прополисе). Особенно тесная связь химического элементного состава организма пчел с геохимической средой наблюдается у летней и осенней генерации [92].

Исследование польских ученых присутствия 18 химических элементов в скорлупе яиц серой цапли из 4 колоний в Восточной Польше в связи с концентрациями в воде и донных отложениях позволяет рекомендовать скорлупу в качестве биоиндикатора кремния, алюминия, свинца и кадмия [172]. По другим химическим элементам четкой коррелятивной связи выявлено не было.

Мониторинг осуществляют на основании аномалии жабр водных организмов, гематологических и гистологических показателей рыб, параметров фотосинтеза растений, прироста боковых отростков корней. Биоиндикаторами являются клеточные культуры человека и животных, индекс β -адренорецепторов, параметры кислотного гидролиза эритроцитов, а также активность ряда ферментов (супероксиддисмутаза, каталаза почв, ацетилхолинэстераза, пероксидаза). В практику экологического мониторинга внедряются новые биосенсорные технологии на основе ферментных биосенсоров, молекулярных биомаркеров, биосенсоров на основе ДНК и РНК, включая репортер-гены люциферазы. Все они в разной степени позволяют определить загрязнения окружающей среды: воды, почвы, воздушного бассейна и других сред и степень экологического неблагополучия для определенной группы или их сочетаний в данных конкретных условиях среды обитания. Так, экспериментальным путем было установлено увеличение концентрации глутатиона в чилийских эндемичных бриофитах в ответ на кадмиевый стресс [179]. Сходные данные были получены при исследовании клеточных механизмов медной устойчивости у лишайника *Lecanora polytropa*, произрастающего на медном месторождении [192].

В ряде случаев экологическая оценка лесных экосистем проводится на основании состояния древостоя, а линейный прирост деревьев служит индикатором состояния среды. При этом часто используют параметры распределения токсических веществ, особенно ТМ, по годичным кольцам срезов деревьев. Однако в этом случае необходимо учитывать физиологические особенности деревьев. Важно знать нормальный характер распределения химических элементов по годичным кольцам в связи с возрастом, так как некоторые микроэлементы (марганец, железо и др.) аккумулируются более старыми организмами. Определенную информацию о влиянии состава среды можно получить на основании химического элементного состава золы органов и тканей организмов.

Следует также остановиться на использовании морфометрических параметров организмов. Один из них – флуктуирующая асимметрия, исполь-

зующая при анализе растений, земноводных, рыб и грызунов. Несмотря на определенные достоинства метода, он требует определенной доработки в связи со сложностью биологического признака, недостаточной степенью его изученности у разных организмов и зависимостью от множества факторов и условий среды обитания. Наиболее значимым следует признать разработку и дальнейшее совершенствование биогеохимических критериев оценки экологического состояния таксонов биосферы различного уровня [28], что особо актуально в условиях полиметаллических провинций [35], и ряда аналитических проблем [36, 102].

Ряд технологий биоиндикации и экомониторинга запатентован. Известны способы экологического мониторинга регионов путем создания системы слежения за экологическим состоянием населенных пунктов и целых регионов, осуществляющих мониторинг всех сред в широком диапазоне их параметров, независимо от источников загрязнения. В систему сбора информации входят: группы датчиков экологического контроля состояния среды, контрольные и диспетчерские пункты промышленных стоков предприятий, центральный диспетчерский пункт, станция космической связи с сетью спутников космической экологической разведки, а также автомобильные комплексы оперативного действия с соответствующими группами датчиков, связанные с диспетчерским пунктом [71]. Указанные технические системы сбора информации позволяют оценить экологическое состояние целого региона, однако являются трудоемкими, многостадийными, продолжительными по времени и чрезвычайно дорогостоящими.

Запатентован также способ установления техногенной загрязненности почв тяжелыми металлами, включающий отбор проб почв на исследуемой территории и их химический анализ с последующим сопоставлением полученных данных с фоновыми (на фоновой территории) и нормативными величинами содержания загрязняющих веществ [67]. Недостатком способа является сложная предварительная подготовка проб для анализа. Более того, химический состав почв в зонах техногенного загрязнения отличается пространственно-временной неоднородностью, что обуславливает необходимость организации длительных геохимических наблюдений за распределением загрязняющих веществ.

Аналогично вышеизложенному проводят экомониторинг тяжелых металлов в водоемах путем химического анализа воды и донных отложений [94]. Следует отметить, что в настоящее время наряду с химическими методами определения различных токсикантов в природных объектах разработан ряд способов биологической оценки токсичности различных сред. По литературным данным, наиболее распространены способы биотестирования вод, где в качестве тест-организмов используют дафний [170]. Однако дафнии не обладают достаточной резистентностью к действию токсикантов. Кроме того, в данном случае токсичность вод оценивается косвенно. Качество вод оценивается также по поведенческим реакциям моллюсков *Ampulla gigas* [69], численности инфузорий *Paramecium caudatum* [70], развитию морских ежей [68].

В настоящее время с развитием нового направления геохимической науки – *геохимии человека* [5] – проводятся попытки раскрытия взаимосвязей химического состава органов и тканей жителей отдельных регионов

с геохимическими условиями их проживания. Для решения этой проблемы необходимо помимо накопления фактического материала по химическому элементному составу органов человека провести научно обоснованную классификацию элементов, выявить особенности их распределения в различных средах, включая функциональные системы организма. Особый интерес представляет выявление закономерностей распределения редкоземельных и радиоактивных элементов, а также создание биогеохимической модели, учитывающей как нормальные, так и патологические состояния. Решение этих задач позволяет вплотную приблизиться к возможности использования человека как *однородного живого вещества*, как это понимал В.И. Вернадский, в биогеохимической индикации.

Биогеохимический подход к биоиндикации и критерии экологической оценки

Биогеохимические циклы химических элементов и в целом процессы массообмена вещества и трансформации энергии обеспечивают относительную во времени стабильность (гомеостаз) биосферы. При этом циклы углерода, кислорода, водорода, азота являются определяющими в биосферном массообмене. Указанные макроэлементы составляют 90% массы живого вещества. В биогенный цикл вовлечены практически все химические элементы. Содержание некоторых из них в земной коре, почвах и организмах не превышает 0,001% (например, медь, кобальт, селен, йод), однако их биологическая роль весьма существенна.

Организмы – индикаторы не только сублокальных потоков химических элементов на уровне элементарной единицы биосферы, но и мощные факторы гомеостаза среды в локальных и глобальных циклах миграции атомов, способствующие формированию состава окружающей среды. Многочисленные эксперименты и наблюдения позволяют полагать, что реакции организмов на повышение или понижение содержаний и соотношений химических элементов в среде, кормах и рационах связаны с приспособительными свойствами организмов и их способностью к регулированию функций в условиях определенных пределов изменчивости геохимической среды.

Среда и адаптивные возможности организмов, определяемые гено- и фенотипом, формируют диапазон изменений, при которых организм остается здоровым или проявляет определенные реакции на избыток или недостаток микроэлементов, включая патологические состояния. Под адаптацией (на биологическом уровне) подразумевается процесс сохранения и развития биологических свойств вида, популяции, биоценоза, обеспечивающий прогрессивную эволюцию биологических систем в неадекватных условиях среды. На организменном уровне адаптация – процесс поддержания функционального состояния гомеостатических систем и организма в целом, обеспечивающий его сохранение, развитие, работоспособность, максимальную продолжительность активной жизни в неадекватных условиях среды.

Под пороговыми концентрациями химических элементов понимают предельные нижние и верхние концентрации химических элементов в почвах, водах, воздухе, кормах, пищевых продуктах, рационах, жидкостях и тканях организмов, в пределах между которыми организм способен регулировать

процессы метаболизма. Ниже нижних пороговых концентраций и выше верхних наблюдается срыв регулирующих процессов: дисфункции, биохимические изменения обмена веществ, морфологические изменения организмов, эндемические заболевания [28, 44].

Следует отметить, что пороговые (критические) концентрации в пределах региона не являются абсолютными. Это интервалы концентраций, связанные с видовой и индивидуальной чувствительностью организмов к химическим элементам, состоянием регуляторных функций и адаптаций, биологическими ритмами и различным состоянием организма, а также с изменением внешних условий среды в пределах региона, что нашло отражение в биогеохимических критериях оценки экологического состояния и устойчивого развития биогеоценозов [28].

Реакции организмов на экстремальные геохимические факторы среды являются результирующим проявлением огромного числа факторов, их взаимодействия. Иногда проявляется так называемый эффект ультрамалых доз. Кроме того, следует иметь в виду эколого-генетический контроль обмена микроэлементов. Поэтому проблема оценки недостаточности микроэлементов приобретает особую актуальность. Немаловажную роль играют интерференция вирусов, климатические и геофизические факторы. Так, в условиях полиметаллических гиперсвинцовых провинций Северной Осетии выявлена различная чувствительность организмов к интоксикации свинца. При этом активность дегидратазы дельта-аминолевулиновой кислоты крови резко падала у крупного рогатого скота, в меньшей степени у озерной лягушки (*Rana ridibunda*), но практически не менялась у малоазиатской лягушки (*R. Macrocnemis*) [34].

Для оценки экологического состояния биогеоценозов используют различные параметры и критерии: система концентрационных коэффициентов перехода химических элементов в бинарных и более сложных системах, отношение изотопов углерода, азота, кислорода и серы, суммарный показатель загрязнения, предельно допустимая концентрация, максимально допустимый уровень, степень антропогенной нагрузки, популяционные и экономические характеристики и т.п. При диагностике микроэлементозов животных и человека, выявлении биогеохимических провинций или экологически неблагополучных территорий специалисты все чаще обращаются к интегрированным системным способам исследований. Это изучение специфических патологий, морфологические тесты, включая действие токсикантов на формирование корневой системы растений, цитогенетическая оценка. При этом решающую роль приобретает природный эксперимент, например, изучение антропогенной нагрузки на почвы, растительные сообщества. И в этой связи роль комплексного изучения действия геохимических и других факторов в условиях биогеохимических провинций и «фоновых» территорий постоянно возрастает.

Учитывая центральное место биогеохимических циклов в экосистеме, объединяющих все ее блоки в единое целое в результате биогенной миграции химических элементов и трансформации энергии, биогеохимический подход к оценке экологического состояния территорий может оказаться весьма полезным для выявления зон риска, экологического бедствия и кризиса. В основу биогеохимических критериев положена эколого-биогеохимическая

концепция зависимости жизнедеятельности организмов от концентраций, соотношений и форм миграции химических элементов в среде, основанная на комплексном учете данных по химическому составу организмов и почв, критических концентраций микроэлементов, токсикологических и гигиенических параметров, реального существования патологических реакций организмов как на избыток, так и на недостаток биологически активных химических элементов и их соединений. В соответствии с законом резистентности концентрационные факторы среды соотнесены с экологическим состоянием территорий (зона относительно удовлетворительного состояния, риска, кризиса и бедствия) (табл. 5.1).

Биогеохимическая оценка состояния природно-техногенных экосистем важна при экологических нарушениях, обусловленных изменением химического состава окружающей среды природного и техногенного характера и сопровождающихся проявлением заболеваний человека и животных, связанных с недостатком или избытком отдельных химических элементов или их ассоциаций в среде, кормах и продуктах питания, организмах. При необходимости биогеохимическая оценка территорий проводится в системе общей их экологической оценки.

Методология выявления и изучения биогеохимических провинций основана на комплексном количественном исследовании миграции химических элементов во всех звеньях биогеохимической пищевой цепи локальной территории от пород литосферы (через почвы, корма, пищевые продукты) к организму животных и человека, учитывая по возможности биомассу, пространство обитания организмов, энергию и биологические реакции (концентрирование элементов, нарушение метаболизма, адаптивные и патологические изменения, заболевания, связанные с особенностями локальных биогеохимических циклов отдельных химических элементов и их ассоциаций).

Таблица 5.1. Биогеохимические критерии оценки экологического состояния территорий

Параметры		Экологическое бедствие	Чрезвычайная экологическая ситуация	Относительно удовлетворительная ситуация
Основные показатели				
Соотношение C:N	в почвах	< 4	4-8	8-20
	в поверхностных водах	< 4 или > 20	< 8 или > 16	8-12
	в растениях	< 4	4-8 >	8-12
	в растительных кормах	< 4 или > 16	< 4 или > 12	4-8
Превышение МДУ химических элементов в укосах растений и растительных кормах, мг/кг:	Hg, Cd, Pb, As, Sb, Ni, Cr	> 10 раз	5-10	1,1-1,5
	Se	< 0,02 или > 5,0	< 0,05 или > 5	0,1-0,5
	F	< 2 или > 200	< 10 или > 50	10-20
	Cu	< 3 или > 100	< 5 или > 80	10-20
	Ta, Be, Ba выше фона	в > 10 раз	в 5-10 раз	в 1-2 раза

Параметры		Экологическое бедствие	Чрезвычайная экологическая ситуация	Относительно удовлетворительная ситуация
Дополнительные показатели				
Соотношение Са:Р в растениях и кормах (% площади аномального ландшафта)		< 0,1 или > 10 (> 20)	< 0,4 или > 5 (> 20);	1-2 (> 20);
Соотношение Са:Сг в растениях и кормах (% площади аномального ландшафта)		менее 1 (> 20)	< 10-1 (> 20); < 1 (5-20)	> 100 (20-100); 100-50 (< 20)
Уровень содержания необходимых микроэлементов в укосах растений и растительных кормах, мг/кг:	J	< 0,05 или > 20	< 0,1 или > 2,0	0,2-2,0
	Zn	< 10 или > 500	< 30 или > 100	30-60
	Fe	< 20 или > 500	< 50 или > 200	50-100
	Mo	< 0,2 или > 50	< 2 или > 10	2-3
	Co	< 0,1 или > 50	< 0,3 или > 5	0,3-1,0
	B	< 0,1 или > 300	< 1 или > 30	1-30

При этом оценка локальных биогеохимических циклов химических элементов – один из определяющих этапов в изучении провинций. В идеальном случае, при знании биогеоценотических закономерностей и потоков химических элементов через отдельные организмы, популяции, сообщества и экосистему в целом, можно достичь желаемого результата экологической оценки.

Биогеохимические исследования включают анализ различного картографического материала, геологической, геофизической и геохимической обстановки района, работ по геоботанике и патологии растений, анализ заболеваемости животных и человека, количественный учет биомассы и выявление характерных биологических реакций, связанных со структурой и составом геохимической среды. При изучении биогеохимических провинций азонального характера целесообразно использование метода ландшафтной геохимии, особенно для бассейнов горных рек, а также постановка специальных реабилитационных мероприятий (профилактика и лечение микроэлементозов, использование средств детоксикации, антидотов и иммуномодуляторов) с привлечением соответствующих специалистов. Первоначально выявление провинций может осуществляться как на основе геохимических и техногенных аномалий, так и по распространению микроэлементозов или эндемических заболеваний. Однако в последующем необходимо стремиться к комплексному решению биогеохимических проблем. Коррелятивные связи между уровнями содержания химических элементов и их ассоциаций и патологическими состояниями организмов требуют тщательного изучения, так как от этого зависит целесообразность и эффективность профилактических мероприятий.

Проблемы диагностики микроэлементозов животных и человека

В последние десятилетия в ряде стран предпринимаются попытки комплексной оценки уровней микроэлементов у человека и животных. Так, коллективом авторов, состоящим из более чем 50 человек, оценен статус биофильных химических элементов в Республике Беларусь и Российской

Федерации [7]. Описана биологическая роль и предпринята попытка современной концептуальной классификации химических элементов. На основании значительного массива аналитических данных различных биосубстратов выявлена распространенность гипо- и гипермикроэлементозов человека на территории РФ. Показаны региональные особенности формирования нормального и патологического микроэлементного статуса жителей Республики Беларусь. Особый интерес представляют описанные мембранные эффекты эссенциальных и токсичных химических элементов при их действии на эритроциты животных и человека. Также предпринята попытка обоснования принципов коррекции микроэлементозов у детей и взрослого населения с разграничением по сферам производственной занятости.

До разработки нами метода диагностики микроэлементозов крупного рогатого скота по химическому составу волос ее осуществляли традиционными методами по содержанию элементов в крови и моче животного, а потребность животных в макро- и микроэлементах – по содержанию в кормах. Однако анализ всех используемых кормов трудоемок и часто не отражает интегрированный статус элемента, т.к. набор кормовых компонентов часто меняется, а степень усвояемости отдельных микроэлементов крайне сложно оценить без постановки длительных балансовых опытов. Уровень валового содержания макро- и микроэлементов в кормах и кормовых добавках еще не дает представления об их статусе, поскольку только часть их может всасываться и превращаться в организме в метаболически активную форму. Кроме того, уровень ряда химических элементов регулируется в крови гомеостатическими процессами [34, 81, 171].

При сложной экологической ситуации и оценке региональных и глобальных природных изменений обычные методы диагностики нарушений минерального обмена у животных становятся неэффективными и слабоинформативными [8]. С целью отслеживания происходящих в природе локальных и глобальных геохимических процессов и диагностики микроэлементозов животных и человека необходимы интегрированные методы оценки состояния организма. Поскольку для проведения профилактики и лечения заболеваний необходимо как можно более точно поставить диагноз, важнейшей задачей является разработка экспресс-метода системной диагностики микроэлементозов с.-х. животных, что при современном уровне инструментальных методов исследования вполне реально [141, 152, 155, 180, 185, 194]. Следует отметить, что в медицинской практике данные по химическому элементному составу волос способствуют оздоровлению населения на разных по экологической напряженности территориях [48, 84, 90, 189]. Тем не менее, исключительное использование волос человека для целей биогеохимической индикации представляется достаточно сложным [91, 92].

В гораздо более высокой степени проявляется связь элементного состава волос животных и человека с физиологическим состоянием организма [58]. Так, исследователями-медиками из Оренбургской области были выявлены «адаптации организма человека к условиям окружающей среды в условиях Оренбургской области, сопровождающиеся изменением элементного статуса в сравнении со среднероссийскими показателями. Исходя из исследований

элементного состава волос, наиболее выраженные различия отмечаются по содержанию Se и Co, их уровень у 97 и 81% обследованных ниже среднероссийских значений – 25 центиля. При этом имеет место снижение содержания этих элементов в моче респондентов до уровня, соответствующего нижней границе нормы. У значительного числа респондентов имело место превышение значений 75 центиля по содержанию Mg (45,5%), Si (47%) и Li (60%) в волосах. В то же время оценка элементного состава цельной крови не выявила значительных расхождений с референтными значениями...». Интересно, что «...В экспериментальных исследованиях при моделировании дефицита поступления химических элементов с рационом выявлен факт перераспределения элементов внутри организма. Так, на фоне снижения общего пула кальция в теле на 23,2%, меди на 12,9%, железа на 15,3% и т.д. отмечалась неизменность элементного состава крови и ряда жизненно важных органов (печень). При этом в подавляющем числе случаев констатируется снижение уровня химических элементов в шерсти животных...». Сходные результаты были получены и нами при исследовании региональных различий элементного состава крови скота, связанных не с экспериментом, а с биогеохимическими особенностями территорий [28а, 216].

При сложной экологической ситуации и оценке региональных и глобальных природных изменений обычные методы диагностики нарушений минерального обмена у животных становятся неэффективными и слабоинформативными. С целью отслеживания происходящих в природе локальных и глобальных геохимических процессов и диагностики микроэлементозов животных и человека необходимы интегрированные методы оценки состояния организма. Поскольку для проведения профилактики и лечения заболеваний необходимо как можно более точно поставить диагноз, важнейшей задачей является разработка экспресс-метода системной диагностики микроэлементозов сельскохозяйственных животных, что при современном уровне инструментальных методов исследования вполне реально. Следует отметить, что в медицинской практике данные по химическому элементному составу волос способствуют оздоровлению населения на разных по экологической напряженности территориях.

Волосы являются доступным биологическим субстратом, отражающим процессы, происходящие в организме. Результаты исследований по составу волос полезны при диагностике ряда хронических заболеваний и состояний, предшествующих болезни. Концентрации большинства химических элементов, присутствующих в организме животного и человека, в волосах значительно выше, чем в привычных для анализа жидкостях – крови и моче. Полагают, что химический состав волос отражает интегрированное состояние минерального обмена и химического состава кормов, воды и воздуха. По-видимому, состав волос отражает также глобальные биогеохимические изменения в биосфере и может использоваться также для оценки экологической ситуации отдельных территорий, определения экологического статуса отдельных микроэлементов (Se, As, Hg и ее соединения, Pb и др.) [44, 98, 144, 148, 163, 164, 188, 189, 195]. Так, еще в 70-х гг. было установлено, что в районах с различной обеспеченностью животных селеном (Латвия, Читинская область, Ферганская долина) коэффициент биологического накопления

селена положительно коррелирует с уровнем содержания селена в шерсти овец [31, 148]. Индикаторная роль волос оказалась весьма эффективной и при выявлении гипергютных биогеохимических провинций [34].

В настоящее время существуют попытки использовать химический состав волос для решения экологических проблем и оценки статуса ряда элементов: Al, Cd, Hg, Pb, Se [4, 18, 38, 81, 98, 155, 195]. Однако для того, чтобы разработать специальный метод для системной диагностики микроэлементозов с.-х. животных, необходимо знать варьирование элементов в зависимости от вида животного, локализации, возраста, условий содержания, влияния факторов кормления, от физиологического состояния организма. Необходимо сопоставление состава волос с патологическими состояниями животных, с составом кормов и пастбищных растений различных территорий.

Использование волос для диагностики и биомониторинга

При злоупотреблении лекарств или наркотических средств пациентами анализ волос становится эффективным аналитическим тестом. Установлено, что лекарства проникают в волосяной матрикс при корне и несколько выше к поверхности кожи. Волосы используют для индикации как органических, так и неорганических соединений: производных опия, кокаина, амфетаминов, каннабиноидов, кортикостероидов, ряда токсинов, терапевтических средств (антибиотики, теофиллин, седативные средства), пестицидов и различных минеральных веществ [98, 145, 150, 155, 180, 187, 193, 202]. Волосы могут служить для диагностики заболеваний человека (бронхиальная астма, психические расстройства, сердечно-сосудистые заболевания) [139, 148, 167, 180, 211, 219]. Таким образом, волосы как биосубстрат (маркер) используются для эпидемиологических, клинических и судебных целей.

В последнее время все больший интерес, наряду с исследованиями цельной крови, сыворотки и плазмы крови, а также мочи представляет исследование волос для выявления состояния обмена микроэлементов в организме и токсического воздействия отдельных тяжелых металлов [142, 177, 183, 190, 201, 203, 207, 208, 224]. Имеющиеся данные определенно показывают, что содержание микроэлементов в волосах в ряде случаев отражает микроэлементный статус организма в целом, и пробы волос являются интегральным показателем минерального обмена (табл. 5.2).

Таблица 5.2. Индикаторная эффективность в отношении статуса микроэлементов шести органов и тканей [138].

Орган, ткань	Zn	Mn	Cu	I	Se	Mo	Cd	Ni	Li	As
Печень	-	+++	+++	+++	+++	+++	++	+	+	+++
Почки	-	+	-	+++	+	++	+++	++	-	+++
Мозг	-	-	+++	-	-	+	-	+	-	+
Ребро	+++	-	-	-	-	+	-	+++	+	-
Сыворотка	(+)	-	+	+++	+++	+++	-	(+)	+++	+
Волосы	+	+	+	+++	++	+++	+	++	++	++

Правомерность и эффективность использования волос в анализе эколого-токсикологических корреляций доказана результатами нескольких меж-

дународных координационных программ, выполненных под эгидой Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) [183, 198]. Во многих отношениях волосы являются благоприятным материалом для такого рода исследований и имеют ряд преимуществ:

- проба может быть получена, не травмируя животное;
- для хранения материала не требуется специального оборудования;
- волосы не портятся и сохраняются в течение длительного времени.

Очень перспективным является использование проб волос как архивного материала в историческом биомониторинге. При постоянном совершенствовании аналитической базы это открывает новые возможности для данного вида контроля уровня элементов в организме животных и человека, в том числе и как одного из критериев оценки загрязнения окружающей среды (рис. 5.2).

Тем не менее, диагностическое значение элементного состава волос в ряде случаев оспаривается, в особенности волос человека в связи с использованием моющих средств, периодической стрижки, а иногда из-за использования красящих средств [139, 171]. В отношении волосяного покрова животных информативность химического состава волос (ХСВ) оказывается более эффективной, но недостаточно обоснованной [48, 82, 96, 140].

Диагностика хронических микроэлементозов крупного рогатого скота по химическому составу волос

Волосы являются производными эпидермиса. Последний впячивается в дерму, где его клетки роговеют и формируют волос. Развитие волоса происходит из выростов эпидермиса в дерму.

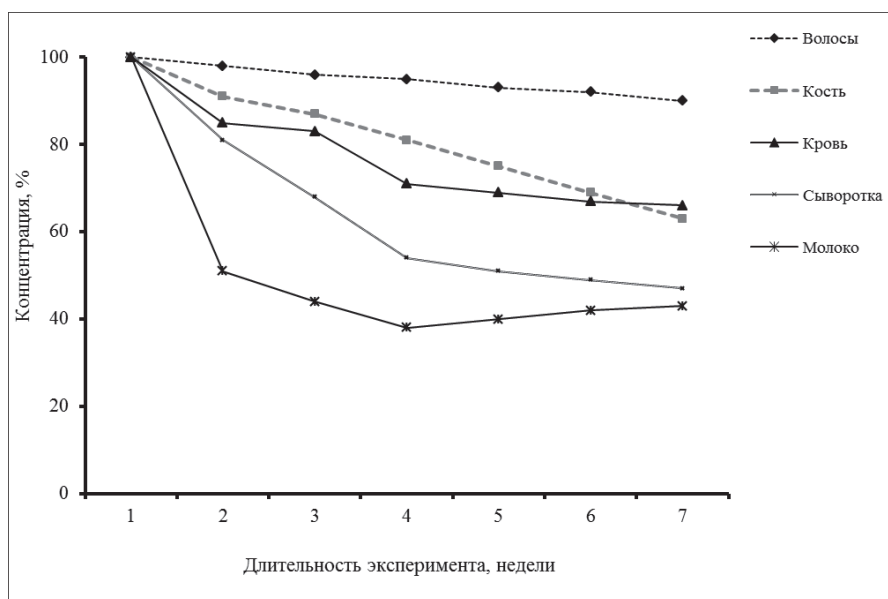


Рис. 5.2. Изменение концентрации цинка (относительно исходного уровня) в сыворотке крови, молоке, цельной крови, костной ткани и волосах крупного рогатого скота при их содержании на рационе с недостатком микроэлементов [206].

Сначала они имеют вид утолщений, которые затем проникают глубже в соединительную ткань и на концах их образуют расширения – будущие волосяные луковицы. В эти расширения врастает соединительная ткань, обильно пропитанная кровеносными капиллярами, – волосистые сосочки. Средняя часть волосяного зачатка также дает выпячивания, превращающиеся впоследствии в сальные железы. Рядом в мезенхиме появляются и зачатки мышцы *arrector pili*, поднимающей волос [93].

В развитом волосе различают стержень и корень. *Стержень* – часть волоса, находящаяся на поверхности кожи. Он включает 3 слоя: мозговое вещество (центральный слой), корковое вещество (периферический слой), тонкая наружная оболочка (кутикула) (рис. 5.3).

У крупного рогатого скота часто можно видеть, что внутреннее корневое влагалище располагается не только ниже устья сальных желез, но переходит в эпидермис. В таких случаях можно проследить, что кутикула влагалища является продолжением рогового слоя эпидермиса.

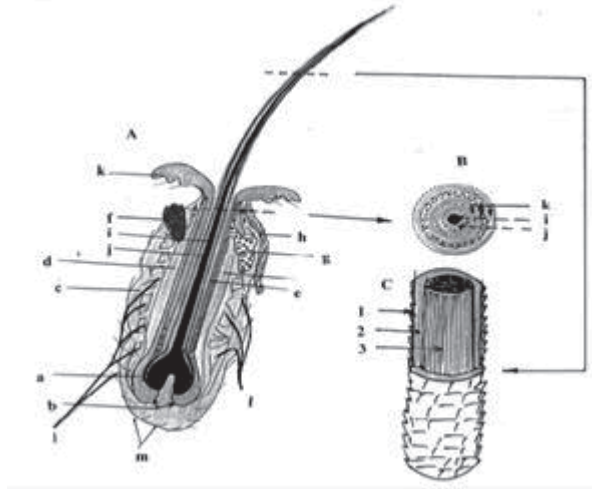


Рис. 5.3. Продольный и поперечный разрез волоса [28a].

А. Продольный разрез:

а – волосяная луковица, b – волосяной сосочек, с – волосяная сумка, d – корневое влагалище, e – кутикула влагалища, f – мышца, поднимающая волос, g – сальные железы, h – потовые железы, i – корковое вещество, j – кутикула волоса, k – роговой и проводящий слои эпидермиса + дермис, l – чувствительный нерв, m – сеть сосудов.

В. Поперечный разрез волоса:

k – роговой и проводящий слои эпидермиса + дермис, i – корковое вещество, j – кутикула волоса.

С. Оболочка волоса с большим внутренним мозговым веществом:

1 – кутикула, 2 – кора, 3 – сердцевина, мозговое вещество.

Волосяной покров крупного рогатого скота состоит из ости, пуха и терминальных волос. Последние образуют хвостовой пучок, длина волос в котором сильно изменяется в зависимости от породы и конституции индивида. Так, жирномолочный джерсейский скот имеет в хвостовом пучке волосы длиной

до 20 см, и в стержнях волос большого диаметра часто нет сердцевинного слоя. Эта особенность строения делает их прочными на разрыв и излом, что наилучшим образом отвечает выполнению ими защитной функции смахивания кровососущих насекомых. По строению терминальные волосы близки остевым. Они меньше варьируют по строению, чем волосы пуха.

Различают смену волос перманентную (постоянную) и сезонную. Последняя особенно характерна для диких животных и бывает обыкновенно два раза в год. Скорость роста волос изменяется от 0,2 мм/сутки до 3-5 мм/сутки. Гистологические изменения начинаются с прекращения кровообращения в сосочке и новообразования клеток в корне волоса, который отделяется от производящих его клеток. Новый волос отрастает в результате регенерации луковицы и волосяного сосочка, которые развиваются так же, как и в эмбриональный период. Когда новый волос достигнет места прикрепления мышцы, старый волос вследствие ее сокращения выталкивается и выпадает. Мышца, поднимающая волос – *arrector pili*, снабжена собственными симпатическими нервами.

На 85-91% волосы состоят из кератина. Кератины – белки наружного слоя кожи и ее производных (волос, шерстного покрова, перьев, ногтей, копыт, рогов и т.п.). Они обуславливают механическую прочность кожи и кожных образований. В составе кератинов много цистеина (до 15%), глутаминовой кислоты, лейцина, но мало лизина, гистидина, серина. Различают две конформации кератина: α -кератин (структура нерастянутых волокон) и β -кератин (растянутая форма кератина), они имеют молекулярную массу 40-65 тысяч дальтон и состоят из 10-20 главных белков (полипептидов). Содержание воды достигает 15%.

Нерастворимость, эластичность и другие механические особенности кератинов обусловлены многочисленными дисульфидными связями между полипептидными цепями. При их разрушении восстановлением или окислением кератины становятся растворимыми и чувствительными к действию протеолитических ферментов.

Другой особенностью волос является присутствие меланинов – черных, коричневых или желтых пигментов. Это сложные комплексы, образованные производными тирозина и белками. Они участвуют в защите организма от воздействия света, регуляции температуры тела. Прекращение синтеза меланинов в меланоцитах и меланофорах вызывает поседение волос. В волосах крупного рогатого скота содержатся феомеланины – желтые или красновато-коричневые полимеры с высокой молекулярной массой, растворимые в разбавленных щелочах. Синтез их начинается из тирозина. Под влиянием медь-содержащего фермента тирозиназы (tyrosinase) тирозин превращается в 3,4-дигидроксифенилаланин с последующим преобразованием с участием восстановленного глутатиона в 5-S-цистеинилдофахинон и затем в феомеланин или трихохром [174].

В целом, химический состав волос определяется генетическими, нейро-гуморальными факторами, особенностями метаболизма и формирования волоса, а также целым рядом экзогенных факторов (рис. 5.4). Эндогенные факторы: особенности метаболизма и кровоснабжения, функционирования сальных и потовых желез, нейро-гуморальной регуляции, генетические факторы.



Рис. 5.4. Схема экзогенного и эндогенного поступления различных веществ в волосы животных [28a].

Экзогенные факторы: прилипание механических частиц (пыль) и аэрозолей воздуха, влияние атмосферных осадков и орошения, мытье с использованием моющих средств (детергенты), обработка различными препаратами против эктопаразитов, загрязнение калом, мочой, частицами почвы и подстилки, условия содержания и кормления.

С целью отслеживания и оценки происходящих в природе локальных и глобальных геохимических процессов и диагностики микроэлементозов животных и человека необходимо привлечение интегрированных методов. Волосы являются доступным биологическим субстратом, отражающим процессы, происходящие в организме. Концентрации большинства химических элементов, присутствующих в организме животного и человека, в волосяном покрове значительно выше, чем в привычных для анализа биологических жидкостях – крови и моче. Полагают, что состав волос отражает интегрированное состояние минерального обмена и химического состава кормов, воды и воздуха.

Метод, разработанный нами и защищенный патентом на изобретение, включает следующие стадии [34, 78]:

1. Сбор информации о животном и особенностях его содержания.
2. Осмотр животного.
3. Отбор волосяного покрова.
4. Очистка волос от загрязнений.
5. Высушивание очищенных волос.
6. Измельчение волос, их минерализация.
7. Инструментальный анализ волос.
8. Сравнение полученных данных с интервалом концентраций химических элементов, ранжированных по степени экологического статуса (дефицит, норма, избыток).

9. Заключение о статусе макро- и микроэлементов и возможная коррекция экологического неблагополучия.

В начале необходимо получить информацию о животном: вид, порода, пол, возраст, масть (окраска), состояние животного (упитанность, стадия лактации), тип кормления и содержания (пастбище, стойловый период и т.п.). Эти данные заносят в специальную карту отбора пробы, где указывают особенности материала (место отбора волос, степень загрязнения), дату сбора, хозяина животного, адрес и фамилию специалиста, отбиравшего материал [112, 113, 116].

Отбор волосяного покрова проводится, как правило, в специальном загоне. Допускается отбор пробы волос хозяином животного. Место пробоотбора: загривок, середина спины, огузок, бок под загривком, середина бока тела, бок тела под огузком, грудь, середина брюха, брюхо под огузком, локоть, запястье, колено, пятка, кисть хвоста (хвостовой пучок). На основании проведенных исследований рекомендуется использовать хвостовой пучок (рис. 5.5.), так как волосы хвостовой части длинные, редко содержат включения, их удобно отбирать, когда необходима большая навеска. Кроме того, концентрации ряда металлов в волосах хвоста выше, чем в остальных видах волос.

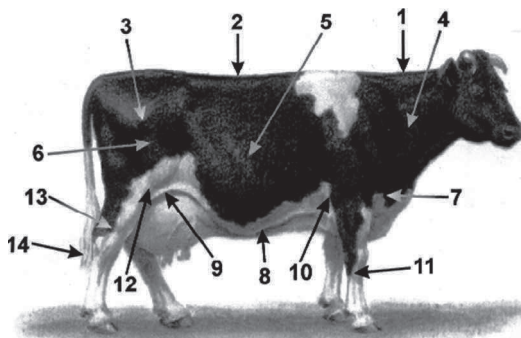


Рис. 5.5. Топография отбора волосяного покрова у крупного рогатого скота. 1 – загривок, 2 – середина спины, 3 – огузок (бедро), 4 – бок под загривком, 5 – середина бока тела, 6 – бок тела под бедром, 7 – грудь, 8 – середина брюха, 9 – брюхо под бедром, 10 – локоть, 12 – колено, 13 – пятка, 14 – кисть хвоста [28а].

Однако в результате медленной смены волос из кисти хвоста информативность по изменению их химического состава во времени является слабой. Тем не менее, для диагностики хронических микроэлементозов животных это явление имеет положительное значение.

Проба волос (около 1,5-2 г) отбирается из кисти хвоста по всей длине. Выстригается участок кисти на расстоянии 1-2 см от кожных покровов посредством ножниц (лучше с титановым покрытием). Пробу помещают вместе с этикеткой в бумажный или полиэтиленовый пакет и доставляют в лабораторию.

Очистка волос от загрязнений является одной из ответственных стадий метода [43, 78, 80а. 185]. Следует заметить, что в настоящее время не существует унифицированных способов очистки волос от загрязнений. Эта стадия зависит от решаемой задачи и вида исследуемых волос. При элементарном анализе волос человека образцы очищают от примесей (загрязнений) посредством промывания детергентами, органическими растворителями (ацетон, этанол, диэтиловый эфир, бензол), дистиллированной водой в раз-

личном сочетании с последующим высушиванием при 60-110 °С. Наиболее приемлемы методики, предусматривающие анализ проб волос до и после обработки «мягкими» реагентами.

Нами проведены специальные эксперименты по подготовке и анализу проб волосяного покрова крупного рогатого скота. Оценивалось изменение концентраций химических элементов в зависимости от степени гомогенизации волос (длина разрезанных фрагментов), температуры высушивания, длительности промывания и других факторов. Проведено несколько опытов по очистке волос от экзогенных примесей. С этой целью оценивалось промывание волос дистиллированной водой в течение различного периода времени. Изучалось также влияние разной концентрации детергента (гидроксида триметилбензиламмония), времени и способа (ультразвуковая обработка и встряхивание) взаимодействия моющего раствора и пробы на характер выхода элементов в растворы. В растворах определялись макро- и микроэлементы, в том числе K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Sr, Cu и другие. В промывных водах измерялась степень мутности. Распределение химических элементов по длине отдельных волос оценивалось посредством рентгено-флуоресцентного метода. Морфологическая характеристика отдельных волокон производилась посредством гистологической техники и световой микроскопии [34, 43, 220].

Установлено, что потери цинка отмечались при возрастании времени взаимодействия моющих растворов с пробой волос, независимо от их концентрации, а также при смыве детергента бидистиллированной водой. В некоторых случаях наблюдались потери меди. Элементы-индикаторы экзогенного загрязнения (Pb, Cd) отмывались с первой порцией моющих экстрактов, независимо от используемых режимов обработки. Характер выхода в растворы K, Na, Ca, Mg был различным, причем при последовательном встряхивании выход элементов в моющие растворы был более равномерным, чем при ультразвуковой обработке.

Исследовали также процесс поглощения ионов металлов отмытыми волосами из их водных растворов. В ряде случаев обнаружена необратимая абсорбция металла.

Таким образом, на стадии «промывания» волос имеются определенные трудности. В данном случае заметное влияние оказывает место взятия пробы (туловище, голова, хвост), возраст животных и пигментация волос. Для таких химических элементов как Ca, Mg, Fe, P, Cu различия достигают 50% даже при длительном промывании волос дистиллированной водой [128, 128a]. Тем не менее, промывание проб волос водой признано нами наиболее перспективным способом их очистки.

Противоречивость данных, по-видимому, связана с особенностями структуры и формирования волос, степенью полимеризации и характером внутренних включений. После высушивания минерализация волос проводится в смеси особо чистой азотной кислоты и пероксида водорода. На этой стадии для повышения точности анализа и гомогенности образца целесообразно увеличить массу пробы до 0,5 г.

Микроэлементный состав образца определяется обычными аналитическими методами. Для изучения локализации химических элементов в от-

дельных волосах опробован рентгено-флуоресцентный анализ в сочетании с микрозондовой техникой. Показано, что изменения интенсивностей для отдельных волос по их длине незначительны. По данным световой микроскопии установлена заметная морфологическая дифференциация волокон как в продольном направлении, так и на поперечных срезах.

Количественное определение химических элементов в волосах осуществляется различными методами: от ИСП-масс-спектрометрии до электрохимических методов [143, 150, 152, 184, 208, 223]. Используются также нейтронно-активационный анализ, атомно-абсорбционная спектрометрия, эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), вольтамперометрия [223], спектрофотометрия.

Для элементного состава волос рекомендуется в основном атомная абсорбция (пламенный и беспламенный варианты). При определении йода и фтора возможно использование ионоселективной потенциометрии, а при измерении концентраций селена – спектрофлуориметрический метод [78]. Для повышения надежности результатов рекомендуется каждый раз проводить анализ очищенной пробы волос и стандартного образца.

Существенным этапом наших исследований являлось определение интервалов концентраций химических элементов в волосяном покрове здоровых животных с учетом возраста, пола, масти и физиологического состояния, а также животных, обитающих в условиях избытка и недостатка макро- и микроэлементов.

Мы определили такие интервалы на основании имеющихся литературных данных и собственных результатов. Выявлена четкая зависимость состава волос по кальцию, магнию, фосфору и марганцу от сезонов года и цвета волос (рис. 5.6).

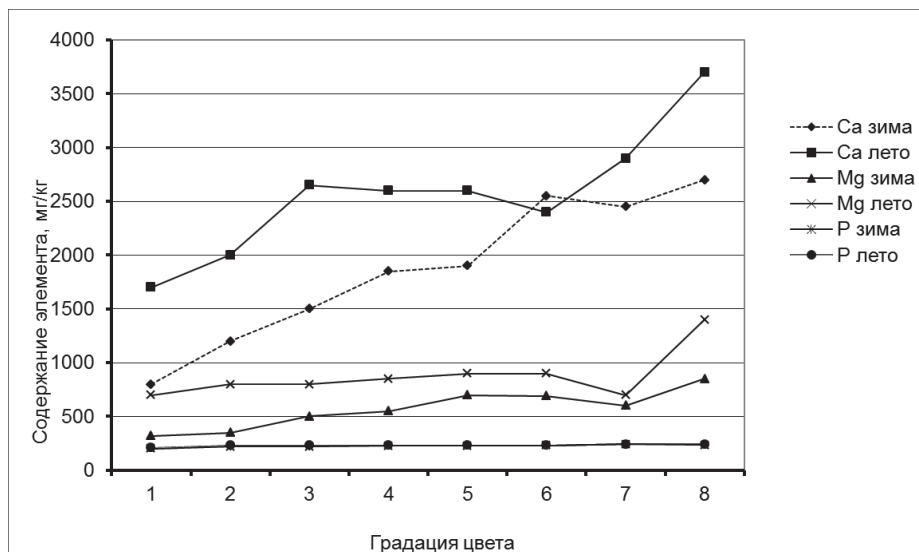


Рис. 5.6. Изменение концентраций макроэлементов в волосах крупного рогатого скота в зимний и летний периоды, ранжированных по степени их окраски (в мг/кг). Градация цвета волос: 1 – белый, 2-7 – от желтого до темно-красного, 8 – черный [221, 222].

В меньшей степени это наблюдается в отношении меди, цинка и других микроэлементов (табл. 5.3). Обращает внимание малочисленность данных по концентрации селена, молибдена, йода и фтора в волосяном покрове животных.

Таблица 5.3. Концентрации микроэлементов в волосах крупного рогатого скота в зимний и весенний периоды, ранжированные по цвету (в мг/кг) (n = 50) [по 221, 222]

Степень окраски волос ^c		Mn		Cu		Zn	
		зима	лето	зима	лето	зима	лето
1	\bar{X}	4,46	9,01	7,83	8,00	119	134
	$\pm s$	1,59	4,69	1,56	2,03	30	48
2	\bar{X}	6,73	8,99	7,71	8,16	170	223
	$\pm s$	2,97	3,98	1,51	1,59	47	86
3	\bar{X}	6,35	8,42	8,04	8,68	172	181
	$\pm s$	3,81	3,77	1,09	1,38	75	78
4	\bar{X}	8,30	10,0	7,77	8,76	161	155
	$\pm s$	5,30	4,69	1,65	1,40	64	66
5	\bar{X}	8,84	9,98	8,61	9,32	140	140
	$\pm s$	5,47	5,22	1,28	1,34	37	42
6	\bar{X}	11,45	10,63	8,39	8,31	131	139
	$\pm s$	8,49	7,75	1,23	1,36	17	43
7	\bar{X}	9,57	13,01	7,43	8,24	123	157
	$\pm s$	6,29	8,99	1,32	1,65	30	76
8	\bar{X}	13,11	19,77	7,73	9,25	145	138
	$\pm s$	7,34	12,30	1,65	1,76	29	50

Примечание: * градация цвета волос: 1 – белый, 2-7 – от желтого до темно-красного, 8 – черный.

Для выбора места отбора образца проведен химический анализ волос, отобранных с разных частей тела телок черно-пестрой породы: с кисти хвоста, холки и спины. Цвет волос, отобранных с холки и спины, у 4-х животных – черный, у одного – рыжий, а цвет волос кисти хвоста у всех животных был коричневый. Пробоподготовку и анализ волос выполняли по единой методике, разработанной в рамках проекта Международного научно-технического центра № 2046 (табл. 5.4).

При оценке достоверности различий между содержанием контролируемых элементов в пробах волос, отобранных с разных частей тела крупного рогатого скота, проводили обработку результатов анализа с помощью распределения Стьюдента (табл. 5.5). По экспериментальным данным для каждого элемента вычисляли значение величин $t_{\text{расч.}}$ и сравнивали его с табличным значением $t_{\text{Стюд.}}$ ($p=0,95$).

Парное сравнение (хвост-холка, хвост-спина) выявило достоверное увеличение содержания меди в волосах кисти хвоста. Аналогичным образом выполнены расчеты для всех определяемых элементов.

Таблица 5.4. Содержание химических элементов в волосяном покрове с разных частей тела животных [28а, 40, 220]

Возраст	Место отбора, цвет	Содержание элемента, мг/кг												
		Ni	Sr	Cd	Mo	Na	Co	Cu	Fe	Zn	Mn	Ca	Mg	K
1 год 2 мес.	Холка, черный	0,87	18,5	0,0010	0,30	4160	0,02	7,1	45	146	3,4	3150	860	3450
	Спина, черный	0,93	30,5	0,0004	0,73	3930	0,04	7,6	29	156	10,4	4450	1160	4160
	Хвост, коричн.	1,42	14,3	0,0011	1,18	350	0,28	10,8	32	99	12,0	8510	1000	250
1 год 2 мес.	Холка, рыжий	1,05	5,8	0,0015	0,46	770	0,05	9,0	510	215	13,2	1000	310	950
	Спина, рыжий	1,31	11,1	0,0014	0,35	3450	0,02	7,2	65	147	9,8	1530	570	2250
	Хвост, коричн.	1,94	16,2	0,0020	0,98	390	0,13	9,7	34	105	19,2	7450	980	250
1 год 2 мес.	Холка, черный	0,73	13,5	0,0006	0,35	2410	0,03	8,2	47	156	5,7	2300	690	2750
	Спина, черный	0,68	10,8	0,0004	0,26	3500	0,01	6,8	29	140	1,7	2400	690	4150
	Хвост, коричн.	2,00	13,7	0,0035	1,26	270	0,28	9,5	35	96	14,8	12140	1310	150
1 год 6 мес.	Холка, черный	0,88	18,0	0,0001	0,37	2370	0,04	8,9	135	169	3,1	3320	850	3560
	Спина, черный	1,18	30,6	0,0025	0,48	4080	0,05	9,4	66	240	2,5	4320	1130	4500
	Хвост, коричн.	1,38	13,6	0,0013	0,68	820	0,22	9,9	27	97	26,4	3280	1340	210
1 год	Холка, черный	1,00	11,3	0,0017	0,22	3150	0,02	7,9	63	136	2,6	2970	830	4130
	Спина, черный	0,63	11,3	0,0010	0,30	3500	0,03	7,3	29	89	1,3	270	660	4700
	Хвост, коричн.	1,96	14,8	0,0019	1,15	470	0,24	10,4	39	98	22,1	4770	1070	570

Таблица 5.5. Результаты статистической обработки данных по содержанию меди в волосах с холки, спины и кисти хвоста животных [40]

Параметр	Холка (X)	Хвост (Y)	Спина (Z)
1	7,1	10,8	7,6
2	9,0	9,7	7,2
3	8,2	9,5	6,8
4	8,9	9,9	9,4
5	7,9	10,4	7,3
Среднее	8,22	10,06	7,66
СКО	0,779	0,532	1,01
$t_{x,y}^*$	4,36		

Параметр	Холка (X)	Хвост (Y)	Спина (Z)
t_{zy}^{**}		4,69	
$t_{(p=0,95; f=4)}$	2,78		

Примечание: $* t_{xy} = \frac{|\bar{X} - \bar{Y}|}{\sqrt{S_X^2 + S_Y^2}} \cdot \sqrt{n}$, $** t_{zy} = \frac{|\bar{Z} - \bar{Y}|}{\sqrt{S_Z^2 + S_Y^2}} \cdot \sqrt{n}$

Установлено, что в волосах, отобранных с кисти хвоста, по сравнению с волосами с холки и спины содержание кальция, марганца, магния, молибдена, никеля, стронция, кадмия и кобальта достоверно выше, а содержание цинка, натрия и калия достоверно ниже. Содержание железа остается постоянным. По литературным данным элементный состав волос кисти хвоста является более информативным и отвечающим гомеостазу [138, 188]. Отбор проб волос с этого участка тела животного удобен и прост. Кроме того, допускается отрезать до 2/3 кисти хвоста, что делает пробу более представительной для использования в диагностических целях. Поэтому целесообразно отбирать пробы волос для химического анализа именно с кисти хвоста.

Отработан способ подготовки пробы терминальных волос крупного рогатого скота к анализу на содержание макро- и микроэлементов, состоящий в воздействии на пробу моющей среды с контролем степени очистки волос от экзогенных загрязнений. Для этого была изготовлена установка, состоящая из конического стеклянного сосуда с крышкой, на которую устанавливалось перемешивающее устройство (бытовой миксер). Новым в способе является то, что воздействие на пробу осуществляется механически путем обеспечения высокоскоростного вихревого движения пробы в моющей среде, химически нейтральной к пробе волос (дистиллированная вода), а степень очистки контролировалась по мутности промывного раствора. Экспериментально установлено, что существует зависимость между временем очистки пробы и мутностью промывного раствора (рис. 5.7).

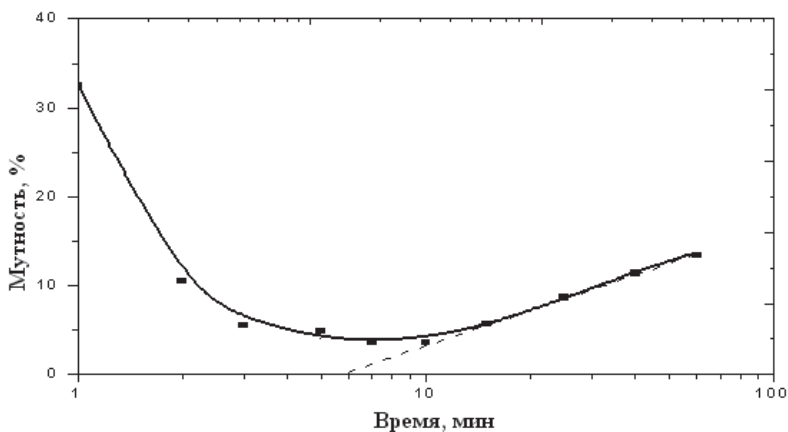


Рис. 5. 7. Переход взвешенных частиц в водный экстракт при последовательном 10-кратном промывании волос [28а, 40, 80а, 128, 128а].

В процессе очистки пробы мутность промывных вод вначале резко снижается, а после обработки в течение 10 мин и более – несколько возрастает. Причем замечено, что взвешенные частицы, удаляемые при промывании в течение первых 5-7 мин, быстро оседают, а после промывания в течение более 10 мин находятся во взвешенном состоянии несколько часов и даже суток. Природа взвешенных частиц была идентифицирована посредством ИК-спектрометрии и оптической микроскопии. Интерпретация ИК-спектрограмм выявила присутствие в области карбонильных групп двух хорошо разделенных полос, типичных для амидной связи при $1690-1630\text{ см}^{-1}$ (амид I) и при $1550-1510\text{ см}^{-1}$ (амид II), которые свидетельствуют о наличии полипептидной структуры фибриллярного белка или кератина. Никакого поглощения не наблюдалось для области, где имеются полосы, обусловленные колебаниями карбонильной группы эфиров (жиры) при $1750-1735\text{ см}^{-1}$ и $1300-1050\text{ см}^{-1}$.

По-видимому, в результате длительного отмывания при высоких скоростях вылученные ячейки кератинового кортекса также поступают в промывные воды. Это предположение подтверждается при рассмотрении волоса и промывных вод под микроскопом (рис. 5.8).

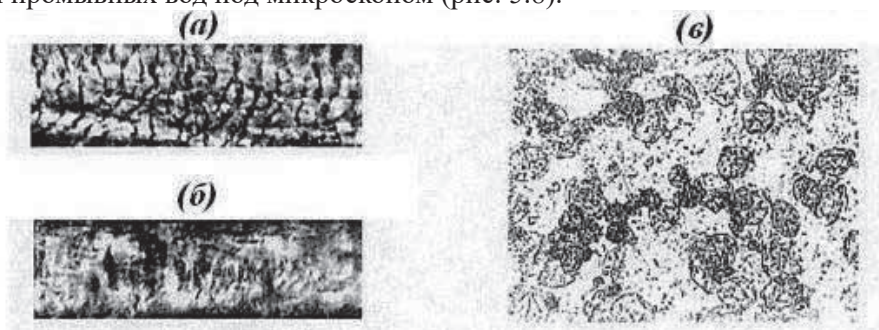


Рис. 5. 8. Внешний вид волос после обработки в течение 7 мин (а) и 60 мин (б), взвешенные частицы в промывной воде (в) [80а].

Изменение концентрации макро- и микроэлементов в промывных растворах соответствует характеру изменения мутности (рис. 5.9).

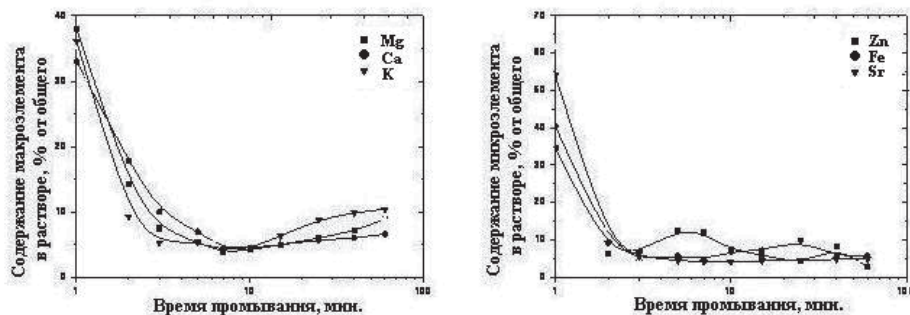


Рис. 5.9. Переход макро- и микроэлементов в водный экстракт при последовательном десятикратном промывании [42а].

Анализ очищенных в течение 7 и 60 минут воздушно-сухих волос показывает, что уровни содержания К, Na и в меньшей степени Sr, Fe и Ca уменьшаются с увеличением времени отмывания (табл. 5.6). По-видимому, повреждение кератинового слоя волоса приводит к вымыванию эндогенных элементов.

Таблица 5.6. Содержание макро- и микроэлементов в пробах волос с разным временем отмывания [42а, 80а]

Проба волоса	Время, мин.	Содержание элемента, мг/кг пробы								
		Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Mn	Zn	Sr
1	7	240	1530	1350	1160	240	8,4	59	84	10,6
	60	40	270	1160	1080	170	8,1	53	83	7,1
2	7	330	2050	1850	1000	11	8,1	8,3	101	17,4
	60	140	820	1550	940	10	8,2	8,2	102	14,5

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что оптимальное время очистки волос кисти хвоста от экзогенных загрязнений при описанных выше условиях составляет 7-10 минут.

Из литературных данных известно [223], а также нами отмечено, что волосы разного цвета отличаются по содержанию ряда металлов. Методом рентгенфлуоресцентного анализа была проведена сравнительная оценка содержания Ca, Fe и Zn в волосах черного, белого, серого и рыжего цвета (табл. 5.7).

Таблица 5.7. Относительные интенсивности линий характеристического излучения элементов, приведенные к единой массе

Цвет волоса	Элементы		
	Кальций	Железо	Цинк
Черный*	555	240	1460
Белый*	85	90	1400
Серый	780	130	1750
Рыжий	380	230	1900

Примечание: * – волосы из одной кисти хвоста.

Видны значительные вариации кальция и железа, содержание цинка практически одинаково. Ввиду того, что в кисти хвоста животного могут находиться волосы различного цвета (черные, белые, рыжие различных оттенков и в разных соотношениях), необходимо гомогенизировать отобранную для анализа пробу путем измельчения и перемешивания.

Для оценки влияния степени измельчения пробы исследовали волосы с незначительным загрязнением поверхности экскрементами. Исходный материал был составлен из волос с кистей хвостов десяти коров одной породы. Цвет волос – рыжий с различными оттенками. Эту массу волос разделили на три части. Первую часть разрезали на фрагменты длиной 5-8 мм, вторую – длиной 10-15 мм, третью – длиной 20-25 мм. Измельченные фракции перемешивали и делили каждую на две части, одну из которых подвергали очистке от внешних загрязнений в соответствии с отрабо-

танной методикой. В каждой фракции минерализовали по десять навесок проб отмытых и грязных волос массой 0,5 г и анализировали на содержание кальция, железа и марганца. По результатам анализа рассчитаны: среднее значение, среднееквадратическое отклонение, абсолютная и относительная погрешности среднего значения.

Степень гомогенизации пробы оценивали по величине относительной погрешности из десяти параллельных определений Ca, Mn в каждой из фракций (рис. 5.10).

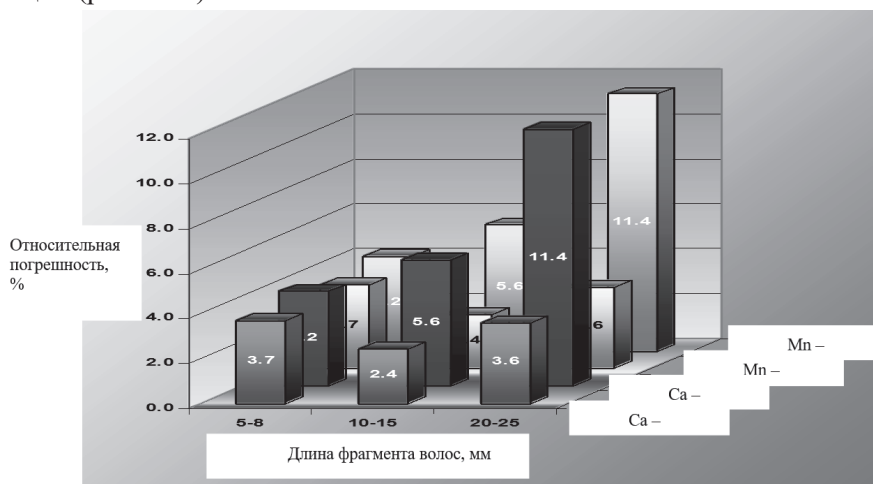


Рис. 5.10. Зависимость относительной погрешности от промывки и длины фрагментов волос [43].

Полученные данные показывают, что с уменьшением длины фрагментов волос разброс результатов параллельных определений неотмытых проб волос снижается и приближается к погрешности методики анализа, в то время как для отмытых проб остается почти постоянным. Для анализа выбрана фракция волос длиной 5-8 мм при массе пробы 0,5 г.

В результате проведенных исследований установлена следующая процедура подготовки проб волос крупного рогатого скота (кисть хвоста). Предварительно смоченную в течение нескольких часов загрязненную пробу (массой не более 5-10 г) разрезают на фрагменты длиной 3-4 см, помещают в перемешивающее устройство, состоящее из стеклянного сосуда в виде усеченного конуса с крышкой и миксера (скорость вращения 1000 об·мин⁻¹), добавляют 150-300 мл дистиллированной воды. Содержимое перемешивают в течение 1 минуты. Затем, сменяя воду через каждую минуту, продолжают промывание образца до получения визуально прозрачного промывного раствора. Степень прозрачности растворов контролируют турбидиметрическим методом. Отмытые волосы сушат при +40°C, разрезают ножницами на фрагменты длиной 5-10 мм и перемешивают. 0,5 г пробы помещают в автоклав, добавляют 8 мл концентрированной HNO₃ и 3 мл 30%-ной HClO₄. Минерализацию осуществляют в микроволновой печи MARS 5 при следующих параметрах: давление 24 бар, температура +190°C, время вывода на режим –

10 минут, время поддержания – 20 минут, время охлаждения – 40 минут. После охлаждения автоклав вскрывают, содержимое переносят в стакан, выпаривают досуха, добавляют 0,2 мл концентрированной азотной кислоты и доводят объем до 25 мл бидистиллированной водой. Полученный раствор анализируют на содержание макро- и микроэлементов.

В работе Патрашкова С.А. [81] показано, что накопление тяжелых металлов в волосяном покрове животных зависит от видовой и породной принадлежности. Изучен волосяной покров крупного рогатого скота следующих пород: черно-пестрой, красной степной, симментальской, айрширской, галловейской, якутской и серой украинской. Коэффициенты накопления тяжелых металлов располагались в следующем порядке по убывающей: красная степная, якутская, серая украинская, симментальская, галловейская, черно-пестрая, айрширская, т.е. выявлено заметное варьирование в степени аккумуляции тяжелых металлов (цинка, меди, свинца, кадмия) в волосе крупного рогатого скота.

Б.Д. Кальницкий [42] считает, что содержание химических элементов в покровном волосе может отражать степень обеспеченности ими животных, при этом он указывает на то, что многие вопросы использования этого метода пока не отработаны и не представлены в виде научно-практических рекомендаций. Тем не менее, в его публикациях приводятся ориентировочные нормативы содержания минеральных веществ в волосяном покрове скота (в мг/кг): Ca – 1500-2000; P – 250-300; Na – 350-500; Fe – 50-100; Zn – 100-130; Mn – 10-18; Cu – 6-15; Co – 0,04-0,05; Mo – 0,25-0,35.

Содержание некоторых микроэлементов в волосах превышает их количество в других органах животного, что указывает на тесную связь волос с минеральным обменом. Полагают, что многоразовая подкормка минеральными веществами животных в ряде случаев незамедлительно приводит к увеличению в волосах применяемых химических элементов [4].

При этом указывается, что с помощью анализа волосяного покрова крупного рогатого скота можно с уверенностью диагностировать недостаточность по марганцу, если в волосах его обнаружено меньше 6 мг/кг. Данные по содержанию молибдена, селена, меди, натрия, а иногда фосфора и цинка в волосяном покрове позволяют судить об обеспеченности молочного стада этими химическими элементами и выявлению наличия токсикозов.

Н.И. Лебедев в диссертации «Научно-обоснованное использование комплексных витаминно-минеральных веществ в кормлении жвачных животных в Нечерноземной зоне России» придает большое значение химическому составу волос [48]. В работе теоретически обоснованы и апробированы новые методические подходы к определению обеспеченности крупного рогатого скота в витаминах и минеральных веществах по их содержанию в крови или в волосах, отобранных с кисти хвоста животного. Регулярный анализ биогеохимической ситуации в хозяйствах Тверской области в течение 20 лет выявил значительные колебания в содержании ряда химических элементов в кормах. Поэтому в конкретных хозяйственных условиях рациона кормления крупного рогатого скота, как правило, корректировались с целью их оптимизации по макро- и микроэлементам. Автор также изучал элементный состав волос дойных коров, отобранных с разных частей тела

животных – шеи, спины, ребер, предплечья, живота, бедер и кисти хвоста и пришел к выводу, что проводить диагностику минеральной обеспеченности организма животного целесообразно по уровню элементов, обнаруженных в кисти хвоста. Это связано с известным положением, что при недостатке, например, кальция дефицит в нем в первую очередь начинается с позвонков хвоста. Им установлена высокая корреляционная зависимость между содержанием многих элементов в волосах и основных органах и тканях животных (коэффициенты корреляции выше 0,9), при этом указывается, что наибольшая их величина наблюдается в волосах, отобранных с кисти хвоста по сравнению с другими частями тела животного. Согласно его исследованиям, ориентировочные нормы химических элементов в волосах, отобранных с кисти хвоста крупного рогатого скота, были следующими (в мг/кг): К – 300-40000; Ca – 800-2000; Mn – 30-40; Fe – 60-100; Cu – 8-10; Zn – 70-120; J – 0,13-0,2; Co – 0,08-0,15; Pb – 1,0-1,5; Sr – 5-8. Для селена дан интервал 0,06-0,08 мг/кг, что явно занижено по сравнению с существующими и полученными нами данными.

В табл. 5.8 суммированы отечественные и общемировые данные по содержанию химических элементов в волосах крупного рогатого скота и человека.

Таблица 5.8. Максимальные и минимальные концентрации некоторых химических элементов в волосяном покрове крупного рогатого скота и волосах человека (мг/кг)

Химический элемент	Крупный рогатый скот (Россия)*		Крупный рогатый скот (страны Европы)**		Человек (разные страны)***	
	min	max	Min	max	min	max
Ca	480	3148	780	3794	50	7100
Mg	232	287	257	1447	9	252
P	180	590	174	282	94	273
Fe	33	403	15	72	4	750
Zn	70	297	59	223	15	961
Mn	5	59	1	26	0.2	7
Cu	4	25	2	14	3	91
Sr	3.4	11.7	-	-	0.1	18
Pb	1.0	1.7	-	-	0.2	13.4
J	0.13	0.20	0.06	1.65	-	-

По материалам: * Животные (Россия) – [4, 21, 27, 34, 48, 81, 128]; ** Животные (зарубежные страны) – [41, 82, 134-139, 153, 176, 177, 183, 196, 206, 210, 221, 222];

*** Человек (разные страны) – [2, 18, 39, 50, 51, 66, 85, 90, 98, 138, 139, 140-142, 144, 148, 149, 155, 167-169, 173, 176-178, 180, 181, 184, 189-191, 193, 194, 195, 197, 199, 201-203, 206, 207, 211, 219, 224].

Однако к подобным, полученным различными авторами без описания методики исследованиям, следует подходить с осторожностью, так как многие вопросы методического плана при их получении (место отбора проб волос, высота обрезания от корней, время отбора, генетическая предрас-

положенность, физиологическое состояние животных – возраст, лактация и др.), недостаточно конкретны или не указаны вовсе. Поэтому имеющиеся данные по химическому составу волос животных могли быть нами использованы лишь в качестве ориентира для дальнейших исследований по разработке метода диагностики микроэлементозов крупного рогатого скота по химическому элементному составу волосяного покрова животных.

В отношении животных информация охватывает лабораторных крыс, морских свинок, кроликов, серебристых норок, нутрий, мелкий и крупный рогатый скот, лошадей, свиней. Перечень химических элементов – от одного до 12-30. В целом следует отметить, что в отличие от волос человека элементный состав волосяного покрова животных в литературе представлен слабее. Это касается как числа биологически активных макро- и микроэлементов, так и диапазона «нормальных концентраций» отдельных химических элементов. Поэтому важным этапом разработки нами метода являлось определение такого диапазона для крупного рогатого скота с учетом возраста, пола, локализации волос, сезона отбора, условий кормления и ряда других факторов.

Метод индикации биогеохимических аномалий отрабатывался нами на конкретных территориях с различным экологическим статусом. В качестве экспериментальных полигонов выбраны Подмоскowie [40], Восточное Забайкалье, Северный Кавказ [157] и Воронежская область [34]. Летом 2003-2004 гг. проведены эколого-биогеохимические исследования на территории Тырныаузского рудного поля, в районе горно-обогатительного молибденового комбината, отобраны образцы почв, растений, вод, крови и волосяного покрова, выявлены специфические реакции животных на конусе выноса рудных элементов.

В этот же период проанализированы образцы волос крупного рогатого скота и из других регионов РФ (Московская область, Забайкальский край, Владимирская область). Для некоторых районов Восточного Забайкалья получены данные по химическому элементному составу почв, вод, растений, которые характеризуются в ряде случаев повышенными концентрациями фосфора, марганца, стронция и пониженными уровнями содержания селена.

Отбор волосяного покрова массой 2-3 г проводился, как правило, в специальном загоне у дойных коров 4-9-летнего возраста на молочно-товарных фермах из хвостовой части в течение 2002-2004 гг. Этот участок был выбран потому, что волосы хвостовой части длинные, редко содержат включения, их удобно отбирать, когда необходима большая навеска. Кроме того, концентрации ряда тяжелых металлов и микроэлементов в волосах хвоста выше, чем в остальных видах волос. Пробу помещали вместе с этикеткой в бумажный или полиэтиленовый пакет и доставляли в лабораторию. Волосы очищали одним и тем же специально разработанным способом [43, 128]. Следует отметить, что к моменту проведения нами исследования не существовало унифицированных способов очистки волос от загрязнений.

После разложения навески волос (0,5 г) смесью минеральных кислот и пероксида водорода в микроволновой печи разбавленный дистиллированной водой минерализат анализировали посредством атомной абсорбции

(пламенный и беспламенный варианты) [34]. При измерении концентраций селена использовали спектрофлуориметрический вариант [29]. Для повышения надежности результатов каждый раз проводили анализ очищенной пробы волос и стандартного образца (табл. 5.9).

Таблица 5.9. Результаты анализа стандартных образцов волос (в мг/кг) [42а, 183]

Элемент	CRM NCS DS 73347		Элемент	CRM 397	
	Аттестованное значение	Найденное значение		Аттестованное значение	Найденное значение
Ca	2900±200	2930±500	Fe*	580±10	525±25
Mg	360±30	400±150	Mg*	200±5	193±10
Na	152±10	160±20	Zn	199±5	203±20
K	20±5	23±5	Mn*	11.2±0.3	9,1±1,2
Zn	190±5	210±50	Cd	0.521±0,024	0,55±0,06
Mn	6,3±0,5	5,9±2,2	Mo*	6,6±0,2	7,5±1,6
Sr	24±1	21,5±4,5	Pb	33,0±1,3	29,5±3,5
Cd	0,11±0,02	0,10±0,02	Ni**	39,0±1,4	46±5
Ni	0,83±0,15	1,1±0,4	Co*	0,55±0,03	0,40±0,18
Co	0,071±0,008	0,055±0,025			
Pb	8,8±0,9	8,6±1,1			
P	170±7	161±6			
Se	0,60±0,03	0,61±0,02			

Для проверки правильности разработанной методики проведен анализ двух стандартных образцов волос человека CRM NCS DC 73347 Hair (China National Analysis Center for Iron & Steel 1997) и CRM 397 (Commission of the European Communities, BCR, CRM No 397, Human hair) (табл. 9). В минерализате стандартного образца CRM NCS DC 73347 Hair оставался белый осадок. Установлено, что этот осадок содержит в основе алюминий. Все измерения проводили методом стандартных добавок.

Расхождения аттестованных и найденных значений в большинстве случаев незначительны. Учитывая разнонаправленность этих расхождений при анализе различных стандартных образцов, разработанная нами методика признана правильной.

Анализ массива полученных данных свидетельствует о заметных различиях химического элементного состава волос крупного рогатого скота отдельных регионов и хозяйств по содержанию K, Na, Ca, Sr, Fe, Mn, Cu, Co и Se. Так, в Забайкальском крае волосы коров из хозяйства «Трубачевское» (отбор 2003 г.) содержали мало калия (23-255 мг/кг), натрия (121-430 мг/кг) и более высокие концентрации стронция (9,6-41,4 мг/кг), железа (64-700 мг/кг) и марганца (13,6-64,8 мг/кг). Однако концентрации стронция оказались высокими и в волосах коров «Совхоза им. Ленина» (13,6-102 мг/кг). В этом же хозяйстве отмечали необычно высокие концентрации меди: 18-196 мг/кг (региональный фон – около 7 мг/кг), что, по-видимому, связано с интенсивным использованием кормовых добавок, обогащенных медью и стронцием. Пробы волос из этого хозяйства содержали также меньше кальция (660-1950 мг/кг), железа (13,5-34,0 мг/кг), ко-

бальта (0,003-0,007 мг/кг), но больше калия (230-3100 мг/кг) по сравнению с биоматериалом, отобранном в Забайкалье. В районе распространения уровской Кашина-Бека болезни наряду с низким содержанием селена в ряде хозяйств наблюдается повышенное содержание и стронция, что согласуется с уровнем содержания этих элементов в почвах и растениях.

В табл. 5.10 представлены сравнительные данные о концентрациях макроэлементов в волосах коров, отобранных на Северном Кавказе, в Московской области и Забайкалье, а также в Центре полевых исследований (Сендаи, Япония).

Следует отметить заметное варьирование содержания макроэлементов в биоматериале из «фоновых» территорий, в особенности калия (100-кратный разброс данных). Для кальция и магния отношения максимальных к минимальным концентрациям составляют 21 и 15 раз, соответственно.

Результаты по макросоставу волос из Японии практически приближаются к «фону» для России. А на территории Северного Кавказа выявлен высокий уровень кальция и отношения Ca:Mg, что, вероятно, связано с выходом карбонатных пород в Н. Унале (Северная Осетия).

Таблица 5.10. Сравнительное содержание макроэлементов в волосах кисти хвоста крупного рогатого скота *

Место и время отбора	Макроэлементы			
	K	Ca	Mg	Ca:Mg
Чегем (2004)	2530±654	1954±111	1244±124	1,57
Тырныауз (2003)	2296±526	3161±436	1833±381	1,73
Тырныауз (2004)	1800±615	1939±225	906±127	2,14
Былым (2004)	1817±530	2347±159	1819±231	1,29
Унал (2003)	1562±741	3228±277	1125±266	2,86
Сендаи (2004)	802±104	1442±142	851±51	1,69
Московская область (2003-2004)	1303±78	1365±37	1035±26	1,32

Примечание: * – данные представлены как $\pm \bar{X}$ s в мг/кг.

По-видимому, особенности химического состава преобладающих почвообразующих пород отражаются и на составе волосяного покрова. Подобная картина проявляется и в отношении микроэлементов (табл. 5.11).

Таблица 5.11. Сравнительное содержание микроэлементов в волосах кисти хвоста крупного рогатого скота *

Место и время отбора	Микроэлементы						
	Sr	Fe	Mn	Zn	Cu	Mo	Co
Чегем (2004)	8,9±0,8	26,9±3,7	10,1±1,8	134±5	7,6±0,2	0,09±0,02	0,027±0,010
Тырныауз (2003)	12,3±2,1	30,7±3,4	12,1±4,6	128±6	7,3±0,5	1,33±0,26	0,021±0,007
Тырныауз (2004)	8,5±1,2	34,0±4,1	8,3±1,4	143±4	8,2±0,4	0,61±0,09	0,016±0,004

Место и время отбора	Микроэлементы						
	Sr	Fe	Mn	Zn	Cu	Mo	Co
Былым (2004)	9,1± 1,3	23,5± 2,8	8,5± 1,9	129± 10	7,5±0,4	0,30±0,11	0,027±0,005
Унал (2003)	8,8± 2,7	62,4± 8,3	16,5± 2,9	142± 9	8,5±0,3	0,43±0,12	0,090±0,027
Сендаи (2004)	2,6± 0,3	38,2± 6,5	31,9± 3,1	116± 3	6,8±0,2	0,06±0,02	0,017±0,002
Московская область (2003-2004)	13,7± 0,7	38,7± 1,9	15,2± 0,7	125± 1	7,8±0,7	0,18±0,02	0,036±0,002

Примечание: * – данные представлены как $\bar{X} \pm s$ в мг/кг.

Так, уровень стронция в волосах коров из Центра полевых исследований (Сендаи, Япония) весьма низок ($2,6 \pm 0,3$ мг/кг) по сравнению с 8-9 мг/кг из районов Северного Кавказа. Для условно-фоновых территорий средняя концентрация еще выше и составляет $13,7 \pm 0,7$ мг/кг.

Более высокое содержание железа наблюдается в волосах скота из Н. Унала (Северная Осетия) и некоторых районов Восточного Забайкалья, где встречается урковская Кашина-Бека болезнь. Повышенный уровень марганца характерен для проб волос из Японии и Забайкалья.

Это может быть связано с преобладанием вулканических пород (Япония) и с мерзлотными процессами и заболачиванием территорий (Восточное Забайкалье). С типом пород и рудного материала, по-видимому, связаны вариации уровней содержания молибдена и кобальта в волосах. Именно в Тырныаузе волосяной покров обогащен молибденом ($1,3 \pm 0,3$ мг/кг). Содержание цинка в волосах коров из Н. Унала повышено в связи с проявлениями полиметаллических месторождений [17]. Это подтверждается повышением уровня свинца в волосах из кисти хвоста, отобранных в Северной Осетии, где почвы и растения обогащены этим химическим элементом. При этом повышенные концентрации металлов в волосах коров сопровождаются снижением активности дегидратазы δ -аминолевулиновой кислоты (тест на субтоксикоз свинцом и другими металлами), а также резким увеличением (в 7-8 раз) уровня металлотионеина в плазме крови животных.

Географические особенности химического состава волос крупного рогатого скота выявляются и при оценке распределения селена и фосфора. По содержанию селена волосы располагаются в следующий убывающий ряд: «Совхоз им. Ленина» (Московская область), Центр полевых исследований Сендаи (Япония), Тырныауз (Кабардино-Балкарская республика), «Немчиновка» (Московская область), «Москворецкий» (Московская область), Н. Унал (Республика Северная Осетия – Алания), «Трубачевское» (Забайкалье) и Нерчинский Завод (Забайкалье). Так, если содержание микроэлемента в волосяном покрове коров из Японии достигало иногда $0,7-1$ мг/кг, то в пробах волос из Нерчинского Завода иногда присутствовало селена 90 мкг/кг. В хозяйстве «Немчиновка» волосы часто содержали Se $0,15-0,3$ мг/кг. Следует заметить, что на уровень содержания этого микроэлемента в волосах влияет обработка животных (в особенности телят) растворами селенита натрия или потребление ими кормов с добавками соединений селена. Это затруд-

няет интерпретацию статуса Se. Тем не менее, при анализе концентраций микроэлемента в волосах в зависимости от его содержания в кормах и пастбищных растениях выявлена положительная корреляция. Так, для $n = 97$ коэффициент корреляции $r = +0,83$ при $P \leq 0,01$. В этом случае учитывалось среднее содержание селена в сене и пастбищных растениях из Нерчинского Завода, Догье, Трубачево, Н.Унала и Тырныауза, изменяющееся от 20 до 463 мкг/кг, и средние концентрации селена в волосах животных, варьирующие от 261 до 463 мкг/кг.

Условно-фоновые концентрации ртути в волосах коров из хозяйства «Беклемишево» изменялись от 29 до 83 мкг/кг (среднее 61 ± 5 для $n = 49$), а в волосах коров из «Совхоза им. Ленина» содержание элемента варьировало от 13 до 83 мкг/кг (среднее 72 ± 6 мкг/кг для $n = 35$). Различий между группами не выявлено ($t = 1,41$, $P \leq 0,01$). Уровень содержания мышьяка в 36-ти проанализированных образцах волос коров из «Совхоза им. Ленина» изменялся от 48 до 427 мкг/кг (среднее 101 ± 13 мкг/кг), а в хозяйстве «Беклемишево» – от 48 до 84 мкг/кг (среднее 69 ± 5 мкг/кг). При этом разница по мышьяку в волосах коров этих хозяйств была существенной ($t = 2,29$, $P < 0,02$). Более высокий уровень мышьяка в волосах коров из «Совхоза им. Ленина», по-видимому, связан с использованием минеральных добавок (фосфатов) с повышенным содержанием As. Определенное влияние оказывает также техногенный фактор, так как хозяйство расположено рядом с Московской кольцевой автомобильной дорогой.

Таблица 5.12. Варьирование нормальных концентраций химических элементов в волосах в покрове крупного рогатого скота условно-фоновых территорий [34, 40, 220]

Субрегион обследования	Содержание химических элементов, мг/кг					
	Zn	Cu	Mn	Sr	Co	Mo
Московская Область ($n = 147$)	110-130	7-8	10-20	7-11	0,02-0,04	0,14-0,26
ЗБК, «Беклемишево» ($n = 102$)	120-130	7-8	16- 20	9-12	0,04-0,08	0,08-0,14
Воронежская область ($n = 133$)	110-120	8-10	6-8	11-15	0,02-0,04	0,02-0,08
КБР, г. Чегем ($n = 11$)	120-150	7-8	4-16	6-11	-	0,02-0,15

Примечание: при числе степеней свободы $f \geq 30$ $s \approx \sigma$. Доверительный интервал среднего значения составляет $\bar{X} \pm n \cdot \sigma$ (где $n = 1$ при $P=68\%$; $n = 2$ при $P=95\%$; $n = 3$ при $P=99,8\%$). При $f < 30$ $\sigma = t \cdot s$. В этом случае с заданной вероятностью доверительный интервал среднего значения составляет $\bar{X} \pm t \cdot s$ (где t – коэффициент Стьюдента).

Поскольку при выявлении зависимости между уровнем содержания микроэлементов в волосах крупного рогатого скота разного возраста, физиологического состояния (кроме патологии) и цвета не обнаружено существенной разницы, для химического состава волос по всем контролируемым элементам с вероятностью $P = 0,99$ установлены диапазоны нормальных концентраций (доверительные интервалы средних значений) элементов для условно-фоновых территорий (табл. 5.12). Они несколько отличаются между собой по калию, кальцию, а также по стронцию и молибдену, что, по-видимому, связано с большими различиями их содержания в среде обитания.

Данные по химическому составу волос крупного рогатого скота с признаками микроэлементозов приведены в табл. 5.13.

Сравнение районов с проявлениями микроэлементозов (Тырныауз, Н. Унал, «Трубачевское», Нерчинский Завод) с условно-фоновыми территориями показывает различия по стронцию, меди, молибдену. Существует тенденция различий по марганцу, но она недостаточно выражена.

Таблица 5.13. Химический состав волос дойных коров из районов с проявлениями микроэлементозов [34, 40, 220]

Субрегион обследования	Параметр	Определяемый элемент, мг/кг					
		Zn	Cu	Mn	Sr	Co	Mo
КБР, с. Былым (n=31)	\bar{X}	118	6,0	9,1	11,4	0,026	0,19
	$\pm s$	4	0,32	0,84	1,1	0,004	0,044
КБР, г. Тырныауз (n=33)	\bar{X}	134	6,6	9,1	10,2	0,019	0,80
	$\pm s$	3	0,4	1,5	0,9	0,003	0,11
РСО, Н. Унал (n=8)	\bar{X}	142	8,5	16,5	8,8	0,089	0,43
	$\pm s$	9	0,3	2,9	2,7	0,027	0,12
ЗБК, поселок Унда (n=12)	\bar{X}	148	0,9	22	33	0,10	0,037
	$\pm s$	13	0,3	5	8,9	0,02	0,007
ЗБК, Нерчинский завод (n=13)	\bar{X}	116	6,0	4,4	11,2	0,013	0,024
	$\pm s$	5,4	0,5	0,4	3,0	0,007	0,004
ЗБК, «Трубачевское» (n=60)	\bar{X}	110	7,0	20,4	24,7	0,088	0,043
	$\pm s$	2	0,1	1,0	1,2	0,006	0,005

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что диапазон нормального содержания микроэлементов в волосах кисти хвоста взрослых особей крупного рогатого скота не зависит от их возраста и физиологического состояния, а зависит от географических факторов среды обитания, т.е. от содержания элементов в почвах и кормах. Кроме того, химический состав волос варьирует в зависимости от типа кормления и является важным индикатором качества кормления и содержания животных (табл. 5.14).

Полученные нами и литературные данные свидетельствуют о возможности эффективного использования химического состава волос при диагностике некоторых гипо- и гипермикроэлементозов. Так, в условиях гипермолибденовых, гипермедных и гипоселеновых биогеохимических провинций уровень содержания микроэлементов является определяющим при диагностике микроэлементозов. Менее информативны данные по концентрациям в волосах марганца и цинка. Тем не менее, в экстремальных геохимических условиях уровень этих элементов в волосах также меняется.

Таблица 5.14. Содержание селена в волосах кисти хвоста крупного рогатого скота

Место отбора проб	Se, мкг/кг			
	$\bar{X} \pm s$	Min	Max	N
«Москворецкий»	328 ± 19	141	434	26
«Немчиновка»	413 ± 25	275	490	16
«Совхоз им. Ленина»	484 ± 19	300	892	47
«Беклемишево»	304 ± 18	110	460	23
«Трубачевское»	256 ± 34	120	488	11
Нерчинский Завод	261 ± 29	93	357	8
Н. Унал, РСО	298 ± 17	246	349	6
Тырныауз, КБР	463 ± 41	247	677	10

При сопоставлении элементного химического состава волос с клиническими и субклиническими формами проявления хронических микроэлементозов на территории РФ установлено умеренное индикационное значение микроэлементов Sr, Cu, Mo, и Se в волосяном покрове крупного рогатого скота в части диагностики гипо- и гипермикроэлементозов. Оценка эффективности разработанного нами способа приведена в табл. 5.15 [78].

Таблица 5.15. Эффективность мониторинга микроэлементозов крупного рогатого скота по химическому составу волос

Химический элемент	Дефицит	Избыток
Zn	Средняя	Оценка не проводилась
Cu	Средняя	Высокая
Mn	Средняя	Средняя
Sr	Оценка не проводилась	Высокая
Co	Средняя	Высокая
Mo	Средняя	Высокая
Se	Высокая	Высокая

Остается сложной реализация метода в отношении фоновых территорий. Результаты исследований указывают на необходимость регионального нормирования химического состава волос животных. Это означает, что для каждого региона и даже субрегиона (Центрально-Черноземный регион, степи Европейского Юга России, горные и северные территории и т.п.) необходимо проводить отбор и элементный анализ волос, чтобы определить фоновое варьирование нормальных физиологических концентраций отдельных химических элементов. Подобная стадия необходима и для отдельных хозяйств, чтобы в последующем контролировать изменение химического состава волос в связи с оптимизацией и изменением состава рационов животных [122].

Проведенные нами исследования позволили выявить тесную взаимосвязь химического состава органов и тканей у группы видов *ARTIODACTYLA* со средой обитания, а также обосновать возможности их использования в качестве биологических мониторов. Так, для диагностики хронических гипои гипермикроэлементозов скота целесообразно использовать мониторинг по химическому составу волос. Учитывая отсутствие достоверных различий в микроэлементном составе волос с разных участков тела животного, рекомендуется брать настриг с кисти хвоста. Необходимо также помнить о различиях в эффективности метода для оценки избыточных и недостаточных состояний разных химических элементов.

Геоботанические методы экологического мониторинга

В совокупности с методами зоомониторинга разработанные нами геоботанические методы существенно расширяют возможности оценки территорий как по спектру химических элементов, так и по селективности оцениваемых биогеоценозов.

Способ использования ивы в биогеохимическом мониторинге загрязнения среды кадмием

Данное изобретение относится к исследованиям в области охраны окружающей среды, а именно к способам биогеохимического мониторинга объектов окружающей среды [33, 79]. Способ может быть использован для экологического картирования, выявления неблагоприятных участков исследуемых регионов и дифференцированной оценки загрязнения регионов кадмием [158].

До разработки нами данного метода уровень развития техники характеризовался нижеследующими аналогами нашего изобретения.

Известен способ комплексного мониторинга обследуемой земной поверхности [71], включающий ее дистанционное зондирование (космическую и/или аэросъемку в видимом и/или невидимом диапазонах электромагнитного излучения), взятие проб и определение по ним состояния почвы, воды, воздуха с предварительным разделением территории на зоны, одинаковые по ландшафтным и/или физико-географическим характеристикам среды обитания. Способ включает оценку экологического состояния почв по интегральной токсичности (гибель тест-организмов), а также концентрации ряда токсичных химических элементов (в том числе и кадмия).

Способ многостадийен, продолжителен по времени, трудоемок, требует наличие специализированной микробиологической лаборатории с персоналом и, соответственно, дорог. Он не дает возможности оценивать небольшие по площади участки земной поверхности, тем более поймы рек.

Известен разработанный нами ранее «Способ экологической оценки загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами» [72]. Он включает отбор образцов органов и тканей диких парнокопытных животных с последующим определением в них содержания ряда токсичных химических элементов (в том числе и кадмия). Способ позволяет производить биогеохимический мониторинг загрязнения среды кадмием в том случае, если имеется достаточно многочисленная популяция диких парнокопытных животных и ведется их регулярная или выборочная лицензионная добыча. Однако это происходит не повсеместно.

Наконец, известен «Способ получения информации о загрязнении местности тяжелыми металлами с помощью пыльцевой обножки медоносных пчел» [75a]. Данный метод мониторинга основан на получении информации о степени загрязненности территории тяжелыми металлами с помощью обножки пчел, собираемой с цветковых растений, произрастающих на данной территории. Способ позволяет оценить загрязнение территории рядом токсичных химических элементов (в том числе и кадмием).

Недостатком способа, как и предыдущего аналога, является ограниченная доступность его применения, поскольку пчеловодство развито далеко не повсеместно. Более того, как раз на территориях, подвергающихся наибольшему техногенному загрязнению тяжелыми металлами (шахты, отвалы, горно-обогажительные комбинаты, хвостохранилища и т.п.), пчеловодство практически не ведется.

Задачей, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, является повышение репрезентативности результатов мониторинга, обеспечение возможности регулярной мониторинговой оценки практически не ограниченного по площади региона при одновременном снижении затрат. Характерным преимуществом предлагаемого способа, относительно аналогов, является возможность оценки таких сложных объектов среды, какими являются речные поймы, имеющие значительную протяженность и сравнительно небольшую ширину. Задачей изобретения является также расширение видов биологических методов адекватной оценки суммарной токсичности различных объектов окружающей среды на кадмий.

Поставленная задача решается тем, что при проведении биогеохимического мониторинга загрязнения территории кадмием производится отбор образцов листьев ивы козьей (*Salix caprea* L.) и/или ивы ломкой (ивы-ракиты) (*Salix fragilis* L.), высушивание их до постоянного веса, выделение усредненной пробы, определение в ней содержания кадмия, сравнение полученных значений с установленными данными, по выходу за пределы которых определяют степень загрязненности территории кадмием. Отбор образцов возможен в течение всего вегетационного периода. Определение концентрации кадмия в отобранных пробах проводят методом атомно-абсорбционной спектроскопии согласно ГОСТа [14].

Для оценки территории крупного региона (десятки тысяч га) достаточно отобрать по 1 пробе на 1000-5000 га с распределением мест отбора равномерно по территории; для оценки речной поймы производится отбор по 1 пробе через каждые 100 метров; для оценки небольшого по площади участка территории (порядка 1000 га) производится отбор по 1 пробе на каждые 100 га с распределением мест отбора равномерно по территории. Разложение образцов проводят смесью концентрированных азотной и хлорной кислот в соотношении 3:1 путем нагревания в конических колбах термостойкого стекла на «песчаной бане», определение валового кадмия методом пламенной атомной адсорбции, а сравнение полученных значений ведут с установленными значениями в воздушно-сухой массе листьев ивы козьей и/или ивы ломкой (ракиты).

На основании многолетних исследований лаборатории биогеохимии окружающей среды Института геохимии и аналитической химии им.

В.И. Вернадского нами принята следующая градация территорий по степени загрязненности кадмием:

- 1) условно фоновые территории (уровень содержания кадмия в листьях ивы не превышает 0,6 мг/кг воздушно-сухого вещества);
- 2) территории риска (уровень содержания кадмия в листьях ивы находится в пределах от 0,6 мг/кг до 1,2 мг/кг воздушно-сухого вещества);
- 3) территории кризиса (уровень содержания кадмия в листьях ивы находится в пределах от 1,2 мг/кг до 2,8 мг/кг воздушно-сухого вещества).

Существуют также территории экологического бедствия, характеризующиеся уровнями содержания кадмия более 2,8 мг/кг (до нескольких десятков мг/кг воздушно-сухого вещества). Однако постановка мониторинговых работ на таких территориях не имеет смысла ввиду очевидности проявления деградации растительности (хлороз листьев, уродливость форм и т.п.).

Таким образом, предлагаемый метод позволяет производить градированную оценку степени загрязнения кадмием как локальных, так и значительных по площади территорий, включая такие сложные для мониторинга участки земной поверхности, какими являются поймы рек.

Способ определения экологического статуса территорий по содержанию селена

Изобретение относится к исследованиям в области охраны окружающей среды, а именно к способам биологического тестирования объектов окружающей среды. Способ может быть использован для экологического картирования, выявления неблагоприятных участков исследуемых регионов и дифференцированной оценки экологического статуса территорий по содержанию селена [76, 200].

Наиболее точным количественным методом определения селена является спектрофлуориметрический. После разложения биоматериала смесью хлорной и азотной кислот шестивалентный селен восстанавливают соляной кислотой до Se (IV) с образованием диазоселенола в реакции селенита с 2,3-диаминонафталином [29].

До разработки нами данного метода уровень развития техники характеризовался нижеследующими аналогами нашего изобретения.

Известен способ биотестирования воды, почвы, биологически активных веществ [70], в котором для контроля загрязнения окружающей среды используются микробиологические объекты. Способ заключается в регистрации изменчивости характера колониеобразования двух штаммов дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* различной ploidy под влиянием среды.

Недостатком способа является то, что данные организмы реагируют, кроме недостатка жизненно важных микроэлементов, также на загрязнение среды различными токсикантами. Вследствие этого возможность селективной оценки достаточности содержания в среде селена отсутствует.

Известен способ оценки загрязнения экосистем методом биоиндикации антропогенного влияния на окружающую среду, а также выявления синергических биологических эффектов поллютантов в среде [67]. Способ заключается в извлечении из оцениваемой природной среды животных-индикаторов – *Elasmucha grisea* – с последующим проведением анализа частоты проявления ассиметричных морфологических признаков. Как и в случае

с предыдущим аналогом, возможность селективной оценки экологического статуса селена практически отсутствует.

Известен способ оценки загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами [34]. Способ включает сбор, сушку и измельчение пробы биоиндикатора, сухую минерализацию, определение содержания тяжелых металлов с последующей оценкой. В качестве индикатора используют надземные части полыни *Artemisia austriaca*. Метод страдает недостатком предыдущих аналогов.

Известен способ комплексной оценки экологической обстановки и эффективности экологического менеджмента в регионе [71], разработанный для оценки достаточно крупных районов, разделенных на административно-территориальные образования, включающие города, в том числе промышленные центры. Для сбора первичных данных используют дистанционные методы. Локальный мониторинг проводят по показателям качества окружающей среды с определением территорий, характеризующихся различной экологической обстановкой. При проведении комплексных работ осуществляют оценку изменения ситуации во времени. Затем для каждого административно-территориального образования определяют интегральный показатель оценки эффективности экологического менеджмента и их суммарное значение в целом по региону по заданной формуле.

Помимо вышеотмеченного недостатка предыдущих аналогов, указанный метод чрезвычайно многостадийен, трудоемок и, соответственно, дорог. Кроме того, он не позволяет вычленить в «экологическом менеджменте» природную составляющую.

Известен способ комплексного мониторинга окружающей среды региона [68]. Способ сходен с предыдущим аналогом. Различие заключается в том, что помимо дистанционных в данном случае используются также и контактные методы контроля различных параметров. Кроме того, на локальных средствах контроля формируются базы данных, которые затем в форме унифицированных графических и табличных протоколов передаются в центр управления и обработки. Способ страдает недостатками всех вышеперечисленных аналогов.

Наиболее близким техническим решением к предложенному является разработанный нами ранее способ оценки микроэлементного статуса региона [74], который будет подробно рассмотрен ниже. Способ позволяет получить достоверные данные о состоянии среды (статусе селена – в частности) как локального биогеоценоза, так и крупного региона в целом. Однако для его реализации необходимо привлечение в качестве биомониторов диких парнокопытных, что не везде возможно.

Задачей, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, является повышение репрезентативности результатов биотестирования, обеспечение возможности оценки экологического статуса селена в пределах как локального, так и значительного по площади региона при одновременном снижении трудозатрат. Задачей изобретения является также расширение числа методов биотестирования и объектов-мониторов, применяемых для адекватной оценки экологического статуса селена.

Поставленная задача решается тем, что способ определения экологического статуса территорий на содержание селена путем ее биотестирования

включает отбор проб биоиндикаторов, выделение усредненной пробы методом квартования (от 1 до 5 раз в зависимости от количества первоначального материала), фиксацию измельченной пробы (взятой в трех повторностях) концентрированным этиловым спиртом, определение в ней содержания общего Se, сравнение полученных значений с установленными данными. По выходу за пределы этих данных определяют экологический статус территории. При этом в качестве биоиндикаторов используют укусы дикорастущих растений лугово-степной растительности или однолетних и многолетних с.-х. растений, отбор проб производят во время фенофазы цветения путем полного выкашивания растительности с 1 м² в количестве, равном для территории крупного региона, 1 проба (в трех повторностях) на 1000-5000 га, а для локального агроценоза в количестве 1 проба (в трех повторностях) на 100 га. При этом определение селена проводят согласно методике В.В. Ермакова спектрофлуориметрическим методом [29]. Сравнение полученных значений ведут с минимальным критическим содержанием селена в воздушно-сухой массе средних укусов дикорастущей растительности, равным для лесной зоны 20 мкг/кг нативной массы, для лесостепной зоны – 30 мкг/кг, а для степной зоны – 50 мкг/кг.

Выбор указанных критических уровней селена обусловлен результатами многолетних исследований, проводимых в лаборатории биогеохимии окружающей среды Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук. Установлено, что естественное (фоновое) содержание общего селена в средних укусах дикорастущих видов лугово-степной растительности, а также надземной биомассе однолетних и многолетних с.-х. травянистых растений составляет не менее 20 мкг/кг нативного вещества для средних укусов травянистой растительности лесной зоны, не менее 30 мкг/кг – для лесостепной зоны и не менее 50 мкг/кг – для степной.

Обычно в качестве индикаторов экологического статуса селена в агроценозах используют надземную биомассу однолетних либо многолетних с.-х. травянистых растений, например, клевера, люцерны или вико-овсяной смеси.

Для проведения биотестирования крупного региона (10 000 – 50 000 га) достаточно исследовать 10 образцов средних укусов дикорастущих видов лугово-степной растительности, отбирая их равномерно по территории региона. Для биотестирования локального агроценоза достаточно исследовать по 1 образцу надземной биомассы монокультур однолетних и многолетних с.-х. травянистых растений на каждые 100 га.

Для проведения биотестирования предлагаемым способом не требуется особых трудозатрат на содержание штата микробиологов и микробиологической лаборатории. Пробоотбор образцов средних укусов дикорастущих видов лугово-степной растительности, а также надземной биомассы однолетних либо многолетних с.-х. травянистых растений легко проводится в ходе однодневных командировок. В результате проведения биотестирования предлагаемым способом достигается возможность адекватной оценки экологического статуса как локального агроценоза, так и значительного по площади региона.

Таким образом, предлагаемый способ проведения биотестирования экологического статуса селена позволяет получить репрезентативные данные об общем состоянии окружающей среды как относительно крупного (поряд-

ка 10000 – 50000 га) региона в целом, так и локального (от 100 га) агроценоза. Способ прост в исполнении, трудозатраты на его реализацию невелики.

Способ определения экологического статуса территорий на содержание стронция

Изобретение относится к исследованиям в области охраны окружающей среды, а именно к способам биологического тестирования объектов окружающей среды. Способ может быть использован для экологического картирования, выявления неблагоприятных участков исследуемых регионов и дифференцированной оценки загрязнения регионов стронцием [75].

До разработки нами данного метода уровень развития техники характеризовался нижеследующими аналогами нашего изобретения.

Известен способ определения стронция-90 (^{90}Sr) в геологических материалах, пробах почв, золе растений, заключающийся в выделении радионуклида из кислотных вытяжек проб сложного химического состава, его очистке от мешающих радионуклидов на волокнистом полиэфирном сорбенте VS-15, иммобилизованном органическим реагентом, и последующим элюировании 0,2-0,4 М раствором трилона Б с pH 8-12 [34].

Указанный способ позволяет определить лишь радиоактивный изотоп Sr-90. Он является трудоемким, многостадийным, продолжительным по времени.

Известен способ определения стронция-90 в твердых образцах, включающий переведение пробы в раствор после озоления и добавления стабильных носителей стронция, осаждения оксалата стронция, его взвешивание, измерение на бета-радиометре и последующий расчет по математической зависимости [71]. Данный способ также обладает недостатками предыдущего аналога.

Известны способы определения радионуклидов стронция, заключающиеся в выделении из пробы определяемого элемента путем твердофазной экстракции на сорбенте из азотнокислого раствора, содержащего водный раствор додецилсульфоната натрия и спиртовой раствор дициклогексил-18-краун-6. Выделение стронция производится путем динамической сорбции при скорости пропускания раствора 20 мл/мин через силикагель с привитыми гексадецильными группами с последующим количественным элюированием 3М азотной кислотой [68].

Указанные способы пригодны лишь для определения Sr-89 и Sr-90. Оба способа страдают теми же недостатками – они многостадийны, достаточно дорогостоящи, узкоспециализированы и потому – малопригодны для широкомасштабных экологических исследований.

Известен способ установления техногенной загрязненности почв тяжелыми металлами, включающий отбор проб почв на исследуемой территории и их химический анализ с последующим сопоставлением полученных данных с фоновыми и нормативными величинами содержания загрязняющих веществ [67].

Недостатком способа является сложная предварительная подготовка проб для анализа. Более того, химический состав отобранных проб в зонах техногенного загрязнения отличается пространственно-временной неоднородностью, что обуславливает необходимость организации длительных геохимических наблюдений за распределением загрязняющих веществ и получение не всегда достоверных результатов.

Наряду с химическими способами определения загрязняющих элементов в природных объектах разработан ряд способов биологической оценки загрязненности различных сред.

Известен способ определения токсичности окружающей среды [68], используемый для объективного относительно быстрого получения информации об уровне суммарной вредности почвы, воздуха, речной и питьевой воды, пресноводных донных отложений. Токсичность окружающей среды определяют с помощью развивающихся эмбрионов и личинок морских ежей, которые для своей среды обитания служат естественным индикатором уровня техногенного загрязнения и являются высокочувствительными к токсическому действию радионуклидов, пестицидов, тяжелых металлов и ряда других токсикантов. Суммарную вредность отдельных химических и физических токсикантов, а также их сочетаний выражают в биологических эквивалентах стронция-90.

Основным недостатком способа является тот факт, что морские ежи не обладают достаточной резистентностью к действию многих токсикантов. Кроме того, токсичность исследуемых сред оценивается опосредованно. Данный способ не дает возможности производить оценку экологического статуса стабильного стронция при его содержаниях в среде, сопоставимых с фоновыми.

Известна «Методика ускоренного радиохимического приготовления счетных образцов проб растительности для определения активности Sr-90», разработанная в ГНМЦ «ВНИИФТРИ», а также «Методики отбора и подготовки образцов, применяемые службой радиационного контроля в лесном хозяйстве», утвержденные Приказом Россельхоза от 31.03.97 г. № 40 [53а]. Данные методики касаются исключительно оценки загрязнения среды радиоактивным стронцием.

Наиболее близким техническим решением к предложенному нами является способ биотестирования экологического статуса лесного биогеоценоза по содержанию стронция, включающий отбор равномерно по территории региона одной или нескольких проб в структурных частях древесины на высоте 1 м от поверхности земли, отбор почвенных образцов (подстилка) и растительного материала над ними в пределах среза растений не менее 3 см от поверхности почвы и приготовление счетных образцов для измерения активности радионуклидов в них. Структурные части древесины измельчают на истирателе до фракции не более 0,5 см, а почву и растительную часть проб высушивают до воздушно-сухого состояния в течение 3 ч при 105°C до постоянного веса и просеивают через сито с ячейками 1 мм. Минерализацию материала пробы осуществляют методом сухого озоления в муфельной печи.

Счетный образец получают из пробы (2-15 г) приготовлением таблетки равной толщины. Содержание изотопа стронция-90 измеряют на бета-спектрометре с последующей машинной обработкой результатов измерений.

Дополнительно определяют содержание стронция-90 по дочернему иттрию-90 по стандартной методике выделения иттрия-90 в виде оксалата, радиометрию осадкой которого проводят на малофоновой установке [87]. Оценку экологического статуса лесного биогеоценоза проводят путем сравнения полученных данных с данными гигиенических нормативов ГН 2.6.1.670.-97 «Допустимые уровни содержания цезия-137 и стронция-90 в продукции лесного хозяйства», выход за пределы которых говорит о неблагоприятном положении данного региона.

Недостатками методики являются: во-первых, отсутствие возможности оценки лугово-степных экосистем; во-вторых, отсутствие учета влияния на экологическую ситуацию стабильного стронция; и, в-третьих, сложность самой методики и затруднительность проведения с ее использованием оценочных работ больших регионов.

Задачей, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, является повышение репрезентативности результатов биотестирования, обеспечение возможности оценки экологического статуса стронция в пределах как локального, так и значительного по площади региона при одновременном снижении трудозатрат. Задачей изобретения является также расширение числа методов биотестирования, применяемых для адекватной оценки экологического статуса стабильного стронция.

Поставленная задача решается тем, что способ определения экологического статуса территорий на содержание стронция путем ее биотестирования включает отбор проб биоиндикаторов, высушивание их до постоянного веса, выделение усредненной пробы, определение в ней содержания общего стронция, сравнение полученных значений с установленными данными, по выходу за пределы которых определяют экологический статус территории. При этом в качестве биоиндикаторов используют укусы дикорастущих растений лугово-степной растительности или однолетних и многолетних с.-х. растений. Отбор проб производят во время фенофазы цветения путем полного выкашивания растительности с 1 м^2 в количестве, равном для территории крупного региона, 1 проба на 1000 га, а для локального агроценоза в количестве 1 проба на 100 га, при этом выделение стронция из усредненной пробы проводят концентрированной азотной кислотой с последующим определением его в экстракте методом атомной абсорбции, а сравнение полученных значений ведут с фоновым содержанием стронция в воздушно-сухой массе средних укусов дикорастущей растительности.

Для сравнения получаемых данных используют значения фонового содержания стронция в воздушно-сухой массе средних укусов дикорастущей растительности в пределах от 20 до 500 мг/кг. Выбор такого диапазона уровней стронция, характерных для фоновых содержаний (природных, относящихся к территории, не подверженной антропогенному воздействию) стронция от 20 мг/кг до 500 мг/кг, обусловлен многолетними исследованиями, проводимыми в лаборатории биогеохимии окружающей среды Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского [44].

Исследования показали, что низкое значение (значительно ниже фонового минимального содержания стронция 20 мг/кг) в средних укусах монокультур с.-х. растений приводит к нарушению формирования костной ткани животных и человека, а превышение его концентрации в средних укусах дикорастущих растений лугово-степной растительности от фонового максимального содержания стронция 500 мг/кг и более приводит к развитию у с.-х. животных стронциевого рахита и развитию ахондроплазии животных и человека. При избытке стронция прежде всего поражаются костная ткань, печень и кровь. Содержание элемента нормировано. Так, предельно допустимая концентрация стронция в воде – 8 мг/л, в воздухе для гидроксида, нитрата и оксида стронция – 1 мг/м^3 , для карбоната, сульфата и фосфата – 6 мг/м^3 .

Обычно в качестве индикаторов экологического статуса стронция в агроценозах используют надземную биомассу однолетних либо многолетних сельскохозяйственных травянистых растений, например, клевера, люцерны или вико-овсяной смеси. Для проведения биотестирования крупного региона (10 000 – 50 000 га) достаточно исследовать по 1 образцу средних укусов дикорастущих видов лугово-степной растительности на 1000 га, отбирая их равномерно по территории региона. Для биотестирования локального агроценоза достаточно исследовать по 1 образцу надземной биомассы однолетних и многолетних с.-х. травянистых растений на каждые 100 га.

Для проведения биотестирования предлагаемым способом не требуется особых трудозатрат на содержание штата микробиологов и микробиологической лаборатории. Пробоотбор образцов средних укусов дикорастущих видов лугово-степной растительности, а также надземной биомассы однолетних либо многолетних сельскохозяйственных травянистых растений легко проводится в ходе однодневных командировок. В результате проведения биотестирования предлагаемым способом достигается возможность адекватной оценки экологического статуса как локального агроценоза, так и значительного по площади региона.

Таким образом, предлагаемый способ проведения биотестирования экологического статуса стронция позволяет получить репрезентативные данные об общем состоянии окружающей среды как относительно крупного (порядка 10 000 – 50 000 га) региона в целом, так и локального (от 100 га) агроценоза. Способ прост в исполнении, трудозатраты на его реализацию невелики.

Экологический зоомониторинг и методы коррекции

Экологический мониторинг тяжелых металлов

С конца прошлого столетия с расширением глобальной сети экологического мониторинга загрязнения биологических объектов и абиотических компонентов окружающей среды антропогенными поллютантами во всем мире активно ведется поиск биомониторов, активно накапливающих те или иные загрязнители и дающих возможность адекватной оценки экологической ситуации [95, 104]. Выбор для целей биомониторинга тяжелых металлов диких парнокопытных обусловлен рядом факторов. Во-первых, эти животные являются традиционными объектами охотничьего промысла практически на всей территории России, а также в Западной Европе и Северной Америке, следовательно, отбор образцов их органов и тканей сравнительно дешев и организационно прост. Во-вторых, уступая многим видам растений и животных в интенсивности биоаккумуляции токсичных элементов [34, 99], дикие парнокопытные наиболее подходят в качестве биомониторов благодаря тому, что представляют собой предпоследнее перед хищниками и человеком звено экологической пищевой пирамиды. И, наконец, в третьих, данные, полученные на диких видах, более репрезентативны в силу того, что сельскохозяйственные животные (крупный рогатый скот, овцы, свиньи) потребляют корма, выращенные на полях, в то время как дикие включают в свой рацион самые разнообразные виды дикорастущих и культурных растений [106, 107, 114].

На рис. 5.11 представлены сравнительные данные по содержанию наиболее опасных нормируемых в продуктах питания и кормах тяжелых металлов в укусах травянистой растительности и органах диких парнокопытных Черныянского

района Белгородской области в условиях фона и при аэрозольном загрязнении. Установленные нами различия в концентрациях тяжелых металлов в почвах в условиях фона и загрязнения оказались статистически недостоверными. На основании полученных данных нами разработан способ экологического мониторинга.

Сущность предлагаемого метода заключается в отборе проб органов и тканей диких парнокопытных животных, определении валовых количеств токсичных элементов и градированной оценке экологической ситуации в регионе сообразно с утвержденными Госсанэпиднадзором максимально допустимыми уровнями элементов [103, 105].

Отбор образцов органов и тканей лося, косули и кабана для целей планового ежегодного мониторинга целесообразно приурочить к периоду проведения коллективных облавных охот на эти виды парнокопытных (октябрь-ноябрь). Данные, полученные в ходе анализа этой выборки, наиболее представительны и универсальны, то есть применимы для оценки хронического (в течение года и более) и краткосрочного (в течение последних недель) поступления тяжелых металлов в экосистемы. Кроме того, допустимо использование в качестве биомониторов органов и тканей животных, добытых в ходе регуляторных отстрелов, проводимых с июля по февраль. Недопустимо лишь использование органов самцов, убитых во время гона, вследствие того, что в этот период коренным образом изменяется пищевое поведение и потребляемые корма, из-за чего возникает возможность получения недостоверной информации в обследуемом регионе.

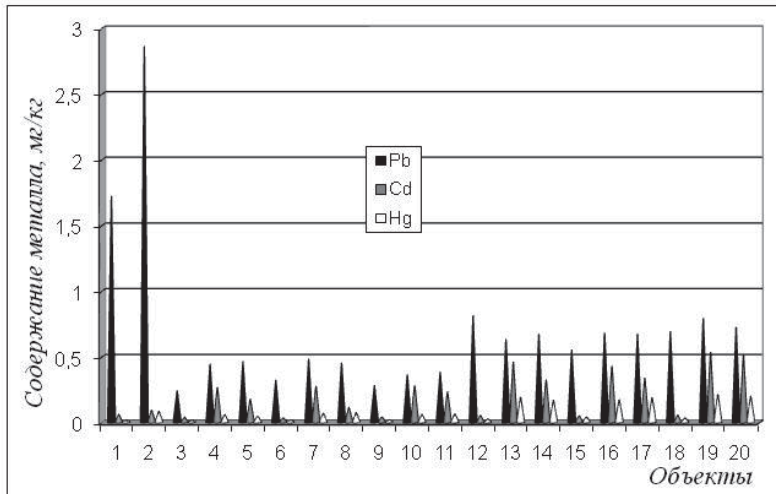


Рис. 5.11. Средние концентрации Pb, Cd и Hg (фон и краткосрочное загрязнение) в органах диких парнокопытных и укосах травянистой растительности Чернянского района Белгородской области. Для животных все данные приведены в мг/кг сырой массы ткани, для растений – в мг/кг воздушно-сухой массы. 1 – укосы трав (фон), 2 – укосы трав (загрязнение), 3 – мышцы лося (фон), 4 – почки лося (фон), 5 – печень лося (фон), 6 – мышцы кабана (фон), 7 – почки кабана (фон), 8 – печень кабана (фон), 9 – мышцы косули (фон), 10 – почки косули (фон), 11 – печень косули (фон), 12 – мышцы лося (загрязнение), 13 – почки лося (загрязнение), 14 – печень лося (загрязнение), 15 – мышцы кабана (загрязнение), 16 – почки кабана (загрязнение), 17 – печень кабана (загрязнение), 18 – мышцы косули (загрязнение), 19 – почки косули (загрязнение), 20 – печень косули (загрязнение).

Образцы мышечной ткани (обычно используют флексоры позвоночного столба), печени, почек, мышечных ножек диафрагмы и эмбриональных тканей отбираются у здоровых нормально упитанных животных. В целях предотвращения «загрязнения пробы» недопустимо использование обычных скальпелей и ножниц из легированной стали. Необходимо пользоваться специальными обсидиановыми или пластиковыми инструментами.

От каждого органа берут навеску 10 г, помещают ее в полиэтиленовый контейнер-капсулу и фиксируют 48%-ным раствором этилового спирта. В таком виде образцы транспортируют в лабораторию, где производят дальнейшую пробоподготовку и анализ.

Наиболее сложным вопросом в экологическом мониторинге тяжелых металлов следует признать интерпретацию аналитических данных с целью градированной оценки ситуации в обследуемом регионе. Принятая в настоящее время 4-бальная градация (I – зона относительного благополучия; II – зона риска; III – зона кризиса; IV – зона экологического бедствия) достаточно удобна и позволяет в первом приближении оценить масштабы антропогенного воздействия на природные сообщества [46, 55, 110, 118, 123, 127]. Очевидно, что для отнесения территории к четвертой и третьей категории (соответственно: зоны бедствия и кризиса) совершенно излишне привлечение таких чувствительных биомониторов, как дикие парнокопытные животные. Практика показывает, что в зонах экологического бедствия уровни тяжелых металлов в поверхностных водах, атмосферном воздухе и верхнем слое почвы могут превышать установленные санитарные нормы на порядок и выше. Гораздо труднее определить начальный этап нарушения естественной саморегуляции экосистем – переход от «зоны благополучия» к «зоне риска». Именно здесь целесообразно привлечение живых индикаторов чистоты окружающей среды [56].

В табл. 5.16 показаны установленные нами индикаторные возможности различных органов диких парнокопытных. Для дифференциации видов загрязнения среды – разовый выброс поллютантов или долгосрочное поступление – наиболее удобно пользоваться уровнями токсичных элементов в скелетной мышечной ткани лося, косули и кабана. Пробелы в таблице не означают полного отсутствия химического элемента в исследуемом образце, а минимальный уровень, не представляющий индикаторного значения. В связи с тем, что в последние десятилетия санитарные нормы тяжелых металлов в продуктах питания постоянно пересматривают в сторону их увеличения, в настоящей работе мы рекомендуем пользоваться действующими на сегодняшний день максимально допустимыми уровнями (для мышечной ткани и внутренних паренхиматозных органов, в мг/кг сырой массы ткани, соответственно: Pb – 0,5 и 0,6; Cd – 0,05 и 0,3; Hg – 0,03 и 0,1). При незначительных концентрациях (не более установленного максимально допустимого уровня для мышечной ткани) мощный разовый выброс загрязнителей в окружающую среду отсутствует.

Таким образом, предлагаемая методика проведения экологического мониторинга позволяет получить репрезентативные данные об общем состоянии природных сообществ в аспекте их загрязнения тяжелыми металлами [34].

Таблица 5.16. Виды диких парнокопытных и органы-индикаторы загрязнения среды токсичными элементами

Виды диких парнокопытных	Органы-индикаторы		
	Мышечная ткань	Почки	Печень
Долговременное (хроническое) загрязнение			
Лось	-	Pb, Cd	-
Косуля	-	Cd	-
Кабан	-	Hg	Pb
Кратковременное (разовое) загрязнение			
Лось	Pb	Hg, Cd	Hg,Pb,Cd
Косуля	Pb, Cd	Hg, Cd	Hg,Pb,Cd
Кабан	Hg	Hg, Cd	Hg,Pb,Cd

Для обнаружения долгосрочного (хронического) поступления свинца на территорию естественных местообитаний целесообразно использовать почки лося и печень кабана; кадмия – почки лося и косули; ртути – почки кабана.

При оценке краткосрочного (разового) загрязнения территории естественных местообитаний диких парнокопытных свинцом возможно использование мышечной ткани лося и косули, а также печени всех трех видов; по ртути информативна мышечная ткань кабана, а также печень и почки всех трех видов; по кадмию – почки всех трех видов [34].

Мониторинг микроэлементного статуса и его коррекция

Наряду с экологическим мониторингом по уровням тяжелых металлов крупных регионов экологическая оценка микроэлементного статуса как крупных районов, так небольших по площади агропедоценозов в настоящее время становится неотъемлемой частью охраны природы и рационального природопользования [49, 95, 162]. В отличие от тяжелых металлов микроэлементы обладают четко выраженной биологической ролью, обусловленной их участием в физиологических процессах растительного и животного организмов. Исходя из этого, а также учитывая тот факт, что в процессе интенсивного агропромышленного производства из агропедоценозов (почвенно-растительный комплекс полей и сенокосов) выносятся значительное количество подвижных форм микроэлементов, вследствие чего происходит обеднение угодий, оценка микроэлементного статуса является хотя и сложным, но необходимым мероприятием, позволяющим адекватно оценивать ситуацию и дающим возможность выбора тех или иных путей ее улучшения. С этой точки зрения предлагаемая методика является частью регионального экологического мониторинга окружающей природной среды и одновременно практическим руководством в области интенсивного агропроизводства.

Проведенное коллективом авторов исследование содержания меди, цинка и железа в диких травах и сыворотке крови верблюда в регионе Бутана [186] выявило соответствие уровней микроэлементов в кормах и сыворотке. Исследование было проведено на здоровых животных и в благополучном по микроэлементному статусу регионе. В этих условиях, по мнению авто-

ров, уровни элементов в сыворотке адекватно отражают их концентрации в кормовых травах.

Экспериментальным путем нами установлено, что концентрационные характеристики микроэлементов крови крупного рогатого скота в пределах различных регионов Российской Федерации не подчиняются статистическому закону нормального распределения, а существенно дифференцированы. Выявлены группы животных как с низким, так и с повышенным содержанием микроэлементов [115]. Вследствие этого использование химического состава крови для целей БГХ индикации в условиях неблагоприятной биогеохимической ситуации затруднительно. Напротив, выявленные закономерности химического состава органов и тканей парнокопытных животных (как диких, так и сельскохозяйственных) [125] позволяют рекомендовать их в качестве биологических мониторов геохимической среды их обитания.

Сущность предлагаемого метода сводится к определению микроэлементного статуса территории региона (административный район или область) посредством экологического мониторинга с использованием органов и тканей диких парнокопытных [64, 108, 123, 127], аналогичного мониторинга локального агропедоценоза с использованием сельскохозяйственных животных (крупный рогатый скот, овцы, свиньи) и последующей интегральной оценки наблюдаемой ситуации. В случае кризисной оценки нами предлагается комплекс мероприятий, направленный на коррекцию микроэлементного статуса агропедоценоза в зависимости от степени экологического неблагополучия.

В ходе первичной пробоподготовки используются те же реактивы и посуда, что и в методике, описанной в предыдущем подразделе. Дополнительно необходимы концентрированная соляная кислота (х. ч.), 2,3-диаминонафталин (спектрально чистый), ацетон (спектрально чистый), гексан (х. ч.), нашатырный спирт (чистый), тимоловый синий (лабораторный), трилон Б (лабораторный), гидроксиламиногидрохлорид (х. ч.), сульфат натрия безводный (х. ч.) [34].

Условия отбора, фиксации и первичной подготовки образцов органов и тканей диких парнокопытных соответствуют описанным в предыдущем разделе. Сельскохозяйственных животных необходимо алиментарно «привязать» к оцениваемому агропедоценозу, то есть их кормление должно осуществляться кормами с данного агропедоценоза [120]. Аналитическое определение осуществляют согласно общепризнанным методикам.

Оценку экологического статуса микроэлементов целесообразно начать с определения их уровней в мышечной ткани диких парнокопытных животных. Микроэлементы, в отличие от тяжелых металлов, обладают как верхним, так и нижним критическим уровнем. Иными словами, качество продукции охотничьего промысла, а равно и определяемое качество природной среды, ухудшается как в случае повышенного содержания микроэлемента в органах, так и в случае его недостатка (содержание ниже нижнего критического уровня). Нами приняты следующие критические уровни (нижний критический уровень/верхний критический уровень) нахождения микроэлементов в мышечной ткани (в мг/кг сырой массы): Cu – 0,5/5,0; Zn – 10,0/70,0 Mn – 0,1/2,5; Se – 0,05/1,0 [183]. Учитывая особенности питания диких парнокопытных, осуществляемого главным образом на территории

естественных биогеоценозов, сравнение фактического содержания микроэлементов в их мышечной ткани с нормативными данными позволяет адекватно оценить микроэлементный статус региона в целом. При достаточно полной алиментарной «привязке» к анализируемому агропедоценозу полученные данные более представительны, чем если бы анализировался уровень микроэлементов в почвенно-растительном комплексе.

Очевидно, что при уровнях микроэлементов в мышечной ткани сельскохозяйственных животных, не укладывающихся в интервал оптимальных концентраций между верхним и нижним критическими уровнями, микроэлементный статус агропедоценоза нуждается в коррекции тем более значительной, чем сильнее фактический уровень элементов отклоняется в ту или иную сторону.

Мировая и отечественная практика экомониторинга показывает, что при превышении уровней микроэлементов в мышечной ткани в 1,5-2 раза выше верхнего критического уровня эксплуатацию данного агропедоценоза необходимо прекратить [49, 57, 109, 124, 126, 127, 161, 162] из-за несоответствия продукции санитарным нормам [53]. Для установления причин загрязнения среды целесообразно воспользоваться соответствующими методиками экологического мониторинга [23-26, 30, 32].

В случае недостаточного уровня одного или нескольких микроэлементов в мышечной ткани с.-х. животных при нормальном содержании их в мясе диких парнокопытных (ситуация, характерная для агроценозов, подвергшихся интенсивной эксплуатации) для выбора необходимых мер по коррекции микроэлементного статуса агропедоценоза необходим градированный подход. В противном случае весьма вероятен эффект передозировки минеральных удобрений и загрязнения сельхозугодий избытком биологически активных химических элементов.

Прежде всего необходимо установить коэффициент недостатка микроэлемента в мышечной ткани с.-х. животных. Рассчитывают его по формуле:

$$K = N_y / \Phi_c,$$

где K – коэффициент недостатка, N_y – нижний критический уровень элемента в мышечной ткани (в мг/кг сырой массы ткани), Φ_c – фактическое содержание элемента в мышечной ткани с.-х. животных с обследуемого агропедоценоза (в мг/кг сырой массы ткани).

Эксперименты, проведенные нами в АОЗТ «Нива» Чернянского района Белгородской области в 1999-2003 гг., позволили определить меры по коррекции микроэлементного статуса агропедоценоза. В зависимости от величины коэффициента недостатка производится выбор тех или иных мероприятий по коррекции микроэлементного статуса агропедоценоза. По мере увеличения недостатка микроэлементов в агропедоценозы необходимо вносить их вначале в виде органических, а затем минеральных и специализированных микроудобрений. В ряде случаев положительных результатов удается достичь путем изменения режима использования сельскохозяйственных угодий. Пользование таким крайним средством, как микроудобрения, необходимо снизить до минимума. Оптимальной же мерой по коррекции микроэлементного статуса агропедоценозов следует признать внесение достаточного количества органических удобрений на фоне умеренной эксплуатации угодий (табл. 5.17).

Внесение специализированных микроудобрений допустимо лишь в условиях пашни при значениях К более 2, во всех остальных случаях возможен эффект передозировки и загрязнения агропедоценоза биологически активными химическими элементами.

Таблица 5.17. Выбор мероприятий по коррекции микроэлементного статуса агропедоценоза

Тип агропедоценоза	Значение коэффициента недостатка			
	0,5 и менее	От 0,5 до 1,5	От 1,5 до 2,0	Более 2,0
Пашня	Прекращение внесения минеральных удобрений; известкование почвы	Внесение органических удобрений	Внесение минеральных удобрений	Внесение специализированных микроудобрений
Сенокос	Засев многоукосными многолетниками	Умеренная эксплуатация	Внесение органических удобрений	Внесение минеральных удобрений
Пастбище	Введение режима сенокоса	Умеренная эксплуатация	Внесение органических удобрений	Внесение минеральных удобрений

При значениях менее 1 для пашни полезно прекращение внесения минеральных удобрений и известкование. Наиболее приемлемым решением для сенокосов и пастбищ при средних значениях К (0,5-1,5) является внесение органических удобрений на фоне умеренной эксплуатации.

Таким образом, для определения статуса меди, цинка, марганца и селена на территории крупного (порядка 100 000 гектаров и более) района целесообразно определять уровни микроэлементов в мышечной ткани диких животных; для мониторинга локального агропедоценоза – в мышечной ткани сельскохозяйственных животных. Коррекция микроэлементного статуса агропедоценоза возможна как путем внесения (или его отмены) органических, минеральных и специализированных микроудобрений, так и за счет изменения режима использования (пашня, сенокос, пастбище).

Мониторинг и детоксикация стойких хлорорганических пестицидов

Для целей проведения мониторинга по стойким хлорорганическим пестицидам нами был разработан соответствующий способ [73, 100]. Разработанная методика основана на извлечении анализируемых соединений из измельченных проб органическими растворителями, очистке полученных экстрактов, их концентрировании, определении посредством газожидкостной хроматографии с использованием электроннозахватного детектора уровней стойких хлорорганических пестицидов, с последующим их сравнением с существующими максимально допустимыми уровнями [86]. Учитывая отсутствие на сегодняшний день нормативных документов по диким парнокопытным, рекомендуем ориентироваться на нижеследующие. Допускается присутствие в жировой ткани ДДТ с метаболитами до 1,0 мг/кг сырой массы ткани, ГХЦГ (сумма изомеров) – до 0,2 мг/кг; в мышцах, почках и печени – обоих пестицидов до 0,1 мг/кг.

Пробы органов животных для планового мониторинга отбирают у здоровых, нормально упитанных особей, добытых в периоды, соответствующие

цели и задачам конкретного вида исследований (табл. 5.18). От каждой туши отбирают навески тканей массой 100 г. Пробы помещаются в герметичные полиэтиленовые контейнеры и фиксируются 48%-ным раствором этилового спирта. Наиболее целесообразно направлять образцы на исследование в аккредитованную Госстандартом лабораторию.

Использование в качестве биологических индикаторов загрязнения окружающей среды стойкими хлорорганическими пестицидами диких парнокопытных животных (лось, косуля, кабан) целесообразно по ряду причин. Во-первых, указанные виды представляют собой один из высших трофических уровней лесостепных экосистем, предшествующий хищникам (волк и волко-собачьи гибриды) и человеку. Известно, что кумулятивный эффект проявляется особенно сильно на высших ступенях пищевой пирамиды. И, несмотря на то, что с этой точки зрения выгоднее было бы привлечь для мониторинга волка, учитывая значение диких парнокопытных в охотничьем хозяйстве и масштабы потребления их продукции населением, целесообразнее использовать именно эти виды.

Во-вторых, свободно перемещаясь по территории местообитаний, эти животные (особенно лось) позволяют получить опосредованную информацию о загрязнении среды пестицидами. Известно, что в летне-осенний период в условиях Среднерусской лесостепи пищевой рацион парнокопытных включает корма антропогенного происхождения (сахарная свекла, подсолнечник, кукуруза), в то время как в зимний и ранневесенний сезоны эти животные практически полностью питаются естественными кормами. Эти особенности кормового поведения животных при соответствующем выборе времени отбора образцов (отстрел диких особей и фиксация их тканей) и подборе индикаторных органов и тканей позволяют провести многоплановое исследование региональной ситуации по уровням хлорорганических пестицидов в естественных и агрокультурных угодьях.

Интегральная оценка загрязнения обследуемой территории стойкими хлорорганическими пестицидами может проводиться в течение всего года (табл. 5.18). Наиболее подходящим видом для этого исследования является лось (практически, возможно использование любого из трех видов). Объективную информацию можно получить, определив уровни пестицидов в околопочечном жире животных. Это связано с тем, что данная ткань является одним из наиболее интенсивных накопителей пестицидов. Колебания их уровней в околопочечном жире в наименьшей степени, среди всех тканей, подвержены сезонным изменениям.

Таблица 5.18. Выбор оптимального периода пробоотбора, индикаторного органа и вида диких парнокопытных для мониторинга стойких хлорорганических пестицидов

Вид мониторинга	Период пробоотбора	Орган (ткань)	Вид животного
Общая оценка крупного района	В течение всего года	Околопочечный жир	Лось
Оценка лесного массива	Март-апрель	Печень	Косуля
Оценка агропедоценоза	Август-октябрь	Печень, почки	Кабан

Оценку локального лесного массива целесообразно проводить в период с марта по апрель. Ему предшествует несколько месяцев, в течение которых животные практически полностью питаются естественными кормами, что вызывается отсутствием или труднодоступностью (глубокоснежье) кормов на сельскохозяйственных полях. Для оценки локального лесного массива наиболее подходит косуля. Кабан также может быть использован. Лишь органы и ткани лося не способны отражать локальную ситуацию в достаточно полной мере, поскольку даже в самые суровые и многоснежные зимы в условиях Среднерусской лесостепи особи этого вида в течение всего года активно перемещаются по территории местообитаний. Оптимальным индикаторным органом для данного исследования следует признать печень, поскольку она в более активной мере, по сравнению с околопочечным жиром, реагирует на поступления пестицидов в период, непосредственно предшествующий анализу. Уровни же в околопочечном жире отражают их накопление в течение более продолжительного периода времени.

Исследование степени загрязнения стойкими хлороорганическими пестицидами полей сахарной свеклы, подсолнечника, кукурузы и других технических и кормовых культур является наиболее сложным. В период созревания таких технических культур в Среднерусской лесостепи их доля в кормовом балансе диких парнокопытных составляет до 80% и более [15, 16, 100, 101]. Для получения адекватной информации необходимо, кроме использования соответствующего вида- и органа-индикатора, привлечение квалифицированных кадров среди экологической службы района проведения работ, а также работников охотничьего и лесного хозяйства. Наиболее подходящими органами для целей данной оценки являются печень и почки кабана. Сложность заключается в организации пробоотбора, а точнее – в отстреле именно тех особей, которые потребляют корма непосредственно с данного агроценоза. В связи с этим необходимо четко организовать наблюдение за кормовой активностью диких парнокопытных вблизи обследуемого с.-х. поля. На практике это выражается в учете кабаньих семей, регулярно посещающих данное поле, и отстреле тех особей, которые в наибольшей степени осуществляют здесь кормление.

Наиболее информативны данные, полученные как можно позднее по сезону года. Обычно это период с августа по октябрь – в зависимости от сроков уборки с.-х. культур. Таким образом, применение диких парнокопытных (лося, косули и кабана) в зооиндикации стойких хлороорганических пестицидов позволяет исследователям достичь ряда ценных результатов. Основными из них являются репрезентативность, связанная с экологической близостью этих животных к человеку, и возможность проведения с помощью парнокопытных многоплановой оценки территории региона [45, 101, 117, 127].

Актуальность проблемы утилизации и минимизации воздействия пестицидов на все звенья экологической пищевой цепи очевидна. Особый интерес представляет выбор средств для обезвреживания стойких пестицидов непосредственно в организме высших млекопитающих, в том числе диких и сельскохозяйственных парнокопытных, дающих основную часть мясной продукции, потребляемой человеком. На момент разработки нашего способа [77] подобные методики в мировой и отечественной практике отсутствовали.

Разработка предлагаемого способа стала возможной в результате проведенных нами исследований метаболизма стойких хлорорганических пестицидов в животных организмах. Установлено, что п,п'-ДДТ, линдан и гептахлор при их алиментарном поступлении в организм теплокровных животных вовлекаются в два основных биохимических процесса: окисление и гидроксилирование. Активирование последнего процесса проводится путем введения в организм животных метионина и фенилаланина. Это, в свою очередь, ведет к усиленному выведению хлорорганических пестицидов из организма за счет усиления действия ферментов дегидрохлорирования. При этом метионин действует в качестве активатора дегидрохлориназы, а фенилаланин активирует гидроксилазы, поэтому для детоксикации пестицидов рекомендованы именно эти аминокислоты.

В лабораторном эксперименте трем группам крыс живым весом 150-200 г (по 10 голов) в течение 30 дней скармливали комбикорм с добавками пестицидов и выпаивали воду с аминокислотами, а также без добавок по схеме, представленной в табл. 5.19. Аминокислоты – фенилаланин, метионин – в количестве по 50 мг каждого растворяли в 1 л воды.

Таблица 5.19. Схема скармливания стойких хлорорганических пестицидов и аминокислот крысам

Группа животных	Добавки				
	мг на 1 л воды		мг на 1 кг комбикорма		
	Метионин	Фенилаланин	п,п'-ДДТ	Линдан	Гептахлор
I опытная	50	50	1	1	1
II опытная	-	-	1	1	1
III контроль	-	-	-	-	-

Основной раствор пестицидов готовили на ацетоне в концентрации 1 мг/мл. Затем пипеткой вводили 1 мл раствора пестицидов в 50 мл 50%-ного раствора этилового спирта в воде. Этим раствором обрабатывали 1 кг комбикорма 1 раз в неделю. Таким образом готовили корм для I и II группы животных. Животным I группы выпаивали воду с аминокислотами. Животным II группы выпаивали обычную воду. Для животных III группы корм обрабатывали 50%-ным этиловым спиртом, а выпаивали также обычную воду. Крысам скармливали по 25 г комбикорма в сутки в течение 30 дней. В конце опытного периода мышечную и жировую ткани исследовали на содержание остаточных количеств пестицидов. Результаты исследований приведены в табл. 5.20.

Экспериментальными работами установлено, что к истечению месячного периода достигается необходимый эффект снижения токсичности пестицидов и «кривая детоксикации» выходит на плато. Дальнейшее потребление аминокислот экономически нецелесообразно.

Использование предлагаемого способа детоксикации рекомендовано в случае возникновения критической ситуации с потреблением животными кормов с повышенным содержанием хлорорганических пестицидов (обнаружение в кормах повышенного количества этих соединений) и обязательно

его использование в периоды плановых убоев скота за 1 месяц до его проведения. В охотничьем хозяйстве также целесообразно проведение детоксикации стойких пестицидов в случае загрязнения угодий этими опасными ксенобиотиками.

Таблица 5.20. Результаты опыта по детоксикации стойких хлоорганических пестицидов в организме крыс

Группа животных/ показатель	Содержание пестицидов (мг/кг сырой ткани)					
	Жировая ткань			Мышечная ткань		
	Линдан	Эпоксид гептахлора ¹	п,п'-ДДТ	Линдан	Эпоксид гептахлора	п,п'-ДДТ
I	0,65± 0,25	3,47± 0,53	7,67± 0,54	0,033± 0,004	0,193± 0,022	Следы п,п'-ДДД, п,п'-ДДЭ
II	1,73± 0,17	6,97± 0,37	13,63± 1,46	0,13± 0,017	0,300± 0,048	Следы п,п'-ДДД, п,п'-ДДЭ ³
III	следы ²	следы	следы	следы	следы	следы
Кэф. раз-й (t _{2,1})	3,60	2,92	3,82	5,39	2,02	-
Достовер- ность (P)	≤0,02	≤0,05	≤0,02	≤0,01	≤0,05	-

Примечание: ¹ – эпоксид гептахлора – нормальный метаболит гептахлора в животных организмах; ² – содержание менее 0,02 мг/кг; ³ – п,п'-ДДД и п,п'-ДДЭ – естественные метаболиты п,п'-ДДТ.

Исходя из полученных нами данных, можно сделать вывод, что для общей оценки загрязнения стойкими хлорорганическими пестицидами территории крупного (порядка 100 тысяч гектаров и более) района наиболее информативен окологепаточный жир лоса; для оценки локального лесного массива – печень косули; для оценки агропедоценоза – печень и почки кабана. Для каждого вида мониторинга необходимо придерживаться определенных сроков пробоотбора.

В критических ситуациях, связанных с потреблением с.-х. животными кормов, загрязненных стойкими пестицидами, за месяц перед убоем рекомендуется проводить детоксикацию путем выпаивания воды с аминокислотами фенилаланином и метионином в количестве по 50 мг на 1 л воды.

Мониторинг медь-молибденового и молибден-вольфрамового дисбаланса в организме крупного рогатого скота и среде.

Как известно из литературных источников, на молекулярном уровне молибден и медь конкурируют за активный центр в ксантинооксидазе [131, 146, 147, 165]. В экспериментах доказана активация фермента оксидом молибдена [225]. Оказалось, что изоферментный спектр энзима в различных биогеохимических провинциях меняется, а в условиях избытка меди появляется ксантинооксидаза, содержащая Cu. При этом степень замещения молибдена медью зависит от концентрации металлов в рационе животных и среде [111, 175].

Нами было проведено определение микроэлементов в почвах, водных растениях и животных организмах (молоко, кровь и волосной покров) в условиях ряда открытых месторождений и фоновых территорий Северного Кавказа и Забайкалья [121, 159, 160]. Цель данной работы состояла в выяснении особенностей аккумуляирования меди и молибдена в организме животных на фоне различного содержания вольфрама в среде и кормах

и возможного включения молибдена и вольфрама в ксантиноксидазу молока коров. При этом одна из задач исследования состояла в поиске территорий, обогащенных в разной степени молибденом, медью и вольфрамом.

Полевые исследования были проведены летом 2009-2011 гг. на территории рудных ландшафтов медно-молибденовых месторождений и фоновых территорий Восточного Забайкалья (Жирекенский, Бугдаинский, Шахтаминский карьеры) и Северного Кавказа (Тырныаузский горно-обогатительный комбинат) с отбором пород, почв, растений, природных вод, растений, волосяного покрова и крови крупного рогатого скота, а также молочных продуктов. Молоко, айран, сливки и пахта были предоставлены нам жителями п. Кудиново (Московская обл., фон), п. Заюково и г. Прохладный (Кабардино-Балкарская республика, фон), а также с. Былым и г. Тырныауз (территории с повышенным содержанием молибдена и вольфрама в среде и кормах).

Определение меди, молибдена и железа в образцах проводилось методом атомной абсорбции по стандартным методикам. Биоматериал минерализовали смесью азотной кислоты и пероксидом водорода как в открытых системах, так и в закрытых (микроволновое разложение). При анализе почв пробы обрабатывали фтористоводородной, азотной и хлорной кислотами. Измерение концентраций меди осуществляли методом атомной абсорбции в пламенном варианте на приборе «Квант-2А», а молибдена – методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией на приборе «Квант-Z.ЭТА» с зеемановским корректором фона. Погрешность измерений не превышала 5%. Точность методик контролировали посредством анализа стандартных образцов почв, растений и волос. При элементном анализе почв, растений, тканей и жидкостей животных и фракций растворов на содержание W использовали ИСП-масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (модель 7500 CE фирмы «Agilent Technologies», США). Измерения проводили в сканирующем режиме и количественно, используя стандартные растворы Cu, Mo, W и Fe.

Проводились эксперименты с целью оценки воздействия металлов на активность ксантиноксидазы молока. Использовали фермент, выделенный из пахты. В этом случае применяли известный метод [165], модифицированный Цой Г.Г. [131] и предусматривающий трехкратное высаливание фермента сульфатом аммония и очистку посредством ионной хроматографии на геле сефадекса G-200 (колонка 2,5 см x 30 см). 1 л пахты концентрировали до 50 мл обессоленного экстракта. В колонку вносили 5-10 мл раствора белка. При элюировании 0,1 М фосфатным буфером получали достаточно чистый фермент, что оценивалось на основании измерения активности фракций, содержания молибдена и других параметров. Последующую очистку ксантиноксидазы осуществляли на препаративной колонке (2,5 см x 30 см с TSKGEL HW-65F) и на полупрепаративной колонке TSKGEL G3000SW (0,78x30 см, зернение сорбента 10 мкм). Фракции анализировали посредством гель-эксклюзионной ВЭЖХ на колонке BioSep-SEC-2000 (5 мкм, 145 А, 0,6 x 30 см, ООН-2145-ЕО) с УФ-детектированием (212, 220, 260 и 280 нм). Элюент – 0,1 М фосфатный буфер (pH=6,8), расход – 0,35 мл/ мин. Часть фракций с этой колонки анализировали посредством ААС и ИСП-масс-спектрометрии.

Определение флавинадениндинуклеотида проводили посредством ВЭЖХ, используя колонку Jupiter (0,45 x 15 см) и хроматограф со спектрофлуориметрическим детектором RF-530 (Shimadzu). Возбуждающий свет с максимумом при длине волны 450 нм; максимум флуоресцентного света при 525 нм. Использовали кислый элюент, содержащий уксусную кислоту, ацетонитрил (рН=3) с добавкой органического основания, расход – 0,75 мл/мин. В качестве стандарта использовали рибофлавин и его производные. Экстракт или раствор ксантиноксидазы обрабатывали 11%-ной трихлоруксусной кислотой и после центрифугирования 20 мкл надосадочной жидкости инъецировали непосредственно в камеру ввода образца.

Обнаружено обогащение почвообразующих пород микроэлементами (Cu, Mo, W) в районе Жирекенского рудника, Тырныауза и Бугдаинского месторождения. При этом содержание металлов соответствует их рудным характеристикам [62]. В отличие от Жирекенского месторождения, Тырныаузская и Бугдаинская аномалии содержат повышенные концентрации вольфрама. Нетрудно заметить, что уровень содержания вольфрама в грунтах Тырныаузского карьера заметно превосходит концентрации молибдена и меди.

Содержание элементов здесь выше на 2 порядка по сравнению с породами фоновых территорий. Установлено, что почвы долины р. Баксан также заметно обогащены и молибденом, и вольфрамом (Кк составляет 44-85 и 35-100, соответственно), что связано с рудной минерализацией. В целом, почвы отражают химический состав пород. Однако почвенный процесс накладывает свой отпечаток. В частности, пойменные торфянистые и луговые почвы, как правило, обогащены медью в результате взаимодействия с гуминовыми кислотами. Это особенно четко прослеживается при анализе почвенных профилей (от высотного карьера до пойменных низинных участков горных ландшафтов). Латеральная же миграция молибдена (и, возможно, вольфрама) связана с увеличением водорастворимых форм микроэлементов и экстрагируемых ацетатным буфером соединений [156, 165].

Таким образом, как почвообразующие породы, так и почвы аномальных участков в различной степени обогащены медью, молибденом и вольфрамом. При этом наиболее высокими концентрациями вольфрама характеризуются породы и почвы Тырныаузского рудного поля. При биогеохимических исследованиях вольфрам-молибденовых рудных ландшафтов Северного Кавказа (Тырныауз) и фоновых территорий (Подмосковье) установлено не только аккумулятивное накопление металлов почвами, но и пастбищными растениями (табл. 5.21). Концентрации железа в растениях отдельных территорий не имеют резких отличий и изменяются в пределах 200-500 мг/кг. По уровню содержания меди также не наблюдается заметных отличий между обследуемыми территориями. Однако по содержанию молибдена и вольфрама отличия весьма существенны. Наиболее интенсивно вольфрам и молибден аккумулируются в пределах рудной аномалии (Тырныауз, Былым). При этом Былым представляет собой вторичную биогеохимическую провинцию в результате сноса большого объема терригенного материала с рудных карьеров и участков Тырныауза.

Указанные металлы были обнаружены не только в молоке коров, но и в пахте. При этом содержание их в пахте увеличивалось в 5-10 раз как

в рудных, так и в контрольных районах. Так, в пахте из контрольного района (Кудиново) обнаружено (в мкг/л): Cu – 130, Mo – 93, W – 0,4, а в пахте, полученной из молока коров в Тырныаузе: Cu – 684, Mo – 556, W – 4,3 мкг/л (табл. 5.22).

Таблица 5.21. Уровень содержания металлов в укосах растений из различных районов (в мг/кг возд.-сухой массы)

Место отбора	Fe	Mo	Cu	W
Кудиново	390±137	0.32±0,12	3.3±0,9	0.01±0,006
Заюково	341±77	1,8±0,3	10,1±6,8	12,2±2,1
Былым	628±95	2,9±0,5	7,9±1,0	0,79±0,12
Тырныауз	350±78	2,5±0,4	10,1±1,7	3,6±0,7

Таблица 5.22. Содержание элементов в молоке и пахте животных из аномальных (Тырныауз, Былым) и фоновых (Кудиново, Заюково) территорий (мкг/л)

Место отбора	Молоко				Пахта			
	Fe	Cu	Mo	W	Fe	Cu	Mo	W
Кудиново	22±2,9	13±2,0	8±2,9	0.05±0,01	84±11	130±16	93±11	0.4±0,1
Заюково	29±4,1	12±2,8	14±3,9	0.08±0,01	102±15	148±18	189±23	0.1±0,1
Былым	34±4,9	52±7,5	42±7,6	0.22±0,03	68±9	110±15	174±19	2.0±0,3
Тырныауз	56±7,9	60±8,0	56±10,0	0.50±0,08	112±17	684±88	556±79	4.3±0,6

Учитывая известную связь молибдена и меди с ферментом ксантиноксидазой молока, данный энзим был выделен из пахты животных из контрольных районов (Кудиново, Заюково) и аномальных по молибдену и вольфраму территорий (Тырныауз, Былым). Был использован известный способ выделения и очистки фермента [131, 165], модифицированный нами с учетом современных технических возможностей. Для очистки фермента применяли последовательное хроматографирование экстракта на препаративной и полупрепаративной колонках TSKGEL HW 65F и TSKGEL G3000SW, поставляемых фирмой TOSOH BIOSCIENCE (Япония). Данный сорбент обладал большей эффективностью при разделении белков по сравнению с сефадексом G-200: число теоретических тарелок возросло в несколько раз.

Ряд фракций фермента был очищен посредством колоночной хроматографии на сорбенте TSKGEL и проанализирован на содержание белка, активность фермента ксантиноксидазы и содержание металлов. При фракционировании фермента были обнаружены 2 фракции, содержащие преимущественно молибден и медь, а также молибден и вольфрам.

При хроматографировании очищенных фракций на колонке BioSep-SEC-2000 было установлено изменение характера хроматограмм в процессе элюирования их из колонки сорбента. Фракция, содержащая медь, имела

время удерживания значительно меньше, чем фракция, содержащая молибден и вольфрам. При этом максимуму пиков соответствовали молекулярные массы в 230 и 200 КДа, равные молекулярной массе ксантиноксидазы. Практически все фракции с максимальным содержанием белка обладали высокой ксантиноксидазной активностью. При этом в опытах *in vitro* было установлено определенное влияние металлов на активность ксантиноксидазы молока коров. Внесение ионов металлов даже в количестве 1 мкг на 4 мл раствора оказывало заметное ингибирующее влияние на активность фермента. При этом в большинстве случаев активность фермента снижается. Особенно сильное влияние оказывают ртуть и вольфрам. Таким образом, эффект дифференцированного включения металлов в ксантиноксидазу сопровождается изменением ее активности, что необходимо учитывать при физиологической оценке состояния млекопитающих, обитающих в экстремальных геохимических условиях.

Очищенные фракции фермента имели параметры, свойственные ксантиноксидазе молока (см.: глава 4, табл. 4.10). В табл. 4.10 приведены сравнительные данные по характеристике образцов фермента, выделенных нами и другими исследователями [121, 131]. В последнем случае результаты исследований фермента на содержание вольфрама отсутствуют. Авторы использовали фотометрический метод определения молибдена с цинк-дитиолом, который не позволял дифференцировать содержание молибдена и вольфрама, так как оба металла реагировали с цинк-дитиолом аналогично.

Следует заметить, что содержание вольфрама в ферменте сравнительно меньше, чем молибдена, но оно практически сравнимо с количеством меди. Количество W в очищенной фракции фермента снижается по сравнению с содержанием его в субстрате (пахте). Если учесть общее содержание вольфрама в пахте и во всей фракции очищенного фермента, то возникает предположение, что не весь металл включается в ксантиноксидазу молока. Возможно также, что часть W теряется в процессе очистки фермента. Кроме того, в процессе хранения выделенного фермента часть его гидролизуеться до субъединиц, так как при анализе энзима на хроматограммах появляются пики, соответствующие молекулярной массе 130 и 40 КДа, что согласуется с существующими данными [97].

Можно предположить, что существуют другие белки, близкие по молекулярной массе ксантиноксидазе, которые содержат вольфрам. Включение вольфрама, наряду с молибденом и медью, во фракции ксантиноксидазы установлено. При этом дальнейший анализ фермента позволит установить дифференциацию ксантиноксидазы на изоформы и подтвердить предположение о существовании W-содержащего фермента.

Таким образом, при биогеохимических исследованиях вольфрам-молибденовых рудных ландшафтов Северного Кавказа (Тырныауз) и фоновых территорий впервые установлено аккумуляирование вольфрама не только растениями и почвенными микроорганизмами [97, 129], но и включение вольфрама в ксантиноксидазу молока млекопитающих. При увеличении уровня содержания Mo и W в среде, в рудных районах, миграция последнего резко усиливается. Полученные данные меняют существующие представления о биологической роли вольфрама в организме млекопитающих.

Однако механизм включения W в ксантинооксидазу млекопитающих еще предстоит выяснить.

На основании результатов проведенных исследований нами разработан способ мониторинга медь-молибдененового и молибден-вольфрамового дисбаланса в организме крупного рогатого скота и среде их обитания [80]. Изобретение относится к области ветеринарии и охраны среды обитания человека, поскольку получение экологически чистой продукции животноводства непосредственно влияет на качество продуктов питания людей. Способ может быть использован для ранней диагностики, в том числе при стертых клинических проявлениях, затрудняющих постановку диагноза обычными диагностическими методами.

Задача, на решение которой направлено изобретение, заключается в прижизненной экспресс-диагностике хронических состояний дисбаланса меди с молибденом и молибдена с вольфрамом у с.-х. парнокопытных (ARTIODACTYLA) и среде их обитания различной этиологии без применения сложной биопсии внутренних органов и связанных с этим материальных затрат и потерь продуктивности животных. Ввиду сравнительной простоты метода вполне возможно его применение для целей широкомасштабного обследования крупных регионов с последующим картированием.

Поставленная задача решается тем, что в способе биогеохимической диагностики микроэлементного дисбаланса у сельскохозяйственных парнокопытных животных, включающем подготовку проб биоиндикаторов, определение в них содержания микроэлементов и оценку полученных результатов, в качестве биоиндикаторов используют образец пахты, выделенный из молока, определяют в нем валовое содержание меди, молибдена и вольфрама, находят отношение валовых содержаний Cu/Mo и Mo/W, причем при значениях отношения Cu/Mo не превышающих 1, а отношения Mo/W не превышающих 250 считают, что дисбаланс микроэлементов в организме животных и среде их обитания отсутствует, а при превышении указанных значений диагностируют наличие микроэлементного дисбаланса.

У лактирующих самок сельскохозяйственных парнокопытных, обычно это крупный рогатый скот, берется образец молока объемом не менее 500 мл. Для статистически достоверного диагностирования микроэлементного дисбаланса у животных достаточно отобрать образцы молока у 1% лактирующих особей дойного стада (но не менее 3 особей – в случае небольшого хозяйства). Для уверенной констатации регионального микроэлементного дисбаланса необходимо исследовать не менее чем по 3 образца молока на каждую 1000 га с.-х. угодий (сенокосы и выпасы). При этом алиментарная привязка животных должна быть максимальной – полное отсутствие привозных комбикормов.

В полиэтиленовой или стеклянной таре с завинчивающейся крышкой образец доставляется в лабораторию, где производится его дальнейшая пробоподготовка и аналитическое определение химических элементов.

Пробоподготовку производят в два этапа:

Первый этап (первичная пробоподготовка):

1. Молоко выдерживают в холодильнике в течение не менее 24 часов при температуре от +3 до +7°C.

2. Аккуратно снимают сливки в количестве не менее 50 мл.

3. Используя шюттель-аппарат, отделяют сливочное масло.

4. Отбирают образец пахты (полупрозрачная белесая жидкость, остающаяся после отделения масла) объемом не менее 20 мл, который поступает на второй этап аналитической пробоподготовки.

Пахта представляет собой жидкий продукт после сбивания сливок или сметаны при получении масла. В результате этого процесса получается мутная, кисловатая на вкус жидкость, которая многими своими свойствами похожа на сыворотку. Она содержит полезные, биологически активные вещества.

В пахте есть белки, жиры, молочный сахар – лактоза, органические кислоты. Много в ней различных химических элементов – калия, натрия, кальция и магния, фосфора и железа, а также витамины группы В, витамины Е и РР и витамина С. Пахта в большом количестве содержит Cu-Mo-ксантиноксидазу, а также обнаруженную нами новую фракцию – W-содержащую ксантиноксидазу [34].

Аналитическую пробоподготовку (второй этап) и приборное определение меди, молибдена и вольфрама производят согласно утвержденному методу масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргонной плазмой [63]. Полученные данные усредняют общепринятыми математическими методами и определяют отношение валовых содержаний Cu/Mo и Mo/W.

Разработанный нами метод диагностики позволяет прижизненно устанавливать наличие у животных микроэлементного дисбаланса различной этиологии, а равно и устанавливать нарушение естественных соотношений элементов в среде их обитания. Он сравнительно прост и позволяет практически одновременно обследовать значительное количество животных и крупный регион в целом. Способ может быть использован для экологического картирования, выявления неблагоприятных участков исследуемых регионов и дифференцированной оценки загрязнения регионов молибденом и вольфрамом.

Таким образом, для обнаружения медь-молибденового и молибден-вольфрамового дисбаланса в организме крупного рогатого скота и среде обитания наиболее информативной биологической жидкостью является пахта. Метод позволяет получать репрезентативную информацию в условиях биогеохимических провинций природно-техногенного происхождения, характеризующихся повышенной мозаичностью содержания химических элементов в почвенно-растительном комплексе.

В результате оценки различных методов биогеохимической индикации, применяемых для определения микроэлементного статуса территорий, установлено следующее.

Распределение микроэлементов в компонентах природной среды и организмах как фоновых, так и аномальных территорий носит сложный характер. В случае сельскохозяйственных животных основную роль играют корма и методы коррекции микроэлементозов различной этиологии. Мышечная ткань и висцеральные органы диких парнокопытных адекватно отражают присутствие химических элементов в биомассе растений естественных местообитаний, а связь с уровнями в почве значительно слабее.

Среди микроэлементов (Zn, Cu, Mn, Mo, Co, As, Se) в крови дойных коров из различных регионов России наиболее высокий размах варьирования характерен для концентраций цинка. Установлена биогеохимическая диф-

ференциация микроэлементов в крови животных. Повышенные концентрации цинка и молибдена характерны для полиметаллических и гипермолибденовых провинций. Распределение концентраций микроэлементов в пределах каждого региона не подчиняется статистическому закону нормального распределения. Существуют группы животных как с низким, так и с относительно повышенным содержанием микроэлементов. Существенное влияние оказывают условия кормления и тип используемых премиксов.

Химический микроэлементный состав волосяного покрова парнокопытных животных практически не зависит от цвета, а также пола и возраста животного. Выявленные закономерности накопления микроэлементов этой опорно-покровной тканью позволяют использовать ее для диагностики хронических микроэлементозов различной этиологии. Для заболеваний, связанных с избытком или с недостатком тех или иных химических элементов, представительность волос с кисти хвоста значительно различается. Наибольшее диагностическое значение химический элементный состав волос имеет относительно гипермикроэлементозов Sr, Cu, Mo, Pb, Hg, Cd, Se и гипомикроэлементозов Zn, Co, Se, Mn.

Обнаруженные закономерности накопления микроэлементов органами и тканями животных дают возможность использовать эти ткани для целей экологического мониторинга естественных местообитаний и сельскохозяйственных угодий. Исходя из конкретных задач, виды животных, сроки отбора образцов и органы, подвергаемые анализу, различаются.

Кроме химического элементного состава органов и тканей животных, в настоящее время в биогеохимической индикации начинают применять методы молекулярных биомаркеров. В ряде случаев они недостаточно разработаны для практического применения, но являются перспективными для комплексной диагностики микроэлементозов растений, животных и человека.

Следует заметить, что в пределах биогеохимических провинций различного генезиса организмы адаптируются к экстремальным уровням макро- и микроэлементов, включая определенные повышенные концентрации химических элементов, образующих токсичные соединения. Это проявляется как в масштабах их накопления организмами, так и в специфике отражения концентрационной и рассеивающей функций живого вещества. Тем не менее, масштабы техногенеза таксонов биосферы требуют от нас пристального внимания к проблемам преобразования природы и ее сохранения в оптимальном состоянии [11, 20, 22, 37, 47, 83, 88, 89, 130, 132, 133].

Литература

1. Абалаков А.Д., Медведев Ю.О. Нормирование антропогенных нагрузок на экосистемы // Экологическое нормирование: проблемы и методы. Тез. докл. М. 1992. С. 215-221.
2. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. М.: Медицина, 1991. 496 с.
3. Александрова Т.Д. Нормирование антропогенно-техногенных нагрузок на ландшафты как научная задача // Научные подходы к определению норм нагрузок на ландшафты. М.: Изд-во ИГ АН СССР, 1988. С. 167-178.

4. *Аишурбеков Т.Р.* Содержание некоторых макро- и микроэлементов в волосах различных домашних животных // Судебно-медицинская экспертиза, 1975. № 1. С. 37-38.
5. *Барановская Н.В., Рихванов Л.П., Игнатова Т.Н. и др.* Очерки геохимии человека. Томск: Изд-во ТПУ. 2015. 378 с.
6. *Безель В.С.* Экологическая токсикология: популяционный и биоценотический аспекты. Екатеринбург: Изд-во «Гошицкий», 2006. 280 с.
7. Биоэлементный статус населения Беларуси: экологические, физиологические и патологические аспекты / Под ред. Н.А. Гресь, А.В. Скального. Минск: Харвест, 2011. 352 с.
8. *Борисов М.С., Хабаров М.В., Хабаров В.Б., Ермаков В.В.* Костно-суставная патология у крупного рогатого скота при гипермикроэлементозах // Ветеринария, 2008. № 11. С. 45-49.
9. *Воробейчик Е.Л., Садыков О.Ф., Фарафонов М.Г.* Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем (локальный уровень). Екатеринбург: «Наука», 1994. 158 с.
10. *Габрашанска П., Недкова Л.* Вопросы геохимической экологии диких и охотничьих животных // Биологическая роль микроэлементов. М: Наука, 1983. С. 71-75.
11. *Галимов Э.М.* Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: Едиториал УРСС, 2001. 256 с.
12. *Гарипова Р.Ф.* Биотестирование и экоанализ в мониторинге территорий, подверженных микроэлементному загрязнению / Автореф. ... д.б.н. Оренбург, 2011. 40 с.
13. *Гашкина Н.А., Тацкий Ю.Г., Удачин В.Н., Аминов П.Г.* (2015) Биогеохимическая индикация загрязнения окружающей среды (на примере влияния крупного медеплавильного комбината) // Геохимия, 2015. № 3. С. 264-275.
14. ГОСТ 26933-86 «Сырье и продукты пищевые. Метод определения кадмия». М: Госстандарт, 1987. 11 с.
15. *Гусев А.А.* Животные на заповедных территориях. Воронеж: Ц.-Ч. книжное изд-во, 1989. 207 с.
16. *Гусев А.А., Покаржевский А.Д.* Роль копытных в потоке веществ биогеоценозов Центрально-Черноземного заповедника // Эколого-фаунистические исследования центральной лесостепи Европейской части СССР. М., 1984. С. 139-152.
17. *Дегтярев А.П., Ермаков В.В.* Эколого-геохимическая оценка бассейна р. Ардон (Северная Осетия) // Геохимия, 1998. № 1. С. 88-94.
18. *Дженбаев Б.М.* Геохимическая экология наземных организмов. Бишкек, 2009. 242 с.
19. *Дзыбов Д.С.* О некоторых методологических основах экологического нормирования // Экологическое нормирование: проблемы и методы. Тез. докл. М., 1992. С. 77-79.
20. *Докучаев В.В.* Дороже золота русский чернозем. М.: Изд-во МГУ, 1994. 544 с.
21. *Дребицкас В.* О содержании йода в волосах коров при различном поступлении его в организм // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. Т. 2. М., 1966. С. 577-578.
22. *Дудкин Ю.И.* Определение экологического качества черноземов, загрязненных тяжелыми металлами // Тез. докл. Межд. научн. конф. «Биологические проблемы устойчивого развития природных экосистем», Часть II. Воронеж, 1996. С. 68-71.
23. *Ермаков В.В.* Биогеохимическая дифференциация континентальных биогеоценозов // Геохимические процессы в биогеоценозах // Доклады на XVI ежегодном чтении памяти акад. В.Н. Сукачева. М.: Биоинформсервис, 1999. С. 4-46.
24. *Ермаков В.В.* Биогеохимическая эволюция таксонов биосферы в условиях техногенеза // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы / Тр. Биогеохим. лаб.; Т. 24. М.: Наука, 2003. С. 5-22.

25. *Ермаков В.В.* Биогеохимические провинции: концепция, классификация и экологическая оценка // Основные направления геохимии. М.: Наука, 1995. С. 183-196.
26. *Ермаков В.В.* Биогеохимическое районирование континентов // Биогеохимические основы экологического нормирования. М.: Наука, 1993. С. 5-24, с. 274-280.
27. *Ермаков В.В.* Биологическая трансформация хлорорганических и ртути-содержащих пестицидов / Автореф. ... д.б.н. М.: МВА, 1986. 34 с.
28. *Ермаков В.В.* Геохимическая экология и биогеохимические критерии оценки экологического состояния таксонов биосферы // Геохимия, 2015. № 3. С. 203-221.
- 28а. *Ермаков В.В.* Индикация биогеохимических аномалий по химическому составу волос // Биогеохимическая индикация аномалий: Материалы V Биогеохимических чтений, посвященных памяти В.В. Ковальского. М.: Наука, 2004. С. 53-85.
29. *Ермаков В.В.* Флуориметрическое определение селена в продуктах животноводства, органах (тканях) животных и объектах окружающей среды // Методические указания по определению пестицидов в биологических объектах. М.: ВАСХ-НИЛ, 1987. С. 8-18.
30. *Ермаков В.В., Алексеева С.А., Дегтярев А.П., Замана С.П., Карпова Е.А., Кречетова Е.В., Петрунина Н.С., Тютиков С.Ф.* Биогеохимические критерии и проблемы взаимодействия микроэлементов: экологические аспекты // Научные аспекты экологических проблем России. Тезисы докладов всероссийской конференции, посвященной памяти академика А.Л. Яншина в связи с 90-летием со дня рождения. Москва, 13-16 июня 2001 г. СПб: Гидрометеиздат, 2001. С. 54.
31. *Ермаков В.В., Ковальский В.В.* Биологическое значение селена. М.: Наука, 1974. 300 с.
32. *Ермаков В.В., Петрунина Н.С., Алексеева С.А., Гаранина Н.С., Дегтярев А.П., Дегтярева О.В., Дикарева А.В., Карпова Е.А., Кречетова Е.В., Тютиков С.Ф., Устенко В.В.* Биогеохимические критерии оценки изменения биогеоценозов // Проблемы изучения и охраны заповедных природных комплексов. Материалы научной конференции, посвященной 60-летию Хоперского заповедника (пос. Варварино, Воронежская область, 21-25 августа 1995 г.). Воронеж: Изд-во ВГУ, 1995. С. 167-169.
33. *Ермаков В.В., Петрунина Н.С., Тютиков С.Ф. и др.* Концентрирование металлов растениями рода *Salix* и их значение при выявлении кадмиевых аномалий // Геохимия, 2015. № 11. С. 978-990.
34. *Ермаков В.В., Тютиков С.Ф.* Геохимическая экология животных / Отв. ред. акад. Россельхозакадемии В.Т. Самохин. М.: Наука, 2008. 315 с.
35. *Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Данилова В.Н. и др.* Особенности аккумуляции молибдена, меди и рения в биогеохимической пищевой цепи // Вестник РФФИ, 2013. № 1 (77). С. 34-38.
36. *Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Хушвахтова С.Д., Данилова В.Н., Боев В.А., Барабаничкова Л.Н., Чудинова Е.А.* Особенности количественного определения селена в биоматериалах // Вестник Тюменского гос. университета, 2010. № 3. С. 206-214.
37. *Ершов Ю.А., Плетнева Т.В.* Механизм токсического действия неорганических соединений. М.: Медицина, 1989. 272 с.
38. *Жаворонков А.А., Михалева Л.М., Авцын А.П.* Микроэлементозы – новый класс болезней человека, животных и растений // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии / Тр. Биогеохим. лаб.; Т.23. М.: Наука. 1999. С.183-199.
39. *Жук Л.И., Хаджибаева Г.С., Кист А.А. и др.* О влиянии выбросов алюминиевого завода на элементный состав биосубстратов человека // Гигиена и санитария, 1991. № 10. С. 12-15.
40. *Замана С.П.* «Эколого-биогеохимические принципы оценки и коррекции элементного состава системы почва-растения-животные». М., 2009. 172 с.

41. Здравков Г., Драгнев Х., Владов К. Исследование волосяного покрова крупного рогатого скота в Болгарии. Зависимость минерального состава волосяного покрова от процесса акклиматизации, сезона и окраски волос // *Животноведная наука*, 1975. Т. 12. № 4. С. 43-48.

42. Кальницкий Б.Д. Минеральные вещества в кормлении животных. Л.: Агропромиздат, 1985. 207 с.

42а. Карпова Е.А., Ермаков В.В., Шахпендерян Е.А., Сухова Т.Г., Усенко С.И., Замана С.П. Качество аналитической информации при диагностике микроэлементозов животных по биоиндикаторным субстанциям. Проблемы подготовки волоса // *Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы: Материалы четвертой Российской биогеохимической школы (3-6 сентября 2003)* / Отв. ред. В.В. Ермаков. М.: Наука, 2003. С. 298-299.

43. Карпова Е.А., Шахпендерян Е.А., Сухова Т.Г. Особенности подготовки проб волос крупного рогатого скота для анализа // *Мат. V Биогеохим. чтений, посвящ. памяти В.В. Ковальского «Биогеохимическая индикация аномалий»*. М.: Наука, 2004. С. 96-105.

44. Ковальский В.В. Геохимическая экология (очерки). М.: Наука, 1974. 298 с.

45. Комплексная экологически безопасная система ветеринарной защиты здоровья животных: Методические рекомендации / Отв. за вып. член-корр. РАСХН А.Г. Шахов. М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2000. 300 с.

46. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия / Рыбальский Н.Г., Кузьмич В.Н., Шакин В.В. и др. М.: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ. РД Главное научно-техническое управление, 1992. 58 с.

47. Лапо А.В. Следы былых биосфер. М.: Знание, 1987. 196 с.

48. Лебедев Н.И. Научно обоснованное использование комплексных витаминно-минеральных веществ в кормлении жвачных животных в Нечерноземной зоне России / Автореф. ... д.с.-х.н. Тверь, 1995. 50 с.

49. Левшаков Л.В. Экологогеохимическое состояние агропедоценозов в условиях лесостепи региона КМА / Автореф. ... к.с.-х.н. Курск, 1998. 21 с.

50. Лукоуленко В.П., Подрушняк А.Е. Содержание свинца и кадмия в волосах как параметр нарушения их метаболизма // *Гигиена и санитария*, 1991. № 11. С. 56-58.

51. Маленченко А.Ф., Баженова Н.Н., Канаиш Н.В. и др. Содержание плутония и некоторых микроэлементов в волосах жителей Беларуси, проживающих на территории, подвергшейся аварии на Чернобыльской АЭС // *Гигиена и санитария*, 1997. № 5. С. 19-22.

52. Малюга Д.П. Биогеохимический метод поисков рудных тел (принцип и практика поисков). М.: Изд-во АН СССР, 1963. 264 с.

53. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. М.: Изд-во стандартов, 1990. 185 с.

53а. Методика отбора и подготовки образцов, применяемые службой радиационного контроля в лесном хозяйстве. Утверждена Приказом Россельхоза от 31.03.97 г. № 40. <http://textarchive.ru/c-1814205-p9.html>

54. Методические рекомендации по биоиндикации микроэлементного статуса угодий и его коррекции в условиях лесостепи / С.Ф. Тютиков, В.В. Ермаков, Б.А. Мирошниченко и др. // Утверждены Департаментом ветеринарии Минсельхоза России 23.03.2004 г. Москва: Минсельхоз, 2004. 17 с.

55. Методические рекомендации по использованию диких копытных в экологическом мониторинге токсичных элементов / С.Ф. Тютиков, В.В. Ермаков, Г.А. Дьякова, В.В. Сотников // Утверждены решением ученого Совета ВНИИ ветеринарной вирусологии и микробиологии РАСХН от 02.11.98 г., протокол № 14. Покров: ВНИИВВиМ, 1998. 16 с.

56. Методические рекомендации по использованию лося, косули и кабана для биоиндикации (экомониторинга) токсичных элементов в окружающей сре-

де лесостепных экосистем / С.Ф. Тютиков, В.В. Ермаков, Б.А. Мирошниченко и др. // Утверждены Департаментом ветеринарии Минсельхоза России 20.02.2004 г. Москва: Минсельхоз, 2004. 16 с.

57. Методические рекомендации по оценке экологического статуса микроэлементов в агропедоценозах и мероприятия по его коррекции / С.Ф. Тютиков, В.В. Ермаков, А.Ю. Гуров, Е.А. Карпова // Утверждены решением ученого Совета РГАЗУ МСХиП РФ от 10.02.99 г., протокол № 6. Балашиха: РГАЗУ, 1998. 9 с.

58. *Мирошников С.В.* Адаптационные изменения элементного статуса и функциональное состояние организма при воздействии эколого-физиологических факторов / Дисс. ... д.м.н. М., 2014. 404 с.

59. *Моисеенко Т.И.* Водная экотоксикология: Теоретические и прикладные аспекты. М.: Наука, 2009. 400 с.

60. *Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А.* Биоаккумуляция ртути в рыбах как индикатор уровня загрязнения вод // Геохимия, 2016. № 6. С. 495-504.

61. *Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А., Шаров А.Н., Вандыш О.И., Кудрявцева Л.П.* Антропогенная трансформация арктической экосистемы озера Имандра: тенденции к восстановлению после длительного периода загрязнения // Водные ресурсы, 2009. Т. 36. № 3. С. 312-325.

62. Молибденовые руды. Методические рекомендации по применению классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых (Распоряжение № 37-р от 05.06.2007 г.). М.: МПР России, 2007. 16 с.

63. МУК 4.1.1483-03 от 29.06.2003 г. «Методы контроля. Химические факторы. Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой». М, 2003. 18 с.

64. *Новикова Н.Н., Тютиков С.Ф.* Методика оценки микроэлементного статуса региона с использованием диких копытных животных // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук, 2000. № 4. С. 66-67.

65. *Опекунова М.Г.* Биоиндикация загрязнений: учебное пособие. 2-е издание. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2016. 300 с.

66. *Павлова А.З.* Элементный состав волос в клинике детских заболеваний // Геохимическая экология и биогеохимическое районирование биосферы. М.: ГЕОХИ РАН, 1999. С. 203-204.

67. Патент РФ на изобретение № 2029321 (RU G01V 9/00) «Способ выявления техногенного загрязнения почв никелем, медью, цинком и свинцом» // Авторы: Разенкова Н.И., Коган Б.С., Филиппова Т.В., Шарапова Е.Н. Дата публикации: 20.02.1995 г. Бюлл. № 5.

68. Патент РФ на изобретение № 2057337 (RU G01N33/18) «Способ определения токсичности окружающей среды» // Авторы: Грищенко А.М., Грищенко С.А. Дата публикации: 27.03.1996 г. Бюлл. № 9.

69. Патент РФ на изобретение № 2082167 (RU G01N33/18) «Экспресс-способ биотестирования пресных вод «Поведенческие реакции моллюсков» («Прм-тест»)» // Автор: Зайцева О.В. Дата публикации: 20.06.1997 г. Бюлл. № 17.

70. Патент РФ на изобретение № 2125261 (RU G01N33/18) «Способ биологического мониторинга экологических систем и объектов» // Авторы: Бузлама В.С., Ващенко Ю.Е., Востроилова Г.А., Титов Ю.Т. Дата публикации: 20.01.1999 г. Бюлл. № 2.

71. Патент РФ на изобретение № 2145120 (RU G08C19/00) «Экологическая система сбора информации о состоянии региона» // Авторы: Баронкин С.В., Пастухова Д.С. Дата публикации: 27.01.2000 г. Бюлл. № 3.

72. Патент РФ на изобретение № 2266537 (RU 2 266 537 C2 G01N 33/02, 33/18, 33/24) «Способ экологической оценки загрязнения окружающей среды тяжелыми

металлами» // Авторы: Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Дата публикации: 20.12.2005 г. Бюлл. № 35.

73. Патент РФ на изобретение № 2267781 (RU 2 267 781 C1 G01N 33/02, 33/18, 33/24) «Способ оценки загрязнения территорий пестицидами» // Авторы: Тютиков С.Ф., Ермаков В.В., Проскурякова Л.В. Дата публикации: 10.01.2006 г. Бюлл. № 1.

74. Патент РФ на изобретение № 2280869 (RU 2 280 869 C1 G01N 33/50, 33/12) «Способ оценки микроэлементного статуса региона» // Авторы: Тютиков С.Ф., Ермаков В.В., Проскурякова Л.В. Дата публикации: 27.07.2006 г. Бюлл. № 21.

75. Патент РФ на изобретение № 2375710 (RU 2 375 710 C1 G01N 33/00) «Способ определения экологического статуса территории по содержанию стронция» // Авторы: Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Дата публикации: 10.12.2009 г. Бюлл. № 34.

75а. Патент РФ на изобретение № 2008 152 695 (RU 2008 152 695 G01N 33/00) «Способ получения информации о загрязнении местности тяжелыми металлами с помощью пыльцевой обножки медоносных» // Авторы: Осинцева Л.А., Коркина В.И. Дата публикации 10.07.2010. Бюлл. № 19,

76. Патент РФ на изобретение № 2430355 (RU 2 430 355 C1 G01N 33/00) «Способ определения экологического статуса территорий по содержанию селена» // Авторы: Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Дата публикации: 27.09.2011 г. Бюлл. № 27.

77. Патент РФ на изобретение № 2458524 (RU 2 458 524 C1 A23K 1/10) «Способ детоксикации хлорорганических пестицидов в организме животных» // Авторы: Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Дата публикации: 20.08.2012 г. Бюлл. № 23.

78. Патент РФ на изобретение № 2477483 (RU 2 477 483 C1) «Способ диагностики хронических микроэлементозов сельскохозяйственных копытных животных» // Авторы: Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Дата публикации: 10.03.2013 г. Бюлл. № 7.

79. Патент РФ на изобретение № 2486507 (RU 2 486 507 C1) «Способ биогеохимического мониторинга загрязнения среды кадмием» // Авторы: Петрунина Н.С., Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Проскурякова Л.В., Дегтярев А.П., Кречетова Е.В. Дата публикации: 27.06.2013 г. Бюлл. № 18.

80. Патент РФ на изобретение № 2542236 (RU 2 542 436 C1 G01N 33/04 G01N 33/55) «Способ биохимической диагностики микроэлементного дисбаланса у сельскохозяйственных копытных животных» // Авторы: Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Дата публикации: 20.02.2015 г. Бюлл. № 5.

80а. Патент РФ на изобретение № 2005114849 (G01LN1/34, D06L1/12, D06L1/20) «Способ подготовки пробы терминальных волос крупного рогатого скота к анализу на содержание макро- и микроэлементов» // (Авторы Усенко С.И., Пророк М.М., Ковалева Л.Н., Ермаков В.В., Шахпендерян Е.А., Сухова Т.Г., Замана С.П.). Дата публикации: 20.08.2007. Бюлл. №23.

81. *Патрашков С.А.* Аккумуляция тяжелых металлов в волосе сельскохозяйственных животных разных видов / Автореф. ... к.б.н. Новосибирск, 2003. 24 с.

82. *Петева-Ванчева З., Илиева И.* Содержание кальция и фосфора в волосах покрове как показатель содержания кальция и фосфора в кормах // «Животноводина науки», 1977. Т. 14. № 1. С. 3-9.

83. *Полынов Б.Б.* К вопросу о роли элементов биосферы в эволюции организмов // Почвоведение. 1948. № 10. С. 594-607.

84. *Поляков А.Я.* Роль социально-гигиенических факторов в нарушении статуса макро- и микроэлементов у детей школьного возраста в промышленных городах / Автореф. ... д.м.н. Новосибирск, 2001. 50 с.

85. *Порунов А. Н., Леплинский Ю. И., Тарасов Е. В.* О разработке и использовании нормативов предельно допустимой емкости поглощения поллютантов экосистемами в планировании природоохранной деятельности // Экология и защита леса. Л., 1987. С. 34-42.

86. Рекомендации по использованию диких копытных (*A. alces* L., *C. capreolus* L., *Sus scrofa* L.) в зооиндикации загрязнения лесостепных экосистем стойкими хлорорганическими пестицидами / С.Ф. Тютиков, А.Ю. Гуров, В.В. Сотников // Утверждены решением ученого Совета РГАЗУ МСХиП РФ от 26.05.99 г., протокол № 7. Балашиха: РГАЗУ, 1999. 17 с.
87. Репях С.М., Катанаяева М.А., Ковалев А.Г., Руденко Л.Н. Изучение пространственной неоднородности накопления техногенных радионуклидов в компонентах лесного биогеоценоза Красноярского края // Химия растительного сырья, 2000. № 1. С. 51-56.
88. Саенко Г.Н. Космическая роль живого вещества // Мат. IV биогеохим. школы (3-6 сентября 2003 г.) «Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы» / Отв. ред. проф. В.В. Ермаков. М.: Наука, 2003. С. 47-50.
89. Свиретев Ю.М., Логофет Д.О. Устойчивость биологических сообществ. М.: Наука, 1978. 216 с.
90. Скальный А.В. Микроэлементозы человека (диагностика и лечение). М.: МЦБМ, 1997. 287 с.
91. Скальный А.В., Скальная М.Г., Лакарова Е.В. и др. Методы исследования элементного состава организма: теоретические и прикладные аспекты // Микроэлементы в медицине, 2012. Т. 13. № 3. С. 14-18.
92. Скреби́нѣва Л.А., Билалов Ф.С., Мукминов М.Н. и др. Особенности аккумуляции тяжелых металлов в медоносных пчелах различных временных генераций // Ученые записки Казанского университета. Сер. «Естественные науки», 2012. Т. 154. Кн.1. С. 133-145.
93. Соколов В.Е., Петрищев Б.И. Кожный покров домашних млекопитающих (копытных). М.: Колос, 1997. С. 130-151.
94. Справочник по гидрохимии / Под ред. А.М. Никанорова. Л.: Гидрометеиздат, 1989. С. 49-55.
95. Степанов А.М. Биоиндикация и биомониторинг. М., 1991. 258 с.
96. Судаков Н.А., Онипенко Н.И., Козачок В.С. и др. Микроэлементозы сельскохозяйственных животных. Киев: Урожай, 1974. 238 с.
97. Сумбаев В.В., Розанов А.Я. Ксантинооксидаза как компонент системы генерирования активных форм кислорода // Современные проблемы токсикологии, 2001. № 1. С. 16-22.
98. Толмачева Н.В. Содержание микроэлементов в волосах детей города Новочебоксарска в связи с иммунным статусом и микрофлорой // Геохимическая экология и биогеохимическое районирование биосферы. М.: ГЕОХИ РАН, 1999. С. 215-217.
99. Тютиков С.Ф. Анализ распространения тяжелых металлов в биологических объектах и окружающей среде // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук, 2000. № 2. С. 49-51.
100. Тютиков С.Ф. Зооиндикация загрязнения среды стойкими хлорорганическими пестицидами // Сельскохозяйственная биология, 1999. № 4. С. 112-114.
101. Тютиков С.Ф. Копытные в зоологической индикации хлорорганических пестицидов // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук, 2000. № 6. С. 66-67.
102. Тютиков С.Ф. Парнокопытные животные как естественные биоиндикаторы при геохимическом мониторинге окружающей среды. Дисс. ... докт. биол. наук. Москва: ГЕОХИ РАН, 2016. 302 с.
103. Тютиков С.Ф. Ртуть в окружающей среде и организме животных в Центральном Черноземье // Гигиена и санитария, 1999. № 3. С.13-15.
104. Тютиков С.Ф. Современные методы биологической индикации // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук, 2010. № 1. С.61-63.

105. Тютиков С.Ф. Содержание токсических элементов в органах диких копытных и сельскохозяйственных животных // Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук, 2000. № 6. С. 34-36.

106. Тютиков С.Ф. Эколого-биогеохимический мониторинг территорий с использованием диких копытных // Материалы IV росс. биогеохим. школы «Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы», посвящ. 75-летию организации В.И. Вернадским Биогеохимической лаборатории – БИОГЕЛ и 50-летию создания мемориального кабинета-музея В.И. Вернадского (3-6 сентября 2003 г., Москва). М.: Наука, 2003. С. 289-291.

107. Тютиков С.Ф., Анисимова М.В., Габрашанска М.П., Ермаков В.В. Биогеохимическая индикация: использование диких копытных // Материалы VI росс. биогеохим. школы «Биогеохимия в народном хозяйстве: фундаментальные основы носферных технологий», посвящ. 80-летию организации В.И. Вернадским Биогеохимической лаборатории – БИОГЕЛ (22-25 сентября 2008 г., г. Астрахань). Астрахань: АГТУ, 2008. С. 134-135.

108. Тютиков С.Ф., Гуров А.Ю. Методика зооиндикации микроэлементного статуса территорий с использованием диких копытных // Гигиена и санитария, 2000. № 4. С. 68-69.

109. Тютиков С.Ф., Гуров А.Ю., Проскурякова Л.В. Обоснование методики оценки экологического статуса микроэлементов в агробиоценозах // Сельскохозяйственная биология, 1999. № 6. С.114-118.

110. Тютиков С.Ф., Гуров А.Ю., Сотников В.В. Экологический биомониторинг токсичных элементов посредством определения их концентраций в органах диких парнокопытных // Сельскохозяйственная биология, 1999. № 2. С. 116-119.

111. Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Адаптивные изменения ксантиноксидазы молока коров в экстремальных геохимических условиях // Сб. науч. трудов Всеросс. с междунар. уч. научно-практ. конф. «Экологическая безопасность и культура – требование современности», посвящ. 20-летию каф. «Охрана окр. среды и рац. исп. прир. ресурсов» Уфимского гос. ун-та экономики и сервиса. Уфа, 2014. С. 167-173.

112. Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Биогеохимическая диагностика селеновых микроэлементозов // Мат. VII биогеохим. школы «Фундаментальные и инновационные аспекты биогеохимии» (г. Астрахань, 12-15 сентября, 2011 г.) М: ГЕОХИ, 2011. С. 297-300.

113. Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Биогеохимическая индикация микроэлементозов// Докл. Междунар. научн. конф. (к 90-летию А.И. Перельмана) «Геохимия биосферы» (Москва, 15-18 ноября 2006 г.). Москва–Смоленск, 2006. С. 365-367.

114. Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Биогеохимическая индикация состояния и функционирования таксонов биосферы // Докл. IV Междунар. научно-практ. конф. «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде». Семипалатинск, 2006. Т. 2. С. 559-564.

115. Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Географическое варьирование содержания микроэлементов и биохимических показателей в крови и молоке крупного рогатого скота // Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук, 2010. № 3. С. 43-46.

116. Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Диагностика хронических микроэлементозов сельскохозяйственных парнокопытных по химическому составу волос // Вестник Российской сельскохозяйственной науки, 2015. № 5. С. 61-63.

117. Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Исследования уровней хлорорганических пестицидов у высших млекопитающих // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук, 1999. № 2. С. 72-74.

118. Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Копытные – биоиндикатор загрязнения среды // Мат. III росс. биогеохим. школы «Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы» (Горно-Алтайск, 4-8 сентября 2000 г.). Новосибирск, 2000. С. 81-82.

119. Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Оценка содержания ртути в организме животных и окружающей среде // *Сельскохозяйственная биология*, 2001. № 2. С. 64-67.
120. Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Содержание ртути и селена в органах животных и компонентах биогеоценоза Центрального Черноземья // *Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук*, 1999. № 3. С. 37-39.
121. Тютиков С.Ф., Ермаков В.В. Экологический мониторинг Cu-Mo и Mo-W дисбаланса у сельскохозяйственных парнокопытных // *Вестник Российской сельскохозяйственной науки*, 2015. № 3. С. 35-37.
122. Тютиков С.Ф., Ермаков В.В., Габрашанска М.А. и др. Разработка методов индикации микроэлементозов животных // *Мат. междунар. научно-практ. конф. «Проблемы мониторинга природных процессов на особо охраняемых природных территориях»*, посв. 75-летию Хоперского гос. прир. заповедника (пос. Варварино, Воронежская обл. 20-23 сентября 2010 г.). Варварино: ХГЗ, 2010. С. 216-218.
123. Тютиков С.Ф., Ермаков В.В., Дьякова Г.А., Сотников В.В. Дикие копытные для биоиндикации элементов в окружающей среде // *Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук*, 2001. № 2. С. 52-54.
124. Тютиков С.Ф., Ермаков В.В., Проскурякова Л.В., Божанский А.Т., Киселев Л.Ю. Мониторинг микроэлементов в агропедоценозах // *Материалы междунар. научн.-практ. конф. 9-11 февраля 2000 г. «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде»*. Семипалатинск, 2000. С. 261-262.
125. Тютиков С.Ф., Карпова Е.А., Ермаков В.В. Содержание микроэлементов и токсичных металлов в органах диких и сельскохозяйственных животных в связи с региональным биогеохимическим районированием // *Сельскохозяйственная биология*, 1997. № 6. С. 87-96.
126. Тютиков С.Ф., Карпова Е.А., Ермаков В.В. Экологический мониторинг статуса микроэлементов // *Материалы междунар. научн.-практ. конф. 9-11 февраля 2000 г. «Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде»*. Семипалатинск, 2000. С. 260-261.
127. Унифицированная методика использования парнокопытных (ARTIODACTYLA) в биоиндикации тяжелых металлов, микроэлементов и стойких хлорорганических пестицидов (Методические рекомендации) / С.Ф. Тютиков, А.Т. Божанский, Л.Ю. Киселев, Н.Н. Новикова, Л.В. Проскурякова, А.Ю. Гуров, В.В. Сотников // Утверждены решением ученого Совета РГАЗУ МСХиП РФ от 01.03.2000 г., протокол № 7 / Одобрены Департаментом ветеринарии Минсельхозпрода РФ 15.05.2000 г. (№ 13-6-06/155). Балашиха: РГАЗУ, 2000. 24 с.
128. Усенко С.И., Пророк М.М., Ванев А.И. Пробоподготовка волос крупного рогатого скота для количественного определения некоторых макро- и микроэлементов // *Мат. V Биогеохим. чтений памяти В.В. Ковальского* (8 июня 2004 г.). М.: Наука, 2004. С. 86-95.
- 128а. Усенко С.И., Пророк М.М., Ковалева Л.Н., Ермаков В.В., Шахпендерян Е.А., Сухова Т.Г., Замана С.П. «Способ подготовки пробы терминальных волос крупного рогатого скота к анализу на содержание макро- и микроэлементов» // Патент РФ на изобретение № 2304763. Дата публикации: 20.08.2007 г. Бюлл. № 23.
129. Федонкин М.А. Сужение геохимического базиса жизни и эвкариотизация биосферы: причинная связь // *Палеонтологический журнал*, 2003. № 6. С. 33-40.
130. Федотов А.П. Глобальный кризис мировой системы // *Международная жизнь*, 1994. № 4. С. 61-67.
131. Цой Г.Г. Адаптивные изменения ксантиноксидазы в условиях медных и молибденовых биогеохимических провинций / Дисс. ... к.б.н. М., 1974. 138 с.
132. Чижевский А.Л. Земное эхо солнечных бурь. М.: Мысль, 1973. 348 с.
133. Яблоков А.В., Юсуфов А.Г. Эволюционное учение. М.: Высшая школа, 1989. 335 с.

134. *Anke M.* Essential and toxic effects of macro, trace and ultratrace elements in the nutrition of animals // *Elements and their Compounds in the Environment.* / Eds. by E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. Vol. 1. P. 305-341.
135. *Anke M.K.* Molybdenum // *Elements and their Compounds in the Environment.* Vol. 2. / Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 1007-1037.
136. *Anke M., Arnhold W., Zervas G. et al.* The influence of sulfur, molibdenum and cadmium exposure on the growgth of goat, cattle and pig // *Arch. Tierer. Arch. Anim. Nutr.*, 1989. Vol. 397. Iss. 1-2. P. 221-228.
137. *Anke M., Glei M., Muller M. et al.* Trace and ultra trace elements in human and animal physiology // *Thyroid and Trace Elements*, 6th Thyroid-Symposium. Berlin-Wien: Blackwell Wissenschaft, 1996. P. 1-12.
138. *Anke M., Rish M.* Haaranalyse und Spurenelements Status. Jena: Fischer, 1979. 267 p.
139. *Ashraf W., Jaffar M., Mohammed D., Iqbal J.* Utilization of scalp hair for evaluating epilepsy in male and female groups of the Pakistan population // *Sci. Tot. Envir.*, 1995. Vol. 164. P. 69-73.
140. *Bader M., Dietz M.C., Ihrig A., Triebig G.* Biomonitoring of manganese in blood, urine and axillary hair following low-dose exposure during the manufacture of dry cell batteries // *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1999. Vol. 72. P. 521-527.
141. *Baranovskaya M.V., Rikgyanov L.P.* The accumulation levels of the radioactive elements (uranium, thorium) and bromine and their ratios in the hair of school children from Tomsk oblast // *Anke M. et al. (Hrsg.). Mengen- und Sperelemente*, 22. Arbeitstagung. Vol. 2. Verlag Harald Schubert, Leipzig, 2004. P. 1669-1674.
142. *Bartoń H., Zachwieja Z., Chlopicka J., Flotta M., Krośniak M., Schlegel-Zawadzka M.* Correlation between Ca and Mg in the hair of 10-year old children from southern Poland // *Anke M. et al. (Hrsg.). Mengen- und Sperelemente*, 18. Arbeitstagung, Verlag Harald Schubert, Leipzig, 1998. P. 671-677.
143. *Bass D.A., Hickok D., Qiug D., Urek K.* Trace element analysis in hair: factors determining accuracy, precision, and reliability // *Alternative Medicine Review*, 2001. Vol. 6. No. 5. P. 472-481.
144. *Batzevich V.A.* Hair trace element analysis in human ecology studies // *Sci. Tot. Envir.*, 1995. Vol. 164. P. 89-98.
145. *Belavot F., Gaillard Y., Lhermitte A., Pepin G.* Analysis of corticosteroids in hair by liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry // *J. of Chromatography*, 2000. Vol. 740. P. 227-236.
146. *Boll M., Schink B., Messerschmidt A., Kroneck M.H.* Novel bacterial molybdenum and tungsten enzymes: three-dimensional structure, spectroscopy, and reaction mechanism // *Biological Chemistry*, 2005. Vol. 386. P. 999-1006.
147. *Brondino C.D., Romao M.J., Moura I., Moura J.J.* Molybdenum and tungsten enzymes: the xanthine oxidase family // *Current Opinion in Chem. Biology*, 2006. Vol. 10. P. 109-114.
148. *Brown A.C., Crounse Robert G. (eds.).* Hair, Trace Elements and Human Illness. New York: Praeger Publishers, 1980. 360 p.
149. *Caroli S., Senofonte O., Violante N. et al.* Assessment of reference values for elements in hair of urban normal subjects // *Microchem. J.*, 1992. No. 45. P. 174-183.
150. *Cirimele V., Kintz P., Ludes B.* Screening for forensically relevant benzodiazepines in human hair by gas chromatography-negative ion chemical ionization-mass spectrometry // *J. of Chromatography*, 1997. Vol. 700. P. 119-129.
151. *Ćirović D., Gizejewska A., Jovanović V. et al.* Concentration of Selected Trace Elements in the Golden Jackal (*Canis aureus* L., 1758) Population from Serbia // *ACTA ZOOLOGICA BULGARICA*, 2015. Vol. 67. No. 3. P. 409-414.

152. Ciszewski A., Wasiak W., Ciszewska W. Hair analysis. Part 2. Differential pulse anodic stripping voltampermetric determination of thallium in human hair samples of persons in permanent contact with lead in their workplace // *Analytica Chimica Acta*, 1997. Vol. 343. P. 225-229.
153. Danek J., Gehrke M., Krumrych W. Effect of supplemental dietary zinc in hair zinc and blood serum zinc levels in stallions // *Mengen- und Spuren-Elemente* 19. Friedrich-Schiller-Universitat: Jena, 1999. P. 768-775.
154. Dey S., Stafford R., Roy M.K. et al. Metal toxicity and trace element deficiency in some wild animal species from north-east India, as revealed by cellular, bio-inorganic and behavioural studies// <http://www.iisc.ernet.in/currsci/jul25/articles20.htm>
155. Dickman M.D., Leung K.M.C., Koo L.C.L. Mercury in human hair and fish: is there a Hong Kong male subfertility connection? // *Marine Pollution Bulletin*, 1999. Vol. 39. P. 352-356.
156. Ermakov V., Jovanovic L., Degtyarev A., Danilova V., Krechetova E., Tyutikov S., Khushvakhtova S. // The interrelation of copper and molybdenum in biogeochemical processes // *Ecologica*, 2011. Vol. 18. No. 63. P. 363-367.
157. Ermakov V.V., Korobova E.M., Degtyarev A.P., Tyutikov S.F., Karpova E.A., Petrunina N.S. Impact of natural and man-made factors on migration of heavy metals in the Ardon river basin (North Ossetia) // *J. of soils and sediments*, 2016. Vol. 16. Iss. 4. P. 1253-1266.
158. Ermakov V.V., Petrunina N.S., Tyutikov S.F., Danilova V.N., Khushvakhtova S.D., Degtyarev A.P., Krechetova E.V. Concentrating Metals by Plants of the Genus *Salix* and Their Importance for Identification of Cd Anomalies // *Geochemistry International*, 2015. Vol. 53. No. 11. P. 951-963.
159. Ermakov V., Tyutikov S., Buryak A. et al. The biological role of tungsten at various contents of molybdenum and copper in the medium // *Материалы VIII биогеохим. школы «Биогеохимия и биохимия микроэлементов в условиях техногенеза биосферы»*, посвящ. 150-летию со дня рождения академика В.И. Вернадского (Гродно, 13-15 сентября 2013 г.). М.: ГЕОХИ, 2013. С. 295-298.
160. Ermakov V., Tyutikov S., Danilova V. et al. Accumulation of metals by milk xanthine oxidase // *Proc. of the 8-th workshop on biological activity of metals, synthetic compounds and natural products* (November 27-29, 2013, Sofia, Bulgaria). Sofia, 2013. P. 129-132.
161. Falandysz J. Some toxic and trace metals in big game hunted in the Northern part of Poland in 1987-1991 // *Sci. Total. Envir.*, 1994. Vol. 141. Iss. 1. P. 59-73.
162. Falandysz J., Kotecka W., Kannan K. Mercury, lead, cadmium, manganese, copper, iron and zinc concentrations in poultry, rabbit and sheep from the Northern part of Poland // *Sci. Total Envir.*, 1994. Vol. 141. Iss. 1. P. 51-57.
163. Faye B., Grillet C., Tessema A. Copper Deficiency in ruminants in the Rift Valley of East Africa // *Trop. Anim. Healthprod.*, 1991. Vol. 23. Iss. 3. P. 172-180.
164. Fertig S., Stopczyk E. Оценка опасности, обусловленной загрязнением свинцом, цинком и кадмием, с помощью биоиндикаторов (поголовье КРС и собак) // *Sozol; sozofechn.*, 1990. No. 32. P. 225-240
165. Gilbert D.A., Bergel F. The chemistry of xanthine oxidase. 9. On improved method of preparing the bovine milk enzyme // *Biochem. J.*, 1964. Vol. 90. № 2. P. 350-353.
166. Golubkina N.A., Sheshnitsan S.S., Kapitalchuk M.V. Variations of chemical element composition of bee and beekeeping products in different taxons of the biosphere // *Ecological Indicators*, 2016. Vol. 66. P. 452-457.
167. Grabekils A.R., Pushkareva M.A., Skalny A.V., Lobanova Y.N., Kusnetsov V.V. Study of hair iodine content in connection with sex, age and residence location// *Anke M. et al. (Hrsg.). Mengen- und Spurenelemente*, 21. Arbeitstagung 2002. Leipzig: Verlag Harald Schubert, 2002. P. 983-987.

168. Hać E., Czarnowski W., Gos T., Krechniak J. Lead and Fluoride Content in Human Bones and Hair // EUROTOX'95. Book of Abstracts/ Toxicology Letters Supplement, 1995. No. 1/78. P. 38.
169. Hamilton T., Schweinsberg F. Ergebnisse eines Ringversuchs mit Haarproben eines gesunden Probanden – ein Beitrag zur kritischen Bewertung der Haarmineral-Analyse // Umweltmed Forsch Prax., 2003. Vol. 8. No. 3. P. 123-130.
170. International Standart Organization (ISO)/ 6341:1989 (E) «Water quality-Determination of the mobility of *Daphnia magna* Status International Standart Organization Publications, London. Great Britain».
171. Jurado C., Kintz P., Menendez M., Repetto M. Influence of the cosmetic treatment of hair on drug testing. // Int. J. Legal. Med., 1977. Vol. 110. P. 159-163.
172. Kitowski I., Sujak A., Wiacek D. et al. Trace element residues in eggshells of Grey Heron (*Ardea cinerea*) from colonies of East Poland // NORTH-WESTERN JOURNAL OF ZOOLOGY, 2014. Vol. 10. No. 2. P. 346-354/ <http://biozoojournals.ro/nwzjz/index.html>
173. Kopito L.E., Shwachman H. Alterations in elemental composition of hair in some diseases // The First Human Hair Symposium. Atlanta: Medcome Press, 1974. P. 83-90.
174. Koutzenogii K. Characterization of the hair element composition of northern aboriginal population with different biogeochemical habitat (Yakut and Chukcha) // Anke M. et al. (Hrsg.). Mengen- und Spurenelemente, 22. Arbeitstagung .Vol. 1. Verlag Harald Schubert, Leipzig, 2004. P. 223-229.
175. Kovalsky V.V., Vorotnitskaya I.E., Tsoi G.G. Adaptive changes of the milk xanthine oxidase and its isoenzymes during molybdenum and copper action // Trace Element Metabolism in Animals-2. Baltimore: University Park Press. 1974. P. 161-170.
176. Krejpcio Z., Gawęcki J. Relationship between lead levels in hair and other body tissues of lead-intoxicated rats // Anke M. et al. (Hrsg.). Mengen- und Spurenelemente, 19. Leipzig. 1999. P. 519-524.
177. Krejpcio Z., Wojciak R.W., Olejnik D. Comparison of the hair bioelement concentrations in men and women of selected group of Polish population // Anke M. et al. (Hrsg.). Mengen- und Spurenelemente, 21. Leipzig, 2002. P. 781-786.
178. Kruslin E., Hodel C.M., Schurgast H. Progress in diagnosis of chronic toxic metal poisoning by hair analysis. Poster Session P30 // Anal. Toxicol., 1987. P. 84.
179. Leinenweber G., Stegen S., Diaz-Palma P. Increase of total glutation as a response to Cd indused stress in a chilean endemic bryophytes (*Thuidium* Sp.) // J. Chil. Chem. Soc., 2009. Vol. 54. No. 4. P. 401-404.
180. MacPherson A., Basco J. Relationship of hair calcium concentration to incidence of coronary heart disease // Sci. Tot. Envir, 2000. Vol. 255. P. 11-19.
181. Malm O., Castro M.B., Bastos W.R., Branches F.J.P., Guimaraes J.R.D., Zuffo C.E., Preiffer W.C. An assessment of Hg pollution in different goldmining areas, Amazon Brazil // Sci. Tot. Envir., 1995. Vol. 175. P. 127-140.
182. Markham A.C., Gesquiere L.R., Bellenger J-F et al. White Monkey Syndrome and Presumptive Copper Deficiency in Wild Savannah Baboons // American Journal of Primatology, 2011. Vol. 73. P. 1160-1168.
183. Martin D., Süvegová K., Flák P., Sviatko P., Podolanová E., Točka I. Repeatability of mineral trace elements content in the fur of female silver nutrias // Anke M. et al. (Hrsg.). Mengen- und Spurenelemente, 19. Arbeitstagung 1999. Verlag Harald Schubert. Leipzig, 1999. P. 229-235.
184. Miekeley N., Dias Carneiro M.T.W., Porto da Silveria C.L. How reliable are human hair reference intervals for trace elements? // The Sci. Tot. Envir., 1998. Vol. 218. P. 9-17.
185. Morton J., Vikki A. Carolan, Gardiner P.H.E. Removal of exogenously bound elements from human hair by various washing procedures and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry //Analytica Chimica Acta, 2002. Vol. 455. P. 23-34.

186. *Mustafa A.B., Sayied A.A., Atti K.A.* Trace minerals profile in wild pasture and in the blood serum of camel in Butana region // *Res. Opin. Anim. Vet. Sci.*, 2012. Vol. 2. No. 5. P. 329-333.
187. *Neuber K., Merkel G., Randow F.* Indoor air pollution by lindane and DDT indicated by head hair samples of children // *Toxicology Letters*, 1999. Vol. 107. P. 189-192.
188. *Nielsen F.H.* Essentiality of copper, zinc, magnesium, boron and silicon in bone development and function // *J. Trace Elem. in Exp. Med.*, 2004. Vol. 17. No. 4. P. 237.
189. *Noble R.E.* Uptake of calcium and magnesium by human scalp hair from waters of different geographic locations // *Sci. Tot. Envir.*, 1999. Vol. 239. P. 189-193.
190. *Nowak B.* Ratios of macro and micro elements in human hair, teeth and nails in people living in polluted area in Poland // *Anke M. et al. (Hrsg.). Mengen- und Spurenelemente*, 19. Arbeitstagung 1999. Leipzig: Verlag Harald Schubert. 1999. P. 266-272.
191. *Orfanos C., Happle R. (eds.).* Hair and Hair Diseases. Berlin: Springer Cop., 1990. 1057 p.
192. *Pawlik-Skowronuska B., Purvis O.W., Pirszel J. et. al.* Cellular mechanisms of Cu-tolerance in the epilithic lichen *Lecanora polytropa* growing at a copper mine // *The Lichenologist*, 2006. Vol. 38. No. 3. P. 267-275.
193. *Pötsch L., Eser H.P., Skopp G., Moeller M.R.* Zum Suchmittelnachweis in Haaren. VII. Untersuchungen bei methadonpatienten unter konstater wirkstoffaufnahme // *Rechtsmedzin.* 1998. Vol. 8. P. 47-50.
194. *Ramakrishna V., Singh V., Garg A.* Occupational exposure amongst locomotive shed workers and waders using neutron activation analysis of scalp hair // *Sci. Tot. Envir.*, 1996. Vol. 192. P. 259-267.
195. *Rauscher J.* Qualitätssicherung in der Haarmineralstoff- und Schwermetallanalyse // *Zeitschrift für Umweltmedizin.*, 2003. No. 3. P. 142-144.
196. *Riedel E., Anke M., Kroneman H. und B. Groppe.* Der Einflub des Alters, der Rasse und des Kupferanabotes auf den Kupfergehalt des pigmentierten Dackhaares und verschiedener Organe des Kalbes und Jungrindes // *Anke M., Brückner C., Gürtler H., Grün (Hrsg.). Mengen- und Spurenelemente*, Arbeitstagung. Leipzig: Karl-Marx-Universität, 1983. P. 413-423.
197. *Rosborg I., Nihgard B., Gerhardsson L.* Hair element concentrations in females in one acid and one alkaline area in Southern Sweden // *Ambio*, 2003. Vol. 32. No. 7. P. 440-446.
198. *Ryabukhin Yu.S.* International coordinated program on activation analyses of trace element pollutants in human hair // *A.C. Brown and R.G. Crounce (Eds), Hair, Trace Elements and Human Illness*. New York: Praeger Publisher, 1980. P. 3-34.
199. *Ryan D.E., Holzbecher J., Stuart D.C.* Trace elements in scalp hair of persons with multiple sclerosis and normal individuals // *Clin. Chem.*, 1978. Vol. 24. P. 1996-2000.
200. *Safonov V., Tyutikov S., Ermakov V.* Biological indication of selenium ecological status // *Pros. of the Third Int. conf. «Research people and actual tasks on multidisciplinary sciences»* (Lozenec, Bulgaria, 8-10 June, 2011). Lozenec, 2011. Vol. 3. P. 256-260.
201. *Schiegel-Zawadska M., Huzior-Balajewicz A., Krosniak M., Zachwieja Z.* Influence of food habits on biomineral concentrations in children's hair – copper // *Anke M. et al. (Hrsg.). Mengen- und Spurenelemente*, 17. Arbeitstagung 1997. Leipzig: Verlag Harald Schubert, 1997. P. 370-378.
202. *Scopp G., Pötsch L., Möller M.R.* Zum Suchmittelnachweis in Haaren. V. Auswirkung von sonne, regen und wind auf den drogengehalt in kopfhaaren von drogenkonsumenten – ein piloprojekt // *Rechtsmedzin.*, 1997. Vol. 7. P. 176-179.
203. *Smith B.L.* Hair element levels with anti-social behavior // *Trace Elements in Man and Animals*. TEMA 8. Jena: Verlag Media Touristik, 1993. P.1095-1099.

204. *Sviatko P., Zelenak I.* The influence of cadmium on parameters of rumen fermentation and its content in biological materials in sheep // *Vet. Med. Czech.*, 1993. Vol. 38. Iss. 4. P. 229-235.
205. *Swift M.I., Hea O.W., Anderson I.M.* Decomposition in terrestrial ecosystems Oxford: Blackwell Sci. Publ., 1979. 372 p.
206. *Szentmihalyi S. (ed.)*. The hair, as an indicator of macro and trace element supply: Satellite symp. Budapest, 9 July, 1981 (Proceeding 1 Intern. Conf. on Feed Additives). Herceghalon: Research Inst. for Animal Nutrition, 1981. Vol. 3. 115 p.
207. *Tabaku A., Cullaj A.* Trace elements in hair of preschool children // Anke M. et al. (Hrsg.). Mengen- und Spurenelemente, 20. Arbeitstagung 2000, Verlag Harald Schubert. Leipzig, 2000. P. 1055-1058.
208. *Tagliaro F., Smith F.P., De Battisti Z., Manetto G., Marigo M.* Hair analysis, a novel tool in forensic and biomedical sciences: new chromatographic and electrophoretic/electrokinetic analytical strategies // *J. of Chromatography*, 1997. Vol. 689. P. 261-271.
209. *Tjutikov S.F.* Geochemical role of animals and problems of biogeochemical indication // Pres. of Russian-Japan workshop «Problems of geochemical ecology, diagnostic of microelementoses and their correction». 10-th October, 2005. Moscow: Nauka, 2005. P. 122-127.
210. *Trupa A., Latvietis J., Rūvalds I., Kārklā L.* Influence of mineral additives on the content of mineral elements in cows hair // Anke M. et al. (Hrsg.). Mengen- und Spurenelemente, 20. Arbeitstagung 2000. Leipzig: Verlag Harald Schubert, 2000. P. 86-92.
211. *Tsai Y., Wang C., Chang W., Wang R., Huang C.* Concentrations of potassium, sodium, magnesium, calcium, copper, zinc, manganese and iron in black and gray hairs in Taiwan // *J. of Health Sci.*, 2000. Vol. 46. No. 1. P. 46-48.
212. *Tjutikov S.* Assesment of present methods for biological indication // Book of abstracts of Int. scient. Conf. «Globalization and environment» (Beograd, 22-24, april 2009). Beograd, 2009. P. 125.
213. *Tjutikov S.* Boar and roe deer as biomonitors of ecological state of areas // *Ecologica*, 2006. Vol. XIII. No. 48. P. 13-16.
214. *Tjutikov S.* Estimation of some modern methods of biological indication // *Ecologica*, 2009. Vol. XVI. No. 55. P. 350-352.
215. *Tjutikov S.* Some present methods for ecological bioindication // Сб. мат. междунар. конф. «Биосферные территории Центральной Азии как природное наследие (проблемы сохранения, восстановление биоразнообразия). Бишкек, 2009. С. 218-219.
216. *Tjutikov S.F., Ermakov V.V.* Geographic variation of the content of microelements and biogeochemical indices in cattle blood and milk // *Rus. Agricult. Sci.*, 2010. Vol. 36. No. 3. P. 201-204.
217. *Tjutikov S., Ermakov V.* Reaction of animal organisms in extremal biogeochemical situation // Book of abstracts by Int. scient. conf. on «Environment and biodiversity» (Beograd, 2010, april 22-24). Beograd, 2010. P. 23.
218. *Tjutikov S., Ermakov V., Gabrashanska M., Anisimova M.* Present methods for biogeochemical indication of microelementoses of animals // Proc. Of 7-th Int. symp. on trace elements in human: new perspectives (2009, October 13-th – 15-th, Athens, Greece). Athens, 2009. P. 378-379.
219. *Ulvi H., Yigiter R., Yoldas T., Dolu Y., Var. A., Mungen B.* Magnesium, zinc and copper contents in hair and their serum concentrations in patients with epilepsy // *Eastern J. of Medicine*, 2002. Vol. 7. P. 31-35.
220. *Usenko S.I., Pavlovskaya M.A., Prorok M.* Pre-treatment of cattle terminal hair samples and analysis on elemental composition // Proc. of the 5th International Symposium: «Trace Elements in Human: New Perspectives». Athens, 2005. P. 863-868.

221. *Walger B., Walger J., Lassu Zs.* The influence of geographic area, season, hair color and breed on element concentration of dairy cattle hair. 1. Ca, P, and Mg concentration // Szentmihalyi S. (ed.). The hair, as an indicator of macro and trace element supply: Satellite symp. Budapest, 9 July, 1981. Herceghalon: Research Inst. for Animal Nutrition, 1981. Vol. 3. P. 71-76.

222. *Walger B., Walger J., Lassu Zs.* The influence of geographic area, season, hair color and breed on element concentration of dairy cattle hair. 2. Mn, Cu and Zn concentration // Szentmihalyi S. (ed.). The hair, as an indicator of macro and trace element supply: Satellite symp. Budapest, 9 July, 1981. Herceghalon: Research Inst. for Animal Nutrition, 1981. Vol. 3. P. 77-82.

223. *Wasiak W., Ciszewska W., Ciszewski A.* Hair analysis. Part 1: Differential pulse anodic stripping voltampermetric determination of lead, cadmium, zinc and copper in human hair samples of persons in permanent contact with a polluted workplace environment // *Anal. Chim. Acta*, 1996. Vol. 343. P. 201-207.

224. *Wojciak R.W., Krejpcio Z., Zlapka-Matyasik M., Olejnik D.* Vegetarian nutritional habits and the level of selected metals in the hair of young women // Anke M. et al. (Hrsg.). Mengen- und Spurenelemente, 21. Arbeitstagung 2002. Leipzig: Verlag Harald Schubert, 2002. P. 787-792.

225. *Yuldiz S.* Activation of xanthine oxidase by MoO₃ // *Chim. Acta Turc.*, 1988. Vol. 16. No. 1. P. 105-117.

Заключение

Представленные данные свидетельствуют о существенной роли геохимических факторов в жизни организмов, включая животных. Геохимическая роль организмов в миграции химических элементов в биосфере чрезвычайно важна для поддержания состояния организованности и относительного гомеостаза таксонов биосферы. Прежде всего, гетеротрофные организмы перерабатывают грандиозную массу растений и живого вещества в целом. Если почвенные обитатели способствуют переработке детрита и формированию почвы как экосистемы и биогеохимической среды, то наземные растительноядные животные пропускают через свой организм тонны растительных кормов, выделяя в среду огромные массы химических элементов в форме экскрементов. Часто животные в процессе жизнедеятельности осуществляют инвазию растительных организмов, а их роющая и двигательная активность отражается на облике среды обитания. В данном случае четко проявляется средообразующая и средоподдерживающая функции животных в природе. Таким образом, данная группа организмов является одним из звеньев биогеохимической пищевой цепи, обеспечивающей вечное движение – биогенную миграцию химических элементов и их соединений в биогеохимических циклах. С другой стороны, животные являются естественным спутником человека. Кроме практического значения, они оказывают на человека эстетическое влияние, способствуя сохранению духовного начала.

В современных условиях всевозрастающего техногенного преобразования природы происходит эволюция химического элементного состава вещества. Биогенная миграция химических элементов меняется во времени. Она стремится к максимальному проявлению в определенных пределах, соответствующих гомеостазу биосферы как основному свойству ее устойчивого развития. Современное состояние биосферы характеризуется постоянным ростом энтропии. При этом совершенствование цивилизации в процессе перехода биосферы в ноосферу связано со стадией «адаптации». Последняя состоит в приближении технологий производства и использования материалов к такому состоянию миграции вещества и трансформации энергии, которое вписывается в относительно природные биогеохимические циклы. В этих условиях проблема эволюции химического элементного состава является центральной проблемой в геохимической экологии и биогеохимии.

На основании обширных исследований в области геохимической экологии животных и человека стало возможным выделение микроэлементозов в особую группу заболеваний, связанных с природными эндогенными, экзогенными и техногенными факторами. Термин «микроэлементозы» был впервые введен отечественными учеными А.П. Авцыным и А.А. Жаворонковым на основании развития геохимической экологии, сформированной В.В. Ковальским. Общеизвестно выделение заболеваний, характеризующихся микроэлементной недостаточностью (гипомикроэлементозы) и избытком (гипермикроэлементозы). Последние наиболее часто диагностируются у сельскохозяйственных животных в результате избыточного введения микроэлементов в их рацион и отдельные корма.

Представленные данные показывают существенную роль микроэлементов в состоянии здоровья животных и человека. Тем не менее, при оценке микроэлементозов необходимо подчеркнуть роль концентрационного фактора. Для большинства необходимых и условно необходимых микроэлементов существует диапазон физиологически нормальных (приемлемых) концентраций, выше или ниже которого возможно проявление микроэлементозов, связанных как с избытком, так и недостатком одного или группы микроэлементов в биогеохимической пищевой цепи. При этом развитие микроэлементозов при нарушении гомеостаза наблюдается у определенной группы животных и человека, как правило, не превышающей 5-10% от численности популяции и зависящей от множества факторов.

В настоящее время в перечень необходимых микроэлементов для животных и человека включены железо, цинк, медь, кобальт, йод, селен, в ряде случаев – марганец, хром и молибден. Этот список медленно, но постоянно расширяется в зависимости от открытия биологических функций микроэлементов. Тем не менее, макро- и микроэлементы становятся такими же значимыми в питании, как и белки, жиры, углеводы и витамины. К последним относят иногда и микроэлементы. Однако это четко очерченная группа компонентов питания с характерными функциональными признаками.

В современный период состояния таксонов биосферы практически все организмы, включая животных и человека, испытывают антропогенный пресс, вызванный техногенезом биосферы. Усиливается миграция определенных химических элементов. Таксоны биосферы заметно преобразуются, как и потоки атомов элементов. Прежде всего, это уменьшение лесных массивов, опустынивание территорий и увеличение использования земель для промышленных, городских, военных и энергетических объектов. Вырубка лесов непосредственно связана с сокращением численности животных, в особенности млекопитающих. Техногенные процессы влияют и на другие организмы. В ряде случаев сокращается численность видового состава растений и животных, нарушается биоразнообразие. Учитывая важность геохимических факторов среды, мы попытались оценить их значение для популяций и отдельных организмов, выделить наиболее существенные факторы и связать их со степенью экологической напряженности.

В связи с недостатком научно обоснованных критериев оценки функционирования эндемичных биогеоценозов необходимо в будущем расширить работы по определению биогеохимических параметров организмов (концентрации и соотношения биологически активных микроэлементов, их потоки в экосистемах, суточное потребление, детализация биогеохимических трофических цепей, коэффициенты перехода микроэлементов). Особое внимание следует уделить ранжированию биогеохимических параметров и критериев в зависимости от степени проявления эндемических заболеваний, взаимодействию микроэлементов в процессах их миграции в окружающей среде и организмах, вопросам коррекции микроэлементозов и применению специальных пищевых добавок, биогеохимическому прогнозу оценки состояния эндемичных территорий. Чрезвычайно важно изучение комплексных гипер- и гипомикроэлементозов. Использование научно-обоснованной системы критериев и параметров в мониторинге микроэлементозов позво-

лит получить достоверную и объективную информацию об экологическом состоянии территорий, об особенностях химического элементного состава организмов и среды их обитания для принятия современных эффективных решений по профилактике. От знания тенденций и закономерностей функционирования биосистем, взаимоотношений организмов в природных процессах, обеспечивающих устойчивое функционирование крупных биогеоценозов на нашей планете, зависит направленность путей эволюции экосистем и биосферы в целом.

В настоящее время можно считать реализованными основную часть биотехнологий для выявления и коррекции микроэлементозов и при оценке экологического состояния территорий. При наличии данных о биоте и содержании микроэлементов реально создание соответствующих геоинформационных систем, а также проведение биогеохимического моделирования процессов, протекающих в природно-техногенных комплексах. Однако реакции организмов на экстремальные геохимические факторы изучены явно недостаточно. При анализе патологии человека до сих пор преобладает общая заболеваемость, и в очень редких случаях – специфическая диагностика микроэлементозов. Что же касается реакций других организмов, то, за некоторым исключением относительно домашних животных, они слабо изучены. И в этом отношении предстоит еще много сделать. При этом наряду с существующими критериями оценки состояния здоровья человека, животных и других организмов – обитателей экосистем необходима разработка интегрированных способов оценки с учетом эволюции техногенных «саморазвивающихся» и природно-техногенных систем (города, агроландшафты, лесные и другие биогеоценозы).

Ввиду вариабельности элементного состава относительно здоровых организмов и соотнесения его с патологическими состояниями, прежде всего, трудно ранжировать концентрационный фактор относительно степени экологического состояния (норма, риск, кризис). В ряде случаев резкое увеличение концентрации одного микроэлемента в органах относительно здоровых животных является либо его индивидуальным признаком, либо свидетельством нарушения эндогенных процессов, которые трудно диагностировать (субклинические формы микроэлементозов).

И только в экстремальных геохимических условиях элементный состав органов и тканей животных подвержен таким резким изменениям, которые перекрывают фоновую вариабельность концентраций химических элементов в органах и тканях животных. Именно эти экстремальные геохимические ситуации являются причиной проявления биогеохимических эндемий, связанных с резким дефицитом, избытком или дисбалансом макро- и микроэлементов.

При этом и в биогеохимических провинциях распределение концентраций химических элементов в органах и тканях неравномерное. Существуют особи как с высокой степенью аккумуляции химических элементов, так и со сравнительно низким содержанием. То есть популяция остается гетерогенной по этому признаку, но эта разнородность проявляется более четко. Это явление было прослежено нами при анализе распределения концентраций микроэлементов в волосяном покрове животных и, особенно, крови.

Возможно, гетерогенность популяции также обусловлена появлением резистентных особей с выработкой определенных адаптационных механизмов. Например, снижение концентрации селена в крови животных может быть связано с более интенсивным расходом селеновых белков, участвующих в обезвреживании перекисных соединений, и свободных радикалов, образующихся в процессе обмена веществ. И только при объединении большого числа данных по различным популяциям мы наблюдаем практически нормальное распределение концентраций микроэлементов в крови и тканях животных. Нельзя не учитывать и влияние на метаболизм макро- и микроэлементов в организме хозяина сосуществующих и временных микроорганизмов, а также паразитов.

Современные техногенные процессы, как показывают существующие данные, меняют локальный химический состав среды, и весьма существенно. При этом часть животных не выдерживает нагрузок и погибает. Однако большая часть популяции активизирует эндогенные физиологические процессы, способствующие адаптации животных и их выживанию. И в случае с геохимическими факторами мы сталкиваемся с общебиологическими тенденциями – микроэволюционными процессами. Выяснение генетических трансформаций организмов в экстремальных геохимических условиях – одна из важнейших задач современной эволюционной экологии и биогеохимической индикации. Дальнейшее развитие последней связано с внедрением новых методов, включая генетические и методы молекулярной биогеохимии на базе современных инструментальных технологий, включая информационные технологии при оценке динамики биогеохимических процессов. Современный уровень биогеохимической индикации микроэлементов зависит от развития методов анализа вещества. Несмотря на внедрение ИСП-масс-спектрометрии и других физико-химических методов, мы не располагаем эффективными способами определения галогенов, кобальта и марганца в биоматериалах. Слабо внедряются дистанционные методы исследования, а также биохимические и клинические технологии диагностики микроэлементов животных и человека.

Практические аспекты биогеохимической индикации очевидны. Это выяснение пределов адаптационных возможностей животных к геохимическим факторам и использование полученных знаний для коррекции экологического дисбаланса. Это разработка технологий для оценки статуса микроэлементов, нормирование геохимических факторов, биогеохимическое районирование территорий, поиск и применение новых биогеохимических маркеров, включая изотопный анализ и определение специфических биомолекул. Биогеохимическая индикация становится основой современного экологического мониторинга таксонов биосферы.

Рассматриваемая проблема тесно связана с вопросами эволюции биосферы. Развитие техносферы и увеличение продуктов техногенеза не беспредельно, ибо оно стимулирует зарождение в глубине биосфере ноосферы – эпохи господства разума. В.И. Вернадский был первым, кто предсказывал в будущем переход биосферы в ноосферу. Определяя ноосферу как высшую стадию развития биосферы Земли, в условиях которой человеческая мысль становится действенной геологической планетарной силой, уче-

ный вкладывал в это понятие гуманный, этический смысл. Именно в ноосфере должны гармонично слиться в единое целое все творения природы и человеческого ума. Однако процесс перехода биосферы в ноосферу через техногенез – исключительно сложный и длительный процесс.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Концепция «микроэлементозы» как следствие биогеохимических идей В.И. Вернадского.....	10
Первый период в развитии микроэлементологии.....	10
Второй период в развитии микроэлементологии.....	20
Третий период в развитии микроэлементологии.....	37
Литература.....	47
Глава 2. Среда и организмы. Химический элементный состав.....	59
Биогеохимическая индикация как направление геохимической экологии.....	59
Кларки химических элементов в земной коре.....	61
Химический элементный состав почв.....	67
О нормативах химических элементов в почвах.....	73
Роль аэрозолей в биосфере: биогеохимические аспекты.....	78
Миграция химических элементов с аэрозолями.....	79
Локальный массоперенос микроэлементов.....	83
Миграция химических элементов в процессе эвапотранспирации.....	87
Аэрозоли в коррекции микроэлементозов.....	90
Атмосферная составляющая биогеохимического цикла селена и ее значение.....	91
Нормирование химических элементов в атмосферном воздухе.....	93
Химический состав гидросферы.....	95
О нормировании химического состава вод.....	102
Химический элементный состав растений суши.....	104
Химический элементный состав сухопутных животных и человека.....	118
Рекомендации по применению микроэлементов.....	122
Литература.....	126
Глава 3. Живое вещество биосферы и его химический элементный состав.....	135
Живое вещество биосферы и его масса.....	135
Биологическое разнообразие.....	142
Биологические ритмы.....	144
Геохимическая (биогеохимическая) энергия организмов и принципы В.И. Вернадского.....	152
Химический элементный состав живого вещества.....	154
Аккумуляция микроэлементов морскими организмами.....	167
Изотопия и ее роль в биогеохимической индикации.....	171
Концентрирование микроэлементов микроорганизмами и их использование в биотехнологии.....	177
Современные аспекты геохимической экологии растений.....	180
Литература.....	184
Глава 4. Биологическая роль макро- и микроэлементов.....	194
История открытия биологической роли микроэлементов.....	195
Общая характеристика макро- и микроэлементов.....	199

Функции и особенности метаболизма некоторых макро- и микроэлементов.....	208
Кальций.....	208
Фосфор.....	212
Магний.....	215
Кремний.....	216
Железо.....	219
Стронций.....	224
Медь.....	226
Цинк.....	232
Марганец.....	237
Молибден.....	241
Кадмий.....	250
Кобальт.....	252
Селен.....	256
Йод.....	272
Фтор.....	278
Хром.....	284
Мышьяк.....	285
Бор.....	286
Литий.....	289
Литература.....	290
Глава 5. Биогеохимическая индикация.....	304
Биологическая индикация и экологический мониторинг.....	304
Биогеохимический подход к биоиндикации и критерии экологической оценки.....	309
Проблемы диагностики микроэлементозов животных и человека.....	312
Использование волос для диагностики и биомониторинга.....	315
Диагностика хронических микроэлементозов крупного рогатого скота по химическому составу волос.....	316
Геоботанические методы экологического мониторинга.....	338
Экологический зоомониторинг и методы коррекции.....	346
Литература.....	363
Заключение.....	378

БИОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Авторы: *Ермаков Вадим Викторович,*
Тютиков Сергей Федорович,
Сафонов Владимир Александрович,
Технический редактор: *Иванов Юрий Валентинович*

Подписано в печать 28.05.2018. Формат 70х100 1/16.
Гарнитура Times. Печ. л. 31,36.
Тираж 300 экз. Заказ № 1678.

Издатель - Российская академия наук

Оригинал – макет подготовлен
ООО «Красногорский полиграфический комбинат»

Публикуется в авторской редакции

Отпечатано в типографии ООО «Красногорский полиграфический комбинат»
107140, г. Москва, 1-й Красносельский пер., д. 3

Издается по решению Научно-издательского совета Российской академии наук
(НИСО РАН) и распространяется бесплатно

