

Г. В. ФЕДОРОВА

БІОГЕОХІМІЯ

Навчальний посібник



Одеса
ТЕС
2015

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ

| | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|---|--|---|--|---|--|---|---|--|---|--|
| <p>IA</p> <p>1,008 H Гідроген</p> <p>6,941 Li Літій</p> <p>22,990 Na Натрій</p> <p>39,098 K Калій</p> <p>85,468 Rb Рубідій</p> <p>132,91 Cs Цезій</p> <p>223,02 Fr Францій</p> | <p>IIA</p> <p>4,003 He Гелій</p> <p>9,012 Be Берилій</p> <p>24,305 Mg Магній</p> <p>40,078 Ca Кальцій</p> <p>87,620 Sr Стронцій</p> <p>137,33 Ba Барій</p> <p>226,03 Ra Радій</p> | <p>IIIA</p> <p>10,811 B Бор</p> <p>26,982 Al Алюміній</p> <p>69,723 Ga Галій</p> <p>114,82 In Індій</p> <p>204,38 Tl Талій</p> | <p>IVA</p> <p>12,011 C Карбон</p> <p>28,086 Si Силіцій</p> <p>72,590 Ge Германій</p> <p>118,71 Sn Станум</p> <p>207,20 Pb Пломбум</p> | <p>VA</p> <p>14,007 N Нітроген</p> <p>30,974 P Фосфор</p> <p>74,922 As Арсен</p> <p>121,75 Sb Стібій</p> <p>208,98 Bi Бісмут</p> | <p>VIA</p> <p>15,999 O Оксиген</p> <p>32,066 S Сульфур</p> <p>78,960 Se Селен</p> <p>127,60 Te Телур</p> <p>208,98 Po Полоній</p> | <p>VIIA</p> <p>18,998 F Флуор</p> <p>35,453 Cl Хлор</p> <p>79,904 Br Бром</p> <p>126,90 I Іод</p> <p>209,99 At Астат</p> | <p>VIIIA</p> <p>20,179 Ne Неон</p> <p>39,948 Ar Аргон</p> <p>83,800 Kr Криптон</p> <p>131,29 Xe Ксенон</p> <p>222,02 Rn Радон</p> | | | | | | |
| <p>IIIB</p> <p>44,956 Sc Скандій</p> <p>88,906 Y Ітрій</p> <p>57-71 La-Lu</p> <p>89-103 Ac-Lr</p> | <p>IVB</p> <p>47,880 Ti Титан</p> <p>91,224 Zr Цирконій</p> <p>178,49 Hf Гафній</p> <p>261,11 Rf Резерфордій</p> | <p>VB</p> <p>50,942 V Ванадій</p> <p>92,906 Nb Ніобій</p> <p>180,95 Ta Тантал</p> <p>262,11 Db Дубній</p> | <p>VIB</p> <p>51,996 Cr Хром</p> <p>95,940 Mo Молибден</p> <p>183,85 W Вольфрам</p> <p>263,12 Sg Сіборгій</p> | <p>VIIA</p> <p>54,938 Mn Манган</p> <p>97,907 Tc Технецій</p> <p>186,21 Re Реній</p> <p>262,15 Bh Борій</p> | <p>VIIIB</p> <p>55,847 Fe Ферум</p> <p>101,07 Ru Рутеній</p> <p>190,20 Os Осмій</p> <p>[265] Hs Гасій</p> | <p>VIIIB</p> <p>58,690 Ni Нікель</p> <p>106,42 Pd Паладій</p> <p>195,08 Pt Платина</p> <p>[271] Ds Дармштадтій</p> | <p>IIIB</p> <p>63,546 Cu Купрум</p> <p>107,87 Ag Аргентум</p> <p>196,97 Au Аурум</p> <p>[272] Rg Рентгеній</p> | <p>IIIB</p> <p>65,390 Zn Цинк</p> <p>112,41 Cd Кадмій</p> <p>200,59 Hg Меркурій</p> <p>112 Rg Рентгеній</p> | | | | | |
| <p>IIIB</p> <p>138,91 La Лантан</p> <p>227,03 Ac Актиній</p> | <p>IIIB</p> <p>140,12 Ce Церій</p> <p>232,04 Th Торій</p> | <p>IIIB</p> <p>140,91 Pr Празеодим</p> <p>231,04 Pa Протактиній</p> | <p>IIIB</p> <p>144,24 Nd Неодим</p> <p>238,03 U Уран</p> | <p>IIIB</p> <p>144,92 Pm Прометій</p> <p>237,05 Np Нептуній</p> | <p>IIIB</p> <p>150,36 Sm Самарій</p> <p>244,06 Pu Плутоній</p> | <p>IIIB</p> <p>151,96 Eu Європій</p> <p>243,06 Am Америцій</p> | <p>IIIB</p> <p>157,25 Gd Гадоліній</p> <p>247,07 Cm Кюрій</p> | <p>IIIB</p> <p>162,50 Dy Диспрозій</p> <p>251,08 Cf Каліфорній</p> | <p>IIIB</p> <p>164,93 Ho Гольмій</p> <p>252,08 Es Ейнштейній</p> | <p>IIIB</p> <p>167,26 Er Ербій</p> <p>257,10 Fm Фермій</p> | <p>IIIB</p> <p>168,93 Tm Тулій</p> <p>258,10 Md Менделєєв</p> | <p>IIIB</p> <p>173,04 Yb Іттербій</p> <p>259,10 No Нобелій</p> | <p>IIIB</p> <p>174,97 Lu Лютецій</p> <p>260,11 Lr Лоуренсій</p> |

АТОМНА
маса

Протонне
число

Символ

Назва

24,305 12 **Mg** Магній

s **p** **d** **f**
ЕЛЕМЕНТИ

Г. В. ФЕДОРОВА

БІОГЕОХІМІЯ

Навчальний посібник

**О д е с а
ТЕС
2015**

УДК 574
ББКЕ 072.8

Друкується за рішенням Вченої ради одеського державного екологічного університету (протокол № 9 від 27.11.2014)

Рецензенти: **Т. Л. Карасева**, доктор біологічних наук, професор, провідний науковий співробітник відділу медичної хімії Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського Національної Академії наук України
Л. М. Ерайзер, доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічних речовин та екології Одеського національного політехнічного університету, дійсний член Нью-Йоркської Академії наук;
Л. В. Гришук, кандидат хімічних наук, доцент кафедри фармацевтичної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова

Ф 33 Федорова, Галина Володимирівна

Біогеохімія: навчальний посібник / Г. В. Федорова; Одеськ. державний екологічний ун-т, - Одеса: ТЕС, 2015. – 284 с.

У навчальному посібнику «Біогеохімія» викладено основні програмні розділи дисципліни «Хімія з основами біогеохімії» за частиною «Біогеохімія». Вперше наведено повні відомості про особливості та властивості біосфери, функції живої речовини, класифікацію та види геохімічних бар'єрів, а також представлено такі нові розділи програми дисципліни як «Органічна геохімія» й «Основи біоіндикації».

Розглядання біосферних процесів у колообігах елементів і речовин пояснено не тільки процесами механічної та фізико-хімічної міграції, але й участю мікроорганізмів, різноманіття і геохімічна діяльність яких є рушійною силою біогенної міграції на планеті. Докладно подано проблеми біогеохімічних провінцій і ендемій, пов'язаних з аномальним вмістом хімічних елементів у ґрунтах, воді та рослинній продукції цих територій.

Огляд матеріалу висвітлюється на основі сучасних поглядів на еволюцію біосфери, виникнення її елементів і сполук, будову речовини, проблеми забруднення довкілля в умовах техногенезу речовинами органічної та неорганічної природи. Розглянуто основні концепції біогеохімії, в т.ч. і концепцію ноосфери.

Посібник призначений для студентів екологічного напряму університетів, природознавчих і агрохімічних спеціальностей ВНЗ, що вивчають біогеохімію і як частину «Хімії з основами біогеохімії», і як самостійну фундаментальну дисципліну, зокрема, як вибірково, а також для широко кола викладачів, науковців та співробітників різних галузей хімії, біології, аграрного сектора та наук про навколишнє середовище.

ISBN 978-966-8740-99-2

© Одеський державний
екологічний університет, 2015
Федорова Г. В., 2015

ЗМІСТ

| | |
|--|-----|
| Передмова | 6 |
| РОЗДІЛ І. ВСТУП ДО ПРЕДМЕТА | 7 |
| Глава 1. Теоретичні основи сучасної біогеохімії..... | 7 |
| 1.1. Предмет науки: історія виникнення, завдання, структура та об'єкт вивчення. Засновник біогеохімії..... | 7 |
| 1.2. Методи, головні концепції та напрямки вивчення біогеохімії..... | 9 |
| 1.3. Методологія науки | 13 |
| 1.4. Основні закони, закономірності, правила та принципи біогеохімії..... | 16 |
| 1.5. Мета і місце біогеохімії серед інших природознавчих наук..... | 23 |
| 1.6. Значення біогеохімії для пізнання природи та підготовки еколога..... | 24 |
| РОЗДІЛ 2. ФІЗИКО-ХІМІЯ БІОСФЕРИ | 25 |
| Глава 2. Біосфера: загальна концепція, походження, теоретичний базис, будова | 25 |
| 2.1. Концепція біосфери та теорії біогеохімії..... | 25 |
| 2.2. Походження біосфери Землі..... | 29 |
| 2.3. Огляд геосфер Землі..... | 32 |
| 2.4. Компоненти біосфери та її межі..... | 36 |
| 2.5. Різні підходи до структурування мегабіосфери..... | 37 |
| Глава 3. Біосфера: енергетика, властивості, еволюція, ноосферогенез..... | 38 |
| 3.1. Енергетика біосфери..... | 38 |
| 3.2. Особливості та властивості біосфери..... | 44 |
| 3.3. Еволюція біосфери та перехід в ноосферу..... | 49 |
| Глава 4. Концепція живої речовини: принципи, склад, функції..... | 52 |
| 4.1. Жива речовини та біогеохімічні принципи В.І. Вернадського..... | 52 |
| 4.2. Види та показники живої речовини | 54 |
| 4.3. Геохімічна робота живої речовини | 55 |
| 4.4. Функції живої речовини | 55 |
| РОЗДІЛ 3. МІГРАЦІЯ ТА КОЛООБІГИ ЕЛЕМЕНТІВ В БІОСФЕРІ | 67 |
| Глава 5. Елементологія біосфери..... | 67 |
| 5.1. Хімічні елементи в біосфері: кларк, кларк концентрацій, біофільність..... | 67 |
| 5.2. Огляд відомих геохімічних класифікацій хімічних елементів..... | 71 |
| 5.3. Показники і ряди біологічного поглинання хімічних елементів..... | 76 |
| 5.4. Класифікація організмів за концентруванням хімічних елементів | 77 |
| Глава 6. Міграція хімічних елементів в біосфері..... | 78 |
| 6.1. Класифікація міграційних процесів, показники і типи міграції..... | 78 |
| 6.2. Геохімічні бар'єри та їх класифікації..... | 82 |
| Глава 7. Біогеохімічні колообіги елементів і речовин..... | 87 |
| 7.1. Види та функціонування колообігів елементів і речовин | 87 |
| 7.2. Біогеохімічні колообіги біофільних елементів..... | 91 |
| РОЗДІЛ 4. ОРГАНІЧНА ГЕОХІМІЯ | 104 |
| Глава 8. Органічна речовина: природні джерела, будова, ізомерія, класифікація | 104 |
| 8.1. Органічна речовина як прояв живої речовини | 104 |
| 8.2. Унікальність хімічного елемента Карбону | 105 |
| 8.3. Теорія хімічної будови О.М. Бутлерова..... | 107 |
| 8.4. Ізомерія органічних сполук..... | 108 |
| 8.5. Класифікація органічних сполук..... | 113 |
| 8.5. Класифікація реакцій органічних сполук..... | 116 |
| Глава 9. Аліфатичні вуглеводні..... | 118 |
| 9.1. Загальна характеристика алканів..... | 118 |
| 9.2. Номенклатура алканів | 119 |

| | |
|--|------------|
| 9.3. Знаходження в природі..... | 120 |
| 9.4. Ізомерія алканів..... | 124 |
| 9.5. Фізичні та хімічні властивості алканів..... | 124 |
| 9.6. Наслідки забруднення алканами і карбон(II, IV) оксидами..... | 126 |
| Глава 10. Ненасичені вуглеводні..... | 129 |
| 10.1. Загальна характеристика алкенів..... | 129 |
| 10.2. Алкени: фізичні та хімічні властивості, небезпека забруднення..... | 132 |
| 10.3. Алкіни: будова, номенклатура і знаходження в природі..... | 136 |
| 10.4. Алкіни: фізичні та хімічні властивості, небезпека забруднення..... | 137 |
| Глава 11. Карбоциклічні вуглеводні..... | 140 |
| 11.1. Загальна характеристика циклоалканів..... | 140 |
| 11.2. Ароматичні вуглеводні: загальна характеристика..... | 145 |
| 11.3. Арени – ароматичні вуглеводні бензоїдного типу..... | 148 |
| Глава 12. Гетероциклічні сполуки..... | 156 |
| 12.1. Загальна характеристика, класифікація та будова гетероциклів..... | 156 |
| 12.2. Поширення в природі гетероциклічних сполук..... | 159 |
| 12.3. Номенклатура гетероциклів та фізичні властивості..... | 162 |
| 12.4. Хімічні властивості ароматичних гетероциклів..... | 163 |
| 12.5. Екологічна небезпека забруднення гетероциклами..... | 165 |
| Глава 13. Оксигеновмісні вуглеводні..... | 167 |
| 13.1. Огляд спиртів..... | 168 |
| 13.2. Знаходження в природі спиртів різної будови..... | 169 |
| 13.3. Фізичні властивості спиртів..... | 171 |
| 13.4. Хімічні властивості насичених спиртів..... | 173 |
| 13.5. Феноли і ароматичні спирти..... | 176 |
| 13.6. Фізичні та хімічні властивості фенолів..... | 177 |
| 13.7. Екологічна небезпека забруднення спиртами та фенолами..... | 178 |
| Глава 14. Огляд альдегідів і кетонів..... | 180 |
| 14.1. Загальна характеристика карбонільних сполук..... | 180 |
| 14.2. Знаходження в природі карбонільних сполук..... | 182 |
| 14.3. Фізичні властивості та будова альдегідів і кетонів..... | 183 |
| 14.4. Будова альдегідів..... | 184 |
| 14.5. Хімічні властивості альдегідів і кетонів..... | 185 |
| 14.6. Екологічна небезпека забруднення альдегідами і кетонами..... | 188 |
| Глава 15. Огляд класу карбонових кислот..... | 190 |
| 15.1. Загальна характеристика класу карбонових кислот..... | 190 |
| 15.2. Знаходження в природі органічних кислот..... | 193 |
| 15.3. Фізичні властивості й особливості карбонових кислот..... | 196 |
| 15.4. Хімічні властивості карбонових кислот різних типів..... | 199 |
| 15.5. Наслідки забруднення довкілля карбоновими кислотами..... | 203 |
| РОЗДІЛ 5. ПРИРОДНІ БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ СПОЛУКИ..... | 206 |
| Глава 16. Амінокислоти..... | 206 |
| 16.1. Будова амінокислот..... | 206 |
| 16.2. Класифікація амінокислот..... | 207 |
| 16.3. Знаходження в природі..... | 209 |
| 16.4. Фізичні властивості амінокислот..... | 210 |
| 16.5. Хімічні властивості амінокислот..... | 212 |
| 16.6. Екологічна небезпека застосування амінокислот як БАД..... | 215 |
| Глава 17. Будова та властивості пептидів і білків..... | 215 |
| 17.1. Білки: класифікація, роль в клітині та функції..... | 215 |

| | |
|---|-----|
| 17.2. Будова білків і пептидів..... | 218 |
| 17.3. Хімічні властивості білків..... | 221 |
| Глава 18. Загальні уявлення про вуглеводи..... | 222 |
| 18.1. Класифікація і номенклатура класу вуглеводів..... | 222 |
| 18.2. Гомологічний ряд альдоз: будова й ізомерія..... | 223 |
| 18.3. Знаходження вуглеводів в природі..... | 227 |
| 18.4. Фізичні властивості і хімія вуглеводів..... | 227 |
| 18.5. Цукри та еволюція людини..... | 235 |
| Глава 19. Загальні уявлення про ліпіди..... | 235 |
| 19.1. Класифікація, будова і природні джерела ліпідів..... | 235 |
| 19.2. Фізичні і хімічні властивості..... | 238 |
| 19.3. Екологічний погляд на шкідливість ліпідів..... | 240 |
| 19.4. Особливості колообігу органічних речовин у біосфері..... | 241 |
| РОЗДІЛ 6. ПРИРОДНІ АНОМАЛІЇ І ВПЛИВ ПОЛЮТАНТІВ НА БІОТУ.... | 243 |
| Глава 20. Біогеохімія навколишнього середовища..... | 243 |
| 20.1. Концепція районування в біогеохімії..... | 243 |
| 20.2. Біогеохімічні ендемії – супутники біогеохімічних провінцій..... | 246 |
| 20.3. Біогеохімія техногенного довкілля..... | 252 |
| РОЗДІЛ 7. ОСНОВИ БІОІНДИКАЦІЇ..... | 261 |
| Глава 21. Біоіндикація навколишнього середовища..... | 261 |
| 21. 1. Історичний екскурс до виникнення і розвитку біоіндикації..... | 261 |
| 21.2. Основні поняття біомоніторингу довкілля..... | 262 |
| 21.3. Методи, рівні, форми, види та типи біоіндикації..... | 266 |
| 21.4. Діапазони толерантності та екологічні потенції біоіндикаторів | 268 |
| 21.5 .Часові типи чутливості біоіндикаторів..... | 270 |
| 21.6. Морфологічні зміни організмів для реєстрації біоіндикації..... | 271 |
| 21.7. Фактори впливу на зміну біосистеми при біоіндикації..... | 276 |
| Література..... | 277 |
| Предметний покажчик | 278 |
| Список скорочень..... | 283 |

ПЕРЕДМОВА

Навчальну дисципліну «Біогеохімія» уведено у програму вищих навчальних закладів України екологічного напрямку 15 р. т., хоча на біологічних факультетах університетів її вивчали ще з середини 80-х рр. Біогеохімія з 2005 р. стає розділом фундаментальної дисципліни «Хімія з основами біогеохімії», що вивчається на II курсі природоохоронного і еколого-економічного факультетів напрямку 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування».

Посібник, що пропонується, є результатом досвіду викладання дисципліни з часів її введення у програми екологічних ВНЗ до сьогодні. Його створення продиктоване необхідністю наблизити зміст дисципліни до потреб еколога-фахівця, оскільки сучасна навчальна література для підготовки цієї дисципліни не відповідає екологічній спрямованості та вимозі корисності для професійного застосування у майбутньому, має описовий характер, не дає пояснень хімічних процесів. Викладання матеріалу спирається на знання, які студенти вже здобули на I курсі при вивченні хімії, біології та геології з основами морфології. За замислом автора, посібник допоможе студентам при вивченні ґрунтознавства, екологічної хімії, гідрохімії та фахових курсів: загальної екології та техноекології. Посібник охоплює всі розділи програми, присвячені будові, компонентам, особливостям і властивостям біосфери, функціям живої речовини, міграції елементів і біогеохімічним колообігам, а також висвітлює такі розділи, які відсутні у сучасних підручниках з біогеохімії, а саме, органічну геохімію, вплив поллютантів різного походження на біосферу, розглядає основи біоіндикації, оцінює небезпеку кожного класу органічних сполук на біоту.

Метою посібника з біогеохімії є, передусім, надання знань з цієї міждисциплінарної науки, яку створено на стику найпотужніших природознавчих наук – хімії, геології і біології, але біогеохімія не поєднує їх, а створює новий рівень розуміння природи, її осмислення у єдності біоорганічного та неорганічного світу планети, біохімічних процесів у живих організмах, геохімічних – в оболонках Землі та хімічних реакціях, що народжують колообіги хімічних елементів і сполук, які відбуваються серед речовин будь-якої природи в земних умовах за безпосередньою участю живої речовини. Здобуті базові знання є основою для формування наукового світогляду, екологічного мислення та розуміння світобудови.

Біогеохімія є базисом екології, її науковий потенціал дозволяє вирішувати проблеми • екологічної безпеки на основі ретельного вивчення хімізму біосферних процесів; • сучасної енергетики, спираючись на живу речовину як геохімічний акумулятор та її роботу в усіх компонентах біосфери; • розвитку екологічної культури, оскільки саме біогеохімія встановлює принципи існування біосфери та загальнонаукові біосферні закони. Посібник забезпечує підготовку до іспиту з дисципліни, тестового контролю залишкових знань та перевірки базових знань підготовки бакалавра.

*Яка насолода запитувати природу, «катувати» її!
Який рій запитань, думок, міркувань! Скільки причин для
здивування, скільки відчужень приємного при намаганні
обняти своїм розумом, відтворити в собі ту працю, яка
тривала сторіччя у нескінчених її областях!..*

*Моя мета – пізнання всього, що можливо людині
зараз і згідно її силам і часу.*

В. Вернадський (Щоденники, 19 років.)

РОЗДІЛ І. ВСТУП ДО ПРЕДМЕТА

Глава 1. Теоретичні основи сучасної біогеохімії

1.1. Предмет науки: історія виникнення, завдання, структура та об'єкт вивчення. Засновник біогеохімії

1.1.1. Біогеохімія – порівняно нова наукова дисципліна, фундаментальний предмет вищої освіти; це сучасна природознавча міждисциплінарна наука, предмет якої зосереджений на стику геології, біології та хімії. Біогеохімія вивчає елементний склад біокосних природних утворень і живих організмів, а також процеси міграції, акумулювання, розсіювання та розподілу хімічних елементів і їхніх ізотопів в біосфері, які визначаються діяльністю живої речовини – численних сполук органічного світу. Вивчення біогеохімії сприяє розкриттю таємниць природи, а саме, принципів функціонування біосфери як унікальної системи єдності та взаємозв'язку біоти – живої складової, та неорганічної природи – косної речовини, що й робить нашу планету неповторною у найближчому дослідженому космічному просторі.

До предмета науки належать учення про біосферу, вивчення геохімічних процесів, що промотуються діяльністю живих організмів, відкриття геохімічних бар'єрів, основні концепції, в т. ч. міграційного руху та колообігів хімічних елементів і речовин, а також розгляд їх еволюції та сучасних порушень через забруднення й екотоксикологічні причини. Біогеохімія сформувала учення про ноосферу, ландшафтоведення, на її основі вирішуються проблеми довкілля в умовах сучасного техногенезу. Біогеохімія формує погляд на походження життя на планеті, виникнення геологічних відкладів та забезпечує біоконтроль навколишнього середовища через *біоіндикацію* та *біотестування*. Для сучасної біогеохімії характерна *екологізація* науки, яка пояснюється не тільки тісною взаємодією з екологією, але й єдністю об'єктів, що вивчаються обома науками, й метою збереження біосферного унікуму.

1.1.2. Засновником біогеохімії є В. І. Вернадський (1863–1945) – геніальний учений, мислитель, філософ, людина енциклопедичних знань, різноманітних наукових інтересів і численних відкриттів. Становлення біо-

геохімічних ідей В.І. Вернадського відбувалося в середині 20-х рр. ХХ ст. Напрямок творчого розвитку науки йшов через вивчення ґрунтознавства, мінералогії, геології, хімії води до створення новітніх наук – спочатку геохімії й гідрохімії, нарешті біогеохімії. Пізніше він заклав основи космохімії.

Основи біогеохімії були розроблені В.І. Вернадським у багатьох працях. Розвиваючи біогеохімічні ідеї, вчений організує Біогеохімічну лабораторію – центр вивчення біогеохімії, відводить важливе місце проблемам біогеохімії у своїх лекціях (Сорбонна, Франція), створює вчення про біосферу. Різномісність творчості В. І. Вернадського доводиться всім його життям: він був організатором і першим президентом Академії наук в Україні, за його ініціативою створено Інститут географії, Інститут мінералогії і геохімії ім. М.В. Ломоносова (Москва, Росія), Оптичний, Радієвий і Керамічний інститути, Комісію історії знань, Комітет вивчення метеоритів, Комісію з вивчення вічної мерзлоти, Комісію з ізотопів, Комісію з урану.

Незважаючи на грандіозність праць В.І. Вернадського за багатьма науковими напрямами, найголовнішою заслугою його діяльності є відкриття нового осмислення природи – розгляд природних геохімічних процесів за безпосередньою участю живої речовини – рослин, мікроорганізмів, тварин і т. ін.

1.1.3. Основні завдання науки біогеохімії

Серед завдань біогеохімії найважливішими є:

1. Вивчення біосфери з позицій нероздільності її органічної і неорганічної природи, сприйняття її у взаємовпливі та взаємообумовленості функціонування живої і косної компонент.
2. Дослідження хімічного складу косної, біокосної природної речовини та живих організмів і ролі біофільних хімічних елементів, їх оптимуму в процесах створення й розвитку живих організмів.
3. Визначення механізмів, напрямків міграції хімічних елементів.
4. Аналіз біогеохімічних колообігів елементів і сполук із визначенням ролі живої речовини в цих універсальних циклічних процесах біогеообміну.
5. Експериментальне встановлення оптимального надходження і вмісту хімічних елементів в організмах для їх нормального функціонування.
6. Вивчення впливу живої речовини на історію хімічних елементів планети, формування атмосфери, ґрунту та стратисфери, їх участь в геохімічних процесах зони гіпергенезу, ґрунтоутворення, деструкції, вивітрюванні.
7. Встановлення особливостей біогеохімічних провінцій, природи біогеохімічних ендемій та розвиток практики біогеохімічного районування. Вивчення ендемічних захворювань, можливостей та наслідків адаптації людини до біогеохімічних умов аномалій навколишнього середовища, встановлення раціонів харчування за показаннями дефіциту або надлишку хімічних елементів у певному регіоні.
8. Впровадження та розвиток методів біоіндикації для оцінки стану компонентів біосфери.

9. Дослідження наслідків техногенезу на процеси колообігів, прогнозування, моделювання ситуації з метою попередження екологічної небезпеки та пошук шляхів розв'язання біогеохімічних і екологічних проблем.

Об'єкт вивчення біогеохімії – це цілісна біосфера, а також всі її складові компоненти.

1.2. Методи, головні концепції та напрямки вивчення біогеохімії

1.2.1. Основними методами вивчення біогеохімії є сучасні загальні методи аналізу й ідентифікації речовин, зокрема забруднювачів довкілля та токсичних хімічних елементів, дослідження зразків живої матерії з встановленням елементного складу та присутності поллютантів. До найпоширеніших методів відносяться якісний і кількісний аналізи аналітичної хімії.

Якісний аналіз припускає проведення характерної реакції на певний хімічний елемент або угруповання для неорганічних сполук у водних розчинах, зазвичай у йонному стані або для органічних сполук – у стані молекул. Реакції на деякі катіони і аніони супроводжуються такими ефектами:

- випадінням осаду: $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$;
блакитний
- зникненням осаду: $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{KOH} \rightarrow \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$;
білий безбарвний розчин
- появою забарвлення: $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
білі кристали бірюзові кристали або розчин
- зміною кольору: $\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$;
блакитний яскраво-синій
- виділенням газу: $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$;
- світловим (позначка *hv*) ефектом: $2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO} + hv$;
- тепловим ефектом з виділенням теплоти (екзотермічні реакції):



або поглинанням теплоти (ендотермічні реакції):

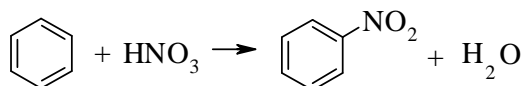


• для кристалічних солей існують методи забарвлення полум'я: сухі солі вносять на кінчику петлі з мідної проволочки у відкрите полум'я газового пальника або спиртівки. Петлю заздалегідь оброблюють хлоридною кислотою і прожарюють на відкритому полум'ї. Ефектом методу є характерне забарвлення полум'я через присутність певних елементів: солі Натрію забарвлюють полум'я у жовтий колір, солі Стронцію – у карміново-червоний, солі Калію – у фіолетовий; солі Барію, Бісмуту, Бору – у зелений; солі Літію – у яскраво-червоний; солі Стибію – у блакитний колір.

Характерні якісні реакції на деякі органічні сполуки можна навести такими прикладами: • знебарвленням: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$;

помаранчевий безбарвний

- появою запаху, напр., запах гіркого мигдалю нітробензену:



До кількісних аналітичних методів належать гравіметрія і титриметрія.

Гравіметричний аналіз ґрунтується на зважуванні продукту реакції, який в процесі реакції виділяється у вигляді осаду, відфільтровується, промивається та висушується; після перерахунку на відповідний компонент встановлюється його точний вміст, наприклад, таким методом визначають вміст важких металів у воді: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$, з розрахунком за формулою: $X = \frac{a \cdot m_X \cdot M_X}{b \cdot m_{\text{наважки}} \cdot M_Y}$, де a і b – стехіометричні коефіцієнти в рів-

нянні реакції; M_X , M_Y – молярні маси визначуваного компонента та його валентної форми; m_X і $m_{\text{наважки}}$ – маса визначуваного компонента і маса наважки.

Титриметричний, або об'ємний аналіз заснований на вимірюванні об'єму розчину титранту (V_T), концентрацію якого точно встановлено (c_T) і який реагує з аналізованим розчином певного об'єму (V_P), але невідомої концентрації (c_P); останню знаходять за правилом: об'єми двох розчинів різних речовин, що реагують між собою, обернено пропорційні молярним концентраціям еквівалентів цих розчинів. Правилу відповідає рівняння: $V_T/V_P = c_P/c_T$, за яким розраховують невідому концентрацію розчину, що титрується: $c_P = (V_P \cdot c_T) / V_T$, оскільки узятий для титрування об'єм та об'єм титранту (в бюретці) є відомими.

Крім аналітичних методів широке застосування отримали **фізико-хімічні методи**, серед яких найпоширенішими є хроматографія, потенціометрія, вольтамперометрія, кондуктометрія, фотоелектроколориметрія, спектроскопія. Ця група методів відрізняється від ін. використанням техніки – спеціальних приладів. Винятком є хроматографія: паперова і тонкошарова види хроматографії не потребують спеціального обладнання, але для газорідної хроматографії використовують стаціонарні або польові переносні газові або рідинні хроматографи.

Хроматографія – це метод поділу, концентрування й, в залежності від мети аналізу, якісного визначення, тобто ідентифікації сполуки, або кількісного виділення певного компонента із суміші. Метод базується на розподілі сполук суміші на поверхні або в об'ємі адсорбента – нерухомої фази, в якій під дією рухомої фази, т. зв. елюенту – розчинника, вимиваються зазначені речовини з хроматографічної пластини, колонки або паперу. Серед поширених видів хроматографічного аналізу для виділення, ідентифікації або очищення сполук, є колонкова, тонкошарова (ТШХ), паперова, газова, газорідна, йонообмінна, молекулярно-ситова хроматографії.

Метод потенціометрії дозволяє за вимірюваним потенціалом електрода, зануреного в розчин, що аналізується, визначити вміст певного йона (c_i) в сполуці або природному об'єкті через відому їх залежність відповідно

рівнянню Нернста: $\varphi_i = \varphi_{\text{Ох/Red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \prod_i c_i^{v_i}$. Джерело електричної енергії

– це гальванічний елемент самої системи, без використання зовнішніх джерел енергії. Якщо при титруванні визначати точку еквівалентності за

стрибком потенціалу електрода, зануреного в досліджуваний розчин, то виникає різновид метода **потенціометрії – потенціометричне титрування**. Цій метод лежить в основі роботи таких приладів, як йоніметри та рН-метри.

Метод вольтамперометрія – це електрохімічний метод дослідження і аналізу, заснований на вивченні залежності сили струму від потенціалу зануреного в аналізований розчин мікроелектрода-індикатора, на якому відбувається реакція електрохімічно активної речовини. Метод забезпечується використанням зовнішнього джерела електроенергії та базується на принципі електролізу. Сутність методу – у вивченні вольтамперних кривих хвилястої форми як залежностей струму від напруги: $I=f(U)$.

Полярографія – це різновид вольтамперометрії, коли як індикаторний електрод використовують електрод з краплями ртуті або амальгамою натрію чи галію, ін. Цей електрод є катодом, має малу поверхню і поляризується, тобто змінює свій рівноважний потенціал, що відбувається повільно і дозволяє на спеціальних приладах – полярографах, реєструвати полярограми (різновиди вольтамперограм). Якщо в розчині є кілька деполіаризаторів (йонів різних важких металів), то полярограма буде являти собою криву з кількома хвилями в залежності від величини різниці потенціалів E , що й дозволяє встановити присутність цих металів в дослідному зразку.

Метод кондуктометрії – це визначення концентрації солей у розчинах за величиною вимірюваної питомої електричної провідності розчину, що змінюється через хімічну реакцію. На процес впливають природа електроліту, його концентрація та температура. Цей метод застосовують для визначення солей у природних водах. Приладами методу є кондуктометри.

Серед фізичних методів біогеохімія використовує методи спектроскопії – атомно-емісійний спектральний аналіз, інфрачервону (ІЧ-) й електронну (УФ-) спектроскопії, атомно-адсорбційний емісійний аналіз.

Дуже корисним методом є сучасна **мас-спектрометрія**, що дозволяє визначати молекулярні маси синтезованих і природних сполук, встановлювати ізотопний склад речовини, будову органічних речовин за фрагментацією дослідженої сполуки під дією електронного удару. Основою методу є набування заряду радикалом, що утворюється через відщеплення електрона від молекули сполуки, т. зв. молекулярного йона, точніше катіон-радикала. Подальша фрагментація нестабільного молекулярного йона під дією електронного удару або через хімічну йонізацію та розділення йон-радикалів у магнітному полі, що утворилися, дозволяє отримати мас-спектр. Спектр являє собою сукупність ліній різної інтенсивності, I , %, як функції відношення маси фрагментів до їхніх зарядів, m/z . Зйомку мас-спектрів здійснюють на мас-спектрометрах різної потужності.

Для органічних речовин найпоширенішим і найкращим методом їх ідентифікації та встановлення структури є **протонно-магнітний резонанс (ПМР)** – один з різновидів ядерно-магнітного резонансу (ЯМР). Метод

ЯМР дозволяє також встановлювати вміст металів у природних об'єктах і живих тканинах. Метод ПМР ґрунтується на встановленні взаємодії магнітного моменту ядер атомів Гідрогену у складі молекули дослідженої речовини зі зовнішнім магнітним полем. Спектри одержують на ЯМР-спектрометрах. За їх розшифровкою з використанням ін. спектральних методів встановлюють склад сполуки (природної або ксенобіотика).

Природну і штучну радіоактивність речовин та ізотопів в різних компонентах біосфери встановлюють методом **радіометрії** та **дозиметрії** з використанням радіометрів і дозиметрів.

В практику біогеохімії впроваджено ізотопні методи – **активаційний** та **ізотопний аналізи**. Активаційний метод базується на штучному опроміненні стабільних зразків йонізуючим випромінюванням з метою набуття ними радіоактивності. Наступною стадією визначення є порівняння випромінювання з еталонним радіонуклідом і встановлення вмісту і концентрації визначуваного елемента.

Введення ізотопу визначуваного хімічного елемента в зразок проби, що містить цей елемент у стабільному стані, з наступним осадженням елемента й його ізотопу (або ін. способом їх виділення) та визначення за різницею активності, становлять основу **методу ізотопного розведення**. Вміст аналізованого елемента визначають додатковим розрахунком.

В останні роки дуже поширеними стали методи біологічного та біохімічного контролю стану компонентів біосфери – **біоіндикація** та **біотестування**. Ці методи зараз вважають самостійними науково-прикладними напрямками. Під **біоіндикацією** розуміють виявлення та визначення екологічно значущих природних та антропогенних полютантів на основі реакцій на них живих організмів, т. зв. біоіндикаторів, які знаходяться безпосередньо у середовищі свого мешкання.

Біотестування – це метод встановлення токсичності середовища за допомогою стандартних тест-об'єктів, зміна життєвих функцій яких свідчить про забруднення і небезпеку, незалежно від природи речовин, що спричиняють ці зміни. Для оцінки параметрів довкілля використовують стандартизовані реакції тест-об'єктів або їхніх органів, тканин, навіть змін на клітинному і молекулярному рівнях. Аналіз реакцій тест-організмів проводять у спеціальних лабораторіях.

Отже, біоіндикацію здійснюють на рівні організму, популяції, біоценозу, і вона характеризує рівень забруднення. Рівняннями біотестування є молекула речовин клітини, сама клітина та організм, а результатом біотестування є наслідки забруднення для біоти.

1.2.2. До головних концепції біогеохімії відносяться: концепція біосфери, концепція живої речовини, концепція біокосних систем, концепція міграції хімічних елементів і речовин, концепція біогеохімічних циклів, концепція біогеохімічних ланцюгів живлення, еволюція видів і речовин, що створюють протягом геологічної хронології стійкі форми життя, які ке-

рують біосферними процесами, ноосферна концепція та потенційні шляхи її розвитку. (Розгляд концепцій є темою наступних глав посібника.)

1.2.3. В.І. Вернадський виділив 2 найвизначніші напрямки в науці:

I. Загальна біогеохімія – розділ досліджень, який розглядає загальні закономірності, що належать живій речовині та її взаємозв'язку з неорганічною матерією: різність складу літосфери і живих організмів, гідросфери і живої речовини, ролі мікроорганізмів в біогеохімічних циклах різних територій земної кулі, вплив сучасних біогеохімічних умов на людину та процесів забруднення на порушення біогеохімічних колообігів.

II. Спеціальна біогеохімія – розділ, що вивчає специфічну роль живої речовини в історії конкретних хімічних елементів – їх міграцію, відкладення, концентрування, перерозподіл. На сучасному етапі до проблем цього напрямку входять розробка біогеохімічних нормативів і стандартів, які ґрунтуються на розумінні механізмів біогеохімічних циклів елементів та їх моделюванні для прогнозування можливих ситуацій у майбутньому.

1.3. Методологія науки

Методологія – це спосіб, норми і положення мислення при створенні теоретичних основ науки. У біогеохімії методологічну функцію виконують такі загальні методи пізнання як аналіз і синтез, конкретизація й абстрагування, причинно-наслідкові зв'язки: їх встановлення, розкриття й опис, кількісне накопичення фактичного матеріалу, результатів аналізу, знань та їх якісна обробка (діалектичні категорії кількості – якості).

Як і інші науки, біогеохімія використовує загальнодисциплінарні поняття: елемент, об'єкт, компонент, система, структура, явище, конструкція, модель. Об'єкт біосфера – за визначенням В.І. Вернадського являє собою оболонку життя, область існування живої речовини і може розглядатися як суперскладна природна система та підлягати моделюванню.

Розгляд методологічних проблем учення В.І. Вернадського про біосферу та розробка основ методології біогеохімії датуються 1989 р. Формування методологічних положень І.І. Дедю базується на встановленнях В.І. Вернадським принципів співіснування, взаємодії та взаємозбагачення живої і косної природи, включаючи речовини різних типів (живу, косну, біогенну, біокосну, радіоактивну та речовину космічної природи, не-обігонну речовину), що панують в біосфері. Принципи В.І. Вернадського базуються на таких концепціях біогеохімії, як біогенна міграція у складі біогеохімічних циклів, еволюція видів і на законах біогеохімії та ін. наук.

Такий підхід дозволяє під методологією біогеохімії розуміти систему взаємозв'язку законів природознавства та положень діалектики, дослідного експерименту та матеріалістичного мислення. Біогеохімія стоїть на позиціях вивчення геохімічних процесів, що відбуваються в біосфері при безпосередній участі живої речовини різних видів, а в методології, передусім, урахує положення **геологічної історії та системного підходу**.

У сучасних умовах вони доповнюються двома новими аспектами – **інформаційним і синергетичним.**

Положення геологічної історії диктують в цій галузі наукознавства науковий підхід історизму при розгляданні питань виникнення, розвитку й існування в часі планети Земля. Крім того, вони пов'язані з філософськими доктринами поглядів на природу, створеними під час розвитку цивілізацій людства (вчення Платона, Демокрита, К. Птолемея, О. Гумбольда, Г.С. Сковороди, М.В. Ломоносова, Ф. Енгельса, В.І. Вернадського, К.П. Флоренського, праці наших сучасників Б. Коммонера, Т. де Шардена та Е. Леруа, А.Г. Назарова, М.М. Моїсєєва та ін.).

Системний аспект спонукає розгляд будь-якого природного об'єкта як системи. Величезнішою системою на нашій планеті є біосфера, в якій можна виділити біогенні, абіогенні, біокосні, неабіогенні, техногенні підсистеми. Якщо їх розглядати як системні об'єкти, то всередині кожного також можна відокремити системи, менші за масштабністю, напр., біосфера → ландшафт → екосистема → біогеохімічна провінція, тобто при розгляді супрамакробіокосної системи біосфери можна вичленити макросистеми як складові послідовного зменшення об'єкта розгляду. Навіть мікрооб'єкти є системами, а межа їх поділу залежить, насамперед, від рівня розвитку науки на час їх розглядання, напр., молекула неорганічних речовин – це система, яка вміщує ін. системи – комплексні йони або йони оксигеновмісних кислот, що складаються також як і молекули органічних сполук з підсистем ін. рівня – атомів. В свою чергу, через йонізацію атоми утворюють нові системні об'єкти – радикали. Останні, як й атоми – це теж системи, що складаються з ядер і електронів. Ядра являють собою нуклони – системні утворення з протонів і нейтронів. За сучасними поглядами ці елементарні частинки у своєму складі містять кварки, які складаються з прокварків (гелонів, альфонів, ришонів, преонів, кінків та ін.). Але навіть ці гіпотетичні об'єкти не можуть бути межею поділу, й у майбутньому їх теж розглядатимемо як системи.

Систематизація в біогеохімії має особливості. Відомо, що в сучасній методології системних досліджень використовують три напрямки: **декларативне, конструктивне та системодіяльне.**

Стосовно біогеохімії в рамках **декларативного** підходу в систему можна об'єднати геологічні тіла, що входять до певного об'єму простору, або біологічні об'єкти, співіснуючі у заданому біомі. Абсолютним принципом декларативного підходу є організованість. Методологічна задача щодо біогеохімії полягає в дослідженні системних властивостей такого надскладного біогеооб'єкта як біосфера. Систематизація біосфери поділяє її на підсистеми, в яких досліджуються міграційні процеси руху, концентрування та розсіювання хімічних елементів й їхніх ізотопів.

Недоліками декларативного підходу є труднощі одержання в його рамках нової інформації про досліджені об'єкти. Однак треба визнати, що са-

ме цей підхід сприяв свідомості системності складних геооб'єктів.

Конструктивний напрямок при створенні системи постулює задачу пошуку властивостей p (від англ. *property*) або їх сукупності, адже саме вони визначають специфічність системи. Потім визначають клас відношень R (від англ. *relationship*), які узгоджуються зі властивостями, і формують множину елементів (E) системи (S). У множині $\{E\}$ виконуються відношення R . Такий прийом конструювання системи можна зобразити схемою:

$$p \rightarrow R \rightarrow S\{E\}.$$

Методологічні положення системи в конструктивному підході крім положення організованості, як і в декларативному підході, також містять категорії множинності, доцільності та модельності.

Схема **системодіяльного** методологічного дослідження складається з таких процедур: а) постановка завдання; б) етап опису й аналізу; в) етап пояснення та висновки; г) етап прогнозу.

Цей підхід заснований на допущенні, що будь-який надскладний об'єкт, для якого встановлені властивості, що дозволяють його виділити як ціле, можна розглядати як органічно цілісну систему, що поєднує множину елементів, в той час як його природний аналог залишається оригіналом системи. Структурою системи вважається сукупність підсистем, що зв'язані в одне ціле різними способами комунікації.

В контексті системодіяльного підходу торкнемось феномена емерджентних (від англ. *emergency* – виникнення, поява нового; *emergent* – стрибкоподібний) властивостей, володаркою яких стає цілісна система. Ці властивості, що набуває система, не присутні у складових її частинах; при цьому частини не об'єднуються, а інтегруються, зумовлюючи виникнення нових унікальних особливостей. Напр., складовими елементами природного об'єкта – солі NaCl, є, з одного боку, елемент Натрій – активний метал з металічною структурою та властивостями сильного відновника, а, з іншого боку, елемент Хлор – типовий неметал, галоген, проста речовина якого відповідає формулі Cl₂ і має ковалентну неполярну структуру, сильний окисник. Через хімічну активність обидва не існують в природі у вільному стані. Але поєднання в систему, завдяки хімічній реакції, створює речовину з емерджентними властивостями – електроліт, сполуку з йонною кристалічною структурою, яка не має властивостей ні окисника, ні відновника, значно поширену не тільки в абіогенних і біогенних системах (грунт, водойми), але й в живих організмах: входить до складу плазми крові, м'язів, кісток, виконує регуляторну функцію підтримки водного обміну, осмотичного тиску та рН середовища.

Інформаційний аспект, безперечно, містить в собі знання та головні досягнення в біології, геології, хімії, геохімії, екології, ґрунтознавстві й біогеохімії. До нього відносяться теорії загально-наукового значення (напр., теорія хімічної будови), учення, як класичні (напр., атомно-молекулярне вчення), так і ті, що народжені в період становлення біогеохімії

(напр., учення про ґрунтово-геохімічні ландшафти); термінологія і нові поняття, які формують біогеохімію. Велику роль в інформаційному аспекті відіграють *фундаментальні закони* природи (закон збереження речовини та енергії), *закони*, що виникли на базисі саме біогеохімічної науки, а також її *закономірності, правила та принципи*, які сформувалися в ході біогеохімічних досліджень, *див. далі п. 1.4.*

У біогеохімії нову інформацію можна сприймати з природних процесів, в які залучаються макро- і мікросистеми. Інформативним є фотосинтез, який за нормальних умов ферментативної реакції створює біополімери різного призначення: білки, полісахариди, ДНК і РНК та ін. органічні речовини життя (ліпіди, вітаміни, гормони, отрути, антибіотики). Рештки деревини, комахи в бурштині, корисні копалини, викопні скам'янілості, мумії та скелети людей, флора і фауна, археологічні знахідки, навіть пласти землі – це інформативний скарб минулого нашої біосфери і колишніх цивілізацій.

Природничі дослідження сьогодення – це накопичення інформації для майбутніх поколінь. Вирішення багатьох проблем біогеохімії й екології відбувається шляхом прогнозування явищ і наслідків катаклізмів в біосфері, моделювання ситуацій в умовах техногенезу на основі сучасного моніторингу довкілля. Зараз інформаційний аспект сприймається не тільки як обмін, збір, передача, набування інформації. Сучасні інноваційні технології, комп'ютеризація суспільства, можливості Інтернету, нові засоби зв'язку (мобільний, скайп), способи запису та зберігання інформації (диктофони, радіо, телебачення, електронні носії) накладає на інформаційний аспект методології нове значення та надає потужні перспективи.

Синергетичний аспект. У сучасних умовах, у світлі найважливіших досягнень природознавчих наук синергетика, під якою розуміють інтегративний напрямок в методології будь-якої науки та теоретичну основу відкритих систем, обов'язково повинна розглядатися в системі підходів методології біогеохімії. Синергетика – науково-філософський принцип, що розглядає природу, світ, біосферу як самоорганізовану комплексну систему.

Крім *методологічної*, синергетика в біогеохімії, виконує *пізнавальну і світоглядну* функції, розкриває механізм самоорганізації надскладної системи – біосфери. Синергетична компонента містить фундаментальні знання про природу, що перевірені практикою і доведені експериментом, сполучає їх з наочною інтерпретацією у вигляді моделей, притягаючи абстрагування й умовність. Можливості синергетики в розширенні меж пізнання, провокуванні ситуацій і прогнозуванні явищ доповнюються евристикою.

1.4. Основні закони, закономірності, правила та принципи біогеохімії

1.4.1. Закони біогеохімії. Еколого-геохімічний закон: асоціації хімічних елементів, що утворюють значні техногенні аномалії, визначаються рівнем розвитку науки й техніки в період забруднення. Автор закону – сучасний російський геохімік В.О. Алексеєнко.

Закон Всесвіту – закон збереження енергії та речовини:

1. У природі все взаємопов'язане, все віддзеркалює існування колосальної мережі зв'язків у біосфері, тобто між різними живими організмами, між живою та неживою природою.
2. Ніщо в природі не зникає безслідно. За своєю суттю – це фундаментальний закон природи про вічність матерії. В біосфері Карбон, який виділяють тварини, як відходи дихання в складі CO_2 , – є поживною речовиною для деяких рослин. Рослини в процесі фотосинтезу виробляють кисень, який використовують тварини і людина для дихання. Органічні відходи тварин слугують їжею для бактерій, які розщеплюють їх на прості речовини. Відходи бактерій – це неорганічні речовини, такі як сполуки Нітрогену, Фосфору, Карбону, Сульфору та ін., якими живляться інші бактерії, а також рослини, водорості та тварини.
3. Природа – досконала жива і самоорганізуюча система: “Природа знає все” або “Природа знає краще” (американський еколог Б. Коммонер, 1974) і все в ній оптимізоване.
4. В живій природі усе має свою історію, еволюційний розвиток, цінність і вартість. Ще раз нагадаємо, що мегабіосфера є одним цілим і не можна допустити загального погіршення її стану або окремих елементарних ланок. Все природне, чим користуються люди, потрібно повертати або компенсувати. Нинішня глобальна екологічна криза планети Земля саме й є свідченням того, що відстрочка оплати занадто затяглася.

Закон біогенної міграції атомів В.І. Вернадського: міграція хімічних елементів на земній поверхні та в біосфері в цілому здійснюється або при безпосередній участі живої речовини (біогенна міграція), або ж відбувається в середовищі, геохімічні особливості якого (наявність кисню, карбон (IV) оксиду в атмосфері, метану та нафти у глибинах літосфери та ін.) зумовлені живою речовиною – як тією, що в даний час заселяє Землю, так і тією, що була на ній протягом всієї геологічної історії.

Закон біологічного кругообігу: у ході біологічного кругообігу атоми поглинаються живою речовиною й заряджаються енергією, перетворюючись на геохімічні акумулятори. Залишаючи живу речовину, вони віддають енергію, що накопичили, навколишньому середовищу. Вперше закон біологічного кругообігу сформулював російський геохімік О.І. Перельман (1912–1998) у 1982 р. на основі праць В.І. Вернадського, Б.Б. Полинова (1877–1952), В.Р. Вільямса (1863–1939).

Закон вектора розвитку: в біосфері будь-який розвиток однонаправлений. Неможливо прожити життя в зворотному напрямку, повернути історію людини назад. Життя живих систем у природі відбувається лише один раз в напрямку від народження до смерті.

Закон внутрішньої динамічної рівноваги Реймерса (рос. біолог і еколог М.Ф. Реймерс, 1931–1993, створювач перших екологічних словників): речовина, енергія, інформація та динамічні якості окремих природних

систем, їх ієрархія настільки пов'язані між собою, що будь-які зміни одного з цих показників викликають загальну суму речовино-енергетичних, інформаційних і динамічних змін якостей системи, де ці зміни відбуваються, або й їх ієрархії.

Основний закон геохімії В.М. Гольдшмідта: вміст хімічних елементів в земній корі залежить від будови їх атомного ядра, а їх міграція – від будови електронних оболонок, які визначають властивості елементів.

Закон Дитмара: у воді океанів незалежно від абсолютної концентрації кількісні відношення між головними компонентами основного солявого складу є завжди сталими. Тобто незважаючи, що під впливом випаровування, атмосферних опадів, утворення й танення льодів, загальна кількість солей океанського розчину змінюється, співвідношення компонентів практично не відрізняються. Закон встановлений У. Дитмаром на основі 77 повних хімічних аналізів проб води з різних глибин різних океанів.

Закон єдності організму та середовища: між організмами і навколишнім середовищем існують тісні взаємозалежності, взаємовідносини та взаємовпливи, що виявляється в неперервному метаболізмі, енерго- й інформобміні. За В.І. Вернадським, у цьому ланцюзі взаємодій провідну роль відіграє жива речовина.

Закон загального розсіювання хімічних елементів Кларка-Вернадського (геохімік Ф.У. Кларк, 1847–1931, США): у будь-якому природному об'єкті (у т. ч. в живій речовині) містяться всі хімічні елементи, які є в земній корі, тобто **всі елементи є всюди**. Наслідком з цього закону є висновок Вернадського про «розповсюдженість» життя: всі живі організми в процесі свого розвитку й еволюції існували в умовах, що визначалися наявністю всіх елементів земної кори, тобто **в біосфері життя було завжди і всюди**.

Закон кібернетичний: внутрішня складна динамічна рівновага біосфери як кібернетичної системи є саморегульованою, стійкою, здатною забезпечити біосфері властивості гомеостату, тобто виконання кібернетичного закону полягає у самодостатності життя на Землі для стабілізації умов існування організмів, але вихід за певні межі хоча б одного параметра призводить до порушень в компонентах біосфери, руйнування саморегуляції аж до екологічної катастрофи.

Закон константності біосфери В.І. Вернадського: загальна кількість живої речовини біосфери для даного геологічного періоду є сталою величиною.

Закон максимізації енергії: у природі в суперництві з іншими системами виживає та, яка найкращим чином сприяє надходженню енергії та використовує максимальну її кількість найбільш ефективним способом. Закон був сформульований Г. Одумом й Е. Одумом у 1978 р.

Закон мінімуму Ю. Лібіха: витривалість живого організму є найслабшим місцем у ланцюзі його екологічних потреб. Це означає, що жит-

теві можливості організму обмежує той екологічний фактор, кількість якого є необхідним мінімумом для організму або екосистеми. Подальше його зниження веде до загибелі організму або до деструкції екосистеми. Закон мінімуму був сформульований у 1840 р. німецьким агрохіміком Юліусом Лібіхом (1803–1873) і мав назву «тріади плодючості», оскільки враховував вплив мінімум трьох поживних речовин (N, P, K) на одержання врожаю та встановлював обмеження росту рослини тим елементом, який був у відносно малій кількості, у відносному мінімумі в ґрунтовому розчині.

Закон незворотності еволюції: еволюція є незворотною; організм або жива система не може повернутися до попереднього стану предків, колишньої цивілізації або геологічної обстановки. Закон був встановлений бельгійським палеонтологом Л. Долло (1857–1931) у 1893 р., який, до речі, вважав своїм учителем рос. палеонтолога В.О. Ковалевського й високо цінив його праці.

Закон необхідної різноманітності Ешбі (точніше Ешбі – Віннера – Шеннона): кібернетична система тільки тоді має стійкість для блокування внутрішніх і зовнішніх збурень, коли вона має достатню внутрішню різноманітність. Різноманітність природи, що забезпечує стабільність, є очевидною: це – геоїдна форма Землі, її рух навколо своєї осі та Сонця, що забезпечує широтну та сезонну зміну кількості сонячного тепла й, як наслідок, кліматичну різноманітність; також слід враховувати різноманітність поверхневих рельєфу та ґрунту, рослинного покриву, тваринного світу, людських рас, неорганічних і, особливо, органічних природних речовин.

Закон оборотності біосфери Дансеро (1957 р.): після припинення антропогенного навантаження на компоненти біосфери, вона намагається повернути їх початковий стан. Прикладом можуть бути процеси самоочищення біосфери.

Закон толерантності В. Шелфеорда: природним обмежуючим чинником розквіту організму (виду) може бути як мінімальний, так і максимальний елемент умов його існування, діапазон між якими визначає величину витривалості (толерантності) організму до даного чинника.

Закон ноосфери В.І. Вернадського: на сучасному рівні розвитку людської цивілізації біосфера неминуче перетворюється в ноосферу, тобто в сферу, де розум людства в розвитку природи відіграє основну роль.

Закон Ферсмана-Гольдшмідта: геохімія елемента в земній корі визначається як хімічними властивостями, так і величиною кларка.

Закон фізико-хімічної єдності живої речовини В.І. Вернадського: вся жива речовина Землі є фізико-хімічно єдиною. Висновок із цього закону: шкідливе для однієї частини живої речовини не може бути байдужим для іншої, або шкідливе для одних видів істот є шкідливим і для інших. Будь-які хімічні агенти, які смертельні для одних організмів, не можуть не робити шкідливий вплив на інші живі організми. (Згадаємо застосування пестицидів у сільському господарстві або антибіотиків в медицині).

1.4.2. Основні закономірності в біогеохімії

Біогеохімічна закономірність: в процесі свого розвитку живі організми споживають хімічні елементи в основному у вигляді йонів. Запропоновано сучасним російським геохіміком В.О. Алексеєнко в 2000 р.

Закономірність еволюційного розвитку: процес еволюції живих організмів відбувався в середовищі з різким переважанням легких хімічних елементів над важкими. Дійсно, зміна температурних умов і тиску при народженні планети сприяла термоядерним процесам перетворень легких елементів на важкі за рахунок нейтронного захвату й випускання β -частинок. Поступова природна поява важких елементів в біосфері та сучасний техногенез супроводжується підвищеним вмістом в організмах важких металів, які не властиві живій речовині, тому це спричиняє інтоксикацію організмів та забруднення довкілля. Закономірність сформулював у 2000 р. російський геохімік В.О. Алексеєнко.

Закономірність Гаркінса: елементи з парними протонними числами (це сучасний синонім терміну «*порядковий номер*», останній є застарілим) та парними значеннями атомних мас є більш поширеними в біосфері, ніж елементи з непарними протонними числами і непарними величинами атомних мас. Закономірність встановив В. Гаркінс (США; *переклад прізвища також відомий як Гаркіс*) у 1917 р. Дійсно, розрахунки за його методом підтверджують цю закономірність, а масові кларки парних елементів становлять у сумі більше 86 % від кларків усіх відомих елементів. В. Гаркінс пояснює цей факт більшою стійкістю елементів з парними зарядами ядер.

Закономірність усереднення: вміст хімічних елементів у ґрунтах являє собою усереднені значення кларків тих самих елементів у гірських породах. Визначення базується на визначенні вмісту та розподілу елементів у ґрунтах російським геохіміком О.П. Виноградовим (1895–1975).

Закономірність Ферсмана: з ускладненням будови атомного ядра хімічних елементів і збільшенням їх маси, кларки елементів зменшуються.

Закономірність поширення елементів в земній корі вперше вивчав В.І. Вернадський шляхом поділу елементів на 5 декад. Ним встановлена крайня **нерівномірність** їх розподілу, наприклад, сумарна масова частка Оксигену і Силіцію складає 70 %, а дев'ять таких елементів як О, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na складають 98 % від загальної маси усіх елементів земної кори. Продовженням досліджувань у цьому напрямку були праці російського академіка О.Є. Ферсмана, *див* 2.1.5, 5.1.

Ізотопна закономірність: серед ізотопів одного елемента зазвичай переважають ті, масові числа яких кратні чотирьом, напр., в залежності від величин масових чисел масові частки ізотопів Оксигену розподіляються таким чином: ^{16}O (масове число є кратним чотирьом) – 99,75 %; всі інші – у мінімумі: ^{17}O – 0,04 %; ^{18}O – 0,2 %.

Закономірність переважання в літосфері елементів, атомні маси яких кратні чотирьом, напр., 49,52 % О (ат. маса 16), 1,94 % Mg (ат. маса

24), 25,75 % Si (ат. маса 28), 0,048 % S (ат. маса 32), 3,29 % Ca (ат. маса 40), 4,7 % Fe (ат. маса 56).

Закономірність переважання в літосфері шостих за протонним числом парних або непарних елементів у таблиці Д.І. Менделєєва, напр., парних №8 O (49,52 %), №14 Si (25,75 %), №20 Ca (3,29 %), №26 Fe (4,7 %), №38 Sr (0,037 %), №50 Sn ($2,5 \cdot 10^{-4}$ %), №56 Ba (0,047 %) і непарних №1 H (0,88 %), №7 N (0,03 %), №13 Al (8,05%), №19 K (2,4), №25 Mn (0,08 %).

1.4.3. Головні правила біогеохімії

Правило Менделєєва (російський хімік Д.І. Менделєєв, 1834–1907): хімічні елементи з малою атомною вагою є більш поширеними, ніж елементи з великою атомною вагою.

Правило Оддо-Гаркінса (італійський хімік Д. Оддо (1865–1954): серед сусідніх елементів періодичної системи у парних хімічних елементів кларки завжди вищі, ніж у непарних елементів. Напр., кларк Ti (№22) – 0,58 %, а сусідніх непарних Sc (№21) і V (№23) – 0,001 % і 0,016 %, *відп.*

Правило 1 %: зміна енергії природної системи у середньому на 1 % виводить систему із стану *гомеостазу*.

Правило Одума (американський еколог Е. Одум, 1913–2002; ініціали за ім'ям автора Eugene Odum, у різних виданнях зустрічаються також Ю. за транскрипцією Юджин або Є. – Євген): при незмінному потоці енергії через трофічну мережу дрібні наземні організми з вищим питомим *метаболізмом* створюють меншу *біомасу*, ніж великі організми.

Правило Перельмана I (російський геохімік О. І. Перельман, 1912–1998): геохімічна робота живої речовини створює переважання різко окиснювальної обстановки на земній поверхні, яка з глибиною змінюється на відновну.

Правило Перельмана II: геохімічна особливість системи визначається провідними елементами, які мають високі кларки, активно мігрують і накопичуються в цій системі.

Правило Полінга I (американський фізик і хімік Л. Полінг, 1901–1994, сформулював 5 правил визначення кристалічної структури складних кристалів): у найщільніших упаковках крупні катіони розташовуються в октаедричних пустотах, менші займають тетраедричні положення, а дрібні – трикутникові. (Крупними вважають катіони, якщо відношення радіусів катіона до аніона більше 0,414; меншими – з відношенням радіусів у діапазоні 0,414 – 0,215; дрібними – з відношенням менше 0,215.) При відношенні понад 0,414 виникають кубічні багатогранники або утворення зі структурою трикутнкової призми (1929).

Правило Полінга II (1929): у стабільній кристалічній структурі повинен дотримуватися локальний баланс валентностей, тобто сума *валентних зусиль* усіх найближчих сусідів даного атома дорівнює або набли-

жена до його власної валентності. (Під *валентними зусиллями* розуміють відношення валентності атома до його координаційного числа.) Отже, за цим правилом заповнення положень в структурі кристала з великим відхиленням від локального балансу є малоімовірним.

Правило поширення колоїдних систем в біосфері: накопичення колоїдів в біосфері є пропорційним інтенсивності й тривалості перебігу біологічного кругообігу в геохімічних ландшафтах.

Правило Сеченова (російський природознавець і фізіолог, засновник вітчизняної фізіології І. М. Сеченов, 1829–1905): розчинність кисню та ін. газів повітря у морській (солоній) воді є значно меншою, ніж у річковій або озерній (прісній).

Цим правилом пояснюється швидка загибель прісноводних риб та ін. аеробних гідробіонтів через ядуху у морських водах. Натомість, деякі морські риби гинуть у річковій воді, незважаючи на достатню кількість O_2 у воді з ін. причин, а саме, через підвищення осмотичного тиску.

Правило Ферсмана I (російський геохімік О.Є. Ферсман, 1883–1945): у дисоційованих стопах, розчинах і флюїдах послідовність кристалізації мінералів йде за зниженням енергії кристалічних ґраток. Це положення також відповідає послідовності окремої кристалізації мінералів у певному процесі, *напр.*, магматичному – в надрах Землі, і загальних – від високотемпературних ендегенних до низькотемпературних екзогенних процесів.

Правило Ферсмана II: у мінералів з однаковою кристалічною будовою та аналогічними формулами хімічного складу твердість зростає зі збільшенням енергії кристалічної ґратки, тобто при збільшенні величин *енергетичних коефіцієнтів* (ЕК) і *валентних* ЕК(ВЕК) йонів, що складають кристалічну ґратку.

Правило Ферсмана III: розчинність йонних сполук зменшується зі збільшенням енергетичних коефіцієнтів (ЕК) катіонів й аніонів, що утворюють ці сполуки.

Правило Ферсмана IV: при переході від високотемпературних до більш поширених у біосфері екзогенних процесів (тобто при збільшенні ролі йонів з невеликими значеннями ЕК) відбувається еволюція забарвлення мінералів від чорного та темно-зеленого до білого та безбарвного.

1.4.4. Основні принципи біогеохімії

Принцип актуалізму: існування біосфери на планеті є безперервним у часі.

Принцип Бауера (німецький біолог Е. Бауер, 1890–1942): за рахунок вільної енергії живих систем постійно відбувається робота проти рівноваги, яку вимагають закони фізики й хімії при певних зовнішніх умовах, тобто біосфера як відкрита нерівноважна система еволюціонує у бік зниження ентропії. Цей принцип також носить назву принципу стійкої нерівноваги і відноситься до однієї з властивостей біосфери, відомої як *динамічна нерівноважність*.

Принцип Геттона (шотландський натураліст Дж. Геттон, 1726–1797): в геології немає ні початку, ні кінця, тобто історія Землі є повторенням циклів з чергуванням руйнування одних континентів і виникненням інших (1796 р.).

Принцип Дана (американський геолог, автор першої хімічної класифікації мінералів Джеймс Дана, 1813–1895): еволюційний процес має спрямованість. Відносно людини еволюція спрямована у бік розвитку головного мозку. Сам Д. Дана називав це положення «принципом *цефалізації*», від *гр. kephalē* – голова (1856 р.).

Принцип енергетичний: найбільш сталий стан електрона в атомі відповідає мінімальному значенню його енергії (тобто електрону в незбудженому стані). Цей принцип поширюється на всі природні системи, тобто їхній стабільний стан характеризується мінімумом енергії.

Принцип єдності організму і середовища: живий організм є саморегульованою, циклічною й тривало діючою системою, тісно пов'язаною з довкіллям, завдяки процесам обміну енергією й речовиною. Принцип узагальнив російський фізіолог І.М. Сеченов у 1861 р.

Принцип Реді (італійський натураліст Франческо Реді, 1626–1697): все живе – тільки від живого. Розглядається як органічна досконалість живого з його властивістю народження й безперервним генетичним зв'язком теперішніх поколінь організмів з їх предками та майбутніми нащадками. Ця особливість відкидає можливість виникнення живих істот з неживої матерії та відрізняє *живу речовину* від *косної*, оскільки є невласивною *абіогенною* світові. Сучасний погляд на походження життя не підтримує ідею *біогенезу*, що визначений у принципі Ф. Реді, оскільки, в остаточному підсумку, життя на Землі виникло шляхом абіогенезу, але не миттєво, а у ході тривалої еволюції.

1.5. Мета і місце біогеохімії серед інших природознавчих наук

Міждисциплінарність біогеохімії, її коріння в природознавчих науках, які з часом і розвитком наук поділилися на хімію, геологію і біологію, створили усвідомлення **двоїстої мети** науки: з одного боку, у вивченні біологічного тиску і впливу на хімічний склад об'єктів довкілля, а з ін. боку – у геохімічному регулюванні складу і функцій біогеоценозів.

В системі природознавчих наук історично склався поділ на науки, які вивчають неорганічну природу та живі організми. Взаємозв'язок і взаємодія між науками про живу та неорганічну природу створила такі науки, як ґрунтознавство (об'єкт вивчення – ґрунт як біокосна система), екологія (об'єкт вивчення – багатокомпонентні і багаторівневі екосистеми), геохімія ландшафту (об'єкт вивчення – окремий ландшафт), геохімічна екологія (об'єкт вивчення – взаємодія організмів з геохімічним середовищем), біогеоценологія (об'єкт вивчення – природний комплекс рослин і тварин на певному ландшафті та в особливостях клімату).

Базисом природознавчих наук, який досліджує природу земної кулі в єдності органічної і неорганічної у масштабі всієї біосфери, є біогеохімія. Тобто місце біогеохімії серед ін. наук можна убачати як фундамент, який поєднує класичні і сучасні природознавчі науки. Більш того, сучасна біогеохімія є невідривною від точних наук: з фізикою її зв'язують фізичні і фізико-хімічні методи дослідження, вивчення фізичних процесів в біосфері та її енергетики, з математикою – математична оцінка за допомогою математичних формул біогеохімічних процесів, їхніх характеристик і показників, а також математичне моделювання.

Сучасну біогеохімію неможливо розглядати без основ інформатики, інноваційних технологій, Інтернету. Немає чіткого розмежування між біогеохімією та будь-якою наукою про органічну природу, оскільки жива речовина – це одна з основних концепцій біогеохімії. До того ж, неможливо відокремити біогеохімію і від наук про косну природу, оскільки її складові: кисень повітря, вода, ґрунт, корисні копалини (вугілля, торф, нафта, природний газ, сланці, ін.), мінерали (опал, мармур), осадовий і гранітний шар Землі – все створено живою речовиною через біогеохімічні процеси.

1.6. Значення біогеохімії для пізнання природи та підготовки еколога

Значущість біогеохімії вже в тому, що й у сучасному природознавстві, і в існуванні людських цивілізацій, і в житті людства біосфера займає центральне місце. У теперішніх умовах, коли біосфера зазнає на всі свої компоненти вплив виробничої діяльності – потужний антропогенний тиск, тривога за долю природи та турбота про її майбутнє не покидає людство. Тому першорядного значення набувають точні знання про функціонування біосфери, межі її стійкості та можливості витримати техногенний стрес.

Вивчення біосфери – це проблема космічного масштабу, загальнолюдська, багатоаспектна, глобальна, до того ж, це проблема соціальна та філософська.

Велике значення біогеохімії як науки і з практичного боку. Розроблено теоретичні основи і практичні методики біогеохімічного пошуку родовищ корисних копалин стосовно різних ландшафтів. Досліджено вплив на ростові процеси і введено до практики рослинознавства елементи, що підвищують продуктивність рослин. Це дозволяє оцінити вплив рослин на колообіг елементів, зокрема зольних, у системі ґрунт – рослина – ґрунт.

Особливе значення надається біоіндикації наземними рослинами, їх цінності як біоіндикаторів антропогенного забруднення.

Вивчення біогеохімії є обов'язковим загальноосвітнім мінімумом, важливим елементом пізнання природи й інструментом виховання фахівця-еколога з метою формування загального екологічного мислення, глибоко наукового матеріалістичного світогляду, професійної досконалості.

РОЗДІЛ 2. ФІЗИКО-ХІМІЯ БІОСФЕРИ

Глава 2. Біосфера: загальна концепція, походження, теоретичний базис, будова

2.1. Концепція біосфери та теорії біогеохімії

2.1.1. Біосфера – це величезний глобальний біогеоценоз, що створює сукупність всіх екосистем планети. Біосферу Землі вперше описав В.І. Вернадський у книзі з однойменною назвою, де, за його уявленнями, біосфера є єдиною динамічною системою, що управляється життям. Заслугою вченого є створення вчення про біосферу. В уявному хаосі картини природи геній Вернадського побачив цілісний і взаємозв'язаний механізм неорганічної (косної, за виразом Вернадського) матерії та живої речовини.

Саме Його Величність Життя лежить в основі численних реакцій в природі, які за межами організмів за стандартних умов температури та тиску взагалі не відбуваються. *Напр.*, вуглеводи та жири організм окиснює при температурі тіла близько 37 °С, а поза нього, у лабораторних умовах це вдається здійснити при 300-400 °С. Можливість утворення амоніаку (азану, NH₃) у промислових умовах забезпечують t°=500 °С, тиск 300–350 атм і наявність достатньо дорогих каталізаторів, але мікроорганізми здатні здійснювати цю реакцію за стандартних умов. За словами акад. Л.С. Берга: «Організми здійснюють дещо з фізичної точки зору неймовірно».

2.1.2. Екскурс до історії створення вчення про біосферу. Термін «біосфера» вперше запропонував австрійський геолог Едуард Зюсс у праці «Виникнення Альп» (1875): «Одне уявляється чужорідним на цьому великому, складеному із сфер небесному тілі – органічне життя. На поверхні материків можна виділити самостійну біосферу. Вона простягається як над сухою, так і над вологою поверхнею, але зрозуміло, що раніше вона була обмеженою гідросферою». Пізніше Е. Зюсс («Лик Землі», 1909) знову згадує це поняття як «сукупність організмів, яка обмежена у просторі і у часі та мешкає на поверхні Землі». До речі, сьогоденне тлумачення терміна таку характеристику віднесло б до біоти. Отже, Е. Зюсс був конструктором нового терміна, його заслугою є введення нового важливого поняття, але вичерпного визначення цьому природному утворенню він не дав у жодній своїй праці. Після введення термін коли-не-коли використовували у геології. Попередниками Е. Зюсса, у роботах яких простежується ідея ролі живої речовини на оболонці планети і підхід до розуміння в її межах біосфери, були французький природознавець Ж.-Б. Ламарк, який ввів назву науки біології, та німецький натураліст О. Гумбольдт з його енциклопедичною працею «Космос», над якою він працював все своє життя і де розвив ідею про розповсюдженість життя та його зв'язок із неорганічним світом. Ця думка була абсолютно новою, несподіваною для наукових поглядів ХІХ ст. Більш того, О. Гумбольдт застосовував термін «життєсфера».

Безумовно велике значення для створення наукового фундаменту, на якому будував своє вчення про біосферу В.І. Вернадський, мали праці вчених Петербурзького університету хіміків Д.І. Менделєєва, О.М. Бутлерова, ґрунтознавця В.В. Докучаєва – його університетських вчителів. Розробник основ учення про ґрунт як природно-історичне тіло В.В. Докучаєв вперше запропонував класифікацію ґрунтів (1886), вивчив взаємозв'язок організмів і навколишнього середовища у різних природних зонах Росії. Він склав таблиці характеристик ґрунтів, рослинності, фауни для губерній Росії, виявив зв'язки природної зональності та кліматичних факторів. Його головним принципом було вивчення природних явищ на основі їх генезису та еволюції. Становленню біогеохімічних ідей В.І. Вернадського сприяли також праці відомих натуралістів, як його попередників: Ж.Б. Ламарка, Ч. Дарвіна, М.В. Ломоносова, Е.П. Ковалевського, Л. Пастера, так і його сучасників: природознавців Ф.У. Кларка, Л. Долло, В.М. Гольдшміда, П. Грота, А. Ле-Шательє, відкриття фізиків Е. Резерфорда, М. та П. Кюрі, А.А. Беккереля, математика В.О. Костицина, філософа К.П. Флоренського.

Творчо розвивши ідеї своїх видатних попередників і використовуючи вдалий, але, деякою мірою, випадковий термін Е. Зюсса, В.І. Вернадський створює принципово новий підхід до природи та її явищ і формує т. зв. інтегративне бачення біосфери. Зрозумівши єдність світу живих організмів і косної природи та поєднавши їх у своїх переконаннях про біогеохімічні процеси, В.І. Вернадський створює учення про біосферу, на основі якого і виникла нова наука – біогеохімія. Концепцію біосфери як об'єкта вивчення біогеохімії та її теоретичного фундаменту визначено В.І. Вернадським так: це зовнішня сфера Землі, що заселена живими організмами, це єднання живої речовини та зовнішньої частини земної кулі.

За сучасними уявленнями концепцію біосфери не можна розглядати в контексті організованого життя на певній території планети, умови якої сприяють життєзабезпеченню. Біосфера – це не тільки середовище життя, її слід сприймати як надскладну глобальну систему зі власним джерелом енергії (у вигляді сонячної плазми та світла), в якій у нерозривній єдності існують з одного боку, відносно інертна косна речовина в газовій, рідкій та твердій фазах, а з ін. боку, різноманітні форми живих організмів та їхніх метаболітів. Ця єдність виявляється не тільки у суспільному існуванні, але й у взаємному живленні, постійному поповненні речовинами одна одну і неможливості їх окремого існування.

2.1.3. Фізико-хімічні характеристики біосфери Землі – це такі узагальнені положення, що є результатом вивчення природи низкою наук: органічною, біоорганічною та неорганічною хімією, біологією, геологією, геохімією, мінералогією, кристалографією, ґрунтознавством, астрономією та всією історією філософії в її поглядах на природу.

1. Біосфера – це саморегульована стійка і централізована кібернетична система, яка має властивості гомеостата.

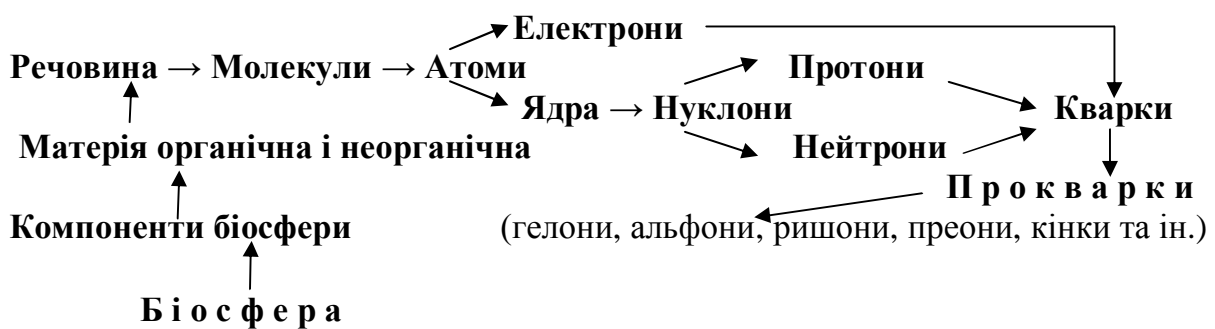
2. Біосфера – це єдина планета в системі нашої галактики, в якій існує життя і цивілізація.
3. Біосфера існує в умовах взаємодії абіотичних і біотичних складових, безперервної акумуляції сонячної енергії й її перерозподілу, у стані постійної міграції хімічних елементів і сполук, накопиченні, переробки та передачі інформації.
4. Універсальність біосфери зумовлює універсальність біогеохімічних циклів, які через масо- і енергообмін структурують біосферу.

2.1.4. Сучасний погляд на будову речовини

В історії формування планети головна роль завжди належала речовині, а її перетворення були двигуном світобудови. Виникнення живої речовини в археї дало початок біоеволюції і геологічній історії Землі. З появою біосфери вже жива речовина перемістилася на центральне місце.

Найменшою частинкою речовини є молекула, що складається з атомів (зовсім не неподільних, хоча в перекладі з *гр. atomos – неподільний*), які характеризуються атомною масою (A), містять ядра і електрони; у свою чергу, ядра складаються з нуклонів – протонів (Z) і нейтронів ($A-Z$).

Складові речовини можна уявити за наступною схемою:



Вважають, що нуклони – це теж не межа подільності, оскільки вони складаються з трьох кварків (гіпотетичних частинок) таких типів: u (верх) і d (низ), які є носіями дробових зарядів (z): $z(u) = +2/3$ і $z(d) = -1/3$; склад протона – uud (сума зарядів $+1$), склад нейтрона udd (сума зарядів -0). У фізиків є надія одержати кварки та довести їх існування в дослідженнях на андронному колайдері.

Однак гіпотетично і кварки містять в собі ще менші елементарні частинки зі загальною назвою прокварки, напр., преони (від лат. *prae – перед, уперед + -on – -он – суфікс елементарних частинок, тобто предкварки*; термін введений у 1974 р. англійськими фізиками Д. Паті й А. Саламом) або ришони, маони, альфони, гаплони та ін. Наступна категорія ділення речовини – субкварки. Отже, невичерпність матерії є очевидною.

Вищим проявом матерії стало створення розумової матерії – інтелекту людини. Зараз ситуація змінилася: «людина як потужна геологічна сила», за виразом В.І. Вернадського, її розум, творчі та технічні можливості, перетворювальна діяльність постали центром світобудови.

2.1.5. Головні теорії біогеохімії – основу для розуміння функціонування біосфери, розробив В.І. Вернадський.

Теорія парагенезису хімічних елементів (1909), або теорія сумісного концентрування елементів, їх оксидів або солей в мінералах та ін. геологічних утвореннях пов'язана з послідовною кристалізацією речовин в умовах поступового охолодження розплавів різного складу. Поглиблення досліджень проблем теорії парагенезису привели до визначення п'яти правил стійкості кристалічної ґратки (Л. Полінг, 1929 р.), I-го (В.М. Гольдшмідт, 1932) та II-го принципів кристалохімії (А.Ф. Капустянський, 1933), створення динамічної теорії кристалічної ґратки для пояснення фізичних властивостей кристалів (М. Борн, Х. Кунь) та геоенергетичної теорії, що встановлювала послідовність випадіння мінералів при мінералоутворенні шляхом охолодження розплавів, завдяки зв'язку величин енергій їх кристалічних ґраток (О.Є. Ферсман, 1933–37 рр.).

Теорія розсіяного стану хімічних елементів пояснює, що основний стан рідкісних хімічних елементів є розсіяний. До рідкісних елементів відносяться велика група з 54-х малопоширених в природі елементів, їхній кларк зазвичай є меншим за 0,01 % (мас.), а видобування пов'язане зі значними труднощами. Їх поділяють на такі групи:

легкі (Li, Rb, Cs, Sr, Be); *рідкісноземельні* (Sc, Y, La та лантаноїди); *важкотопки* (Zr, Nb, Ta, Mo, W, Hf); *розсіяні* – це рідкісні елементи: Rb, Sc, Ga, In, Tl, Ge, Se, Te, Re, Cd, I, Br, які не утворюють покладів або самостійних мінералів у земній корі, або ці мінерали є дуже рідкісними; *платинові метали* (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt); *благородні гази* (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn); *радіоактивні елементи* (Ac, U, Th та ін. актиноїди);

Рідкісні елементи зазвичай є ізоморфними домішками в поширених мінералах, *напр.*, Rb заміщує K; Se – S; Cd – Zn. Основоположним законом теорії розсіяного стану хімічних елементів є закон загального розсіювання елементів Кларка–Вернадського, *див.* 1.4.1.

Теорія міграції хімічних елементів базується на своєрідній формі організованості як властивості біосфери, що має першорядне значення в її функціонуванні. За В.І. Вернадським, міграція атомів в біосфері здійснюється, головним чином, завдяки діяльності живої речовини. Біогенна міграція відбувається не тільки на рівні хімічних елементів, але й на рівні їхніх ізотопів. Підсумком міграційних процесів за участю організмів є формування 3-х планетарних оболонок Землі – атмосфери, гідросфери, літосфери з її зовнішнім шаром – ґрунтом, і внутрішніми – осадовим та гранітним шарами. Біогенна міграція є частиною загальної міграції хімічних елементів, переміщення яких підлягають законам рухливих рівноваг, закону міграції Вернадського, мають циклічний характер і спричинені силами життя.

Геоенергетична теорія О.Є. Ферсмана спирається на закон послідовної кристалізації з розплавів, термодинамічний закон Гесса і закон ізоморфізму; ґрунтується на вченні про енергії кристалічних ґраток, поло-

женні про різноманітні властивості атомів і умови їх існування. Уведення геоенергетичних показників для катіонів і аніонів (зараз їх називають «енергетичні коефіцієнти Ферсмана», позначка ЕК) дозволили аналізувати реальні природні процеси мінералоутворення. Теорія пояснює парагенезис мінералів і хімічних елементів, їх розподіл за різними геосферами Землі, утворення рудних покладів. Теорію створено як підхід до аналізу складних процесів в земній корі в 1933–1937 рр.

2.2. Походження біосфери Землі

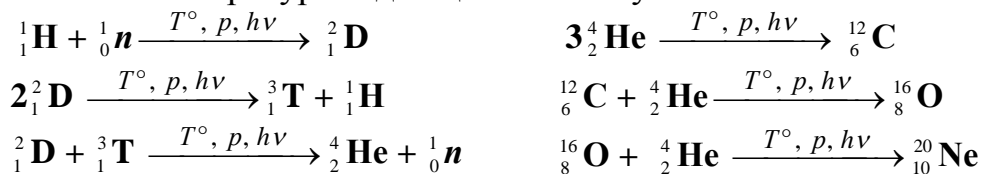
Речовину нашої Галактики, згідно зі сучасною гіпотезою «першопочаткового атома», створено в космічному просторі близько 15 млрд р. т. з пустоти після вибуху надгустої маси, стиснутої в точку. Запропонував ідею т. зв. «Big bang» – «Великого вибуху», або як шуткують астрофізики «великого Бзиньця», бельгійський фізик Ж. Леметр у 1931 р. Наслідком теорії «Великого вибуху» є розширення Всесвіту, або розбігання галактик.

Першовідкривач явища розширення Всесвіту – астроном Е.П. Хаббл (1889–1953, США), який у 1920 р. виявив, що «спіральні» туманності – галактики, віддаляються одна від одної. Зараз фізиками С. Перлмуттером, А. Ріссом (обидва США) і астрономом Б. Шмідтом (Австралія) доведено, що розширення Всесвіту відбувається значно швидше, ніж за прогнозами Хаббла. Доказом поширення є зміщення смуг спектрів ін. галактик у інфрачервону частину спектра. За фундаментальне відкриття прискореного розширення Всесвіту всі вчені удостоєні Нобелівської премії з фізики в 2011 р.

Саме «Великий вибух» породив зірки, а наслідком їх виникнення є процеси ядерного синтезу всередині них, що пояснює випромінювання та світіння зірок. Наприкінці життя зірок в результаті вибуху вивільнюється безліч елементарних частинок з енергією, достатньою для участі в ядерних реакціях з утворенням всіх елементів періодичної системи. Після синтезу найважчих ядер атомів деякі зірки (наднові) в залежності від типу вибухового процесу заповнюють ними міжзірковий простір. Цей період розвитку планети Земля називають **еволюцією елементарних частинок**.

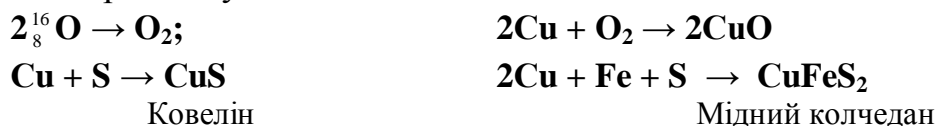
За гіпотезою «Великого вибуху» спалах наднової зорі понад 5 млрд років тому надав матеріал для об'єктів Сонячної системи: космічний газ і пил досягли периферії нашої Галактики і, внаслідок самогравітації після згущення, утворили потужну дифузійну хмару з щільним ядром. Так виникло Сонце. Залишки космічної речовини за рахунок гравітаційних сил Сонця поступово злипалися з утворенням Землі 4,6–4,5 млрд р. т. та ін. планет. На Землі безліч ядер з відповідною електронною оболонкою в ще давні часи перетворилися під дією потоків елементарних частинок на різні типи атомів через певні природні термоядерні перетворення. Це час переходу еволюції елементарних частинок в **еволюцію хімічних елементів**; народження останніх є результатом термоядерних перетворень Протію на ін. ізотопи Гідрогену (Дейтерій ^2_1D і Тритій ^3_1T) і далі на ізотопи Гелію. Гелій є вихідним для утворення ін. важчих елементів в умовах йонізації,

надвисоких температур і підвищеного тиску:



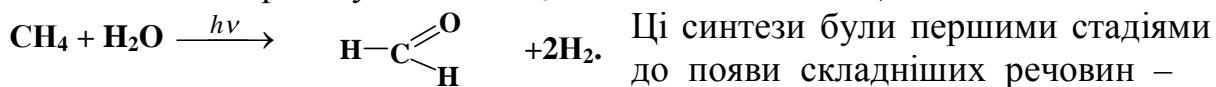
Виникнення неметалів і металів було передумовою для створення оксидів, метану, галогенідів, карбідів, солей.

Отже, близько 5 млрд р. т. наша юна Земля складалася з космічного пилу – металів, їх оксидів, карбідів, води у вигляді льоду, силіцієвих і сірчистих сполук й не мала атмосфери. Власна гравітація і величезний тиск створили на ній високотемпературні умови, поступовий розігрів поділив масу на ядро, мантію та кору. Час 4,6 млрд р. т. – це період утворення мінералів і гірських порід і початок **неорганічної еволюції – еволюції мінералів** – утворення та перетворення солей, оксидів, карбідів, які синтезувалися в жорстких умовах планети з металів і неметалів:

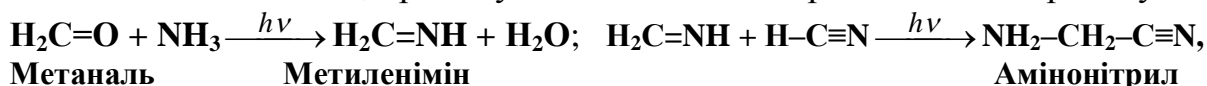


Леткі речовини під дією тепла сконцентрувалися на поверхні і утворили первинну атмосферу, яка містила метан CH₄, амоніак NH₃ та пари води. Коли поверхня планети достатньо остигла, утворилася її гідросфера. Океанський простір і безжиттєві скелі під нищівними ультрафіолетовими променями безжалісного Сонця – з такого «ландшафту» починалася наша планета.

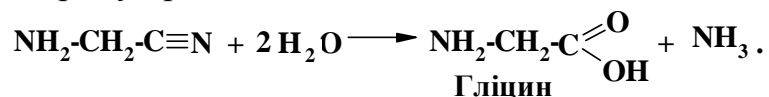
За гіпотезами вчених створення умов для появи органічного життя на планеті відбулося близько 4 млрд р. т. Це час початку **еволюції органічної речовини**. Її утворення почалося під дією ультрафіолету в агресивній атмосфері амоніаку і метану. Жорсткий ультрафіолет стимулював процеси з утворенням небезпечних початкових речовин – сполук, для майбутнього створення життя. Йдеться про синтез отруйних газуватих речовин –ціаногідрогену: CH₄ + NH₃ $\xrightarrow{h\nu}$ H–C≡N + 3H₂, і метаналю:



попередників майбутніх вихідних для одержання білків і нуклеїнових кислот. Ймовірний шлях виникнення амінокислот – цеглинок, з яких складаються пептиди і білки, пропонується за схемами тристадійного процесу:



гідроліз амінонітрилу приводить до амінокислот:



Поліконденсація амінокислот завершується синтезом спочатку пеп-

тидів невеликої молекулярної маси, а потім і біополімерів – білків:

$$\text{NH}_2\text{-H}_2\text{C-COOH} + \text{NH}_2\text{-HC(R)-COOH} \rightarrow \text{NH}_2\text{-H}_2\text{C-CO-NH-HC(R)-COOH} + \text{H}_2\text{O}$$
Дипептид

Підтвердженнями загальнокосмічного походження амінокислот і їх самочинного виникнення є такі факти: виявлення амінокислот в метеоритах (австралійський вчений К. Поннамперума, 1970) й їх лабораторний синтез із суміші CH_4 , H_2O , H_2 , NH_3 під дією електричного розряду, що імітував природні блискавки (американський хімік С. Міллер, 1953).

Крім білків, першоосною життя є нуклеїнові кислоти, саме вони керують синтезом білків у біосистемах. Мономерними ланками нуклеїнових кислот є **нуклеотиди**. Будова нуклеотиду включає три компоненти:

1) піримідинове (див. рис. 2.1, формула I) або пуринове ядро (див. рис. 2.1, формула II); 2) залишок вуглеводу рибози в РНК (див. форм. II) і дезоксирибози в ДНК (див. I); 3) залишок фосфатної кислоти.

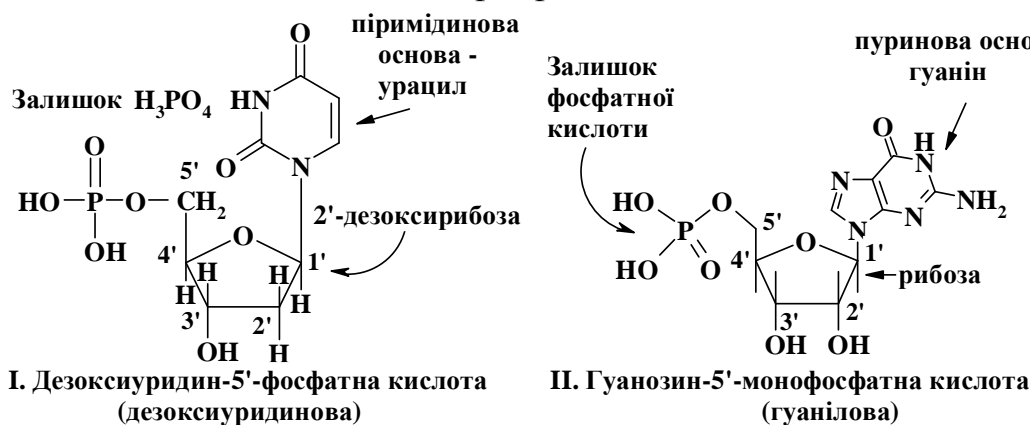


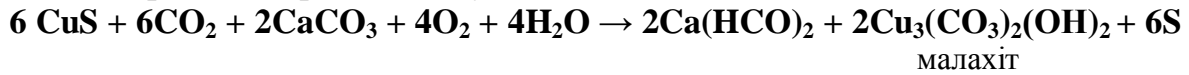
Рис. 2.1 – Нуклеотидні ланки нуклеїнових кислот ДНК (I) і РНК (II)

Щодо виникнення життя, точніше, утворення складових РНК і ДНК – репродуктивного матеріалу, то це можна пояснити реакціями за участю HCN , NH_3 , H_2O із замиканням спочатку п'ятичленного імідазольного кільця пурину, а потім шестичленного – піримідинового. А з метаналю й NH_3 через синтез гліколевого, а далі гліцеролового альдегідів, шляхом подальшої взаємодії одержаних альдегідів утворюється спочатку ланцюгова, а потім кільцева молекула вуглеводу рибози або дезоксирибози (у останньої відсутня OH -група у 2'-положенні кільцевої форми рибози, формула II).

Таким чином, ще в добіологічний період шляхом нескладних перетворень простих молекул у первинних умовах тих часів був цілком ймовірним синтез органічної речовини – амінокислот, пуринових або піримідинових основ і моноз, або простих цукрів. Це доведено сучасними лабораторними синтезами при створенні штучних умов, що існували на нашій планеті до зародження біосфери.

Формування органічної речовини дало поштовх для **біоеволюції** – еволюції живої речовини (3,8–3,6 млрд р. т.) у відновлюваній атмосфері, яка почалася із зародження примітивного життя: виникнення аеробів, фотосинтетиків (3 млрд р. т.), одноклітинних прокаріотів (2,6 млрд р. т.).

Це провокувало утворення відкладів органічної природи – графіту, вугілля, вапняків CaCO_3 . Виникнення еукаріотів – ядерних організмів 1,8 млрд р.т., та їх розквіт 1 млрд р. т. привів до зміни стану атмосфери, вона стає слабкоокиснювальною, але навіть низька концентрація кисню (до 4 %) створила умови життя аеробним мікроорганізмам. З появою кисневої складової в атмосфері землі створилися умови для утворення більш складних мінералів, *напр.*, малахіту:



Розквіт бактерій, водоростей, безхребетних і безщелепних риб, стимуляція ґрунтоутворення на поверхні землі та озонування у верхніх шарах газової оболонки планети – це подальші еволюційні ступені розвитку біосфери.

До того часу створюються умови для формування озонового шару давньої атмосфери: $3\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{O}_3$, а в океані з'являються перші хордові.

Вважають, що освоєння суходолу рослинами почалося близько 500 млн р. т., а появу перших судинних рослин і земноводних відносять до часів пізнього палеозою – 440 млн р. т. К часу 400–300 млн р.т. вміст кисню в приземному шарі наблизився до сучасної його концентрації в атмосфері. Появу квіткових рослин, розквіт рептилій та теплокровних на суходолі відносять до часів мезозойської ери, що відбулася 251 млн р. т. Саме в крейдяний період мезозойської ери – близько 137 млн р. т. остаточно формуються всі оболонки біосфери, й вона являє собою єдину систему, де відбуваються подальші біоеволюційні процеси міграції елементів і речовин, обмін енергії, речовини, інформації.

На початок кайнозойської ери, 67 млн р. т. (продовжується й нині), панувало різноманіття покритонасінних рослин, риб, птахів, ссавців. Археологічні знахідки пітекантропів, синантропів та гейдельберзької людини свідчать про появу роду *Homo* 2,7–1,5 млн р. т., що на фоні всій геохронології еволюції – зовсім незначний відрізок часу. Еволюція архантропів привела до появи розумної істоти – кроманьйонця (*Homo sapiens*, 200 – 150 тис. р. т.), і почалася **соціальна еволюція людини** разом з розвитком цивілізацій, формуванням сучасної техносфери з перетворенням біосфери на ноосферу.

2.3. Огляд геосфер Землі

Під **геосферами** розуміють концентричні шари Землі та її зовнішньої оболонки, на які поділяється речовина нашої планети. Геосфери бувають по відношенню до земного геоїда **внутрішніми** та **зовнішніми**.

2.3.1. До внутрішніх геосфер відносяться: ядро, мантія з усіма її частинами і літосфера. Центральне місце належить твердому сферичному **ядру** Землі – суб'ядру та його рідкій оболонці – зовнішньому ядру, що знаходиться на глиб. 2900 км і має діаметр 6920 км, його речовина складається, головним чином, із заліза та нікелю.

Над ядром розташовується **мантія**, яка складається з 3-х частин – нижньої, середньої та верхньої мантій, до межі Мохоровичича, що відділяє її від земної кори (рівень глиб. 5–75 км). За хімічним складом речовина мантії є найбільш наближеною до складу первісної речовини Землі давнини 4,5 млрд р. т., хоча її зміни характеризуються істотним збідненням на легкі елементи (К, Na, N, H), зникненням заліза й нікелю та збагаченням на SiO_2 і MgO .

Між верхньою мантією та земною корою – остиглою масою, що перетворилася на гірську породу, розміщується астеносфера (*від гр. $asthnēs$ – слабкий + $sphaira$ – куля*) – це шар заниженої твердості, міцності й в'язкості у верхній частині мантії Землі, який підстилає літосферу. Верхня межа астеносфери на глиб. 100 км під материками і 50 км під океаном, нижня – на глиб. 250-350 км. За певних умов текуча астеносфера перетворюється на рідку магму, що виходить на поверхню при вулканічних виверженнях, а рухи та переміщення в ній спричиняють тектонічні зсуви та землетруси.

Земна кора разом з верхніми шарами мантії до глиб. 50-250 км являє собою тверду геоболонку – **літосферу**. Континентноподібні утворення з'явилися на планеті 4 млрд р. т. Літосфера утворюється в процесі остигання астеносфери – частково розплавленого SiO_2 , за назвою «силікатний лід». Верхній тонкий родючий шар на суші утворює окрему геосферу – **педосферу**. Сучасний стан педосфери дуже відрізняється від ґрунтів, які характеризуються природною нормою водневого показника рН, величиною гідролітичної кислотності, певним вмістом мікро-, ультрамікроелементів, гумусу та ін. компонентів, які визначають геохімічний фон даної місцевості та зберігаються в екологічно чистих зонах лісопарків. Відбувається виникнення техногенних ґрунтів, які раніше не існували в природі та є результатом людської діяльності: оазиси з поливними ґрунтами, осушені торф'яники, болота. Помилкове окультурювання призводить до погіршення ґрунтів – ерозії, засолення, знищення лісів або заливних лук.

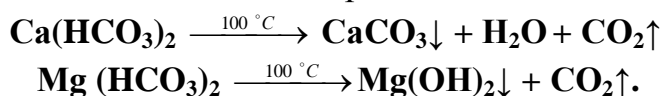
2.3.2. Зовнішні геосфери – це водна оболонка, тобто поверхневі природні води, або **гідросфера**, та газова оболонка, або **атмосфера**.

2.3.2.1. Гідросфера – переривиста, має змінну товщину, сягаючи в океані бл. 11 км. Тверда водна геосфера має власну назву **кріосфера** (*від гр. $kryos$ – мороз*) – це багатолітні мерзлі породи в земній корі та льодовики і засніжені верхівки гір на поверхні планети. Гідросфера з'явилася на Землі пізніше за літосферу, бл. 3,8 млрд р.т., завдяки дегазації планети, яку ініціювали мантійні розплави, що зливалися на поверхню, скипали через попадання в зону меншого тиску і виділяли леткі речовини, у т. ч. і водяну пару. До складу поверхневих вод входять інертні та інші розчинені гази: кисень O_2 , вуглекислий газ CO_2 , азот N_2 , метан CH_4 та його газуваті гомологи, водень H_2 , сірководень H_2S , амоніак NH_3 , чадний газ CO , галогеноводні; катіони металів: Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ ; аніони: HCO_3^- , HS^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} . Перелік речовин у різній формі відбиває неорганічний

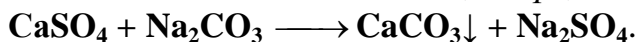
склад природних морських і прісних вод, але майже завжди природні води містять і органічну речовину, оскільки води є природним середовищем життя багатьох організмів. Сучасні води також містять фосфатні, нітритні та нітратні йони, через змив добрив з полів – пестициди, якими оброблюють рослини, детергенти скидних вод та ін. поллютанти.

Питні та водопровідні води характеризуються **твердістю** – це показник якості прісних вод, під яким розуміють сукупність властивостей води, зумовлених наявністю катіонів Mg^{2+} (магнієва твердість) і Ca^{2+} (кальцієва твердість); а їх суміш зумовлює загальну твердість.

Загальну твердість поділяють на **карбонатну**, або **тимчасову**, та **некарбонатну**, або **постійну**. Карбонатна – зумовлена бікарбонатами – солями $Mg(HCO_3)_2$ і $Ca(HCO_3)_2$ і може усуватись звичайним кип'ятінням з утворенням відповідних осадів, що відокремлюються від води:



Некарбонатну, або постійну, твердість зумовлюють розчинені сульфати, силікати, хлориди, фосфати і нітрати, й її можна усунути за допомогою йонообмінних смол або хімічними методами, *напр.*, доданням соди:



Твердість води виражається у ммоль-екв/л, це визначає, що карбонатна твердість відповідає тій частині катіонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , яка еквівалентна аніонам HCO_3^- , що містить вода, а постійна твердість – катіонам, що еквівалентна йонам SO_4^{2-} ; 1 ммоль·екв/л відповідає 20,04 мг/л Ca^{2+} , або 12 мг/л Mg. У країнах Європи і США за одиницю твердості прийнято градус твердості: 1° (німецький, позначка d°) = 0,01 г CaO в 1 л води, що відповідає 0,357 ммоль·екв/л або 1d° відповідає 17,86 мг/л $CaCO_3$ у воді; 1 французький градус, t° – 10 мг/л $CaCO_3$; 1 амер. град. – 1 мг/л $CaCO_3$.

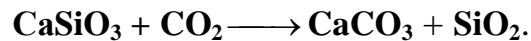
Загальну твердість визначають за формулою: $T = \frac{[Ca^{2+}]}{20,04} + \frac{[Mg^{2+}]}{12,16}$.

За загальною твердістю природні води класифікують (ммоль екв/л): *дуже м'яка* – до 1,5; *м'яка* – від 1,5 до 3; *середньо-тверда* 3–4,5; *досить тверда* 4,5–6,5; *тверда* 6,5–11; *дуже тверда* – > 11. Норматив за ДСанПіН України 2.2.4-400-10 загальної твердості питної води – ≤ 7 моль/м³.

2.3.2.2. Атмосфера: історія виникнення, склад

Атмосфера складається з кількох шарів і поступово на висоті понад 2000 км переходить у космічний простір: приземний шар – **тропосфера** (8–12 км від поверхні Землі); тонкий шар тропопаузи; **стратосфера** (між висотами 8–17 і 50–55 км), в якій вміщується озоновий шар; стратопауза як перехідний шар; **мезосфера**, що сягає вис. 80 км; **термосфера**, або йоносфера на вис. 80 – 800 км від Землі) та остання зовнішня геосфера – **екзосфера** – найвища розріджена частина атмосфери. Далі починається відкритий космічний простір.

Історія атмосфери, також як і гідросфери, пов'язана з дегазацією планети, однак її виникнення було набагато раніше – 4–4,7 млрд р. т. Спочатку вона була розрідженою з переважанням метану, але в процесі еволюції додатково набула в своєму складі таких газів, як NH₃, N₂, CO₂, CO, He, H₂, водяна пара H₂O. Ущільнення протоатмосфери відбувалось поступово через вихід в космос легких газів (He, H₂) і концентрування газуватих складних речовин, що супроводжувалось інтенсивною дегазацією поверхні. Вже 3 млрд р. т. Землю окутувала атмосфера, основу якої складали CO₂ і N₂ під тиском бл. 4 атм і вона вже була нейтральною зі слабкими проявами відновних процесів. Виверження вулканів були одним з основних джерел поповнення атмосфери CO₂ і CO, вміст яких за оцінкою сучасних карбонатних порід сягав 10¹⁷ т. Еволюція атмосфери супроводжувалася зміною освітленості, температури та радіаційного фону, процесами вивітрювання силікатів з витратами атмосферного CO₂:



Зменшення CO₂ також пояснюються процесами утворення мінералів океанічної кори та фотосинтезу зелених рослин і бактерій, які поповнювали атмосферу киснем. Утворенню кисню також сприяла фотодисоціація води: H₂O $\xrightarrow{h\nu}$ H₂ + O, та галогенізація оксидів лужних і лужноземельних металів: Na₂O + 2Cl \longrightarrow 2NaCl + O; CaO + 2F \longrightarrow CaF₂ + O, з наступною рекомбінацією в обох випадках: O + O \longrightarrow O₂

Анаеробний фотосинтез 3,5 млрд р. т. запустив механізм окиснення з корінною перебудовою складу атмосфери. По-перше, це виникнення озонного шару, по-друге, оксигенація приземної атмосфери. Аеробне окиснення метану до CO₂ і амонію за схемою: NH₄⁺ \longrightarrow NO₃⁻ \longrightarrow NO \longrightarrow N₂, поступово привели знову до зміни газового складу атмосфери.

З процесами оксигенації склад передбіотичної атмосфери корінним чином змінився, виникли нові біогеохімічні цикли хімічних елементів і сполук, поширилися процеси, пов'язані з активністю бактерій, утворився озонний шар. Атмосферні зміни стимулювали різноманітність життя, поступово атмосфера з відновної перетворилася на окиснювальну та набула сучасного стану і складу.

2.3.2.3. Інші геосфери. Крім вищеперелічених як геосфери виділяють • **агросферу** – частину біосфери, до якої входять культури рослин, свійські тварини та оброблений під сільськогосподарські культури ґрунт; • **антропосферу** (від гр. *anthrōpos* – людина) – складову соціосфери, яка охоплює людство як сукупність індивідів; • **біосферу** – простір, що поєднує верхню частину земної кори, в т.ч. і педосферу, гідросферу, тропосферу, де йде потужний масо- й енергообмін та існує життя; • **магнітосферу** – магнітне поле Землі, що поєднує всі її оболонки і поширюється на навколопланетний простір, який зазнає дію земного магнетизму; • **ноосферу** – сферу розумного життя, що крім біосфери поширюється на близький космос; • **соціосферу** (від лат. *socialis* – суспільний) – людство, суспільство,

разом з природним середовищем, що ним освоєно; така сукупність є складовою географічної оболонки; • **техносферу** – це частина антропосфери, що на основі науково-технічного прогресу поєднує природо-ресурсний потенціал та технічні об'єкти (автомагістралі, будівлі, технічні споруди, автотранспорт, різноманітну техніку та ін. артефакти).

2.4. Компоненти біосфери та її межі

До компонентів біосфери відносяться:

1. **Поля** (електромагнітне, гравітаційне), фотонна (світлова, теплова) **енергія** Сонця і енергія надр Землі (тепло і радіація), космічне йонізуюче випромінювання, що формує радіоактивний фон космічного простору й атмосфери Землі, який погіршується через спалахи на Сонці.
2. **Жива речовина**.
3. **Неорганічна речовина** – косна матерія, в утворенні якої живі організми не брали участі.
4. **Радіоактивні речовини** радіонуклідів Землі, продукти їх розпаду.
5. **Речовина космічного походження** як твердого агрегатного стану: космічний пил, метеорити, так і плазмового: сонячний вітер, північне сьйво.
6. **Гідросфера** як біокосна речовина.
7. **Тропосфера**, киснева складова якої створена дією живої речовини.
8. **Літосфера** як оболонка осадових порід біогенного походження.

Отже, компоненти біосфери знаходяться у певних межах біосфери – межах наявності життя. Біосфера містить шари **літосфери** з її педосферою, корою вивітрювання, шаром стратисфери, **гідросферу** та **тропосферу**, заввишки близько 35 км (з урахуванням товщі біосфери над екватором – 28 км, та глибини на суходолі до 7,5 км, де встановлено існування нафтових бактерій. Під дном Світового океану глибина, де існує ймовірність життя, має діапазон від 0,5 до 2 км.

У верхніх шарах тропосфери межа обумовлюється згубною дією йонізуючого випромінювання для всього живого. Тому висота обмежується тропопаузою й озоновим шаром, останній розташовується на висоті 10–50 км з найбільшою концентрацією озону у межах 20–25 км заввишки, та затримує жорсткий сонячний ультрафіолет.

Нижня межа, тобто глибина літосфери, де можливе життя, лімітується таким підвищенням температури, яке не витримують живі організми.

Проблема меж біосфери вперше зацікавила В.І.Вернадського ще в 1926 р. Однак тільки 11 років по тому, він розглядає існування в біосфері полів «усталеності життя» та «існування життя».

Поле усталеності життя – це умови, які витримує життя і не припиняє своїх функцій.

Поле існування життя – це умови нормального репродуктивного функціонування життя, тобто збільшення живої маси, збільшення дійової енергії планети. Таким чином, межі біосфери обумовлені полями існуван-

ня життя. Ці ідеї розвинув М.Б. Вассоевич (1902–1981), який обґрунтував основні фізико-хімічні умови, що визначали межі біосфери – наявність CO₂ і O₂; достатня кількість H₂O; сприятливий температурний режим; наявність елементів мінерального живлення; допустима солоність морської води; антропогенний фактор (штучне забруднення та створення умов неможливості життя). Крім того, М.Б. Вассоевич запропонував своє бачення «єдиної і геологічно вічної», за словами В.І. Вернадського, мегабіосфери.

Верхня межа біосфери – це простір можливості попадання і виживання бактерій, пилку, спор грибків, насіння, вірусів, летких органічних речовин біогенного походження – фікобілінів, фітонцидів, в атмосфері у нижчих шарах тропопаузи до озонового шару бл. 15-22 км від поверхні Землі. Нижня межа в гідросфері – це глибина рівня Маріанської западини 10924 м; а на суходолі – це межа існування нафтобактерій 4–7 км углиб. Максимальна висота оболонки життя, таким чином, складає над гідросферою з урахуванням її глибини – 32,924 км, над суходолом – 29,5 км.

2.5. Різні підходи до структурування мегабіосфери

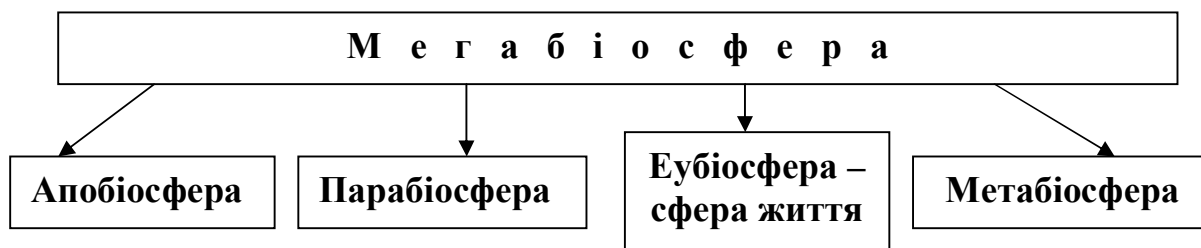
За В.І. Вернадським (1926 р.) «біосфера складається з 3-х геосфер – тропосфери (нижньої повітряної геосфери), гідросфери і кори вивітрювання (верхньої твердої геосфери)».

За основну структурну одиницю біосфери Є.М. Лавренко запропонував вважати фітогеосфери – ним же введений новий термін, під яким він розумів території, покриті рослинністю, у межах яких відбуваються геохімічні та енергетичні процеси, обумовлені життєдіяльністю організмів. До оболонки фітогеосфери включаються верхній шар ґрунту та нижчий шар атмосфери. Фітогеосфери з найбільшою потужністю до 100 м поділяються на поверхневі, підводні, наземні (1949 р.).

О.І. Перельман розглядав біосферу як гігантську біокосну систему, підсистемами якої є біокосні тіла з нижчим рівнем організації: кора вивітрювання, ґрунти, мули, ландшафти, поверхневі води і т. ін. (1977).

Бажання підкреслити значущість і величність біосфери, її унікальність у світобудові спонукали вчених уявляти її як надграндіозну систему складної структури. До того ж, було бажання, щоб термін мав і геохронологічний відтінок. Пошук термінів для визначення такого надзвичайного об'єкта Всесвіту привів до назви «надбіосфера», академік Б.С. Соколов дав визначення – «панбіосфера», а М.Б. Вассоевич виділив «мегабіосферу» (від грецького *megas* – великий + *bios* – життя + *sphaira* – куля) як багат шарову потужну геоболонку Землі, що сформувалася завдяки діяльності живої речовини, в яку безпосередньо входить як одна зі складових біосфери, за терміном Вассоевича – **еубіосфера** (від гр. *eu* – добре, повністю), тобто шар активного існування живої речовини. Її простір охоплює біосферу Землі від нижньої до верхньої межі.

Будову мегабіосфери за Вассоевичем можна представити схемою:



Апобіосфера – це верхня частина атмосфери Землі, вище межі поширення життєвих форм у стані анабіозу (рівень тропопаузи), безжиттєвий простір.

Парабіосфера – це зовнішня газова частина мегабіосфери, область тимчасового проникнення життя, організмів у вигляді спор або пилку. Тут розповсюджені форми життя для тимчасового проникнення (пилки, спори). Простір поширення – над еубіосферою до апобіосфери.

Метабіосфера – це оболонка минулих біосфер, тобто колишнього життя – оболонка Землі, що колись зазнавала дію життя. Саме про неї писав О. Хайям у своїх віршах:

До нас, як і нині, змінюлися зорі та ночі,
І небо, як нині, блакитніло над головою.
Ступай обережно на пильну землю ногою:
Ти топчеш не пил, а чудової вродливиці очі.

Область колишніх біосфер не може бути виключеною зі загального вчення про біосферу, оскільки метабіосфера геологічно вічна і немає підстав нехтувати її розвитком в часі та просторі. Колишні біосфери частково є складовими і сучасної біосфери, *напр.*, осадові породи.

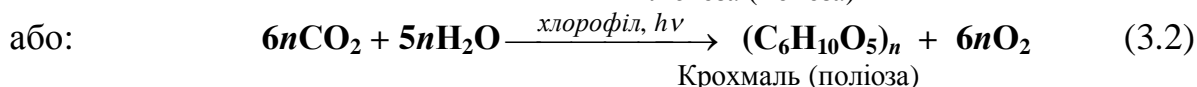
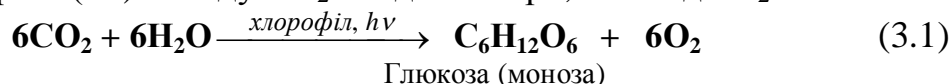
Глава 3. Біосфера: енергетика, властивості, еволюція, ноосферогенез

3.1. Енергетика біосфери

Енергетика біосфери складається з таких джерел:

I. Сонячна теплова та світлова енергія.

II. Фотосинтез. Сутністю енергетики біосфери є фотосинтез всієї сукупності рослин – зеленого покриву планети, і мікроорганізмів-фототрофів. Схема фотосинтезу є простою, але цей процес є великим таїнством природи, оскільки синтез органічних речовин (моно- і полісахаридів, сполук ін. класів) відбувається буквально з повітря – точніше, повітряних складових – карбон(IV) оксиду CO_2 і водяної пари, або води H_2O :



та за звичайних умов – нормальним атмосферним тиском та температурою в невеликому ефективному діапазоні 10–50 °C і обов'язковим опромінюванням сонячним світлом. Випромінювання, яке використовується для фо-

тосинтезу, має діапазон довжин хвиль 380–740 нм, і фотосинтетики – рослини і бактерії, здатні адсорбувати кванти світла тільки цієї області. Фотосинтез – це ферментативна реакція, для здійснення якої необхідний рослинний каталізатор – фермент хлорофіл (зеленого або червоного кольору) або інші каталізатори – каротиноїди (пігменти жовтогарячого і жовтого кольору плодів, осіннього листя, колоній галомікроорганізмів, коралів, жовтка яєць та ін.) та фікобіліни водоростей: фікоціаніни, фікоеритрини.

В дійсності процес фотосинтезу є достатньо складним, відбувається шляхом взаємозв'язаних процесів – світлової і темної стадій.

Під час **світлової стадії** спостерігаються такі процеси:

- адсорбція світла та збудження хлорофілу,
- перенос електронів до молекул акцепторів-відновників (відновлюючого ферредоксину) та їх участь у процесі утворення окисненої форми ферредоксину та відновленої форми – т. зв. нікотинамідаденіндинуклеотидфосфату відновленого: $\text{НАДФ} \rightarrow \text{НАДФ} \cdot \text{H}_2$ (Φ – позначка ортофосфатної кислоти).
- перенос електронів до окисненої форми ферредоксину, яка відбирає їх у H_2O , при цьому відбувається фотоліз води: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \xrightarrow{h\nu} 4\text{H}^+ + \text{O}_2$, (3.3)
- синтез аденозилтрифосфату з аденозилдифосфату: $\text{АДФ} + \Phi_{\text{н}} \rightarrow \text{АТФ}$.

У **темній стадії** відбуваються процеси без участі світла, але за наявності $\text{НАДФ} \cdot \text{H}_2$ (постачальник водню) та АТФ (енергоресурс), які каталізують карбоксилацію – процес за участю CO_2 , який, з одного боку, відновлюється до вихідних вуглеводів (регенерація рибулозофосфатів), а з іншого – бере участь у синтезі вуглеводів типу глюкози і фруктози. В цій фазі також можливе утворення вільного кисню як проміжного продукту за реакцією CO_2 і рибулозодифосфату – кінцевого продукту темної стадії.

Хімічні сполуки фотосинтезу знаходяться у функціональному обміні речовин рослин і підтримують або збільшують фітомасу. Енергія йде на дихання та тепловіддачу. На хімічну енергію перетворюється лише 1 % сонячного випромінювання, що сягає Землі. Нижчий температурний оптимум фотосинтезу від 0 (сонячні дні) до 10 °С, вищий – бл. 50 °С.

Фотосинтез здійснюється на всій планеті, тому має глобальний характер. В результаті фотосинтезу сонячна енергія перетворюється на хімічну енергію органічних речовин. Продукти фотосинтезу – вуглеводи (моносахариди: глюкоза, фруктоза та ін., полісахариди: крохмаль, клітковина, деревина), ліпіди та білки у складі рослин – це продуценти, що є акумуляторами сонячної енергії й їжею, тобто енергетичним ресурсом для споживачів різних рівнів трофічних ланцюгів – консументів (тварин, людини). Далі, безперечно, з втратами (тепло, дихання), енергія передається редуцентам – організмам-деструкторам, які споживають енергію субстанції тварин (як об'єктів полювання або відмерлих решток) і рослин (опад).

Сонячною енергією заряджаються атоми С і Н у складі органічних сполук, і кисень, що поповнює атмосферне повітря. Паралельним процесом є поглинання енергії Сонця фотоавтотрофними організмами і пере-

творення низькомолекулярних, збіднених на енергію, неорганічних сполук у високомолекулярні органічні речовини, енергетично збагачені. Саме ними постачається вся жива природа. Рештки рослин, що накопичувалися мільйони років в земній корі, створили грандіозні енергетичні запаси органічних копалин – вугілля, торфу, нафти, сланців, природного газу. У Світовому океані розвиток життя привів до створення детриту і осадових порід. Після остаточного розкладення органічних решток енергія частково нагромаджується в земній корі у вигляді алюмосилікатів та ін. рудних покладів. Академік М.В. Білов назвав продукти фотосинтезу (H_2 , O_2 , органічні сполуки, алюмосилікати і т. ін.) «геохімічними акумуляторами».

Таким чином, синтезована **біомаса рослин і фототрофних бактерій** усіх видів на планеті стає потужним джерелом енергії.

III. Хемосинтез – це теж процес утворення органічних сполук за рахунок фіксації неорганічних речовин (у т. ч. і CO_2), але без участі світла за рахунок іншого типу енергії – енергії хімічних реакцій окиснення під дією ферментів ін. природи, ніж хлорофіл. Хемосинтез властивий анаеробним й аеробним мікроорганізмам – хемотрофам. Отже, фототрофи одержують енергію внаслідок перетворення енергії світла – фотонної енергії, а хемотрофи – в результаті перебігу енергетично вигідних хімічних реакцій.

Заслуга відкриття хемосинтезу в 1887 р. належить видатному російському мікробіологу С.М. Виноградському (1856–1953).

Життєдіяльність будь-якого організму здійснюється завдяки процесу метаболізму, який є сумарним процесом **катаболізму і анаболізму**.

Метаболізм, або обмін речовин (*від гр. $metabolē$ – перетворення*) – перетворення речовин і енергії в живих організмах, які становлять основу їх життєдіяльності. Це сукупність хімічних процесів – синтезу, окиснення-відновлення, розщеплення, сполучення, які відбуваються за дією специфічних ферментів і забезпечують процеси дихання, розвитку, репродуктивності живих організмів.

Катаболізм (*від гр. $catabolē$ – скидання вниз, руйнування*) – один з процесів внутрішньоклітинного метаболізму організму, це сукупність реакцій дисиміляції – ферментативних реакцій розщеплення органічних сполук і окиснення субстрату до кінцевих продуктів, що супроводжується звільненням енергії, яка запасується в АТФ та ін. енергоємних сполуках. Головне призначення катаболізму – це забезпечення організму енергією.

Анаболізм (*від гр. $anabolē$ – підняття, підйом*) – сукупність енергозалежних хімічних реакцій обміну в організмі, спрямованих на утворення різноманітних фізіологічно активних речовин і структурних компонентів клітин та тканин. Цей процес є протилежним катаболізму, його основне призначення – біосинтез. Глобальним проявом анаболізму є фотосинтез.

За походженням джерела споживання, тобто донора електронів, хемотрофи поділяють на **органотрофи** і **літотрофи**. **Органотрофи** використовують електрони з речовин органічної природи – вуглеводів, спиртів,

карбонівих і амінокислот. **Літотрофи** отримують електрони з неорганічних речовин: йонів амонію NH_4^+ , нітрит-іонів NO_2^- , сульфід-іонів S^{2-} , тіо-сульфат-іонів $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, йонів заліза Fe^{2+} , молекулярного водню H_2 і т. ін. Свою власну назву літотрофи одержують саме за джерелом живлення або продуктом життєдіяльності, *напр.*, водневі бактерії використовують водень (джерело живлення) як донор електронів, а метанові синтезують метан – продукт життєдіяльності цього виду найдавніших бактерій.

За походженням джерела Карбону організми поділяють на **авто-** та **гетеротрофи**. **Автотрофи** споживають **неорганічні** джерела Карбону – CO_2 і солі карбонатної кислоти (карбонати CO_3^{2-}). **Гетеротрофи** використовують продукцію автотрофів – органічні сполуки (спирти, амінокислоти, моно-, оліго- і полісахариди).

Для здійснення метаболічних процесів мікроорганізмам потрібні не тільки джерело енергії, джерело Карбону і донор електронів, але й акцептор електронів, оскільки процес окиснення-відновлення забезпечується не тільки наявністю відновника – донора електронів, але й окисника – їх акцептора.

Аеробними називають мікроорганізми, які як термінальний акцептор електронів при диханні у своєму метаболізмі використовують вільний кисень O_2 . Їх існування можливе в середовищі з високим окиснювально-відновним потенціалом (ОВП).

Анаеробними називають мікроорганізми, які при диханні не використовують кисень як термінальний акцептор електронів. Для умов їх існування характерний низький ОВП.

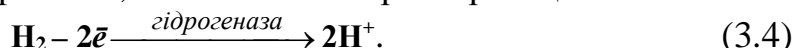
На відміну від рослин, фототрофні прокаріоти існують в анаеробних умовах за рахунок аноксигенного фотосинтезу, тобто їх фотосинтез не супроводжується виділенням вільного кисню. Це пояснюється відсутністю у літотрофів хлорофілу, замість якого донором електронів є збуджений світлом бактеріохлорофіл або екзогенні донори – сульфід, сірка S, H_2 та ін.

У фотоорганотрофів цю роль виконують органічні сполуки, а акцептором електронів є окиснений бактеріохлорофіл і НАД⁺. Хемотрофним бактеріям не потрібно світло, здійснення аноксигенного хемосинтезу відбувається через низку різноманітних ферментів без світлового збудження. Такі бактерії живуть під землею, під товщою льоду та на великій глибині водойм, куди світло ніколи не проникає.

Важливими хемолітоавтотрофами є такі:

1. **Водневі** (воднеокиснювальні) бактерії – це хемолітоавтотрофні аеробні й анаеробні прокаріоти, що одержують енергію й електрони шляхом окиснення вільного водню H_2 , а свої внутрішньоклітинні речовини будують з Карбону вуглекислого газу CO_2 (*напр.*, рід термофільних *Hydrogenobacter*). До речі, хемолітогетеротрофи використовують органічні речовини, *напр.*, метанол, форміат. Їх здатність до окиснення пов'язана з на-

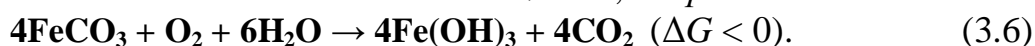
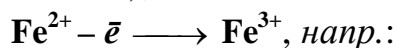
явністю ферментів – гідрогеназ, які є каталізаторами реакції окиснення:



Процес катаболізму відповідає реакції: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, $H_{298}^o = -235$ кДж;

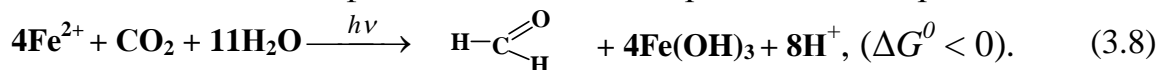
Одночасно йде процес використання частини водню на відновлення CO_2 . Анаболізм відбувається за схемою: $2\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. (3.5)

2. **Залізобактерії** (назва належить С.М. Виноградському) родів *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Ferroplasma acidophilum*, *Galionella ferrugens*, *Geobacter metallireducens* та ін. – хемолітотрофи, що окиснюють йони Fe^{2+} як джерело електронів до стану Fe^{3+} . Енергія реакції окиснення (ΔG) забезпечує життєдіяльність цим аеробам. Через підвищений вихід енергії в цьому процесі не тільки хемоорганотрофи, але і хемолітотрофи здатні до окиснення за нейтральних або кислих умов і в широкому діапазоні температур (4 – 75 °С), в залежності від роду; реакції відповідає схема:



Геохімічна діяльність ацидофільних хемолітотрофів створює запаси Fe^{3+} , які мігрують у розчиненій формі та поступово осаджуються, утворюючи ферум(III) гідроксид: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$. (3.7)

Окиснення відновлених форм Феруму (Fe^{2+}) в природі (прісні та солоні водойми) здійснювалося анаеробними фотолітотрофами – пурпурними і зеленими бактеріями різних родів, ще до появи в атмосфері вільного кисню. Аноксигенний фотосинтез цих бактерій відповідає рівнянню:



Метаналь

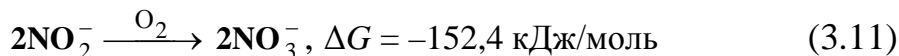
3. **Бактерії нітрифікатори** – аеробні бактерії двох вузьких фізіологічних груп, які здійснюють нітрифікацію для отримання енергії шляхом хемолітотрофного метаболізму. **Нітрифікація** – це процес окиснення NH_3 або йонів амонію NH_4^+ до нітриту NO_2^- і далі до нітрат-іонів NO_3^- . В природі основне навантаження за процес окиснення сполук Нітрогену несуть саме нітрифікатори, хоча відомі й ін. групи бактерій-хемоорганогетеротрофів, які здатні перетворювати амоній на нітриту і нітрата. Але цей процес для інших мікроорганізмів є побічним і відбувається внаслідок наявності ферментів, що необхідні для перетворення: $\text{NH}_4^+ (\text{NH}_3) \rightarrow \text{NO}_2^-$. (3.9)

До нітрифікаторів, які відновлену форму NH_4^+ окиснюють до NO_2^- , відносяться мікроорганізми-автотрофи родів *Nitrosomonas*, *Nitrobacter*, *Nitrosococcus nitrosus*, *Nitrosolobus* та гетеротрофи *Arthrobacter*. Процес є двоступеневим і йде через енергозатратну стадію утворення гідроксиламіну: 1) $2\text{NH}_4^+ + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{амоніймонооксигеназа}} 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}^+$, $\Delta G = +112$ кДж/моль,

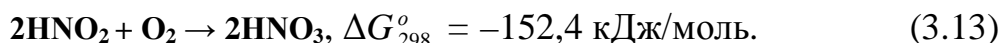
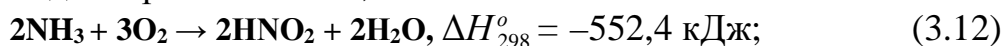
гідроксиламін



Надалі окиснення до кінцевої форми окиснення NO_3^- здійснюють ін. види бактерій *Nitrobacter winogradskyi*, *Nitrosococcus mobilis*, *Nitrospina gracilis*, *Nitrospira marina*:



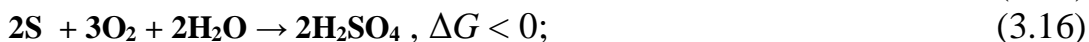
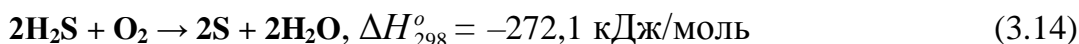
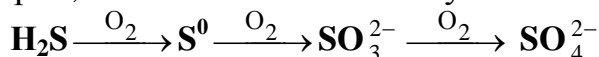
Окиснення нітрифікаторами (напр., *Nitrosomas*) амоніаку, що утворюється в процесі гниття органічних решток, до нітритної і далі бактеріями *Nitrobacter* до нітратної кислот, пояснюється схемами:



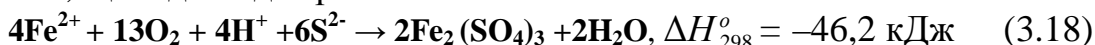
Подальш аніони кислот з катіонами металів ґрунту утворюють солі – нітрити і нітрати, що є необхідними для мінерального живлення рослин.

4. Бактерії, які здатні засвоювати відновлені сполуки Сульфуру поділяють на 3 групи: 1) хемолітотрофні тіонові, 2) хемоорганотрофні сіркобактерії, 3) фототрофні – пурпурні та зелені бактерії.

До **тіонових бактерій** належать багато родів бактерій *Thiobacillus*, за більшістю – це автотрофи, які перетворюють сульфід на сульфат з проміжним утворенням сірки, яка ніколи не накопичується в їхніх клітинах:



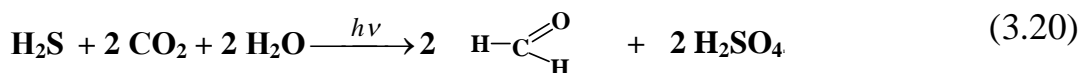
Один з видів *Thiobacillus ferrooxidans* окиснює і сполуки Сульфуру, і йони Fe^{2+} , що відповідає рівнянню:



Сіркобактерії, що не містять пігменту, виділені в окрему групу безбарвних сіркобактерій, це одноклітинні форми родів *Macromonas* та *Achromatium* та нитчасті – родів *Thiothrix*, *Thiobloca*, *Thiovulum*, *Thiospirillum*, *Beggiatoa*, *Aquaspirillum*. Їх об'єднує властивість відкладати мікрочасточки S у періплазмі клітин. Встановлено, що з всього кисню, який поглинається під час дихання, тільки 10-20 % витрачається на процес окиснення за рівнянням (3.14). Основна маса кисню відновлюється до пероксогодрогену з подальшим відкладенням сірки безпосередньо в клітинах як результат взаємодії:



Пурпурні бактерії різних родин також здатні окиснювати відновлені сполуки сірки. В залежності від виду вони акумулюють її всередині клітин, а потім окиснюють до SO_4^{2-} або процес йде в оточуючому середовищі.



Метаналь

Зелені бактерії як джерело Карбону використовують CO_2 і деякі органічні сполуки. Екзогенні донори електронів для них є H_2S , S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. На відміну від пурпурних бактерій вони накопичують сірку тільки ззовні з подальшим окисненням до сульфатів.

Таким чином, в результаті хемосинтезу утворюється біомаса мікроорганізмів, що акумулюють енергію біохімічних реакцій.

IV. Отже, розглянуто два потужних джерела енергії в біосфері – сонячна та енергія біохімічних реакцій, завдяки яким створюється **жива речовина**, яка теж стає джерелом енергії, оскільки акумулює в собі енергію Сонця (фотосинтез рослин) або енергоємних зв'язків АТФ (хемосинтез мікро- та ін. організмів). Жива речовина трансформує енергію усіх видів джерел на хімічну, механічну, теплову, електричну, електромагнітну енергію біосферних процесів та застосовує її для безперервних біогеохімічних колообігів елементів і речовин біосфери.

V. Інші джерела енергії в біосфері

1. Свічення нічної біосфери.
2. Кінетична енергія обертання Землі та її супутника Місяця.
3. Енергія надр Землі.
4. Землетруси та виверження вулканів.
5. Конденсація та випаровування в атмосферу.
6. Енергія блискавок, вітру, сонячного вітру.
7. Енергія утворення озону: $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$.
8. Енергія корисних копалин.
9. Енергія води, течій, припливів та відливів на планеті.
10. Енергія радіоактивного розпаду природних радіонуклідів.
11. Антропогенна складова енергії біосфери: атомні реактори, теплові та гідроелектростанції, вітряки, сонячні батареї, акумулятори всіх видів, енергія термоядерного синтезу, великий андронний колайдер – прискорювач елементарних частинок та йонів, де енергія протонів сягає 7-14 ТеВ.

3.2. Особливості та властивості біосфери

Біосфера Землі як глобальна, відкрита, незамкнута система зі своїм власним джерелом енергії – зіркою Сонцем, енергія якого йде на творення речовин в процесі життєдіяльності організмів, має певні властивості: *біоанізотропія, вічність, гідратний фактор, еволюція, єдність і цілісність, відносна замкненість, зв'язок з космосом, мозаїчність, неоднорідність, динамічна нерівноважність, організованість, саморегуляція і стійкість, різноманітність, рухливість, централізованість*. Розглянемо їх окремо.

1. Біоанізотропія – особливість біосфери, що полягає в постійній неоднорідності та неоднаковості її біологічних і фізичних властивостей в усіх напрямках. Це пояснюється безперервністю обміну речовин між живою речовиною й зовнішнім середовищем, міграційним рухом хімічних елементів, їх біогеохімічним *колообігом*. Явище встановив російський мі-

кробіолог М.А. Єгунов, який передбачав абсолютну неможливість *біоізо-*
тропії біосфери.

2. **Вічність біосфери** – це властивість біосфери, що полягає в розвитку біосфери у часі та просторі. В.І. Вернадський підкреслював, що біосфера є «...геологічно вічною», а «життя існувало в усі геологічні часи й не припинялось». Залежність від Сонця робить існування біосфери обмеженим часом сонячної діяльності, але еволюція біосфери та ноосферогенез припускають створення у майбутньому нових джерел енергії, невідомих для сучасної цивілізації людства.

3. **Гідратний фактор** – якщо раніше ми назвали б його характерною властивістю земної біосфери, то зараз воду виявлено на Марсі, кристали льоду є компонентами речовини комет та деяких ін. космічних об'єктів. Але все ж, вода є найпоширенішою речовиною планети: на Землі водного простору більше, ніж суходолу, і без неї життя було б неможливе. Російський мінералог О.В. Лапо називає, т. зв. «обводненість» необхідним компонентом біосфери, саме вода визначає можливість життя навіть у суворих умовах. Наявність води зумовлює життя навіть у дуже гарячих водах, *напр.*, заселені ціанеями і мікроорганізмами термальні джерела (де температура сягає 90 °С) або у надсолоних водах, *напр.*, у Мертвому морі мешкають кілька видів археїв і водоростей. Тіобактерії витримують кисле середовище, що може відповідати 20 % водному розч. H₂SO₄. Позбавлені життя тільки сильнокислі води вулканічних джерел і підземні води, солоність яких понад 270 г/л.

4. **Еволюція біосфери** – це тривалий поступовий процес створення першої анаеробної екосистеми під впливом *алогенних* змін (геологічних і кліматичних) та *автогенних* процесів (особливостей живої речовини), виникнення фотосинтезу, утворення кисневої атмосфери й аеробного метаболізму, що надало динамічну рівновагу, відому як життєвий цикл організму. Почавшись з першої миті формування біосфери, еволюція продовжується в теперішній час, що відповідає теперішньому стану біосфери, яка буде еволюціонувати і змінюватися в майбутньому.

5. **Єдність і цілісність** – це такі властивості біосфери, що полягають у тісному зв'язку всіх *компонентів* біосфери, живого і неживого світу, геологічних осадів, що сформувались в минулі геол. епохи на суші та в океані, в єдине ціле. Виражається в самодостатності, відносних автономності й незалежності біосфери Землі у Всесвіті від ін. планетарних і зоряних систем і галактик. Цілісність передбачає єдність багатокомпонентної системи – біосфери, та взаємозв'язок всіх її складових. Порушення в одній ланці системи миттєво відбивається на ін. компонентах біосфери, і страждає вся природа.

6. **Відкритість і відносна замкненість**. Біосфера як творення специфічних умов на Землі є, у цілому, єдиною відкритою для Космосу системою з наближено визначеними межами та урахуванням гетерогенності її

будови та меж біогеоценозів, що її складають. Біосфера відкрита для світла Сонця, його жорсткого ультрафіолету та сонячного вітру, для випромінювання ін. зірок, для проникнення магнітних бур, метеоритів і комет, будь-яких астероїдних зіткнень. Відкритість для Космосу робить її дуже уразливою і беззахисною від зовнішніх збурень. І все ж біосферу слід розглядати як унікальний об'єкт, можливо єдиний в усій нашій Галактиці, який при очевидній відкритості має певні межі, тобто очевидною є її обмеженість і замкненість, своєрідна самодостатність і повна відмінність від інших безжиттєвих планет Сонячної системи. Але ця замкненість є цілком відносною, що пояснюється залежністю біосфери від Сонця, її зв'язком із Космосом й антропогенною складовою, яка в своєму науково-технічному прогресі поглиблює проникність в непізнані кутки біосфери, освоює навколокосмічний простір, розширюючи межі біосфери та наші знання про Всесвіт.

7. **Зв'язок з космосом** – це така властивість біосфери, яка розглядає землю як планету в Сонячній системі й як космічне тіло нашої Галактики. Тому при своїй відносній замкненості та межах, біосфера є системою, сполученою з Космосом. Вперше вплив зорі Сонця на магнетизм Землі встановив в 1852 р. швейцарський астроном Р. Вульф (1816–1896). Пізніше російський біофізик, засновник геліобіології О.Л. Чижевський (1897–1964), досліджував періодичність сонячної діяльності, вплив сонячної активності на біосферу Землі та динаміку біологічних систем, аероіонізацію та активність коринебактерій. Початок його розробок (1915 р.) – вплив Сонця на динаміку розвитку біосистем, вважають народженням науки – геліобіології. Зараз із плямоутворенням, сонячним вітром і спалахами на Сонці, сонячними та місячними затемненнями пов'язують зміну багатьох процесів в біосфері Землі: кліматичні зміни та погодні умови, незвичайні природні явища: полярне саяво, зоряниці, навіть захворюваність різними хворобами, серед яких серцево-судинні і, як не дивно, апендицит, а також такі явища, як неконтрольоване розплодження комах і гризунів, їх навали, до того ж і несподівані процеси, *напр.*, успішність школярів і студентів.

8. **Мозаїчність** – унікальна властивість біосфери, яка являє собою неоднорідну й строкату суміш різнорідних природних комплексів різних рангів (океанічний і континентальний) і відділів (наземні, водні, льодові, змінного режиму), різних фазових станів (твердого, газуватого та рідинного), різної вертикальної ярусності неорганічної та живої природи, різноманіття поверхневих вод, ґрунту, флори і фауни вздовж горизонталі при русі по меридіану. З урахуванням усіх відтінків перехідних зон різних природних комплексів шельфу, всього рельєфу поверхні Землі, рослинної ярусності, територій з періодичною зміною поверхневих покривів, клімату відповідність біосфери мозаїчній структурі є очевидною.

9. **Неоднорідність** – властивість біосфери, під якою розуміють різність за складом, розмірами і якістю її компонентів, різноманітність при-

родних речовин, фізичні характеристики компонентів біосфери і зміну параметрів всередині кожного компонента, *напр.*, тиску, температури, густини, концентрацій та ін. Однорідність природних об'єктів є неможливою, однорідні системи можна одержати тільки в лабораторних умовах штучним способом. Неоднорідними та різноманітними в біосфері є структура її компонентів, хімічний склад і саме існування неорганічних й органічних речовин, ізотопів хімічних елементів, алотропних і ізоморфних модифікацій простих речовин, ізомерів органічних сполук різних класів. В.І. Вернадський вважав цю властивість дуже важливою, характеризував її як «дисиметрію» і бачив в ній джерело подальшого розвитку біосфери. Неоднорідність біосфери має такі види: агрегатна, геохімічна, енергетична, масова, поверхнева, зональна, просторова. Саме ця властивість визначає мозаїчність біосфери.

10. **Динамічна неврівноваженість** – це особливість біосфери, яка полягає в постійній роботі живих систем за рахунок власної вільної енергії проти стану рівноваги з метою встановлення стійкої нерівноваги. Постійний обмін речовиною між організмами та довкіллям, зміна сезонів року, динаміка народження і загибелі біоти, процес життєвого циклу рослин, постійний рух у природі роблять стан рівноваги неможливим. Формулювання принципу стабільної нерівноважності живих систем належить німецькому біологу Е. Бауеру (1890–1942), носить його ім'я й відоме як *принцип Бауера*.

11. **Організованість біосфери**, її макро- і мікропорядок віддзеркалює певну впорядкованість цього системного об'єкта, окремі частини якого об'єднані в єдине ціле на різних рівнях – фізичному, хімічному, біологічному, термодинамічному, енергетичному, парагенетичному; від клітинної системи й аж до масштабу планети. Компоненти біосфери залежать один від одного, взаємодіють між собою й являють злагоджений і гармонійний механізм, незважаючи на складність процесів, що відбуваються в природі, зокрема за участю живої речовини. Вперше поняття про організованість уведено у 1931 р. В.І. Вернадським. Сенс розуміння цієї властивості, за його думкою, пояснює стійкість динамічної природної системи, її єдність та стабільність, а також рівноцінність за значущістю і взаємодію всіх компонентів біосфери. Прикладами прояву організованості біосфери є наявність озонового шару в стратосфері, наслідком існування якого стала можливість життя на Землі; процеси самоочищення компонентів і об'єктів біосфери, що надають природі здатності до відтворення та життєздатності; суворя організація на макрорівні ядер, атомів, живих клітин. Саме властивість організованості надає планеті неперевершене удосконалення і перешкоджає її руйнуванню.

12. **Саморегуляція і стійкість** – характерні властивості біосфери, що проявляються в створенні системи, яка за рахунок різноманітних процесів (фотосинтез, симбіоз, міграція, ґрунтоутворення), в т. ч. і самоочи-

щення компонентів біосфери, регулює оптимальні умови і зберігає стійкість системи для стабільного існування живої речовини. Завдяки саморегуляції та стійкості зберігається постійний склад атмосферного повітря, незважаючи на сезонні зміни і кліматичну зональність; підтримується сталість загального сольового вмісту, тобто солоності, морських і океанських вод, хоча річкові з підвищеною твердістю води поставляють мільйони тонн солей Ca^{2+} і Mg^{2+} до океанів і морів. У саморегуляції живої речовини значну роль відіграють механізми симбіозу, коменсалізму, мутуалізму та ін. видів співробітництва між мікроорганізмами, рослинами, комахами і тваринами для створення взаємовигідних трофічних ланцюгів та умов життєзабезпечення. Стійкість проявляється також у здатності біосфери витримувати різноманітні катаклізми (цунамі, торнадо, землетруси, ін.) та відновлювати свій вигляд після майже знищення (лісові пожежі, повені, зледеніння, зливи) та руйнування (виверження вулканів, буревії), зокрема антропогенного походження, *напр.*, радіоактивне забруднення через аварії на АЕС або забруднення нафтою водного середовища і т. ін.

13. **Різноманітність** – властивість біосфери, що відповідає закону необхідної різноманітності Ешбі (точніше, Ешбі–Віннера–Шеннона), *див.* 1.4.1, є очевидною як для живого світу, так і для неорганічної природи, кліматичних зон, поверхневого рельєфу, людських рас і т. ін.

14. **Рухливість** – одна з її найважливіших властивостей, що зумовлюється безперервним рухом від кварків і елементарних частинок в атомі до обертання планети, її рухом у космічному просторі, постійними рухами всередині біосфери, пов'язаними з міграцією тварин, птахів і комах, біохімічними, хімічними сейсмічними й еволюційними процесами в біосфері в цілому. Рухливістю атмосферного повітря пояснюється наявність кисню у повітрі кліматичних зон помірних широт після закінчення вегетаційного періоду рослин (за рахунок фотосинтезу у тропіках і вітрового переміщення). Рух в біосфері проявляється у міграції хімічних елементів і сполук, що забезпечує рух колообігів. За рахунок рухливості екологічна небезпека загрожує всім регіонам планети при атомних вибухах і аваріях, забрудненні пестицидами, добривами та ін. поллютантами. Приклад: після використання на орних землях африканського континенту пестициду, його виявлено у повітрі Південної Америки за 3 дні.

Кліматична, сезонна, часова мінливість біосфери, її постійне поновлення, зміни у світі тварин і рослин, течії річок і водоспадів, вітер, дощі, зсуви континентів і платформ всередині земної кулі, землетруси і виверження вулканів, а також розвиток людських цивілізацій, сучасне антропогенне забруднення і процеси самоочищення біосфери – всі ці фактори безперервного руху як форми існування матеріального світу і забезпечення життя на Землі. Постійний рух забезпечує процес еволюції біосфери.

Рух – це саме життя, яке не припиняється навіть із загибеллю окремих організмів, а тільки змінює форми.

15. **Централізованість** біосфери зумовлена домінуючою роллю живої речовини та її центральним місцем у функціонуванні біосфери. В сучасній інтерпретації централізованість, тобто біоцентричність перетворюється на антропоцентричність, це пов'язане з перенесенням акценту на людину з її розвиненим мозком, потужністю науково-технічних можливостей, перебудовою біосфери й її переходом до нового стану – ноосфери.

3.3. Еволюція біосфери та перехід в ноосферу

3.3.1. Проблему еволюції біосфери вивчає еволюційна екологія, яка розглядає розвиток біосфери протягом геохронологічного часу та ставить завдання дослідження принципів змін в механізмах колообігів елементів і речовин. В еволюції біосфери французьким вченим Л. Пастером (1812–1895) виділені дві важливі віхи:

I. Коли вміст O_2 в атмосфері сягав 1 % від сучасного рівня, стало можливим аеробне життя. За геохронологією – це архей. Вважають, що накопичення O_2 мало стрибкоподібний характер і зайняло бл. 20 тис. р.

II. Накопичення кисню в атмосфері до 10 % від сучасного рівня. Наслідком цього процесу стало формування озоносфери, виникнення життя на мілководді, а потім й на суходолі.

Отже, метою вивчення еволюції біосфери є вивчення еволюції форм життя. Основними стадіями їх розвитку є а) прокаріоти; б) одноклітинні з ядром (амеби та виковні простіші: радіолярії, форамініфери); в) багатоклітинні. Палеонтологія підтверджує факт зростання складності організмів, їх різноманіття, появу видів і їх зникнення; останнє пояснюють вимиранням.

Еволюція біосфери виходить з таких критеріїв:

I. Життя якісно відрізняється від ін. форм існування матерії в плані складності хімічних речовин, багатостадійних реакційних процесів, їх обов'язковим ферментативним каталізом та швидкісною кінетикою. Життя характеризується вищим рівнем впорядкованості й асиметрії у просторі та часі, енергетичною економічністю, структурною доцільністю.

II. Самоорганізація живої системи передбачає спрощеність схем синтезу, але складність органічних молекул природних сполук, в той час як нежива система складається з простіших за структурою і складом молекул, але складних процесів за механізмом і умовами їх утворення.

III. Неживі системи з часом змінюються дуже повільно. Сильні зовнішні дії можуть спричинити порушення, у випадку слабких порушень неорганічна система знову повертається до вихідного стану. Живі системи динамічні, вони мають минуле, а за сприятливих обставин – майбутнє. Вони швидко еволюціонують.

IV. Життя є у подвійній залежності від таких особливостей своєї організації, як генетична спадковість і мінливість під дією навколишнього середовища та індивідуальних властивостей системи. Народившись, одразу воно перебуває у постійному еволюційному процесі. Спрага життя, бо-

ротьба за життя веде до виживання, відтворення життя, наслідком чого, за думкою англійського вченого Ч. Дарвіна, є природний відбір.

Глобальний характер взаємовідносин людини зі середовищем мешкання привів В.І. Вернадського до розробки концепції ноосфери як нового стану біосфери в процесі еволюції. Його попередником у ноосферній трактовці був російський філософ М.Ф. Федоров (1828–1903). Його тезису: «Природа в нас починає не тільки усвідомлювати себе, але й керувати собою», Вернадський надав нового змісту, і вже в лекціях в Сорбонні (1922) він говорить про біосферу, що керується людиною.

Сам термін «ноосфера» належить молодшим сучасникам В.І. Вернадського, які слухали його лекції в Сорбонні – антропологу, філософу і математику Е. Ле Руа (1870–1954) та палеонтологу П.Т. де Шардену (1881–1955), які розуміли під цим терміном стадію еволюції природи, на якій з'явився розум людини. Термін з'явився у 1927 р. в працях Ле Руа, а тільки у 1956 р. у книзі П.Т. де Шардена «Феномен людини» цей термін набув остаточного обґрунтування та був визначений як «...ноосфера – це мислячий пласт, який народився наприкінці третинного періоду і розгорнувся над світом рослин і тварин – поза біосфери та над нею».

Але раніше В.І. Вернадський в лекціях з геохімії (1924 р.) та ін. працях писав дещо протилежне про виникнення ноосфери: «Людство стає потужною геологічною силою. І перед ним, перед його думкою й трудом виникають запитання перебудови біосфери в інтересах вільномислячого людства. Новий стан біосфери, до якого ми наближуємось, і є ноосфера».

Отже ідея ноосфери сформувалася у В.І. Вернадського раніше, ще у 20-ті рр., але сам термін він використовує тільки в 1937 р. у своїй доповіді на XVII сесії Міжнародного геологічного конгресу (Москва) та праці «Наукова думка як планетарне явище» (була написана в 1936 р., але в СРСР її видано тільки в 1977 р.). Роком раніше в переписці з Б. Личковим є такі рядки: «Я приймаю ідею Ле Руа про ноосферу. Він глибше розвинув мою біосферу. Ноосфера виникла в постплеоценову епоху, коли людська думка охопила біосферу, змінила і зараз активно змінює всі процеси на новітні, в результаті чого потенціальна енергія біосфери збільшується».

Хоча в розумінні концепції ноосфери багато напрямків: утопічний, незбутній, загибельно-руйнівний, нереальний, химерно-фантазмагоричний, гармонійний і досконалий, сучасна розробка фундаментальної теорії ноосфери базується на таких тезах:

1. Природо-науковим фундаментом концепції ноосфери є вчення про біосферу, що створено В.І.Вернадським і одержало світове визнання та інтенсивний розвиток. На сучасному рівні науки вся накопичена інформація вчення про динамічну біосферу систематизована з узагальненням всіх наукових знань про основні принципи, структуру, компоненти, функції та властивості біосфери.

2. Концепція ноосфери відбиває процес перебудови біосфери на но-

вий еволюційний стан, прискорення якого хронологічно відповідає початку епохи НТР і інтенсивному науково-технічному прогресу.

3. Концепція ноосфери розкриває оптимальні шляхи взаємодії сучасного суспільства та природи. Основними з них є побудова гармонійного середовища мешкання в процесі усвідомленої творчої діяльності людини та створення нового – ноосферного, типу організованості біосфери (інтенсифікація економіки, посилення прикладних наук, комп'ютеризація, формування нової категорії наукового керівництва, екологізація наук).

4. Сучасний розвиток концепції ноосфери пов'язаний з поняттям інформації – її виникненням, зберіганням, переробкою, передачею, використанням для керівництва ноосферними процесами.

3.3.2. Хронологія еволюції концепції ноосфери та її сучасний стан

Хоча ми розглядаємо положення концепції ноосфери з часу виникнення ідеї Вернадського, появи терміну Е. Ле Руа і розробок Т. де Шардена, наукова об'єктивність вимагає пояснити, що положення цієї «сучасної» концепції розроблялися дуже давно. Першими розробниками були філософи античності. Серед них найяскравішим є ім'я Платона з його твердженням «розум – дух – ноос», що було прообразом сфери інтелекту та розуму, а в трактаті «Тимей», який являє собою суть платонівської космогонії, зображено драму виникнення світу. Серед славетних вчених Відродження виділяється ім'я англійського філософа Ф. Бекона (1561–1626), який обґрунтував ідею науки, запропонував шляхи її класифікації (трактати «Про значення та успіх знання, божественного та людського», «Про достоїнність та примноження наук», «Велике відновлення наук», де вчений наводить доводи про розум людини). Пізніше французький природознавець Ж.Л.Л. Бюффон (1707–88) вибудував свою теорію розвитку Землі та її поверхні, навів докази про єдність будови органічного світу, його мінливості під дією умов довкілля. Німецький філософ Ф.В. Шеллінг (1755–1854) розвив принцип діалектики природи як живого організму; основою його світорозуміння був Абсолют як першооснова духовної реальності, в основі якої закладено буття, існування життя.

З ім'ям сучасника В.І. Вернадського, вченого і філософа П.А. Флоренського (1882-1943) пов'язане становлення порівняльної планетології та космохімії. Продовжувачами ідеї ноосфери є розробки вчених II-ї половини ХХ ст.: М.М. Мойсеєва, А.Г. Назарова, а також Ф.Т. Яншиної, М.А. Голубця, Ю.А. Косигіна, Ю.Н. Карогодина, К.С. Лосєва.

Об'єктом вивчення та керування сучасною біосферно-ноосферною цілісністю, за думкою акад. А.Г. Назарова, є природо-народогосподарський комплекс як прообраз ноосферного комплексу майбутнього. Його основні складові сфери та перехідні міжсферні ланки, зображено на *рис. 3.1.*

Якщо поява людини розумної була початком переходу біосфери до ноосфери, то науково-технічний прогрес ХХ ст. створив умови прискорення ноосферної еволюції біосфери.

| | | | |
|--|---|--|---------------------------|
| <i>Урбанізація Інфраструктура Культурне рільництво</i> | | І н ф о р м а ц і й н а с ф е р а | <i>Людина як соціум</i> |
| Техно- сфера | Ноосферний комплекс (природо-народногосподарський комплекс) | | Антропо- сфера |
| <i>Ресурси</i> | Б і о с ф е р а | <i>Людина як біооб'єкт</i> | |

Рис. 2.1 – Структура ноосферного комплексу майбутнього

Глава 4. Концепція живої речовини: принципи, склад, функції.

4.1. Жива речовина та біогеохімічні принципи В.І. Вернадського

4.1.1. Теоретичною основою біогеохімії, крім учення В.І. Вернадського про біосферу, є концепція **живої матерії**, яку В.І. Вернадський назвав **живою речовиною**. Жива речовина – це природна матерія, яку, за думкою В.І. Вернадського, складають такі компоненти:

1. Сукупність усіх живих організмів – біоти, що включає фітобіомасу (сукупність рослин), мікробіомасу, масу гідробіонтів, зоомасу і все людство, що існує в певний період часу.
2. Вся та частина навколишнього середовища: тверда (сечовина, карбонати, силікати, камеді), газувата (фітонциди, O_2 , H_2S , CH_4 , NH_3), рідка (H_2O , кров, слиз, молоко), що містить продукти життєдіяльності живої речовини і необхідна для зберігання життя в певний період часу спостереження.
3. Метаболіти організмів, що знаходяться ззовні їх в той же відрізок часу (гуано, сахариди, сеча, природний каучук – застиглий сік гевеї).
4. Всі трупи організмів, їхні рештки, що знаходяться на/в землі.
Все це є проявом елементного складу (якісний параметр), маси й енергії (кількісні параметри) живої речовини.

Характерною особливістю всіх організмів, незалежно від їх класу, розміру, морфологічних ознак і фізіології, є глобальна трансформація довкілля в процесі життєдіяльності й участь в усіх біогеохімічних циклах.

У відповідності з життєвими потребами одержання енергії через живлення, організми поглинають з їжею такі хімічні елементи як С, Н, О, N, P, K, S, Ca, Si, Mg, Na, Fe, Co, Cu, що найбільш необхідні для дихання, росту, будови скелетів, тканин і структурних органів, для нормальної життєдіяльності та репродуктивної функції. Ці ж елементи складають основу і гірських порід, і атмосфери, є складовими океанських та річкових вод. Поглинання хімічних елементів організмами за трофічним ланцюжком веде до біогенної трансформації земних оболонок та диференціації елементів у навколишньому середовищі. Яку роль у перебудові складу

атмосфери зіграли рослини – це вже відомо. Газуваті метаболіти живих організмів впливають на склад атмосфери, про це свідчить окиснювальний її характер, який сформувався в протерозої 1 млрд р. т. через продукт фотосинтезу рослин і бактерій – кисень, а сучасний парниковий ефект з його потужною антропогенною складовою спостерігається зараз.

Рідкі метаболіти органічної природи та йонні продукти перетворень бактеріальної флори беруть участь в процесах окиснення-відновлення та кислотно-лужних реакціях у природних водах, що відбивається на зміні хімічного складу. Води проникають у гірські породи і ґрунт, змінюючи хімічний склад геологічних об'єктів. Трансформація мінералогічного складу також впливає на формування осадових порід. Жива речовина, що природно залучається до біогеохімічних колообігів відіграє величезну роль у формуванні родовищ паливних копалин, покладів вапняків, силікатів.

Отже, при визначальному впливі живої речовини біосфера Землі зформувала планетарні оболонки ззовні – атмосферу, всередині Землі – стратисферу, на поверхні Землі – біокосне утворення ґрунт, або педосфера.

4.1.2. Біогеохімічні принципи В.І. Вернадського складаються з 3-х основних положень, які визначають діяльність живої речовини та існування біосфери у цілому.

I-й біогеохімічний принцип. Жива речовина безпосередньо бере участь в міграції хімічних елементів – т. зв. **біогенній міграції** хімічних елементів і речовин (CO_2 , H_2O і т. ін.), яка завжди прагне до максимального свого прояву. Наслідком закону загального розсіювання хімічних елементів Кларка-Вернадського є «всюдність життя», що В.І. Вернадський особливо підкреслював. Дійсно, заселеними є навіть неймовірні місця планети: термальні джерела, де температура води сягає т. кип. (термофіли: ціанеї, метаногени), сніги Евересту, де на вис. 8,3 км зафіксовано 9 видів мікроорганізмів (різноманітні термофоби); понад 500 видів комах – у безводних африканських пустелях; синьо-зелені, джгутикові та діатомові водорості, ціанеї, археї, один з видів креветок – у надсолоних озерах і Мертвому морі. Навіть в Маріанській западині Тихого океану з екстремальними умовами життя: глибина понад 10 км, темп-ра 2,4 °С, повна відсутність світла і тиск 1100 атм, живуть голотурії¹, черви та ін. примітивні безхребетні. Але знищення та зникнення багатьох видів організмів, випадіння їх з «обойми»

¹ Голотурії – клас донних безхребетних тварин типу голкошкірих з довгим тілом, подібним товстому черв'яку з 30 щупальцями навколо рота для захоплення їжі через прилипання; вони не мають скелетного панциру, тільки окремі скелетні пластини в шкірі; тіло (з амбулакральними ніжками для руху) сягає 2 м; деякі форми здатні до регенерації органів, годування ґрунтом, автономії, зміни форми тіла стискуванню, тоді вони стають схожими на огірки, тому й друга назва – морські огірки. За типом живлення є *мікрофагами*. За словами відомого біолога Дж. Даррела, який обожає всі земні істоти і будь-який павук або пацюк для нього – це найгарніші тварини світу, голотурія – це найогидніша істота серед усіх мешканців океану.

учасників міграції є доказом порушення I принципу як через планетарні причини, а з часів появи *Homo sapiens* до сьогодні – через антропогенні.

II-й біогеохімічний принцип: еволюція видів у геохронології йде в напрямку створення в біосфері стійких форм життя, що інтенсифікує біогенну міграцію. У геохронологічній історії життя на Землі цей принцип постулює збільшення продуктивності рослин і тварин. Руйнування сучасних екосистем свідчить про порушення і цього принципу.

III-й біогеохімічний принцип: протягом всього геологічного часу заселення планети повинно бути максимально можливим для всієї живої речовини, яка існує в певний період і знаходиться у безперервному біогеохімічному обміні з Космосом. Цей принцип пов'язаний зі сучасною формою існування живої речовини, яка досягла вищого розвитку – організації людського суспільства. Новітня форма живої речовини є передумовою нової форми біосфери – її переходом до ноосфери. Біогеохімічний обмін з космосом пояснюється, з одного боку, участю сонячної енергії у виробництві живої речовини на Землі, а, з ін. боку, можливими катаклізмами через космічні негативні процеси. Спостереження змін у навколоземному просторі (металевий брукт на орбітах штучних супутників і космічних станцій, агресивні спалахи на Сонці), негативні наслідки людської діяльності (забруднення повітря, евтрофікація річок і ставків, знищення Аральського моря, виснаження ґрунтів і знищення лісних масивів) свідчать про порушення також і III принципу.

4.2. Види та показники живої речовини

Жива речовина біосфери складається з таких видів:

а) органо-мінеральна речовина – речовина мінерального складу, але створена через відмирання живої речовини (вапняк, харацити, коралові рифи) або як результат порушення обміну речовин (камені з оксалатів та ін. солей у нирках, сечовому або жовчному міхурах);

б) біогенна речовина – речовина, що є результатом перетворень живої речовин минулих часів за екстремальних умов підвищених темп-ри та тиску (нафта, бітум, торф, вугілля, природний газ, каучук, бурштин і т. ін.);

в) біокосна речовина, що утворилася в результаті геохімічної діяльності живих організмів, як прояв деяких їхніх функцій (ґрунт, мул, гумус, детрит, атмосферне повітря, деякі мінерали, *напр.*, вапняк);

г) фітомаса – рослинна маса, продукт фотосинтезу органічних речовин шляхом каталітичного перетворення сонячної енергії на хімічну;

д) біомаса – маси вірусів, бактерій, грибків, спор, гідробіонтів і риб, птахів та наземних тварин всіх класів, які мешкають на поверхні Землі, у повітрі та всередині ґрунту.

Об'єднання біомаси та фітомаси, за В.І. Вернадським, складає найголовніший вид серед речовин біосфери – живу речовину. Також до речовин біосфери він відносив **космічну** (речовина метеоритів), **радіоактивну**, що

складають самі радіоактивні елементи, їх випромінювання та радіонукліди дочірніх ізотопів і **косну речовину**, тобто неорганічну, в утворенні якої жива речовина не брала участі: це речовина хімічних елементів, що утворювалися в процесі своєї еволюції в часи Праземлі, мінерали та гірські породи (крім біокосних мінералів і порід).

Основні показники живої речовини це: 1) якісний склад біооб'єкта; 2) кількісна характеристика – маса живої речовини й величина енергії.

4.3. Геохімічна робота живої речовини

Геохімічну роботу живої речовини забезпечує енергетичне джерело – зоря Сонце, а прояв цієї роботи ми спостерігаємо у здійсненні певних функцій живої речовини. Основними формами геохімічної роботи є:

- 1) залучення з усіх геосфер хімічних елементів і біогенних, і таких, роль яких ще не з'ясована, з акумуляцією їх в біосфері;
- 2) біогенна міграція та біогеохімічний колообіг хімічних елементів, простих (N_2 , O_2 , H_2 , S , ін.) і складних речовин (CO_2 , NH_3 , H_2O) в біосфері;
- 3) фотосинтез органічних сполук різних класів і різноманітного призначення рослинами та бактеріями за участю світла сонячної енергії та поповнення атмосфери необхідним для більшості живих істот киснем;
- 4) хемосинтез органічних і неорганічних речовин мікроорганізмами, їх накопичення та трансформація;
- 5) репродукція як створення нових організмів на всіх рівнях класифікації живих організмів, їх дихання, живлення, в т. ч. гетеротрофне, виділення, ріст, розвиток, міграції, зсуви і переміщення;
- 6) процеси деструкції живої речовини з перетворенням на прості речовини та хімічні елементи;
- 7) геохімічна робота живої речовини через власну теплову енергію з витратами на метаболізм, випаровування, осадження, опади, поглинання різними компонентами біосфери та розсіювання у космічний простір.

4.4. Функції живої речовини

Функції живої речовини – це форми прояву живою речовиною фізичних, хімічних, біохімічних особливостей, специфічна діяльність організмів людини, тварин, рослин, їхніх органів, тканин і клітин. Вияв живої речовини в біосфері відбувається за такими видами функцій: *біогеохімічна, біохімічна, газова, деструктивна, електрична, енергетична, в т. ч. функція свічення, інформаційна, концентраційна, окиснювально-відновна, середовищотворна, транспортна.*

Біогеохімічна функція живої речовини – результат роботи живих організмів, пов'язаний, з одного боку, з природною біогеохімічною діяльністю організмів, а з ін. – з діяльністю людини і, за В.І. Вернадським, характерний для *ноосфери*. Масштаби останньої, яка зумовлює техно вплив на біосферу, дозволили Вернадському визначити біогеохімічну **функцію**

людини як «...нову геологічну силу, яка ніколи не існувала на нашій планеті в такому розмірі». Природна біогеохімічна функція живої речовини тісно пов'язана з біогенною міграцією, визначає її та проявляється у циклічності руху елементів живої речовини. Техногенез під керуванням людини здатний змінити всю речовину в біосфері. За класифікацією ученого Ф.Я. Шипунова (Росія), біогеохімічна функція антропогенної складової речовин таких груп: нафтової, важких металів (ВМ), летких газуватих (фреони), рідких (арени, нафтопродукти) і пилових органічних сполук (пестициди, діоксин) та ін., виявляє речовини, що є чужорідними біосфері, які через персистентність не розкладаються, є токсичними, забруднюють біосферу й наразі переважають природну біогеохімічну функцію. До того ж, коли стає можливим їх участь у великому геологічному обігу, вони порушують природний колообіг Карбону та ін. біогенних елементів.

Біохімічна функція живої речовини охоплює специфічну діяльність організму (органів, тканин, клітин), що здійснюється в процесі метаболізму (живлення, дихання, розвиток, репродукція), деструкції відмерлих організмів і продуктів їх життєдіяльності. Це приводить до включення мінералізованої речовини в процеси міграції та залучення до колообігів. Біохімічна функція діє всередині організмів, безпосередньо в живій речовині, що й відрізняє її від ін. функцій, прояв яких відбувається ззовні, в довкіллі. Унікальність біохімічних процесів, їх ферментативна специфічність в організмах, в порівнянні з косною речовиною, демонструють високу організацію живої речовини, її функціональну досконалість, злагодженість, гармонію.

Газова функція живої речовини – це форма виявлення життєдіяльності мікроорганізмами, рослинним покривом й тваринним світом, що поповнюють атмосферу, водойми і ґрунт газуватими метаболітами: O_2 , CO_2 , N_2 , водяною парою, H_2S , CH_4 , NH_3 , H_2 , фітонцидами. Атмосферні гази і жива речовина знаходяться у постійному обміні (дихання, живлення, продукти метаболізму). До **газової функції** входять такі види:

1) **киснево-карбонатна** як результат фотосинтезу автотрофів (бактерій і рослин) за схемою: $CO_2 \rightarrow O_2$, завдяки чому створена киснева атмосфера на планеті. Її проявом є діяльність гетеротрофів з виділенням CO_2 і H_2O (пари) за рахунок дихання або перетворення оксигеновмісних органічних речовин. На прикладі вуглеводів процес окиснення-відновлення відбувається за рівнянням: $C_m(H_2O)_n + 2mO_2 \rightarrow mCO_2\uparrow + nH_2O$.

2) **карбонатна** як результат дихання тварин, життєдіяльності деяких видів бактерій і грибів, їх відмирання з подальшою деструкцією зі створенням біогенної нестійкої карбонатної кислоти: $H_2CO_3 \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$;

3) **водна** – у вигляді водяної пари біогенного походження (виділення) у біогеохімічному колообігу води;

4) **азотна** і 5) **амоніакова**. Обидва види газової функції можна уявити як колообіг Нітрогену в природі за участю живої речовини (рослини, мікроорганізми, тварини, людина) при перетвореннях газуватих N_2 та NH_3 .

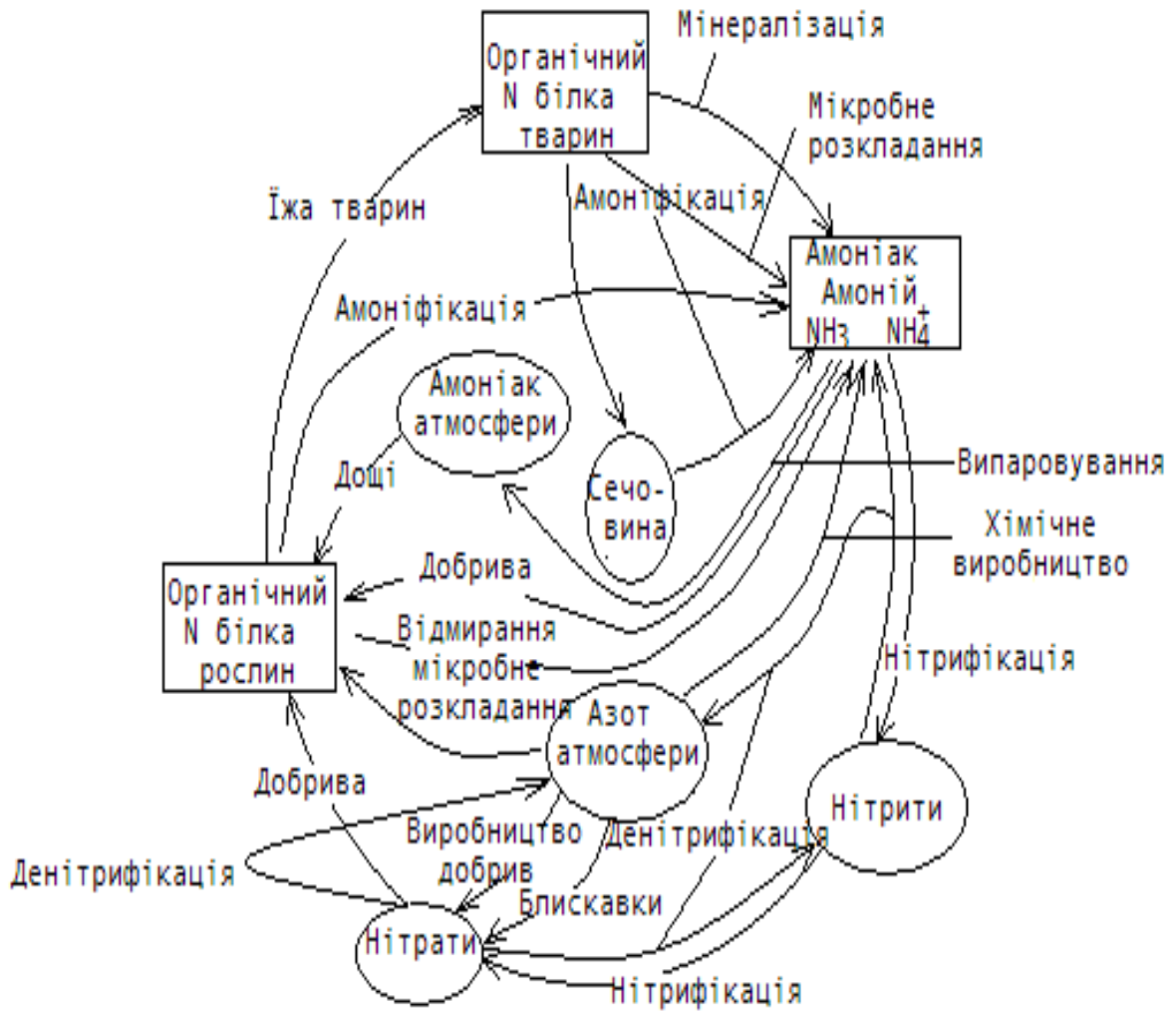


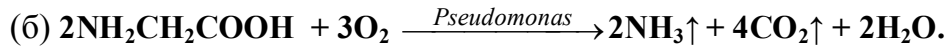
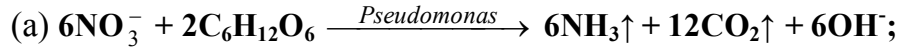
Рис. 2.2 – Ілюстрація газових функцій N₂ і NH₃ у колообігу Нітрогену

Особлива роль прояву азотної газової функції належить процесам **нітрифікації** за допомогою бактерій автотрофів-нітрифікаторів, див. 3.1.ІІІ.3, **денітрифікації**, завдяки багатьом видам бактерій роду *Pseudomonas*, ін. і **азотфіксації** шляхом окиснення атмосферного азоту представниками органотрофів, фототрофів і літотрофів. Амоніакова функція лежить в основі процесу **амоніфікації** мікроорганізмами-амоніфікаторами.

Процеси **азотфіксації** – використання вільного атмосферного азоту як джерела Нітрогену численними видами бактерій, *напр.*, *Azobacter spp.* (у водоймах), симбіонтами (у ґрунтах) та ін. для біосинтезу, також є ілюстрацією газової функції живої речовини і пояснюються схемою енергозатратної реакції відновлення N₂ до NH₃:

$$\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 16\text{АТФ} + 8\bar{e} \rightarrow 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\uparrow + 16\text{АДФ} + \text{Ф}_n$$
, де АТФ – аденозилтрифосфат, АДФ – аденозилдифосфат, Ф_n – фосфор неорганічний, це фосфатна кислота, що відщеплюється в процесі дефосфорилування.

Процеси **амоніфікації** нітратів (а) та амінокислот (б) у біосфері пов'язані з утворенням газуватих продуктів – амоніаку та карбон(IV) оксиду:



Денітрифікація – це процес вивільнення газуватих форм Нітрогену (NO , N_2O , N_2) в атмосферу з водойм і ґрунтів, тобто теж відноситься до газової функції живої речовини як процес життєдіяльності бактерій багатьох видів, серед яких *Thiobacillus*, *Nitrococcus*, ін. Це поширене явище позбавляє середовище (ґрунт, водойми) азоту, яким збагачується атмосфера. Шляхи відновлення нітратів відповідають ланцюжку:

$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}\uparrow \rightarrow \text{N}_2\text{O}\uparrow \rightarrow \text{N}_2\uparrow$. Прикладом є денітрифікація нітратів мікроорганізмами *Nitrococcus* з утворенням газуватих продуктів N_2O і CO_2 :

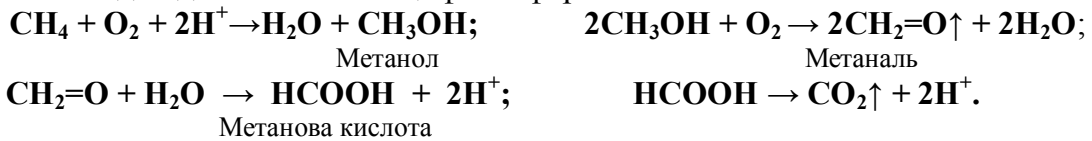
$$6\text{NO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{Nitrococcus}} 3\text{N}_2\text{O}\uparrow + 6\text{CO}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{OH}^- + 282\text{кДж/моль}.$$

Денітрофікатори кількох родів планкоміцетів повертають N_2 до атмосфери, розкладаючи амоніак за схемою: $2\text{NH}_3\uparrow \xrightarrow{\text{Planctomycetales}} \text{N}_2\uparrow + 3\text{H}_2\uparrow$.

Метаболізм анамокс-бактерій базується на анаеробному окисненні амонію та відновленні нітриту – акцептора електронів, для одержання енергії: $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \xrightarrow{\text{Brocadia anammoxidans}} [\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4] \rightarrow \text{N}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$.

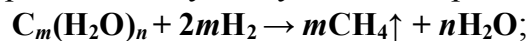
б) **вуглеводнева**, зокрема метаногенна – вид газової функції живої речовини, яка здатна продукувати вуглеводні, *напр.*, CH_4 , або утилізувати їх, зокрема метан, його гомологи і нафту.

В природі існують метанотрофні бактерії (роди *Methylomonas*, *Methylotrophus*, ін.), які здатні в своєму ланцюзі енергетичного обміну використовувати метан (CH_4) як єдине джерело Карбону й енергії та окиснювати його до метанолу і далі за окремими стадіями до CO_2 . Каталіз кожної стадії здійснюють специфічні ферменти.

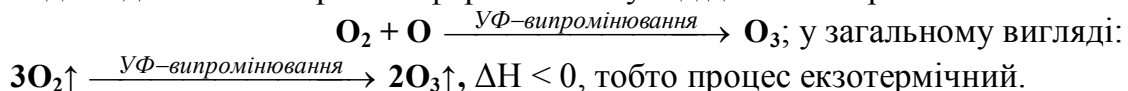


Навпаки, метаногени – мікроорганізми, які належать до особливої групи археїв, в процесі життєдіяльності синтезують метан CH_4 в процесі бродіння ацетатів: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$, $G^0 = -130$ кДж, а також ін. субстратів: НСOОН , CO_2 , CH_3OH , CH_3NH_2 , диметилсульфіду $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ і CO , *напр.*, реакція утилізації CO : $\text{CO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4\uparrow + 3\text{CO}_2\uparrow$, $G^0 = -209$ кДж.

Якщо розклад органічної речовини під дією сапрофітів йде в ґрунті без доступу O_2 , то утворення метану відбувається за реакцією:



7) **озонна** – ця газова функція виникає через біогенне походження кисню, який за певних умов (розрядження з підвищенням висоти над Землею з переважанням атомарного стану через дисоціацію $\text{O}_2 \leftrightarrow \text{O} + \text{O}$) переходить до своєї алотропної форми – озону під дією УФ-променів:

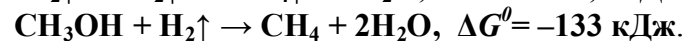
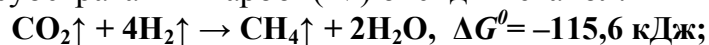


Штучно озон добувають в озонаторах шляхом дії на кисень тихим електричним розрядом. Виникнення озонового шару в атмосфері створило умови життя на Землі і саму біосферу, завдяки потужному захисту організмів від смертоносного жорсткого УФ-випромінювання, яке поглинається озоновим шаром – своєрідним атмосферним фільтром, з руйнацією озону.

Фоторозкладання озону через його нестійкість, а також під впливом УФ сонячного випромінювання або космічних променів і радіації йде за рівнянням: $O_3 \rightarrow O_2 + O$, й є ендотермічним процесом. При розкладанні дія озону як окиснювача посилюється, внаслідок наявності атомарного кисню;

8) **пероксидна** – існування цієї функції пояснюється умовами, коли відновлення кисню відбувається до проміжного продукту – пероксогодрогену H_2O_2 , який і виконує функцію окисника в процесах життєдіяльності деяких видів сіркобактерій (див. ривн. 3.19). Відоме утворення H_2O_2 при опромінюванні H_2O , до того ж, пероксогодроген при розкладанні є ймовірним джерелом збуджених радикалів \dot{O} , які беруть участь в утворенні компонентів сучасних фотохімічних смогів, зокрема пероксиацетилнітрату складу $CH_3-C(=O)-O-O-NO_2$;

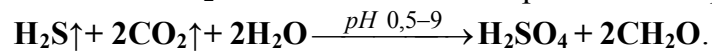
9) **воднева** газова функція ґрунтується на наявності водню в атмосфері (через вулканічні виверження та численні хімічні процеси), у воді (за діяльністю бактерій) та земній корі, де він нестійкий і здатний звітруватися у космічний простір. Молекулярний водень як донор електронів фіксується **метаноархеями** в процесі анаеробного дихання з виділенням енергії на таких субстратах як карбон(IV) оксид і метанол:



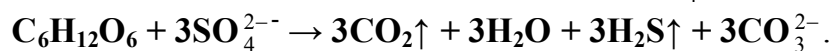
Метанол Метан

Також до фіксації вільного H_2 здатні **водневі бактерії** *Pseudomonas sp.*, що окиснюють водень в результаті мікробного дихання, використовуючи Fe(III): $H_2 \uparrow + Fe^{3+} \rightarrow 2H^+ + Fe^{2+}$; та *Shewanella putrifaciens*, з електронно-акцептором Mn(IV): $H_2 \uparrow + Mn^{4+} \rightarrow 2H^+ + Mn^{2+}$; див. 3.1.III.1.

10) **сірководнева**, або гідрогеносульфурна, газова функція у повній мірі проявляється у біогеохімічному колообігу Сульфурі, в якому велику роль грає світ мікроорганізмів. В системі: $SO_4^{2-} \leftrightarrow H_2S \uparrow$ (*) – зворотний процес окиснення відновленого Сульфурі (H_2S) хемо- і фототрофами різних родів вже розглядався (див. 3.1.III.4.), також прикладом цієї газової функції може бути засвоєння H_2S **тіоновими** бактеріями в широкому діапазоні рН:



Навпаки, **бактерії-сульфатредуктори**, гриби, рослини є постачальниками H_2S . Продукування H_2S здійснюють сульфатредуквальні бактерії за прямою реакцією системи (*), тобто відновлюють S і SO_4^{2-} до H_2S :



Запахи рослин, дратівних фітонцидів часнику та цибулі, аромати терпенів квітів, м'яти, цитрусів, хвойних порід, запахи води, квітучого степу, ванілі кондитерських виробів, автомобільних викидів (як відпрацьованих нафтопродуктів) на вулицях міст – це все прояви газової функції живої речовини. Зараз газова функція значно перекручується через техногенний вплив на компоненти біосфери та їхнє забруднення фреонами, SO₂, CO₂, CO, NO₂, леткими вуглеводнями, пероксоацетилнітратом та ін.

Геохімічна функція здійснюється в процесах: 1) організменого метаболізму, таких як дихання, живлення, виділення, тісно пов'язаних зі зовнішнім середовищем; 2) розкладання продуктів життєдіяльності організмів і відмерлого органічного матеріалу у навколишньому середовищі, що супроводжується утворенням простих речовин, які беруть участь у біогенній міграції та відповідних колообігах елементів і речовин.

Деструктивна функція живої речовини (від лат. *destructio* – руйнування) – одна з форм, з одного боку, специфічної діяльності організмів (людини, тварин, рослин), їхніх органів, тканин і клітин, а з ін. боку, того призначення, яке зазначено природою. Деструктивна функція виявляється на стадії гіпергенезу та виражається, насамперед, у механічному руйнуванні речовини неорганічної й органічної природи та залученні продуктів розкладання та елементів до відповідних колообігів. Цю функцію виконують водорості, ціанобактерії, тварини, що риють ґрунт, пісок, мул (тварини, що мешкають у ґрунті: кроти, гризуни, дощові черви, вовчок та бентос водних екосистем, як прісних: інфузорії, корененіжки, так і морських: багатощетинкові черви, двостулкові моллюски, голкошкірі та т. ін.), а також смердлять деревину (корабельні черві, рівноногі рачки, погонофори, риба-меч, бокоплави), вапняк, навіть бетон (моллюски *фолади*). Перші й основні праці з вивчення механічної деструктивної функції діяльності бактерій належать російському мікробіологу Г.А. Надсону (1867–1940).

Інший вид деструкції – хімічний, належить бактеріям і деяким рослинам, *напр.*, тіонові бактерії створюють кисле середовище, аж до концентрації H₂SO₄ 20 %; гриби, лишайники, хвойні дерева використовують хімічну енергію й продукти власного метаболізму (кислоти, окисники) і змінюють природну обстановку, *напр.*, рН ґрунту, який стає < 7, що деструктивно впливає на доквілля і знищує листяні дерева.

Серед тварин черевоногі моллюски родів *Nassa* і *Natica* за допомогою слинних залоз із вмістом 4 % H₂SO₄ здатні свердлити вапняк; губки кліони утворюють 1 мм отвори в коралах і устричних банках дією H₂CO₃, яку виділяють крізь поверхневі клітини. Органічну речовину руйнують *сапрофіти* й *некротрофи*, розкладання йде на Карбоні як субстраті. Сутність деструктивної функції полягає у вибіркового витягуванні макро- та мікроелементів з речовини різної природи й залученні їх до біогеохімічних колообігів. За характеристикою В.І. Вернадського: «...на Землі немає могутнішого роздільнювача, ніж жива речовина».

Електрична функція – властивість живої матерії, яка проявляється в утворенні електричних зарядів; присутня у тварин, що мають органи, в яких стимулюють електричні розряди, серед риб – це електричний вугор, сом, електричний скат. Електрична функція проявляється у людини і тварин за рахунок електризації при наведенні або надаванні електричних зарядів тілу, електроімпульсів у серці та мозку під час їхньої роботи, а також прояви шкірно-гальванічного ефекту. Електрична функція риб і деяких ссавців (качконіс) слугує для захисту від ворогів, пошуку їжі і вбивання жертв для споживання. Ритмічні коливання електричних потенціалів у довгастому мозку тварин і людини вперше виявив І.М. Сеченов.

Цікавим прикладом прояву електрики в природі є біоелектричний ефект – поява електричного поля з негативним зарядом у місцях скупчення фітопланктону в Чорному та Білому морях. Натомість, поклади відмерлого планктону характеризуються позитивним електричним зарядом. Встановлено реєстрацію електроімпульсів рослинами.

Енергетична функція, по-перше, розглядається як форма виявлення специфічної діяльності всіх живих організмів, що втілюється до асиміляції живою речовиною променистої сонячної енергії, космічної енергії радіоактивного розпаду та ін. видів (*напр.*, фотонів для фотосинтезу, теплової енергії для ферментативних процесів, хімічної енергії для розкладання енергоємних речовин: білків, вуглеводнів, ліпідів, енергії *апвелінгу* океанських глибинних вод з утворенням апвелінгових згущень життя) з подальшим використанням джерел енергії для свого розвитку, акумуляції, трансформації та передачі за трофічними ланцюгами різноманітних організмів. За В.І. Вернадським, жива речовина є створювачем і носієм т. зв. «вільної енергії» – біогеохімічної енергії, що охоплює всю біосферу, викликає міграційні процеси хімічних елементів і змінює їх інтенсивність, нарешті, визначає геологічне значення й історію біосфери.

По-друге, кожен хімічний зв'язок органічної речовини насичений хімічною енергією, в яку трансформувалася сонячна енергія й яка при розриві зв'язків передається організму при споживанні харчових білків, вуглеводів і жирів, щоб трансформуватися в енергію нових синтезованих біотолімерів (білків, ДНК, білкових комплексів з ліпідами та вуглеводами). Акумулюючи енергію, жива речовина не тільки передає її з одного рівня на ін. з поступовим розсіюванням, але також запасає величезні енергетичні поклади на поверхні Землі (деревина лісів, трава лук та ін.), у кожному організмі (*напр.*, енергетичне депо жирів) й у земній корі у вигляді корисних копалин (нафти, вугілля, газу, торфу, сланців, деревинного, кістяного вугілля), заряджених сонячною енергією минулих епох. Жива речовина – це біогеохімічний акумулятор енергії, як в період життя, так і після неї.

Енергетична функція проявляється на кількох рівнях:

- 1) організменому за всіма трофічними ланцюгами, зокрема на рівні фотосинтезу рослин і бактерій;

- 2) в об'єктах косної природи всіх компонентів біосфери (вулкани, цунамі, енергія води, гарячі гейзери, припливи і відпливи, ін.) і в природних явищах (блискавки, землетруси, енергія вітру, радіація надр, ін.);
- 3) у біосфері в цілому зі здійсненням зв'язків енергії біосферно-планетарного масштабу з її космічною складовою (енергія Сонця, космічне випромінювання, падіння метеоритів, ін.).

Отже, жива речовина має величезну вільну енергію, яка дозволяє здійснювати надшвидкісні та саморегулюючі біохімічні реакції в організмах і забезпечувати природне різноманіття.

Функція свічення як один з проявів **енергетичної функції** – це унікальна здатність живої речовини випромінювати енергію у вигляді світла. Спостерігається у деяких видів світних бактерій – симбіонтів, за рахунок ферментативного окиснення особливих речовин білкової природи, що містять пігменти – люциферини, які виконують роль субстрату. Симбіонти здатні за участю ферменту люциферази до інтенсивної флуоресценції, тобто хімічна енергія хімічних зв'язків органічних сполук перетворюється при взаємодії субстрату і ферменту на світлову, що звільнюється.

Аналогічний принцип свічення, тобто біолоюмінесценцію, здійснюють деякі гриби, простіші тварини: перидинеї, рачки каланіди, ночесвітки, кишковопорожнинні ряду щупальцевих, *напр.*, морські ктенофори, гребінники, та ін., а також деякі комахи (світляки), риби (анчоус, неон), головоногі молюски (глибоководні кальмари) і багато видів бактерій. Різниця у свіщенні цих істот – лише в природі діючих пігментів, що мають будову конденсованих гетероциклів, похідних корину і порфірину, моно- і біциклічних сполук. У багатьох біонтів свічення відбувається постійно за умов наявності кисню і під його дією. У інших – окремими спалахами, що пов'язане з потребами життєдіяльності (шлюбний період, захист від ворога, приманювання здобичі). У більшості риб свічення спричиняють бактерії на певних ділянках поверхні їхніх тіл.

Інформаційна функція – пов'язана з різноманіттям інформації, яку накопичує жива речовина в процесі розвитку та зберігає її у генетичному матеріалі на молекулярному рівні організму та передає нащадкам. Інформаційна функція є найскладнішою за організацією, завдяки їй відбувається репродукція живої речовини, підвищується організація всієї біосфери, її впорядкованість, забезпечується вічність життя на планеті.

Концентраційна функція полягає в безперервному поглинанні організмами всіх видів органічних речовин різної природи, їх трансформації та накопиченні біогенних елементів у вигляді певних сполук у своєму організмі або у зовнішній сфері. Бурі водорості накопичують елемент-біофіл Іод, а діатомові – акумулюють Si; форамініфери, молюски, всі хребетні концентрують хімічний елемент Кальцій. Залізні бактерії перетворюють Fe(II) у сполуки Fe(III), останні створюють поклади т. зв. болотної руди.

В історії еволюції біосфери явище накопичення організмами низки

хімічних елементів, особливо *мікроелементів*, привело до таких природних феноменів як поклади кам'яного вугілля, нафти, природного газу та ін. (накопичення Карбону); вапнякові відкладення, поширені у стародавніх і сучасних осадах через акумуляцію Кальцію гідробіонтами; створення атмосфери і можливість існування та еволюції аеробних організмів (нагромадження Оксигену). Важливе значення також має вибіркоче поглинання *мікроелементів*, наявних в біосфері в розсіяному стані. Скупчення організмів-концентраторів мікроелементів на деяких територіях у минулі епохи призвели до потужних скупчень біогенних мікроелементів у надрах (родовища молібденових і кобальтовмісних руд, ільменіту, залізо-манганові конкреції, мідно-нікелеві поклади, боксити). На поверхні літосфері відбувається концентрування елемента Zn фіалками, Si – злаками, Мангану – продуктами життєдіяльності деяких мікроорганізмів.

Окиснювально-відновна функція живої речовини є насамперед функцією забезпечення життєдіяльності, можливості її існування, оскільки всі процеси – дихання, перетравлювання їжі, робота кровотворної системи, фотосинтез, ін., є процесами окиснення-відновлення. Як результат окиснювально-відновних процесів у ґрунті, воді, повітрі утворюються нові речовини, і здійснюється постійний обмін речовин живих організмів з біосферою. З діяльністю мікроорганізмів пов'язане формування в літосфері залізних і манганових руд, утворення самородної сірки. Першопричиною походження біогенних нафти, природного газу, сланців, торфу є окиснення опаду, останній також є продуктом окиснювально-відновного фотосинтезу.

Отже, поклади корисних копалин і більшість процесів в біосфері – це геологічні наслідки окиснювально-відновної функції живої речовини.

Автотрофні і гетеротрофні бактерії виконують **окиснювальну функцію** в біосфері: йде окиснення нітритів, H_2S , металів у нижчому ступені окиснення. **Відновна функція** полягає в специфічній діяльності грибів, анаеробних бактерій, діяльність яких призводить до синтезу H_2S і сульфідів, бактерій метаногенів (з утворенням CH_4), з якими пов'язані реакції десульфування, денітрифікації, утворення оксидів азоту, H_2 , CH_4 .

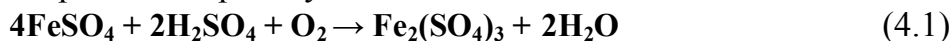
Біокорозія металів з усіма її наслідками шкоди нафтозховищам, трубопроводам, могильникам радіоактивних відходів, цистернам з небезпечним для довкілля паливом, промисловим і портовим металевим спорудам, залізобетонним конструкціям відбувається за участю як аеробних, так і анаеробних бактерій і класифікується за механізмом процесу як електрохімічна, що відбувається за просторовим переносом електронів у електропровідному середовищі зі створенням гальванічної пари. Умовами виникнення біокорозії є утворення таких продуктів життєдіяльності бактерій, які створюють агресивне середовище.

Наведемо механізми аеробної та анаеробної корозії.

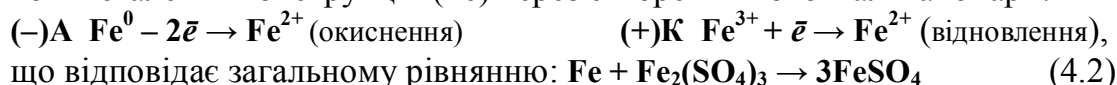
Аеробна біокорозія відбувається в умовах кисневого оточення та за рахунок головної властивості тіонових бактерій *Thiobacillus ferrooxidans*,

T. thiooxidans – швидко окиснювати Fe(II) до Fe(III) у біогальванічному елементі, що створюється, зі звільненням сульфатної кислоти в міжелектродний простір: $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$, тобто з одночасним створенням агресивного середовища, яке інтенсифікує процес корозії, де металева поверхня відіграє роль анода: $(-)\text{A Fe}^{2+} - \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, а катод виникає на межі металу та повітря: $(+)\text{K O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Загальне рівняння процесу окиснення-відновлення:

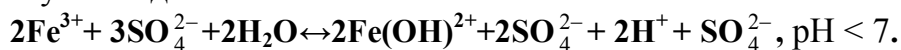


Fe³⁺ ферум(III) сульфату, що утворюється, є найсильнішим окисником металевих конструкцій (Fe) через створення нової гальванопари:



Окиснення заліза (Fe) і відновлення Ферум(III) до стану Ферум(II) за рівн. 4.2 й умов наявності мікроорганізмів *T. ferrooxidans* знову призводить до процесу за рівн. 4.1, і корозія стає необмеженою в часі. У кислому середовищі бактеріальне окиснення у тисячі разів швидше, ніж хімічна корозія.

Додатково процесу корозії сприяє гідроліз утвореного за діяльністю *T. ferrooxidans* Fe₂(SO₄)₃ за схемою: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, або в йонному вигляді:

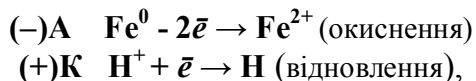


Оскільки продукт гідролізу – сульфатна кислота, вона не тільки створює необхідні умови життєдіяльності (pH < 7) ацидофільних бактерій даного виду, але стає учасником корозійного процесу, див. рівн. 4.1.

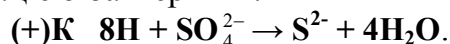
Анаеробна біокорозія за сучасними уявленнями відбувається за такими механізмами: катодної деполаризації бактеріями (КДБ), катодної деполаризації біогенними сульфідами (КДС) або анодної стимуляції гідрогеносульфуром – продуктом життєдіяльності сульфатредукторів.

Автори теорії КДБ К. Кюр і Л. Ван-дер-Флюгт.

Сульфатредуктори за участю власного ферменту гідрогенази переміщують атоми Н з катодної зони металу на сульфати доквілля. Процес йде з деполаризацією металу (частіше заліза), що сприяє його корозії. Наявність в системі йонів Н⁺ через дисоціацію води: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, викликає на катоді їх відновлення і, як наслідок, участь в катодній деполаризації бактеріями. Сумісні процеси на анодній і катодній ділянках металу відповідають рівнянням:



з катодною деполаризацією бактеріями:



Загальні рівняння анаеробної корозії за механізмом КДБ з утворенням зразу двох продуктів корозії мають такий вигляд:



Сумарна реакція анаеробної корозії за участю бактерій:



Розсіювання – функція, яка знаходиться в єдності з концентраційною та протилежна їй за дією, оскільки не зосереджує речовину у певному місці, а розсіює її в усі компоненти біосфери через а) природні організмові процеси: сечовиновипускання, виділення екскрементів, линьку, поширення насіння і т. ін.; б) шляхом міграційного руху в біосфері.

Самовідтворення – здатність до розмноження й існування у формі певних неповторних живих організмів як унікальних одиниць матерії, що забезпечує їх генотип. Сукупність генотипів всіх видів на землі створює її головне багатство – генофонд планети. Слід підкреслити, що саме живою речовиною та її самовідтворювальною функцією планета Земля відрізняється від ін. планет не тільки Сонячної системи, але й нашої Галактики.

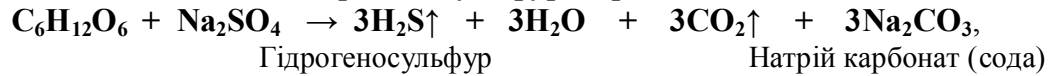
Середовищетворна функція живої речовини проявляється як зворотний вплив живої речовини на довкілля (оскільки зазвичай завжди досліджують вплив середовища на живий світ). Це явище полягає в перетворенні фізико-хімічних параметрів зовнішнього середовища в результаті процесів життєдіяльності. Першою працею з вивчення цього взаємного зв'язку була публікація англійського природознавця Ч. Дарвіна у 1881 р. Вагомий внесок у розвиток досліджень цієї проблеми зробив В.І. Вернадський і російський мікробіолог М.А. Єгунов.

Очевидність впливу на довкілля та трансформацій в його компонентах підтверджує приклад механічної роботи ґрунтової живої речовини: ціанобактерії створюють сітчасті утворення на поверхні ґрунту, що заважає його вивітрюванню і вимиванню; розпушувальна діяльність черв'яків збільшує утримання вмісту повітря всередині ґрунту тощо. Хімічні зміни ґрунту здійснюють корені хвойних дерев шляхом зміни рН ґрунту через виділення ними мінеральних кислот. Результатом діяльності живої речовини також є формування рельєфів, зниження ерозії ґрунтів.

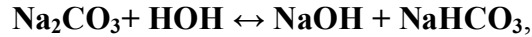
В атмосфері результатом діяльності рослин і тварин є очищення нижчих шарів атмосфери, збагачення її на кисень, фітонциди, озон.

У гідросфері жива речовина впливає на вміст мікроелементів і кисню, обумовлює біогенну метаморфізацію води, збагачує природні води на органічну речовину. Мікроорганізми заселяють і поверхневі, і підземні, і гейзерні гарячі води, і глибинні холодні, де активно беруть участь у процесах метаморфізації. Аеробні види живуть у поверхневих водах – річках, великих озерах, неглибоких морях; анаеробні – характерні для вод в стані стагнації – це застійні ставки, болота, дно глибоких морів, лимани. Жива речовина водойм сприяє акумуляції хімічної енергії. До того ж, саме жива речовина змінює хімічний тип води: *напр.*, перетворює чисту та живу воду на забруднену і мертву, як це спостерігається у придонних ділянках товщі води Чорного моря. Це пояснюється перетворенням за своїм природним

призначенням мікроорганізмами-сульфатредукторами сульфат-іонів морської води на токсичний гідрогеносульфур за реакцією:



Одночасно з отруйністю води відбувається зміна типу води на содовий, за назвою продукту, який також утворюється в цій реакції. Утворення карбонатів супроводжується їх гідролізом з виникненням лужної реакції середовища:



або в повному та скороченому йонному вигляді:



Відмерлі рослини та тваринні організми розкладаються бактеріями-деструкторами, або некрофілами. Продуктами розкладання є мінеральні сполуки – CO_2 , CH_4 , H_2O , або прості речовини, *напр.*, S, N_2 , в залежності від природи мікроорганізмів. Подібна робота мікросвіту призводить до природного очищення водойм, що називають процесами самоочищення, хоча їх двигуном є грандіозна енергія царства бактерій, а самі по собі без енерговитрат безпричинно ніякі процеси відбуватися не можуть.

Потужними факторами середовищеутворення є ліси, бентос, зоопланктон, рослини й тварини степу, саван, пустель і, безперечно, людина, а з боку людини, крім заходів з відновлення лісів і охорони живої природи, – негативні наслідки забруднення довкілля: парниковий ефект, порушення озонового шару, техногенне забруднення планети й її космічного простору (відпрацьовані супутники, ін. металевий брухт у космосі).

Отже, середовищотворна функція живої речовини формує енергетично-речовинно-інформаційну сферу життя – біосферу, та змінює склад усіх зовнішніх геосфер. Саме це спостерігається в процесі еволюції біосфери планети під дією живої речовини: формування атмосфери та її сьогоdnішній стан, утворення гранітно-метаморфічного шару земної кори, хімічний склад природних вод.

Транспортна функція відбиває існування в біосфері постійних міграційних процесів, активне перенесення речовини й енергії через рух в просторі живої речовини, як насіння, спор, пилку, риби, птахів, тварин, людей, так і хімічних елементів, міграція яких забезпечує безперервний їх колообіг у просторі і часі. Іноді транспортна функція діє всупереч законові Всесвітнього тяжіння (!), як це відбувається при русі води і живильних речовин в рослині – від коренів, вздовж стебла вверх до гілок і листя. Транспортна функція відбувається в різноманітних напрямках: вертикальному, горизонтальному, циклічно, як ззовні, так і всередині організмів. Вона у найвищому ступені забезпечує еволюційний прогрес і поширює біогенну міграцію в біосфері, оскільки освоєння організмами нових областей для життя веде до змін у просторовому знаходженні і переміщенні хімічних елементів.

РОЗДІЛ 3. МІГРАЦІЯ ТА КОЛООБИГИ ЕЛЕМЕНТІВ В БІОСФЕРІ

Глава 5. Елементологія біосфери

В земній корі виявлено 89 хімічних елементів, але в історії планети існували ще ін. хімічні елементи, які через радіоактивну природу, тобто нестабільність атомних ядер, та свій невеликий, в порівнянні з існуванням планети Земля ($4\cdot 5 \cdot 10^9$ р.), період напіврозпаду ($T_{1/2}$), зараз є вичерпаними. Для доказу існування таких елементів здійснюють штучні ядерні реакції.

Відомо, що зараз існують 3 родини природних радіонуклідів: Урану ${}_{92}^{238}\text{U}$, Актиноурану ${}_{92}^{235}\text{U}$ і Торію ${}_{90}^{232}\text{Th}$, із власним ланцюгом хімічних перетворень. Кінцевим продуктом їх розпаду є ізомери Плюмбуму ${}_{82}^{206}\text{Pb}$, ${}_{82}^{207}\text{Pb}$, ${}_{82}^{208}\text{Pb}$, *відп.* Прикладом доказу гіпотези про існування при утворенні Землі більш важких ядер, ніж ядра ізомерів Урану, є родина Нептунію.

Родоначальника родини Нептунію ${}_{93}^{237}\text{Np}$ одержано штучним шляхом, досліджено радіоактивні властивості проміжних радіонуклідів його розпаду, що мають невеликі періоди напіврозпаду і встановлено кінцевий нерадіоактивний ізомер Бісмуту ${}_{83}^{209}\text{Bi}$. Отже, Нептуній і радіоактивні продукти його розпаду існували на планеті, однак, внаслідок невеликого періоду напіврозпаду ($T_{1/2}$), сьогодення існує тільки елемент Ві – кінцевий продукт природного радіорозпаду родини Нептунію в самовільному процесі сивої давнини.

5.1. Хімічні елементи в біосфері: кларк, кларк концентрацій, біофільність

Середній вміст хімічних елементів, відомих наприкінці XIX ст., вперше був розрахований на основі власної методики та понад 40-річних досліджень мінералів та гірських порід геохіміком Ф.У. Кларком (США). Перші відомості датуються 1869 р. для 10 хімічних елементів літосфери, а повні розрахунки для всіх відомих на той час елементів були опубліковані в 1908 р. Термін запропонував російський геохімік О.Є. Ферсман у 1933 р. як визнання наукових заслуг Ф.У. Кларка.

Отже, **кларк (К)** – це геохімічна характеристика середнього вмісту хімічних елементів, які складають земну кору (літосферу, гідросферу, атмосферу). Йдеться про кларки будь-якої величезної природної системи: літосфери, ґрунту, гірських порід, Світового океану, земної кулі у цілому. Для літосфери кларк певного хімічного елемента в її складі чисельно дорівнює масовій частці хімічного елемента відносно маси літосфери, у %.

У деяких випадках користуються **об'ємними кларками (ОК)**, які виражаються у % за об'ємом даного елемента до об'єму всій літосфері, й **атомними кларками (АК)** – масовою часткою атомів (%) даного елемента від їх загального вмісту в літосфері. Поняття ОК й АК введено та величини розраховано О.Є. Ферсманом і П.Н. Чирвінським. Величини кларків, АК і ОК, що віддзеркалюють поширення хімічних елементів, містяться в

спеціальних таблицях і використовуються як при наукових дослідженнях, так і для розрахунків завдань навчального процесу.

Кларк концентрацій (K_k) – відношення середнього вмісту елемента в даній геохімічній системі (місцевий кларк, регіональний кларк) до середнього кларка в земній корі цього ж елемента. Термін увів В.І. Вернадський у 1937 р. для характеристики особливостей хімічного складу ґрунтів окремих місцевостей і уявлення, наскільки за складом вони відрізняються від середнього вмісту певних елементів у земній корі. K_k підкреслює геохімічну особливість окремої природної системи, пов'язану зі вмістом даного хімічного елемента відносно його складу в літосфері. Кількісно K_k оцінюється як відношення середнього вмісту елемента в будь-якій системі до його

$$\text{середнього вмісту в літосфері: } K_k = \frac{m_{\text{ел. сист.}}}{m_{\text{ел. літ.}}}, \quad (5.1)$$

де $m_{\text{ел. сист.}}$ – середній вміст елемента в природній системі; $m_{\text{ел. літ.}}$ – середній вміст елемента в літосфері.

Основним хімічним елементом всієї біосфери є Оксиген – 47 %. Елементний склад планети точно вивчений лише для поверхневого шару та на 20 км углиб. **У гірських породах** до глибини 16 км вміст елементів такий: Силіцію – 29,5 %, Алюмінію – 8,05 %, Феруму – 4,05 %, Кальцію – 2,96 %, Магнію – 1,87 %, Натрію – 2,5 %, Калію – 2,5 %, Титану – 0,45 %, Гідрогену – 0,15 %, Фосфору – 0,093 %, Карбону – 0,023 %, інших – 0,5 %. Зі збільшенням глибини зростає вміст важких металів: Феруму, Хрому, Нікелю, Кобальту при зменшенні вмісту Оксигену. Отже, кларк найпоширенішого елемента Оксигену дорівнює 47 %, а найменш розповсюдженого Ауруму – $4,3 \cdot 10^{-7}$ %.

Найпоширенішими неорганічними речовинами **земної кори** є (дані у мас. %): SiO_2 – 60,2; Al_2O_3 – 15,2; CaO – 5,53; MgO – 3,1; FeO – 3,8; Na_2O – 3,0; K_2O – 2,8; Fe_2O_3 – 2,5; H_2O – 1,4; CO_2 – 1,2; TiO_2 – 0,7; P_2O_5 – 0,2.

Парадоксально, але факт – у земній корі Оксиген (К 49,52) і Силіцій (25,75) складають 75,27%, а 97,75% усієї літосфери належить восьми елементам (у дужках наведено кларки у мас. %): О, Si, Al (7,51), Fe (4,7), Ca (3,29), Na (2,64), K (2,4), Mg (1,94). У десятку найпоширеніших елементів попадають Н (0,88) і Ті (0,58) з кларком менше 1. На всі інші елементи земної кори залишається тільки 0,79 % (!).

Перелічені вище елементи, крім Гідрогену, входять у категорію породоутворюючих елементів. Такою ж умовною є категорія «рідкісних елементів». На рідкісні елементи (з урахуванням кларка Ті) припадає 0,53%, а після виключення Титану – 0,12% усієї літосфери, і їхня назва пов'язана більше з рідкісним застосуванням у народному господарстві, ніж з масовим вмістом. Метали цієї групи: Li, Rb, Cs, Fr, Be, Ra, Ga, Xe, Tl, Sc, In, La і лантаніди, Ac і актиніди, Ti, Zr, Hg, V, Nb, Ta, Mo, W, Po, Re, Tc.

Залежність логарифмічних величин кларків хімічних елементів від їхнього номера виражається кривими Ферсмана: I – для непарних елементів; II – для парних елементів, *див. рис. 3.1*. На гіпотетичній монотонній *середній* (суцільна), проведеній Ферсманом крізь ламані I і II, виявилися S, Sc, Ge, Ni, Zn, Cu – елементи, кларк яких складає порядку 10^{-2} – 10^{-3} % у літосфері. Гіпотетичні верхня і нижня лінії (пунктирні) є границями максимальних і мінімальних кларків хімічних елементів. Максимальні кларки належать O, Si, Ca, Fe, мінімальні кларки – інертним газам.

У діапазоні графіка «*max - середня*» перебувають так звані «**надлишкові**» елементи. Належність до цієї градації мають елементи: O, Al, Si, Fe, A, Ba, Th, Sr, Zn, W, Pb, H, Na, Mg тощо, основна частина яких (вони підкреслені) підлягає **правилу Оддо-Гаркінса** (*див. 1.4.3.*). Їх кларки мають діапазон 10^{-2} – $n \cdot 10$.

У межах «*min - середня*» виявилися «**дефіцитні**», або «недостатні» елементи: Be, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Li, B, Co, (Tc, Re) і т.д. Крім дефіцитних інертних газів з парними протонними числами, що є винятком з правила Оддо-Гаркінса, більшість дефіцитних елементів має непарні атомні номери, а їхній вміст $\leq n \cdot 10^{-3}$.

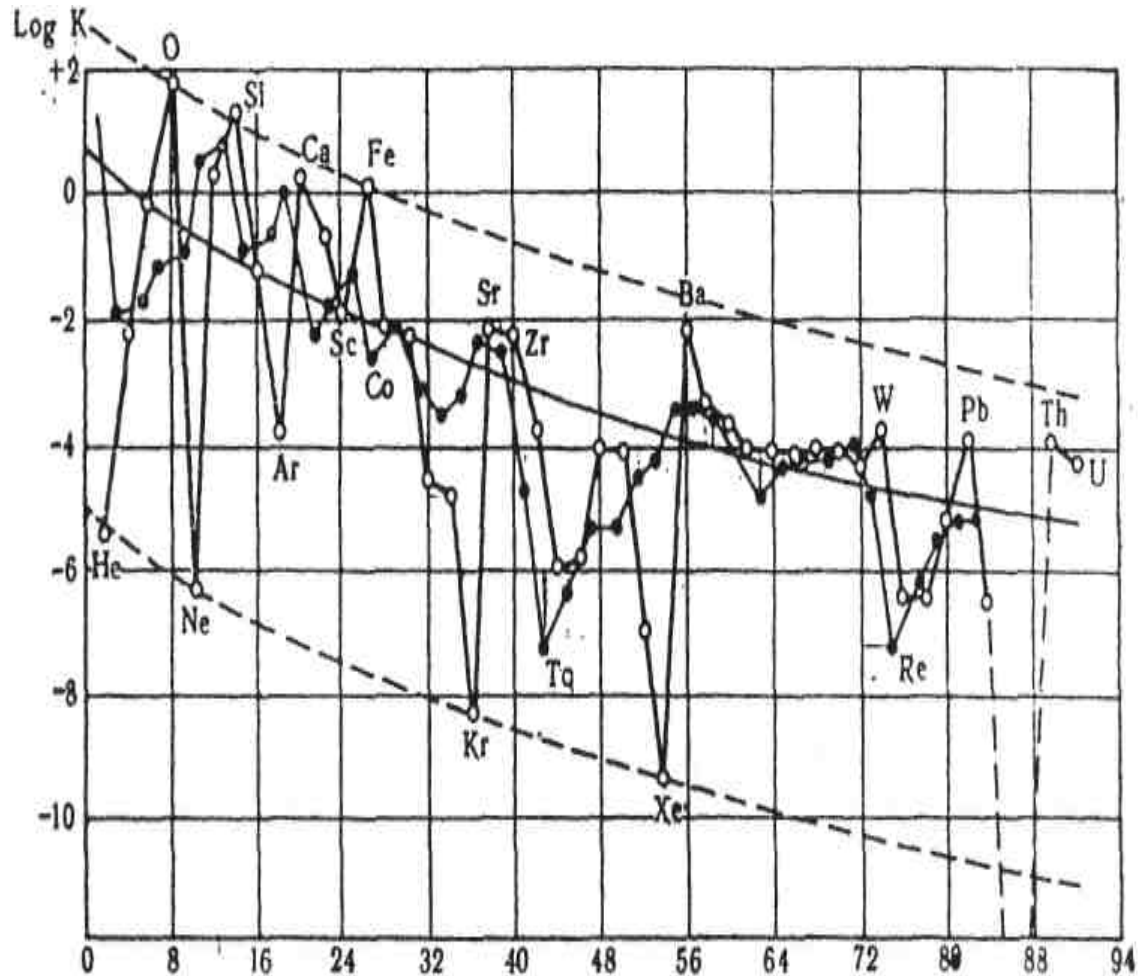


Рис. 3.1–Крива логарифмів атомних кларків хімічних елементів за О. Ферсманом

Правило Ферсмана встановлює закономірність поширення хімічних елементів: «У міру зростання атомної маси і порядкового номера, з ускладненням будови атомного ядра кларки хімічних елементів знижуються».

Для переважних парних елементів встановлено нез'ясовані закономірності:

❖ а) найбільшій переваги елементів, відносна атомна маса (A_r) яких цілком ділиться на 4 (в дужках указані A_r і кларк елемента в літосфері): O (16 – 49,52%), Mg (24 – 1,94%), Si (28 – 25,75%), Ca (40 – 3,29%), S (32 – 0,048%), Cr (52 – 0,033%), Fe (56 – 4,7%) і т.д., це, до речі, стосується й ізотопів, *наприклад*: $^{12}_6C$ – 98,89 і $^{13}_6C$ – 1,08%. Надзвичайно висока поширеність Оксигену і Силіцію в природі, без сумнів, зумовлена стійкістю їхніх ядер. Згадайте будову ядер: ядрами надлишкових елементів є $^{16}_8O$, $^{28}_{14}Si$, $^{40}_{20}Ca$, $^{88}_{38}Sr$, $^{208}_{82}Pb$, адже вони відносяться і до *магічних*, більш того, за винятком Стронцію, – навіть до *двічі магічних*. (Нагадаємо, *магічними* називаються ядра, цілком укомплектовані нуклонами, що містять 2, 8, 14, 20, 28, 50, 82, 126 протонів або нейтронів в ядрі, а *двічі магічні* – з такою ж кількістю, але обох елементарних частинок: і протонів, і нейтронів ядер.)

❖ б) найбільшого вмісту в земній корі кожного *шостого* елемента Періодичної системи Д.І. Менделєєва. Це для непарних: H (№1 - 0,88%), N (№7 - 0,03%), Al (№13 - 7,51%), K (№19 - 2,4%), Cr (№24 - 0,033%), і для парних елементів: O (№8 - 49,52%); Si (№14 - 25,75%); Ca (№20 - 3,29%) і т.д.

Необхідно врахувати, що вищевказані *кларки* елементів літосфери різко відрізняються від величин, встановлених для живої речовини

Гідросфера Землі переважно містить Оксиген (85,7 %), на другому місці стоїть Гідроген (10,8 %), далі йдуть Хлор (1,93 %) і Натрій (1,03 %). Але в природних водах знайдено майже всі елементи періодичної системи, навіть рідкісні Аурум (10^{-9} г/л) і Радій (10^{-13} %). Для гідросфери характерна виняткова контрастність вмісту хімічних елементів. Перші 8 елементів: Оксиген, Гідроген, Хлор, Натрій, Магній (0,13 %), Сульфур (0,09 %), Кальцій (0,04 %), Калій (0,038 %), у сумі складають 99,76 %, а на інші понад 80 елементів залишається менше 1 % маси гідросфери.

На основі загальної теорії водної міграції Б.Б. Полинова і О.І. Перельман запропонував оцінювати інтенсивність міграції елементів у природних водах за допомогою особливого показника – **коефіцієнта водної міграції** (K_X , %), який являє собою відношення вмісту елемента X у воді (m_{H_2O} , г/л або мг/л), до добутку мінералізація води (a , г/л або мг/л) і n_X – кларка елемента у водовмісних породах або кларка у літосфері:
$$K_X = \frac{m_{H_2O} \cdot 100}{a \cdot n_X} \quad (5.2)$$

У розрахунку на оксиди гідросфера має такий склад, у %, мас.: SiO₂ – 48,6; Al₂O₃ – 16,5; CaO – 12,3; MgO – 6,8; FeO – 6,2; Na₂O – 2,6; K₂O – 0,4; Fe₂O₃ – 2,3; H₂O – 1,1; CO₂ – 1,4; TiO₂ – 1,4; P₂O₅ – 0,3.

Повітря атмосфери Землі як суміш газів містить такі компоненти за об'ємом: азот N_2 – 78,08 %, кисень O_2 – 20,94 %, аргон – 0,93 %, вуглекислий газ – 0,033 %, неон – 0,0018 %, криптон – 0,001 %, гелій – $5 \cdot 10^{-4}$ %, метан – $1,5 \cdot 10^{-4}$ %, N_2O – $5 \cdot 10^{-5}$ %, водень – $5 \cdot 10^{-5}$ %, озон – $4,5 \cdot 10^{-5}$ %, а також водяну пару. Озоновий шар атмосфери Землі, розташований над приземним шаром – тропосферою, та тропопаузою, захищає все живе від згубного впливу жорсткого УФ-випромінювання Сонця та космічних променів.

Живу речовину складають такі основні хімічні елементи, як O – 65–70 %, H – 10 %, до речі, складові води. Частка ін. елементів, загальним числом більш 70, складає 20–25 %. При цьому у першу декаду, вміст в якій вимірюється діапазоном 0,01 – 10 %, входять $C, N, Ca, K, Si, Na, Mg, P, S, Cl$.

Якщо живий організм розглядати як біосистему, то в цьому випадку K_k має спеціальну назву – **біофільність**, *відп.*; термін запропонував геохімік О.І. Перельман. Частково біофільність відзначає здатність живих організмів переважно захоплювати й акумулювати деякі поживні й енергетично важливі для їх життєдіяльності елементи. Якщо вміст елемента виражається в кларках, формула біофільності набуває вигляду:

$$K_k = \frac{K_{\text{жив. реч.}}}{K_{\text{літ.}}} \quad (5.3)$$

Величини біофільності деяких хімічних елементів наведено у *табл. 3.1*.

Таблиця 3.1 – Розрахункові величини біофільності хімічних елементів

| Хімічний елемент | C | N | H | O | Cl | S | P | B | Br | Fe | Al |
|------------------|------|-----|----|-----|-----|---|------|------|-----|-------------------|-------------------|
| Біофільність | 7800 | 160 | 70 | 1,5 | 1,1 | 1 | 0,75 | 0,83 | 0,7 | $2 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-4}$ |

5.2. Огляд відомих геохімічних класифікацій хімічних елементів

Геохімічна класифікація будується на основі періодичного закону Д.І. Менделєєва, загальних хімічних властивостях елементів-аналогів, на вивченні міграційних закономірностей окремих елементів або груп елементів, споріднених між собою через міграційні властивості й схожу поведінку в природних геопроцесах. Найбільш поширеними є класифікації В.І. Вернадського, В.М. Гольдшміда, О.І. Перельмана. Серед інших – класифікації О.М. Заварицького, Г.С. Вашингтона, Л.С. Берга, які, однак, мають занадто загальний або поодинокий характер.

5.2.1. Класифікація В.І. Вернадського (1922) є першою геохімічною розробкою, в яку покладений принцип геохімічної історії хімічних елементів, їх появи і перетворень в земній корі, внаслідок певної реакційної здатності, участі в біосферних процесах міграції та колообігу, прояву радіоактивності, переваги в утворенні покладів або знаходженні в розсіяному стані, *див. табл. 3.2*.

Інертні гази за звичайних умов не утворюють сполук з атомами ін. елементів, тільки для деяких (He, Kr) одержані сполуки в особливих

умовах реакцій, але в природі вони не існують. Інертність не дозволяє їм брати участь в природних перетвореннях, тому їх роль в природних процесах незначна.

Благородні метали – це рідкісні і тому дуже цінні елементи, що утворюються в умовах високого тиску в глибинних магматичних процесах. Їх роль в природних процесах теж є незначною.

Циклічні елементи – найбільш численна група металів і неметалів, що також має перевагу й за масою. Кожен елемент цієї групи через свої своєрідні властивості бере участь у природних процесах, утворюючи певні

Таблиця 3.2 – Геохімічна класифікація В.І. Вернадського

| № Групи | Назва групи елементів | Хімічні елементи групи | Масова частка елементів групи щодо маси земної кори, % |
|---------|---------------------------|---|--|
| I | Інертні гази | He, Ne, Ar, Kr, Xe | $5 \cdot 10^{-4}$ |
| II | Благородні метали | Ru, Rh, Pd, Ir, Os, Au, Pt | $5 \cdot 10^{-6}$ |
| III | Циклічні елементи | H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Ba, Be, Cr, Zr, Sn, Sb, Te, Hf, W, Re, Hg, Tl, Pb, Bi | 99,8 |
| IV | Розсіяні елементи | Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, Nb, In, I, Cs, Ta | $5 \cdot 10^{-2}$ |
| V | Рідкісноземельні елементи | La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yt, Lu | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| VI | Радіоактивні елементи | Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U | $5 \cdot 10^{-2}$ |

сполуки, які в результаті каскаду перетворень і кінцевої деструкції знову повертають вихідний елемент, який стає активним учасником циклічного безперервного біосферного процесу. Саме ці елементи є цеглинками мінералів, гірських порід, живої речовини, у вигляді йонів і колоїдних частинок містяться у природних водах. Циклічні процеси дозволяють утримувати елементи в зоні біосфери через міграційний рух в її компонентах. Але оборотність циклів є неповною: частина елементів у газуватому стані зникає у космічному просторі, інші – осідають у вигляді осадів, порід, водних мулів, решток тимчасово живущих організмів. З часом вони знову залучаються до циклу.

Розсіяні елементи. Спостерігається панування елементів, що не утворюють хімічних сполук. Їхні маси, що залучаються до колообігу, залежать

від територій, де цей процес відбувається та деяких параметрів, *напр.*, для тропічних лісів – від сезонного або постійного зволоження і т. д. Рівні цих елементів у ґрунтоутворювальних субстратах також неоднакові, що відбивається на вмісті розсіяних елементів в рослинах, причому простежуються зміни концентрацій за видовою ознакою, *напр.*, вміст Nb (18 мкг/г) у деревах в 3,5 рази нижче, ніж у травах (58 мкг/г). Тільки деякі елементи беруть участь в утворенні самостійних мінеральних сполук, за більшістю – в процесах на великих глибинах. Галогени утворюють сполуки в гіпергенних процесах. У будь-якому випадку зберігається висока специфічність елементів, *напр.*, у досліджах жодний хімічний елемент не зміг замінити Галію (Ga) у споруутворенні грибів.

Рідкісноземельні елементи не мають незалежної специфічності, беруть участь у міграційному русі разом з розсіяними. Незначна роль у життєдіяльності організмів.

Радіоактивні елементи беруть участь у складних міграційних процесах, оскільки в природі відбувається їх постійний розпад і утворення нових елементів. Для живої речовини при перевищенні ГДК є небезпечними.

5.2.2. Класифікація В.М. Гольдшміда (1924) будується на принципі здатності елементів формувати природні асоціації. Для того часу це був науковий прорив, адже класифікація, спираючись на хімічні властивості,

Таблиця 3.3 – Класифікація В.М. Гольдшміда

| Назва групи | Елементи групи | Находження в біосфері | Хімічна спорідненість та властивості |
|---|--|--|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Літофіли (всього 54 елемента) | Si, Ti, O, S, Al, Li, Na, K, Rb, C, F, Cs, Be, Mg, Ca, I, Sr, Ba, B, Y, P, Cl, Ti, Zr, Hf, Th, U, Nb, Ta, W, V, Cr, Br, Mn, Sc, Fe, At, Fr, Pa, Ra та □н.. | Мінерали, утворені оксидами, гідроксидами, солями оксигеновмісних кислот. Складають до 95 % кам'янистої оболонки планети 120 км углиб. | Відрізняються спорідненістю до Оксигену, мають парамагнітні властивості, |
| Халькофіли | S, Se, Te, As, Sb, Sn, Pb, Bi, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Ga, Ge, Te, Au, Po, Pd | Складові халькофери планети (на глиб. до 1200 км). Елементи схильні до утворення оксидів і сульфідів. | Споріднені до S, Se, Te. Діамагнітні властивості, які зростають зі збільшенням протонного числа елемента вниз по групі періодичної системи. |
| Сидерофіли | Fe, Ni, Co, P, C, Ru, Re, Ir Rh, Pd, Os, Pt, Au, Mo, Tc | Є складовими сидеросфери – ядра Землі. | Спорідненість до C, P, As, Sb. Породи мають велику густину. Феромагнітні та парамагнітні. |

| Продовження табл. 5.3. | | | |
|------------------------|--|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Атмофіли | H, N, C, O, Cl, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn | Крім водню, кисню та хлору, які існують у молекулярному вигляді, всі ін. атмофіли мають атомарний стан. Крім Rn і Cl, вони містяться в атмосфері Землі. Джерело Rn – надра. | Мають діамагнітні властивості. Агрегативний стан – газуватий. Крім водню, який має властивості відновника, та сильних окисників O і Cl, всі є інертними та не утворюють природних сполук. Радон є радіоактивним газом. |
| Біофіли | У значній мірі: C, J, H, O, N, P, S, Cl, У меншій мірі: B, Ca, Mg, K, Na, V, Mn, Fe, Cu | Є складовими живої речовини, її білків, ліпідів, вуглеводів, ДНК, РНК, а також ін. органічних речовин. | Ліофільні елементи – активні учасники фото- та хемосинтезу. Реакції відносяться до біохімічних і каталізуються ферментами. Продукти реакцій запасують енергію та передають її за ланцюгами живлення. |

елементів, інтуїтивно розподіляла елементи за будовою їх електронних оболонок атомів. Формат електронних орбіталей, які зумовлюють хімічні властивості та спорідненість елементів, у ті часи був у зачатковому стані.

5.2.3. Геохімічна класифікація елементів О.І. Перельмана (1989) побудована за особливостями їх міграції в ландшафтах. Її засновано на міграційних формах йонів (катіонів або аніонів), контрастності та інтенсивності міграції хімічних елементів, здатності накопичуватися на геохімічних бар'єрах. За Перельманом найбільше таксономічне значення мають т. зв. типоморфні елементи – такі, що мають високі кларки, значно мігрують та акумулюються. Навіть один і той же поширений елемент у залежності від умов міграції має різне таксономічне значення, *напр.*, Сульфур є типоморфним елементом в аридних ландшафтах, але в тайзі до типоморфних не відноситься. Перельман оцінює мігруючу здатність елемента в ґрунтах щодо окиснювально-відновних умов середовища, рН, наявності та властивостей органічної речовини, мінерального складу, ємності поглинання.

Елементи поділено на *повітряні* та *водні* мігранти. *Повітряні* – здатні мігрувати у 2-х станах – газуватому й у водних розчинах, їх поділяють на активні (O, H, C, N, I) та пасивні (інертні газу). *Водні* – переважно мігрують у розчинах, а в стані газу є дуже слабкими мігрантами.

5.2.4. Класифікація хімічних елементів за їх вмістом в живій речовині за кількісним і фізіологічним критерієм є найоптимальнішою класифікацією елементів щодо їх функціональності та потреби організмів.

До *макроелементів* відносяться елементи органічних і неорганічних субстратів живої речовини; ці елементи необхідні організмам постійно й у досить великих кількостях для існування, росту, розвитку, розмноження. Їх вміст становить від 0,001% до 60% маси тіла організму. Макроелементи концентруються звичайно в одному типі тканин, *напр.*, Ca у кістках, Fe у крові. Вони складають основний матеріал життєво важливих тканин забезпечують властивості організму, здатні підтримувати рівень рН, межі кислотно-основної рівноваги й осмотичний тиск в цілому та зберігають стійкість колоїдних систем в організмі. Макроелементи входять до складу органічних сполук (білків, вуглеводів, ліпідів), *див. табл. 3.4.*

Таблиця 3.4 – Класифікація та середній вміст елементів у живій речовині

| Макроелементи $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10$, % | Мікроелементи $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-3}$, % | Ультрамікроелементи $< n \cdot 10^{-6}$, % |
|---|--|--|
| O (70), C (18), H (10,5), N(0,3), Ca (0,5), K (0,3), i (0,2), Na (0,2), P (0,07), S (0,05), Mg (0,04), Cl(0,02), Fe (0,01) | Mn ($9,6 \cdot 10^{-3}$), Al ($5 \cdot 10^{-3}$), Zn ($2 \cdot 10^{-3}$), Sr ($1,6 \cdot 10^{-3}$), Ti ($1,3 \cdot 10^{-3}$), B ($1 \cdot 10^{-3}$), Ba ($9 \cdot 10^{-4}$), Cu ($3,2 \cdot 10^{-4}$), Zr ($3 \cdot 10^{-4}$), Rb ($2 \cdot 10^{-4}$), Br ($1,6 \cdot 10^{-4}$), F ($1,4 \cdot 10^{-4}$), Pb ($1 \cdot 10^{-4}$), Ni ($8 \cdot 10^{-5}$), Cr ($7 \cdot 10^{-5}$), V ($6 \cdot 10^{-5}$), Li ($6 \cdot 10^{-5}$), Co ($4 \cdot 10^{-5}$), La ($3 \cdot 10^{-5}$), Y ($3 \cdot 10^{-5}$), Mo ($2 \cdot 10^{-5}$), I ($1,2 \cdot 10^{-5}$), Sn ($1 \cdot 10^{-5}$) | As ($6 \cdot 10^{-6}$), Cs ($6 \cdot 10^{-6}$), Be ($4 \cdot 10^{-6}$), Ga ($2 \cdot 10^{-6}$), Se ($2 \cdot 10^{-6}$), Ag ($1,2 \cdot 10^{-6}$), W ($1 \cdot 10^{-6}$), Ce (10^{-6}), U ($8 \cdot 10^{-7}$), Hf ($5 \cdot 10^{-7}$), Sb ($2 \cdot 10^{-7}$), Cd ($2 \cdot 10^{-7}$), Ge ($1 \cdot 10^{-7}$), Bi ($1 \cdot 10^{-7}$), Th ($1 \cdot 10^{-7}$), Hg (10^{-7}), Ru ($1 \cdot 10^{-7}$), Au ($1 \cdot 10^{-8}$), Ra ($n \cdot 10^{-12}$) |
| Виявлено в живій речовині, але кларки не визначено | He, Ne, Ar, Kr, Xe, Sc, Nb, Rh, Pd, In, Ta, Te, Tl | |
| Не виявлено з вірогідністю | Rn, Re, Os, Ir, Po, Ac, Tc, At, Fr | |

Мікроелементи – зазвичай є компонентами гормонів, ферментів і інших життєво важливих сполук. Їх відсутність або нестача негативно позначається на життєдіяльності організму аж до його загибелі. Організму вони потрібні в значно менших кількостях, а вміст у живій речовині змінюється в межах $10^{-5} - 10^{-3}$ %.

Особливість мікроелементів є у нерівномірному розподілі між тканинами, звичайно вони зосереджуються в певному виді тканин або органів, *напр.*, барій має спорідненість до сітківки ока, йод концентрується у щитоподібній залозі, сполуки цинку акумулюються у підшлунковій залозі, а молібдену – у нирках. Мікроелементи відрізняються від макроелементів тим, що входять до складу неорганічних сполук організму, органічних речовин, *напр.*, складових гормонів (йод у складі тироксину і триіодотироніну) або як комплексоутворювачі у складі природних комплексонів, *напр.*, Mg у порфіриновому ядрі хлорофілу, Co – у кориновому ядрі вітаміну B₁₂. Оці-

нуючи їх вплив на життєдіяльність організму, акад. К.Б. Яцимирський назвав мікроелементи-комплексоутворювачі «організаторами життя».

Вміст *ультрамикроелементів* має порядок 10^{-6} маси тіла. Їхню фізіологічну роль в організмах ще повністю не з'ясовано. Ультрамикроелементи поки залишаються загадкою як за їх роллю в життєдіяльності організму, так і за їх впливом на еволюцію біосфери.

Принципова різниця для макро- і мікроелементів у тому, що навіть порівняно великі відхилення від норми вмісту макроелементів в організмах не є загрозою для їх життя, натомість як незначні надлишки або нестачі мікроелементів спричиняють серйозні патології, аліментарні або ендемічні захворювання. Прикладом є зниження Zn в крові як наслідок інфаркту міокарда, надлишок йоду в організмі призводить до базедової хвороби (*див.* розділ 5), зменшення літію у крові – показник гіпертонії.

5.3. Показники і ряди біологічного поглинання хімічних елементів

Жива речовина складається в основному з органічних речовин, однак при озоленні (згорянні), коли головні елементи органіки (С, Н, О, N) перетворюються на газуваті оксиди (CO_2 , H_2O , N_xO_y) і випаровуються, залишається зола. Зола являє собою мінеральну частину живої речовини. Вивчення мінерального складу показало його значну відміну від середнього кларка у ґрунті або літосфері. Це пояснюється вибірковістю поглинання елементів живим об'єктом (рослиною, мікроорганізмом, твариною), *табл.* 3.5.

Таблиця 3.5 – Ряди біологічного поглинання за О.І. Перельманом

| Елементи | | Коефіцієнти біологічного поглинання | | | | |
|-------------------------|--|-------------------------------------|----------------|---|--|---------------|
| | | 100n | 10n | n | 0,1n | 0,1n – 0,001n |
| Біологічного поглинання | Енергійного | P, S, Cl, Br, I | | | | |
| | Сильного | | Ca, Na, Sr, Zn | K, Mg, B, Se | | |
| Біологічного захоплення | Слабкого поглинання та середнього захоплення | | | Mn, F, Ba, Ni, Cu, Ga, Co, Pb, Sn, As, Mo, Hg, Ag, Ra | | |
| | Слабкого та дуже слабого захоплення | | | | Si, Al, Fe, Be, Ti, Zr, Y, Rb, V, Cr, Li, Nb, U, Th, Sc, W, Cs, Ta, Sb, Cd | |

Показник здатності живої речовини вибірково поглинати і акумулювати хімічні елементи був запропонований Б.Б. Полиновим. Назву показника – «коефіцієнт біологічного поглинання елемента» (КБП_E) і формулу для його розрахунку ввів О.І. Перельман. КБП_E прямо пропорційний вмісту поглиненого конкретною живою системою хімічного елемента (E),

що міститься у золі ($C_E^{зола}$), і обернено пропорційний вмісту цього ж елемента у ґрунті або літосфері ($C_E^{I, lim.}$):

$$КБП_E = \frac{C_E^{зола}}{C_E^{I, lim.}}$$

Б.Б. Полинов за величиною КБП вперше побудував ряди біологічного поглинання головних хімічних елементів, О.І. Перельман розвив цю методику і систематизував елементи за величиною КБП у 4 групи залежно від інтенсивності їх використання живими організмами:

5.4. Класифікація організмів за концентруванням хімічних елементів

За класифікацією В.І. Вернадського всі організми концентрують у своєму тілі найважливіші хімічні елементи – О, С, Н, N, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca Fe, і такий вид їх функції є концентруванням I роду.

Різновид концентраційної функції – вибіркове концентрування певних хімічних елементів відноситься до концентрування II роду.

Якщо накопичення організмів II роду йде у межах $n(10^{-2} - 10^{-1})$ та нижче, тоді організми відносяться до звичайних. У випадку перевищення концентрування і досягнення концентрації понад ці межі організми відносяться до збагачених на певний елемент.

Здатність рослин акумулювати певну кількість хімічного елемента називається **біогеохімічною активністю виду**, одиниця виміру – кларк концентрації, K_k .

Організмами концентраторами вважають такі рослини і тварини, що мають специфічну здатність вибірково акумулювати певний хімічний елемент або кілька елементів понад 10 % їх власної маси. Саме вони найбільшою мірою наочно відбивають концентраційну функцію живої речовини, *напр.*, вид еуфаузіїд підряду креветок концентрує Флуор, його концентрація у вигляді F^- сягає до 2,5 мкг/мг сухої маси при вмісті F^- у морській воді 0,1 мкг/л; радіолярії, губки, діатомові водорості, хвощі, злаки, осока концентрують Si; молюски, корали, устриці – Ca; водорості ламінарії – йод; трави кураю (солянки) накопичують елементи Na і Cl; гречка, соняшник, картопля, буряк, кукурудза є концентраторами сполук калію; рослини родини гвоздикових містять велику кількість Cu; жовтець й пасльонові – Li; мохи – Fe.

Серед бактерій концентраторами є залізобактерії, стибієві, сірководновловальні, пурпурні, зелені бактерії.

Крім того, серед рослин за типом поглинання розрізняють **бар'єрні** рослини – такі, що накопичують елемент до певного порога концентрації, який є лімітуючим фактором поглинання, та **безбар'єрні**, які не здатні регулювати накопичення.

Глава 6. Міграція хімічних елементів в біосфері

Постійний рух, властивий біосфері, дуже яскраво проявляється в міграції хімічних елементів. Геохімії міграції передують систематика хімічних елементів, їх загальні властивості, що можуть пояснити міграційний рух у циклах. Класифікація хімічних елементів на основі спільних закономірностей їх перетворень в геологічних процесах, тобто їх геохімічної аналогії, відноситься до **геохімічної класифікації**.

6.1. Класифікація міграційних процесів, показники і типи міграції

Феномен, який ми розглядаємо як концепцію біосфери, став можливим завдяки циклічним рухам хімічних елементів у різних формах простих і складних речовин, йонному, колоїдному стані, у вигляді комплексів. Циклічні процеси перетворень, деструкції та ін., що розвиваються у просторі планети, є колообігами. Цикли здійснюються за рахунок зміни структури, складу, агрегатного стану речовин, зберігаючи природу їхніх атомів – певних хімічних елементів. У циклах бере участь речовина всіх видів: жива, неорганічна, радіоактивна, речовина космічного походження, біогенна, біокосна. Можливість здійснення колообігів базується на переміщенні речовин, їх складових (йонів), в решті решт – хімічно неактивних елементів.

Процес переносу, розташування в довіллі та перерозподілу хімічних елементів та їх сполук у геосистемах називається **міграцією** хімічних елементів і речовин.

6.1.1. Характеристики та показники міграції

Міграція елементів відбувається у вигляді сполук, які називаються **міграційними хімічними формами**. Рухливість у хімічній формі навіть для одного і того ж йона може бути різною. *Напр.*, йон Na^+ може бути присутнім у складі силікатних порід, у цьому випадку його розчинність є дуже низькою і така міграційна форма буде повільною. Більш рухливою буде знаходження Na^+ в адсорбованому виді на поверхні твердих частинок, але його міграція в залежності від умов ускладнюється. Якщо зустрічається форма йона у складі солей, то на швидкість міграції буде впливати швидкість розчинення солі, що може незначно вплинути на міграцію, але все ж у цьому випадку спостерігається достатня легкість і швидкість міграції. Найбільш швидкою буде міграція для Na^+ , що заздалегідь знаходиться у водному середовищі у розчинному виді, тобто у формі йона, саме в такій міграційній найрухливішій формі знаходиться Натрій у природних водах.

У важких металів хімічні форми є більш різноманітними: мідь, крім надіяльнішого йонного стану Cu^+ , може бути у стані адсорбованого йона на твердому носії, у складі силікатів як йон CuOH^+ , також у вигляді CuO та нерозчиненому вигляді, *напр.*, CuS . Нерозчинна форма сульфїду робить цей елемент малорухливим, тобто здатність до міграції знижується в ряду міграційних форм таким чином: $\text{Cu}^+ \gg \gg \text{CuOH}^+ \gg \text{CuO} > \text{CuS}$.

дуже рухлива

нерухлива

Міграційний потік – це переміщення у навколишньому середовищі у т. ч. геологічному, хімічних елементів та їх сполук у різноманітних станах: газуватому, твердому, аерозольному, у вигляді розчинів та розплавів.

Міграційна здатність залежить від хімічних властивостей елемента, його сполук, властивостей середовища, де відбувається міграція.

Уявити міграцію в атмосферному повітрі – найбільш рухливому середовищі, можна як потік елементів, які утворюють леткі сполуки, що при русі повністю перемішуються з компонентами суміші газів повітря. Цей процес є найшвидшим, оскільки у воді процеси міграції йдуть повільніше. Причому у річкових водах міграція однонаправлена – тільки у бік моря або океану. Якщо елемент не здатний переноситися атмосферою (Фосфор, Стибій), а його переважні форми знаходяться у водах, то з часом він буде накопичуватися на дні водойм. Рух цих елементів можуть викликати тільки геологічні процеси. Найповільнішою буде міграція в ґрунті, а в глибинах літосфери вона і зовсім стає неможливою, поки не починаються грандіозні природні явища – виверження вулканів з рухом вулканічної магми вздовж поверхні та еруптивними виділеннями в атмосферу або землетруси.

Показником **інтенсивності міграції** (P_x) даного елемента є швидкість переходу в рухливий стан 1 г речовини, яка містить даний елемент

$$P_x = \frac{1}{B_x} \cdot \frac{dB_x}{dt}, \text{ де } B_x - \text{кількість атомів елемента в рухливому стані;}$$

dB_x/dt – кількість атомів елемента в рухливому стані за період часу dt .

6.1.2. Типи міграції. Насамперед, міграцію розглядають за кількома типами як формами руху матерії. Ці типи відокремлюють через різні рівні організації речовини: **механічна, фізико-хімічна, біогенна, техногенна.**

I. Механічна – це тип міграції, пов'язаний з переносом речовини в просторі без зміни її складу. Механічна форма руху визначається розмірами та щільністю мінеральних частинок, швидкістю переміщення середовища, що містить ці частинки, тобто водної течії, повітряного потоку, вітрового переносу, ін. Частинки можуть знаходитися у вигляді уламків, грудочок, пилу, бути у колоїдному стані як суспензії, зависі або в міцелярній формі. Механічна міграція речовини через дію середовища як агента переносу може активуватися і спричиняти механічну роботу, *напр.*, впливати на дисперсність частинок, внаслідок їх подрібнення, часткового розчинення речовини і перенесення в змінній формі – молекулярній або йонній.

Характеристикою **механічної міграції** є **показник механічної міграції**: $P_M = \frac{m}{S}$, одиниці вимірювання т/км², кг/м², де m – маса речовини, *напр.*, завислих часточок річкового потоку; S – площа переміщення речовини, *напр.*, площа басейну річки.

Роль механогенезу є дуже важливою, це еолові процеси в льодовиковому періоді історії Землі, а також в космосі: пилові бурі на Марсі, метеоритні дощі на Місяці, про що свідчать кратери на його поверхні.

II. Фізико-хімічна міграція – це тип міграції, що підлягає фізичним і хімічним законам, певним хімічним перетворенням речовин в природних умовах. Щодо фізичних процесів, то це випаровування, дифузія, седиментація, плавлення, ізоморфізм, адсорбція та десорбція. До хімічних переважно відносяться: розчинення, кристалізація, осадження в результаті хімічних реакцій, радіоактивний розпад з утворенням нових елементів. Фізико-хімічна міграція зумовлює не тільки переміщення, але й перерозподіл речовин і хімічних елементів в земній корі та на її поверхні.

Цей вид міграції зумовлюють *зовнішні та внутрішні фактори*.

Зовнішні – це температура та її градієнт, кислотно-основні показники середовища (рН); певний тиск в його геосферах і градієнт тиску; окиснювально-відновний потенціал середовища (Еh); концентрація та її градієнт; градієнт рельєфа місцевості; наявність або відсутність води, тобто фізико-хімічні умови середовища, що регулюють процес міграції, в гіпергенних зонах ще ураховують тип клімату.

Внутрішні фактори включають 1) форму знаходження елемента в середовищі; за Вернадським це: а) мінерали та гірські породи, б) жива речовина, в) магма (розплави), в) розсіяний стан простих речовин і елементів. Метали в земній корі нагромаджуються у вигляді оксидів, безкисневих (галіти, сульфідів, карбідів) і оксигеновмісних солей (карбонати, сульфати, силікати). Оксигеновмісні природні сполуки є більш стабільними і поступаються міграційними властивостями сульфідам і галідам; 2) гравітаційні властивості атомів; 3) нестабільність форм знаходження: радіоактивні ізотопи й елементи; 4) властивості зв'язків (термічні – т. кип. і леткість, т. топ.) 5) хімічні властивості елемента, його простих і складних сполук.

У випадку йонної мігруючої форми, слід брати до уваги особливості йонів, їх склад (поділ на прості та комплексні йони); якщо встановлено, що міграція здійснюється виключно рухом йонів, то виникає залежність щодо їх електростатичних властивостей. Вона включає групу факторів, що ураховують електростатичні властивості йонів, міграція яких характерна для сумішей газів, водних розчинів, розплавів, живої речовини біосфери. Будь-який йон характеризується зарядом і радіусом, що й зумовлює його електростатичні властивості, показниками яких є **йонний потенціал Картledge (ПК)** й **енергетичний коефіцієнт Ферсмана (ЕК)** – показники, з назвами за ім'ям вчених, які їх вперше розраховували та застосували в біогеохімії для характеристики міграційних властивостей.

Йонний потенціал Картledge (**картль**) відповідає формулі: $ПК = \frac{Z}{R}$, де Z – заряд йона, R – радіус йона в Å (ангстремах, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$), у випадку їх виміру в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), формула змінюється на: $ПК = \frac{Z}{10R}$.

Міграційні здатності йонів, їх поведінка у біосфері в залежності від величини розрахункового ПК розподіляють елементи-мігранти на 4 групи:

1) $ПК < 3$ – елементи у вигляді катіонів легко переходять з твердої фази у природні води, мігрують у трофічних ланцюгах через доступну форму живлення для організмів, це лужні та лужно-земельні метали;

2) елементи, які утворюють важкорозчинні гідролізовані сполуки і комплекси (Co, Fe, Cr, Al), мають такий діапазон величин: $3 < ПК < 12$;

3) для проміжної групи (Si та Mo) характерні значення: $9,5 < ПК < 12$;

4) $ПК > 12$ у елементів, що здатні утворювати оксигеновмісні комплекси аніони (це C, N, P, S, *напр.*, SO_4^{2-}).

Енергетичний коефіцієнт Ферсмана (скорочення *ЕК*, екі) – важливий показник в біогеохімії; зумовлений енергією кристалічних ґраток мінералів, що віддзеркалює послідовність їх кристалізації в природі з розплавів і розчинів. Чим більші **ЕК** йонів, тим менша їх рухливість, міграція є утрудненою, і раніше йде їх кристалізація з розчинів, тим більше накопичення в елювії. Формули для розрахунків еків для катіонів і аніонів різні:

$$EK_{катіона} = \frac{Z^2}{2R_i} [0,75(R_i + 0,2)]; EK_{аніона} = \frac{Z^2}{2R_i}, \text{ де } Z - \text{заряд йона; } R_i - \text{радіус, } \text{Å}.$$

$$\text{або } EK_{катіона} = \frac{Z^2}{20R_i} [0,75(10R_i + 0,2)]; EK_{аніона} = \frac{Z^2}{20R_i}, \text{ де } R_i - \text{радіус йона у нм.}$$

Лужні метали мають найменші величини ЕК, що й пояснює їх легку розчинність, високу міграційну здатність, як у ґрунті та ґрунтових водах, так і в природних поверхневих водах.

Показник, який відноситься і до зовнішніх, і до внутрішніх факторів, є ступінь дисоціації сполук, які при розчиненні або розплавленні утворюють йони. Ступінь дисоціації характеризується коефіцієнтом дисоціації, який залежить виключно від природи розчиненої речовини та розчинника. Послідовність осадження мінералів залежить саме від ступеня дисоціації.

III. Біогенна міграція визначається виключно діяльністю живої речовини, тобто процесами метаболізму, росту, репродуктивності організмів. Цей тип міграції виявляється не тільки життєдіяльністю організмів, але й взаємодією живої матерії з неорганічною у формі енерго- і масообміну.

Біогенна міграція полягає в основі закону біогенної міграції Вернадського. Вона можлива внаслідок 2-х форм роботи живої речовини:

I роду – біохімічних процесів як роду геологічної діяльності (переварювання їжі, створення копролітів, силікатних і вапнякових відкладів);

II роду – механічних процесів як переносу живої речовини. Біогенний механогенез проявляється в наземних екосистемах з розвиненим ґрунтовим покривом, що дозволяє рийним тваринам, комахам, бактеріям створювати глибокі укриття. Завдяки діяльності землерийок, у верхні шари землі потрапляють первинні мінерали, що зберігалися від вивітрування. При розкладанні в атмосфері вони теж стають учасниками біогенної міграції. *Напр.*, нірки сурка-тарбагана на глибині кількох метрів є надзвичайними колекціями гірських порід. У м'якому (мулі) і скальному дні водою

також поширена біогенна механічна міграція: олігохети і поліхети зариваються на глиб. 40 см, неглибоко зариваються молюски, але такі, як міа сягають кількох метрів углиб. Здатні свердлити скельні породи водорості, бактерії, губки, м'якуни, рачки, морські їжаки.

До біогенної міграції II роду також відноситься міграція живої речовини на значні відстані: перельоти птахів, масові набіги сарани, переміщення тварин у пошуках їжі. Чим більше біогенне значення хімічного елемента, тим більше він захищений від виносу природними водами і має знижену міграційну здатність. Високий ступінь біогенності мають елементи повільної міграції: С, N, S, К, Са, Р, в порівнянні з елементами, що не відіграють суттєвої ролі в хімічному складі організмів і схильні до переміщення – Cl, Na, Mg.

Таким чином, за словами натураліста Ж. Кюв'є біогенна міграція – це «вихор атомів, що являє собою життя, прямує до безмежної експансії».

IV. Техногенна міграція пов'язана з діяльністю людини, остання включає в себе освоєння ресурсів добування сировини та її використання, в т. ч. переробку корисних копалин, створення нових штучних матеріалів, неіснуючих в природі, значне переміщення речовин, відходів виробництв, створення могильників небезпечних речовин. Техногенній міграції сприяють кислотні дощі, смоги, екологічні катастрофи через аварії на промислових підприємствах, АЕС, скиди небезпечних речовин в річкові потоки, використання добрив і пестицидів на полях.

Техногенна міграція відрізняється від ін. видів швидкісним стрибком, що сприяє незвичайному прискоренню міграції. Крім того, зараз людина застосовує навіть всі хімічні елементи і одержує новітні, що порушує нормальний хід природних колообігів і сприяє поширенню техногенній міграції зі збільшенням об'ємів і швидкостей щодо природних циклів.

6.2. Геохімічні бар'єри та їх класифікації

Хоча термін «геохімічний бар'єр» уперше (1934 р.) стає відомим з праць В. Гольдшміда, науково-практичне визначення цього поняття, доскональне дослідження бар'єрів, класифікація та систематизація відомих бар'єрів належить російському геохіміку О.І. Перельману (1961 р.).

Геохімічні бар'єри (*фр. barrière – перепона*) – це ділянки земної кори, в яких на дуже короткій відстані відбувається різке зменшення інтенсивності міграції хімічних елементів і, як результат – накопичення, концентрування й осадження певних елементів з утворенням покладів руд, мінералів, простих речовин неметалів.

Одним з показників бар'єрів є **концентрація елементів (h)** на ньому, для її розрахунку. О.І. Перельман запропонував формулу:

$h = k(m_1 - m_2)/(a_1 - a_2)$, де k – коефіцієнт, що залежить від інертної маси на бар'єрі; m_1 і m_2 – вміст певного елемента в міграційному потоці до і після бар'єра *відп.*; a_1 і a_2 – вміст усіх речовин у потоці до і після бар'єра *відп.*

Бар'єри можуть формуватись як в ґрунті, так і на дні океанів і морів, в долинах річок, підземних водах, навіть в атмосфері. Геохімічний бар'єр – це перехідна зона, де одна геохімічна обстановка змінюється на ін., а розмір бар'єра визначається довжиною самих обстановок.

Основні типи бар'єрів – це **природні** та **техногенні**. Створення природних – пояснюється природними явищами: випаровуванням, окиснювально-відновними процесами, кислотно-основними умовами, адсорбцією, осадженням. Навпаки, природа техногенних – пов'язана з антропогенною діяльністю, вони створюються штучно.

І природні, і техногенні бар'єри класифікують за 3 видами:

механічні – це ділянки різкого зменшення механічної міграції (*напр.*, на суші – це лісосмуги, у випадку техногенних – лісопосадки; в атмосфері – зіткнення різнойменних заряджених частинок аерозолів; на воді – загати бобрів або для техногенних – греблі);

фізико-хімічні – ділянки різкого зменшення фізико-хімічної міграції, тобто місця, де різко змінюється температура, тиск, окиснювально-відновні, кислотно-лужні умови, йде змішування вод, зміна гірських порід та ін.;

біогеохімічні – результат різкої зміни біогенної міграції й, як наслідок, її гальмування з виникненням покладів вугілля, нафти, торфу; прикладом сучасних техногенних біогеохімічних бар'єрів є посіви різних культур, що накопичують елементи у величезних кількостях, ніж рівень їх природних кларків.

Класифікація за масштабністю поділяє бар'єри за величиною, розміром на *макро-* (завдовжки кількох тисяч км при кілометровій ширині), *мезо-* (завширшки до сотень метрів, а уздовж – кількох км) і *мікробар'єри* (у межах від кількох мм до кількох метрів). Мікробар'єри спостерігають на солончаковій місцевості з 1-2 см шаром відкладів солі на поверхні землі. Прикладом макробар'єрів можуть бути **зони апвелінгу** (*від англ. up – вгору + well – линути*) – явища вертикального підйому холодних глибинних вод та їх переміщення у верхні шари океану, що спричинюється вітрами, з подальшим перемішуванням з теплими прибережними водами. Відновне середовище крайових зон боліт являє собою *мезобар'єр*, де осаджуються багато елементів, що надходять разом зі збагаченими на кисень поверхневими та підземними водами.

За напрямком потоку міграції елементів, що рухаються в міграційному потоці, розрізняють *радіальні* (або *вертикальні*) і *латеральні бар'єри*. При майже вертикальному русі міграційного потоку, іноді зі слабким нахилом, йдеться про **радіальні** бар'єри. Перпендикулярний до них горизонтальний бар'єр на шляху рухомого міграційного потоку є **латеральним**.

За накопиченням хімічних елементів фізико-хімічні бар'єри класифікують за назвою елемента або речовини, що концентрується на ньому, або за умовами середовища певного ландшафту.

Розрізняють такі **види бар'єрів**:

1) відновні сульфідні (сірководневі) бар'єри, що виникають в умовах а) різкого зниження величини Eh за обов'язковою наявністю H₂S, з осадженням хімічних елементів, що надходять з кисневими водами, які характеризуються різними рН. Гідрогеносульфур утворюється в глибинах Землі, чому сприяє висока температура підземних шарів: $H_2 + S \xrightarrow{600^{\circ}C} H_2S \uparrow$

б) розвитку бактерій-сульфатредукторів, які розкладають органічну речовину за браком вільного O₂; *напр.*, дно Чорного моря (глиб. понад 100 м, с (H₂S) = 11-14 мл/л), лимани, фіорди Норвегії, курорт Оксукол (Таджикистан). На них концентруються FeS, CuS, ZnS, виділяється H₂S;

2) відновні глейові бар'єри – це ділянки з різним кислотно-лужним балансом і відновним середовищем (без H₂S), на які проникають кисневі або глейові води, що супроводжується зниженням Eh. Спостереження відновних бар'єрів цього виду мають місце на ділянках гниття органіки в анаеробних умовах, при надходженні водню з глибин Землі за розломами в літосфері. На глейових бар'єрах відбувається накопичення елементів Cu, Mo, U, Ag, Cr, As, V у вигляді важкорозчинних сполук, наявність газуватих вуглеводнів (здебільше метану CH₄, а також етану C₂H₆, пропану C₃H₈, бутану C₄H₈). У водних потоках, крім розчинених органічних сполук і H₂ присутні йони Fe²⁺; останні у гірських породах спричиняють забарвлення у сизий, сірий, білий, зеленуватий, блакитний колір. Прикладами глейових бар'єрів є западини зі солодами в лісостепу і крайові зони боліт;

3) кисневі (окиснювальні) бар'єри, на яких відновні умови різко змінюються на слабковідновні або окиснювальні; можлива зміна слабкоокиснювальних умов на сильноокиснювальні, в будь-якому випадку спостерігається різке збільшення Eh. Їх утворення пов'язане зі ситуацією попадання міграційного безкисневого потоку в зони, збагачені на O₂, *напр.*, на поверхню Землі. Утворення родовищ самородної сірки або залізо-манганові поклади – це результат виникнення окиснювальних природних бар'єрів

4) випарні – це ділянки земної поверхні або рівня ґрунтових вод, де в результаті випаровування відбувається концентрування хімічних елементів або сполук. На випарних бар'єрах йде накопичення солей лужних і лужноземельних металів, галогенідів (NaF, KCl), а також важких металів Mo, Pb, Ni, V, їх прикладами є солончаки, савани, пустелі та ін. аридні території, а також дивовижне чудо природи вулкан Памуккале в Туреччині – каскад застиглих водоспадів із гарячих джерел у вигляді білих осадів травертинових натеків – скупчень CaCO₃. Найбільш небезпечними для ґрунтів є содові випарні бар'єри – засолення Na₂CO₃, яке незворотно руйнує структуру ґрунту, змінює його мінеральний і органічний склад;

5) кислі – такі бар'єри, що формуються в умовах зміни нейтральних і лужних обстановок на слабкокислі та кислі, що супроводжується різким зменшенням рН. Результатом їх виникнення є концентрування аніогенних хімічних елементів Mo, Si, Ge, Se, Be, Zr, Y. Кислі бар'єри характерні як для умов біосфери, так і для гідротермальних систем. В алювіальних ві-

дкладеннях кислим бар'єром можуть стати навіть стовбури дерев на шляху содових вод, оскільки на ділянках гниття деревини вода підкислюється, й виникає мікробар'єр з осадженням кремнезему SiO_2 , який метасоматично заміщує деревину. При контакті нафти і води через діяльність *сульфат-редукторів* виникає подвійний бар'єр, який має риси кислого і відновного. Це пояснюється надходженням до води CO_2 , що знижує рН і створює умови виникнення кислого бар'єра. Одночасно йде осадження SiO_2 , виділяється H_2S , концентруються деякі метали, *напр.*, Mo, Fe, Pb, тобто утворюється відновний бар'єр. Прикладом кислого вертикального мезобар'єра є ґрунтовий профіль колочних солодей Північного Казахстану, де на глибині понад 40 см рН дорівнює 8-9, а при наближенні до поверхні на глибині 30 см рН сягає 5. Виникнення кислого середовища призводить до осадження елементів Y, Be, Zr, Sr, які в лужній обстановці були в розчиненому стані;

6) лужні бар'єри виникають при різкій зміні кислого середовища на лужне або слабкокислое, можлива зміна слабколужної реакції на сильнолужну, тобто йде стрибкоподібне зростання рН. На лужному бар'єрі накопичуються Cu, Pb, Mg, Sr, V, Ca, Co, Cd, виникають поклади малахіту; його прикладом є поліметалічні родовища Джунгарського Алатау;

7) сорбційні бар'єри утворюються при зустрічі сорбенту (*напр.*, глинистих колоїдів, торфу, гумусових горизонтів) з газовим або водним потоком. На роботі цих бар'єрів базуються процеси самоочищення природних вод від токсичних елементів, а в атмосфері – повітря від техногенних забруднювачів (аерозолів, димів, силікатного пилу);

8) термодинамічні – це бар'єри, виникнення яких у гірських породах або в товщі мінералізованих вод пов'язане з різкою зміною температури або тиску (або обох параметрів разом), що приводить до осадження металів у геохімічних системах і утворення мінералів, *напр.*, поклади травертину в районі Північного Кавказу, що виникли завдяки процесу виходу на поверхню мінеральних вод при раптовому спадові тиску.

Існують також деякі окремі види бар'єрів, які через змішаність міграційних потоків і специфічність формування не віднесені до жодного класу:

9) багатосторонній бар'єр –це геохімічний бар'єр, що виникає при надходженні кількох міграційних потоків до однієї ділянки земної поверхні за рахунок злиття хімічних елементів цих потоків. Такий бар'єр сполучає кілька бар'єрів разом. Двостороннім бар'єром може бути глейовий, якщо крім потоку кисневих вод, що рухається до бар'єра, йому назустріч рине міграційний потік елементів, які рухливі у безкисневому середовищі;

10) до сучасних новоутворених бар'єрів відносяться соціальні – це бар'єри як результат діяльності суспільства на певному етапі свого розвитку, штучно створені там, де вони не могли виникнути у природних умовах. Це величезні звалища, промислові та побутові зони поховання відходів, могильники радіонуклідів, місця складування речовин, що прострочили термін придатності (лікві, харчових консервів, пестицидів, ін.). Їх відно-

сять до бар'єрів і особливо відокремлюють через те, що на них припиняється певна міграція речовин (соціальна, техногенна), однак за способом утворення (вивіз) і за специфікою концентрування вони не мають аналогів серед природних і техногенних бар'єрів.

Основні особливості соціальних бар'єрів: а) речовини, які концентруються на соціальних бар'єрах, не мають спільних фізичних і хімічних властивостей, що відрізняє соціальні бар'єри від природних і техногенних; б) концентрації елементів у вигляді різноманітних сполук настільки високі, що не можуть порівнятися з природними; в) хімічні елементи соціальних бар'єрів не відповідають природним асоціаціям порід, мінералів, руд, тобто територія бар'єра об'єднує елементи, які разом не зустрічаються; г) нерівномірність розподілу хімічних елементів в одному місці сполучається з нерівномірністю розподілу ділянок з різними геохімічними обстановками; г) на соціальних бар'єрах велика ймовірність хімічної взаємодії речовин, їх розкладання, горіння з урахуванням кліматичних, гідрологічних, температурних умов веде до непередбачуваної міграції елементів, утворення небезпечних сполук і, як наслідок, до різноманітних екологічних порушень; д) у принципі, виникнення соціальних бар'єрів – це абсолютна непотрібність і навіть небезпека для суспільства;

11) комплексні бар'єри виникають шляхом накладення один на одного кількох різних бар'єрів. Їх значення в тому, що більшість покладів руд утворилася саме на комплексних бар'єрах. Прикладом можуть бути рудопрояви Джунгарського Алатау (Казахстан). На поверхні вони являють собою утворення лінзоподібної форми (10 x 100 м), за складом це залізисті руди – гематит (Fe_2O_3 з домішками Ti, Al, Mn) і лімоніт ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Їх утворення пояснюється вертикальним рухом до поверхні глейових вод, які окиснюються на кисневому бар'єрі. Вміст у глейових водах йонів Fe^{2+} в кисневій обстановці призводить до ланцюжка хімічних перетворень з осадженням $\text{Fe}(\text{OH})_3$: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$, який у тонкодисперсному стані є потужним адсорбентом низки металів (які стають домішками в гематиті). Отже, цей комплексний бар'єр складається з кисневого та сорбційного.

Прикладом ще більш складного комплексного бар'єра може бути такий, що починається з утворення загати з дерев бобрами в лісних струмках, тобто з *механічного* бар'єра, на якому відкладається тонка завесь, що поступово переходить в суспензію і сорбує на шляху міграційного водного потоку багато хімічних елементів, створюючи *сорбційний* бар'єр. Водорості, осідаючи на дно, розкладаються, при цьому поглинають кисень з води, і виникає *відновний глейовий* бар'єр. Наявність у воді йонів SO_4^{2-} використовується облігатними анаеробними бактеріями-сульфатредукторами як термінальний акцептор електронів. Починається процес сульфатредукції, що призводить до виникнення *відновного сірководневого* бар'єра;

12) комплексні техногенні бар'єри – сучасні складні бар'єри, джерелом яких є техногенез; їх виникнення пов'язане зі ситуацією, коли виник-

нення бар'єра одного виду в даній природній системі спонтанно веде до утворення низки бар'єрів ін. видів. Будівництво греблі – техногенного об'єкта і механічного бар'єра на шляху річкового потоку, спричинює появу каскаду геохімічних бар'єрів як у попередньому прикладі.

Штучні геохімічні бар'єри – це бар'єри, які створюються людиною з метою охорони навколишнього середовища, завдяки локалізації міграції небезпечних забруднюючих речовин повітря, ґрунту та водних об'єктів. Ідею їх будови покладено в основу створення споруд (перепон, фільтрів, лісопосадок, наземних валів, стін) і умов для переведення елементів з розсіяного стану у концентровану форму. За суттю ситуація повторює принцип природних бар'єрів, оскільки акумулює речовину на певній ділянці, однак, по відношенню до політантів вона стає універсальною стратегією охорони довкілля.

6.2.1. Кількісні показники геохімічних бар'єрів

Градiєнт бар'єра, позначка G – кількісний параметр, що характеризує зміну геохімічних показників в напрямку міграції хімічних елементів. Поняття введено О.І. Перельманом (1989), визначається за формулою:

$$G = \frac{m_1 - m_2}{L}, \text{ де } m_1 - \text{будь-який показник (рН, маса розчиненого газу у}$$

воді, темп-ра, Eh, величини тиску, концентрація та ін.), що встановлений у міграційному потоці до бар'єра; m_2 – той же показник зміни геохімічної обстановки, визначений у міграційному потоці після бар'єра; L – ширина бар'єра, м. Одиниці виміру градієнта – рН/м; мг/л·м; градуси/м; Eh/м та ін.

Контрастність – кількісний геохімічний показник, позначка S , що характеризує потужність бар'єра, інтенсивність накопичення хімічних елементів й визначається відношенням $S = \frac{m_1}{m_2}$, де m_1 і m_2 – чисельні значення

величини показника в міграційному потоці, який визначає зміну геохімічної обстановки на бар'єрі до і після бар'єра, *відп.*, це можуть бути показники температури, тиску, рН, Eh, концентрації елемента або сполуки, газів у воді або ґрунту, ін. Контрастність відбиває інтенсивність накопичення елементів і сполук на бар'єрі: збільшення S вказує на посилення концентрування. Величина контрастності (S) є безрозмірною. Цю характеристику бар'єра ввів О.І. Перельман у 1989 р.

Глава 7. Біогеохімічні колообіги елементів і речовин

7.1. Види та функціонування колообігів хімічних елементів і речовин

Автор терміна «геохімічний цикл» – О.Є. Ферсман (1922), поняття доповнено В.І. Вернадським (1926). Поняття визначає сукупність процесів, після перебування в яких елемент з міграційними потоками повертається до початкового стану та сполуки, щоб знову почати ту ж сукупність послідовних перетворень. До речі, цикл не завжди повністю зберігає масу речовини, можливі втрати на певних ступенях реакцій, частина речовини депо-

нується в породах і її повертання гальмується, також можливі незворотні витрати, *напр.*, випаровування газів у космос.

Функціонування біологічного колообігу – це зміна стану його параметрів у часі – це безпосереднє життя колообігу, його рух в просторі та геологічному часі. *Незамкненість колообігу* визначає різницю деяких параметрів між входом та виходом, саме це приводить до **розвитку** і перетворенню екосистем.

Колообіг елементів як їх безперервний рух і трансформація є рушійною силою еволюції біосфери. Уявити процес колообігу можна як циклічний рух, але не за замкненим колом, а за спіраллю.

7.1.1. Абіогенний геохімічний колообіг

Абіогенні цикли спричиняються геологічними, гідрологічними, геохімічними та атмосферними процесами на Землі та відбуваються через механічну та хімічну денудацію, ерозію мінералів і порід, транспортування, акумуляцію і перерозподіл хімічних елементів у вигляді газів, розчинів, пилу і осадів. Абіогенний геохімічний колообіг включає накопичення, локалізацію та перерозподіл космічної енергії Сонця на планеті через рух поверхневих і ґрунтових вод за уклоном, нагрівання водних мас, утворення та конденсацію парів, випадання атмосферних опадів при русі від областей випаровування водяної пари до ділянок випадання дощової води. Нерівномірне нагрівання повітря і води спричиняє планетарні переміщення водних і повітряних мас, формування градієнтів густини та тиску, океанічні течії та грандіозні процеси атмосферної циркуляції. Водна і повітряна міграція й акумуляція елементів панували в абіогенних циклах на планеті ще до появи живої речовини.

7.1.2. Передбіотичні мінеральні цикли на Праземлі

На ранніх ступенях розвитку Землі колообіг елементів залежав від походження планети та її геологічної еволюції. Існування системи активної мантії і кори свідчить про наявність на передбіотичній Землі швидкого обміну елементами між атмосферою, літосферою і гідросферою. Важливість мінерального обміну у системі «мантія – кора» можна оцінити в порівнянні Землі з ін. планетами, що мають аналогічну космічну історію та найближчі до нашої планети. Щодо Марса, то через невеликі розміри його швидке остигання зменшило тектонічну активність і абіотичний колообіг у масі цієї планети. Але у Венери, навпаки, прискорена до катастрофічної реформація кори посилила колообіг, хоча одночасно виключила розвиток життя.

Основні процеси, що визначали абіотичні цикли на ранній Землі, ймовірно, були такими:

- тектонічні та термальні зміни і перерозподіл елементів та їх сполук серед мінеральних фаз у корі та мантії (поява окиснених форм заліза, сірки та вуглецю; емісія SO₂ при вулканічній та гідротермальній ак-

тивності в атмосфері; фотодисоціація водяної пари з утворенням невеликих кількостей O_2);

- реакції адсорбції, осадження, агрегації, обміну, що значною мірою визначає утримання та мобілізацію елементів у гідросфері, *напр.*, формування глин у донних відкладах;
- кислотно-основне вивітрювання поверхні кори під дією CO_2 ;
- повітряний і водний транспорт елементів та сполук, що звільнилися при вивітрюванні в системі «літосфера – атмосфера – гідросфера»;
- абіотична редокс-трансформація.

Отже, геохімічний колообіг елементів на передбіотичній Землі був достатньо складним (наявність різноманітних хімічних елементів і сполук, окисників і відновників, різних форм Карбону) і відбувався в різноманітних геохімічних умовах. Деякі процеси, *напр.*, фіксація CO_2 під час абіотичних спряжених реакцій при синтезі піриту, збереглися до наших часів.

Сутність циклів навіть у передбіотичній період закладена у тому, щоб удосконалити процеси на Землі шляхом перепопону до втрат елементів і речовин, зберегти їх енергетичний ресурс, який вони одержали при термо-ядерному синтезі в ще раніший період формування Землі.

7.1.3. Великий геологічний колообіг

Під час абіотичної історії Землі існуючі цикли елементів залежали від безперервних і сильних геохімічних процесів: потужного вулканізму, тектонічних трансформацій гідротермальних виходів, просторової радіації. З часом (за оцінками моделювання зонного плавлення Землі близько 4 млрд р. т.) значущість процесів, що визначали еволюцію геохімічних циклів, зменшилася. Колообіги абіотичного характеру, значною рушійною силою яких був розпад радіоактивних ізотопів Al , $^{242-246}Pu$, ^{232}Th , ^{238}U , ^{40}K , поступово стають процесом, що керується тектонічними процесами та енергією Сонця. Ці мінеральні цикли елементів, простих (O_2 , N_2) і складних речовин (CO_2 , H_2O) існують вже 4 млрд р., продовжуються зараз і будуть відбуватися в майбутньому на Землі, саме вони і мають назву **великого геологічного колообігу**. За сучасними оцінками його потужність становить $n \cdot 10^{16}$ т/р.

Природу великого геологічного колообігу можна пояснити з таких позицій. Холодний космос-вакуум з відсутністю речовини не може нагріватися, але будь-яка планета Сонячної системи, зокрема і Земля, різною мірою акумулюють частину енергії, яка випромінюється Сонцем. Між холодним космосом і нагрітою планетою виникає температурний градієнт. Оскільки Земля має газувату (атмосфера) і рідку (гідросфера) оболонки, які дуже рухливі, то температурний градієнт народжує фізико-хімічний колообіг, в який залучається і тверда оболонка – кора вивітрювання Землі. Потужний глобальний геохімічний цикл, що на 500 млн р. молодший за земну кулю як астрономічне тіло, став прообразом майбутньої біосфери.

7.1.4. Малий біологічний колообіг. З появою життя на Землі виникає біосфера, а жива речовина стає рушійною силою еволюції біосфери. У зв'язку з цим, наведемо аксіому, яка стверджує, що еволюція біосфери відбувається в бік удосконалення енергетично вигідних, стабільних і стійких колообігів речовини й енергії з безпосередньою участю живої речовини.

Йдеться про виникнення нового виду земного колообігу, т.зв. **малого біологічного колообігу**, під яким розуміють сукупність процесів утворення, життєдіяльності, відмирання та деструкції живої речовини в біосфері. Вони перекачують хімічні елементи і речовини в безперервному та послідовному циклічному русі при безпосередній взаємодії з абіотичними чинниками довкілля. Біологічний колообіг являє собою систему компонентів біосфери, що сполучаються між собою обмінними процесами.

Як і у випадку великого геологічного колообігу рушійною силою біологічного циклу є енергія Сонця, що трансформується через біохімічні процеси в енергію хімічних зв'язків енергоємних органічних сполук, що стають основою живої речовини. Саме тому, жива речовина є акумулятором енергії та перетворюється на другу рушійну силу біогеохімічних циклів. Біологічні колообіги біофільних елементів С (CO₂), Н (H₂O), N, О, Р, S, Na, К, Са, Mg, мікроелементів у своєму безперервному русі постачають необхідні гумусові і мінеральні речовини ґрунту, формують біомасу лісів і культурних рослин, які є живильною базою всіх гетеротрофів планети.

7.1.5. Параметри і показники біогеохімічних колообігів

Стан біологічного колообігу характеризується середніми величинами запасів речовини в усіх компонентах біосфери й інтенсивністю обмінних процесів за певний проміжок часу. Основними показниками є:

- продуктивність циклу – це здатність живих організмів створювати, трансформувати, акумулювати органічну речовину;
- хімічний склад живих організмів, їх макро- та мікроелементний вміст;
- індекс біогеохімічного колообігу ($I_{БГХК}$) – маса одного або кількох, або всіх хімічних елементів у головному прирості біомаси (S_0), яку віднесено до суми мас тих же елементів S_x , які виносять води річок певного басейну:

$$I_{БГХК} = \frac{S_0}{S_x}$$

Параметрами біогеохімічних циклів в біосфері є такі величини:

- ☀ біомаса та її приріст. **Біомаса** – це маса живої речовини, створеної за певний період часу; вона охоплює мікробомасу, фітомасу та зоомасу;
- ☀ маса опаду – це наземна та ґрунтова органічна речовина рослин, що відмерли на одиниці площі за одиницю часу;
- ☀ гумус і органічні рештки, що не розклалися;
- ☀ елементний склад природних речовин біосфери (фітомаси, біомаси, опадів) ґрунту, повітря, води);
- ☀ запаси біогенної енергії біосфери;
- ☀ число видів біоти, їх чисельність, склад, динаміка та біоритми;

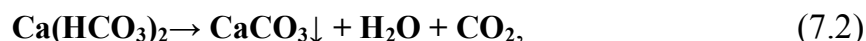
- ☀ географічна обстановка (рівнинність, гористість, горбистість, тераси, долини, водні об'єкти);
- ☀ метеообстановка (характер погоди в місцях спостереження) і кліматична характеристика;
- ☀ екологічні фактори: ступінь утручання людини в біосферні процеси, фон забруднення, кількість і властивості поллютантів, їхній вплив на біоту.

7.2. Біогеохімічні колообіги біофільних елементів

7.2.1. Біогеохімічний колообіг Карбону є віддзеркалюванням тісної взаємодії різноманітних взаємопов'язаних глобальних процесів фото- і хемосинтезу органічної речовини, її накопичення, трансформації зі створенням нових організмів живої природи з подальшим їх розкладанням. Акумуляція енергії Сонця такими органічними речовинами, як вуглеводи, ліпіди, білки, робить їх енергетичними депо будь-якого організму. Енергія органіки використовується консументами у трофічних різнорівневих ланцюгах.

Процеси повернення Карбону в атмосферу у вигляді CO_2 виникають через дихання, бродіння, окиснювально-відновні процеси аеробів, відмирання організмів та розкладання органічної матерії через деструкцію та гниття за допомогою різноманітних некрофілів-деструкторів (бактерій, грибів, копро-, сапро-, некрофагів) до мінералізованого стану. Синтез CH_4 бактеріальною флорою жуйних тварин, його утворення в надрах і болотах, виділення фітонцидів рослинами, ароматів хвойних, цитрусів, квітів, ін. різноманітних запахів – все це також повертає Карбон у вигляді летких сполук до атмосфери. До того ж, треба урахувати тектонічні процеси, зокрема еруптивні гази вулканічної діяльності, лісові, саванні пожежі, антропогенну діяльність (металургія, промисловість важких і кольорових металів, автотранспорт, добування нафти, природного газу, вугілля, ін.), загальні процеси потепління клімату з прискореним виділенням CO_2 з водних мас гідросфери. Ілюструємо динамічну рівновагу CO_2 , карбонатної кислоти й її йонів: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{t^0} \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, (7.1) яка сприяє встановленню рН: кислі реакції набувають води при збільшенні концентрації CO_2 , нейтральними вони є в стані HCO_3^- та лужні – при переважанні у воді CO_3^{2-} (содові, лужні води). Підземні води мінеральних нарзанів (Кавказ) збагачені на CO_2 .

До процесів, що надовго вилучають Карбон з циклічного руху, відносять утворення і відкладання гумусу в ґрунті, торфу близько поверхні, різного роду вугілля, сланців, сапропелю, бітуму та керогену в надрах. Такими процесами також є утворення геохімічних бар'єрів при виході на поверхню гарячих гідрокарбонатних вод, які гальмують колообіг Карбону відкладами вапняків, доломітів, туфів в умовах підвищеної температури і зміни тиску:



Ці процеси свідчать про відносну незамкненість колообігу Карбону, роль кисню у вільному стані для процесів гуміфікації та для забезпечення постачання атмосфери газуватими компонентами, див. схему колообігу Карбону на рис. 3.2.

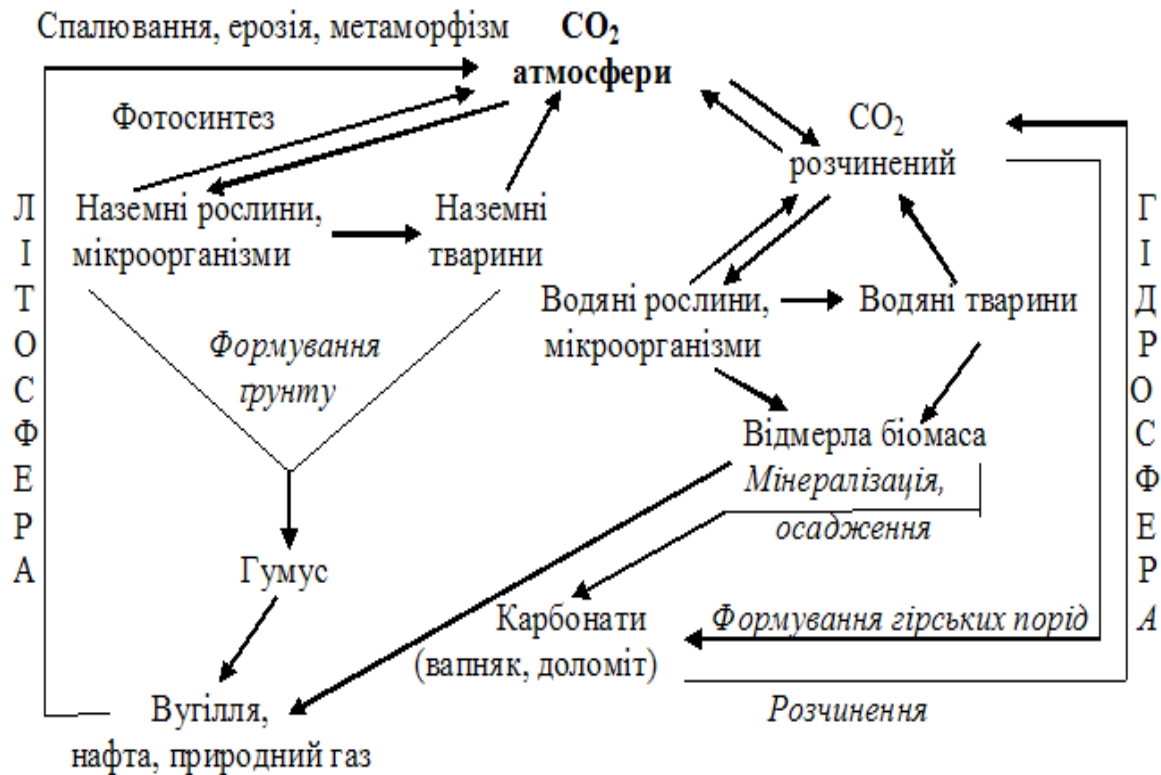


Рис. 3.2 – Колообіг Карбону

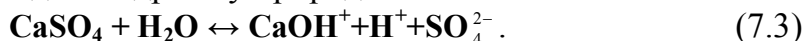
Техногенез планети, глобальне потепління, підвищення концентрації парникових газів H_2O , CO_2 і CH_4 на планеті (як поглиначів довгохвильового ІЧ теплового випромінювання земної поверхні, що затримують розсіювання тепла в космос) у перспективі мають негативні наслідки: різке потепління планети у високих широтах, танення льодовиків і територій вічної мерзлоти, підвищення рівня Світового океану, повені зі затопленням освоєних урбанізованих областей, погіршення якості ґрунту через зменшення гумусу, посилення кислотного вивітрювання, карстових процесів, засолення ґрунтів, зменшення культивованих земель і врожайності, зміна клімату. Деякі катаклізми починають виявлятися вже сьогодні.

7.2.1. Біогеохімічний колообіг Гідрогену та води

Мігруючими формами Гідрогену може бути його йонна H^+ , молекулярна (H_2) форми, а також леткі (етери) та відносно леткі сполуки (CH_4 , H_2O), йони кислих солей (HCO_3^- , HSO_4^-). Природні процеси, що продукують водень та його сполуки – це випаровування, радіоліз води, тектонічні надрові процеси, утворення глейових бар'єрів; хемо- та фотосинтез, продуктами яких є органічні речовини. Обов'язковим компонентом останніх є Гідроген, який містять кислотні продукти метаболізму організмів. Процеси

гіпергенного перетворення кристалічних гірських порід і утворення кори вивітрювання продукують метаболіти з кислотними властивостями.

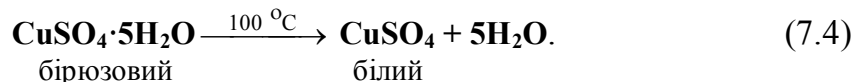
Вода у молекулярній формі перебуває у колообігу через унікальні фізичні та хімічні властивості, а в природних водах також як H^+ (рівн. 7.1) або продукуючи H^+ , завдяки гідролізу природних солей за катіоном:



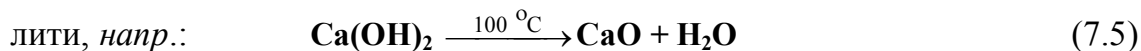
Крім поверхневих вод, планета має колосальні запаси води у вигляді снігу гірських верхівок, льодовиків Арктики, Антарктиди, Гренландії, Аляски. Багато води зосереджено, як у підземних сховищах, так і в наземних природних явищах туману, роси й у вигляді опадів (снігу, дощів, граду). Також вода може знаходитися в прихованому стані як гігроскопічна волога, вода кристалогідратів, конституційна вода.

Гігроскопічна вода – це звичайна вода, що сорбується певними речовинами, схильними до цієї дії, тобто гігроскопічними. Її легко одержати шляхом висушування речовини з наступною конденсацією вологи.

Вода кристалогідратів, що входить до складу солей, *напр.*, мідного купоросу CuSO_4 , сполучається з аніонами солей водневим зв'язком. При нагріванні слабкі водневі зв'язки руйнуються, молекули води вивільнюються, хімічна будова солі при цьому не змінюється. Іноді спостерігають зміну фізичних властивостей солей, *напр.*, їх колір, темп-ру топлення, ін.:



Конституційна вода – це вода, що входить безпосередньо до складу кристалічної ґратки деяких речовин у вигляді йонів, *напр.*, OH^- , H^+ , H_3O^+ , що утворюють воду, однак, тільки після деструкції мінералу її можна виді-



лити, *напр.*:
Колообіг води в біосфері відбувається безперервно. Його стимуляторами є енергія Сонця, сили гравітації, фізичні властивості води. Цикл води ґрунтується на процесі випаровування, активному висхідному переміщенні водяної пари, акумуляції в хмарах, охолодженні, конденсації та повертанні на Землю через гравітацію. Цикли води поділяють на малий та великий. Обидва починаються за єдиною схемою – випаровування з поверхні Світового океану, але відрізняються площами опадів. У малому колообігу перенесення пари над океаном відбувається на невелику віддаль, і вода конденсується в океан. У великому колообігу перенос парів йде на великі відстані, і випадіння опадів відбувається і в океан, і на великі території суші.

Значення колообігу води для планети важко переоцінити:

1. Вода в процесі випаровування та конденсації пом'якшується, поліпшує ізотопний стан через переважання в її складі легкого протію H^+ , її засвоюваність всіма живими організмами збільшується.
2. Динаміка колообігу води створює певні механізми перерозподілу речовини, енергії, інформації, впливає на клімат і його зміни.

3. Колообіг об'єднує води всіх водойм поверхні Землі, незалежно від їхніх об'ємів та мінерального складу вод, в єдину систему.
4. Більш того, єдиним цілим стають всі компоненти біосфери: літосфера, гідросфера, атмосфера та жива речовина, на взаємовідносинах яких будується життя та його еволюція в просторі та часі.

7.2.2. Біогеохімічний колообіг Нітрогену. Елемент-органоген Нітроген разом з С і Н є дуже важливим за своєю значущістю в живій речовині. Нітроген входить до складу амінокислот, які є цеглинками білків; нітрогеновмісні гетероциклічні основи – піримідин і пурин, є складовими нуклеотидів, останні є ланками нуклеїнових кислот. Отже, Нітроген (разом з С, О і Н) є основним елементом життя та репродуктивної функції живої речовини на планеті.

Незважаючи на інертність молекулярного азоту N₂, він відіграє важливу роль у складі атмосфери, знижуючи агресивну окиснювальну роль кисню – компонента повітря, необхідного для дихання організмів.

Перетворення азоту в послідовних реакціях його колообігу забезпечує геохімічна робота живої речовини: ферментативний синтез білків, проходження їх в різних ланках трофічних ланцюгів, руйнування під дією бактерій, участь мінералізованих форм Нітрогену в процесах живлення рослин у формі NO₃⁻, NH₃, NH₄⁺ а також в органічній формі сечовини та нітрогеновмісної органіки (білків). Ін. напрямки участі Нітрогену в біосферних процесах – це діяльність бактерій нітрифікаторів, азотфіксаторів різних видів: аеробів, анаеробів, симбіотичних бульбочкових бактерій, пурпурних і зелених фотосинтетиків, денітрифікаторів (*ривн.* на с. 58). Негативна роль Нітрогену як компонента кислот виявляється у кислотних дощах (20.3.2.1б).

Таким чином, головним депо азоту N₂ є приземний шар атмосфери – тропосфера; літосфера бере участь у постачанні цього елемента, живі організми – це активні учасники процесів колообігу, як постачальники N в органічній формі, так і утилізатори його в усіх відомих станах: у вільному, органічному, неорганічному. До того ж, мікроорганізми в процесі метаболізму безперервно та безперебійно переводять його з однієї форми в іншу. Відносну незамкнутість циклу зумовлюють втрати елемента при надходженні переважно у формі газу в атмосферу і далі в космос, *напр.*, через вулканічну діяльність, окиснювально-відновні процеси бактерій або вихід на поверхню глибинного азоту термальних вод.

7.2.3. Біогеохімічний колообіг Оксигену. Хімічний біогенний елемент Оксиген в біосфері існує у вигляді двох алотропних модифікацій – кисню O₂ та нестійкої форми озону O₃, які за певних умов переходять одна в одну:

$$3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{жорсткий УФ}} 2\text{O}_3 + \text{Q}. \quad (7.6)$$

Найпоширеніший елемент планети, Оксиген входить до складу води і з нею бере участь у колообігу H₂O, піску SiO₂, бл. 1400 мінералів, в т. ч. алюмосилікатів, силікатів, фосфатів, сульфатів, карбонатів, хроматів, ос-

новних (Fe_3O_4 та ін.) і кислотних оксидів. Поява O_2 на планеті у повітрі і воді, підвищення його вмісту до сучасного та його підтримка на певному рівні належить діяльності фотосинтетиків – рослин та бактерій. Тільки невеличкі об'єми кисню можуть виникати як результат хімічних процесів у надрах, а постачання з космосу немає через його повну відсутність.

Оксиген мігрує в компонентах біосфери в молекулярній і йонній формах, у складі комплексів; у вільному стані він здатний окиснювати майже всі елементи, оскільки після Флуору йому належать властивості найсильнішого окисника. Тому завдяки повітряному оточенню, біосфера Землі є окиснювальною, хоча наявність відновних геохімічних бар'єрів, відновних зон боліт, глейових та сірководневих вод, солонців і солончаків урізноманітнює її.

Навпаки, надра Землі зазнають нестачі кисню і мають відновний характер. Тому на поверхні Землі, в її надрах, водах, в атмосфері, в живих організмах, їх органах і тканинах, у метаболізмі бактерій панують окиснювально-відновні процеси. Будь-який об'єкт біосфери можна розглядати як окиснювально-відновну систему, *напр.*, озеро, у верхніх шарах якого відбуваються процеси окиснення (фотосинтетичні процеси з утворенням органічних сполук-акумуляторів сонячної енергії з накопиченою сонячною енергією), а придонні шари і мул є зонами відновлення, де здійснюються процеси розкладання живої речовини бактеріями.

Таким чином, роль кисню в природі – це роль потужного окисника; його алотроп озон O_3 – також є сильним окисником, а його стратосферний шар виконує важливу роль захисника всього живого на планеті, оскільки O_3 утворюється з кисню (*рівн. 7.6*) під дією жорсткого ультрафіолету сонячного випромінювання (діапазону 280–180 нм), і саме ця енергія не сягає Землі через витрати на синтез. До землі доходить випромінювання більших довжин хвиль (400–290 нм), що бере участь у хемо- і фотосинтезі. Руйнування озонового шару, через утворення дір в ньому – це пряма загроза ДНК, ферментам, білкам, тобто живій речовині планети. Слід розуміти, що знаходження озону у приземній тропосфері є агресивним полютантом: він загрожує рослинам, спричиняє важкі хвороби у людей і тварин, знищує мікроорганізми, руйнує еритроцити крові. Вдихання протягом 10 хв озону, концентрацією 10^{-5} % рівнозначне дозі радіації 250 рентген.

Біогеохімія Оксигену віддзеркалюється в його міграційному русі: об'єми продукування O_2 шляхом хемо- і фотосинтезу витрачаються на процеси окиснення хімічних елементів, процеси дихання, деструкцію органічної речовини, біохімічні процеси в усіх організмах біоти та на підтримку його концентрації в повітрі тропосфери.

Колообіг O_2 , що встановлювався мільйонами років, зараз порушується через техногенез. Це проявляється у додаткових витратах кисню повітря на згоряння палива (автотранспорт, металургійна промисловість, нафтопереробка, паливні витрати на органічний синтез в хімічній промисловості

полімерів, тканин, будівельних матеріалів, ін.). В той же час скиди забруднюючих речовин у водойми для свого окиснення потребують кисень, а це зменшує концентрацію O_2 у поверхневих водах, що відбивається на існуванні гідробіонтів. Глобальне потепління через парниковий ефект також зменшує вміст кисню у повітрі та воді, зменшуючи його розчинність у воді та збільшуючи швидкість розсіяння від приповерхневого шару Землі.

7.2.4. Біогеохімічний колообіг Фосфору

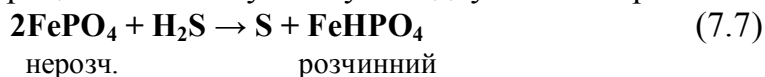
Макроелемент Фосфор для живої природи є винятково важливим як біогенний елемент через його достатню біофільність (0,75), порівнянну з біофільністю Оксигену (1,5) та Сульфуру (1,0). Вміст Фосфору у складі нуклеїнових кислот, збагачених на енергію АТФ, АДФ, ліпідів різної природи – фосфогліцероліпідів, фосфатидової кислоти і сфінголіпідів, робить його незамінним елементом мембранних та жирових тканин. Фосфопротеїни, фітин, лецитин, інозитфосфат, фосфатидилхолін – це також цінні біологічно активні речовини (БАР) організмів, особливо мозку. Надаремно акад. Ферсман О.Є. назвав Фосфор «елементом життя і думки».

Незважаючи на його невелику кількість у живій речовині, що відбиває співвідношення кларків Карбону та Фосфору в живій речовині: $K_C : K_P = 18 : 0,07 = 257 : 1$, і величин біофільності $K_K^C : K_{4K}^P = 780 : 0,75 = 1040 : 1$, саме Фосфор лімітує синтез живої речовини на планеті. Це пов'язано з нерозчинністю сполук Фосфору і, як наслідок, утрудненням його засвоєння організмами.

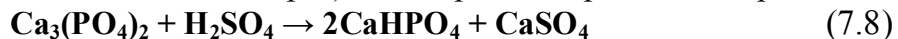
В неживій природі Фосфор зустрічається у вигляді понад 200 мінералів, в основному вони непородотворні, серед них поширені апатити, фосфорити та фторапатити. Колообіг Фосфору має такі особливості:

1) хоча газувата фосфоровмісна сполука існує (отруйний фосфін PH_3), але вона не задіяна в колообігу;

2) перетворення в процесі колообігу можуть відбуватися в розчинній формі:



під дією відновлювальних бактерій), або при вивітрюванні нерозчинних форм:



(джерелом кислот можуть бути корені рослин, особливо хвойних, мікориза грибів, мікроорганізми;

3) окиснювально-відновні процеси для сполук фосфору зведені до нуля;

4) перетворення і масообмін Фосфору в неорганічній і органічній формах відбуваються в основному в таких компонентах біосфери як гідросфера і літосфера, причому при участі органічної фосфоровмісної речовини, яка асимілюється у розчинній формі, *рис. 3.3*;

5) органічна форма Фосфору мінералізується під дією бактерій (гриби, дріжджі, актиноміцети), що мають фермент фосфатазу; неорганічна – зазнає седиментації та перетворення на вторинні мінерали через зв'язування катіонів ґрунту з фосфат-аніонами мінералізованої органіки.

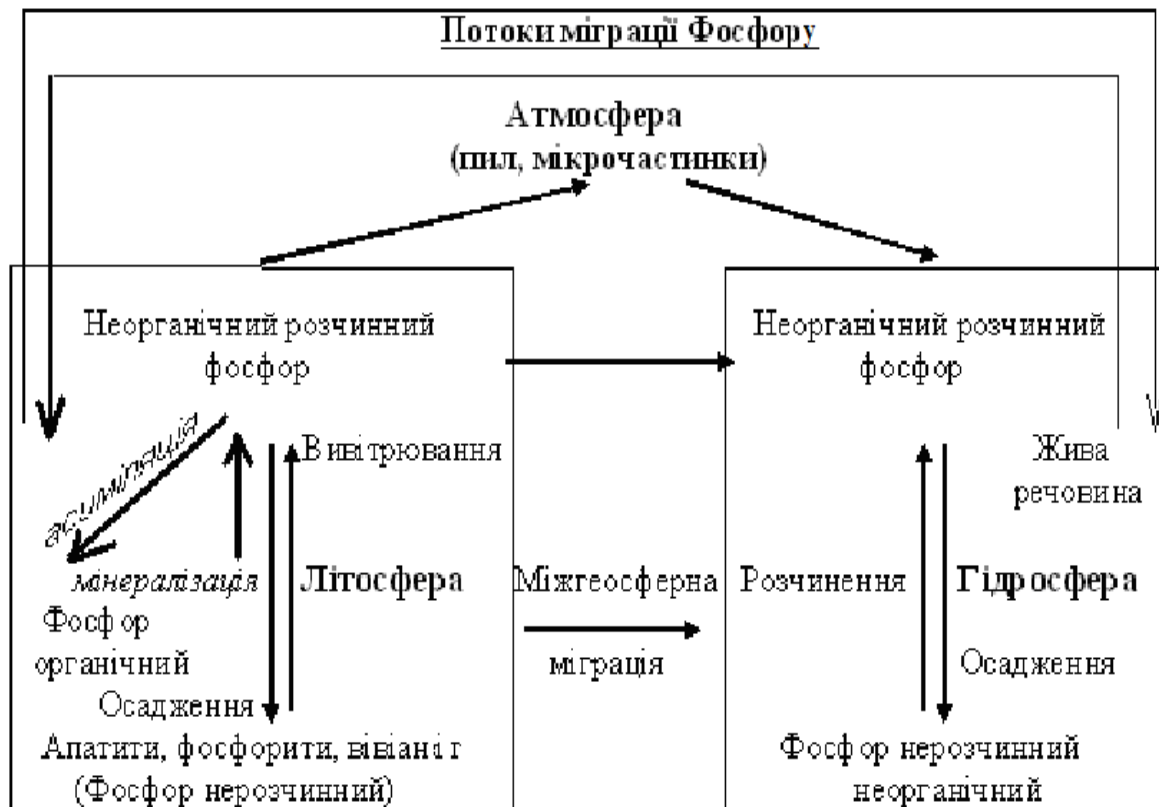


Рис. 3.3 – Колообіг Фосфору

Техногенез фосфатних добрив з вимиванням їх у водойми збільшує концентрацію сполук фосфору у водах, що порушує природний колообіг, оскільки відсутній ліміт його асиміляції живою речовиною. Це призводить до розквіту водяних рослин до такого ступеня, що відбувається замор риби та евтрофікація водойм, їх обміління, перетворення на болото.

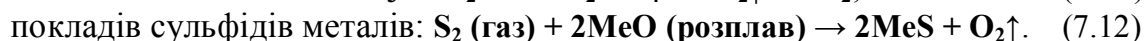
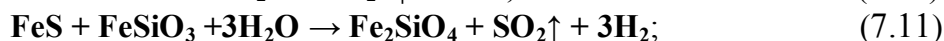
7.2.5. Біогеохімічний колообіг Сульфуру

Сульфур через свою присутність у складі амінокислот (цистеїн, метіонін, цистин) і, отож, пептидів та білків поширений у живих організмах, що надає йому статус біогенного макроелемента. Сульфуровмісними є вітаміни, переважно групи В (біотин, тіамін), алкалоїди (рослин родини хрестоцвітих, лататтевих, гриб блідна поганка), тіосечовина (у деяких рослин), антибіотики. У стані тіольної групи $-SH$, Сульфур входить до тіоспиртів, амінокислот, білкових біополімерів, хемомедіаторів захисту тварин (*напр.*, 3-метилбутантіол скусна), його знайдено у нафті. Як одорант сполуки сірки використовують для надання неприємного запаху побутовому газу. H_2S утворюється при розкладанні органічної речовини білкової природи; міститься від $1,97 \text{ г/м}^3$ до 10–15 % у природному газі та нафті як домішка. Крім біогенного H_2S , в атмосфері присутні диметилсульфід $(CH_3)_2S$, метилсульфід $(CH_3)HS$ і карбонілсульфід $S=C=O$.

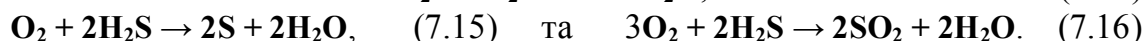
В неорганічній природі Сульфур зустрічається у вигляді розчинних

(мірабіліт $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кізерит MgSO_4) і нерозчинних мінералів: сульфатів (гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, бариту BaSO_4), сульфідів (свинцевого та мідного блиску PbS і Cu_2S , відп., піриту FeS_2), саморідної сірки S . Газуваті природні неорганічні сполуки Сульфуру – SO_2 і H_2S . Джерелом сульфур(IV) оксиду є газу вулканічних вивержень та еруптивні газу.

Перетворення сірки на поверхні Землі мають хімічний та біохімічний характер, у нижчих шарах літосфери за високотемпературних умов йдуть фізико-хімічні процеси з утворенням молекулярної сірки:



В процесі колообігу в атмосфері йде взаємодія газів, концентрацію яких посилює антропогенний фактор (спалювання нафти, високосернистого природного газу, вугілля): $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$, (7.13)



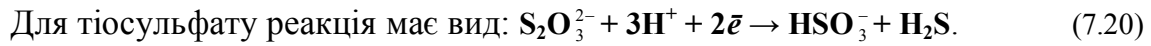
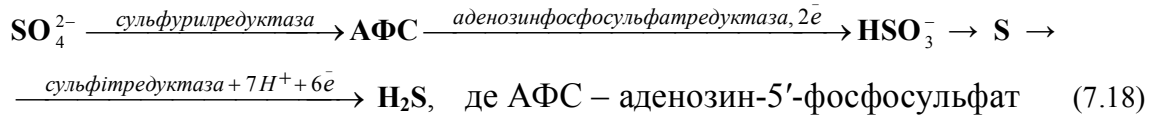
У колообігу сульфуровмісні сполуки, крім реакцій обміну та сполучення, *напр.*, гідратація сульфур(IV) оксиду: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$, (7.17) головним чином вступають в реакції окиснення-відновлення. До речі, реакція за рівн. 7.17 – утворення сульфітної кислоти, якщо відбувається в атмосфері, ілюструє механізм утворення кислих дощів.

Окиснення сполук Сульфуру йде через взаємодію з окисниками: O_2 (рівн. 7.13, 7.15, 7.16), пероксогодрогеном (рівн. 3.19), вільними радикалами, а також біохімічним шляхом – дією тіонових бактерій, *рівн.* 3.14–3.18.

Саме біохімічно відбуваються в природі процеси відновлення S-вмісних сполук – сульфатів, до сульфідів. Процес здійснюється бактеріями, грибами, рослинами, водоростями, прокаріотами та має назву – **асиміляційна сульфатредукція**. Сульфідний стан S^{2-} є проміжним, а кінцевим продуктом біосинтезу є амінокислоти, які включаються в подальший синтез білків. Схема багатостадійного процесу сульфатредукції кишкової палички і грибів: $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} \xrightarrow{\text{сульфатредуктаза}} \text{S}^{2-} \rightarrow \text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$.

У кількох неспоріднених груп мікроорганізмів виявлено здатність до сульфатредукції іншого типу – **дисиміляційної сульфатредукції**, процесу використання облігатними анаеробами сірковмісних йонів або молекулярної сірки, як термінальних акцепторів електронів анаеробного дихання. Крім сірки $\overset{0}{\text{S}}$, яку використовують тільки кілька видів бактерій *Desulfovibrio gigas*, *D. multispirans*, *Desulfuromicrobium baculatum*, ін. акцепторами електронів є такі окиснені сполуки, як сульфат SO_4^{2-} , сульфіт SO_3^{2-} , тіосульфат $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, тетратіонат $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Кінцевий продукт відновлення всіх йонів – S^{2-} .

Процес відновлення сульфат-іонів під дією ферментів бактерій родів *Desulfobacter*, *Desulfococcus* та ін. зображено такою спрощеною схемою:



У цих процесах гідрогеносульфур, що відновлюється, накопичується в доквіллі у газуватому стані H_2S , або при наявності важких металів у твердому стані у вигляді сульфідів. Місцем мешкання бактерій сульфатредукторів є анаеробні зони солоних (узбережжя морів) та прісних водойм (мул). Сульфіді переважно забарвлюють мул у чорний колір. У надрах вони заселяють гіпсові породи біля нафтових родовищ. В цьому випадку відбувається відновлення сульфат-іонів за ланцюгом перетворень (ривн. 7.18), зазвичай утворюються поклади сірки або сульфідні родовища. Серед різноманітних сульфатредукторів є термофільні види, які живуть у термальних наземних і морських джерелах, такі гідротерми є реліктовими біоценозами планети. Можна зробити висновок щодо походження мешканців цих вод: це найдревніші мікроорганізми, що збереглися до нашого часу.

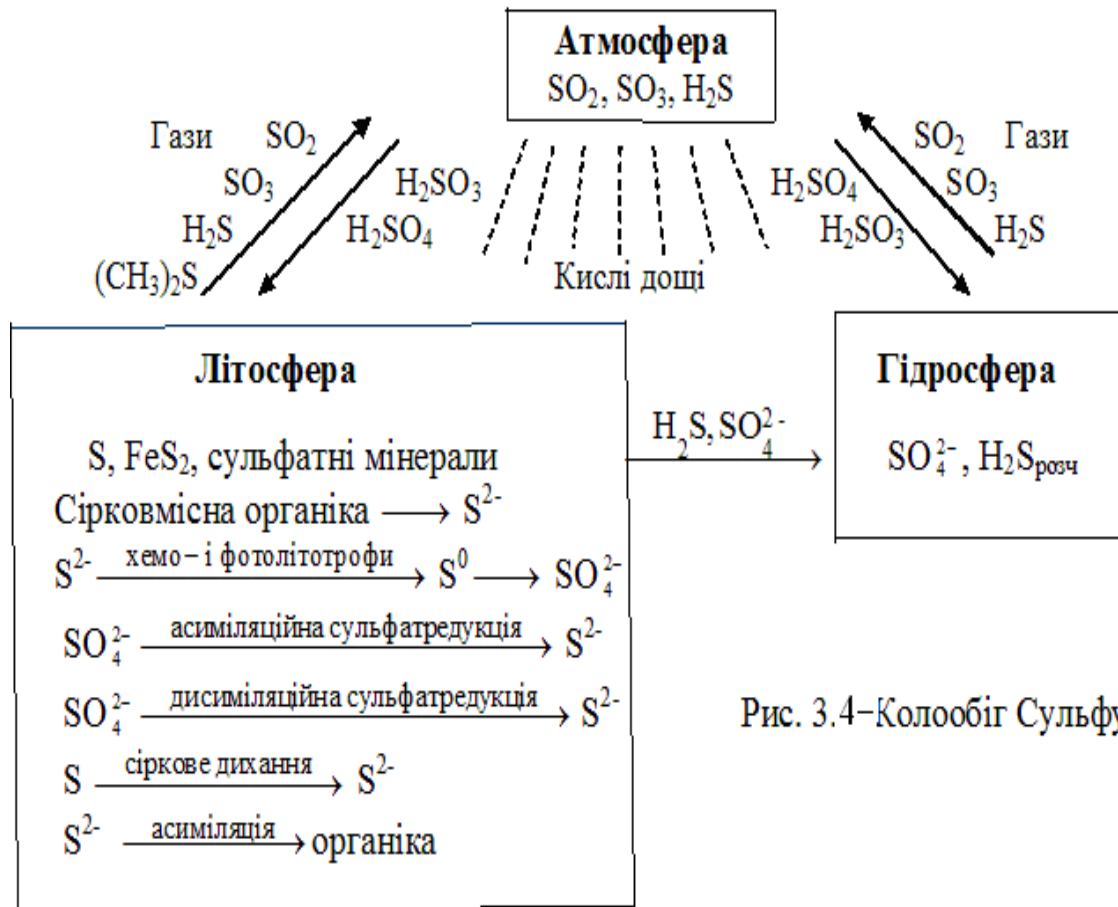


Рис. 3.4–Колообіг Сульфуру

Отже, колообіг Сульфуру є достатньо складним, в його здійсненні основна біогеохімічна роль належить сульфатвідновлюванню та тіоновим

бактеріям, які залучають до нього сульфуровмісні сполуки різної природи і складу в окисненій та відновленій формах. У кругообігу бере участь жива речовина ін. видів (водорості, гриби, рослини), що переводить сірковмісні породи до розчинного стану, органічні сполуки як постачальники електронів і об'єкт мінералізації, неорганічна – у газуватому стані, у вигляді розчинів, гірських порід і руд. Біоколообіг здійснюється вкупі з багатьма хімічними і фізичними процесами, тобто в природі всі процеси переплітаються та діють як злагоджений єдиний механізм планетарного масштабу.

Техногенна діяльність людини порушує колообіг Сульфуру, що проявляється зростанням маси S-вмісних сполук антропогенного походження у довкіллі до їх природної маси. Наслідками є порушення балансу природного циклу, його перевантаження, утворення мертвих зон отруйного H_2S на дні морів, *напр.*, у Чорному морі, кислі дощі, смоги, кислі ґрунти, зміна складу ґрунтів з переважанням сульфатів.

7.2.6. Біогеохімічні колообіги лужних металів

Серед **лужних металів** найпоширенішими є Натрій і Калій, вони мають однаковий кларк в земній корі ($K_{\text{літ.}} 2,5 \%$), величини кларків в живій речовині такі: для Na – $2 \cdot 10^{-2} \%$, для K – $3 \cdot 10^{-1} \%$, тобто в порівнянні з елементами-органогенами вміст невеликий, але ці елементи є незамінними для організмів, дуже важливими для людини, й їх колообіг на планеті має достатню значущість і масштабність на Землі. Якщо Калій входить в тріаду плодючості (*див.* закон Лібіха) і є дуже важливим для рослин, регулюючи процеси водного живлення клітин і фотосинтез, то роль Натрію для рослин зведена до мінімуму. До того ж, для Калію відмічено дефіцитність, а його нестача в ґрунті знижує врожайність зернових та ін. культур. Біогенна міграція Калію починається з поглинання його рослиною з ґрунту і продовжується у трофічному ланцюжку «ґрунт – рослина – тварина – людина». Повертання лужних металів у ґрунт у вигляді метаболітів або при відмиранні організмів і його подальша міграція відбуваються прискорено, завдяки швидкій йонній дифузії. Повертання до ґрунту замикає цикл, проте, повної повторюваності колообігу ніколи не буває: з кожним новим циклом можливі зміни, несподівані відхилення, деякі втрати маси.

Внаслідок високої хімічної активності в природі обидва елементи зустрічаються тільки як сполуки (мінерали галіт $NaCl$, сильвін $KCl \cdot NaCl$, карналіт $KCl \cdot MgCl_2$, польовий шпат $KAlSi_3O_8$ ін.) і мігрують при вивітрюванні порід. Найбільш вивченими є колообіги лужних металів у системі «суходіл – жива речовина – суходіл», ніж у водному середовищі, де вони постійно мігрують як йони і не утворюють ні нерозчинних сполук, ні комплексів з органічними і неорганічними речовинами.

Ці лужні елементи переважають в океанських водах і за величиною **таласофільності** – відношення кларків їх знаходження в океанічній воді й літосфері, є рекордсменами серед катіонів: для Na^+ 10,7 г/кг і K^+ 0,37 г/кг. В системі океан – атмосфера їх міграція відбувається у вигляді аерозолів, а

у водних стоках, крім йонного переносу, вони мігрують як зависі.

В організмі людини *фізіологічна роль* Na забезпечується його щоденним надходженням 4-6 г у вигляді катіона Na^+ для підтримки стану гомеостазу, а саме, йонної рівноваги, рН середовища, осмотичного тиску рідин клітин, а також водного та білкового обміну, транспортування амінокислот, вуглеводів, аніонів різної природи крізь мембрани клітин.

У фізіології людини добовою нормою надходження Калію є діапазон 1,8-5,6 г з біозасвоєнням до 95 %. Катіони K^+ є основним внутрішньоклітинним пулом для виконання функції генерації та проведення нервових та м'язових імпульсів для підтримки електроактивності мозку, скорочення серцевих та скелетних м'язів. Головною функцією K^+ є формування трансмембранного потенціалу з поширенням його зміни вздовж клітинної мембрани шляхом обміну з йонами Na^+ за градієнтом концентрацій.

Обидва елементи забезпечують регуляцію клітинного обміну і всередині клітин підтримують нейром'язову збудженість і роботу $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ насоса. Метаболізм цих елементів у стані йонів у кожному організмі – це міні колообіг, який в масштабах планети стає величезним, до того ж, до нього залучаються рослинні асоціації, переважно галофіти, колообіг на суходолі з масообміном $1,8 \cdot 10^9$ т/р, потужна міграція з водним стоком ($6 \cdot 10^9$ т/р) і, завдяки утворенню тільки легкорозчинних солей, атмосфера циклічна міграція в системах «суша – повітря», «океан – повітря».

7.2.7. Біогеохімічний колообіг лужноземельних металів

Серед лужноземельних металів, зі середніми величинами кларків у земній корі 3,96 % і 1,87 %, *відп.*, що займають головну підгрупу II групи періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва, головна роль в біогеохімічному колообігу належить Ca та Mg. Це пояснюється, по-перше, їхньою біофільністю, яка у Ca (0,14) вища, ніж у Mg (0,02); по-друге, нестійкістю до вивітрювання кальцієвих силікатів, вапняків – джерел Ca^{2+} , і розчинністю вапняків і доломітів у підкисленому середовищі:

$\text{MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ (підкисленість пояснюється утворенням слабкої карбонатної кислоти: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, що полегшує їх перехід у розчинний стан і, як наслідок, посилює міграційні властивості); по-третє, динамічною рівновагою між атмосферним CO_2 і аніонами HCO_3^- і CO_3^{2-} морських вод з максимальним вмістом йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} за величинами **таласофільності** для Ca^{2+} – 0,42 г/кг та Mg^{2+} 1,3 г/кг.

Для розуміння участі цих елементів у біогеохімічних колообігах необхідно обговорити фізіологічну роль цих елементів.

Кальцій має велике значення в фізіології організмів. Він включається до азотного та фосфорного метаболізму; необхідний для будови скелета тварин і людини – організації твердих структур; бере участь у таких важливих фізіологічних процесах, як регуляція коагуляції крові та внутрішньоклітинних процесів, серцевих і м'язових скорочень, проникності

клітинних мембран. Са – сильний конкурент для ін. металів за з'єднання з активними ділянками молекул білків.

Магній також відіграє важливу фізіологічну роль, надходить до організмів в основному з кухонною сіллю та з рослинною їжею, оскільки міститься в рослинах у порфіриновому ядрі хлорофілу – каталізатора фотосинтезу. Елемент входить до складу крові, м'язів та кісток – головних депо Магнію, його комплекси містяться в печінці, де використовуються для синтезу БАР. Магній стимулює утворення білків і нуклеїнових кислот, регулює зберігання та звільнення АТФ, знижує збудженість в нервових клітинах, укріплює імунну систему; він необхідний для забезпечення енергетики життєво важливих і мітохондріальних процесів. Магній, відомий як антистресовий біоелемент, є кофактором багатьох ферментативних реакцій, присутній в усіх органелах клітин рослин і рибосомах всіх організмів, має антиритмічну дію; йони Mg^{2+} є активними учасниками біоломінесценції. Магній вступає зі своїм аналогом по періодичній системі й антагоністом в організмі елементом Кальцієм в обмінні реакції. Дефіцит Mg в їжі, що збагачена на Са, призводить до затримки останнього в тканинах і їх обвапнування. Порушення Са-Mg-рівноваги призводить до рахіту, оскільки надлишок Mg з крові переходить у кістки, витискує Са. Біоконцентраторами Mg до 3 % є водорості, форамініфери (до 3,5 %), вапнякові губки (4 %)

Основне значення біологічний колообіг і водна міграція для лужноземельних металів на прикладі Са і Mg мають в системі «суходіл – океан», де їх кількість вимірюється $n \cdot 10^9$ т. Водорозчинні неорганічні сполуки Са та Mg (напр., бікарбонати) вимиваються в річкові води і наприкінці міграційного руху сягають океану. З океану вони попадають на сушу, де також має місце твердий стік і перенесення повітряними масами, напр., середній вміст Са в опадах над океаном складає 0,36 мг/л, над сушею – 3 мг/л. Лужноземельні метали з океану безперервно надходять в атмосферу.

Отже, обмін відбувається в системі «атмосфера – суходіл – океан». У біогеохімічному колообігу ураховується обмін у системі «суходіл – рослина», потоки якого пов'язані з вмістом Са та Mg у фотосинтетичних організмах і гетеротрофах і перевищують пул в екосистемі океану й опадах.

Техногенний вплив, що порушує глобальні цикли Са та Mg, орієнтований на обмінні процеси із заміщенням їх аналогом – стронцієм (для людини і тварин це пов'язано зі захворюваннями кісткової системи). Особлива небезпека пов'язана з втручанням в природний цикл його радіоактивного ізотопу ^{90}Sr , як це мало місце після Чорнобильської катастрофи.

7.2.8. Біогеохімічний колообіг важких металів

Як відомо, важкими металами (ВМ) прийнято вважати такі, атомна маса яких понад 50, а густина 8 г/см^3 . Найпоширенішими серед них, з високими кларками (у дужках), у літосфері є: Fe (4,65), Mn (0,1), Cr ($8,3 \cdot 10^{-3}$), Zn ($8,3 \cdot 10^{-3}$), Ni ($5,8 \cdot 10^{-3}$), Cu ($4,7 \cdot 10^{-3}$), Co ($1,8 \cdot 10^{-3}$), Pb ($1,6 \cdot 10^{-3}$), Sn ($2,5 \cdot 10^{-4}$).

Виключна роль ВМ у біосфері полягає у тому, що будучи в розсія-

ному стані в біосфері, вони здатні до утворення локальних акумуляцій, в яких їх концентрація у сотні та тисячі разів перевищує кларкові рівні.

Вивчення біологічної ролі ВМ встановлює їхній вміст у складі ферментів, біорегуляторів важливих процесів в організмі, гемоглобіну та міоглобіну крові, коринового ядра фталоціанінів. У той же час при перевищенні ГДК у компонентах біосфери ВМ стають небезпечними поллютантами і, потрапляючи в організм, важко виводяться та проявляють токсичну дію.

Джерелом їх надходження в біосферу є літосфера, «можливе їх потрапляння в процесі дегазації мантиї», за думкою В.В. Добровольського. Якщо Fe і Mn мають найбільші кларки в осадовій товщі та гранітному шарі, то найменші – належать ртуті ($8,3 \cdot 10^{-6}$), сріблу ($7 \cdot 10^{-6}$), золоту ($4,3 \cdot 10^{-7}$).

У гідросфері максимальні кларки у Mo, Zn, Fe і V, а мінімальний їх розподіл зафіксовано у Pb, Ag, Cd, Hg. Склад річкових вод при надходженні у Світовий океан зазнає глибокої трансформації: у воді річок вміст заліза перевищує такий в океані у 200 разів, а міді та цинку в 7 і 4 рази, *відп.* Але у водах океану збільшується концентрація Cu, Zn, Mo, V, Cd, Hg.

Час повного колообігу розчинних металів у водах океанів має широкий діапазон від 1150 р. у Pb до кількох сотень тис. років для Mo. Середню позицію займають Ag, Cd, V, Hg з періодом колообігу десятки тис. років.

Цікаві дані останніх років про циклічний обмін речовин між поверхнею суходолу й атмосферою: • до природної атмосферної міграції залучаються в основному ґрунтові частинки; •• у нижніх шарах атмосфери постійно присутні ВМ, носіями яких є аерозолі; ••• у колообіг важких металів залучаються рослини, оскільки в їх тканинах синтезуються металоорганічні сполуки, комплекси ВМ, а також містяться ВМ як поллютанти сучасного техногенезу. Розподіл ВМ на висоті 1 км над поверхнею Землі такий:

$10n \text{ нг/км}^3 \quad \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{V} > \text{Ni}; \quad n \text{ нг/км}^3 \quad \text{Cd} > \text{Se} > \text{Co} > \text{Hg}$

Легко підрахувати, що в об'ємі повітря 1 км^3 знаходиться від 1 г Cd, Se, Co, Hg, до кількох десятків грамів Zn, Cu, Mn, Cr, Pb, V, Ni. Отже, над всією поверхнею планети є тисячі тонн ВМ. Після розчинення твердих часточок металів у водному конденсаті, збагаченому на йони Cl^- та SO_4^{2-} , відбувається диференціація металів за їх здатністю розчинюватися та вимиватися атмосферними опадами. Дослідженнями встановлено загальне, майже однакове співвідношення розчинних і нерозчинних форм ВМ, хоча для окремого металу може бути переважання однієї з форм, *напр.*, стан Cu – водорозчинна форма, а стан Pb – нерозчинна.

Щодо находження ВМ у ґрунті, то в залежності від природи ВМ (Hg, Pb) міцно закріплюються в осадах або утворюють стійкі комплекси з карбоксильною групою гумусових кислот (Cd, Co). Ґрунтовий покрив активно бере участь у поповненні циклів і забезпечує біосфері високу стійкість.

Отже, хоча раніше вивчали тільки цикли біогенних елементів, а вивчення колообігів ВМ ігнорувалося, зараз однозначно встановлено існування їх біогеохімічних циклів, які є достатньо збалансованими й активно-

вані сучасним техногенезом. Біогеохімічний колообіг важких металів сполучає в собі їх біологічну міграцію та континентальний стік.

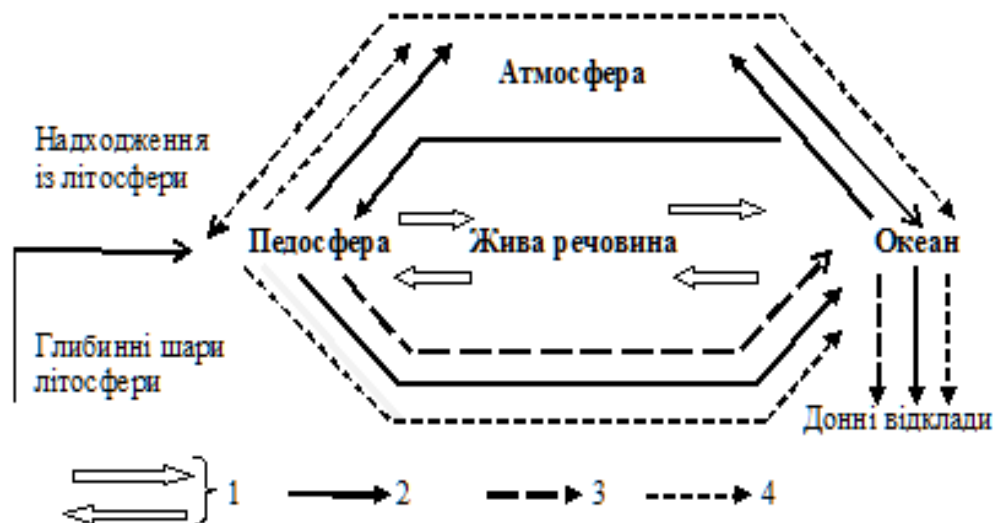


Рис. 3.5 – Загальна схема колообігів важких металів
1 – біогенна міграція; 2 – міграція йонів; 3 – міграція у складі розкладання органічної речовини; 4 – міграція дисперсних частинок

Пиловий винос вилучає з циклу значні кількості ВМ, однак ВМ Світового океану беруть участь у колообігу за рахунок утворення морських аерозолів. Характерною особливістю циклів ВМ є їх незамкнутість і взаємоперехід елементів-мігрантів між сусідніми циклами. Будь-які відхилення в одних циклах гасяться за рахунок інших, *напр.*, компенсування концентрації ВМ природного походження за рахунок техногенного. Загальний циклічний міграційний процес ВМ, крім Hg, ілюструє колообіг міді, *рис.* 3.5.

РОЗДІЛ 4. ОРГАНІЧНА ГЕОХІМІЯ

Глава 8. Органічна речовина: природні джерела, будова, ізомерія, класифікація

8.1. Органічна речовина як прояв живої речовини

Органічна речовина, у своєму вищому прояві – існуванні вуглеводів, ліпідів, білків і нуклеїнових кислот, а також речовин спрощеного складу – вуглеводнів, складає живу речовину біосфери і біогенну, і біокосну, всю фіто- та біомасу планети. Сполуки, утворені Карбоном, називають **органічними сполуками**, крім його оксидів, карбідів, карбонатної та ціанідної кислот, що відносять до неорганічних. Молекули органічних сполук, на відміну від неорганічних, містять С–Н-зв'язки і мають характерний С–С-скелет. Історичні корені назви залишилися у XVIII ст., коли джерелом органічних речовин вважали тільки живі організми.

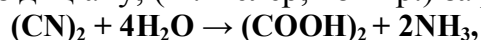
Дійсно, більшість органічних речовин виділено з живих організмів (кров, тканини, волосся, лімфа та ін.) або є продуктами життєдіяльності

організмів (віск, прополіс, деревинні смоли, сечовина, гуано, слина), а також утворилися в результаті різноманітних процесів розкладання органічної речовини за певних умов і тривалого часу (нафта, вугілля, природний газ, торф, сланці, озокерит). Тому спочатку їх вивчення джерелом одержання органічних речовин були будь-які рослинні об'єкти: деревина, листя, насіння, плоди, трави, квітковий пилок, гриби, обробкою яких одержували целюлозу, живильні речовини (крохмаль, сахарозу цукрових буряків глюкозу, фруктозу), рослинні волокна (бавовну), отрути (алкалоїди, лектини, глікозиди, *напр.*, соланін), мікотоксини (ергоалкалоїди), вітаміни, ефірні масла (ізопреноїди, *напр.*, камфору, скипидар, ментол), харчові олії (з насіння соняшника, плодів оливи), білки (зі сої), лігнін, грибкові антибіотики (пеніциліни, фітоалексини) і дріжджі, рослинні ферменти (уреазу).

Тваринні організми теж є важливим джерелом органічних речовин: харчових білків для ін. тварин і людини (м'язова маса, желатин), цінних вуглеводів (бджолиний мед), жирів (вершки і масло з молока), тваринних волокон (шовк, бавовна). Не так давно, з них одержували важливі гормони (інсулін), антибіотики (цефалоспорини), ферменти, *напр.*, трипсин, пепсин людини, ендонуклеазу кишкової палички.

Концепція можливості одержання органічної речовини тільки від живого організму була основою вчення віталізму. Руйнування підвалин помилкового віталізму здійснили хіміки, завдяки штучному одержанню органічних речовин тваринного і рослинного походження, а саме:

• шавлевої кислоти з диціану, (Ф. Велер, 1824 р.) за рівнянням:



•• сечовини з CO_2 і NH_3 (Ф. Велер, 1828): $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

•••сечовини з ціанаміду (С. Канніццаро, 1851): $\text{NH}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$, жироподібної (М. Бертло, 1854) і цукристої речовин (О.М. Бутлеров, 1861). Отже, штучний органічний синтез довів єдність і взаємозв'язок речовин живої та косної природи.

8.2. Унікальність хімічного елемента Карбону

Карбон є основним хімічним елементом органічних сполук, разом з Гідрогеном вони обидва утворюють кілька класів вуглеводнів. Приєднання до них Оксигену робить цей тріумвірат всемогутнім, оскільки він через різну будову функціональних груп утворює майже всі класи органічних оксигеновмісних сполук, крім тіоспиртів, амінів, амінокислот і білків. Ці класи органічних сполук включають ще два елементи – N і S. Фосфор у вигляді залишку фосфатної кислоти – складової нуклеотидних мономерів нуклеїнових кислот, завершує перелік головних елементів органічної речовини.

Отже, органічні речовини відрізняються від неорганічних, які утворені **всіма** елементами періодичної системи, дуже обмеженою кількістю біогенних елементів у своєму складі. Але родзинка полягає у тому, що сучасна кількість органічних сполук, створених цими кількома елементами – понад 10 мільйонів (!), перевищує кількість неорганічних, число яких на-

ближується до 700 тис., майже у 15 разів. Як це пояснити?

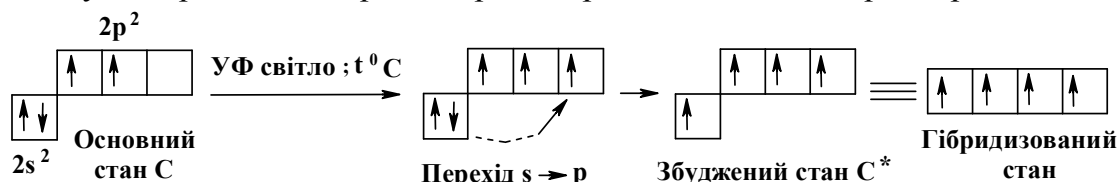
Почнемо з розгляду будови атома елемента Карбону на основі ядерно-електронної теорії будови атома, створеної Н. Бором (1913 р.). Основний стан електронної оболонки атома С: $1s^2 2s^2 2p^2$. Енергетично різні s - і p -орбіталі мають різну форму електронних хмар – кулі та гантелі, відп. Два неспарених електрони на зовнішній p -орбіталі надають атому можливість утворення двох зв'язків з ін. атомами, завдяки спаровуванню їхніх різноспінових електронів, в результаті взаємодії і перекривання двох одноелектронних орбіталей елемент С у сполуці одержить ступінь окиснення +2. Ці ковалентні зв'язки створюються за рахунок узагальнення зовнішніх неспарених електронів для створення більш стабільного і енергетично вигідного стану, якого набуває атом завдяки завершенню його зовнішнього електронного рівня. За рахунок створення зв'язків з атомом Оксигену одержують нову сполуку, *напр.*, С=О (карбон(II) оксид, або чадний газ).

Однак, в органічних сполуках С знаходиться у 4-хвалентному стані. Пояснення ситуації в тому, що при збудженні відбувається перехід одного зі спарених $2s$ -електронів на вільну p -орбіталь. Внаслідок енергетично вигідного стану існування 4-х неспарених електронів, атом С утворює сполуки, де проявляє ступінь окиснення +4 (*напр.*, CO_2) або -4 (*напр.*, CH_4). В цьому проявляється одна з особливостей атома С.

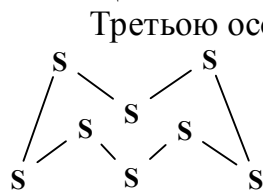
У насичених сполуках атом С утворює енергетично однакові 4 зв'язки, хоча електронні хмари цих зв'язків є різними: один s - та три p -електрони. Як пояснити цей феномен? Звернемося до концепції *гібридизації*.

Гібридизація атомних орбіталей – це спосіб створення нових вторинних гібридних орбіталей, деформованих і асиметричних за формою, за рахунок змішування первісних s - та p -орбіталей (або ін. типів d - або f -).

Гібридизація одного s -електрона (форма кулі), що залишився на своєму s -підрівні, та 3-х p -електронів приводить до т. зв. sp^3 -гібридизації.



Через щільнішу густину гібридизованих орбіталей і збільшену площу перекриття при утворенні зв'язків, останні будуть дуже міцними. Саме такі зв'язки у насичених вуглеводнів – алканів, що пояснює їх хімічну інертність. Цікаве комбінування орбіталей і є другою особливістю Карбону.



Третьою особливістю атомів С є схильність та здатність до утворення зв'язків один з одним, причому не слабких, які мають місце у пероксидних сполуках, що містять зв'язок $-\text{O}-\text{O}-$, та не коротких, що утворює сірка S_8 , а довгих і міцних ланцюгів $\dots-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\dots$

Унікальністю С-атомів також є можливість створювати численні комбінації їх сполучення один з одним таким чином, що при однаковому якісному і кількісному складі молекул, рівних молекулярних масах виникають різні структури з індивідуальними фізичними та хімічними властивостями – явище **структурної ізомерії**.

Незвичайність Карбону також доповнюють уявлення про різну просторову будову його сполук як прояв просторової ізомерії – **стереоізомерії**.

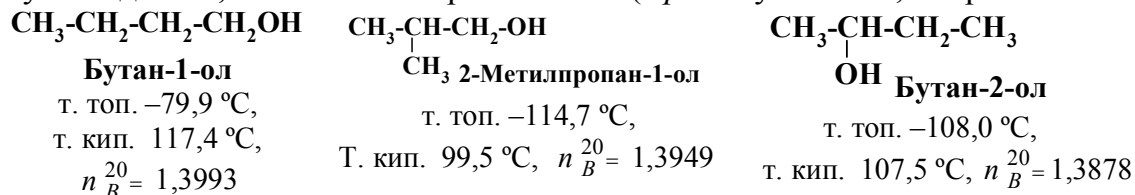
8.3. Теорія хімічної будови О.М. Бутлерова

Теорію хімічної будови як наукову класифікацію органічних сполук розробив О.М. Бутлеров у 60-ті рр. XIX ст. Розробка поняття при хімічну будову речовини, відкриття існування певного порядку сполучення атомів в молекулі дозволили з безлічі відомостей, фактів і знань того часу про органічні сполуки зробити чітку теорію – основу для пізнання сполук Карбону та можливості передбачати їхні властивості.

Теорія містить такі положення: • Атоми хімічних елементів, з яких складається молекула, сполучаються один з одним у певному порядку відповідно до їх валентності. • **Хімічна будова** – це порядок сполучення та характер зв'язків атомів в молекулі.

•• Хімічна будова молекули, також як і її якісний і кількісний склад, визначає фізичні та хімічні властивості речовини.

Це положення не тільки пояснює сутність **структурної ізомерії** – як існування сполук однакового якісного і кількісного складу, але різної структури, тому з різними хімічними і фізичними властивостями, але й дозволяє передбачити існування нових речовин, *напр.*, для бутанолу C_4H_9OH можуть бути складені чотири ізомерні формули за однаковою брутто-формулою $C_4H_{10}O$, з яких існування бутан-1-олу, 2-метилпропан-1-олу (ізобутилового спирту), бутан-2-олу (*втор*-бутилового) до того часу було відомим, але 2-метилпропан-2-ол (*трет*-бутиловий, спирт



$n_B^{20} = 1,3954$, т. топ. $25,0\text{ }^\circ C$, т. кип. $82,9\text{ }^\circ C$) існував тільки на папері як можливий додатковий ізомер бутанолу. Синтез невідомого ізомеру О.М. Бутлеровим (1863 р.) був найкращим доказом правильності його теорії та дійсного структурного різноманіття органічних сполук. Значення теорії хімічної будови, насамперед, у передбаченні нових сполук і можливості їх синтезу

••• **Хімічна будова** – це розподіл сил спорідненості атомів, внаслідок чого, за словами О.М. Бутлерова: «...атоми, впливаючи посередньо або безносе-

редньо один на одного, утворюють хімічну частинку». Взаємовплив атомів визначає, з одного боку, різноманітність хімічних і фізичних властивостей сполук, а з іншого боку – можливість прогнозування цих властивостей.

••• Просторове розташування атомів в молекулі також може бути причиною існування ізомерів – просторових антиподів.

8.4. Ізомерія органічних сполук

Історично відкриття явища ізомерії в 1823 р. належить німецьким хімікам Ю. Лібіху (1803–1873) і Ф. Велеру (1800–1882), які незалежно один від одного виявили існування аргентум ціанату ($\text{Ag-O-C}\equiv\text{N}$) й аргентум фульмінату (сіль «гримучої кислоти» $\text{Ag-O-N}\equiv\text{C}$) – солей однакового складу, але різних властивостей, внаслідок різної будови. До речі, існує ще один ізомер відповідного складу – аргентум ізоціанат Ag-N=C=O .

За сучасними поглядами серед органічних сполук розрізняють два основні типи ізомерії: **I) структурну** і **II) стереоізомерію**. Саме ізомерія пояснює величезну різноманітність органічних сполук з класифікацією видів на *рис. 4.1*.

I. Структурна ізомерія поділяється на 1) *статичну* і 2) *динамічну*.

1. Статична структурна ізомерія пов'язана з можливостями молекули утворювати різноманітні структури, тобто різні послідовності сполучення атомів в молекулі, за яких кожна структура відповідає індивідуальній сполуці, а їх перехід одна в одну є неможливим.

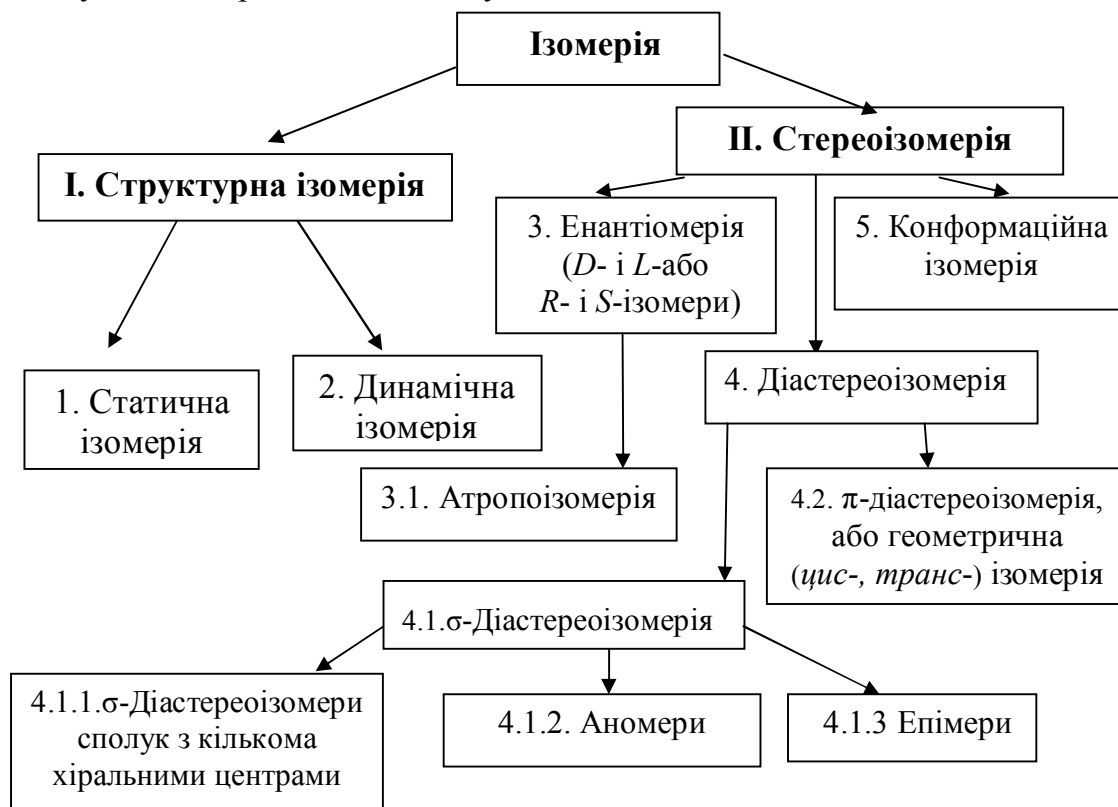
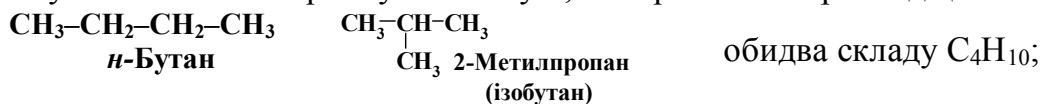
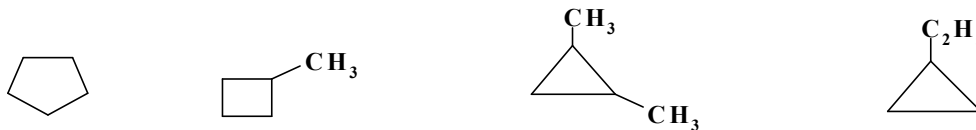


Рис. 4.1 – Види ізомерії органічних сполук

1.1. Ізомерія незамкненого ланцюга С-С-зв'язків, тобто різні комбінації сполучення атомів Карбону в молекулі, найпростіший приклад це:



Для циклічних сполук можлива структурна ізомерія циклу (C_5H_{10}):

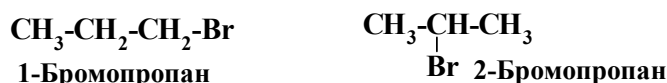


Циклопентан Метилциклобутан 1,2-Диметилциклопропан Етилциклопропан

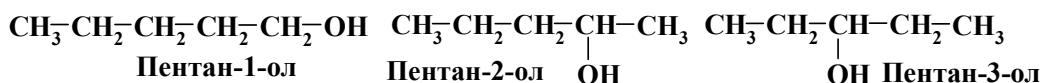
1.2. Ізомерія положення подвійних або потрійних зв'язків, замісників або функціональних груп. *Напр.*, • у випадку кратних зв'язків (для пентену C_5H_{10}): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ і $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;

Пент-1-ен Пент-2-ен

•• у випадку ізомерії положення замісників для бромпропану $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$:



••• у випадку ізомерії положення функціональної групи для $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$:



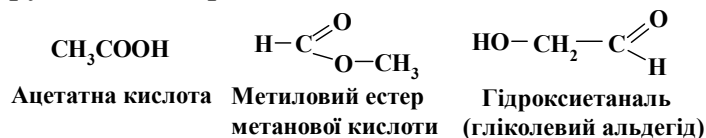
1.3. Міжкласова ізомерія – відповідність одній і тій же брутто-формулі сполук різних класів, *напр.*, міжкласові ізомери для брутто-формули C_3H_6 циклоалканів і алкенів:



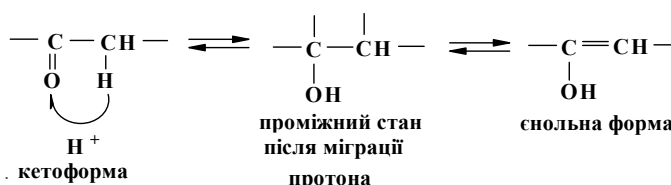
Циклопропан

Пропен

1.4. Ізомерія функціональних груп – різновид ізомерії, коли в ізомерах з однаковою брутто-формулою можуть міститися різні функціональні групи, *напр.*, для сполук брутто-формули $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ можливі структури з карбоксильною й естерною (складноєфірною) групами, а також з двома функціональними групами – спиртовою і альдегідною:



2. Динамічна ізомерія (від *гр. dynamis – сила*), або **таутомерія** (від *гр. tautos – той самий*) – це структурна зміна молекули внаслідок швидкого й оборотного перенесення в стані рівноваги її складових атомів, зазвичай в йонному стані, з утворенням нової молекули. Серед багатьох видів динамічної ізомерії особливо поширеною є **кет-енольна таутомерія** як типова прототропна ізомерія з внутрішньо-молекулярним переходом протона H^+ :

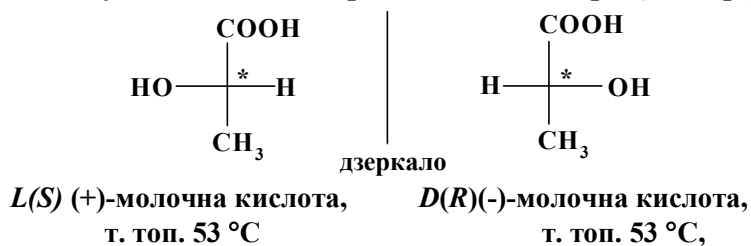


II. Стереїзомерія (від гр. *stereos* – просторовий + *isos* – однаковий + *meros* – частка), або **просторова ізомерія** – явище існування сполук з однаковою брутто-формулою й однаковим порядком сполучення атомів, але їх різним розташуванням у просторі, тобто різною конфігурацією атомів або їх угруповань у молекулах ізомерів. Засновниками стереохімії були Ж.А. Ле Бель і Я.Х. Вант-Гофф, які незалежно один від одного у 1874 р. сформулювали теорію просторового розташування атомів в молекулі з використанням тетраедричних моделей. Стереїзомерію поділяють на **три види**: *енантіомерію, діастереїзомерію і конформаційну ізомерію*.

3. Енантіомерія, або **оптична ізомерія** (від гр. *enantios* – протилежний + *meros* – частина) – вид стереїзомерії хімічних сполук, молекули яких за однакових брутто-формул і однакової послідовності зв'язків є асиметричними й дзеркальними відображеннями одна одної, тобто не суміщаються у просторі, мають 1 або кілька **хіральних** (застарілий термін «асиметричних») атомів Карбону з чотирма різними замісниками.

За фізичними і хімічними властивостями енантіомери є абсолютно ідентичними, але єдине, що їх відрізняє – це здатність до обертання площини поляризованого світла на однаковий кут, але в протилежні боки (лівообертаючий ізомер – у лівий, позначка «-», правообертаючий – у правий бік, позначка «+»). Хіральний атом позначається зірочкою – *С.

Класичним прикладом енантіомерії є молочна кислота формули $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}(\text{OH})\text{COOH}$ у вигляді т. зв. проєкції Е. Фішера (1891 р.):



Еквімолярна суміш 2-х енантіомерів – рацемат (*r*) молочної кислоти, т. топ. 18 °С, (±)

Рис. 4.2 – Проєкційні формули Фішера енантіомерів молочної кислоти

Позначка *D*- (від лат. *dexter* – правий) належить енантіомеру з конфігурацією проєкції Фішера, де атом Гідрогену зліва (або функціональна група ОН – праворуч); а позначка *L*- (від лат. *laevus* – лівий) – відповідає положенню атома Н праворуч, (або ОН-групи – ліворуч), причому напрям обертання (+ або -) не співвідносяться з *D*- і *L*-конфігураціями.

Енантіомери відрізняються фізіологічною дією на організм, *напр.*, амінокислоти білків живих організмів переважно належать саме до *L*-ряду, а *D*-амінокислоти виявлені тільки в складі деяких антибіотиків і бактерій. Навпаки, природні вуглеводні синтезуються переважно у вигляді *D*-енантіомерів. Це свідчить про стереоселективність біосинтезу. Цікаво, що енантіомери відрізняються навіть за органолептичними властивостями, *напр.*, (+)-карвон має запах кмину, а його (-)-антипод пахне м'ятою.

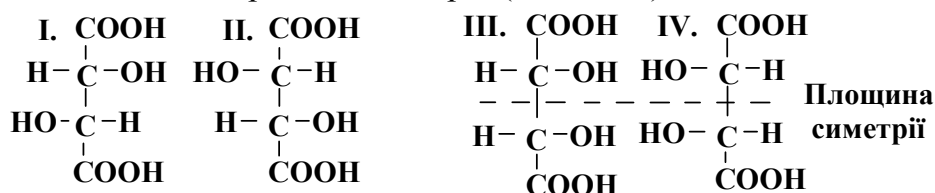
3.1. Атропоізомерія (повна назва *атропенантіоізомерія від гр. a – негативна частинка + tropos – обертаю + enantio – протилежний + isos – однаковий + teros – частка*) – різновид енантіомерії, коли оптична активність виникає у сполук з аксіальною (осевої) хіральністю через неможливість вільного обертання навколо простого зв'язку. Отже, відсутність хірального атома С* не обмежує появу оптичної ізомерії, напр., 2,2',6,6'-заміщений біфеніл (пунктиром помічено вісь хіральності).



4. Діастереоізомерія (від гр. *dia – крізь + stereos – просторовий + isos – однаковий + teros – частка*) – один з видів стереоізомерії сполук з кількома (2 і більше) хіральними атомами Карбону.

4.1. Різновид діастереоізомерії – явище існування ізомерів з різною конфігурацією замісників біля одного хірального атома С і однакового їх розташування навколо ін. хірального атома С, називається **σ -діастереоізомерією**. Загальна кількість стереоізомерів (N) відповідає математичній формулі: $N = 2^n$, де n – кількість хіральних атомів в молекуді.

У випадку винної кислоти, де $n = 2$, можливі 4 наступні конфігурації замісників біля двох хіральних центрів ($2C^*$ і $3C^*$):



Енантіомери I $D-(+)$ і II $L-(-)$ винні кислоти – *трео*-ізомери, т. топ. 170 °С

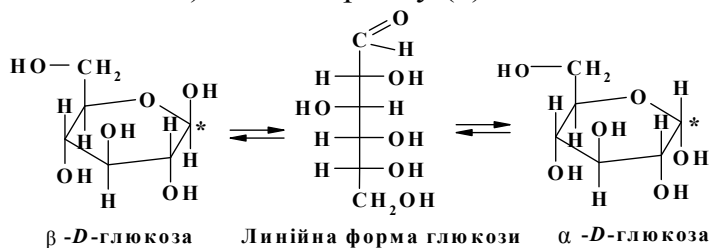
Мезо-Винна кислота,

III і IV – *ерупто*-ізомери, (\pm), т. топ. 140 °С

Форми III і IV мають площину симетрії і не є енантіомерами, а є єдиною сполукою, яка не проявляє оптичної активності – це *мезо*-форма, позначка (\pm). Суміш енантіомерів I і II також є оптично неактивною, т. топ. 205 °С, і ця речовина – рацемат (*r*), має власну назву – виноградна кислота. Ізомери I і III та II і III або I і IV та II і IV є **σ -діастереоізомерами** з різними фізичними властивостями: т. топ., т. кип., розчинністю.

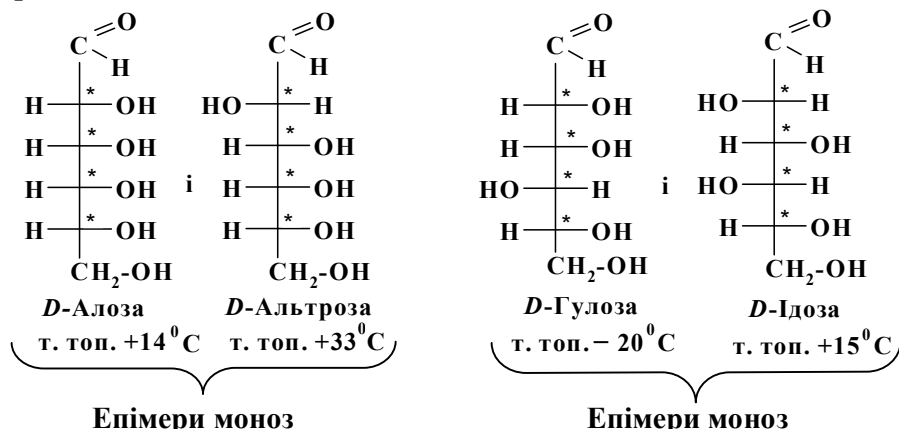
Різновидами безпосередньо σ -діастереоізомерів є **аномери** і **епімери**.

4.1.2. Аномери – діастереоізомери циклічних форм моноз (моносахаридів), що відрізняються тільки положенням глікозидного гідроксилу навколо т. зв. *аномерного* (напівацетального) атома Карбону ($*$) – додаткового хірального центра, який виникає внаслідок внутрішньомолекулярної циклізації моноз лінійної форми. Розрізняють α - і β -форми аномерів.

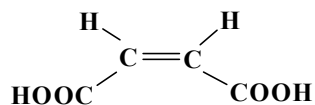


Важливість аномерних форм проявляється в таких природних феноменах як синтез крохмалю – тільки з α -аномерів глюкози, і клітковини – тільки з β -аномерів, що забезпечує їм різні фізичні та харчові властивості.

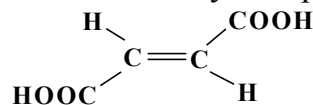
4.1.3. У випадку моносахаридів у лінійній формі з кількістю хіральних атомів понад 2-х, за умови різної конфігурації навколо одного, частіше верхнього, сусіднього з альдегідною групою, хірального C^* , спостерігається утворення стереоізомерів – **епімерів**, що за певних умов взаємно переходять один в одний (*явище епімеризації*). Пари *D*-алоза і *D*-альтроза або *D*-глюкоза і *D*-маноза, ін..з однаковою брутто-формулою – це пари епімерів з різними властивостями:



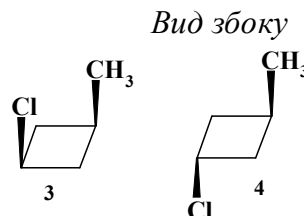
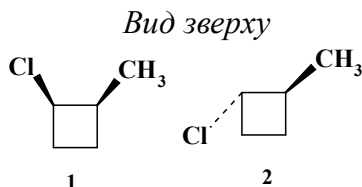
4.2. Також існує ще один вид стереоізомерії – **π -діастереоізомерія** – це **геометрична ізомерія**, або *цис*-, *транс*-ізомерія сполук з ізольованими подвійними зв'язками або циклічної будови. *Цис*-, *транс*-ізомерія виникає через неможливість вільного обертання замісників навколо атомів Карбону, сполучених подвійним зв'язком або у циклоалканів, внаслідок жорсткого розміщення різних замісників над або під площиною циклу. *Цис*-, *транс*-ізомери відрізняються просторовим розташуванням замісників відносно площини подвійного зв'язку $>C=C<$, $-N=N-$ або циклу. Їх приклади:



Малейнова (цис-бутендіова) кислота
т. топ. 130°C (термодинамічно нестійка)

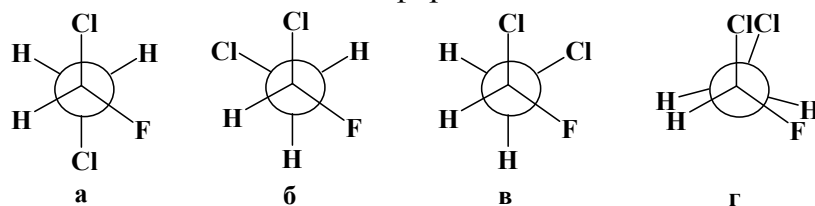


Фумарова (транс-бутендіова) кислота
т. топ. 286°C (термодинамічно стійка)



1 і 2 – цис- і транс-1-метил-2-хлороциклобутан; 3 і 4 – цис- і транс-1-метил-3-хлороциклобутан. Пояснення: клини (1, 2) позначають зв'язки від площини паперу уперед до читача або у (3, 4) перпендикулярні площині циклу; звичайні лінії – σ -зв'язки; пунктирні (2) – зв'язки циклу із замісником, який розташований під площиною циклу.

5. Конформаційна (від лат. *conformatio* – форма, розташування), або **поворотна ізомерія** – вид стереоізомерії, що зумовлюється вільним обертанням атомів або їхніх угруповань навколо простого σ -зв'язку, а також за рахунок вигинів зв'язків з короткочасною зміною форми молекули. Найбільш стійкі конфігурації називаються **конформерами**. Енергетично нерівноцінні конформації переходять одна в одну і знаходяться у динамічній рівновазі. Проекційні умовні формули конформерів запропонував М. Ньюмен. Молекула конформеру розглядається з торця вздовж зв'язку С–С, при цьому, *напр.*, для похідних етану, перший атом С позначається точкою, а другий – колом. Обертання навколо С–С зв'язку відбувається безперервно, і можливими є безліч конформаційних станів.



Конформації 1-флуоро-1,2-дихлороетану **а–в** – загальмовані, **г** - заслонена: Дуже цікавий феномен конформаційної ізомерії у циклоалканів, *див.* 11.1.2.

8.5. Класифікація органічних сполук

Все різноманіття органічних сполук можна класифікувати на основі різновидів карбонового ланцюга незамкненого (відкритого) і замкненого.

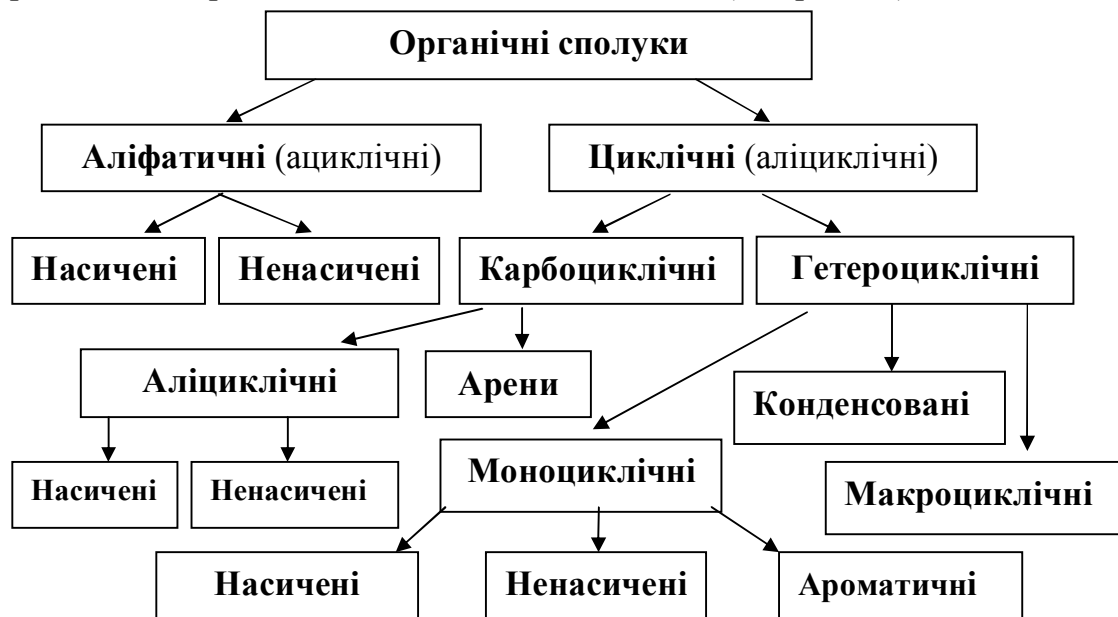
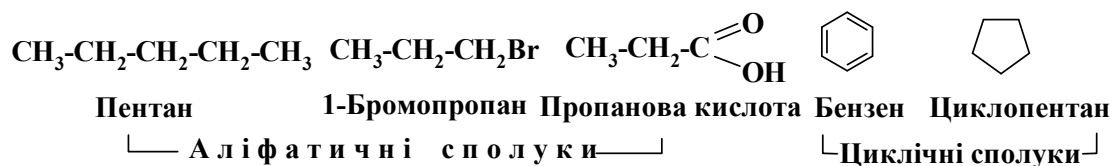


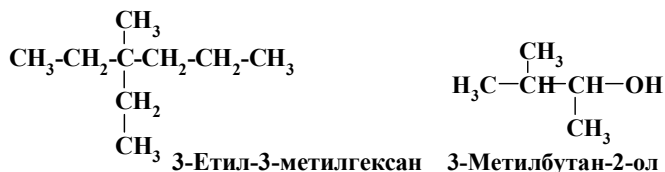
Рис. 4.2 – Класифікація органічних сполук

Аліфатичні (ациклічні) – це сполуки з відкритим С–С-ланцюгом. Аліфатичні сполуки, ланцюг яких не має розгалужень, називають *нормальними*, *напр.*, бутан, або *n*-бутан $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$, а також бутан-1-ол, або *n*-бутанол $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$. У випадку наявності розгалужень від головного С–С-ланцюга аліфатичні сполуки відносять до *розгалужених*.

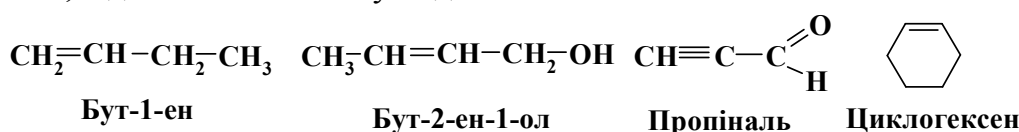
На відміну від них у **циклічних** із $n_C \geq 3$ – ланцюг замкнений.



Якщо в сполуках атоми С сполучені між собою тільки σ -зв'язками, то їх називають **насиченими**. Наявність в сполуках подвійних – σ - та π -зв'язків, або потрійних – σ -, π -, π -



зв'язків, відноситься такі сполуки до **ненасичених**:



Найпростіші органічні сполуки – **вуглеводні**, складені, щодо назви, з атомів С і Н. Класифікацію вуглеводнів представлено на *рис 4.3*.

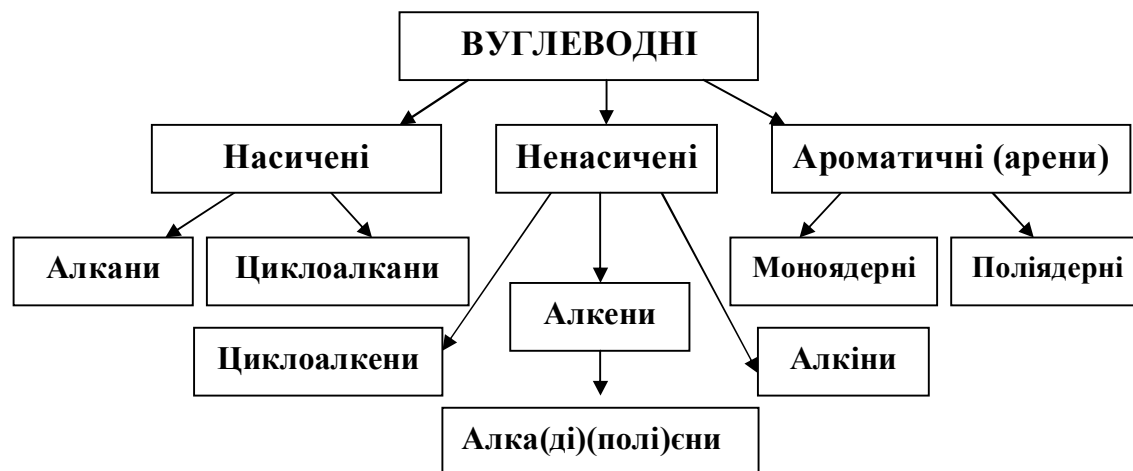


Рис. 4.3 – Класифікація вуглеводнів

Циклічні сполуки, що містять у вузлах циклу тільки атоми С, сполучені простими (σ -) зв'язками, називають **карбоциклічними**, які поділяються на **аліфатичні циклічні** (*напр.*, насичені: циклооктан; ненасичені: циклопентен) або *скор.* аліциклічні, і **ароматичні**, або **арени** (похідні бензену, ін.).



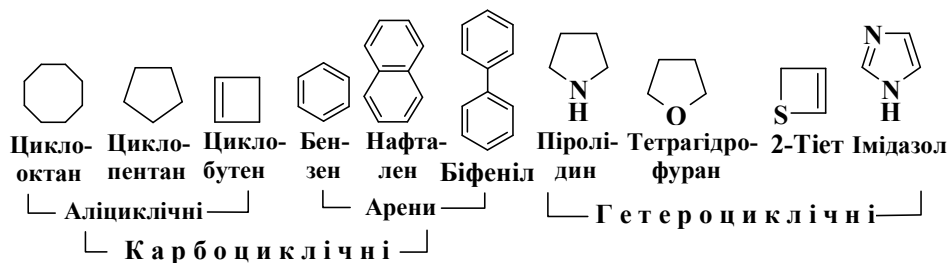
Ароматичні, в свою чергу, можуть бути моноядерними (бензен) або полядерними – конденсованими системами, що мають, меншою мірою, 2 спільних атоми С, тобто спільний зв'язок (*напр.*, нафтален) або ізольовані кільця, сполучені простим зв'язком (*напр.*, *пара*-терфеніл, біфеніл).

При заміщенні атома Гідрогену у вуглеводнях на певну *функціональну групу*, утворюються *відп.* класи функціональних похідних, *табл.* 4.1

Таблиця 4.1 - Класифікація органічних сполук за функціональною групою

| Функціональна група | Клас | Загальна формула | Суфікс в назвах за IUPAC | Префікс в назвах за IUPAC |
|--|--|--|---|---------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| -COOH | Карбонові кислоти Дикарбонові | $R-(C)OOH$ $R-COOH$ $HOOC(CH_2)_nCOOH$ | -ова (к-та) карбонова -діова к-та | Карбокси- |
| -SO ₃ H | Сульфонові к-ти | $R-SO_3H$ R = Alk, Ph | -сульфо- кислота | Сульфо- |
| -COOM | Солі карбонових к-т | $R-COOM$, де M – метал | Металкар- боксилат | Карбоксилато- |
| $R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ $R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ | Ангідриди кислот | $R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ $R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ | Ангідрид (R-C)-к-ти | - |
| $-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OR' \end{matrix}$ | Естери (заст. складні ефіри) | $R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OR' \end{matrix}$ | R'-карбок- силат R'-R-C-оат | R'-окси- карбоніл- |
| $-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown Hal \end{matrix}$ | Галогеноангідриди карбонових кислот | $R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown Hal \end{matrix}$ | R-карбоніл- галогенід | Галофор- міл- |
| $-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ | Аміди карбонових кислот | $R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ | R-карбоксамід R-C(=O)- амід | Карбамоїл- |
| -CN | Нітрили | $R-C \equiv N$ | -нітрил | Ціано- |
| $-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$ | Альдегіди | $R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$ R – Alk, цикло-Alk, Ph | -аль | Оксо- або карбоніл- |
| $\begin{matrix} O \\ \\ -C- \end{matrix}$ | Кетони | $R-C(=O)-R'$ | -он | Оксо- або карбоніл- |
| -OH | Спирти (аліфатичні, аліциклічні) Ароматичні спирти | ROH , де R = аліфатичний R = Ph-CH₂- або Bz (бензил) | -ол | Гідрокси- |
| -OH -SH | Феноли Тіофеноли | ROH, R = -C₆H₅, Ph C₆H₅SH | -ол (фенол) (тіофенол) | Гідрокси- Тіо- |
| -SH | Тіоли, тіоспирти (заст. меркаптани) | RSH R = алкіл та ін. | -тіол | Тіо- або меркапто- |
| -O- | Етери (раніше прості ефіри) | R-O-R' R = R' ; R ≠ R' | назва R + R' + «етер» | - |
| -O-OH -O-O- | Гідропероксиди Пероксиди | R-O-O-H R-O-O-R' | (-гідро)пер- оксид | R-(Гідро)- перокси- |
| -NH ₂ | Аміни | R-NH₂ | R-амін | Аміно- |
| =N-H | Іміни | R-CH=NH | -імін | Іміно- |

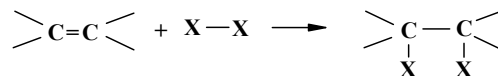
Якщо кільця, крім атомів С, містять т. зв. гетероатоми (від лат. *hetero* – *інший*) О, N, S, Р, тоді ці сполуки називають **гетероциклічні**, їх поділяють на насичені (піролідин), ненасичені (2-тіет) і ароматичні (імідазол):



8.5. Класифікація реакцій органічних сполук

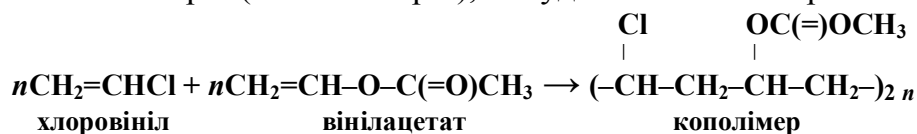
За характером перетворень реакції органічних речовин бувають такі:

I. Приєднання (від англ. *addition*, позначка *A* або *Ad*) – реакція субстрату і реагенту з утворенням тільки одного продукту за загальною схемою:

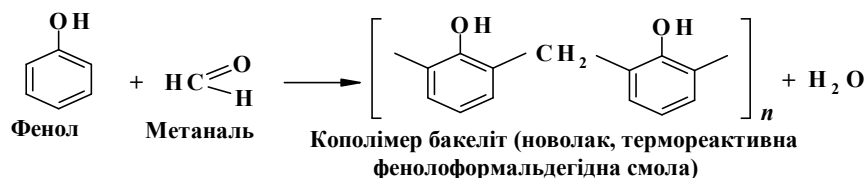


Різновидами реакцій приєднання до сполук з подвійним зв'язком є: **гідрування** – приєднання молекули водню; **гідратація** – приєднання молекули води; **гідрогалогенування** – приєднання молекули галогеноводню; **галогенування** – приєднання молекули галогену, що уточнюється в назві реакції як хлорування, бромовання тощо. Сполучення великої кількості однакових ненасичених молекул мономерів розглядається як **полімеризація** з $n\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow (\text{-H}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{-})_n$, утворенням **гомополімеру** – полімеру, мономер гомополімер поліетилен складеному з однакових ланок.

У випадку різних мономерів відбувається кополімеризація з утворенням кополімерів (співполімерів), побудованих з ланок різної природи:

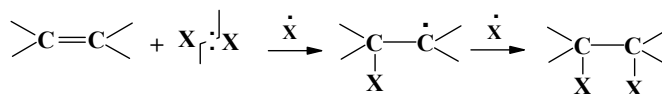


Ще один різновид кополімеризації – **реакція поліконденсації**, тобто – це реакція полімеризації з утворенням, крім основного продукту – полімеру, ще й побічного – низькомолекулярного продукту (напр., H_2O , NH_3 тощо):

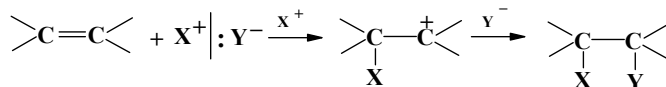


Механізм приєднання класифікують в залежності від природи реагенту та способу розриву зв'язку з утворенням атакуючої частинки електрофільної (X^+ , A_E), нуклеофільної (X^- , A_N) чи радикальної природи ($\dot{\text{X}}$, A_R):

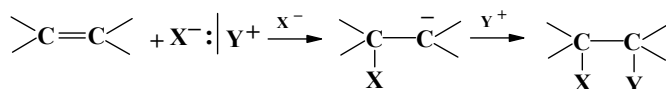
• Радикали утворюються при гомолітичному розриві зв'язку реагенту; реакція A_R



• Електрофільні агенти – при гетеролітичному розриві зв'язку з діючою позитивною частинкою електрофілом (від англ. *electro* – електрон, *phileo* – люблю).



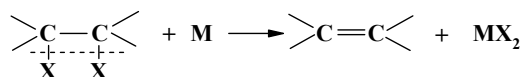
• Нуклеофільні діючі частинки утворюються також при гетеророзриві зв'язку в реагенті, але вони мають негативний характер, а механізм реакції буде A_N :



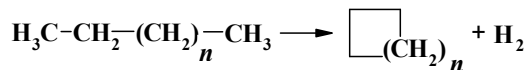
II. Заміщення (від англ. *substitution*, позначка *S*) – реакція заміщення у субстраті атомів H або ін. на атоми або угруповання реагенту. Механізми заміщення поділяють у залежності від природи атакуючої частинки на:

- Радикальне заміщення – S_R : $R-H + \dot{X} \longrightarrow R-X + \dot{H}$
- Електрофільне заміщення – S_E : $R-H + X^+ \longrightarrow R-X + H^+$
- Нуклеофільне заміщення – S_N : $R-X + Y^- \longrightarrow R-Y + X^-$

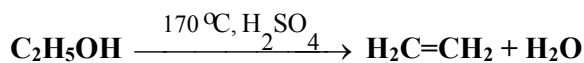
III. Елімінавання, або відщеплення (від англ. *elimination*, позначка *E*) – це відщеплення від молекули субстрату двох **віцинальних** (сусідніх) атомів із утворенням подвійного зв'язку в молекулі продукту реакції:



Відщеплення двох **кінцевих** атомів H із замкненням є **реакцією циклізації**:

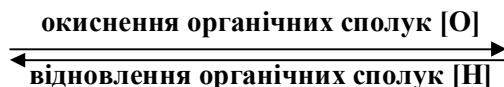
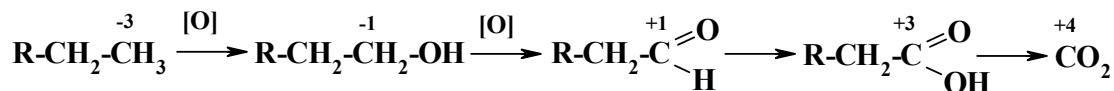


Реакція відщеплення води має власну назву – **дегідратація**, напр., відщеплення води від спиртів під дією водовбирних речовин:



За аналогією: реакція відщеплення водню відома як **дегідрування**, а відщеплення галогеноводнів – **дегідрогалогенування**.

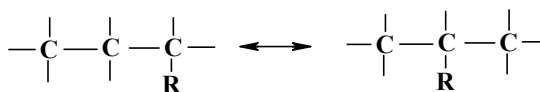
IV. Окиснення-відновлення – це реакції, в яких під дією реагенту-окисника (O_2 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, CrO_3 та ін.) збільшується ступінь окиснення атома Карбону (від -4 у CH_4 або -3 в ін. насичених вуглеводнях до -1 , $+1$, $+3$, $+4$) в молекулі субстрату, що відіграє роль відновника, з утворенням оксигеновмісного продукту.



Реакція горіння як різновид реакції окиснення-відновлення є властивою майже всім органічним речовинам, її продуктами є CO_2 і H_2O .

V. Перегрупування, або ізомеризація – це внутрішньомолекулярна реакція переважно йонного механізму, що приводить до зміни розташування

замісника навколо атомів Карбону
C–C-ланцюга органічної сполуки:



Глава 9. Аліфатичні вуглеводні

До аліфатичних (від гр. *áleiphar* – олія, смола, жир) насичених вуглеводнів належать сполуки з відкритим ланцюгом – **алкани** і замкненим ланцюгом, що утворюють, в залежності від довжини ланцюга, різноманітні цикли – **циклоалкани**. В аліфатичних насичених вуглеводнях атоми Карбону між собою і з Гідрогеном сполучені тільки простими σ -зв'язками.

9.1. Загальна характеристика алканів

Алкани, або **парафіни** (від лат. *parrum affinis* – малоактивний, який не має спорідненості) – це сполуки гомологічного ряду метану з простими σ -зв'язками між C–C атомами ланцюга загальної формули C_nH_{2n+2} , що відрізняються один від одного на гомологічну різницю $-CH_2-$. Через лінійність ланцюгів та наявність тільки простих зв'язків їх також називають насиченими, або ациклічними, тобто нециклічними.

Надання назви «парафін» належить німецькому хіміку К. Райхенбаху (1830), який перегонкою букової смоли виділив суміш вищих вуглеводнів, але вважав її індивідуальною сполукою. Пізніше стали відомі ін. представники цього ряду вуглеводнів. Англійський вчений Х. Уетс (1868) запропонував об'єднати гомологи метану під загальною назвою «парафіни» (від лат. *parrum affinis* – малоактивний). Найновітніша назва класу – **карбани**.

Стан гібридизації атомів Карбону алканів – sp^3 . Чотири гібридні орбіталі атома C у першого члена ряду – метану, розташовані таким чином, що їх осі у просторі спрямовані до вершин тетраедра під кутом $109^\circ 28'$.

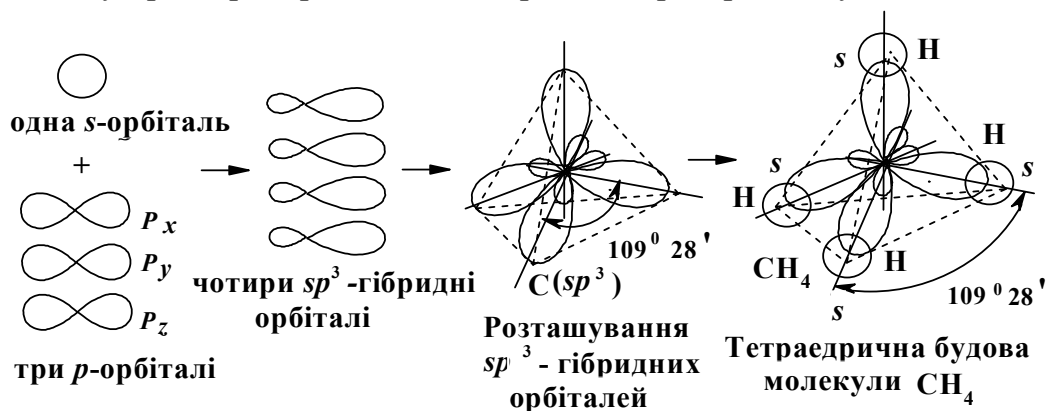
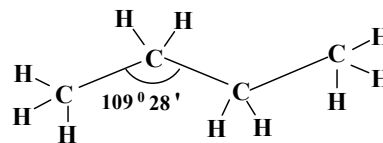


Рис. 4.4 – Утворення sp^3 -гібридних орбіталей і σ -зв'язків в метані

Просторова тетраедрична будова та кут $109^\circ 28'$ зберігаються у всіх гомологів ряду метану, і при $n \geq 2$ будова їх молекул має зигзагоподібну форму, *напр.*, для бутану:



Назви і формули гомологів ряду метану та їх радикалів, а також важливі фізичні властивості та кількість ізомерів представлені у *табл.* 4.2.

Таблиця 4.2 – Гомологічний ряд алканів

| Назва | Формула | T _{кип.} | T _{топ.} | Первинний радикал | Кількість ізомерів |
|------------|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--|------------------------|
| Метан | CH ₄ | -161,5 | -184,0 | Метил CH ₃ – | 1 |
| Етан | C ₂ H ₆ | -88,3 | -172,0 | Етил C ₂ H ₅ – | 1 |
| Пропан | C ₃ H ₈ | -42,2 | -189,9 | Пропіл C ₃ H ₇ – | 1 |
| Бутан | C ₄ H ₁₀ | -0,5 | -135,0 | Бутил C ₄ H ₉ – | 2 |
| Пентан | C ₅ H ₁₂ | 36,2 | -131,0 | Пентил C ₅ H ₁₁ – | 3 |
| Гексан | C ₆ H ₁₄ | 69,0 | -94,3 | Гексил C ₆ H ₁₃ – | 5 |
| Гептан | C ₇ H ₁₆ | 98,4 | -90,5 | Гептил C ₇ H ₁₅ – | 9 |
| Октан | C ₈ H ₁₈ | 125,8 | -56,5 | Октил C ₈ H ₁₇ – | 18 |
| Нонан | C ₉ H ₂₀ | 150,8 | -53,7 | Ноніл C ₉ H ₁₉ – | 35 |
| Декан | C ₁₀ H ₂₂ | 174,0 | -30... -32 | Децил C ₁₀ H ₂₁ – | 75 |
| Ундекан | C ₁₁ H ₂₄ | 195,8 | -26,5 | Ундецил C ₁₁ H ₂₃ – | 159 |
| Додекан | C ₁₂ H ₂₆ | 214,5 | -12,0 | Додецил C ₁₂ H ₂₅ – | 355 |
| Тридекан | C ₁₃ H ₂₈ | 234,0 | -6,2 | Тридецил C ₁₃ H ₂₇ – | 802 |
| Тетрадекан | C ₁₄ H ₃₀ | 252,5 | 5,5 | Тетрадецил C ₁₄ H ₂₉ – | 1858 |
| Пентадекан | C ₁₅ H ₃₂ | 270,5 | 10,0 | Пентадецил C ₁₅ H ₃₁ – | 4347 |
| Ейкозан | C ₂₀ H ₄₂ | 205,0 ¹ | 36,8 | Ейкозил C ₂₀ H ₄₁ – | 366319 |
| Гектан | C ₁₀₀ H ₂₀₂ | - | 115,4 | Гектил C ₁₀₀ H ₂₀₁ – | 5,921·10 ⁴⁰ |

¹ при 15 мм рт. ст.

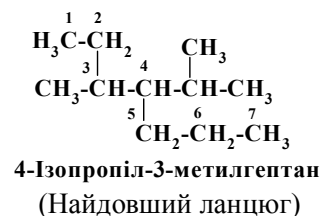
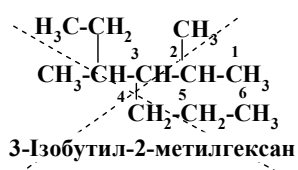
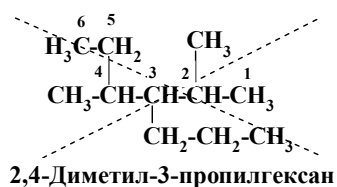
Залишок алкану, що утворюється після відокремлення від молекули атома Гідрогену, називають алкілом, або радикалом, позначка Alk або R–. Назва подібних первинних залишків утворюється шляхом заміни суфікса –ан алканів на –іл (ил), див. табл. 4.2. Члени гомологічного ряду (гомологи) відрізняються від сусідніх на *гомологічну різницю* – групу –CH₂–.

Поява структурних ізомерів починається вже з бутану. Їх число зі зростанням С–С-ланцюга сильно збільшується і сягає величезної кількості. Оптичні ізомери виникають у C₇H₁₆, а конформери – вже з етану.

9.2. Номенклатура алканів

Принцип складання назв замісничової номенклатури IUPAC полягає у пошуку найдовшого ланцюга, його правильної нумерації з того кінця, до якого ближче розгалуження. У випадку симетрії замісників начало ланцюга визначає кількість розгалужень. Назві замісника передус **локант** – це номер атома С зі замісником у ланцюзі. Назва алкана має суфікс –ан.

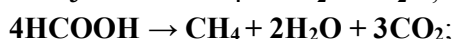
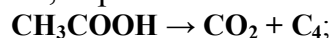
Вибір найдовшого ланцюга алканів демонструють формули:



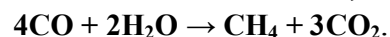
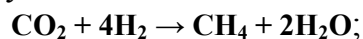
бл. 2 %, а на Титані – супутнику Сатурна, вміст рідкого метану в озерах становить 1,8 %, він бере участь у колообігу у вигляді метанових дощів.

Метан утворюється при розкладанні рослинних і тваринних решток без доступу повітря у кам'яновугільних пластах рудників і шахт, у засто-яних водоймах і болотах, тому виникли й ін. його назви – рудниковий і бо-лотний газ. Такі галузі народного господарства, як розведення худоби, ви-рощування рису, створення полів у тропічних джунглях і саванах, а також будь-яке спалювання біомаси, сприяють надходженню CH_4 в атмосферу.

Величезну роль в утворенні метану відіграє діяльність бактерій метаногенів – організмів групи археїв, діяльність яких спрямована на розкладання метанолу, ацетатної, мурашиної, карбонатної кислот до CH_4 :



Ці гетеротрофні форми бактерій, які також розвиваються за рахунок солей жирних кислот, нафти, метилтіолу та метиламінів, мешкають у кишківнику худоби, ціанобактеріальних матах карбонатних гідротерм, у прісних безкис-невих еконішах. Їх використовують в спеціальних бродильних установках з перспективою масштабного одержання біопалива в майбутньому. Відома група автотрофних метаногенів, що поширені у підземних водах і відкла-деннях мулів водойм, які здійснюють реакції:



Всі реакції відбуваються з виділенням енергії, найбільш енергоємними є перетворення CH_3OH і HCOOH , величини їх $\Delta G^\circ = -323$ і -281 кДж/моль, *відп.* Нагадаємо, що знак мінус ΔG° указує на самовільність їх перебігу.

Серед вищих алканів є БАР – феромони, *напр.*, 2-метилгептадекан, деякі види орхідей приваблюють комах-запилювачів шляхом їх виділення. Відомі речовини-вологозберігачі, що тонкою плівкою вкривають поверхню листя або плодів і протидіють випаровуванню вологи, *напр.*, унтриаконтан $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$ – компонент восків плодів і листя тропічних рослин.

Феромони комах і деяких видів рослин – це природні речовини, які комахам виділяють і здатні уловлювати навіть у незначній кількості, реагу-ючи на них як на певну інформацію – керівництво до дії. Серед феромонів є статеві, сигнальні (тривоги і небезпеки), збуджувачі запилення, заманю-вання жертв, посилення харчової, рухливої, трудової активності. До речі, запах 2-метилгептадекану є привабливим секс-атрактантом самиць тигро-вого метелика; а *n*-ундекан здатний збирати комах деяких родин до зграї.

Нафта (*тюрк. нефт*) – мінеральна рідка горюча масляниста на дотик речовина, не розчинюється у воді, темно-бурого або чорного кольору зі слабкою флуоресценцією, легша за воду, $\rho = 0,79\text{--}0,97$ кг/дм³. Залягає в осадовій оболонці надр землі й дна океану, т. зв. «кишенях»; використо-вується як паливо, а також як сировина для одержання цінних продуктів.

Гіпотези походження нафти беруть свій початок з XVIII ст., коли П.Ф. Генкель, а пізніше М.В. Ломоносов (середина XVIII ст.) обгрунто-

ували у своїх трактатах її біологічне походження. Генкель вважав, що нафта утворюється з решток рослин і тварин, Ломоносов – що вона є проміжним продуктом на стадії утворення кам'яного вугілля. У 1805 р. О. Гумбольдт виказав думку про мінеральне походження нафти. У 1877 р. Д.І. Менделєєв сформулював хімічну гіпотезу про утворення нафти як продукту взаємодії карбидів металів з водою на великих глибинах (під тиском) і високій температурі. Космічну теорію її походження висунув М.О. Соколов (1892), який для доведення своєї теорії наводив факти знаходження вуглеводнів у метеоритах. Кінець безлічі гіпотез і розброду думок про походження нафти прийшов з виходом книжки І.М. Губкіна «Учення про нафту» (1932), в якій розвивалась ідея її рослинно-тваринного походження з органічних відкладів мілководних морських водойм – сапропелю (гнилий мул), за період від кембрію до четвертинного періоду.

За уявленнями І.М. Губкіна та за його теорією осадо-міграційного походження нафти і природного газу процес нафтоутворення відбувався в кілька стадій і починався з осадонакопичення решток живих організмів, у т. ч. зоо- і фітоплатону та бентосу, їх розкладення під дією бактерій і кисню. Далі після тривалого ущільнення та обезводнення йдуть такі стадії:

Біохімічна (діагенез) – утворення за умов обмеженого доступу кисню в донних відкладах нерозчинного керогену, що складався з трансформованих решток морських і озерних мікроорганізмів, рослин і тварин з включеннями теригенних детритів. Спочатку формувалися геополімери, схожі на ґрунтовий гумус через вміст гумінів, гумусових і фульвокислот.

Протокатагенез – опускання пластів органічних решток на глибину до 2 км при повільному підвищенні температури та тиску.

Мезокатагенез – головна фаза утворення нафти з опусканням пласта до глиб. 4 км та сягання температури до 150 °С, коли за умов підвищеного тиску відбувається утворення *рідких вуглеводнів*. Відгонка нафти через різницю тисків і винос її в піщані пастки завершують цю стадію. Стадія проходить в зоні геохімічних дій.

Апокатагенез керогену – процес газоутворення при зниженні пласта до глиб. 4,5 км і сяганні бл. 250 °С, коли утворюються метан та його газові гомологи внаслідок крекінгу низькомолекулярних вуглеводнів.

Отже, формування біогенних відкладів – нафти, торфу, вугілля, газу, було пов'язане з трансформацією геологічних циклів у біогеохімічні. Основним стартовим матеріалом для родовищ нафти і газу був кероген. **Кероген** – це комплексна високомолекулярна органічна речовина, розсіяна в осадових породах, найпоширеніша форма органічного Карбону планети.

Серед факторів, що визначають склад нафти, треба назвати умови поховання органогенних порід, їх термічну еволюцію, вторинні процеси трансформації.

За хімічним складом *нафта* – складна суміш вуглеводнів (98 %) різної молекулярної маси (від C₅ до C₇₀), головним чином – рідких

вуглеводнів, в яких розчинені тверді і газуваті, зазвичай це:

- ❖ **насичені вуглеводні ряду метану** (алкани), лінійні або розгалужені;
- ❖ **циклоалкани** (нафтени) загальної формули (C_nH_{2n});
- ❖ **ароматичні вуглеводні** – ненасичені циклічні сполуки ряду бензену, загальної формули C_nH_{2n-6}, а також у важкій нафті до 20 % смолистих і асфальтових речовин.

Крім того як домішки присутні:

- ❖ **алкени** – їх знаходження в незначній кількості відмічено у нафтах більшості родовищ, тобто відсотковий вміст дуже малий, виняток – родовища Канади, що містять суміш алкенів від C₆H₁₂ до C₁₂H₂₆;
- ❖ **оксигеновмісні сполуки** – нафтенові кислоти, феноли, асфальто-смолисті речовини;
- ❖ **сульфуровмісні сполуки** – гідрогеносульфур H₂S, тіоли (меркаптани) RSH, сульфіди, похідні тіофену;
- ❖ нітрогеновмісні гомологи гетероциклічних сполук (піридину, хіноліну);
- ❖ розчинені в нафті газу, вода і деякі мінеральні солі.

Елементний склад нафти: С – 80-85 %; Н – 10-14 %; S – 0,01–7 %; N – 0,01 %; O – 0–7%. Залежно від географічного розташування родовища нафта має різне співвідношення компонентів, її склад не може бути постійним, через різні кліматичні та фізичні умови утворення. Парафінові – це нафти Техаса, Пенсільванії (США), Грозного (Росія), Кувейта, Борислава (Україна). Якщо переважає ароматичний компонент, нафту називають ароматичною (Урал, Росія); аліциклічний – циклопарафіною (циклоалкановою) Баку, Азербайджан; Каліфорнія, США); алкеновий – олефіною (Канада).

Переробкою нафти отримують цінні нафтопродукти, які, на жаль, також є дуже небезпечними для біосфери, як і сама нафта.

Первинна переробка нафти полягає в її перегонці, яку здійснюють на нафтопереробних заводах після видалення при 40 °С попутних газів; газова фракція містить нормальні і розгалужені алкани C₁–C₄.

При перегонці нафти утворюються світлі нафтопродукти:

- ❖ *петролейний ефір*, або газолін (50–70 °С), що містить вуглеводні C₅–C₇;
- ❖ *бензин* (70–120 °С) зі складом вуглеводнів C₆–C₉;
- ❖ *лігроїн* (120–150 °С), що містить C₁₀–C₁₁;
- ❖ *гас* (150–230 °С), складу C₁₁–C₁₂;
- ❖ *газойль* (230–300 °С), що містить C₁₃–C₁₇;
- ❖ *солярні масла* (> 300 °С), C₁₈–C₃₈;
- ❖ *мазут*, який переганяють під зниженим тиском для запобігання розкладання і виділяють *мастила* – *веретенне, машинне, циліндрове, вазелінове*. З мазуту деяких сортів і з мастил одержують *вазелін* і *парафін*.
- ❖ Залишок – *нафтовий пек*, або *гудрон*, використовують як асфальт.

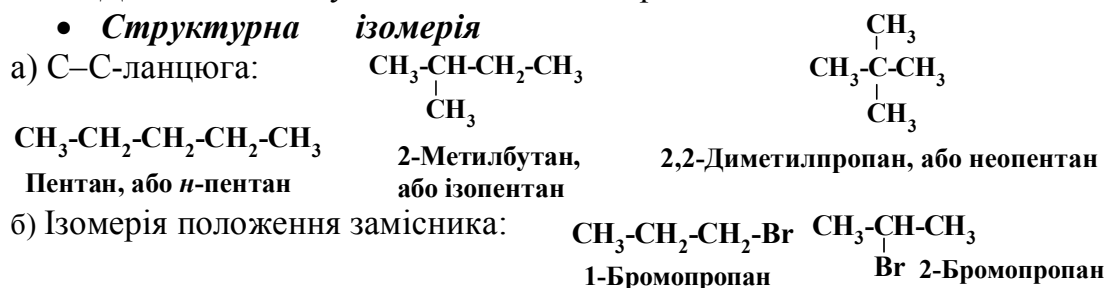
Вторинна переробка нафти полягає у зміні структури вуглеводнів, що входять до складу нафти, це – **крекінг** різних видів, тобто розщеплення

довгих молекул вуглеводнів на коротші, для збільшення виходу палива.

Природний газ – суміш газуватих алканів $C_1 - C_4$ з домішками N_2 , H_2 , Ar , He , іноді містить CO_2 , H_2S і тиоспирти. Склад природного газу залежить від родовищ, приблизне співвідношення його складових: 77–98 % CH_4 ; 0–4,4 % C_2H_6 ; 0–1,7 % C_3H_8 ; 0–0,8 % C_4H_{10} ; 1,4–12 % $N_2 + CO_2$.

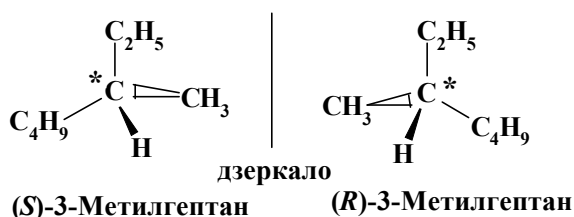
9.4. Ізомерія алканів

Для алканів існує кілька видів ізомерії:



• **Конформаційна ізомерія**, починаючи з етану, див. 8.4.(II.5).

• **Енантіомерія**, або **оптична ізомерія** для розгалужених алканів, можлива з гептану, тобто за умов $n_C \geq 7$. Виникає хіральний центр C^* із замісниками H , CH_3 , C_2H_5 , C_xH_{2x+1} , де $x \geq 3$.



9.5. Фізичні та хімічні властивості алканів

9.5.1. Фізичні властивості

За нормальних умов ($t = 273$ °C, $p = 101,325$ кПа) агрегатний стан алканів зі збільшенням довжини ланцюга змінюється від газуватого $n = 1-4$ і рідкого $n = 5-14$ до твердого $n > 15$; при цьому зростають густина і в'язкість; температури кипіння (т. кип.) і топлення (т. топ.), див. табл. 4.2, у нормальних (нерозгалужених) алканів вище, ніж у їх розгалужених ізомерів. Алкани – це горючі, з високою теплотворною здатністю неполярні речовини, легші за воду, нерозчинні у воді, добре розчиняються у гідрофобних розчинниках за принципом «Подібне розчинюється у подібному».

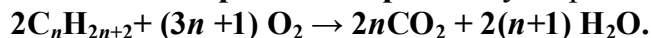
9.5.2. Хімічні властивості

Серед органічних речовин алкани є найінертнішими сполуками, вони не реагують з кислотами, лугами, сильними окисниками, за що видатний російський хімік М.Д. Зелінський назвав їх «хімічними мерцями».

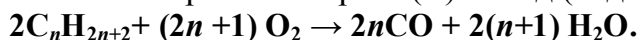
Характерними реакціями для них є **радикальне заміщення** S_R , – крім того, за жорстких умов за рахунок розриву С–С-зв'язків алкани здатні зазнавати термічного або каталітичного **крекінгу** – розщеплення молекул.

А. Реакції розщеплення. А.1. Реакції окиснення – це екзотермічні реакції часткового або повного розриву С–С-зв'язків алканів з утворенням

різноманітних продуктів – інших алканів, спиртів, кетонів, альдегідів. Різновидом повного окиснення є **реакція горіння** з утворенням CO_2 і H_2O :



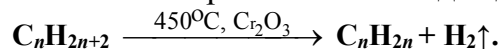
Продуктом неповного згоряння є карбон(II) оксид (чадний газ) CO .



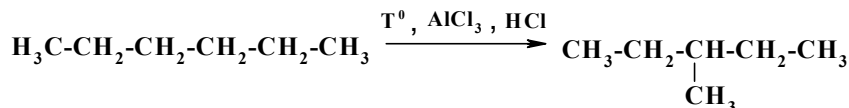
А.2. Крекінг – високотемпературна деструкція алканів з метою підвищення виходу паливних низькомолекулярних алканів. Розгалужена складова бензину – ізооктан (2,2,4-триметилпентан) – це найкраще паливо для ДВЗ автомобілів, що додатково отримують розщепленням молекул високомолекулярної частини нафти: $\text{C}_{16}\text{H}_{34} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{16} + \text{C}_8\text{H}_{18}$.

Крекінг буває **термічний**, що зумовлюється тільки високою температурними умовами $540\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$ і $p = 2\text{--}7$ МПа (відкриття В.Г. Шухова, 1881), і **каталітичний** – термічний процес (бл. $450\text{ }^\circ\text{C}$, атмосферний тиск) зі застосуванням каталізаторів, алюмосилікатів або кислот Льюїса (BF_3 , AlCl_3).

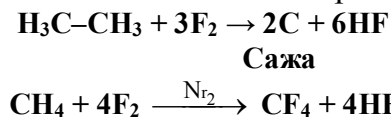
А.3. Дегідрування – реакція розщеплення зв'язків $\text{C}\text{--}\text{H}$ з відщепленням молекули водню. Каталітичний термоліз алканів дегідрує їх до ненасичених вуглеводнів:



А.4. Ізомеризація – каталітична реакція утворення ізомерів при нагріванні у кислому середовищі з кислотами Льюїса:



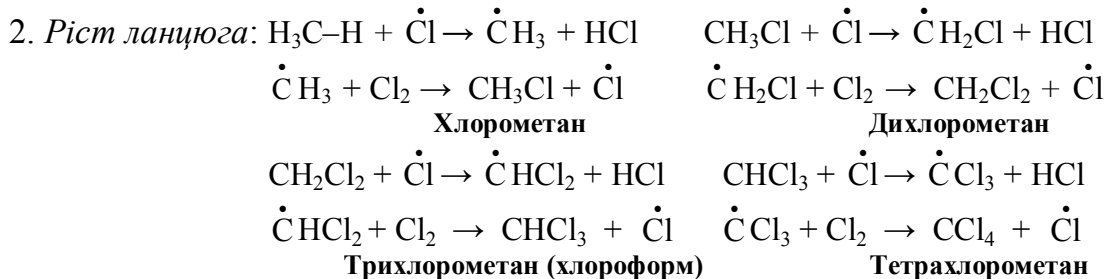
Б. Реакції радикального заміщення. Б.1. Галогенування – реакція Ж. Дюма, це заміщення атомів Гідрогену в молекулах алканів на галогени, реакційна здатність яких зменшується в ряду: $\text{F} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{I}$. Екзотермічна і вибухонебезпечна реакція флуорювання не дозволяє одержати флуоровмісні алкани, зазвичай застосовують метод розведення з N_2 :



Хлоруванням одержують суміш корисних продуктів, цей процес ступеневий, його радикальний ланцюговий механізм встановив радянський хімік М.М. Семенов (1930) за такими стадіями

1. *Ініціювання реакції, або зародження ланцюга.* Радіоліз або фотоліз галогенів під дією УФ випромінювання через стадію збудження галогену (стан збудження позначається зірочкою, *напр.*, Cl_2^*) і наступний **гомоліз**

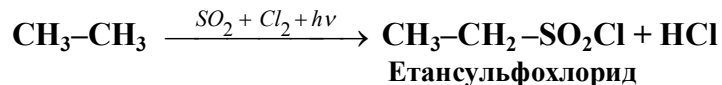
збудженої молекули з утворенням *радикалів*: $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Cl}_2^* \xrightarrow{h\nu} 2\dot{\text{Cl}}$



(Інша назва процесу – реакції переносу радикальних властивостей.)

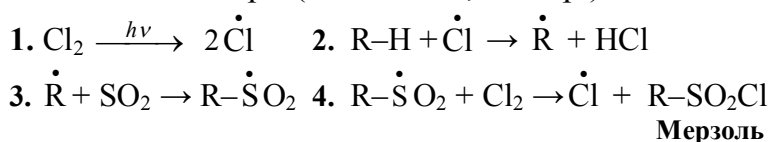
3. *Обрив ланцюга* (або реакції рекомбінації радикалів з утратою радикальних властивостей): $\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6$ (утворення етану) або $\dot{Cl} + \dot{Cl} \rightarrow Cl_2$ або $\dot{C}H_3 + \dot{Cl} \rightarrow CH_3Cl$.

Б.2. Сульфохлорування – реакція Ріда, введення до алкану сульфо-нілхлоридної (сульфохлоридної) групи – SO_2Cl за допомогою газуватих реагентів суміші Cl_2 і сульфур(IV) діоксину:



Вперше реакцію здійснили К. Рід і В. Хорн (Німеччина, 1936 р.). Реакція

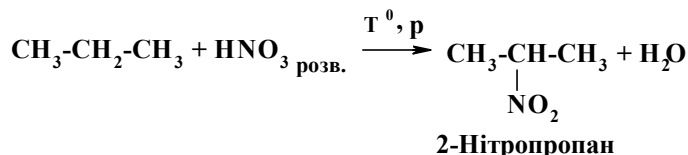
відбувається за механізмом радикального заміщення S_R й умов освітлення:



Сульфохлориди вищих алканів ($C_{12}-C_{18}$) – **мерзолі**, є дубильними речовинами і підлягають лужному гідролізу з утворенням солей відповідних сульфокислот – мерзолятів, які є поверхнево-активними речовинами (ПАР) і застосовуються як миючі засоби: $R-SO_2Cl + NaOH \rightarrow R-SO_2ONa + NaCl + H_2O$.

Мерзолят

Б.3. Нітрування – реакція радикального заміщення атомів Н на нітрогрупу $-NO_2$ дією розведеної HNO_3 при нагріванні в запаяній ампулі. Нітрування інертних алканів, жирно-ароматичних і аліциклічних вуглеводнів вперше здійснив М.І. Коновалов (1888 р.). Щодо алканів, це було настільки несподіваним для хімії, що М. Зелінський назвав метод «реакцією оживлення хімічних мерців».



9.6. Наслідки забруднення алканами і карбон(II, IV) оксидами

Забруднення атмосфери. Газуваті алкани належать до *парникових газів*, вони ефективно поглинають ІЧ-випромінювання і є глобальними поллютантами довкілля. В порівнянні з CO_2 – як раніше вважали, головним винуватцем парникового ефекту, концентрація метану в повітрі зростає у 2 рази швидше, причому антропогенна складова забруднювача сягає 15 %. До того ж, одна молекула метану поглинає ІЧ-радіацію у спектральному діапазоні «вікна прозорості» у 25 разів більше, ніж молекула CO_2 . ще більшу питому абсорбцію мають фреони – газуваті хлорофлуоровуглеводні, що здатні за незначним збільшенням концентрації у повітрі спричинювати сильний термічний ефект. ГДК парафінів C_1-C_{10} (у перерахунку на Карбон) 300 мг/м^3 .

Попадання алканів до атмосфери відбувається через розробку родовищ природного газу і нафти (попутні нафтові гази), промислові методи одержання індивідуальних алканів з природного газу або перегонкою і крекінгом нафти, а також через суху перегонку торфу, деревини, кам'яного вугілля, сланців без доступу повітря (метод одержання CH_4).

Значно меншу шкідливість мають лабораторні методи їх одержання, напр., реакція Ш. Вюрця (1855): $C_2H_5Br + 2Na + BrC_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}\uparrow + 2NaBr$, та сплавлення ацетатів або пропіонатів лужних металів з лугами (метод застосують і для ін. алканів): $CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4\uparrow + Na_2CO_3$.

Дія карбон(IV) оксиду (вуглекислого газу). CO_2 – природна складова атмосферного повітря (0,05 % за масою). Утворення CO_2 відбувається при диханні тварин і людей, повному згорянні деревини, вугілля, нафти, нафтопродуктів (при роботі двигунів літаків, ДВЗ автотранспорту), а також через вибухи метану в шахтах з викидом на поверхню продуктів згорання і природні катаклізми (виверження вулканів, лісові пожежі). Підвищення вмісту CO_2 небезпечно для планети у глобальному масштабі. Перші думки про парниковий ефект належать французькому фізику Жозефу Фур'є (1827), а їх розвиток – шведському хіміку С.А. Арреніусу (1896).

Підвищення температури приземної тропосфери виникає через здатність CO_2 (а також CH_4 , пари H_2O) затримувати ІЧ-частину спектра сонячного світла, яка «утеплює» поверхню планети. Підняття температури до 4,5 °С, що прогнозується на 2050 р., здатне спричинити танення льодовиків і підйом рівня Світового Океану, затоплення цивілізованих територій, зміни клімату, тобто всесвітню загрозу людству. Безпосередньо вміст до 4-5 % CO_2 у повітрі спричиняє подразнення слизових оболонок дихальних шляхів, очей, підвищення тиску крові, шум у вухах, головний біль.

Дія карбон(II) оксиду (чадного газу). Природні джерела CO – гірські породи, особливо кам'яне вугілля. Утворення високотоксичного чадного газу CO на Землі відбувається при неповному згорянні алканів природного походження та ін. органічних речовин: $2CH_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2O$.

Космічну природу CO доводить його вміст в атмосфері Сонця, комет, метеоритів. При незначному вмісті CO в атмосферному повітрі ($0,2 \text{ млн}^{-1}$, тобто 0,2 частин на млн за об'ємом), його антропогенний викид (викидні гази ДВЗ, продукти згорання різного роду палива, тютюновий дим) становить $3,5 \cdot 10^8$ т/рік з перебуванням у приземному шарі до 3-х років. Отруйна дія CO пояснюється утворенням міцного комплексу з порфіриною складовою гемоглобіну крові – карбоксигемоглобіну, і витісненням O_2 з нормального дихального процесу, що призводить до кисневого голодування організму, ураження ЦНС, смерті від ядухи.

ГДК_{сд} (CO) 3 мг/м³. Навіть при вмісті 10^3 млн^{-1} токсичність CO проявляється втратою свідомості через 1 годину і смертю через 4 години.

Забруднення навколишнього середовища нафтою. Будучи безцінною сировиною для хімічної, полімерної, нафтопереробної і паливної промисловості, необхідною для сучасного транспорту, більш того – лікувальним препаратом (знаменита нафталанова нафта), нафта є небезпечним поліютантом довкілля. Щорічно у води Світового Океану надходить до 15 млн т нафти. Забруднення водою нафтою веде до загибелі риб і птахів, збіднення флори і фауни, знижує вміст розчиненого кисню і рН води, змінює га-

зовий і температурний режим водойм через утворення поверхневої плівки, призводить до накопичення токсичних нафтових кислот. Встановлено токсичний і, деякою мірою, наркотичний вплив нафти на організм, ураження серцевосудинної та нервової систем людини, а також канцерогенний ефект конденсованих вуглеводнів типу бенз[*a*]пірену.

ГДК нафти у воді – 0,3 мг/дм³, багатосірчистої – 0,1 мг/дм³; для вод рибогосподарського використання – 0,05 мг/дм³; **ГДК нафтових кислот** – 0,3 мг/дм³; нафтопродуктів – 0,1–0,3 мг/дм³.

Нафтопродукти перебувають в природних водах у різних міграційних формах: розчиненій, емульгованій, сорбованій на твердих частинках завислих речовин і донних відкладах, у вигляді плівки на поверхні води.

В результаті міграції нафти відбувається перерозподіл між основними формами міграції і зменшення її вмісту в плівці в результаті випаровування, хімічного, біохімічного, а також мікробіологічного окиснення. За сучасними даними нафтові вуглеводні становлять 120–26600 мкг/дм³ (річки Московської області) і 1080–2070 мкг/дм³ (води Дніпра, м. Херсон).

Самоочищення водойм від нафтового забруднення. Відомо більш як 200 видів бактерій і грибів, які з різною швидкістю і вибірковістю утилізують вуглеводні, окиснюючи їх у процесі метаболізму до CO₂ і H₂O. Із частиною забруднюючих воду нафтопродуктів океан справляється самостійно за рахунок процесів самоочищення: випаровування, емульгування, розчинення, седиментації, утворення нафтоагрегатів, окиснення під дією УФ променів або каталізаторів, *напр.*, Ванадію; однак це потребує тривалого часу і неминучих жертв – мешканців водойм. Плівка бензину повністю випаровується з поверхні водойми впродовж 6 год; половина об'єму сирової нафти – впродовж трьох тижнів; нафта розчиняється й осаджується на завислих часточках, переміщується з бульбашками повітря у воді, а також руйнується під впливом зовнішніх чинників і бактерій, швидкість бактеріальної деградації значно вища, ніж швидкість хімічного руйнування.

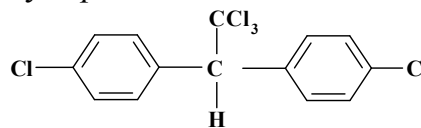
Забруднення галогенопохідними алканами. Фреон-11 і фреон-12 складу CFCl₃ і CF₂Cl₂, фреон-133 (CF₃–CH₂Cl), 1,1,2,2-тетрафлуоро-1,2-дихлороетан CF₂Cl–CF₂Cl, 1,1,1-трихлороетан CH₃CCl₃ та ін. є винятково антропогенні домішки в атмосфері. Вони використовуються як холодоагенти у холодильниках і кондиціонерах, розчинники, розпилювачі дезодорантів. При попаданні в атмосферу (до 2 млн т на рік, при часі перебування в атмосфері від 55 до 120 років) вони сягають озонового шару і руйнують молекули озону, через що виникають озонові діри. Виникає ситуація незахищеності Землі від руйнуючої дії сонячного ультрафіолету та космічної радіації. Процес руйнування озону фреонами відображається рівняннями:



Серед галогенопохідних алканів забруднюючими агентами, що потрапляють у довкілля, можуть бути розчинники CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄ і засо-

би захисту рослин, серед яких особливо небезпечними є 2,2-ди(*n*-хлорофеніл)-1,1,1-трихлоретан (ДДТ) і бромометан CH_3Br . Бромометан – це інсектицид (дія проти комах), фунгіцид (проти грибів) і родентицид (проти гризунів: ховрахів, тушканчиків); він діє на обмін речовин і центральну нервову систему (ЦНС) ссавців, окиснює ферменти, цистеїн, пептид глутатіон.

У свій час ДДТ відіграв значну роль як інсектицид у боротьбі проти епідемії малярії (переносники комарі), тифу (переносники воші) і сонної хвороби (муха цеце). Синтез ДДТ здійснив у 1873 р. австрійський хімік О. Цейдлер. Уперше його високу токсичність проти комах встановив швейцарський хімік П.Г. Мюллер (1899–1965) у 1939 р. Однак разом з ефективністю дії препарат має дуже високу *персистентність* – стійкість до деградації і розкладання в умовах довкілля, що і було причиною його накопичення в небезпечних концентраціях у продуктах.



ДДТ добре розчинюється в жирах, тому швидко проникає в організм навіть

ДДТ (аббревіатура назви за раціональною номенклатурою 4,4'-дихлородифенілтрихлорометилметан)

крізь шкіру, кількісно сорбується глинами, накопичується у перегній хвойних лісів і у восковій речовині глиці. Відкладення в мембранах нервових клітин з порушенням транспорту йонів робить ДДТ високотоксичною контактною отрутою для ссавців і людини.

Сучасні дані свідчать, що вміст галогеновуглеводнів у водних об'єктах Росії й України збільшується. За даними 1998 р. їх рівень відповідав 0,1–48 мкг/дм³ (річки Московської області), 2,3–645 мкг/дм³ (Каховське водосховище), 40–60 мкг/дм³ (Дніпро, у районі м. Херсон). Безумовно, це відбивається на життєздатності гідробіонтів, їх репродукції.

Глава 10. Ненасичені вуглеводні

Ненасиченими вуглеводнями, на відміну від насичених, що містять тільки прості σ -зв'язки, називають сполуки з **кратними зв'язками**, тобто такі, що мають **подвійні** або **потрійні зв'язки** у своєму складі.

10.1. Загальна характеристика алкенів

До гомологічного ряду **алкенів**, або *заст. олефінів* (від лат. *olefinus* – *олієподібний*), належать аліфатичні ациклічні ненасичені вуглеводні, які відповідають загальній формулі C_nH_{2n} . Наявність двох подвійних зв'язків у сполуках відносить їх до **алкадієнів**, а кількох – до **алкаполієнів**.

10.1.1. Будова алкенів

Родоначальник гомологічного ряду алкенів – етен (етилен) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, наступні члени – пропен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$, бутен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ та ін., назви яких походять від відповідних алканів із заміною суфікса **-ан** на **-ен**.

Стан **гібридизації** атомних орбіталей Карбону – sp^2 (див. рис. 4.5); **просторова будова** – тригональна (таке розміщення атомів в молекулі від-

повідає мінімальному відштовхуванню електронних хмар, що утворюють зв'язки), кут між гібридизованими орбітальми, розміщеними в одній площині, дорівнює 120° . σ -Зв'язки розташовані у площині молекули етену, π -зв'язок утворюється за рахунок перекриття двох $2p_z$ негібридизованих орбіталей і розташовується у площині, перпендикулярній σ -зв'язку С–С.

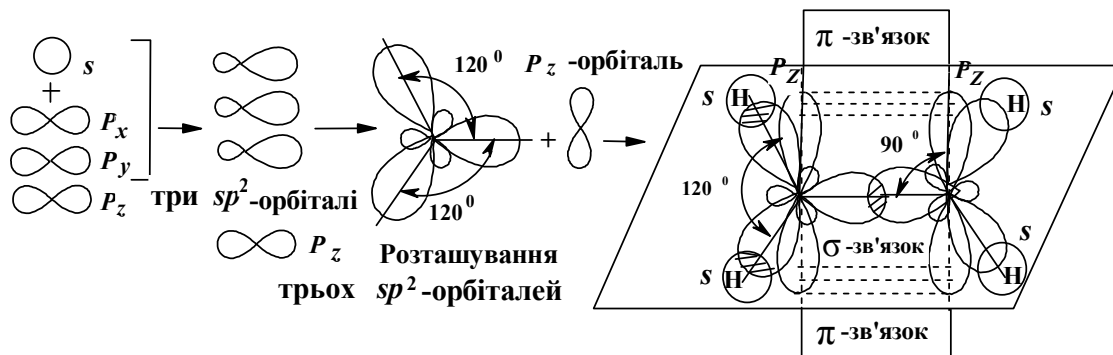


Рис. 4.5 – Утворення sp^2 -гібридних орбіталей, σ - та π -зв'язків в етені

У порівнянні із σ -зв'язком, з енергією розриву $E_{\sigma \text{ роз.}} 331,2$ кДж/моль, π -зв'язок (помічено штрихом, *рис.* 4.6) слабкіший ($E_{\pi \text{ роз.}} 260,4$ кДж/моль), що й віддзеркалюється на підвищеній активності алкенів. Утворення площини π -зв'язку зумовлює неможливість вільного обертання атомів навколо осі зв'язку С–С і є причиною виникнення геометричної (*цис*-, *транс*-) ізомерії.

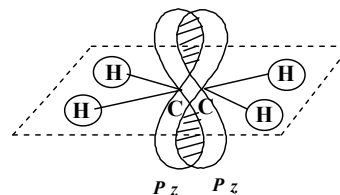
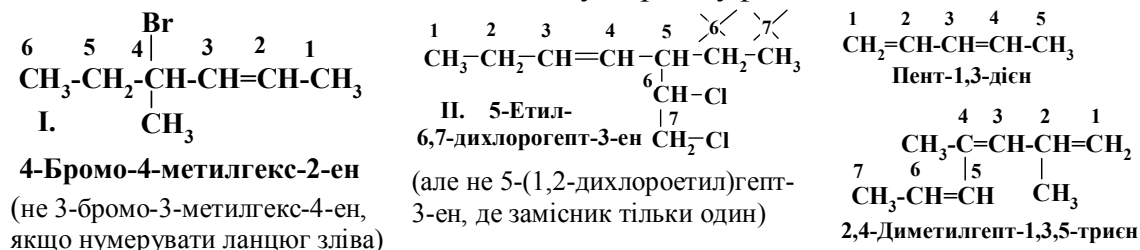


Рис. 4.6 – Утворення π -зв'язку

10.1.2. Номенклатура алкенів

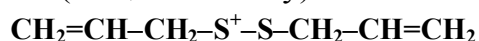
Для складання назв алкенів виконують загальні правила номенклатури IUPAC, що встановлюють пріоритетність подвійного зв'язку, який визначає головний ланцюг і початок його нумерації, незважаючи на наявність замісників (*див.* I і II). Вибір головного ланцюга повинен задовольняти вимоги його найбільшої розгалуженості (II). Назва алкену складається з вказівкою локантів атомів С, що мають замісники, назв самих замісників, з урахуванням їх кількості та назви головного ланцюга із суфіксом *-ен* і вказівкою локанта подвійного зв'язку перед суфіксом назви.



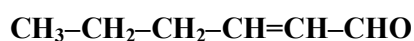
Назва ненасичених радикалів утворюється від назви алкену з доданням суфікса *-іл*, *напр.*, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CH}_3$ – бут-2-еніл; застосовують тривіальні назви радикалів етену – вініл (етеніл) $-\text{CH}=\text{CH}_2$, та пропену – аліл (проп-2-еніл) $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ або проп-1-еніл $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$. У випадку

кількох подвійних зв'язків у сполуці, їх кількість вказується грецькими числівниками (ди- або ді-, три-, тетра- і т. ін.) попереду суфікса *-ен*, напр., гекс-1,4-дієн $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Розташування кількох подвійних зв'язків щодо один одного відносить їх до *спряжених* (коли прості та подвійні зв'язки чергуються, *син. кон'югація*): $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$; *кумуляованих* (знаходяться рядом): $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ та *ізольованих* (відокремлені двома або більше простими зв'язками): $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$.

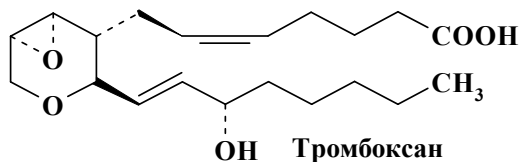
10.1.3. Знаходження алкенів в природі. Невелика кількість алкенів міститься у деяких сортах нафти. Дієнові вуглеводні є складовими соку каучуконосних рослин – гевеї, ландолфії, деяких видів фікуса. Ланцюги зі спряженими зв'язками є складовими молекул антибіотиків, вітамінів Е, F, Q і А та попередників останнього – каротиноїдів, а з ізольованими зв'язками – вітаміну К, піретроїдів природного походження і терпеноїдів (речовин ефірних олій і бальзамів). Метинові містки з подвійними $-\text{CH}=\text{}$ зв'язками поєднують пірольні кільця в найважливіших природних сполуках – жовчних кислотах, заміщених порфіринах, що входять до складу гемоглобіну і міоглобіну крові, хлорофілу рослин, похідних коринів, серед яких вітамін B₁₂. Ненасичені ланцюги залишків полієнових кислот присутні у молекулах рослинних олій, біорегуляторів ліпідної природи – простагландинів (формулу див. у 11.1.3) і тромбоксанів, є складовими деяких рослинних токсинів (цикутотоксин, енантотоксин), фітонцидів – рослинних антибіотиків (аліцин часнику) та ін. БАР.



О⁻ Аліцин



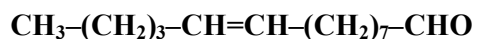
Гекс-2-еналь



ОН Тромбоксан

Екологам цікаво знати, що як хемомедіатор етен виділяється рослинами (напр., південноафриканською акацією), листя яких поїдають антилопи. Підвищення вмісту C₂H₄ у повітрі має регуляторну функцію: сигналізує ін. деревам про необхідність посилення синтезу таніну – блокатора ферментів печінки тварин. Танін запобігає поїданню листя антилопами і рятує дерева від знищення через надмірну чисельність жуйних тварин.

Оксигеновмісні похідні алкенів, а саме, вищі ненасичені аліфатичні спирти, альдегіди, естери з ланцюгами різних довжин і різного положення подвійних зв'язків є феромонами комах і чутливими хеморецепторами. Серед них атрактант бавовняної совки, бомбікол тутового шовкопряду, здатний при концентрації 10⁻¹² мкг/см³ викликати відповідну реакцію самця, гекс-2-еналь – феромон тривоги і захисту деяких видів клопів і мурашок.



Тетрадец-9-еналь

(феромон бавовняної совки)



Гексадека-10,12-дієн-1-ол

(феромон тутового шовкопряду, бомбікол),

10.2. Алкени: фізичні та хімічні властивості, небезпека забруднення

10.2.1. Фізичні властивості: за агрегатним станом перші гомологи ряду етену C₁–C₄ є газами; алкени з C₅–C₁₇ – рідини; вищі олефіни – тверді речовини. Зі зростанням ланцюга збільшуються т. топ. та т. кип. Зазвичай ізомери з кінцевим подвійним зв'язком киплять при температурі нижчій, ніж ізомери з внутрішнім подвійним зв'язком; т. кип. *цис*-ізомерів вища, ніж *транс*-ізомерів, але навпаки, т. топ. *транс*-ізомерів вища, ніж у *цис*-ізомерів. *Цис*- і *транс*-ізомери відрізняються термодинамічною стійкістю (*транс*-ізомери більш стійкі, ніж *цис*-), значеннями густини (d_4^{20}) і дипольних моментів (μ). В порівнянні з алканами, алкени мають значно менші т. кип. та величини потенціалів йонізації. Легка йонізація алкенів пояснюється звільненням електрона з π -орбіталі і утворенням катіон-радикала етену будови $[\text{CH}_2=\text{CH}_2]^{\oplus}$.

10.2.2. Алкени: хімічні властивості

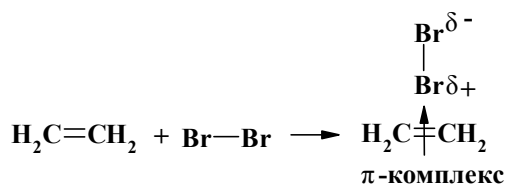
1. Наявність подвійного зв'язку визначає характерні для алкенів хімічні **реакції електрофільного приєднання** A_E (*a-e*):

а) приєднання галогенів, або реакція галогенування (**якісна реакція** через знебарвлення бромної води): $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$
1,2-Дибромоетан

Активність галогенів знижується в ряду: F₂ (реагує з вибухом) > Cl₂ > Br₂ > I₂.

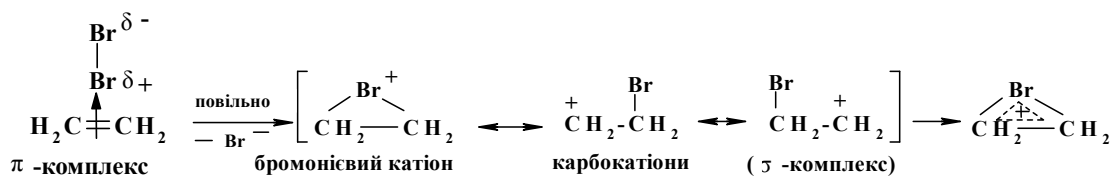
Механізм реакції електрофільного приєднання галогенів, галогеноводнів, води, кислот та ін. реагентів відбувається шляхом кількох стадій:

I. Взаємна поляризація при наближенні молекули бромиду до алкену з утворенням слабого зв'язку з боку позитивної частини поляризованої молекули бромиду і π -системи етену –

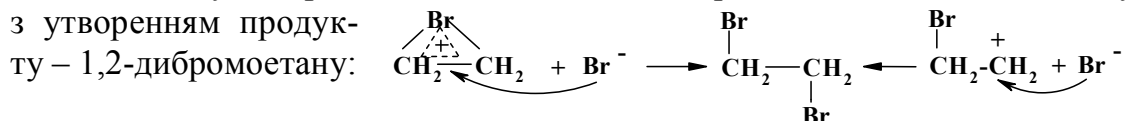


з формуванням т. зв. **π -комплексу** (процес повільний).

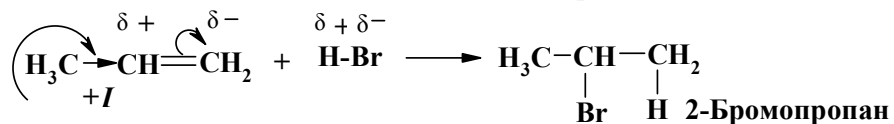
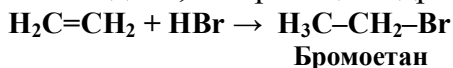
II. Перегрупування π -комплексу в **карбокатион**, або **σ -комплекс**; за будовою – це стабільніший циклічний бромонієвий катіон, стійкість якого пояснюється електронним октетом зовнішнього шару всіх атомів пласкої циклічної системи в порівнянні з відкритими аналогами. Процес супроводжується гетеролітичним розривом зв'язку $\text{Br}^- : | \text{Br}^{\oplus}$ і відщепленням Br^- :



III. Швидка нуклеофільна атака аніона Br^- з приєднанням до σ -комплексу з утворенням продукту – 1,2-дибромоетану:



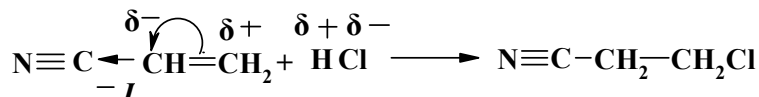
б) приєднання галогеноводнів, або реакція гідрогалогенування:



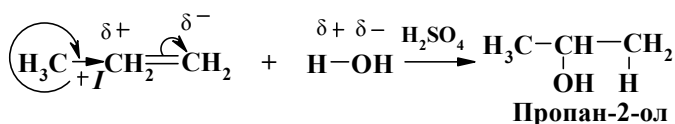
(Маленькою зігнутою стрілкою вказується зсув електронної густини подвійного зв'язку під дією замісника CH_3- , що має $+I$ -ефект і поляризує алкен; пряма стрілка вказує напрям зсуву електронної густини σ -зв'язку, зумовленого $+I$ -ефектом CH_3 -групи; колоподібна стрілка позначає ефект σ - π -гіперкон'югації.)

У випадку гідрогалогенування несиметричних алкенів процес приєднання відбувається за **правилом Марковникова**: «Гідроген галогеноводню приєднується до найбільш гідрогенізованого атома Карбону алкену», що пояснюється електронодонорним впливом замісника і поляризацією молекули алкену зі зміщенням електронної густини до $=\text{CH}_2$ і утворенням вторинного карбокатиона.

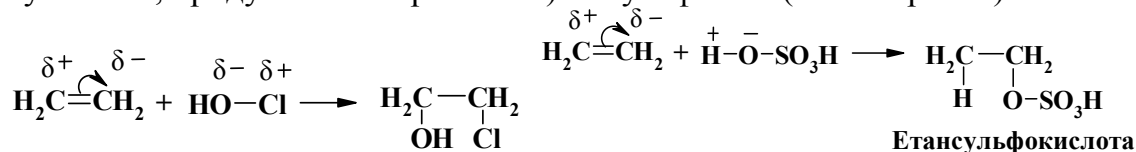
У випадку полярних угруповань ($-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ та ін.) біля подвійного зв'язку в молекулах алкенів електрофільне приєднання відбувається проти правила Марковникова, що пояснюється електроноакцепторним впливом такого типу замісників та зміщенням електронної густини в їх бік, тобто протилежною поляризацією алкену з утворенням проміжного первинного карбокатиона, більш стійкого, ніж вторинний, оскільки дестабілізаційна дія замісника в останньому виявляється слабкішою:



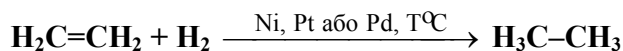
в) приєднання води, або реакція гідратації:



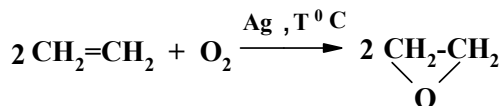
г) приєднання кислот на прикладі хлоратної(I) (*заст.* назва – хлорнуватиста, продукт – 2-хлороетанол) та сульфатної (*заст.* сірчана):



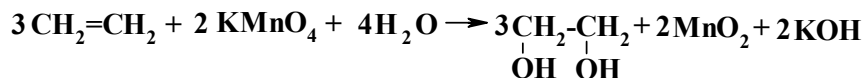
2. Приєднання Гідрогену – це реакція каталітичного гетерогенного гідрювання під тиском або при $200\text{ }^\circ\text{C}$, *напр.*, утворення етану:



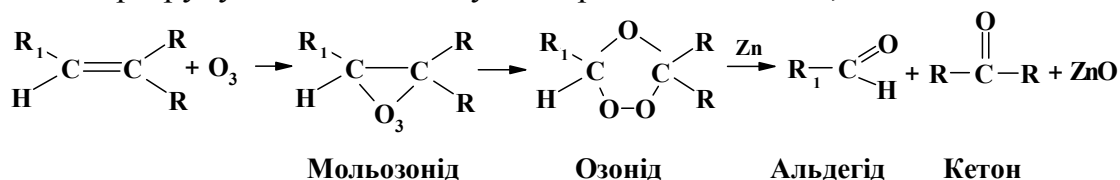
3. Реакції окиснення. В залежності від природи окисника окиснення алкенів приводить до різних продуктів: а) при каталітичному окисненні киснем утворюються гетероциклічні сполуки – **оксирани**, реакція має власну назву – **епоксидування**;



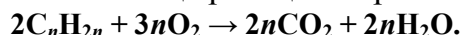
б) водний 1 % розчин KMnO_4 у слабколужному середовищі окиснює алкени до гліколей, тобто дозволяє ввести до молекули гідроксильні групи; назва подібних реакцій – **гідроксилювання**, до того ж реакція є **якісною** на алкени, внаслідок знебарвлення фіолетового розчину KMnO_4 . Реакція носить ім'я свого першовідкривача – російського хіміка Є.Є. Вагнера (1888).



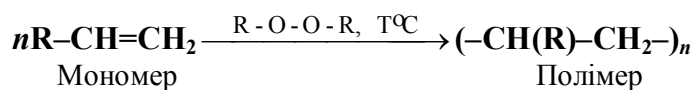
в) окиснення озоном (К.Д. Гаррієнс, 1904). Приєднання озону O_3 , або реакція **озонолізу**, через стадію одержання вибухонебезпечного мольозоніду, його перегрупування до озоніду та гідроліз останнього, має такий вигляд:



г) найбільш енергійне окиснення – це реакція згоряння алкенів:

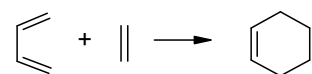
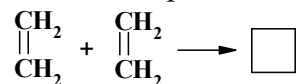


4. Реакція полімеризації – це реакція утворення довгих ланцюгів високомолекулярних сполук (ВМС) через розкриття подвійних зв'язків молекул алкенів і приєднання їх одна до одної за рахунок утворення нових σ -зв'язків. M_r полімерів сягає величезних значень до 1 млн, ступінь полімеризації $n > 10^3$.



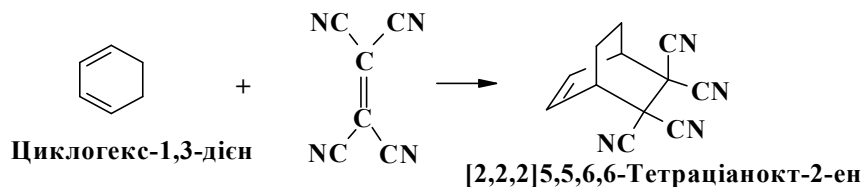
У випадку невеликих значень ступеня полімеризації, $n \leq 350$, утворюються низькомолекулярні полімери – **олігомери**, до яких належать ди-, три-, тетра-, декамери тощо. Серед поширених полімерів поліетилен (мономер етен), поліпропілен (з пропену), каучуки на основі 1,3-бутадієну, ін.

5. Реакція Дільса–Альдера – це реакція 1,4-циклоприєднання алкенів до дієнів з утворенням продуктів циклічної будови без побічних продуктів. Її найпростіший варіант – димеризація етену, який може розглядати ся як «цикл» з $n = 2$, тоді $[2\pi \rightarrow 2\pi]$ – циклоприєднання; реакцію $[4\pi \rightarrow 2\pi]$ -циклоприєднання відкрили О. Дільс і К. Альдер (1928); її класичне здійснення – взаємодія етену (дієнофіл) з бут-1,3-дієном за умов нагрівання до 200°C і тиску до 400 атм.



дієн дієнофіл Циклогексен

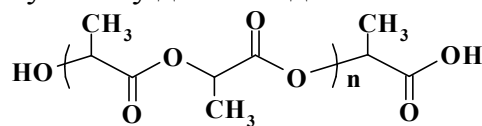
Циклоприєднання можливе у випадку циклоалкадієнів:



Реакції радикального приєднання не є характерними для алкенів, тому їх не розглядатимемо, хоча реакції за цим механізмом у хімії вивчали.

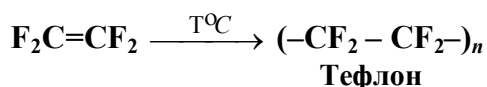
10.2.3. Екологічна небезпека забруднення алкенами. Передусім алкени є мономерами для виробництва ВМС. Полімерні матеріали мають цінні конструкційні властивості і стійкість до різних порушень. Їх застосовують у будівництві, верстато- і приладобудуванні. Але мільйони тонн ВМС використовують для побутових потреб та виробництва тари – мішків, пакетів і пляшок для м'ясних і молочних продуктів, води, пакувальної продукції для овочів і фруктів. Полімерні плівки і вироби з ВМС на основі алкенів забруднюють ґрунт і гідросферу; особливу небезпеку становить тривалість їх перебування в біосфері через нерозчинність і стійкість в умовах довкілля. Полімерним сміттям забруднюється вся планета: ці матеріали не гниють у ґрунті та перешкоджають його диханню крізь газонепроникну плівку, вони стійкі у воді та до впливів атмосфери; оскільки у живих організмів (грибів, бактерій) немає ферментів, що здатні руйнувати синтетичні речовини такої будови, вони не підлягають мікробній деструкції. Отже, полімери надовго створюють перешкоди для міграції і порушують природний колообіг багатьох елементів і сполук. Тому захист біосфери від стійких ксенобіотиків такого роду зараз є дуже актуальним.

Зараз задачею хіміків є створення матеріалів для деяких побутових потреб суспільства, які мають недовгий строк експлуатації та здатні розкладатися в природних умовах і брати участь у колообігах, не порушуючи природну циклічність. Подібні властивості мають матеріали типу біополімерів, *напр.*, на основі крохмалю і целюлози, що руйнуються за атмосферних умов, або ВМС, які здатні розчинятися у воді, розкладатися під дією світла або мікроорганізмів. Саме цей напрямок у хімії та її технологіях отримав назву «зеленої хімії». Такими полімерами є новий поліетилен, що містить фрагменти крохмалю, завдяки чому руйнується значно швидше, ніж звичайний. Корисні властивості має полівінілацетат (ПВА), який сполучає їх з легкою утилізацією: гідролізується у довкіллі до полівінілового спирту – біозруйновного матеріалу. Поліестери на основі молочної кислоти (лактати) також здатні швидко розкладатися до безпечної молочної кислоти, яку в біосинтезі бактерії здатні засвоювати.



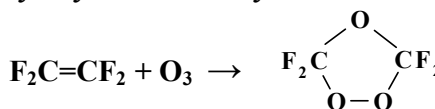
Полілактатна кислота

Крім того, можливо забруднення довкілля самими мономерами-алкенами через їхні викиди при виробництві. *Напр.*, для виробництва тефлону



цінного перфлуорованого ВМС, синтезують тетрафлуороетен – речовину,

небезпечну для озонового шару атмосфери. Руйнування озону під впливом тетрафлуороетену призводить до появи «дір» у захисному озоновому шарі нашої планети внаслідок реакції за рівнянням:



Причиною забруднення атмосфери ненасиченими вуглеводнями є викиди крекінг-підприємств нафтопереробної промисловості. Їх викиди

містять алкени, попадання яких до атмосфери змінює її склад. Перевищення ГДК етену прискорює опадання листя та гальмує ріст пагонів рослин.

Особливу небезпеку через токсичність для людини і комах становлять фізіологічно активні алкени, *напр.*, ненасичені пестициди дихлорофос, складу $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{O})-\text{OCH}=\text{CCl}_2$, гексахлоробут-1,3-дієн (перхлоробут-1,3-дієн) – $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$.

Дією членистоногих деяких класів відбувається біодеградація ДДТ до ненасиченого, але теж шкідливого ксенобіотика $(n\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{CCl}_2$.

10.3. Алкіни: будова, номенклатура і знаходження в природі

Алкіни – це аліфатичні ненасичені вуглеводні загальної формули $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, що містять потрійний зв'язок $-\text{C}\equiv\text{C}-$, першим членом їх гомологічного ряду є етин, тривіальна назва ацетилен $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, вперше відкритий Велером (1836). З вугілля і H_2 етин синтезував П.М. Бертло (1862). Алкіни з двома і більше потрійними зв'язками – це **алкадіїни** і **алкаполіїни**, *відп.*

10.3.1. Будова алкінів. Стан гібридизації атомів Карбону алкінів – *sp*, тобто одна *2s*- і одна *2p_x*-орбіталі кожного з атомів С беруть участь в утворенні двох гібридних хмар, що розташовані на осі молекули (вісь *x*) під кутом 180° . Перекриття гібридних хмар кожного С створює σ -зв'язок між ними, σ -зв'язки між атомами С і Н є результатом перекриття гібридної *sp*-орбіталі С і *s*-орбіталі Гідрогену. Негібридизовані орбіталі *2p_y* і *2p_z* розміщуються вздовж осей *y* і *z*, *відп.*, і утворюють π -зв'язки. Отже, всі атоми етину розміщені на одній осі, його просторова будова є плоскою.

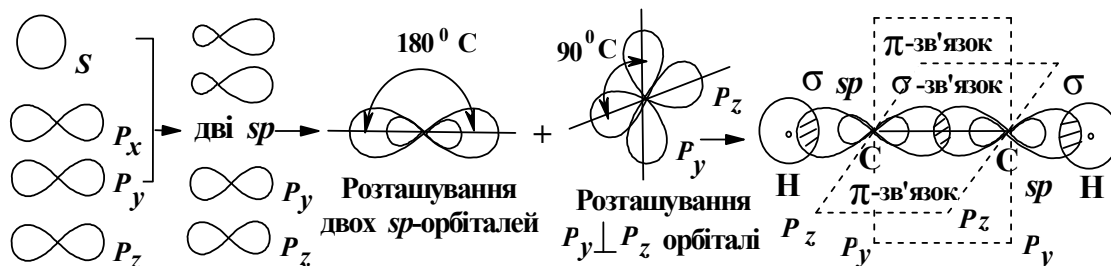
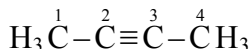
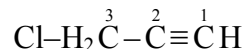


Рис. 4.7 – Утворення потрійних зв'язків в етині (ацетилені)

10.3.2. Номенклатура алкінів. Для складання назв алкінів виконуються загальні правила номенклатури ІУРАС. Найявність у молекулі потрійного зв'язку є пріоритетною і визначає головний ланцюг, і початок його нумерації, незважаючи на наявність замісників. Назви алкінів утворюються зі заміною суфікса **-ан** відповідних алканів на **-ін** (пропін) або **-ин** (бутин) з вказівкою перед суфіксом назви найменшого локанти атома С, між якими розташований потрійний зв'язок:



Бут-2-ин



3-Хлоропропін

Назви радикалів утворюються, як і звичайно, доданням до назви алкіну суфікса **-іл**: $-\text{C}\equiv\text{CH}$ – етиніл; $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ – проп-1-ініл. Якщо в сполучі є подвійний і потрійний зв'язки, то шукають і нумерують найдовший ланцюг з

обом зв'язками за правилом найменших номерів. При симетричному розташуванні найменші локанти належать атомам $>C=C<$ зв'язку з вказівною спочатку суфікса *-ен*, а потім *-ін*: $H_3\overset{1}{C}-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}\equiv\overset{6}{C}-\overset{7}{C}H_3$ – гепт-2-ен-5-ін, але несиметричність зв'язків не дає переваги подвійному зв'язку в нумерації, зберігаючи її в назві: $H\overset{1}{C}\equiv\overset{2}{C}-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H-\overset{5}{C}H_3$ – пент-3-ен-1-ін.

10.3.3. Знаходження алкінів в природі. Серед усіх вуглеводнів алкіни за поширеністю займають останнє місце. Крім алотропної модифікації Карбону – ланцюгового α -карбіну будови $(-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-)_n$, сполуки з потрійним зв'язком зустрічаються серед рослинних токсинів – це енанто-токсин і цикутотоксин вищих рослин лабазника і цикути, які належать до ФАР: спричиняють зниження тиску, конвульсії та смерть. У деяких рослин, нижчих і вищих грибів (базидіоміцетів) виявлено сполуки поліінового ряду, що містять від 5 до 13 атомів С.

10.3.4. Ізомерія алкінів. Лінійна будова алкінів значно зменшує види ізомерії. Геометрична або ін. види стереоізомерії взагалі неможливі.

- Структурна ізомерія ненасиченого ланцюга: $H\overset{1}{C}\equiv\overset{2}{C}-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$ Пент-1-ин $H\overset{1}{C}\equiv\overset{2}{C}-\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_3$ 3-Метилбут-1-ин
- Ізомерія розташування $-C\equiv C-$ зв'язку: $H\overset{1}{C}\equiv\overset{2}{C}-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_3$ Бут-1-ин $H_3\overset{1}{C}-\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{C}H_3$ Бут-2-ин
- Ізомерія положення замісника: $H_3\overset{1}{C}-\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{C}H(Br)-\overset{5}{C}H_3$ 4-Бромопент-2-ин $H_2\overset{1}{C}(Br)-\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_3$ 1-Бромопент-2-ин

10.4. Алкіни: фізичні та хімічні властивості, небезпека забруднення

10.4.1. Фізичні властивості. За кімнатних умов алкіни C_2-C_4 – безбарвні гази без запаху, C_5-C_{16} – рідини, при кількості атомів $C \geq 17$ – тверді речовини. Фізичні показники: молекулярна рефракція і густина, у алкінів значно менші в порівнянні з величинами алканів і алкенів, але тенденція до збільшення всіх параметрів із зростанням довжини ланцюга, в т.ч. т. топ. і т. кип., в ряду алкінів зберігається, як і у ін. вуглеводнів.

Довжина потрійного зв'язку становить 0,120 нм, що значно менше у порівнянні з довжинами подвійного (0,134 нм) і простого (0,154 нм) зв'язків. Електронегативність (позначка *gr.* літерою χ – ксі) атома Карбону у *sp*-стані за відносними значеннями становить 3,0, що перевищує $\chi(C_{sp^2})$ 2,8 і навіть Хлору $\chi(Cl)$ 2,83.

10.4.2. Хімічні властивості алкінів. Своєрідна будова алкінів, наявність потрійного зв'язку та утруднена поляризація електронної густини π -зв'язків, висока електронегативність *sp*-гібридизованих атомів С та ін. фактори визначають особливість хімічної поведінки алкінів. Менша довжина потрійного зв'язку і велика електронегативність є причиною концентрування електронної густини в центральній частині молекули етину та

її дефіциту ззовні, зниженої рухливості π -електронів і їх міцнішого сполучення з атомами С потрійного зв'язку, в порівнянні з подвійним.

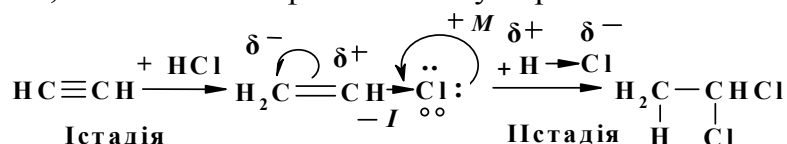
З одного боку, це пояснює меншу здатність алкінів до реакцій електрофільного приєднання A_E , але сприяє приєднанню за нуклеофільним механізмом A_N . З іншого боку, зсув електронної густини від Н до атомів С поляризує зв'язок $\equiv C^{\delta-}-H^{\delta+}$, виникає дипольний момент молекули, а частково позитивний заряд на атомах Н зумовлює їх дисоціацію і здатність до реакцій заміщення S_E , через ослаблення зв'язку.

1. Каталітичне гідрування здійснюється в дві стадії:



2а. Електрофільне приєднання галогенів A_E . відбувається ступенево: $H-C\equiv C-H + Br_2 \xrightarrow{I \text{ стадія}} Br-CH=CH-Br \xrightarrow{+ Br_2 \text{ (II стадія)}} CHBr_2-CHBr_2$. Знебарвлення бромної води є **якісною реакцією** на ненасичені сполуки.

2б. Електрофільне приєднання галогеноводнів A_E . Реакція етину з HCl відбувається в дві стадії, причому II стадія йде за правилом Марковникова, оскільки $+M$ -ефект галогену переважає його $-I$ -ефект:



3. Нуклеофільне приєднання, A_N .

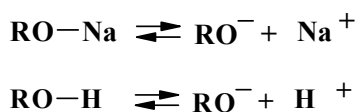
3а. Приєднання спиртів здійснюється в присутності алкоголятів лужних металів, лугів або солей важких металів (міді, ртуті) і відоме як реакція Фаворського (1887 р.):

$$H-C\equiv C-H + HO-R \xrightarrow{RONa, T^\circ C} H_2C=CH-O-R$$

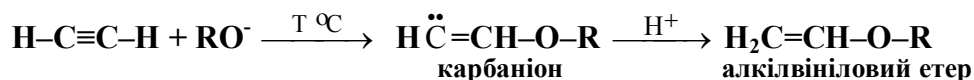
спирт R-вініловий етер

Приєднання нуклеофіла RO^- до алкіну є двостадійним з утворенням карбаніона, який після приєднання протона перетворюється на продукт реакції.

Дисоціація алкоголяту лужного металу або молекули спирту породжує діючий нуклеофіл:

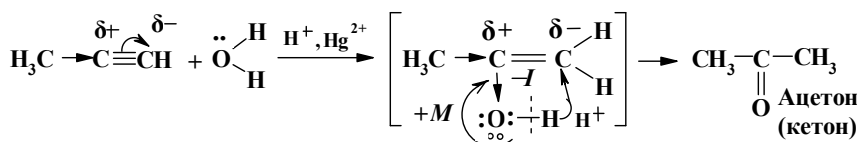


Механізм реакції можна уявити за наступним рівнянням приєднання атакуючого нуклеофіла до потрійного зв'язку і далі реакцією карбаніона з H^+ :

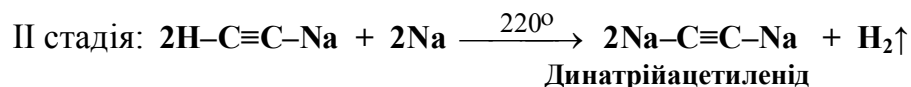
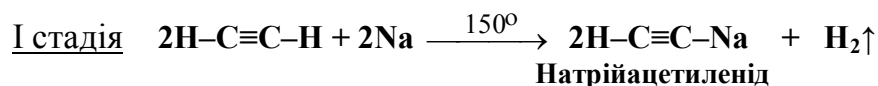


3в. Реакція Кучерова (1881 р.) – це реакція **гідратації**, приєднання води до алкінів за специфічних умов: кислого середовища та присутності каталізатора – солей ртуті ($HgSO_4$). Якщо реагент – етин, проміжний нестійкий через сусідство подвійного зв'язку з OH-групою, вініловий спирт перегрупується

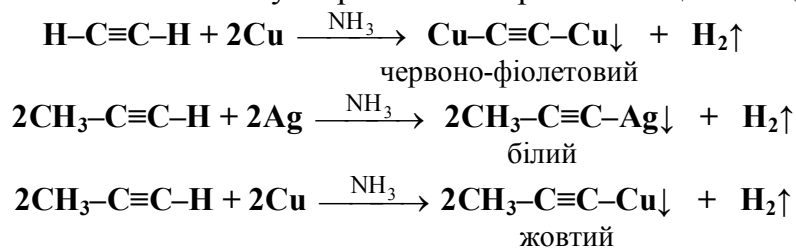
в альдегід, у випадку ін. алкінів – кетон:



4. Реакції заміщення – це реакція заміщення атомів Н алкінів на метали з утворенням т. зв. ацетиленідів – вибухонебезпечних сполук. Дво-стадійна реакція етину з металевим натрієм відбувається при нагріванні через проміжне утворення продукту монозаміщення.

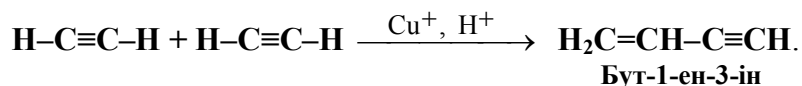


Реакції з аргентум або купрум аміакатами є якісними на термінальний потрійний зв'язок алкінів з утворенням забарвлених ацетиленідів:

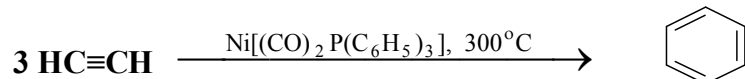


5. Реакції олігомеризації і циклополімеризації.

5а. Олігомеризація – це різновид реакцій полімеризації, тобто приєднання мономерів один до одного при нагріванні або в присутності каталізаторів з утворенням димерів або ін. олігомерів з невеликим ступенем полімеризації:



5б. Історично утворення бензену з C_2H_2 при його тривалому нагріванні (500°C) вперше у 1866 р. здійснив П.Е.М. Бертло; пізніше пропозиція М.Д. Зелінського і Б.О. Казанського (1927 р.) застосовувати активоване вугілля як каталізатор дозволила трохи знизити температуру реакції (до 450°C) і підвищити вихід продукту. За допомогою комплексних каталізаторів типу $\text{Ni}[(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ при нагріванні здійснюється **циклотримеризація етину** – реакція Реппе (1948 р.):



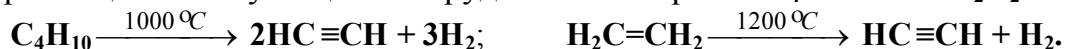
5в. Полімеризацію етину здійснюють за допомогою окисників на солях міді, що приводить до штучного одержання алотропної модифікації Карбону – карбіну $(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-)_n$. За умов каталізу Cu^+ і нагрівання відбувається синтез полієнів:

$$\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{Cu}_2\text{Cl}_2} -(\text{HC}=\text{CH})-_n$$

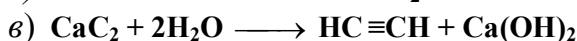
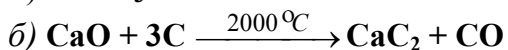
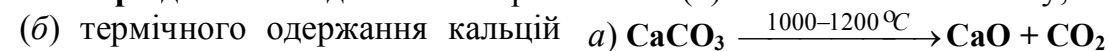
10.2.6. Екологічна небезпека забруднення алкінами

Найважливішим серед алкінів є, безумовно, етин, світове виробництво якого становить щорічно 6 млн т. Етин є необхідною сировиною виробничого синтезу етанолу, ацетатної кислоти, акрилонітрилу, ди- і тригалогенопохідних етену, вінілхлориду, вінілових ефірів, акрилатів та продуктів полімеризації вінілпохідних – синтетичних волокон, каучуку, медичних

препаратів. Серед продуктів термічної деструкції палива зокрема в ДВЗ і піролізу метану, бутану, етену головним компонентом є саме ацетилен. Ці виробництва є винуватцями забруднення повітря: $2\text{CH}_4 \xrightarrow{1500^\circ\text{C}} \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$



Забруднення атмосфери також має місце при ацетилено-кисневому зварюванні чорних металів (до 30 % виробленого C_2H_2), коли етин одержують **карбідним методом** Ф. Велера шляхом (а) випалювання вапняку,



За статистичними даними середній вміст C_2H_2 ($12,9 \text{ млн}^{-1}$) у повітрі великих міст розвинених країн розміщує його на 10 місці серед газуватих органічних поллютантів. Ацетилен входить як до газової фази, так і до аерозолів повітря. Треба відзначити його токсичну та слабку наркотичну дію і здатність до самозаймання. Для ацетилену $\text{ГДК}_{\text{П}} 0,3 \text{ мг/м}^3$.

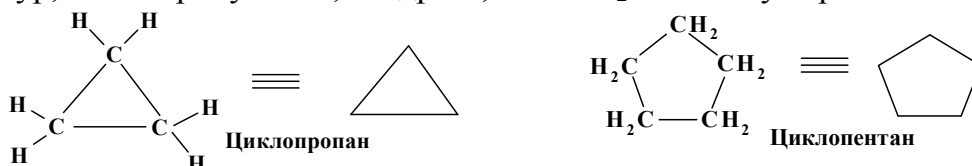
Глава 11. Карбоциклічні вуглеводні

11.1. Загальна характеристика циклоалканів

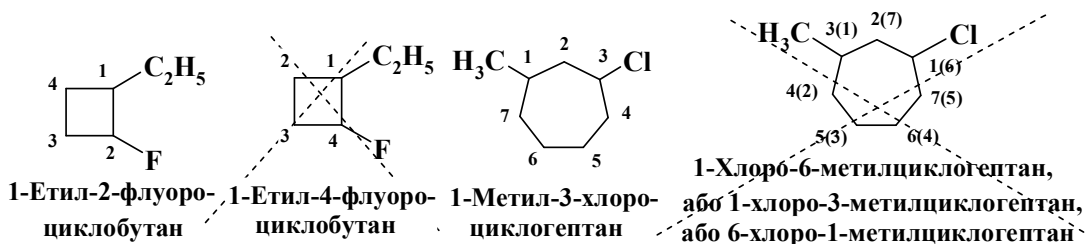
Назву аліфатичних карбоциклічних сполук «циклоалкани» утворено від *гр. kyklos – коло + алкани*. Це насичені вуглеводні замкненої будови з різною кількістю атомів С у циклі, сполучених простими σ -зв'язками С–С. Інші назви – циклопарафіни, або **аліциклічні** (*скор.* від аліфатичні циклічні) вуглеводні, циклани, поліметилени, а також *заст.* нафтени.

Загальна формула циклоалканів – $(\text{CH}_2)_n$, $n \geq 3$, *напр.*, циклопропан ($n = 3$), циклобутан ($n = 4$), циклогептан ($n = 7$). Гібридизація атомних орбіталей С – sp^3 . Через різну стійкість циклів їхні хімічні властивості дуже відрізняються, тому навіть при наявності загальної формули і гомологічної різниці $-\text{CH}_2-$ відносити їх до гомологічного ряду можна тільки умовно.

11.1.1. Будова і номенклатура циклоалканів. Назви моноциклоалканів утворюються від відповідних алканів з додаванням префікса *цикло-*. Для спрощення прийнято зображати циклоалкани у вигляді геометричних фігур, тобто трикутника, квадрата, ін. з CH_2 -ланкою у вершинах.

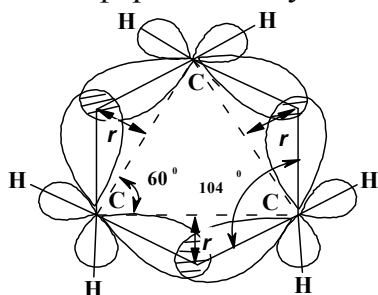


Наявність замісників у циклі визначає нумерацію циклу безпосередньо від атома С, що має замісник; наявність кількох замісників потребує застосування правила найменших локантів, а нумерація і перелічення замісників у назві сполуки відповідає їх послідовності за абеткою:

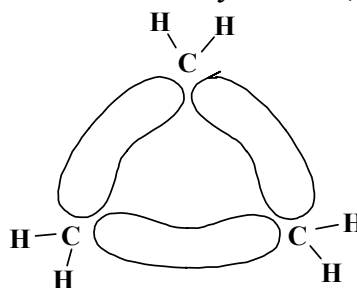


Дослідження будови циклопропану свідчать, що він різко відрізняється від ін. членів гомологічного ряду, а його прості зв'язки мають специфічний характер та не відповідають «чистим» міцним σ -зв'язкам.

Доведено, що sp^3 -атомні орбіталі C–C-зв'язків у циклі мають частково sp^2 -гібридний характер, що нагадує характер слабого π -зв'язку. Трикутнікова форма молекули передбачає розміщення C під кутом 60° ,



Плоска будова молекули циклопропану з перекриттям sp^3 -гібридних орбіталей під кутом 104° (за А. Коулсоном і Е. Моффітом)



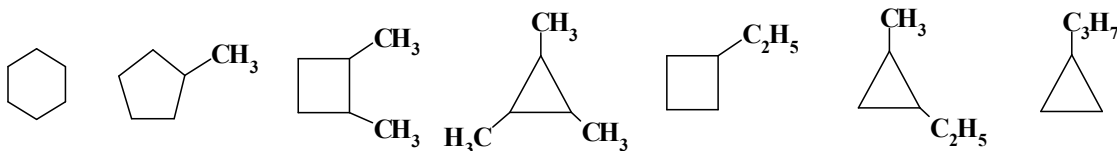
Розподіл електронної густини між атомами C з утворенням π -зв'язків («бананових») в молекулі циклопропану

що суперечить квантово-механічним розрахункам циклопропану, за якими кут дорівнює 104° . Цей тип зв'язків слабкіший, ніж σ -зв'язки й виділяється спеціальною назвою – π -зв'язок («банановий») через їхню зігнутість. Відмічено неефективність їх перекриття й тому – нестабільність молекули.

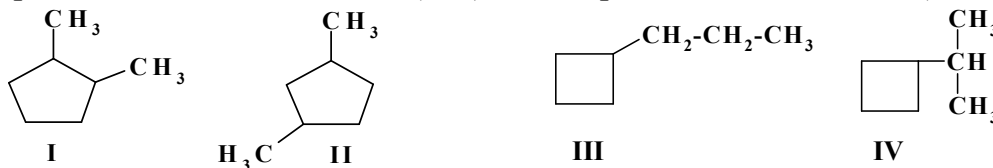
11.1.2. Ізомерія циклоалканів

З основних видів ізомерії для циклоалканів можливі всі види, а саме:

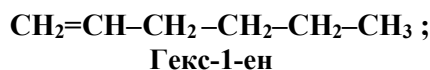
- ізомерія циклу, напр., для циклогексану C_6H_{12} :



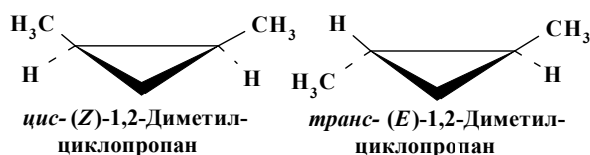
- ізомерія положення замісників (I, II) й ізомерія самих замісників (III, IV):



- міжкласова ізомерія: замкнена (циклічна) або лінійна ненасичена структура:

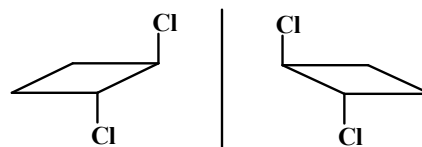


- геометрична (цис-,транс-):



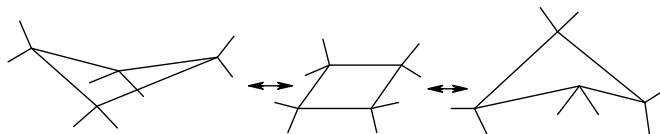
Геометричні ізомери 1,2-диметилциклопропану

- оптична ізомерія:



Енантіомери
транс-1,2-дихлороциклобутану

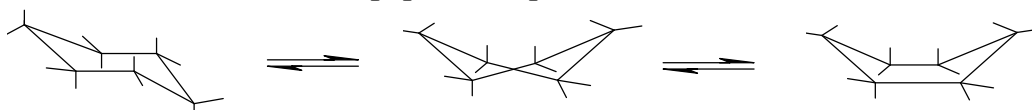
- конформаційна ізомерія. У циклоалканів тільки циклопропан має плоску будову, вже циклобутан існує у вигляді викривлених конформерів:



- циклопентан має кілька конформацій у формі конверта:



- для циклогексану відомі конформації крісла, твіст і ванни, або човна. Найбільш стабільною є конформація крісла.

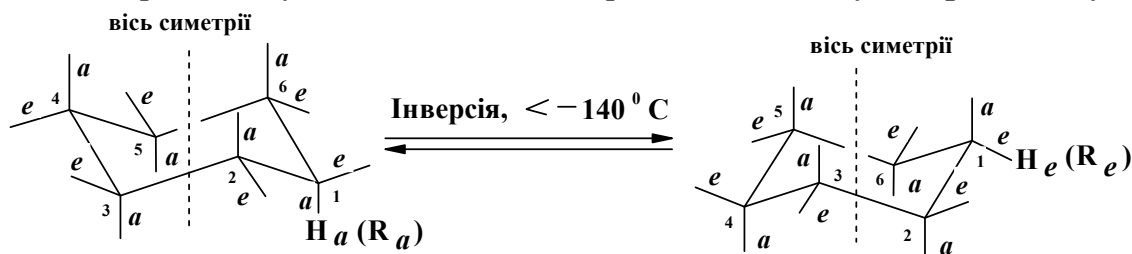


Крісло

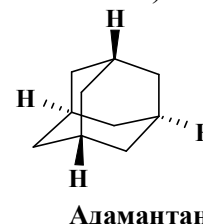
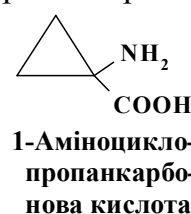
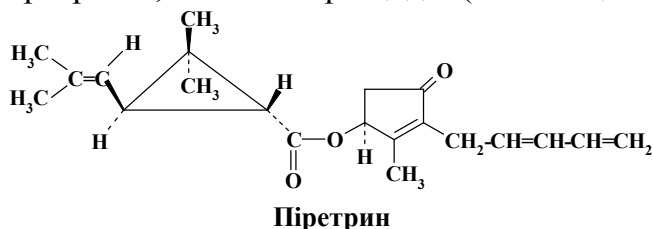
Твіст (викривлена ванна)

Ванна, або човен

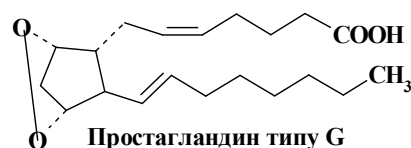
Конформер крісла швидко (10^6 раз/с) переходить з однієї форми крісла до іншої, рух нагадує підйом і зниження гойдалки; одночасно змінюється розташування атомів Н, положення яких помічено літерами *a* – аксіальні та *e* – екваторіальні. Рух подібних взаємопереходів має назву **інверсії циклу**:



11.1.3. Природні джерела циклоалканів дуже різноманітні. Першовідкривач циклоалканів, за назвою «нафтени», у нафті – В.В. Марковников (1883). Циклопропан є складовою природних інсектицидів контактної дії – піретринів, а також гербіцидів (1-аміноциклопропанкарбонова кислота).



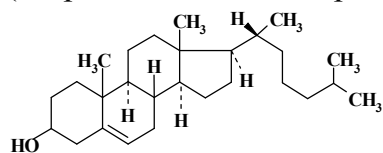
Циклобутан входить до складу анемоніну, що містить отруйна рослина анемона; циклопентан є складовою простагландинів – біорегуляторів ліпідної природи, які є короткочасними



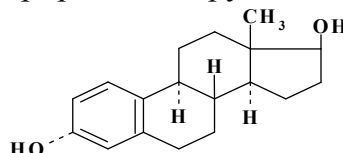
надгормонами, синтезуються організмом як відгук на біологічний подразник і регулюють багато функцій, є різносторонніми ФАР, впливають на активність ферментів, їх знайдено в усіх тканинах ссавців, акул, гідробіонтів.

Адамантан, знайдений у моравській нафті, має карбоновий скелет подібний до структурної одиниці алмазу, містить три конденсованих кільця циклогексану в конформації крісла, які розташовані в 3-х площинах; має дуже високі т. топ. і густину; синтезований В. Прелогом (1941).

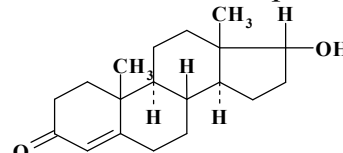
Циклогексанові і циклогексенові структури містяться в багатьох ефірних оліях, скипидарі, антибіотиках (стрептоміцин), вітамінах А, D і Q, терпенах (ментол, камфора, лімонен), а конденсовані циклогексани і циклопентани – у структурах стероїдних алкалоїдів, сапонінів, жовчних кислот, холестеролу (*заст.* холестерину), жіночих і чоловічих гормонів (естрадіол та тестостерон), природних отрут і токсинів земноводних і риб.



Холестерол



Естрадіол

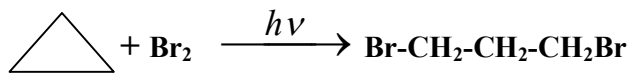


Тестостерон

11.1.4. Фізичні властивості. За агрегатним станом (кімнатні умови) циклоалкани C_3H_6 і C_4H_8 є газами, C_5-C_{11} – рідинами, з C_{12} – це тверді речовини з низькими т. топ. ($^{\circ}C$), *напр.*, $61,6^{\circ}$ (циклододекан), $23,5^{\circ}$ (циклотридекан), 54° (циклометрадекан), $62,1^{\circ}$ (циклопентадекан). Зі зростанням циклу поступово зростають т. кип.; зміни т. топ. і густини стрибкоподібні. Величини цих параметрів вищі, ніж у відповідних алканів. Енергія напруги циклу зменшується зі збільшенням атомів у циклах від $37,7$ кДж/моль (циклопропан) та $28,4$ кДж/моль (циклобутан) до 0 (циклогексан), потім зростає до $3,7$ кДж/моль (циклогептан), далі коливається в діапазоні $1,25$ ($C_{12}H_{24}$) – $5,9$ (C_9H_{18}) кДж/моль і знижується до 0 у $C_{14}H_{28}$.

11.1.5. Хімічні властивості. Найбільш активними серед циклоалканів є циклопропан і циклобутан, це пов'язане з високою енергією напруги цих циклів, а для циклопропану – ще і з наявністю бананових зв'язків.

1. Реакція приєднання галогенів, галогеноводнів, води, мінеральних кислот, *напр.*, сульфатної, супроводжується розкриттям циклу; в залежності від реагенту й умов процес відбувається за механізмом, A_R , *напр.*, радикальне приєднання галогенів з розривом циклу C_3H_8 :



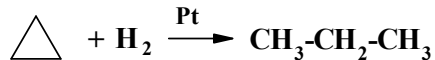
або **електрофільне приєднання A_E** галогеноводнів, мінеральних кислот,

води:



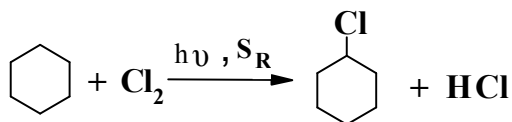
Циклобутан важко реагує, для циклопентану та вищих циклоалканів реакція йде за механізмом радикального заміщення S_R .

Різновидом реакції приєднання є *каталітичне гідрування* нижчих циклоалканів з утворенням відповідних алканів, причому збільшення циклу потребує більшої температури реакції, що свідчить про зростання міцності циклу. Циклогексан не піддається гідруванню при 50 °C на Pd, а при 300 °C спостерігається дегідрування – відщеплення водню з утворенням бензену, т. зв. зворотний каталіз (М.Д. Зелінський, 1910).

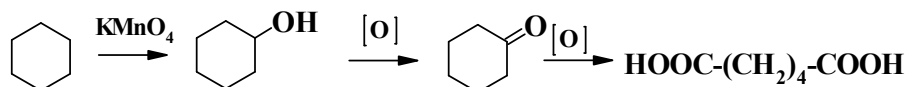


Циклопропан Пропан

2. Реакція радикального заміщення S_R , є характерною для всіх циклоалканів. Слід зауважити, що в порівнянні з аналогічною реакцією алканів кількість ізомерів у випадку циклоалканів значно менша. Для гексану можливі 20 продуктів монозаміщення (напишіть формули!), але заміщення циклогексану приводить тільки до 1 продукту – хлороциклогексану. Реакції сприяють освітлення та пероксидні ініціатори.

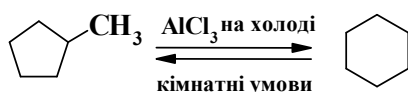


3. Реакція окиснення також відбувається в залежності від будови циклоалкану. Нижчі циклоалкани не взаємодіють навіть із сильними окисниками, вищі – у жорстких умовах окиснюються з розривом циклу до дикарбонових кислот через стадії утворення проміжних продуктів окиснення:



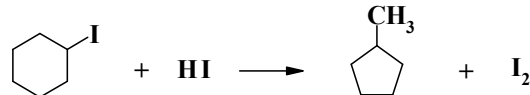
4. Ізомеризація циклоалканів – це реакції звуження або розширення циклу при нагріванні або каталітичній дії металів або кислот Льюїса. Ізомеризація вивчалася російським хіміком М.Д. Зелінським.

Ізомеризація з розширенням циклу:



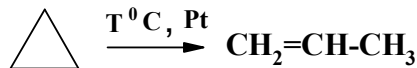
Метилциклопентан Циклогексан

Ізомеризація зі звуженням циклу:



Іодоциклогексан Метилциклопентан

Через унікальність будови реакційна поведінка циклопропану відрізняється від ін. циклоалканів: за умов каталітичного нагрівання він розщеплюється з утворенням пропену:

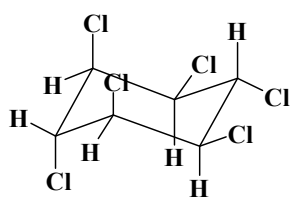


11.1.6. Екологічна небезпека забруднення циклоалканами

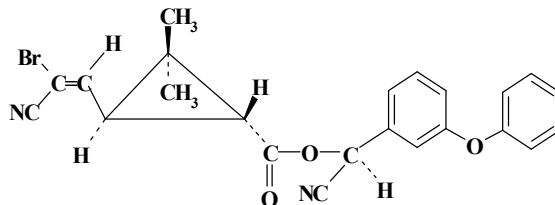
Оскільки основним джерелом циклоалканів є нафта та виділені з неї нафтопродукти й органічні розчинники циклічної будови, то небезпека

забруднення довкілля пов'язана із забрудненням саме цими інгредієнтами, особливо паливом, зокрема ракетним, що містить переважно циклоалкани.

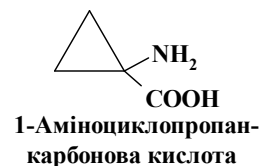
Особлива небезпека забруднення пестицидами циклічної будови: поширеними інсектицидами є гексахлоран (1,2,3,4,5,6-гексахлороциклогексан, ГХЦГ, або ліндан), альдрин (токсичний для теплокровних), гептахлор, гербіцид регуляторної дії – 1-аміноциклопропанова кислота, хлордан, штучні піретрини – перметрин, декаметрин, або децис. Вони є високотоксичними для ссавців: ЛД₅₀ ліндану 25–200 мг/кг (ГДК_П 0,05 мг/м³), він має шкірнорезорбтивну дію, але швидко виводиться з організму в порівнянні з технічним лінданом (ГДК_В 0,02 мг/дм³). Серед штучних піретринів гербіцид піретрин О безпечний для людини, але особливо токсичний для риб і комах. Через використання циклоалканів як розчинників (C₆H₁₂, C₇H₁₄), засобів для наркозу (циклопропан), вихідних для одержання капролактаму (його застосовують для синтезу волокна капрону) і як сировини (*напр.*, циклогексан) для одержання мономерів деяких пластмас, слід урахувувати можливість забруднення від цих виробництв і шляхів їх застосування.



Гексахлороциклогексан
(гексахлоран, або ліндан)



Декаметрин (дельтаметрин, або децис)



1-Аміноциклопропан-
карбонова кислота

11.2. Ароматичні вуглеводні: загальна характеристика

Зараз усі карбоциклічні вуглеводні, які містять прості та подвійні спряжені зв'язки, поєднують під загальною назвою – **анулені**, що мають спеціальну позначку – квадратні дужки, в яких вказують розмір кільця – кількість С-атомів у циклі. Таким чином, до ануленів належать циклобутадієн ([4]анулен), бензен ([6]анулен), циклоокта-1,3,5,7-тетраєн ([8]анулен), циклодец-1,3,5,7,9-пентаєн ([10]анулен) і т. ін.

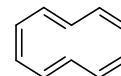


[4]-Анулен



[8]-Анулен

Неароматичними називаються анулені, в яких немає спряженої системи подвійних зв'язків (циклогексан-1,4-дієн) або спряжена система не є компланарною, *напр.*, [10]анулен.



[10]-Анулен

Антиароматичні – це сполуки, сума π -електронів в яких відповідає формулі: $\sum \pi_{електр.} = 4n$, *напр.*, циклобутадієн.

Ароматичні – це клас поширених в природі карбоциклічних або гетероциклічних сполук, що містять стійкий (-і) цикл(и), будова останніх відповідає **критерію ароматичності** та **правилу Хюккеля**.

11.2.1. Критерій ароматичності та правило Хюккеля

Основні положення критерію ароматичності такі:

1. Вузлові атоми (С або гетероатоми) циклу знаходяться у стані sp^2 -гібридації (однієї $2s$ - і двох $2p$ -орбіталей).

2. Молекула ароматичної сполуки має плоску будову циклу.

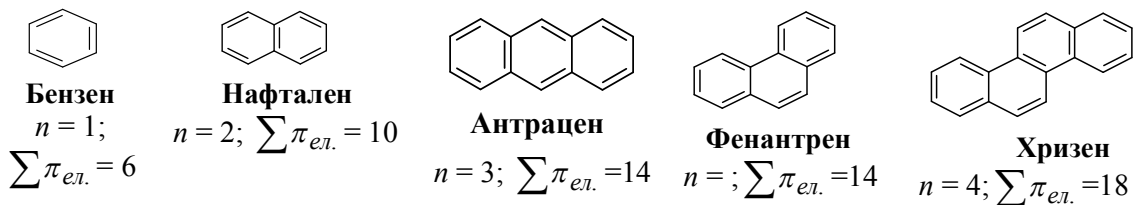
3. Залишкові негібризовані p -електрони атомних орбіталей вузлових атомів розташовуються перпендикулярно площині кільця на зв'язуючих молекулярних орбіталах (МО) основного стану молекули й утворюють спряжену систему π -зв'язків таким чином, що суцільна π -хмара p -електронів делокалізується (рівномірно поширюється) за всією площиною ядра і має мінімальну енергію МО, тобто система є стабільною та стійкою.

Правило Хюккеля сформульовано в 30-х рр. ХХ ст. на основі квантово-механічних розрахунків за методом молекулярних орбіталей лінійної комбінації атомних орбіталей (МО ЛКАО) у π -електронному наближенні й відомо як **правило ароматичності** за визначенням: плоска стабільна циклічна система, що містить спряжені π -зв'язки, має ароматичний характер і відноситься до ароматичних сполук, якщо вона містить $(4n + 2)$ π -електронів, де n – цілі числа натурального ряду 1, 2, 3...

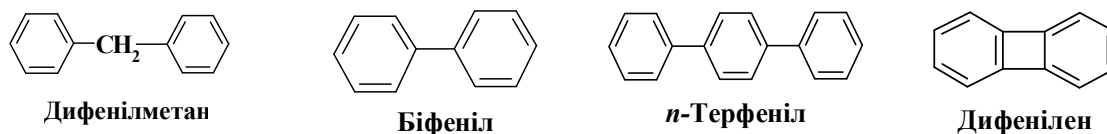
11.2.2. Класифікація ароматичних систем

Ароматичні сполуки – це карбоциклічні або гетероциклічні сполуки, що мають плоску будову, спряжені зв'язки та задовольняють правило Хюккеля. Вони відрізняються специфічними властивостями і поділяються на **2 типи**: бензоїдного типу та небензоїдного типу.

1 тип. Ароматичні вуглеводні бензоїдного типу містять бензенове ядро як основну структурну одиницю – це бензен, члени його гомологічного ряду: толуен, ізомери ксилену (диметилбензену), триметилбензен (мезитилен), етилбензен, *див.* 11.5.1; галогено-, нітро-, сульфопохідні, бензену, його поліядерні конденсовані системи зі спільними атомами С і зв'язками:



До того ж, до ароматичних належать системи з кількома ізольованими бензеновими кільцями, сполученими безпосередньо, або через місток $-\text{CH}_2-$:



За сучасними уявленнями ароматичні системи бензоїдного типу також називаються **аренами**. Монокарбоциклічні арени утворюють гомологічний ряд і відповідають загальній формулі $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. Стан гібридації sp^2 . За рентгеноструктурним методом молекула бензену має плоску будову, це еталон ароматичної системи. Електронна густина шести електронів рівномірно поширюється за площиною кільця у вигляді делокалізованої елект-

ронної хмари під і над цією площиною. Саме делокалізація p -орбіталей спричиняє зменшення енергії молекули і сприяє стабільності системи й утворенню стійкої системи секстету π -електронів, що й зумовлює специфічність аренів, їх ароматичність, що проявляється у стійкості бензену до нагрівання, окиснення, різкому зниженні реакційної здатності до приєднання в порівнянні з алкенами, незважаючи на «наявність» π -зв'язків.

Характерною для аренів є **схильність до реакцій заміщення**, однак їхній механізм відрізняється від реакцій радикального заміщення – типового для алканів (S_R), оскільки має електрофільний характер – S_E .

2 тип. Ароматики небензоїдного типу – це сполуки, що відповідають критерію ароматичності та задовольняють правило Хюккеля, однак не містять бензенового ядра. До небензоїдних ароматиків належать деякі **карбоциклічні ароматичні сполуки і гетероциклічні ароматичні системи**:

а) серед **карбоциклів** це йонні сполуки, в яких кількість π -електронів задовольняє вимоги правила Хюккеля, моно- або біциклічної будови, серед них циклопропенілій-катіон, катіон тропілію, азулен (біциклічний за будовою біполярний йон) і циклопентадієніл-аніон (в його систему делокалізації π -електронних хмар також включається пара електронів атома С);

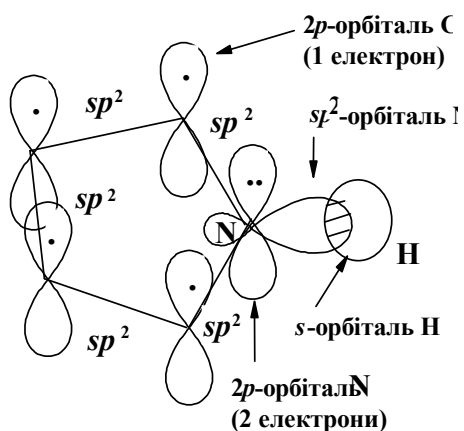
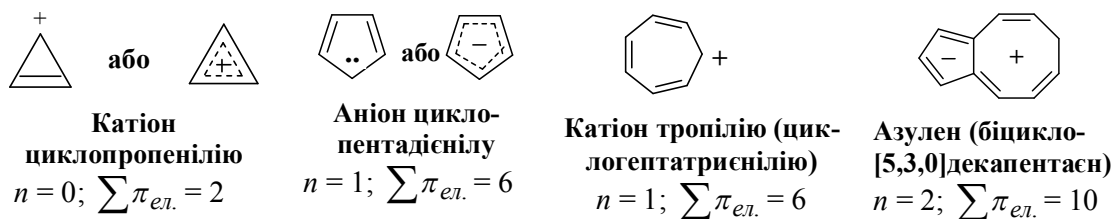
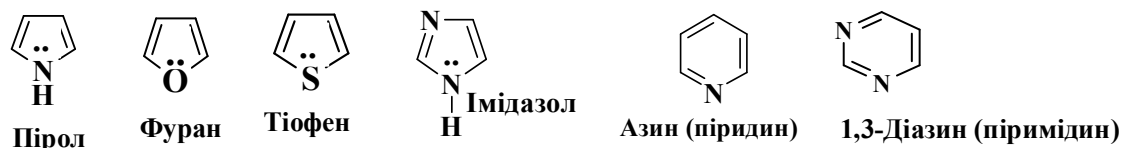


Рис. 4.8 – Електронна структура піролу. $\sum \pi_{ел.} = 6$

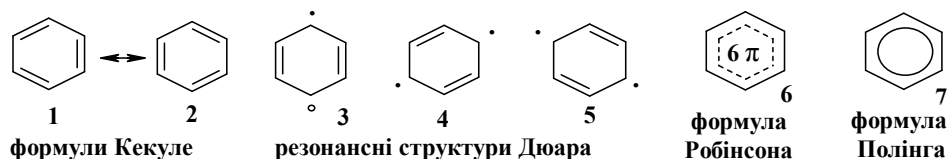
електронів $2s$ -орбіталі і 2-х електронів $2p$ -орбіталі), які створюють зв'язок $>N-H$ і 2 зв'язки $>N-C$, див. рис. 4.8.



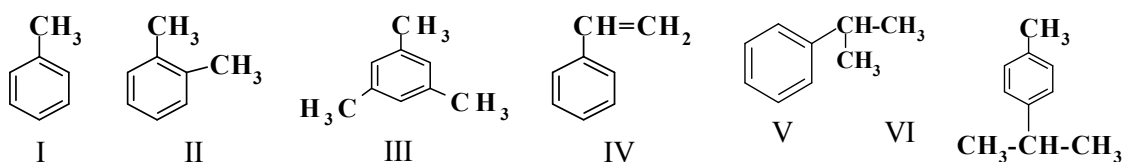
11.3. Арени – ароматичні вуглеводні бензоїдного типу

11.3.1. Будова і номенклатура аренив

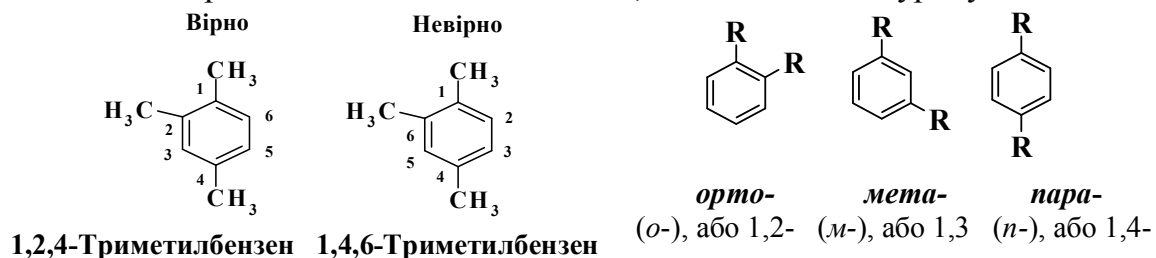
Серед аренив – бензоїдних ароматичних систем, першим був відкритий і ретельно досліджувався бензен. Відкриття бензену з встановленням складу C_6H_6 належить М. Фарадею (1825), однак перші описання бензену відомі ще з робіт І.Р. Глаубера, який одержав його розгонкою кам'яно-вугільної смоли в 1649 р.(!) Сполуки, що за складом і хімічною поведінкою нагадували бензен і мали запах, оскільки їх видобували з рослинних ефірних олій або смол, за пропозицією А. Кекуле (1860) віднесли до єдиного класу і назвали ароматичними. Саме Кекуле поширив теорію хімічної будови О.М. Бутлерова на ароматичні сполуки, запропонував циклічну структурну формулу бензену з трьома подвійними спряженими зв'язками (1865 р.). Гіпотезу А. Кекуле про відсутність фіксованих π -зв'язків і можливість їх **осциляції** – миттєвої зміни розташування, доведено результатами хімічних реакцій про рівноцінність усіх атомів С в молекулі (формули 1 і 2). Незважаючи на подальші спроби вчених щодо удосконалення структури бензену (3-6), формула Кекуле виявилась накоптимальною і використовується досі. За сучасними уявленнями найчастіше бензен сприймають за формулою Л. Полінга (7), де колом зображено делокалізовану суцільну π -електронну хмару.



Згідно з правилами IUPAC і УНКоХіТерН назви гомологів і похідних бензену будують від родоначалника ряду аренив *бензену*: 1,3-диметилбензен, 1,4-динітробензен; рекомендують тривіальні назви із закінченням *-ен*: толуен І, ксилен ІІ, мезитилен ІІІ, стирен ІV, кумен V, цимен VI.

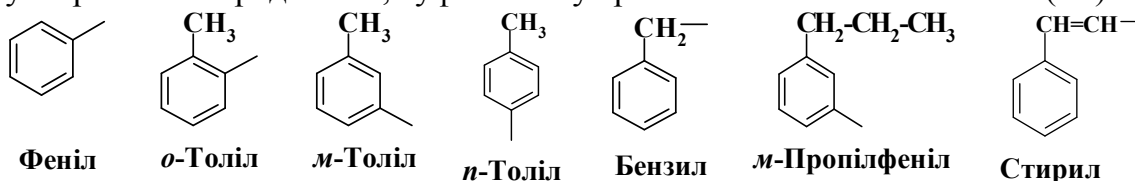


11.3.2. Ізомерія аренив є обмеженою – це ізомерія положення замісників або ізомерія самих замісників. Вказівки положень замісників зберігають той же принцип найменших локантів, як і в номенклатурі вуглеводнів

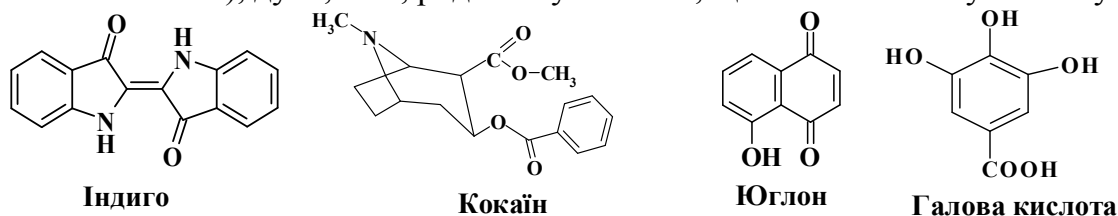


ін. класів, також замісники вказуються спеціальними префіксами тільки для заміщених бензенів *орто-* (1,2-), *мета-* (1,3-), *пара-* (1,4- заміщення).

Одновалентні залишки аренів мають назву арили, тобто як і зазвичай при утворенні назв радикалів, суфікс класу аренів *-ен* змінюється на *-ил (-il)*:

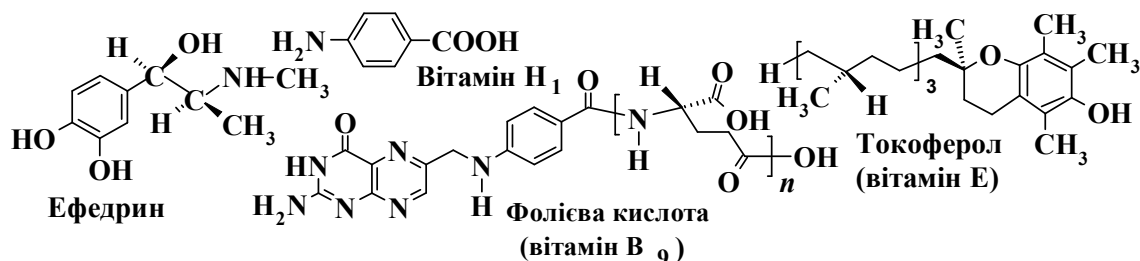


11.3.3. Знаходження в природі. Арени входять до складу вугілля та нафти, особливо їх багато в її ароматичних сортах (до 50 %). Ізольовані похідні бензену або його конденсовані з циклоалканами або гетероциклами ядра входять до складу барвників (індиго), наркотичних сполук рослин різних груп алкалоїдів (кокаїн куща коки, папаверин, кодеїн і морфін маку), отрут (тебаїн опію, тубокурарин хондродендрона, стрихнін насіння блювотного горіха). Їх містять рослинні хемомедіатори інгібуючої або знижувальної дії на ін. рослини та грибки – юглон (5-гідрокси- α -нафтохінон з шкірки грецького горіха), або навіть на тварини – таніни акації (складова яких – катехін), дуба, чаю, родини сумахових, що містять галову кислоту.



Арени запашних речовин, *напр.*, відомий ароматний кумарин, що застосовують у композиціях парфумів, міститься у багатьох рослинах, у насінні бобів тонка (кумаруна) тропічного дерева діптерикс (до 1,5 %), а бензилацетат жасмину не тільки надає його квіткам аромату, але є атрктантом і приваблює бджіл. Деякі похідні аренів здатні до алелопатичної дії, *напр.*, фенілацетатна кислота в організмі тварин (гризунів); фактор росту – *p*-амінобензойна кислота (вітамін H_1 , або B_x) мікроорганізмів.

Арени входять до складу рослинних БАР, що застосовують як вітаміни: B_9 (листя шпинату), K (люцерна), E (насіння і зародки пшениці, рису, олії рослин) і ліки (ефедрин хвойника темного). Заміщене бензенове ядро, конденсоване з птеридином, є фрагментом вітаміну тваринного походження B_2 – рибофлавіну (його джерела: молоко, печінка, яйця).



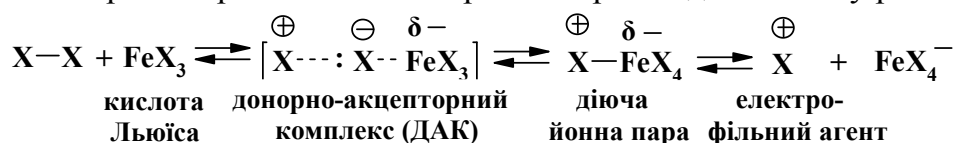
11.3.4. Фізичні та хімічні властивості. За агрегатним станом бензен та його гомологи – прозорі рідини з неприємним важким запахом, їх т. кип. вищі, ніж відповідних за кількістю атомів Карбону алканів, *напр.*, т. кип. бензену 80 °С, а т. кип. гексану 69 °С, але дещо нижчі в порівнянні з т. кип. циклоалканів, *напр.*, у циклогексану т. кип. 81°С. Т. кип. і т. топ. аренів підвищуються зі зростанням молекулярної маси й особливо високі у аренів з кількістю замісників ≥ 4 або конденсованих. Дурол (1,2,4,5-тетраметил-бензен), нафтален, антрацен, фенантрен – взагалі це тверді речовини.

Арени легко займаються і горять яскравим полум'ям, яке дуже коптить. Арени гідрофобні, легші за воду, бензен – неполярна сполука, але його несиметричні гомологи поляризовані та мають дипольний момент.

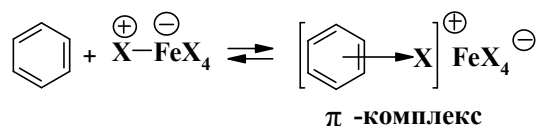
На відміну від ненасичених сполук, для аренів не є характерними реакції приєднання, за певних умов вони віддають перевагу електрофільному заміщенню S_E . Незвичайним є окиснення бензену та конденсованих аренів.

1. Електрофільне заміщення у бензеновому ядрі S_E відбувається у присутності каталізатора – кислот Льюїса ($FeBr_3$ або $FeCl_3$), за механізмом:

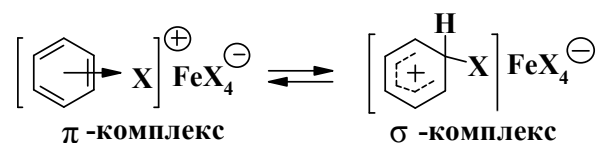
1 стадія – активація діючого реагенту X_2 за участю каталізатора, шляхом гетерогенного розриву електронної пари σ -зв'язку з утворенням діючої йонної пари або електрофільного агента (електрофіла), оскільки нейтральні молекули без утворення поляризованого комплексу не здатні подолати енергію спряження π -електронів в аренах для початку реакції S_E :



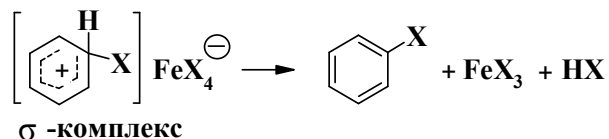
2 стадія – утворення π -комплексу. Роль електрофіла можуть виконувати ДАК, йонна пара або X^+ .



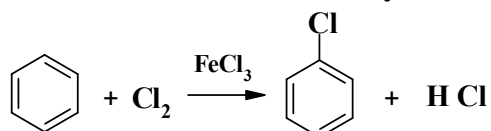
3 стадія – повільне перегрупування π -комплексу з утворенням нестійкого σ -комплексу у вигляді позитивно зарядженої неароматичної (оскільки містить 4 π -електрони), тому нестабільної, системи:



4 стадія – дисоціація σ -комплексу з втратою протона та перетворенням на стабільну заміщену ароматичну систему – продукт реакції, з одночасною регенерацією каталізатора FeX_3 – кислоти Льюїса:

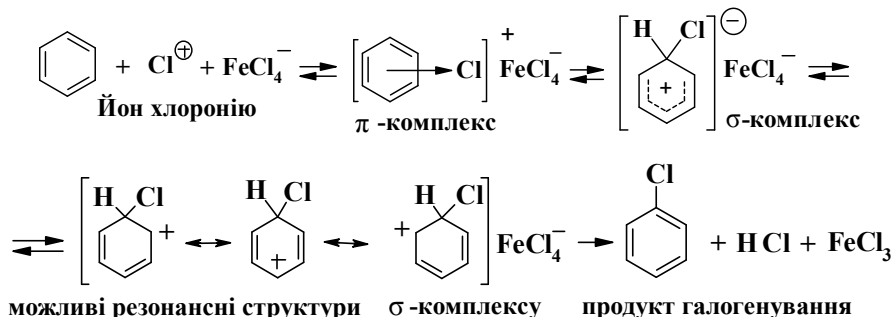


1а. Реакція галогенування: каталітичне хлорування в присутності заліза приводить до появи кислоти Льюїса: $2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$. За рахунок поляризації молекули Cl_2 і гетеролі-

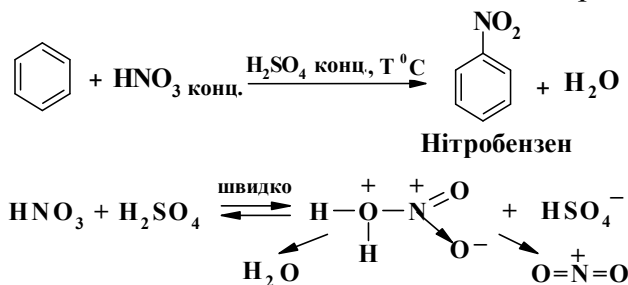


тичного розриву зв'язку $\text{Cl}|\text{Cl}$: Cl утворюється діючий електрофіл Cl^+ . Процес проходить через стадії утворення ДАК, йонної пари, її дисоціації безпосередньо до електрофільного агента $\text{Cl}-\text{Cl} + \square \text{FeCl}_3 \rightleftharpoons \left[\text{:}\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{Cl}}^{\oplus} \cdots \left[\text{:}\text{FeCl}_3 \right]^{\ominus} \right] \rightleftharpoons \text{Cl}^{\oplus} \text{FeCl}_4^{\ominus}$
 йона хлоронію, ата-

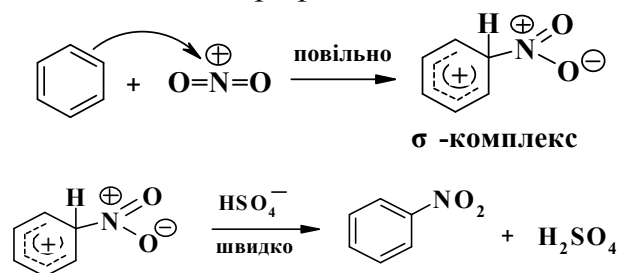
куючого ядро. Реакція йде через перехідні стани утворення π -комплексу, потім σ -комплексу (карбокатиона), в якому між електрофілом Cl^+ і C ядра бензену утворюється σ -зв'язок. Продукт реакції виникає (через відрив H^+ від σ -комплексу) як стабільна ароматична структура з регенерацією FeCl_3 .



16. Реакція нітрування відбувається за умов використання т. зв. нітруючої суміші – суміші конц. HNO_3 і конц. H_2SO_4 , де остання є донором протонів і поглиначем побічного продукту – води, що прискорює процес нітрування. Електрофільною діючою частинкою є йон нітронію NO_2^+ , який утворюється за реакцією:



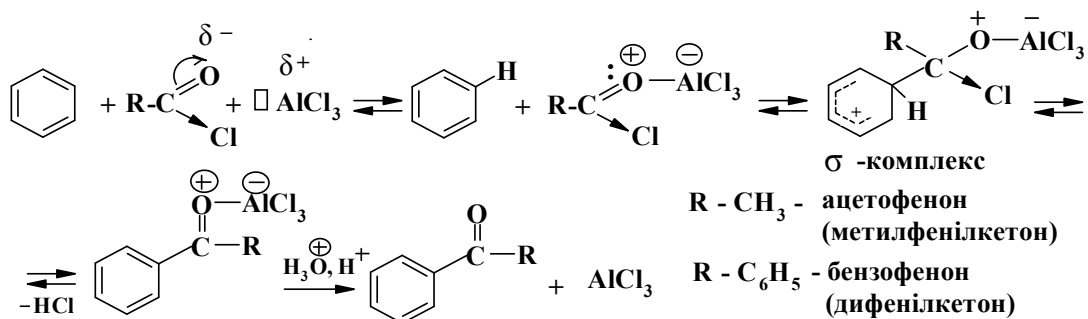
Механізм реакції відповідає загальним стадіям електрофільного заміщення аренів – повільне утворення σ -комплексу під дією NO_2^+ через стадію утворення π -комплексу (на схемі стадія відсутня):



Продукт реакції – нітробензен, має запах гіркою мигдалю, тому реакція вважається **якісною на бензен**.

1в. Ацилювання – реакція за участю ацилюючих агентів (карбонові кислоти, їх ангідриди, хлороангідриди, нітрили) для введення до субстрату ацилу $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-$ (залишку кислот – ацетилу $\text{CH}_3\text{CO}-$, бензоїлу $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$).

Ацилювання аренів, або **ацилювання за Фріделем-Крафтсом**, відбувається в присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса (зазвичай AlCl_3 або ін. кислот Льюїса BF_3 , SbF_5), при цьому продуктом реакції є кетон.



Міцність комплексу зберігається в σ -комплексі та навіть у продукті реакції та потребує для свого розкладання додаткової стадії гідролізу розведеною HCl. (На схемі комірکا □ – позначка вільної орбіталі Al.)

1г. Реакція алкілювання – процес уведення до субстрату алкільної групи за механізмом, що наведений вище. Реакція для аренів відома як алкілювання за Фріделем-Крафтсом – за іменами перших її розробників у 1877р. Видатний хімік свого часу А.Й. Байер за різноманітність і численність продуктів назвав цю реакцію «казковою чарівною паличкою».

Реакція відбувається в присутності AlCl₃

під дією алкілюючого агента, *напр.*, c1ccccc1 + R-Cl >>[AlCl3] c1ccc(R)cc1 + HCl

1д. Сульфування аренів – введення до бензенового кільця угруповання – SO₃H. Дія конц. H₂SO₄, ускладнюється оборотністю процесу, тому для зміщення рівноваги у бік продукту потрібно відганяти воду.

Діюча електрофільна частинка SO_3^+ утворюється за такими рівняннями:



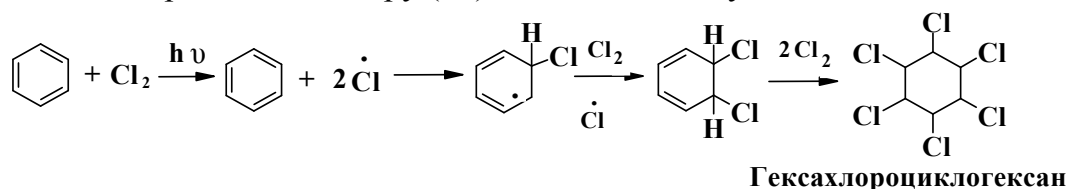
Гідросульфонієвий катіон



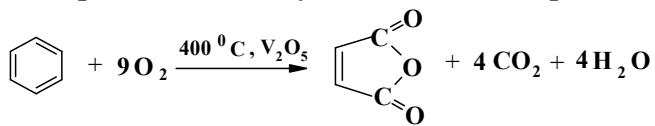
2. Реакції приєднання не властиві для аренів, але за умов сильного нагрівання каталітичне гідрування можливе, особливо у алкілпохідних:



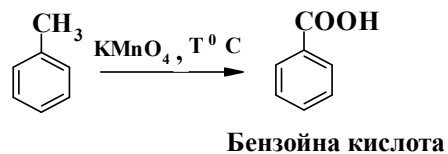
Радикальне приєднання хлору (A_R) здійснюється в умовах освітлення:



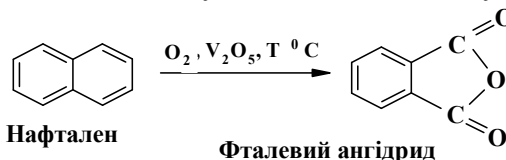
3. Реакції окиснення бензену навіть сильними окисниками (HNO_3 , KMnO_4 , OsO_4 , CrO_3 , ін.) неможливі через його високу стійкість. Використання кисню і каталізатора V_2O_5 призводить до руйнації молекули бензену з утворенням малеїнового ангідриду:



Гомологи бензену окиснюються звичайними окисниками, причому окисненню підлягає замісник у бензеновому ядрі, тобто ядро залишається без змін:



У випадку багатоядерних аренів окисненню за умов, однакових з умовами окиснення бензену, підлягає тільки одне бензенове кільце, *напр.*, продуктом окиснення нафталену є фталевий ангідрид:

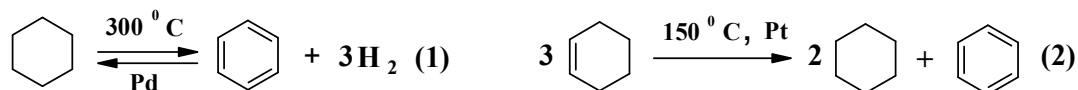


11.3.5. Екологічна небезпека забруднення аренами

Про серйозність й актуальність небезпеки забруднення довкілля ароматичними бензоїдними сполуками, свідчить той факт, що арени входять у 8 груп з 13, що об'єднують особливо небезпечні, т. зв. **пріоритетні забруднювачі – компоненти «чорного списку»**, який складено Агентством з охорони навколишнього середовища (США) ще в 1980 р. Арени входять до складу головної фракції органічних забруднювальних речовин повітря міст – бл. 30–35 % від суми вуглеводнів з кількістю атомів $\text{C}_4\text{--C}_{12}$.

Оскільки основними методами добування аренів є переробка нафти та суха перегонка кам'яного вугілля, то саме ці процеси та їх продукти, що використовує органічний синтез, є джерелами забруднення біосфери.

1. Переробка нафти включає, насамперед, перегонку здебільше її ароматичних сортів з одержанням бензену та його перших гомологів. Крім того, застосовують такі прийоми каталітичного крекінгу, як риформінг (470–550 °С) і платформінг (каталізатор платина, тому й назва) проміжної нафтової фракції при 62–85 °С. Загальним методом каталітичного крекінгу є ароматизація нафти – дегідрогенування циклоалканів нафти (т. зв. зворотний каталіз Зелінського), реакція (1) і незворотний каталіз Зелінського (2):



2. Переробка кам'яного вугілля методом сухої перегонки, тобто піроліз (за умов високотемпературного нагрівання до 1200 °С у безповітряному середовищі) призводить до одержання кам'яновугільної смоли, коксових газів і коксу – твердого залишку. Крім того у воді, що конденсується у спеціальному відділі коксової печі – газозбірнику, розчинюються побічні продукти піролізу: фенол, газуваті амоніак і гідрогеносульфур H_2S .

З кам'яновугільної смоли шляхом фракційної дистиляції у певному діапазоні температур одержують 5 основних фракцій і залишок – пек, з якого виділяють конденсовані ПАВ: хризен, пірен і вищі парафіни.

I фракція – **легкі масла**: бензен (1,6 %) та ін. ацени (толуен 0,25 %, ізомери ксилену 0,03 %), гетероциклічні сполуки – тіофен, піридин;

II фракція – **фенольні масла**: фенол (2 %) та його гомологи, поліциклічні – нафтаден (сер. 5 %), інден;

III фракція – **нафталенові масла** – нафтаден, його гомологи, індол.

IV фракція – **важкі масла**: похідні нафталену, флуорен;

V фракція – фенантрен (до 6 %), антрацен (до 2 %; до речі, його відкрили ще у 1832 р. Ж.Б. Дюма і О. Лоран), карбазен (*заст.* карбазол).

Повний аналіз кам'яновугільної смоли встановлює бл. 400 різних органічних речовин ароматичної природи, зокрема гетероциклів (пірол, тіофен, конденсовані гетероцикли – індол, карбазен).

Коксовий газ, крім водню, метану, етену й амоніаку, містить бензен (30 г/м^3) і толуен (10 г/м^3), які відділяють після його охолодження.

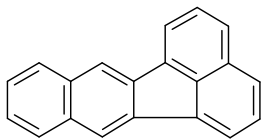
Бензен і його гомологи мають високу фізіологічну активність і вкрай отруйні. Вже в парах вони діють на ЦНС; при систематичному вдиханні порушують функцію кровотворних органів. Сильне отруєння може бути смертельним. До летких хлоровмісних сполук належать бензил- і бензиліденхлориди, *o*-, *m*-, *p*-дихлоротолуени і хлоробензен. У рідкому стані бензен – отрута крові: проникає в організм навіть крізь шкіру, спричиняє зміни складу крові, крім того, подразнює шкіру. Надзвичайна токсичність бензену пояснюється його гідрофобністю і неможливістю до швидких перетворень в організмі й участі в процесах метаболізму.

Таким чином, бензен накопичується в організмі, особливо вражаючи печінку та кров. Зараз (дані 1995, 1998 рр.) рівень забруднення водного середовища України та Росії становить для алкілбензенів $1,0\text{--}1,5 \text{ мкг/дм}^3$.

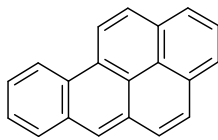
ГДК (бензену, толуену) у ґрунті – $0,3 \text{ мг/кг}$, у воді – $0,5 \text{ мг/дм}^3$, у повітрі для бензену – 5 мг/м^3 , для толуену і ксиленів 50 мг/м^3 .

До небезпечних шкідливих похідних бензену відноситься нітробензен, ГДК_{сд} якого у повітрі становить $0,005 \text{ мг/м}^3$; нітрохлоробензен і дихлоробензен, їх ГДК у господарчих водах – $0,05$ та $0,002 \text{ мг/дм}^3$, *відп.*

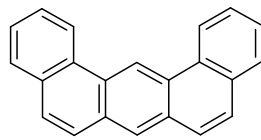
Серед хімічних полютантів біосфери особливо небезпечними є **канцерогени** – речовини, що спричиняють захворювання на рак, оскільки навіть у мікрограмових кількостях сприяють зародженню й росту злоякісних пухлин. Найбільшу увагу привертають поліядерні ароматичні вуглеводні (ПАВ, окрема група у «чорному списку»), оскільки багато з них є канцерогенними: бенз[*a*]пірен викидних газів автотранспорту, металургійних підприємств і тютюнового диму, 1,2,7,8-добензантрацен (онкологія легенів, молочної залози, саркома шкіри). Всі ацени чинять пригнічену дію на еритроцити крові, є отрутами крові. Зараз ПАВ спостерігають у повітрі, воді та ґрунтах. В атмосферних аерозолях їх ідентифіковано понад 150,



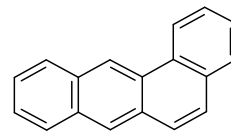
Бензо[*k*]флуорантен



Бенз[*a*]пірен



Дибенз[*a,c*]антрацен

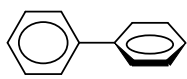


Бенз[*a*]антрацен

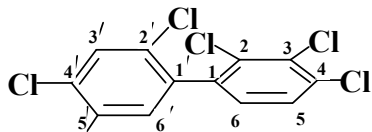
причому до 90 % ПАВ містяться у частинках діаметром < 3,3 мкм, які мають високу проникну здатність до верхніх дихальних шляхів і бронхів людини, а частинки < 1 мкм безпосередньо сягають альвеол легенів. Зі значним поширенням ПАВ у біосфері пов'язують збільшення злужкісних утворень у людини, знищення тварин, морських риб і загибель китів. Встановлена канцерогенність ПАВ забороняє застосовувати нафтаген як домашній засіб проти молі.

Цікаво зазначити, що токсичність таких ПАВ, як фенантрен і флуорантен в біоіндикаційних дослідках з дафніями знижувалась через гумусові сполуки у воді, *напр.*, типові для прісноводних водойм фульвокислоти з $c = 10\text{--}50 \text{ мг/дм}^3$. Це пояснюється утворенням асоціатів фульвокислот з ПАВ, що знижує їх концентрацію і, як наслідок, зумовлює зменшення токсичного ефекту, що позитивно впливає на життєдіяльність дафній.

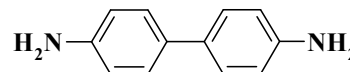
Велику групу пріоритетних поллютантів також складають поліхлоровані та полібромовані біфеніли (2,3'-, 2,4'-, 4,4'-дихлоробіфеніли, 2,2',3,4,4',5'-гексахлоробіфеніл та багато ін.), й окрема група біфенілу, бензидину, дихлоробензидину, які здатні акумулюватися у живих тканинах (жирова тканина, молоко тварин і жінок) у вищих концентраціях, ніж їх вміст у довкіллі. Використання біфенілів як діелектричних рідин в конденсаторах, трансформаторах і теплоізоляторах, присадок до пестицидів, ретардантів, клеїв, барв і т. ін., призводить до їх значного поширення у біосфері. Крім своєї власної токсичності, вони здатні утворювати діоксини – сполуки з ще більшою токсичністю, канцерогени та мутагени. Ці екологічно небезпечні речовини високої персистентності та токсичності здатні знижувати народжуваність тварин, що може призвести до вимирання популяцій. Через це пестициди, що містять біфеніли, зараз заборонені, як і ДДТ (формули *див.* 9.5), до складу якого входять хлорофенільні замісники.



Біфеніл



2,2',3,4,4',5'-Гексахлоробіфеніл



Бензидин

Аналіз пріоритетних поллютантів «чорного списку» показав, що бл. 60 % екотоксикантів є галогенопохідними аренами, які відрізняються великою ліпофільністю і персистентністю. Такий «гримучий гібрид» арени та галогенів призводить до потужних ксенобіотиків, які накопичуються у водах, ґрунтах, біоакумулюються у ліпідних тканинах, здатні до екологічної *біомагніфікації* – акумуляції в організмі за рахунок процесів живлення.

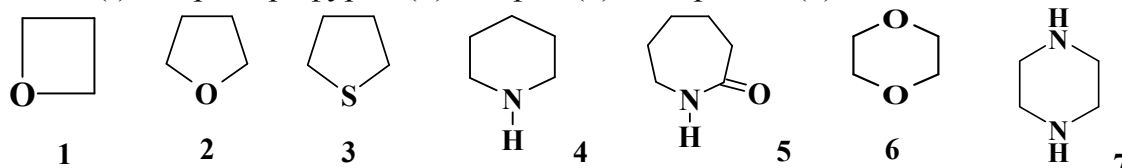
Глава 12. Гетероциклічні сполуки

Гетероциклічні сполуки – це складні органічні сполуки циклічної будови, в яких один або більше атомів Карбону заміщені на інший – т. зв. гетероатом. Здебільшого роль гетероатома відіграють атоми таких хімічних елементів, як N, O, S; а цикли, що містять Si, P, B, Sn, поширені та вивчені набагато менше.

12.1. Загальна характеристика, класифікація та будова гетероциклів

Розрізняють хімію **ароматичних, ненасичених і насичених гетероциклічних сполук**, див. рис. 4.9.

Насичені гетероцики поділяють на моногетероатомні – такі, як оксетан (1), тетрагідрофуран (2), тіофан (3), піперидин (4), деякі лактами,

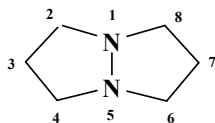


(капролактам, 5), та полігетероатомні – гетероцикли з кількома гетероатомами, *напр.*, діоксан (6), піперазин (7), властивості яких наближені до властивостей їх аналогів з відкритим ланцюгом з урахуванням напруги циклу.

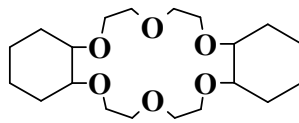


Рис. 4.9 – Класифікація гетероциклів

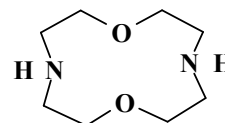
Різновид насичених гетеросистем – **конденсовані** гетероцикли з кількома гетероатомами, *напр.*, 1,5-дізабіцикло[3.3.0]октан:



1,5-Дізабіцикло[3.3.0]октан

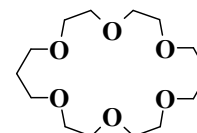


Дициклогексано-18-К-6

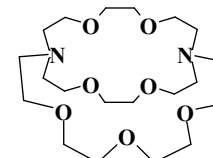


1,7-Діаза-12-краун-4

(у квадратних дужках вказується кількість С-атомів у циклах, що розташовані між гетероатомами), і **макроциклічні**. Останні поділяють на **моноядерні і поліядерні**. Приклад моноядерних макроциклів – краун-етери (18-краун-6), діазакраун-етери (1,7-діаза-12-К-4, де 1 і 7 – локанти атомів N, 12 – цифра кількості всіх атомів в циклі, 4 – кількість гетероатомів, літера К – скор. «краун» від англ. *crown* – *корона*, що позначає належність до своєрідних макроциклічних етерів). Корини та криптанди є поліядерними макроциклами, у криптанді [3.2.2]-К два цикли мають спільні атоми N, цифри вказують кількість атомів O в ланцюгах між вузловими атомами N з переліком у порядку зменшення).



18-Краун-6

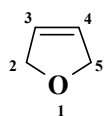


Криптанд ([3.2.2]-К)

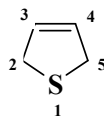
Системи, ядра яких мають сумісні зв'язки – це **конденсовані макрополігетероцикли**, напр., дициклогексано-18-К-6. До **ненасичених гетероциклів** відносяться гетероцикли, що містять один або кілька подвійних зв'язків, також це можуть бути частково відновлені ароматичні гетероцикли (цифри в назвах вказують **локанти гідрованих атомів С або N**).



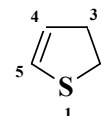
2-Тієт



2,5-Дигідрофуран

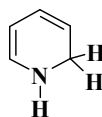


2,5-Дигідротіофен

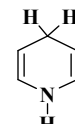


2,3-Дигідротіофен

Їх властивості відрізняються від відповідних лінійних ненасичених сполук через взаємний вплив електронів гетероатома та π-електронів подвійного зв'язку.



1,2-Дигідропіридин
або 1,2-дигідроазин



1,4-Дигідропіридин
або 1,4-дигідроазин

Найбільш поширеними в природі й цікавими системами для науки є **гетероцикли – ароматичні** системи небензоїдного типу. Різноманітність **ароматичних гетероциклічних систем** є величезною, і навіть відносно вичерпаний їх розгляд неможливий, оскільки хімію кожного гетероциклу вивчають окремі наукові школи, їм присвячено цілі монографії. Тому осьде обговоримо основні принципи, найважливіші для розуміння природи і хімічних властивостей головних гетероциклічних ароматичних систем, що мають найбільше практичне значення і природне поширення.

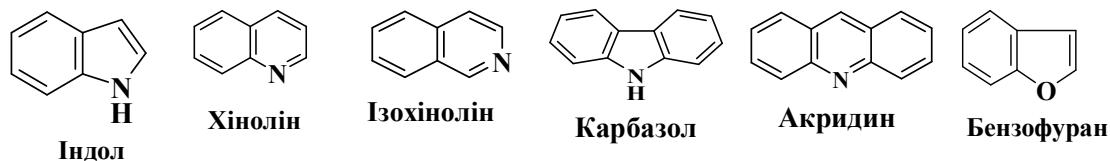
Через велику значущість у природі, різноманітну біоактивність, фізіологічну важливість для людини, ароматичні гетероцикли є не тільки цінними і незамінними природними сполуками, але й дуже цікавими об'єктами для теоретичної органічної хімії, розуміння складу живої речовини в

біогеохімії та корисними для численних галузей народного господарства: фармації, органічного синтезу, медицини, технології фарбування, ткацтва, виробництва засобів захисту рослин тощо.

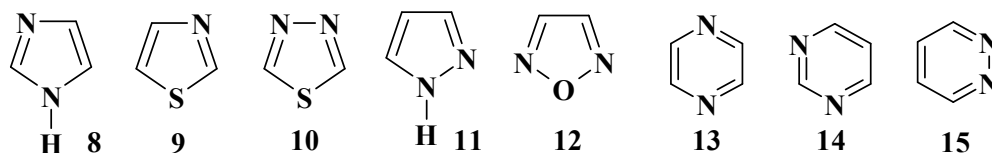
Ароматичні гетероцикли класифікують за кількістю гетероатомів в циклі, *напр.*, I група – моноциклічні, що містять 1 гетероатом і II група – поліциклічні конденсовані системи з одним гетероатомом, *див. рис. 4.9.*



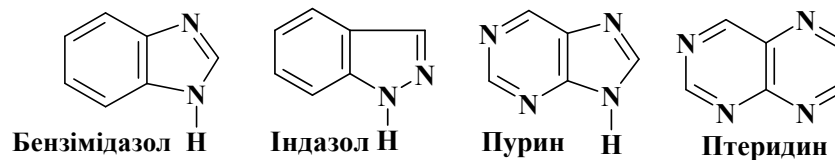
Приклади гетероциклів II-ої групи:



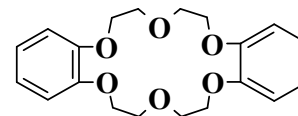
Багато важливих гетероциклів містять два і більше гетероатомів (III група, *рис. 4.9*), серед них поширені п'ятичленні – імідазол (8), тiazол (9), 1,3,4-тіадіазол (10), піразол (11), фуразан (12), та шестичленні: піразин (1,4-діазин, 13), піримідин (1,3-діазин, 14), піридазин (1,2-діазин, 15):



До конденсованих полігетероциклічних систем (з кількома гетероатомами, IV група на *рис. 4.9*) відносяться такі:

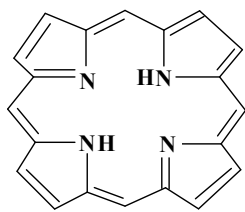


Окрема група **ароматичних** гетероциклів з кількома гетероатомами – це макроциклічні системи, що поділяють на 2 типи: V група – макрогетероцикли, конденсовані з аренами, *напр.*, дибензо-18-краун-6, і VI – полігетероциклічні системи, в яких гетероцикли зв'язані один з одним метиновими або аза-містками, а разом являють собою єдиний ароматичний ансамбль, *напр.*, гетероцикл порфіну (30 π -електронів) та його похідні – порфірини, заміщені фталоціаніни. Слід зауважити, що **корин** та його похідні – кобаламіни, вітамін B₁₂, незважаючи на схожість з порфіном, неароматичні через переривання спряження

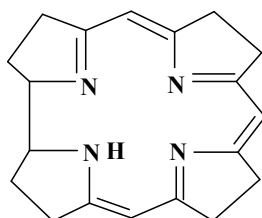


Дибензо-18-краун-6

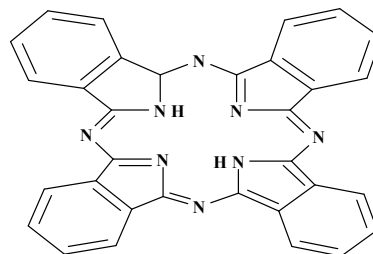
Крім того, всім моногетероциклам притаманна класифікація за розміром циклу: три-, чотири-, п'яти-, шести-, семичленні тощо, або за природою гетероатома: оксагетероцикли (фуран та ін.), азагетероцикли (пірол та ін.), тіогетероцикли (тіофен та ін.), силіційгетероцикли (силол та



Порфін



Корин

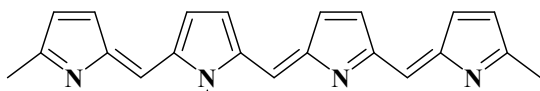


Фталоціанін

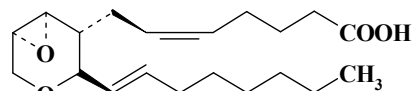
ін.), германогетероцикли (гермол та ін.), фосфорогетероцикли (фосфол та ін.), селеногетероцикли (селенофен), арсеногетероцикли (арсол та ін.), а також змішані, що містять кілька різних гетероатомів (тіадіазол(S і 2N), оксадіазол(O і 2N), селенодіазол(Se і 2N), оксазини(O, N), тіазини(S і N)

12.2. Поширення в природі гетероциклічних сполук

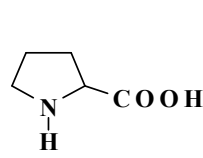
Це численний клас органічних речовин, який включає бл. **2/3 всіх природних і синтетичних сполук (!)**. Серед найважливіших природних сполук до гетероциклів відносяться: нуклеїнові кислоти (ДНК і РНК) – носії та передавачі генетичної інформації; АТФ і АДФ – акумулятори енергії живих організмів (містять гетероциклічну основу аденін); барвники, як рослинні (індиго, марена), так і тваринні (пурпур молюсків мурексид), амінокислоти (пролін, гістидин і триптофан) – складові ланки білків і пептидів, алкалоїди (груп морфіну, нікотину, хініну, кофеїну та ін.), провітаміни і вітаміни (В₁, В₂, В₅, В₆, В₉, В₁₃, Е, Н, N, Р), антибіотики різних груп, похідні пурину, проміжні та кінцеві продукти життєдіяльності організмів (індол та ін.), а також природні пігменти (жовч, хлорофіл рослин і бактерій, гем крові, цитохроми, рослинні *антоціани*), коферменти (*напр.*, кофактор біоацилування кофермент А), отрути та токсини рослин і тварин (*напр.*, мускарин мухоморів, амигдалин кісточкових, тетродотоксин риб фугу, жаб *Atelopus* та ін.), біорегулятори, *напр.*, тромбосани обох типів (А і В), ліки (теобромін, кофеїн, пілокарпін, ін.), складові м'язових та ін. білків (триптамін, гістамін), макрогетероциклічні природні системи на основі корину (вітамін В₁₂), порфіну (гемоглобін, міоглобін, хлорофіл).



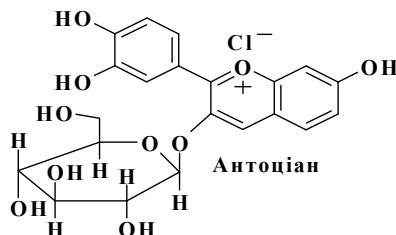
Н Пігмент жовчі



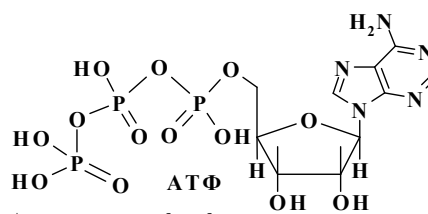
НО Тромбосан типу TXA₂



Пролін



Антоціан

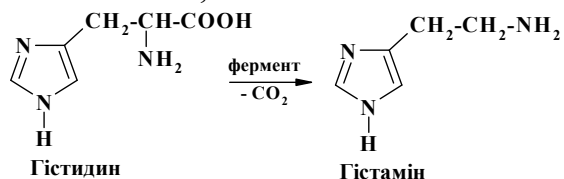


Аденозинтрифосфат

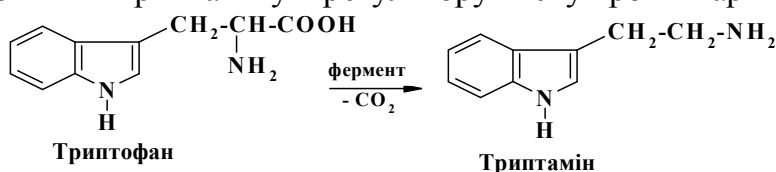
Амінокислоту пролін виявлено в усіх білках (найбільш збагачені казеїн, колаген, проламіни), в т. ч. у білку-гормоні інсуліні і пептиді-антибіо-

тику граміцидині. Пролін синтезується у тканинах і після окиснення перетворюється на оксипролін – складову колагену, желатину, еластину.

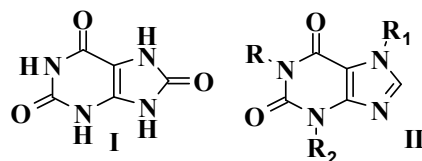
Гетероциклічні амінокислоти триптофан (табл. 5.1) і гістидин відносяться до незамінних. Гістидин виявлений у складі гемоглобіну крові, нирок і печінки; в результаті ферментативного декарбоксилювання він перетворюється на гістамін – медіатор нервової системи, нестача якого в їжі призводить до порушень синтезу гемоглобіну і діяльності м'язів, а надлишок свідчить про запальні процеси, алергію, патологію капілярів.



Декарбоксилювання триптофану також приводить до необхідної організму речовини – триптаміну – регулятору тиску крові тварин і людини.



Піримідин і пурін (пуринові основи) беруть участь у побудові нуклеотидів – ланок нуклеїнових кислот, коферментів, ін. БАР. Поширеними є **кофеїн** – збуджувач і стимулятор нервової системи (міститься в горіхах кола, зернах кофе, чайному листі), алкалоїди його групи: **теобромін** – діуретик і стимулятор серцевої діяльності (какао-боби), **теофілін** – збуджувач ЦНС і судинорозширювальний засіб (листя чаю), **ксантин** – проміжний продукт азотистого обміну пуринових основ, продукує сечову кислоту (I).



I 2,6,8-Триоксопурін

(сечова кислота)

II Ксантин $R = R^1 = R^2 = H$

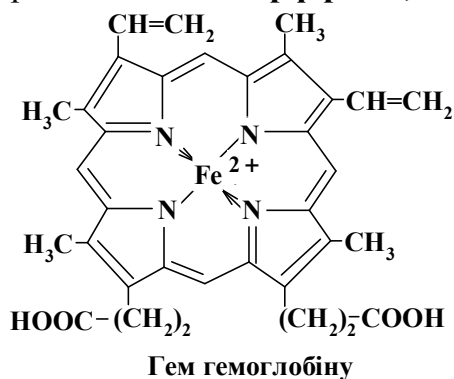
Кофеїн $R = R^1 = R^2 = CH_3$

Теобромін $R = H, R^1 = R^2 = CH_3$

Теофілін $R^1 = H, R = R^2 = CH_3$

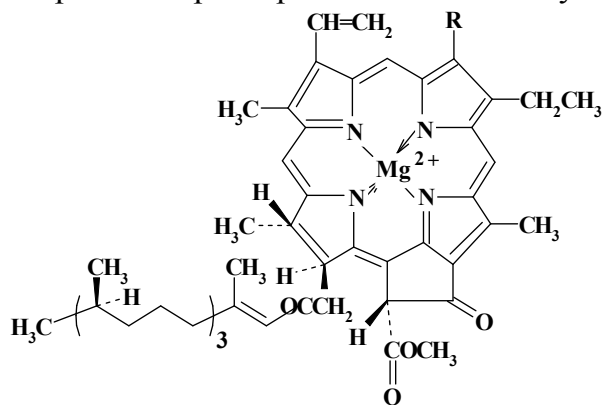
Порфін (див. 12.1) являє собою ароматичну систему небензоїдного типу: крім π -електронів спряжених зв'язків $C=C$, його 30 p -електронів містять $2s$ -електрони 4-х атомів N ($22 + 8$), що задовольняє правила Хюккеля: $4n + 2 = 30$, де $n = 7$. У незаміщеному стані порфін не зустрічається. Серед алкілпохідних порфіну, життєво важливі природні системи **порфірини**, це:

• **пігменти крові** – **гем у міоглобіні** та **гемоглобіні**, що забезпечують білку глобіну червоний колір і виконують функцію переносника O_2 від легенів до тканин організму, а у зворотному напрямку транспортують H_2CO_3 . Порфірини гемів утворюють комплекси з катіонами металів (Fe, Cu, Co, Mg, ін.), які заміщують у макроциклі атоми H у N піролів і розміщуються



у центральній порожнині. Вони мають різне забарвлення – з поширеним – червоним з фіолетовим відтінком, звідси й назва від *gr. porphyreos – пурпурний*. Відкрив і синтезував порфін і гемін (1927-1929 рр.) Г.Е. Фішер.

• **біокатализатори – хлорофіли**, що забезпечують зелений пігмент рослин, каталізують процес фотосинтезу в хлоропластах, поглинаючи світлову енергію й перетворюючи її на хімічну. За хімічною будовою хлорофіли –



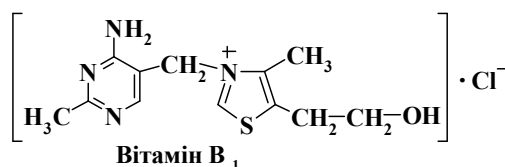
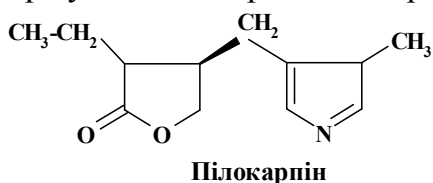
це порфіринові хелатні комплекси, що містять йон Mg^{2+} ;

• унікальні **коферменти** анаеробних мікроорганізмів – переносники водню і C_1 -сполук у біосинтезі CH_4 (напр., **кофермент F_{430}** – Ni-вмісний тетрапірол жовтого кольору, здатний поглинати світло з λ 430 нм, звідси й позначка);

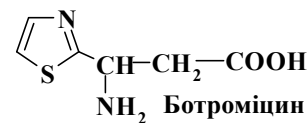
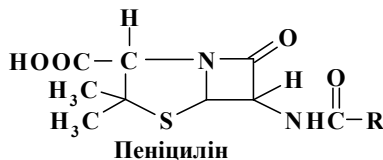
Хлорофіл a: R = CH_3 ; **хлорофіл b:** R = CHO

- **барвники, напр., фталоціаніни** – тетрабензотетрапорфірини, ароматичні сполуки яскравого синього кольору з високою термічною стабільністю;
- **переносники електронів і водню – цитохроми** – складові хромопротеїнів.

У більшості гетероциклічні сполуки є фізіологічно активними і використовуються у фармації. Крім вищевказаних алкалоїдів групи кофеїну – безпосередньо кофеїну, а також його конденсованих аналогів – ксантину, теофіліну і теоброміну, можна навести приклад пілокарпіну – дигетероциклічної сполуки, алкалоїду групи *фізостигміну*, що міститься в листі різних видів тропічної рослини пілокарпус, поширеної в Африці. З його листя одержують пілокарпін – лікарський препарат для офтальмології.



Вітамін B₁ і фермент карбоксилаза містять тiazольний та піримідиновий цикли; тiazолідин і тiazол входять до складу природних антибіотиків – пеніциліну і ботроміцину.



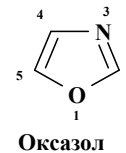
Навіть з короткого огляду природних речовин наочно видно незамінну роль гетероциклічних сполук, які беруть участь у створенні клітин, діють при зародженні життя, регулюють і каталізують життєві процеси, стимулюють і лікують, але деякі отруйні та шкідливі (наркотики: нікотин, морфін і т. ін.).

12.3. Номенклатура гетероциклів і фізичні властивості

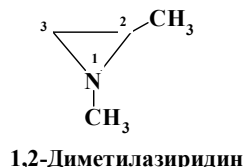
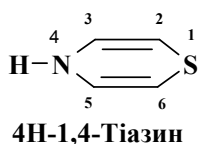
12.3.1. Уявлення про номенклатуру гетероциклів

Для більшості гетероциклів застосовують історичні тривіальні назви, що затверджені IUPAC; також використовують назви за номенклатурою IUPAC, за такими правилами:

1. Природа гетероатома вказується префіксами: для O – окса-, S – тіа-, N – аза-, P – фосфо- і т. д. Наявність 2-х і більше гетероатомів у сполуці вказується префіксами **ди-**(**ді-**) – діокса-, діаза-, дитіо- (діоксан); **три-** – *напр.*, триазин; **тетра-**, *напр.*, тетразин.



2. Величина циклу віддзеркалюється в основі сполуки, 5-членні ненасичені цикли мають основу і суфікс **-ол**; **-олідин** – для насичених N-вмісних циклів; **-олан** – для насичених всіх ін.; у 6-членних – основа і суфікс для ненасичених **-ин**; **-инан** – для насичених N-вмісних, **-ан** – для насичених ін.

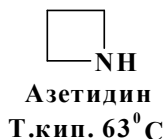
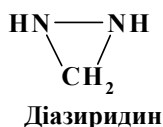
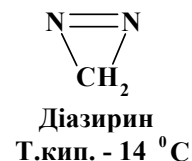
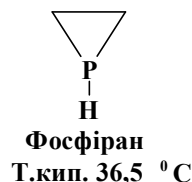


3. Нумерація циклу починається з гетероатома; якщо у сполуці кілька гетероатомів, то вони перелічуються за старшинством: **O > S > N**, оксазол, тіазол, оксазин; положення замісників повинні мати найменші локанти.

12.3.2. Фізичні властивості

Серед *насичених* гетероциклів за н. у. немає газуватих речовин. В основному за агрегатним станом це рідини або тверді, здебільше, кристалічні речовини. Невеликі цикли: азиридин, азетидин, оксиран, оксетан, тііран, фосфіран – рідини з низькими температурами кипіння, а оксиран за кімнатних умов є газом (т. кип. 10,7 °C).

Деякі *ненасичені* гетероцикли мають стан газу вже за н. у., *напр.*, т. кип. тричленного діазирину – –14 °C, й навіть п'ятичленні гетероцикли киплять при низьких температурах (*напр.*, т. кип. фурану 31 °C).



У гетероциклах також спостерігається очевидний вплив водневих зв'язків: в порівнянні з фураном пірол кипить аж при 131 °C. Конденсованість циклів також сприяє збільшенню т. кип. і т. топ.: бензофуран кипить

при 173–175 °С, індол – при 253–254 °С (порівняйте з фураном та піролом, *відп.*), т. топ. піримідину 21 °С, а т. топ. пурину сягає 216 °С.

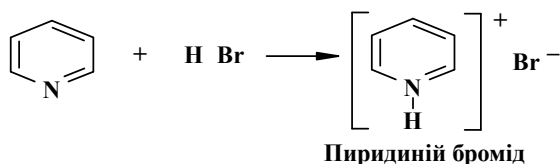
Збільшенням кількості конденсованих циклів приводить до переходу в твердий агрегатний стан і зростання т. топ.: індол має т. топ. 52 °С, а у його бензоаналога – карбазолу, т. топ. підвищується до 245 °С.

12.4. Хімічні властивості ароматичних гетероциклів

12.4.1. П'ятичленні гетероцикли

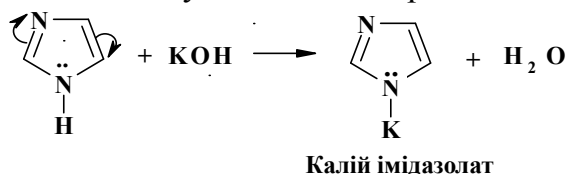
1. Кислотно-основні властивості. Основні властивості азатетероциклів пов'язані з наявністю в імідазолі та піразолі неподіленої електронної пари на одному з атомів Нітрогену (несполученому з Н) або безпосередньо на атомі Нітрогену у шестичленного гетероцикла піридину.

Саме неподілена електронна пара бере участь у приєднанні протона з утворенням гетерокатіонів – піролю, імідазолію, піридинію та ін.

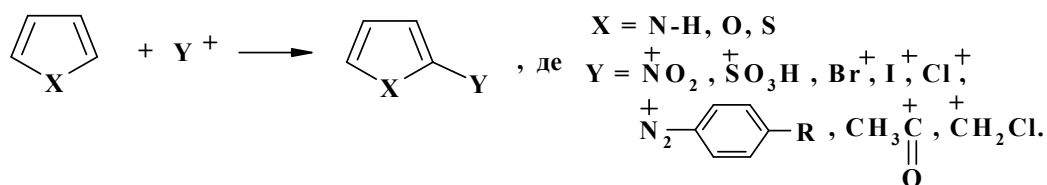


Слабкі кислотні властивості проявляються у легкому заміщенні Н при Нітрогені азатетероциклів (пірол, імідазол, піразол) на лужні, лужноземельні або важкі метали з утворенням солей складу «метал – гетероаніон».

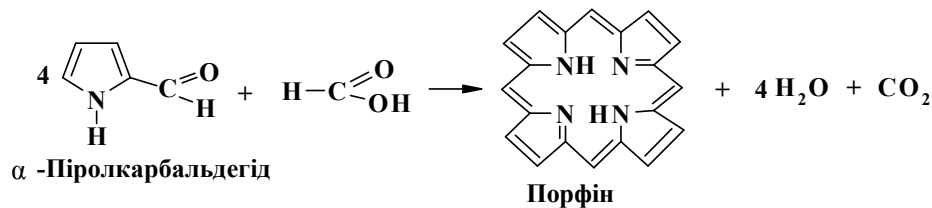
Реакція утворення солей імідазолу з лужними металами або їх гідроксидами легко відбувається через заміщення т. зв. «пірольного» протона:



2. Реакції електрофільного заміщення – S_E , характерні для ароматичних гетероциклів за аналогією з реакціями аренів, в основному вони відбуваються за α -положенням ядра через його підвищену електронну густину:

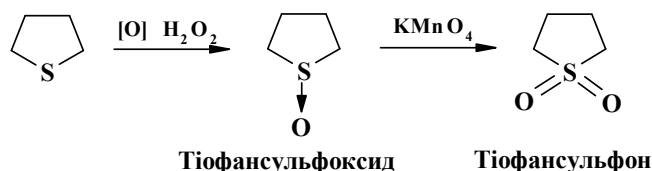


3. Циклополімеризація. Також специфічною є тетрациклізація пірольних ядер і мурашиної кислоти до макроциклічного порфіну:



4. Реакції окиснення гетероциклів, в залежності від їх природи, відбуваються по-різному: мішенню дії окисника можуть бути і гетероатом, як це спостерігається у тіофані, і α -С-атом – у фурані та піролі. Ароматична

система імідазолу стійка, але під дією H_2O_2 кільце розщеплюється.

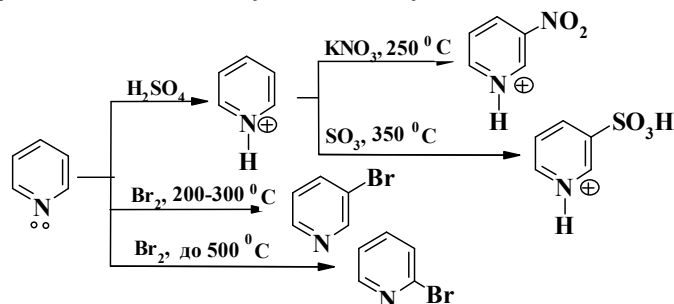


Окиснення фурану і піролу відбувається до похідних малеїнової кислоти:

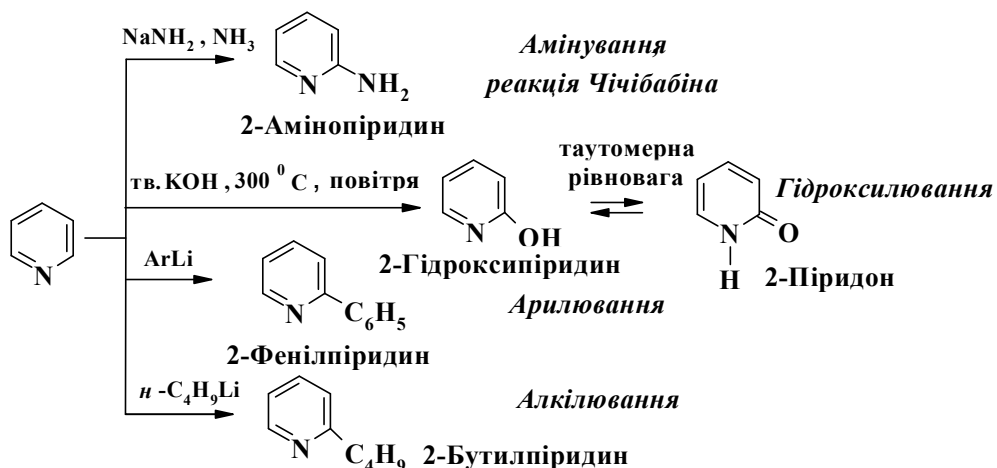


12.4.2. Шестичленні гетероцикли. Хімічну поведінку шестичленних циклів розглянемо на прикладі їх найважливішого та поширенішого представника – піридину.

1. Реакції електрофільного заміщення S_E насилу йдуть в кільце піридину:



2. Нуклеофільне заміщення піридину. Електронна ситуація молекули піридину, його основність сприяють реакціям нуклеофільного заміщення S_N , при цьому нуклеофільній атаці підлягають 2-е (α -) або 4-е (γ -) положення піридиноого ядра (відлік в кільце визначає гетероатом). Оскільки ці реакції для бензену не здійснюються або дуже утруднені, то їхня можливість для піридину пояснюється активуючою дією атома N.



3. Окиснення піридину не відбувається навіть під дією найсильніших окисників, стабільність гетероциклу пояснюється ароматичністю.

Алкільні похідні піридину, також як і бензену, окиснюються за замінником з утворенням піридинкарбальдегідів або відп. кислот:



12.4.3. Метод одержання п'ятичлених гетероциклів Ю.К. Юр'єва.

Реакції взаємного переходу за каталітичних умов поширених п'ятичлених гетероциклів фурану, тіофену і піролу один до одного зображено на *рис. 4.10*, де I – бурштиновий альдегід.

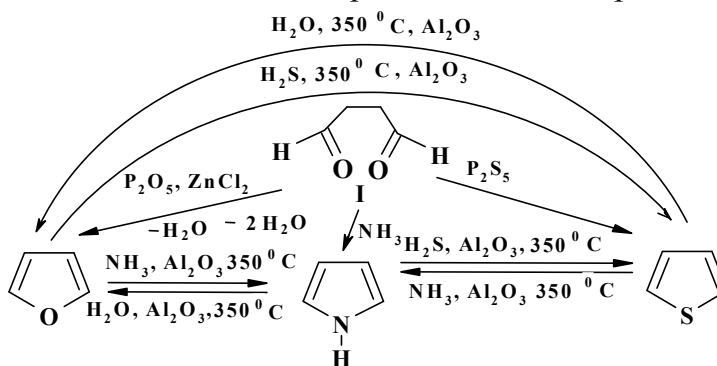


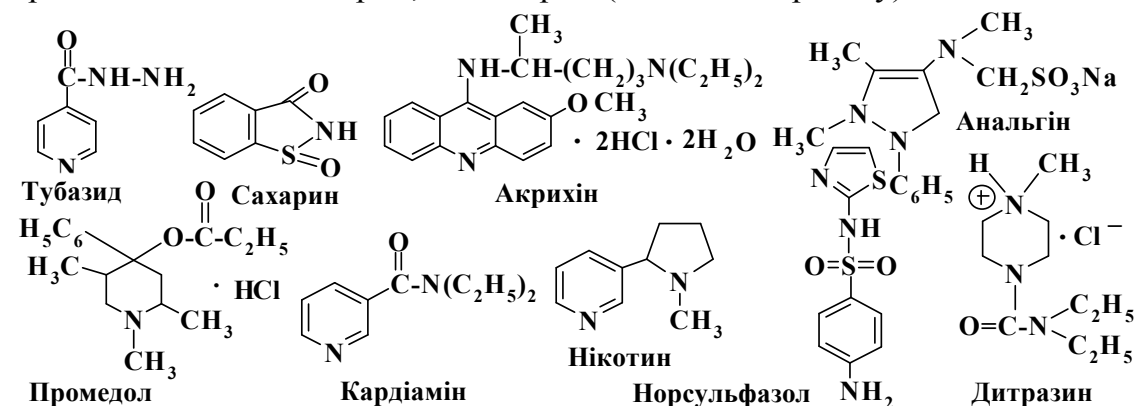
Рис. 4.10 – Взаємні перетворення п'ятичлених гетероциклів

12.5. Екологічна небезпека забруднення гетероциклами

Штучні барвники, лікарські засоби з простроченим терміном зберігання, хімікалії на основі гетероциклів для виробництва і проявлення фото-і кіноплівки, пестициди, барвники – найімовірніші джерела забруднення харчових продуктів, ґрунту і стічних вод. Яскравим прикладом є акридин, похідні якого – цінні та стійкі барвники (жовтого, червоного, коричневого, фіолетового, пурпурного кольорів) для паперу, шерсті, шовку, *напр.*, основний жовтий К і жовтий О, флуоресцентні індикатори (*люцигенін*), ліки (акрихін, риванол). Пари акридину та його барвників мають дратівну дію.

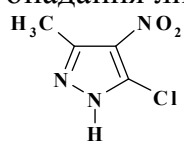
Деякі гетероцикли є справжніми отрутами, *напр.*, азиридин – високо-токсична речовина, отруєння спричиняє тяжкі захворювання із симптомами променевої хвороби і шкірною дією; антидотів немає. $\text{LD}_{100} = 5\text{--}15$ мг/кг.

Серед поширених штучних гетероциклів слід назвати замінник цукру сахарин, штучні макроциклічні системи, серед яких барвники (*фталоціаніни*) та комплексони (*краун-етери, криптанди*), численні ліки: протитуберкульозні – тубазид, фтивазид, ін.; протималярійні – акрихін, плазмохін; анальгетики (знеболювальні препарати) – промедол, совкаїн, анальгін; кардіологічні засоби – кардіамін; антибактеріальні – норсульфазол на основі сульфамінотіазолу; антигельмітні – дитразин, на основі піперазину; протизапальні – антипірін, амідопірін (на основі піразолу).



Ліки можуть бути джерелом алергічних реакцій, небажаних і важких побічних ефектів, а їх синтез, переробка, неправильне зберігання призводять до попадання речовин надвисокої біоактивності до навколишнього середовища.

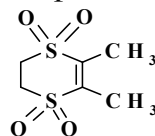
Особливо небезпечними поллютантами ґрунту, поверхневих вод, овочів, зернових продуктів є пестициди. Алкалоїд тютюну – нікотин, зв'язаний з проблемою паління й небезпечний через наркотичну дію, знайшов застосування як інсектицид. До того ж, як ендопаразитоцид його використовують у складі засобів у ветеринарії. Багато сучасних пестицидів різного напрямку дії розроблено на основі сполук гетероциклічної будови – ефективних фізіологічно активних речовин; серед них регулятор синтезу ендогенного етилену – реліз і диметипін; дефоліанти (засоби, що викликають опадання листя) – дропп, хлорсульфурон; ефективні гербіциди (знищувачі



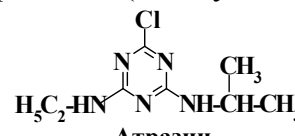
Реліз



Дропп

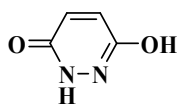


Диметипін

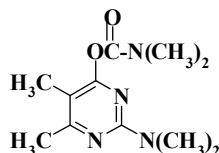


Атразин

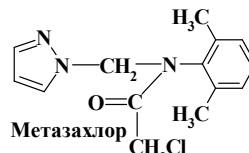
будяків) – 6-гідроксипіридазин-3-он, метазахлор; інгібітор фотосинтезу – атразин; антидот (інгібітор рослинних гормонів будяків) кукурудзи і сорго – препарат марки R-29148, за будовою це 3-N-2,2,4-заміщений оксазолідин; інсектициди (знищувачі шкідливих комах), *напр.*, піримікарб тощо.



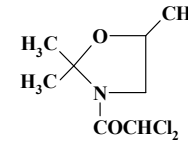
6-Гідрокси-піридазин-3-он



Піримікарб

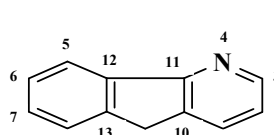


Метазахлор

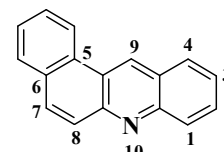


R-29148

Оскільки гетероциклічні сполуки переважно є БАР, забруднення ними навколишнього середовища особливо небезпечні. Конденсовані гетероцикли: бенз[а]акридин, 4-азафлуорен, які знайдено у дрібних фракціях міського аерозолі, є надзвичайно токсичними через канцерогенні та мутагенні властивості.

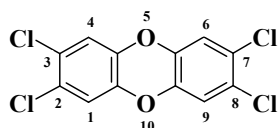


4-Азафлуорен

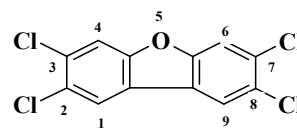


Бенз[а]акридин

Поліхлоровані дибензо-*n*-діоксини (ПХДД, серед них відомо 75 конгенерів) і поліхлоровані дибензофурані (ПХДФ, 135 конгенерів), входять до категорії **суперекотоксикантів** надзвичайно високої отруйності, це – 2,3,7,8-тетрахлородибензо-*n*-діоксин (2,3,7,8-ТХДД) та його бромованалог (ТБДД) і 2,3,7,8-тетрахлородибензофуран (2,3,7,8-ТХДФ).



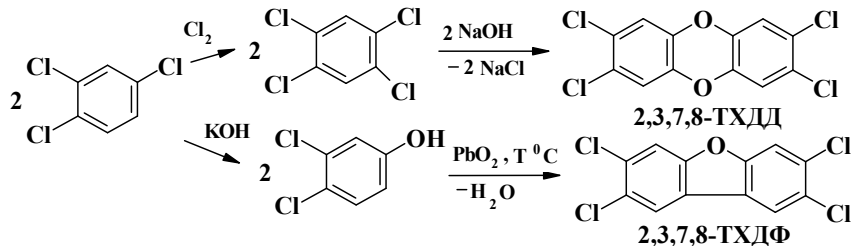
2,3,7,8-Тетрахлородибензо- *n*-діоксин
(2,3,7,8-ТХДД)



2,3,7,8-Тетрахлородибензофуран
(2,3,7,8-ТХДФ)

Їх джерелами є побічні продукти целюлозно-паперового виробництва, відходи металургії, коксохімічна промисловість, викидні газы ДВЗ, і, як встановлено в останні роки, в невеликих кількостях вони утворюються навіть при звичайному згорянні деревини. Тобто їх присутність в довкіллі через лісові пожежі, згорання палива, була завжди. Доказом цього факту є таке несподіване джерело ПХДД і ПХДФ як донні відкладення озер Європи та Північної Америки. Однак початок їх інтенсивного концентрування в атмосфері пов'язують із підйомом виробництва хлорорганічних пестицидів у 30-х рр. ХХ ст., а також будівництвом сміттєспалювальних заводів у розвинених країнах. Вміст конгенерів ПХДД і ПХДФ у леткій золі сміттєспалювальних заводів сягає 2 мкг/г, а в димових газах – 1,5 мкг/м³. Крім того, дуже часто сучасні гербіциди і дефоліанти містять незначні кількості домішок ПХДД і ПХДФ, що практично робить їх також джерелами цих високотоксичних речовин. Зараз в атмосфері до 90 % діоксину і ПХДФ має адсорбований стан. У стані аерозолів вони здатні переноситися на значні відстані, забруднюючи повітря навіть далеко від джерел забруднення. Після осідання на поверхню забруднюють воду, ґрунт, рослинний покрив.

Утворення ПХДД і ПХДФ, на прикладі 2,3,7,8-ТХДД і 2,3,6,7-ТХДФ відбувається з хлорозаміщених аренів, які використовують як вихідні речовини при виробництві пестицидів, що ілюструється наступною схемою:



Наслідком отруєння ПХДД (його часто називають просто діоксином) є подразнення шкіри (мінімальна доза $3 \cdot 10^{-4}$ мг/кг), руйнування печінки і нирок, канцерогенна, мутагенна та тератогенна дія, ураження кровотворної й імунної систем. Діоксини є дуже стійкими, здатні накопичуватися в організмі і, за думкою вчених, їх дія в організмі нагадує дію радіонуклідів; ЛД₅₀ 0,07 мг/кг. Забруднення ґрунту і рослинного покриву такою сильною отрутою може призвести до екологічної катастрофи та масової загибелі людей і тварин. Через унікальну термостабільність ПХДД і ПХДФ, які розкладаються вище 1100 °С, їх знищення є економічно дорогим процесом і потребує будівництва спеціальних заводів і *відп.* спалювальних установок.

Глава 13. Оксигеновмісні вуглеводні.

Функціональними похідними вуглеводнів є оксигено-, нітрогено-галогено- та тіовмісні сполуки. Серед оксигенопохідних розрізняють окремі класи – спирти, альдегіди, кетони, карбонові кислоти, галогенангідриди й ангідриди кислот, етери і естери, *див. табл. 4 .1.*

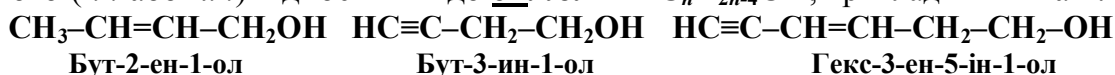
13.1. Огляд спиртів

Спирти – це органічні сполуки загальної формули R–ОН, молекули яких містять функціональну гідроксильну групу –ОН, а R –залишок будь-якого вуглеводню, за яким спирти класифікують як насичені, ненасичені, багатоатомні, циклічні, ароматичні та феноли. Їх розглядають як вуглеводні, в яких атом Н (у багатоатомних спиртів кілька атомів Н) заміщений(і) на ОН-групу. Застарілий синонім спиртів – **алкоголі** (від *ар. al-kuhl* – дрібний порошок), термін ще відомий з часів Теофраста Парацельса, який дав першому з вивчених спиртів – етанолу, назву – «винний спирт».

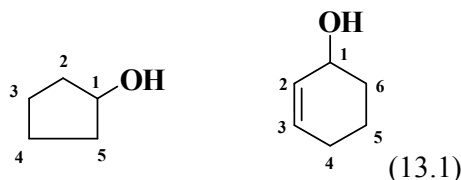
13.1.1. Класифікація спиртів

Класифікують спирти кількома способами, *напр.*, •• за будовою С-С-ланцюга. Наявність тільки простих зв'язків відносить спирти до насичених, за сучасною назвою – **алканоли** зі загальною формулою одноатомних (з одною –ОН-групою) – $C_nH_{2n+1}OH$.

Похідні вуглеводнів з подвійним зв'язком і ОН-групою складають групу **ненасичених** одноатомних спиртів– це **еноли**, зі загальною формулою $C_nH_{2n-1}OH$. Назва спиртів з потрійним зв'язком – **іноли** – $C_nH_{2n-3}OH$; наявність у спиртів обох видів кратних зв'язків – подвійного (-ен) і потрійного (-ін або -ин) відносить їх до **енінолів** – $C_nH_{2n-4}OH$, приклади яких такі:

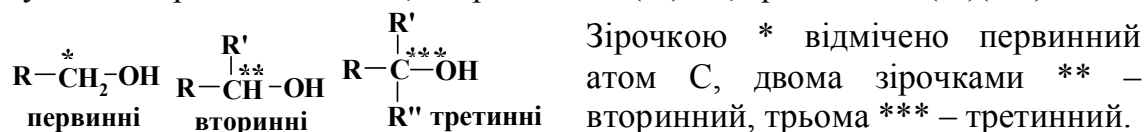


Циклічні спирти, або **циклоалканоли**, відповідають такій самій загальній формулі, як й еноли, але відрізняються за будовою; загальними формулами для насичених і ненасичених спиртів є $C_nH_{2n-1}OH$ і $C_nH_{2n-3}OH$, *відп.* Їх приклади зображено формулами 13.1



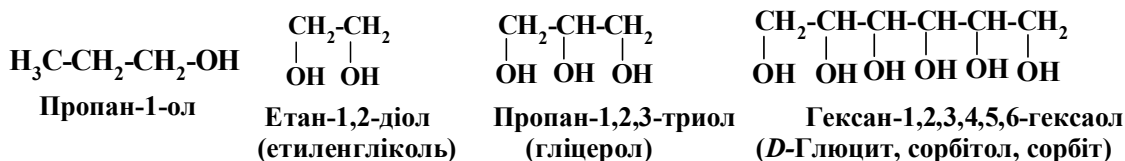
Циклопентанол Циклогекс-2-енол

•• за будовою алкілу, який безпосередньо сполучається з функціональним гідроксилом –ОН; через можливості ізомеризації ланцюга, алканоли бувають первинні RC_1H_2OH , вторинні $RC_2H(R')OH$, третинні $RC_3H(R')(R'')OH$:



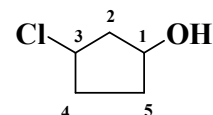
Ця ознака відбивається у назві радикально-функціональної номенклатури IUPAC префіксами, що пишуть курсивом скорочено без крапки з дефісом (рисочкою) – *втор-*, *трет-*, *напр.*, *втор-*бутиловий спирт;

•• за числом ОН-груп, що визначає *атомність* спирту; спирти поділяють на одноатомні – алканоли, або алкоголі, *напр.*, пропанол; **двохатомні**, або **гліколі** (від *гр. glykys* – солодкий), *напр.*, етиленгліколь; **триатомні**, або **гліцероли**, *заст.* гліцерини (від *гр. glykerós* – солодкий), *напр.*, гліцерол, і **поліоли**, або багатоатомні спирти, що містять > 3-х ОН-груп. Їх приклади:



13.1.2. Номенклатура спиртів

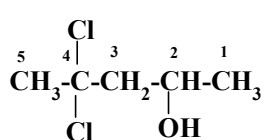
Деякі спирти усіх типів мають усталені тривіальні назви у *табл. 4.3*. За номенклатурою IUPAC назва спиртів утворюється додаванням до назви відповідного найдовшого С–С-ланцюга вуглеводню суфікса *-ол*, а нумерація головного ланцюга визначається розташуванням функціональної гідроксильної групи, незалежно від наявності кратних зв'язків або замісників. Локант, що вказує положення гідроксилу, розміщується перед суфіксом *-ол*: бутан-2-ол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$. Попереду кореня назви найдовшого ланцюга вказують замісники з вказівкою локантів атома С, до якого замісник прикріплюється, *напр.*, 2-бромоетанол.



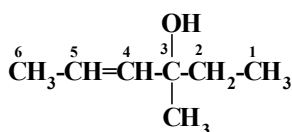
3-Хлороциклопентанол

Кількість ОН-груп вказується за допомогою грецьких числівників – *ди-, три-, тетра- пента-* і т. д. попереду суфікса *-ол*: пропан-1,3-діол.

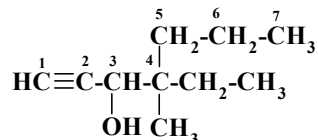
Подвійні і потрійні зв'язки головного ланцюга ненасичених спиртів вказують *відп.* суфіксом і меншим локантом атома С з двох, між якими є цей зв'язок. Якщо в сполуці є старша група за гідроксил, то ОН називають в префіксі «*гідрокси-*»: $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ – 3-гідроксибутаналь. Старшинство груп збільшується в ряду: $\text{OH} < \text{C}=\text{O} < \text{COOH}$.



4,4-Дихлоропентан-2-ол



3-Метилгекс-4-ен-3-ол



4-Етил-4-метилгепт-1-ин-3-ол

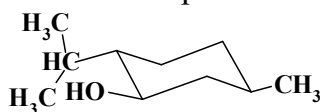
13.1.3. Ізомерія спиртів не обмежується тільки структурною або міжкласовою, а поширюється за рахунок положення функціонального гідроксилу, *див. табл. 4.3*, де вказується кількість ізомерів і формули, *напр.*, пропан-1-ол, пропан-2-ол, і можливості стереоізомерії, вже з бутан-2-олу.

13.2. Знаходження в природі спиртів різної будови

Бродіння фруктів, ягід, зерна, картоплі, рису, ін. продуктів рослинного походження приводить до утворення етанолу – найпоширенішого спирту. Деякі спирти знайдено у вільному стані, *напр.*, листяний спирт (гекс-3-ен-1-ол) міститься у зеленому листі, а циклічний ментол – в олії м'яти перцевої. Вищі спирти цериловий і міристиловий (*табл. 4.3*) містяться у бджолиному, карнаубському, льняному восках, вищі козаноли (кількість атомів С > 20) – в олії пшениці, а у вовняному жирі овець як естери.

Дециловий спирт виділяють з листя і квітів коріандру. Організм людини здатний теж виробляти спирти, *напр.*, у невеликій кількості етанол

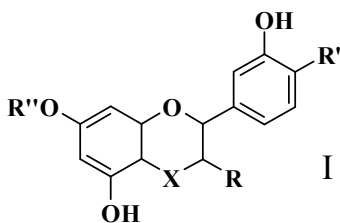
завжди присутній в крові, а його рівень контролюється коферментом нікотинамідаденіндинуклеотидом НАДН. При додатковому його попаданні в організм у печінці відбувається відновлення форми НАД⁺ та її перехід у НАДН, а надлишковий етанол окиснюється до етаналю – альдегідної форми, процес розглядається як ферментативна переробка алкоголю з метою зниження його вмісту в крові й пом'якшення стану інтоксикації організму. Регулярний прийом етанолу порушує процес природної детоксикації: отруєний організм реагує симптомами незв'язної мови, непритомності або, навпаки, підвищеною агресією, порушенням мозкового кровообігу з утратою рівноваги і проявою амнезії. Поступово розвивається наркотичне звикання,



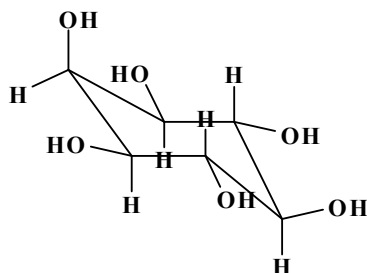
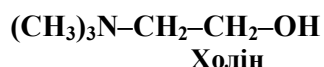
L-Ментол

цироз печінки, хвороби шлунку через підвищення кислотності. Для молодих незрілих організмів етанол 0,6 г/100 см³ в крові є летальним (смерть).

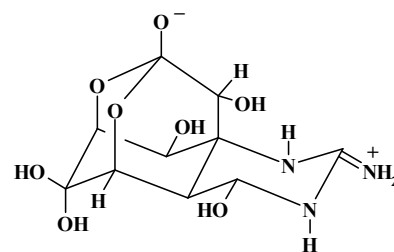
Гліцерол є компонентом гліцероліпідів, які складають половину всіх природних жирів; на основі вищих аміноспиртів – сфінганіну і сфінгозину (див. 19.1.2), побудовані мембрани клітин, нервова тканина і гангліозиди мозку тварин і людини. Ненасичені спиртові й гідроксикислотні компоненти входять до складу важливих біорегуляторів і медіаторів запалювальних процесів – лейкотриєнів (ліпоксину).



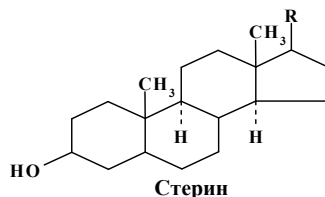
1. Катехін: X = CH₂, R = OH, R' = OH, R'' = H;
2. Кверцетин: X = >C(=O), R = OH, R' = OH.
3. Рутин: R = O- залишок рамнозилглюкози, R'' = H, R' = OH, X = C(O).



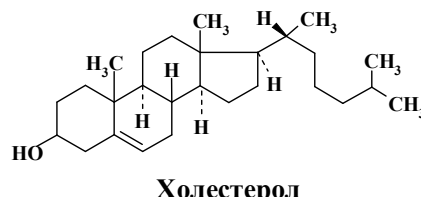
Мезо-інозит (вітамін В₈)



Тетродотоксин



Стерин



Холестерол

Природні отрути і токсини містять фрагменти гліколю (тетродотоксин риб фугу), конденсованих циклоспиртів (буфоталін жаб), а сильна рослинна отрута лабазника і цикути – цикутоксин – це вищий триендіїновий спирт.

Полієнові макролідні природні антибіотики містять фрагменти багатоатомних спиртів. Природні стерини – родоначальники стероїдних гормонів, є конденсованими аліциклическими спиртами. Похідні фенолу та пірокатехіну, в т. ч. конденсовані, є складовими важливих вітамінів, серед яких рутин, вітамін К₁, Е (токоферол). Необхідний для нормального розвитку організмів мезо-інозит (вітамін В₈), – циклічний багатоатомний спирт, що міститься в тканинах багатьох рослин (кукурудза), м'язах і мозку тварин. Сорбітол (див. 13.1.1) – поширений у природі багатоатомний спирт (водо-

рості, вищі рослини, плоди), є замінником цукру і вихідним реагентом для синтезу вітаміну С. Аміноспиртом є холін, що входить до складу нервового медіатора ацетилхоліну і має ліпотропну дію. Біофлавоноїди – катехін, кверцетин, рутин (поліфеноли), є природними жовтими пігментами плодів і квітів, зміцнюють капіляри кровоносної системи. Бензиловий спирт є складовою олії жасмину, 2-етилфенол – трояндової олії.

13.3. Фізичні властивості спиртів

Агрегатний стан вже у перших членів гомологічних рядів насичених і ненасичених спиртів – це рідини з характерним запахом, що дуже відрізняє їх від відповідних *газуватих* вуглеводнів, які *не мають запаху* (віняток – етен із слабким запахом). Якщо кількість атомів С сягає 12, спирти мають твердий агрегатний стан, *див. табл. 4.3*.

Залежність густини, т. кип. і т. топ. від довжини ланцюга є такою самою, як у вуглеводнів, тобто ці фізичні характеристики збільшуються зі зростанням довжини ланцюга, а розчинність спиртів, навпаки, погіршується. Різка зміна агрегатного стану і збільшення констант пояснюються виникненням тісних міжмолекулярних взаємодій – водневих зв'язків і, як наслідок, утворенням молекулярних асоціатів, руйнування яких енергоємно.

$$\begin{array}{cccccccc}
 \delta- & \delta+ & \delta- & \delta+ & \delta- & \delta+ & \delta- & \delta+ \\
 R \rightarrow O \leftarrow N \cdots O \leftarrow N \cdots O \leftarrow N \cdots O \leftarrow N & , & R & & R & & R & \\
 & & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & \\
 & & R & & R & & R &
 \end{array}$$

де ... – водневий зв'язок, R – алкільний залишок нижчих спиртів, ↑ – напрям зсуву електронної густини в молекулі спирту ROH під впливом Оксигену.

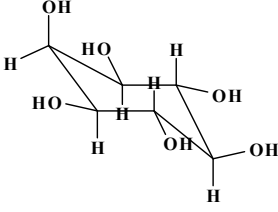
У спиртів нормальної будови й ізомерних форм простежується цікава закономірність: т. кип. нерозгалужених (нормальних) спиртів вища, ніж у ізоформ, у т. ч. вторинних і третинних. Зниження розчинності у воді та збільшення густини спиртів при збільшенні довжини ланцюга можна пояснити більшим внеском гідрофобної частини (алкільний «хвіст») у молекулярну масу, у порівнянні з незмінною гідрофільною частиною молекули (–ОН), яка й забезпечує полярність спиртам як розчинникам, до того ж у нижчих спиртів при розчиненні у воді ОН-група бере участь в утворенні водневих зв'язків з водою, а у вищих – цей процес вимушено гальмується.

Гліколи і гліцероли отримали свою назву за солодкий смак, крім того, вони відрізняються від алканолів кращою розчинністю та підвищеними в'язкістю, т. кип. і т. топ., що пояснюється більшою кількістю гідрофільних ОН-груп, споріднених з водою і більшими можливостями утворення як внутрішньомолекулярних, так і міжмолекулярних водневих зв'язків.

При розчиненні у воді гліцерину – гігроскопічної рідини, спостерігається явище **контракції** – зменшення об'єму з одночасним екзотермічним ефектом. Гліцерол і етиленгліколь є антифризами – речовинами, які при змішуванні з водою знижують її т. замерз., *напр.*, 66,7 %-ий розчин гліцеролу замерзає при –46,5 °С Виникнення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку спостерігається у віцинальних ді- та триолів, циклічних

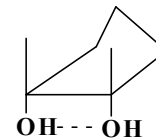
Таблиця 4.3 – Номенклатура і фізичні властивості аліфатичних спиртів

| Формула (запах) Кількість ізомерів | Назва за замісновою номенклатурою IUPAC | Тривіальна або інша назва ** | Т. кип., °C * | Т. топ., °C |
|---|--|---|--------------------------|-------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| CH_3OH (специфічний, сивушний) / 1 | Метанол | Деревний спирт карбінол /р. метиловий /р.-ф. | 65 | -98 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (характерний спиртовий) / 1 | Етанол | Винний спирт Метилкарбінол /р. | 78,5 | -117 |
| $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (спиртовий) / 2 | Пропан-1-ол | Пропіловий спирт /р.-ф. | 97,2 | -127 |
| $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ ОН (спиртовий) | Пропан-2-ол | Ізопропіловий спирт /р.-ф. Диметилкарбінол /р. | 82,4 | -89,5 |
| $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (специфічний) / 4 | Бутан-1-ол | <i>n</i> -Бутиловий спирт/ р.-ф. Пропілкарбінол /р. | 117,4 | -90,2 |
| $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-OH}$ CH ₃ (задушний) | 2-Метил- пропан-1-ол | Ізобутиловий /р.-ф. Ізопропілкарбінол/ р. | 108,1 | -108 |
| $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-ON}$ CH ₃ (характерний) | Бутан-2-ол | <i>втор</i> -Бутиловий /р.-ф. Етилметилкарбінол /р. | 99,5 | -115 |
| $\text{CH}_3\text{-C-ON}$ CH ₃ (запах плісняви) | 2-Метил- пропан-2-ол | <i>Трет</i> -бутиловий /р.-ф. Триметилкарбінол /р. | 82,5 | 25,5 |
| $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (характерний) / 6 | Пентан-1-ол | Аміловий спирт Пентиловий /р.-ф. | 137,8 | -78,5 |
| $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_2\text{-OH}$ (слабкий) / 17 | Гексан-1-ол | Гексиловий спирт /р.-ф. | 157,5 | -47,4 |
| $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH}_2\text{-OH}$ (квітковий)/відомі 70 | Декан-1-ол | Дециловий спирт /р.-ф. | 228- 232 | 7 |
| $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-CH}_2\text{OH}$ (немає запаху) | Тетрадекан-1-ол | Міристиловий | 293 | 39 |
| $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{24}\text{-CH}_2\text{-OH}$ (легкий, присмний) | Гексакозан-1-ол | Церіловий спирт (Церотин) /р.-ф. | 305 /20 мм рт. ст. | 79,5- 79,8 |

| Продовження табл. 4.3. | | | | |
|--|---|--|-------|-------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ (не існує) | Етенол | Вініловий спирт | - | - |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (гострий) /1 | Проп-2-ен-1-ол | Аліловий | 96,9 | 271,9 |
| $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ /3 | Бут-2-ен-1-ол | Кротіловий | 107 | - |
| $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (запах герані) | Проп-2-ін-1-ол | Пропіоловий Пропаргіловий /р.-ф. | 115 | -48 |
| $\begin{array}{c} \text{C H}_2 - \text{C H}_2 \\ \quad \\ \text{O H} \quad \text{O H} \end{array}$ (не має запаху) /2 | Етан-1,2-діол | Етиленгліколь /р. | 197,6 | -12,3 |
| $\begin{array}{c} \text{C H}_2 - \text{C H}_2 - \text{C H}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O H} \quad \quad \text{O H} \end{array}$ (не має запаху, солодкий смак) /3 | Пропан-1,3-діол | β -Пропіленгліколь /р. | 214,2 | -32 |
| $\begin{array}{c} \text{C H}_2 - \text{C H} - \text{C H}_3 \\ \quad \\ \text{O H} \quad \text{O H} \end{array}$ (не має запаху, солодкий смак) | Пропан-1,2-діол | α -Пропіленгліколь /р. | 187,4 | -50 |
| $\begin{array}{c} \text{C H}_2 - \text{C H} - \text{C H}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O H} \quad \text{O H} \quad \text{O H} \end{array}$ (не має запаху) | Пропан-1,2,3-триол | Гліцерол (за УНКоХіТерН), заст. гліцерин | 290 | 17,9 |
| $\begin{array}{c} \text{C H}_2 - \text{C H} - \text{C H} - \text{C H} - \text{C H}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{O H} \quad \text{O H} \quad \text{O H} \quad \text{O H} \quad \text{O H} \end{array}$ (солодкі кристали) | <i>D</i> -, <i>L</i> -Гексан-1,2, 3,4,5,6-гексаол, <i>D</i> -, <i>L</i> -глюцитол | <i>D</i> -, <i>L</i> -Сорбітол (за УНКоХіТерН); сорбіт, <i>D</i> -, <i>L</i> -глюцит | - | 111 |
|  /8 <i>цис</i> -, <i>транс</i> -ізомерів | Циклогексан- 1,2,3,4,5,6-гексаол | Інозит | - | 225- 227 |

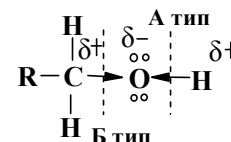
*при 760 мм рт. ст. ** Примітка: р. – раціональна номенклатура; р.-ф. – радикально-функціональна номенклатура IUPAC.

цис-діатомних спиртів, напр., у *цис*-циклопентан-1,2-діолу:



13.4. Хімічні властивості насичених спиртів

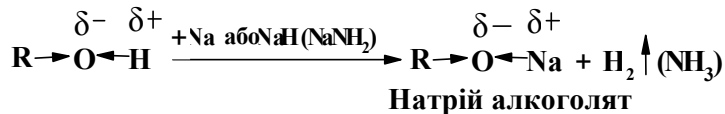
13.4.1. Одноатомні спирти переважно реагують, завдяки електронегативності Оксигену та наявності на ньому залишку від'ємного заряду через неподілені електронні пари. Можливість розриву сильно полярного зв'язку $\text{O} \leftarrow \text{H}$ і менш



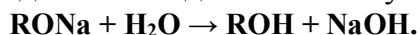
полярного $\overset{\delta+}{\text{C}} \rightarrow \overset{\delta-}{\text{O}}$ створює два типи реакцій – А і Б. Реакції окиснення з деструкцією молекули в деяких випадках розглядаються окремо як тип В.

Тип А. Реакції з розривом зв'язку О–Н

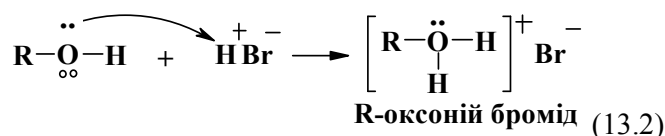
А.1. Кислотні-основні властивості спиртів. Спирти мають амфотерну природу. Полярність ОН-зв'язку спиртів є причиною їх йонізації з відривом протона і свідчить про слабкі кислотні властивості, що й спостерігається в реакціях з лужними, ін. металами (Са, Mg, Al), амідами, гідридами. Продукт заміщення атома Н в ОН-групі на метал – алкоголят металу:



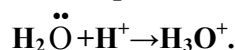
Алкоголяти розкладаються водою й навіть у вологих умовах:



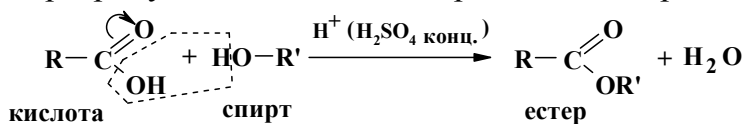
А.2. Основні властивості проявляються у здатності реагувати з мінеральними кислотами з утворенням солей оксонію (див. *форм.* 13.2), оскільки реакція спрямована на приєднання катіона H^+ кислоти до електронозбагаченого Оксигену спирту, за аналогією утворення йона гідроксонію води:



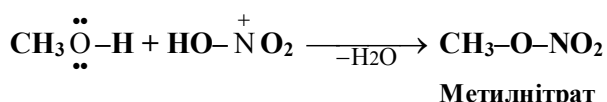
Оксигену спирту, за аналогією утворення йона гідроксонію води:



А.3. Реакція естерифікації – це реакція спиртів з карбоновими або неорганічними кислотами з утворенням **естерів** (від *англ. ester – складний ефір*) – сполук із загальною формулою $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}'$. Методом мічених атомів встановлено місце розриву – зв'язок О–Н спиртів. Реакція рівноважна з ефективною каталітичною дією кислот Льюїса (ZnCl_2 , ін.) та H_2SO_4 конц.



Реакція естерифікації з мінеральними кислотами, *напр.*, з HNO_3 :

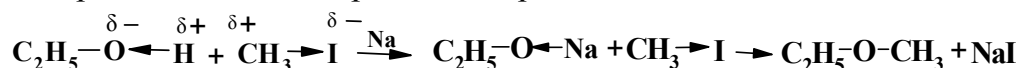


Реакція естерифікації є найпоширенішою у природі, оскільки відбувається при побудові нуклеотидних ланок ДНК і РНК шляхом взаємодії гідроксильних груп вуглеводів з ортофосфатною кислотою.

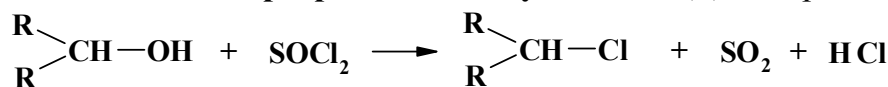
А.4. Реакція етерифікації – це реакція утворення етерів за умов нагрівання спиртів в присутності кислотних каталізаторів шляхом відщеплення молекули води від двох молекул спирту.

Етери (від *гр. aithēr – ефір*) – складні органічні сполуки, в яких два однакових або різних радикали сполучаються через О-місток. Етер розглядають як молекулу води, в якій два атоми Гідрогену заміщені алкільними залишками. Загальна формула етерів $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ ($\text{R}=\text{R}'$ або $\text{R} \neq \text{R}'$).

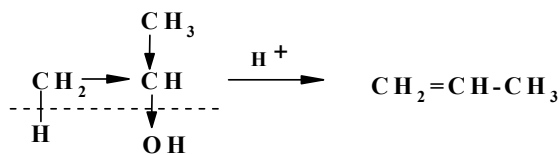
Ілюстрацією метода одержання етерів є **синтез Вільямсона**:



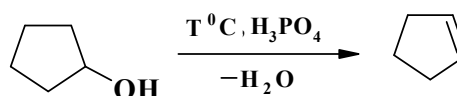
Тип Б. Реакції з розривом зв'язку C–OH. 1. Дія хлористого тіонілу:



Б.2. Дегідратація спиртів – реакція внутрішньомолекулярного відщеплення молекули води від молекули спирту з утворенням алкену:

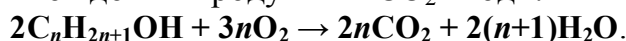


Циклоалканоли дегідруються як в 85 % H_3PO_4 , так і в газовій фазі з алюмосилікатним каталізатором, обидва методи потребують нагрівання. Продуктом реакції є циклоалкен.

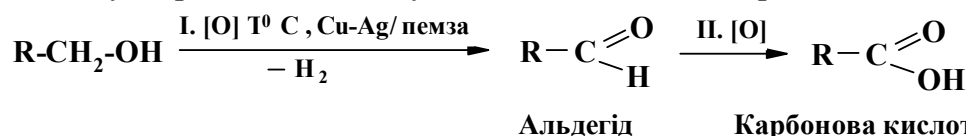


Тип В. 1. Реакції окиснення (розщеплення O–H-, C–H-, C–C-зв'язків).

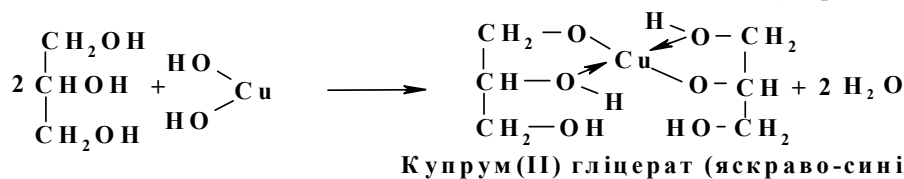
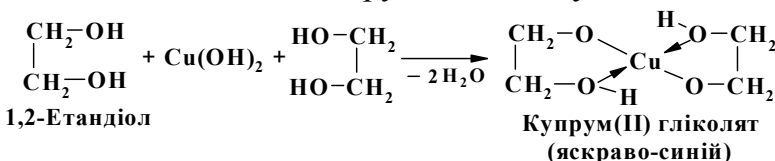
Повне окиснення спиртів з їх кінцевою деструкцією – це згоряння з утворенням загальновідомих продуктів – CO_2 і води:



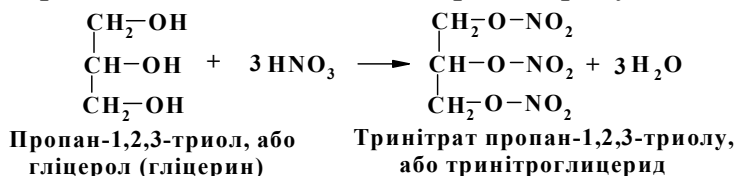
В.2. Окиснення первинних спиртів йде за двома стадіями при нагріванні з утворенням спочатку альдегідів, а далі – карбонових кислот:



13.4.2. Для багатоатомних спиртів характерні ті ж реакції, що й для одноатомних, але через наявність кількох –OH-груп вони виступають як комплексоутворювачі, характерні реакції яких використовуються як **якісні**:

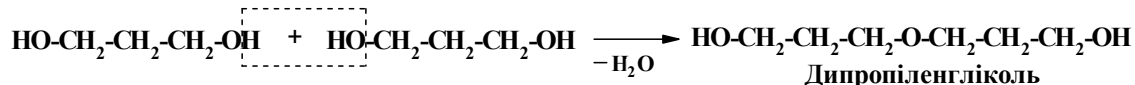


Естерифікація з мінеральними кислотами дає корисні продукти, що застосовують у фармацевції як серцеві ліки і у військовій справі як вибухівку.

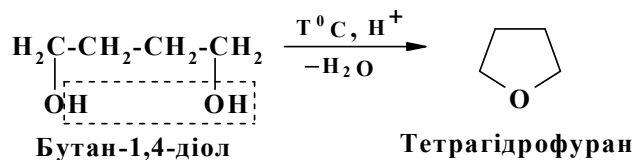


2. Дегідратація поліолів відбувається за кількома напрямками:

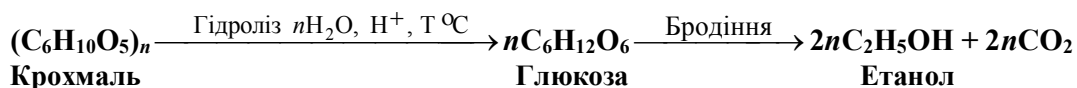
а) міжмолекулярна дегідратація з утворенням лінійних дигідроксистерів, тобто продуктів спочатку димеризації, а врешті-решт – *полігліколю*.



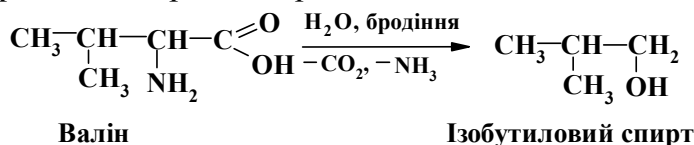
б) внутрішньомолекулярна дегідратація, як й для одноатомних спиртів, може приводити до ненасичених спиртів, кетонів або альдегідів, але, за певних умов та кінцевому розташуванні гідроксильних груп багатоатомні спирти здатні перетворюватися на гетероцикли:



13.4.3. Природні процеси утворення спиртів – це процеси бродіння цукристих речовин (крохмалю, клітковини, цукрози, глюкози) за допомогою дріжджів, покривних грибків (винограду, сливи), ферментів (ензимів):



Білкова речовина рослинної сировини також в результаті ензимного бродіння зазнає розпаду з утворенням спиртів, *напр.*, амінокислота валін перетворюється на ізобутиловий спирт, ізoleyцин – на пентанол, лейцин – на ізоміловий спирт

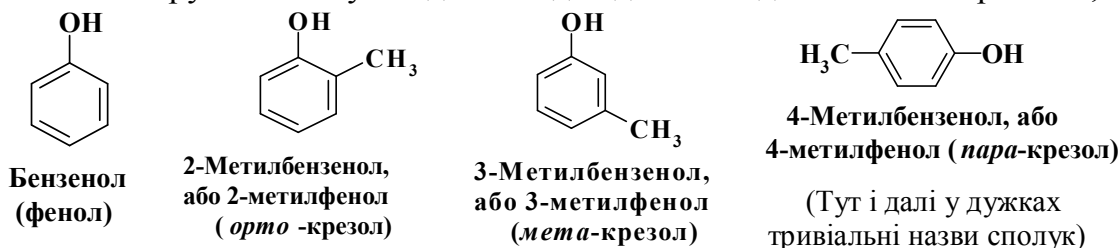


13.5. Феноли і ароматичні спирти

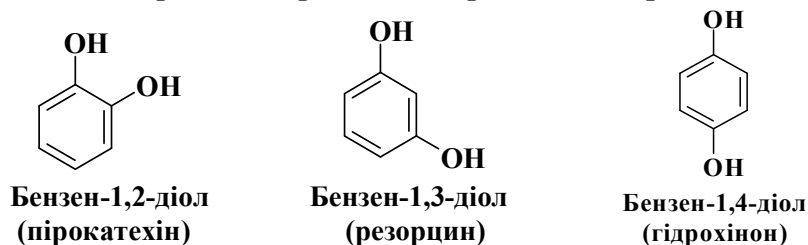
Спирти, в яких OH-група зв'язана безпосередньо з бензеновим ядром, називаються **фенолами, або аренолами**, *напр.*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ – фенол.

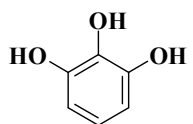
Ароматичні спирти – це сполуки, функціональний гідроксил яких міститься у бічному ланцюзі арену, *напр.*, бензиловий спирт $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$;

13.5.1. Класифікація й ізомерія фенолів. Феноли, за номенклатурою IUPAC – бензеноли (ареноли) – гідроксипохідні бензену, які за кількістю OH-груп в молекулі відносять до одно- або двохатомних аренолів, а

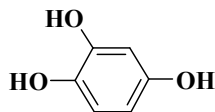


при 3-х і більше – до поліатомних. Вже у 2 члена гомологічного ряду фенолів – крезолу, виникають ізомери: *орто*-, *мета*-, *пара*-крезоли. Ще більше їх у 3-го члена ряду – ксиленолу $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, напишіть самостійно формули 6 ізомерів. Ізомери двох- і триатомних фенолів зображено нижче:

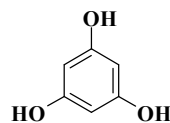




Бензен-1,2,3-триол
(пірогалол)

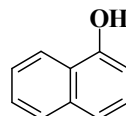


Бензен-1,2,4-триол
(гідроксигідрохінон)

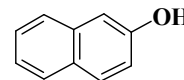


Бензен-1,3,5-триол
(флороглюцин)

У найпростішого аренолу з конденсованими ядрами – нафтолу, є 2 ізомери, які для положення гідроксилу, мають цифрові і літерні позначки α - і β -:

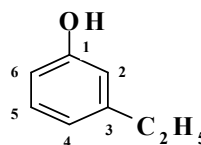


1-Нафтол (α -Нафтол)

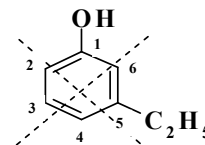


2-Нафтол (β -Нафтол)

13.5.2. Номенклатура. Серед аренолів та їх похідних дуже поширені тривіальні назви (наведені у дужках), але й за номенклатурою IUPAC назви утворюються дуже просто: шляхом перелічення локантів і замісників і додавання до кореня *бензен* суфікса спиртів *-ол* – *бензенол*. Зберігаються тривіальні назви *крезол*, *фенол*, *нафтол*, *фенантрол*, *антрол*; зараз назви *пірогалол*, *флороглюцин* вважають застарілими. Нумерацію визначає функціональна група $-OH$. Діє правило найменших локантів замісників.



3-Етилфенол



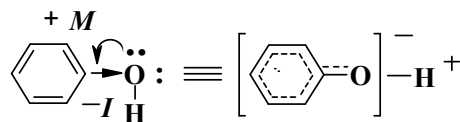
5-Етилфенол

13.6. Фізичні та хімічні властивості фенолів

Феноли одноатомні рідкого (*m*-крезол) або твердого (кристали, *напр.*, фенолу, *o*- і *p*-ксиленолів) агрегатного стану у чистому вигляді безбарвні, але на повітрі окиснюються і забарвлюються у рожевий колір, мають специфічний «фенольний» запах. Низькотопкі (т. топ. фенолу 43 °С, а ізомерів крезолу, ще нижче) кристали або висококиплячі рідини, погано розчиняються у воді за кімнатних умов. Розчинності сприяє збільшення темп-ри. Наявність замісників підвищує т. топ.: у 2,4,6-тринітрофенолу т. топ. 122 °С.

Реакції з розщепленням зв'язку O–H.

1. Кислотні властивості. Вимірювання pK_a фенолів та їх похідних свідчить про їх кислотні властивості, саме тому стародавня назва фенолу – карболова кислота. Виникнення спряженої системи, куди втягується електронна густина атома Оксигену, створює умови мезомерної стабілізації фенолят-аніона, посилення його стійкості, а також відносної волі протона, з посиленням йонізації фенолів у порівнянні з аліфатичними спиртами і водою. Посилення кислотних властивостей в порівнянні з алканолами відбивається



в реакціях заміщення в OH-групі фенолу навіть лугами й алкоголятами:



Натрій фенолят

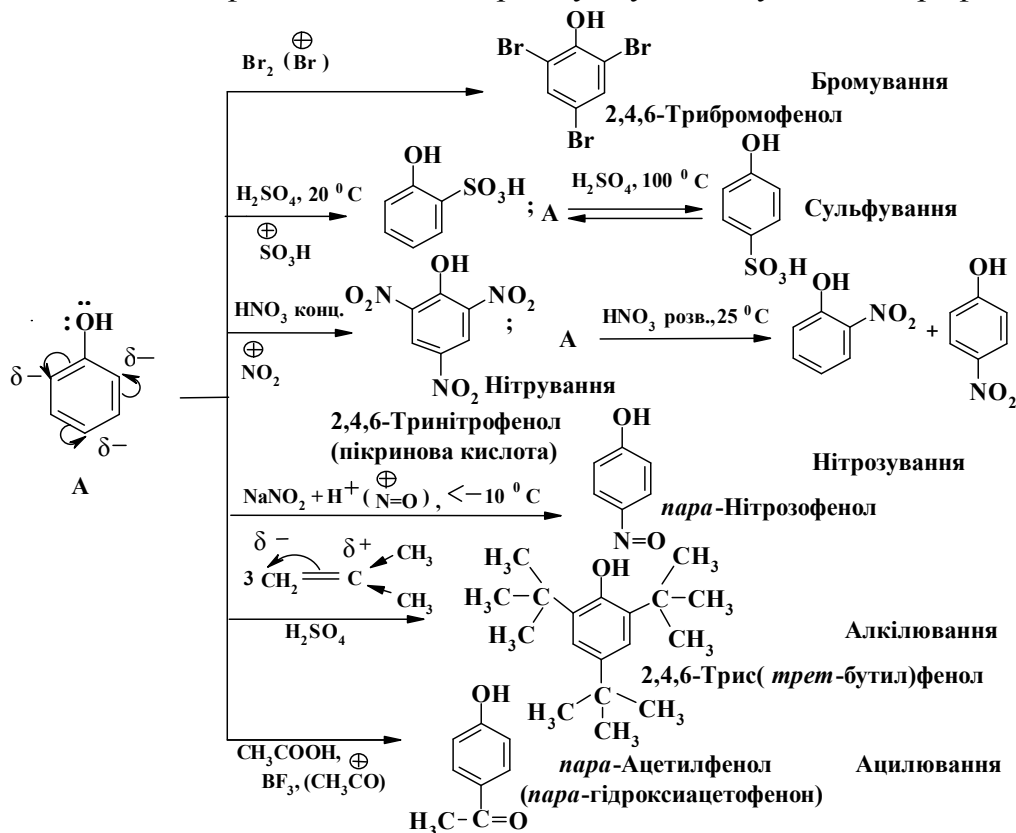


Якісною реакцією на феноли є взаємодія з ферум(III) хлоридом:



Темно-фіолетове

2. Реакції електрофільного заміщення ароматичного кільця фенолів S_E йдуть значно легше, ніж у аренів, через активування кільця електронодонорною ОН-групою, яка підвищує електронну густину в *орто*- або *пара*-положеннях фенолят-аніона і орієнтує туди атакуючі електрофіли.

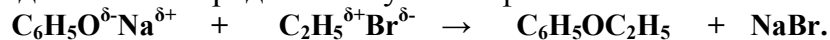


3. Реакція Вільямсона як спосіб алкілювання – це реакція активованого фенолу, у вигляді реакційноздатного фенолят-іона, з галогеналканами:

I стадія – активація фенолів взаємодією з алкоголями лужних металів:

$$C_6H_5OH + C_2H_5ONa \rightarrow C_6H_5O^{\delta-}Na^{\delta+} + C_2H_5OH;$$

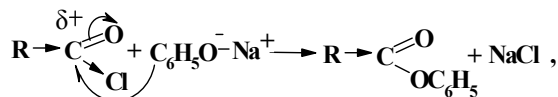
II стадія – безпосереднє алкілювання фенолят-іона:



Етоксibenzen (етилфеніловий естер, або фенетол)

4. Ацилювання ОН-групи – введення ацил-угруповання $R-C(=O)-$ в молекулу фенолу. Ацилюючі агенти:

ангідриди і галогенангідриди кислот, з фенолом утворюють естери:

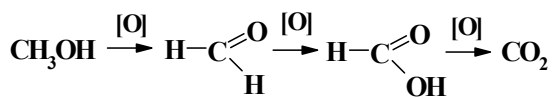


якщо $R = -C_2H_5$ утворюється естер – фенілпропаноат, або феніловий естер пропанової кислоти; у випадку $R = -C_6H_5$ – фенілбензоат, або феніловий естер бензойної кислоти.

13.7. Екологічна небезпека забруднення спиртами та фенолами

Спирти належать до токсичних речовин. Особливу небезпеку становить **метанол**, який попадає в скидні води генераторних станцій, підприємств целюлозно-паперової промисловості, виробництв пластмас, фенолоформальдегідних смол, синтетичних волокон, лаків і фарб.

У поверхневих водах метанол окиснюється, знижуючи вміст кисню у воді, що є загрозою гідробіонтам.



Метанол є сильною отрутою, діє на нервову і серцево-судинну системи, спричиняє навіть у малих кількостях 4-15 мл атрофію очного нерва і руйнування сітківки очей, що зумовлено зниженням синтезу АТФ у сітківці. Дія отруєння основана на метаболізмі за типом летального синтезу. Стимуляція метанолом росту синьо-зелених водоростей (ціанобактерій) – примітивних одноклітинних і багатоклітинних організмів, згубна для водойм, оскільки вони викликають токсичне цвітіння води, продукують нейротоксини та гепатотоксичні гептапептиди. Це є причиною виникнення анаеробних зон (заморів). Вода стає непридатною для вживання через такі наслідки: рак печінки у людей, загибелі риби та ін. гідробіонтів.

Для людини летальною дозою метанолу є 30 г, всього 10 г – гарантія повної сліпоти. ГДК у воді рибних водойм 0,1 мг/дм³.

Етанол відноситься до токсичних речовин з наркотичною залежністю, спричиняє алкогольну інтоксикацію організму аж до летального кінця. Напряма ураження – серцево-судинна і нервова система, печінка (цироз), ослаблення пам'яті, мозкові розлади. ЛД (разова) = 5-10 г/кг.

Етиленгліколь фіксується в поверхневих водах через скиди текстильної, целюлозно-паперової, тютюнової, фармацевтичної і парфумерної промисловості. Токсичний для людей і тварин, діє на гемоліз еритроцитів крові, уражає нирки і ЦНС, токсичність для кишкової палички – 0,25 мг/дм³, для риб – 10 мг/дм³; для людей – це ниркова отрута, ЛД = 1,5-5 мл/кг. Зі зростанням ланцюга токсичність гліколей збільшується.

Феноли є дуже поширеними поллютантами; у скидних водах підприємств коксо- та лісохімічної, сланце- і нафтопереробної промисловості реєструють їх вміст понад 20 г/дм³. Їх токсична небезпека ускладнюється розчинністю у воді, находженням у стані фенолят-аніона, вільного фенолу і фенолятів (солей), здатністю вступати у реакції полімеризації, поліконденсації з утворенням складних стійких гумусоподібних сполук з негативним впливом на едафон. Для рибних водойм фоновим вважають вміст фенолу 20 мкг/дм³. Використання фенолів як антисептиків надає їм великі можливості для поширення забруднення біосфери. Максимальна ЛД для людини 1 г. Багатоатомні феноли руйнуються шляхом хімічного окиснення дуже повільно в порівнянні з фенолом. Наявність фенолів у водах порушує загальний санітарний стан водойми: впливає на живий світ водойм не тільки як токсикант, але й через здатність змінювати вміст біогенних елементів і розчинних газів O₂ і CO₂. За умов застосування для знезараження води хлорофенолів (натрій пентахлорофенол, *ксероформ* – бісмут трибромофенол) утворюються стійкі сполуки хлорофенолів, навіть їх слідові кількості надають воді та рибі характерний присмак і запах, знищують водорості. Безпосередньо фенол – отрута печінки і нервової системи, дратує

слизові оболонки, опіки на шкірі викликають гангрену; ГДК_В 10⁻³ мг/дм³.

Застосування гербіцидів на основі хлоропікринів, арилдиметилсечовини (севін), 2,4-дихлорофеноксиетанової, 2,4,5-трихлорофеноксиетанової, 2-метил-4-хлорофеноксиетанової кислот, їх естерів має найнебезпечніші наслідки для всіх компонентів біосфери, її мешканців через попадання до трофічних ланцюгів, надмірну токсичність і здатність до біоаккумуляції.

На основі спиртів і фенолів створено багато полімерів. Не зважаючи на їх необхідність у сьогоденному житті, очевидно, що після використання вони засмічують ґрунт і води планети. Полімери на основі спиртів Назарова (це третинні енінові спирти, *напр.*, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ – 2-метилгекс-5-ен-3-ін-2-ол, мають адгезивні властивості – це універсальні клеї (адгезиви), й тому їх використання потребує особливої обережності.

До речі, полімери з полівінілового спирту – біозруйновного матеріалу, відповідають сучасним вимогам до ВМС. Навпаки, феноло-формальдегідні смоли – бакеліти, а саме, сітчасті *резити*, є персистентними забруднювачами водойм і ґрунтів. Назва смол походить від імені їхнього першовідкривача – Л.Х. Бакеланда, винахідника термореактивних нерозчинних і неплавких смол тривимірної будови, перших ВМС.

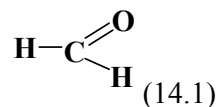
Глава 14. Огляд альдегідів і кетонів

14.1. Загальна характеристика карбонільних сполук

Альдегідами і кетонами називаються органічні функціональні сполуки, що містять карбонільну групу $>\text{C}=\text{O}$ і відповідають загальній формулі

$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}'}{\text{C}}}$, де за умов $\text{R}'=\text{H}$ – сполуки відносяться до альдегідів, якщо

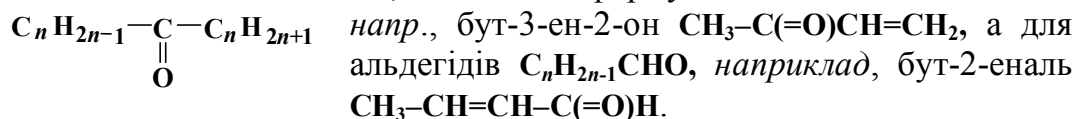
R і R' – залишки вуглеводів: Alk, циклоалкіл-, Ar, Ph, тоді це кетони; у випадку $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$ виникає метаналь (*форм.* 14.1), перший представник гомологічного ряду альдегідів:



В залежності від будови вуглеводневої складової R розрізняють:

- **аліфатичні насичені альдегіди** або **кетони** загальної формули для альдегідів – $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$ і кетонів – $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{C}=\text{O}$, *напр.*, пропаналь;

- **ненасичені альдегіди і кетони**, якщо з карбонільною групою сполучені ненасичені залишки R або R' ; то загальна формула для кетонів –



- **циклічні альдегіди** насичені $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{CHO}$ і ненасичені $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{CHO}$ – сполуки, в яких карбоніл зв'язаний з насиченим або ненасиченим циклом, *напр.*, циклобутанкарбальдегід; циклічні кетони: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{C}=\text{O}$ (формула 14.1).

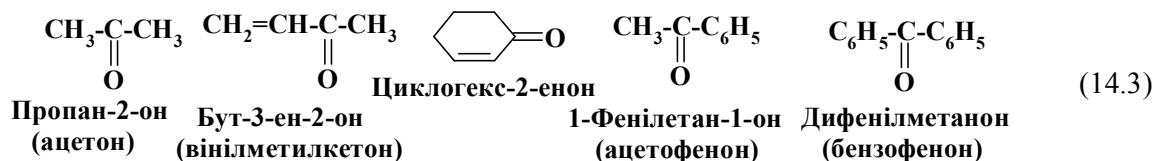
- **ароматичні альдегіди і кетони** – сполуки, в яких карбоніл сполучається з бензеновим ядром, *напр.*, бензальдегід, ацетофенон, бензофенон; загальна формула для ароматичних альдегідів $\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{CHO}$, а для кетонів вона мо-

же містити змішані радикали, тоді – $C_nH_{2n+1}COOC_nH_{2n-7}$ $R-C(=O)-Ph$ $Ph-C(=O)-Ph$
 або обидва – ароматичні, де позначка $Ph \equiv C_6H_5$.

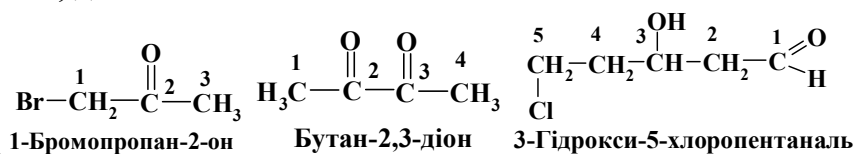
Альдегіди



Кетони



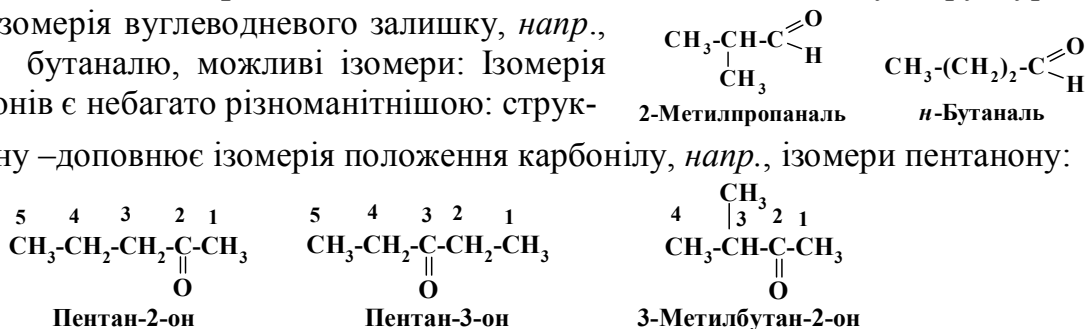
14.1.1 Номенклатура. Правила складання назв для альдегідів і кетонів відповідають основним принципам номенклатури IUPAC з додаванням до назви вуглеводню (за загальною кількістю атомів С, включаючи і С карбонілу) суфіксів – *-аль* для альдегідів і *-он* для кетонів. Нумерацію найдовшого С–С-ланцюга визначає >C=O група в альдегідах або той кінець ланцюга кетонів, до якого вона ближче:



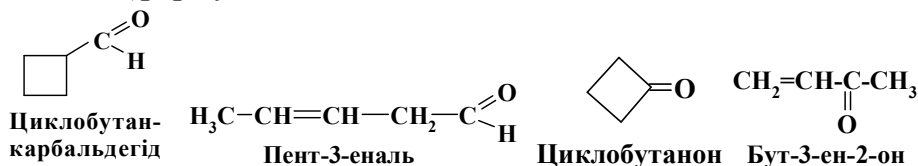
Тривіальні назви аліфатичних альдегідів утворюються від назв відповідних карбонових кислот: це мурашиний, ацетатний, саліциловий, кротоновий альдегід і т. д., *див. табл. 4.4*, або вони мають власні тривіальні назви, *напр.*, акролеїн, також як і кетони, *напр.*, ацетон, для якого застосовують і радикально-функціональний варіант IUPAC, *напр.*, вінілметилкетон.

За правилами номенклатури IUPAC для ароматичних, циклічних і гетероциклічних альдегідів замість суфікса *-аль* застосовують словосполучення *-карбоксальдегід* (*карбальдегід*), *див. формули 14.2*. Префікс при наявності в молекулі старшої карбоксильної груп для карбонілу кетонів – *оксо-*, для альдегідів – *оксо-* або *форміл-*.

14.1.2. Ізомерія альдегідів і кетонів. Для альдегідів існує структурна ізомерія вуглеводневого залишку, *напр.*, для бутаналю, можливі ізомери: Ізомерія кетонів є небагато різноманітнішою: структурну – доповнює ізомерія положення карбонілу, *напр.*, ізомери пентанону:



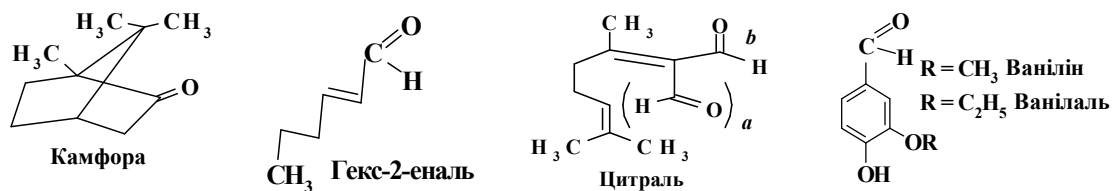
Міжкласова ізомерія існує між циклічними і ненасиченими як альдегідами, так і кетонами (формули наведено для альдегідів C_5H_8O і кетонів C_4H_6O):



14.2. Знаходження в природі карбонільних сполук

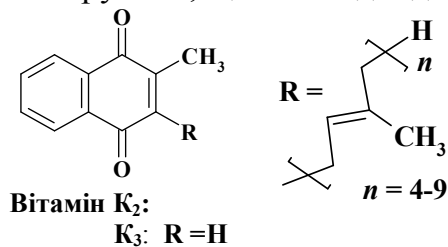
В природі більш поширеними є кетони, ніж альдегіди. З деревини сибірської піхти або камфорного лавра виділяють камфору – біциклічний кетон 1,7,7-триметилбіцикло[2.2.1]гептан-2-он, що також входить до складу багатьох природних олій полину, камфорної шавлії, соснової глиці, базилику, скипидару смолистої деревини. Вищі альдегіди містяться у деяких природних оліях, *напр.*, цитраль, або 3,7-диметилокта-2,6-діеналь – головна складова олій евкаліпту, лимону, імбиру, вербени (*a* – *транс*-, *b* – *цис*-ізомери). Будова альдегідів належить лінійним формам важливих моноз (пентоз і гексоз), *напр.*, рибозі, глюкозі, і олігосахаридам: лактозі, мальтозі.

Серед відомих *феромонів* комах за сигнал тривоги відповідає гекс-2-еналь. В плодах ванілі (рослини родини орхідних) у вигляді глікозиду міститься до 3 % духмяного **ваніліну** – 4-гідрокси-3-метоксибензальдегіду.



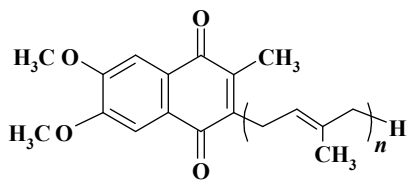
Його застосовують як ароматизатор у харчовій і парфумерній промисловості, а також у фармації для виробництва ліків (*напр.*, фтівазиду).

Бензохінонові структури як складові кумаринів містяться в БАР алелопатичної дії (у рослин, що викликають загибель або пригнічення росту ін. рослин), мають бактерицидну та фунгіцидну активності, *напр.*, **юглон** грецького горіха – 5-гідроксинафтален-1,4-діон (1,4-нафтохінон). Серед природних хінонів є **барвники**, *напр.*, **алізарин** – глікозид коренів марени; **антибіотики** – фумігатин і фтіокол; **вітамін** групи **К**, що необхідні для нормального зсідання крові, цілісності стінок кровоносних судин і стимуляції синтезу протромбіну (назва від функціонального призначення вітаміну – для «**ко**агуляції» білка крові). Їхні джерела – продукти рослинного (капуста, томати,

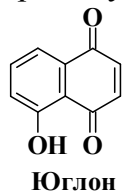


салат, зелені частини рослин) і тваринного (м'ясо, печінка) походження, деякі виробляються мікрофлорою кишківника людини. Природні хінони типу убіхінону відносяться до **коферментів** (провітамін Q), беруть участь у найважливіших процесах переносу електронів у живих клітинах, синте-

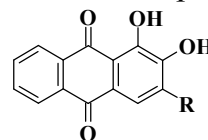
зуються в усіх живих організмах, здійснюють інтенсивні процеси окиснення-відновлення, мають значне поширення. Незамінні у диханні мікро- і вищих організмів, окиснювальному фосфорилуванню, фотосинтезі рослин, де вони забезпечують електронний транспорт і ембріональний розвиток. Встановлено підвищення вмісту коферменту **Q** при онкозахворюваннях.



Кофермент Q, $n = 6-10$



Юглон



Алізарин: R = H ;

Алізарин червоний: R = SO₃Na

14.3. Фізичні властивості альдегідів і кетонів

Гомологічний ряд альдегідів і кетонів та їх фізичні властивості наведено у *табл. 4.4*.

Таблиця 4.4 – Гомологічний ряд аліфатичних альдегідів і кетонів

| Альдегіди | | | Кетони | | |
|---|-----------------------------|-------------------|---|--|-------------------|
| Формула /Запах | Назва IUPAC (тривіальна) | Т. кип., °C | Формула /Запах | Назва IUPAC (тривіальна або рад.-фун.) | Т. кип., °C |
| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| HCHO /різкий, дратівний | Метаналь (мурашиний) | -21 | – | – | – |
| CH₃CHO /задушливий | Етаналь (ацетальдегід) | 21 | – | – | – |
| CH₃CH₂CHO /характерний | Пропаналь (пропіоновий) | 49 | CH₃COCH₃ /характерний | Пропанон (ацетон) | 56 |
| CH₃(CH₂)₂CHO /специфічний, різкий | Бутаналь (масляний) | 76 | CH₃CH₂COCH₃ /специфічний | Бутанон (етилметилке- тон) | 80 |
| CH₃(CH₂)₃CHO /кавовий | Пентаналь (валеріановий) | 103 | CH₃(CH₂)₂COCH₃ /різкий | Пентан-2-он (метилпро- пілкетон) | 102 |
| CH₃(CH₂)₄CHO /приємний | Гексаналь (капроновий) | 128 | C₂H₅COC₂H₅ | Пентан-3-он (діетилкетон) | 102 |
| CH₃(CH₂)₅CHO /різкий | Гептаналь (енантовий) | 153 | CH₃(CH₂)₃COCH₃ | Гексан-2-он (бутилметил- кетон) | 128 |
| CH₃(CH₂)₆CHO /характерний | Октаналь (каприловий) | 171 | CH₃(CH₂)₄COCH₃ /гвоздиковий | Гептан-2-он (метилпен- тилкетон) | 151 |
| CH₃(CH₂)₇CHO /духмяний | Нонаналь (пеларговий) | 192 | CH₃(CH₂)₅COCH₃ /специфічний | Октан-2-он (гексилме- тилкетон) | 173 |
| CH₃(CH₂)₈CHO /цитрусовий з відтінком троянд | Деканаль (каприновий) | 209 | CH₃(CH₂)₆COCH₃ | Нонан-2-он (гептилме- тилкетон) | 195 |

| Продовження табл. 4.4. | | | | | |
|--|------------------------------|-------------|--|---|------|
| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ /задушливий | Пропеналь, (акролеїн) | 52,7 | $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$ | Бут-3-ен-2-он (вінілметил-кетон) | 80 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ /різкий, Сльозоточивий | Бут-2-еналь (кротоновий) | 104- 105 | $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ /запах топленого масла | Бутан-2,3-діон (діацетил) | 88 |
| $\text{HC}\equiv\text{CH}-\text{CHO}$ /дратівний | Пропіналь (пропаргіловий) | 55- 56 | <u>Ароматичний</u> $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COCH}_3$ /сильний черемховий запах | 1-Феніл-етан-1-он (метилфеніл-кетон, або ацетофенон) | 19,7 |

За винятком газуватого метаналу всі альдегіди і кетони мають рідкий агрегатний стан. Наявність карбонілу є причиною полярності молекул цих речовин, що й пояснює їхні підвищені т. кип., в порівнянні з неполярними алканами. Зниження т. кип. щодо таких у *відп.* спиртів з тією же кількістю атомів С у ланцюзі свідчить про відсутність водневих зв'язків.

Полярність молекул альдегідів і кетонів робить їх спорідненими до води і сприяє розчинності, яка вже з 5-го члена обох гомологічних рядів погіршується. З гептаналу покращується запах, особливо при розведенні. Дипольний момент становить бл. 2,7 D, зв'язок у $>\text{C}=\text{O}$ йонний на 40-50 %.

14.4. Будова альдегідів

Розглянемо електронну будову карбонільних сполук на прикладі 1-го члена гомологічного ряду – метаналу. Оскільки між атомами С і О в карбонілі існує подвійний зв'язок, то вони перебувають у стані sp^2 -гібридизації. Молекула плоскої будови є електронним аналогом етену, однак, полярність карбонілу призводить до зсуву π -електронної густини у напрямку електронегативного Оксигену (1) з її нестачею на атомі Карбону з утворенням резонансної структури **1a** (див. *форм.* 14.4). Стан характеризується наявністю двох центрів – електрофільного на атомі Карбону та нуклеофільного на атомі Оксигену, *рис.* 4.11.

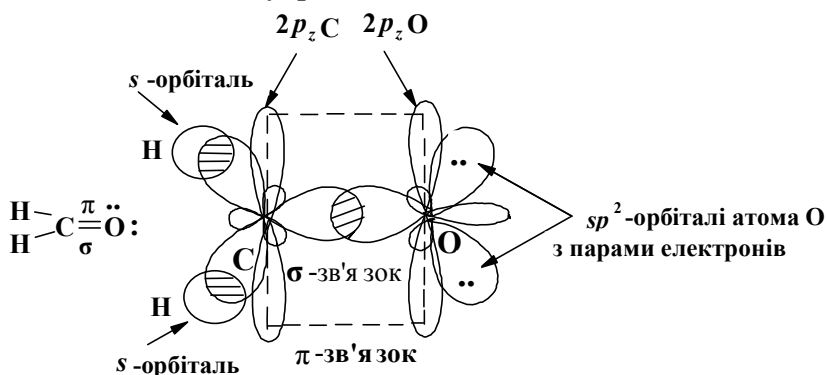
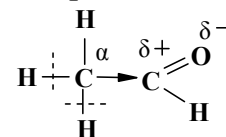


Рис. 4.11 – Електронна будова молекули метаналу

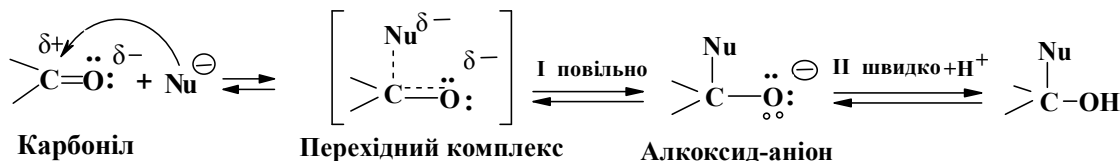
Відомо, що сполуки з подвійним зв'язком схильні до реакцій приєднання, *напр.*, для алкенів характерні переважно реакції електрофільного приєднання. Аналіз електронної будови карбонільних сполук приводить до висновку, що для альдегідів і кетонів ця здатність зберігається, але на відміну від алкенів, приєднання за С-електрофільним центром $>C=O$ матимемо нуклеофільний механізм A_N , причому метаналь є найактивнішим альдегідом, а кетони поступаються перед альдегідами реакційною здатністю.

Зниження електронної густини на α -С-атомі через поляризаційний ефект карбонілу, створює умови для послаблення зв'язків С-Н і можливість реакцій заміщення рухливих атомів Н, *напр.*, галогенами. А нуклеофільність атома Оксигену робить ймовірною атаку на нього електрофільних агентів.

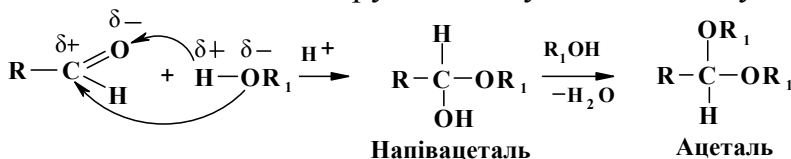


14.5. Хімічні властивості альдегідів і кетонів

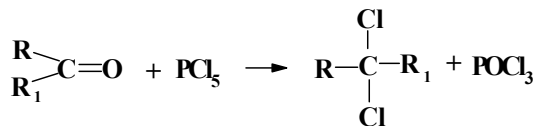
1. Реакції нуклеофільного приєднання до карбонілу зображено схемою загального механізму: I стадія – це повільна нуклеофільна атака, II стадія – протонування (швидка електрофільна атака аніона алкоксиду протоном). Процес йде з різними реагентами, спостерігається перехід карбонілу в тригональний стан в продукт тетраедричної будови:



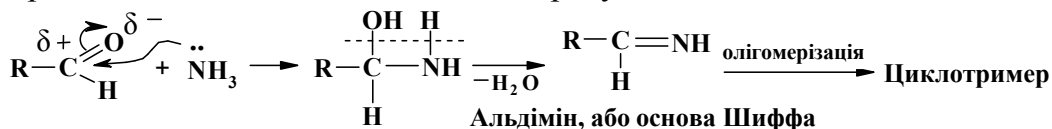
1а. Приєднання спиртів. Реакції приєднання сприяє кислотний катализ: продукт реакції – напівацеталь – це сполука, в якій один атом С пов'язаний з гідроксильною та оксиалкільною групами. За умов надлишку спирту утворюється **ацеталь**, який є етером гемінальних діолів.



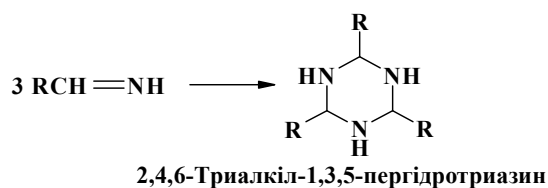
1б. Галогенування. Безпосередньо галогени не діють на карбонільну групу, але галогеніди Фосфору та Сульфуру – сильні електрофіли, здатні атакувати нуклеофільний центр карбонілу, що сприяє активації електрофільного С та приводить до утворення гемінальних дигалогеналканів:



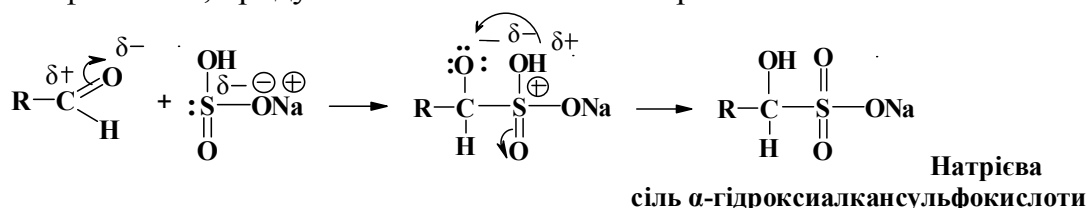
1в. Реакція з NH_3 . Альдегіди реагують через стадію утворення нестійких *гем*-аміноспиртів, які після відщеплення молекули води утворюють **іміни**, останні легко полімеризуються в цикл за схемою:



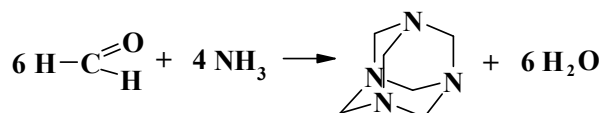
Іміни також мають назву основи Шиффа, за ім'ям свого першовідкривача (1864). Продуктом циклолігомеризації альдіміну є гетероциклічні сполуки:



1г. Приєднання натрій гідрогенсульфіту характерне для альдегідів, ацетону, циклокетонів. Нуклеофільну атаку здійснює атом S підвищеної нуклеофільності, продукт – змішана алканомінеральна сіль.



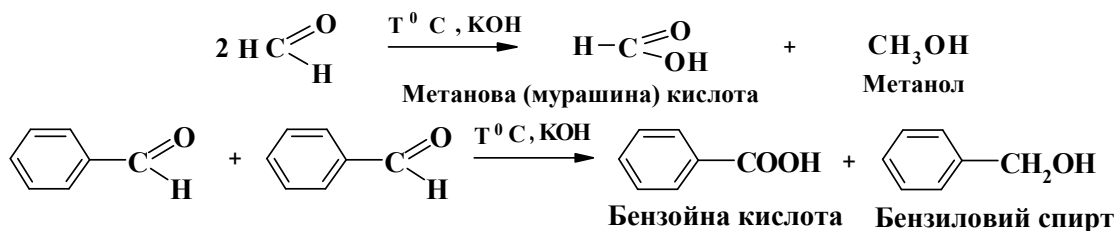
Незвичайною є поведінка метанолу в реакції з амоніаком з утворенням оригінальної тетрациклічної структури уротропіну (гексаметилентетраміну). Реакцію вперше здійснив О.М. Бутлеров (1861 р.).



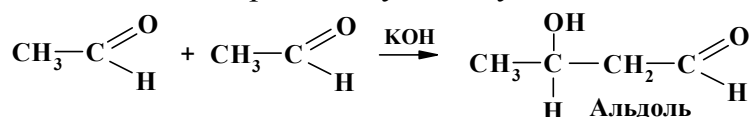
Уротропін застосовують у фармації як антисептик, а його комплекс з CaCl_2 є лікарським препаратом з протизапальною дією та здатністю знижувати проникність судин; його застосовують для отвердіння пластмас, виготовлення вибухової речовини – гексогену, як інгібітор корозії, фунгіцид, а пресовані таблетки уротропіну відомі як «сухий спирт» – пальна речовина.

2. Розглянемо найбільш типові реакції конденсації:

2а) реакція Канніццаро (1853) або окиснення-відновлення за типом диспропорціонування. Характерна для ароматичних альдегідів і метанолу, в яких відсутній рухливий H біля $^{\alpha}\text{C}$. Одна з двох молекул, що беруть участь в реакції, окиснюється до кислоти, інша – відновлюється до спирту.

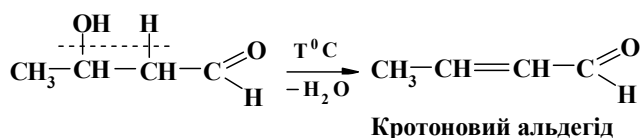


2б) альдольна конденсація – перетворення карбонільних сполук у присутності розчину лугу на альдоль – біфункціональну сполуку, що містить альдегідну та OH-групу, це одночасно альдегід і спирт – алкоголь, поєднання частин цих назв створює назву і сполуки, і конденсації.

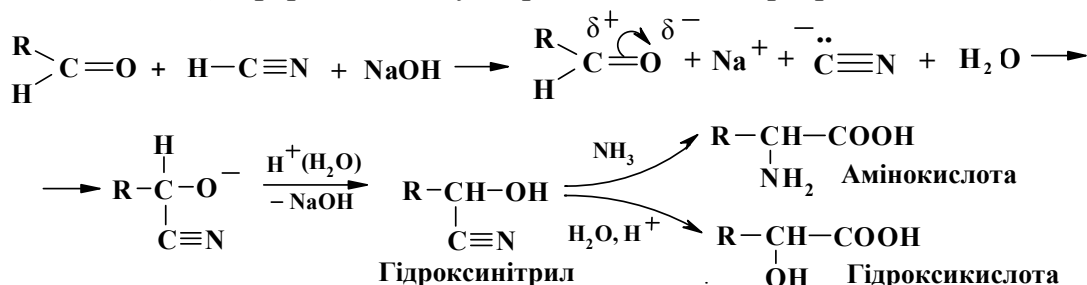


Її вперше здійснили О.П. Бородин і Ш. Вюрц (1872 р.). Нестійкість альдолей з відщепленням молекули води при нагріванні 3-гідроксибутана-

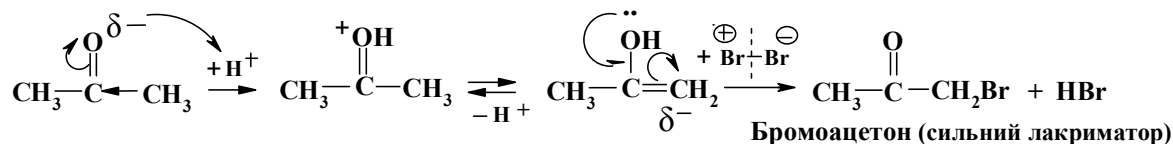
лю продукує бут-2-еналь, за тривіальною назвою – кротоновий альдегід. Реакція A_N має назву **кротонової конденсації**.



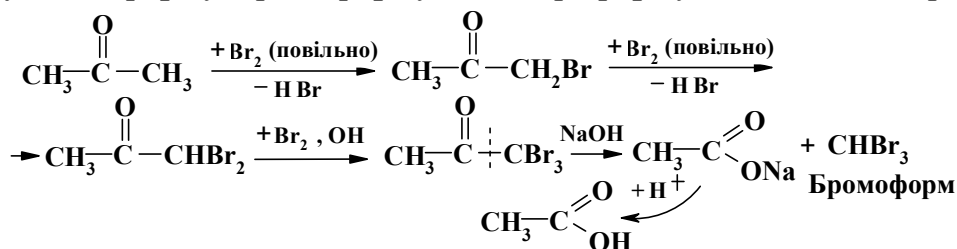
3. Нуклеофільне приєднання С-нуклеофілів: •• псевдокислот (від гр. *pseudos* – обман) – первинних і вторинних нітросполук, слабких кислот (карбонові або HCN , C_2H_2 , нітрили), їхні водні розчини не дисоціюють на йони H^+ , але *аци*-форми здатні утворювати солі, *напр.*, реакція з HCN :



4. Реакції електрофільного заміщення кетонів: а) галогенування зі заміщенням атома Гідрогену у α -С-атома. Реакції сприяє кисле середовище.

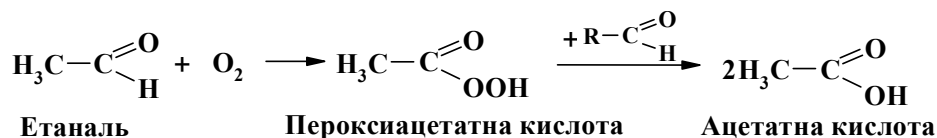
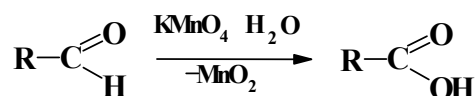


б) галоформна реакція – послідовність перетворень галогенування кетонів в присутності основного каталізатора з кінцевим розщепленням С-С-зв'язку і утворенням в залежності від реагуючого **галогену** – **галоформу** – іодоформу, бромформу або хлороформу, звідси й назва реакції.

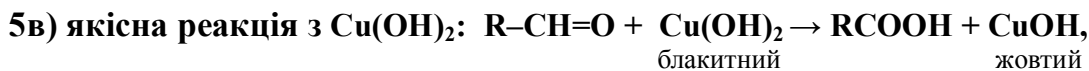
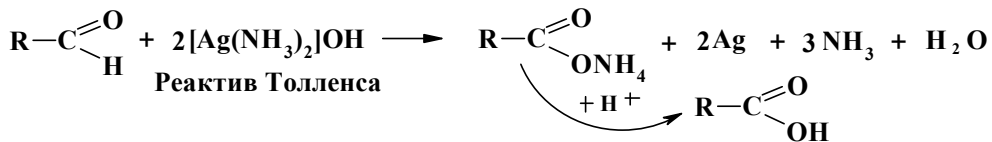


5. Окиснення альдегідів і кетонів відбувається вже на повітрі при каталізі сонячним світлом за радикальним механізмом; дією H_2O_2 , CrO_3 ,

5а) KMnO_4 і кисню, реактиву Толленса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, свіжоосадженого $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



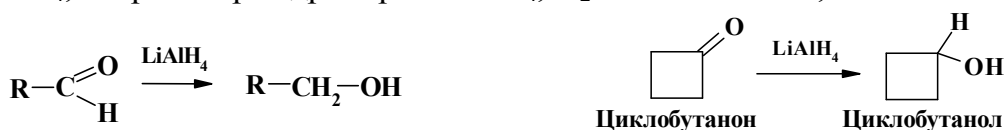
5б) реакція Толленса дією аміакового розчину Ag_2O (реактив Толленса) є якісною реакцією на альдегіди; відома як *реакція срібного дзеркала*:



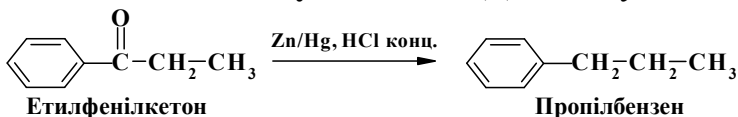
при нагріванні жовтий колір стає червоним: $2\text{CuOH} \xrightarrow{T^\circ} \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$.

6. Реакції відновлення альдегідів і кетонів до спиртів можуть розглядатися як приєднання гідрид-аніонів за механізмом *A_N*:

6а) відновлення до спиртів альдегідів відбувається з утворенням первинних, а кетонів – вторинних спиртів. Реагенти: літій алюмогідрид LiAlH₄, натрій тетрагідроборат NaBH₄, H₂ на Pd/C або Ni, чи Pt.

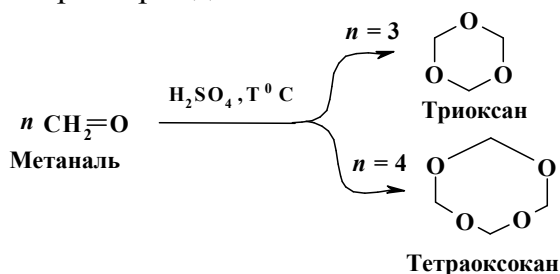


6б) відновлення за Клеменсеном до вуглеводнів. Для сполук, стійких до дії кислот, застосовують амальгаму Zn у конц. HCl:

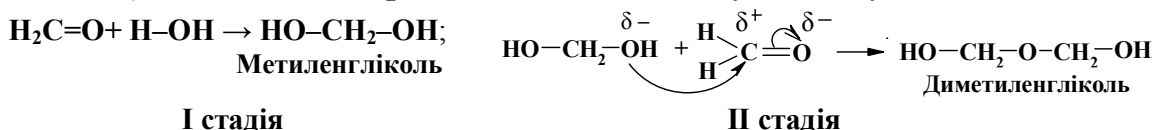


7. Реакції полімеризації особливо характерні для метаналю.

7а) циклічна полімеризація з одержанням гетероциклів відбувається у кислому середовищі при нагріванні. В реакції беруть участь 3 або 4 молекули метаналю. Продукт реакції тример – триоксан, або тетрамер – тетраоксокан.



7б) лінійна полімеризація метаналю відбувається у 2 стадії:



14.6. Екологічна небезпека забруднення альдегідами і кетонами

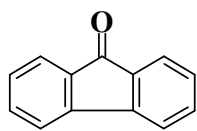
Альдегіди і кетони відносяться до небезпечних поллютантів довкілля, особливо це стосується **нижчих членів** гомологічних рядів насичених, ненасичених, циклічних і ароматичних карбонільних сполук. Важливо зауважити, що ненасичені альдегіди є токсичнішими, ніж їх насичені аналоги.

Будучи учасниками багатьох хіміко-технологічних промислових процесів, ε-капролактаму (виробництво капрону), метаналю (феноло-формальдегідні смоли), циклогексанону (синтез адипінової кислоти і найлону), ацетону як розчинник нітратів і ацетатів целюлози, пластифікаторів, ін. кетони й альдегіди – учасники синтезу *L*-лізину, спиртів, карбонових кислот

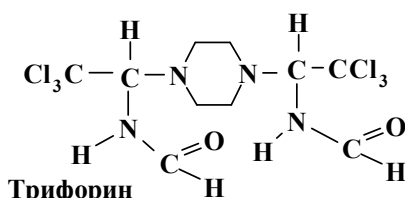
та їх похідних, піридинових основ, полімерів, антиоксидантів, є найімовірнішими і вкрай небезпечними забруднювачами всіх компонентів біосфери. Важливе їх використання у фармацевтичній (камфора, акролеїн), харчовій і парфумерній промисловості (пеларгоновий альдегід, ванілін, ваніляль).

До того ж, джерелом акролеїну (ГДК 0,2 мг/м³) є викидні гази автотранспорту, а ін. альдегідів – виробництво пестицидів. Акролеїн має дуже неприємний запах навіть у мікроконцентраціях. Іноді його застосовують для надання специфічного запаху природному газу, щоб швидко встановлювати аварійний витік. Альдегіди і кетони подразнюють верхні дихальні шляхи і слизові оболонки очей, руйнують нервову систему людини. Кетони здатні накопичуватися в організмах, виводяться дуже повільно, тому отруєння переходить до хронічної форми.

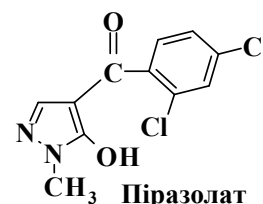
14.6.1. Атмосфера. Ацетон, етаналь виявлено у міському **пилу**, що осаджується на вертикальну поверхню. Компонентами фотохімічного смогу також є альдегіди і кетони. Постійними домішками міського **повітря** є метаналь, етаналь, ацетон. Їхня присутність спостерігається поблизу автомобільних магістралей. Найбільш токсичний з альдегідів – метаналь, ГДК_П 0,035 мг/м³, присутній у повітрі міст, навіть сільських територій і над океанами, наявність якого пояснюється фотохімічним окисненням СН₄. До того ж альдегіди і кетони є у числі 500 органічних сполук, що входять до складу **аерозолів** повітря. До найнебезпечніших належить канцерогенний поліароматичний вуглеводень (ПАВ) – флуорен-9-он. Він утворюється при окисненні на повітрі флуорену, що добувають з кам'яновугільної смоли. ГДК (етаналь) 5 мг/м³. ГДК (ацетон) 200 мг/м³. Сильним лакриматором є циклогексанон, ГДК 10 мг/м³.



Флуорен-9-он



Трифорин



Піразолат

14.6.2. Гідросфера і ґрунт. Карбоніловмісні полютанти у вигляді пестицидів класу альдегідів (*напр.*, фунгіцид трифорин) або кетонів (гербіцид піразолат, флухлоридон – інгібітори біосинтезу каротиноїдів і хлорофілу) із забрудненого ґрунту, де пригнічують едафон, разом з дощовими або стічними водами попадають у природні водойми. Вони, а також хлоральгидрат ССl₃–СНО·Н₂О і формалін є компонентами стічних вод, отруюють питну воду прісних водойм, що становить особливу небезпеку для людини та гідробіонтів. Отруєні риби мають специфічний різучий запах і смак. Дія формаліну на риб проявляється у збудженні, бажанні вистрибнути з води, потемнінні шкіри, ослизлості зябер і луски. Хлоральгидрат, навпаки, викликає наркоз, апатію та в'ялість риб. До речі, він має спотвор-

ний ефект, але через токсичність в медицині не застосовується. Кетони є менш токсичними для риб, ніж альдегіди.

14.6.3. Харчові продукти і парфумерія. Завдяки приємному аромату з дуже низькою пороговою концентрацією ($1,24 \cdot 10^{-10}$ г/дм³), ванілін широко застосовують як ароматизатор у харчовій промисловості й як духмяну речовину у парфумерії. ГДК 1,2 мг/м³, збільшення до 2 г/кг є летальним.

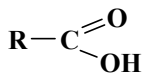
Синтетичний ароматизатор ванілаль (див. 14.3) – аналог ваніліну за будовою і властивостями, має аромат ванілі сильніший у 3 рази, ніж у його природного гомолога, його також використовують у виробництві харчових продуктів, випічці, додають до мил, засобів для прання, кремів та ін.

14.6.4. Будівельні матеріали і меблі сучасного виробництва можуть бути небезпечними для здоров'я людини. Джерелом токсичних речовин є лаки, клей, шпаклівка, плити типів ДСП, ДВП, ФРП, пінопласти і мастика, пластифікатори, мастила для бетонних форм, терлен, які містять альдегіди і кетони з високим ступенем небезпеки. Наслідки їх впливу важко прогнозувати через синергічний ефект і недостатність вивчення дії на людей різних вікових груп. Встановлено ембріотоксичність, тератогенність і мутагенність метаналю. Кетони спричиняють алергодерматити. За екологічними властивостями створено спеціальні каталоги будівельних матеріалів.

Глава 15. Огляд класу карбонових кислот

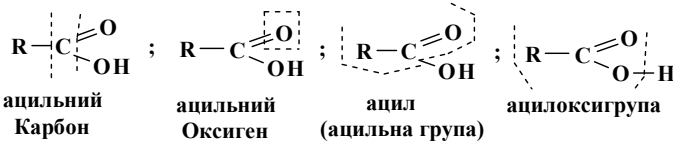
15.1. Загальна характеристика класу карбонових кислот

Карбоновими кислотами називають органічні оксигеновмісні сполуки, похідні вуглеводнів, що містять *карбоксильну* групу –COOH і відповідають загальній формулі:



де для насичених кислот $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

Функціональна **карбоксильна** група сполучає в собі **карбоніл** >C=O і **гідроксил** –OH, звідси й назва. Власні назви мають фрагменти карбонових кислот: Карбон і Оксиген карбонілу карбоксильної групи називають ацильними, від лат. *acidus* – *кислий*. Реакції введення в молекули органічних і неорганічних сполук угруповання ацилу $\text{R}-\text{C}(=\text{O})$ називають **ацилуванням**.



15.1.1. Класифікація карбонових кислот. Карбонові кислоти в залежності від будови вуглеводневого залишку R класифікують як:

- насичені, в яких C–C-ланцюг містить тільки прості σ -зв'язки (метанова, або мурашина кислота);
- циклічні, якщо R має замкнений ланцюг (циклобутанкарбонова к-та);
- ненасичені – з подвійними або потрійними зв'язками у C–C-ланцюзі;

- ароматичні, в яких карбоксильна група безпосередньо сполучається з фенільним ядром, або у вуглеводневому залишку міститься феніл;
- гетероциклічні, де R – гетероциклічний залишок, приклади, див. 15.3.



Поліфункціональні карбонові кислоти, крім карбоксильної групи, додатково можуть містити:

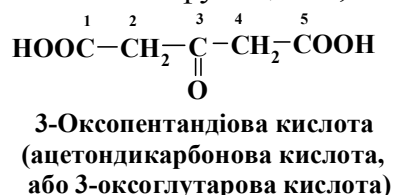
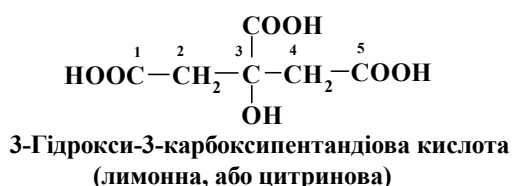
- аміногрупу $-\text{NH}_2$ тоді утворюються **амінокислоти**, *напр.*, аміноетанова кислота $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (за тривіальною назвою – гліцин);
- гідроксильну групу $-\text{OH}$ і називаються **гідроксикислотами**, *напр.*, гідроксиетанова кислота, за тривіальною назвою гліколева $\text{HO}-\text{CH}_2\text{COOH}$;
- карбоніл, або оксогрупу $>\text{C}=\text{O}$, це – **оксокислоти**, які, в свою чергу, поділяють на альдегідокислоти, *напр.*, $\text{H}(\text{O}=\text{C})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – 3-оксопропанова, і кетокислоти, $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}$ – 2-оксопропанова (піровиноградна);
- галогени, їх класифікують як галогеновмісні кислоти, *напр.*, трихлоретанова, або трихлороацетатна кислота $\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$.

За **кількістю карбоксильних груп**, які визначають основність, кислоти класифікують як:

••• монокарбонові, або одноосновні – це кислоти гомологічного ряду насичених кислот: метанова (мурашина) HCOOH ; ненасичених – пропенова $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, пропінова $\text{HC}\equiv\text{CH}-\text{COOH}$; аліциклічних: $\text{C}_4\text{H}_7\text{COOH}$ – циклобутанкарбонова або ароматичних кислот, *напр.*, бензенкарбонова (бензойна) кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, а також ізомери їх монокарбонових гомологів.

••• дикарбонові, або двоосновні – це кислоти з двома карбоксильними групами; їх поділяють на насичені, *напр.*, $\text{HOOC}-\text{COOH}$ – етандіова (щавлева), $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – пропандіова (малонова) кислота, та ненасичені: з подвійним зв'язком, *напр.*, $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ – *цис*-бутендіова (малеїнова) і з потрійним зв'язком: $\text{HOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ – бутиндіова (*заст.* ацетилендикарбонова) та ін. кислоти; ароматичні: фталева, див. табл. 4.5.

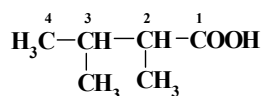
••• поліосновні (кислоти із кількома карбоксильними групами) та багатфункціональні карбонові кислоти, або зі змішаними функціями, *напр.*:



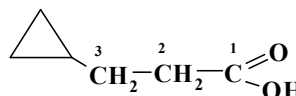
15.1.2. Номенклатура карбонових кислот. Для насичених карбонових кислот дуже поширені тривіальні назви, що історично склалися та пов'язані з джерелом їх видобування або зі зовнішнім виглядом, запахом та ін.

За номенклатурою ІUPAC складання назв вельми спрощено: до основи найдовшого С–С-ланцюга, з урахуванням карбоксильної групи, яка визначає відлік, додають суфікс **–ов** (зі закінченням **-а**) і слово **кислота**. Локанти і назви замісників, їх помножувачі вказують у префіксі; кратні зв'язки – суфіксами **-ен** або **-ін**, їх локанти і помножувачі (**-ді-**, **-три-**)

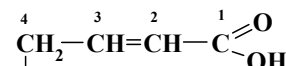
вказують
перед відп.
суфіксами.



2,3-Диметилбутанова кислота

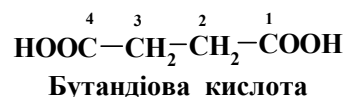


3-Циклопропілпропанова кислота



4-Хлоробут-2-єнова кислота

Для дикарбонових кислот використовують подвійний суфікс **–діов(а)**. Ацильний залишок за номенклатурою ІUPAC має назву відповідного алкану з додаванням суфікса **–ойл**, напр., **CH₃СОСІ** – *етаноїлхлорид* (тривіальна назва – *ацетилхлорид*).

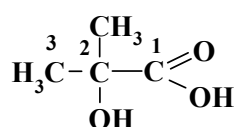


Бутандіова кислота

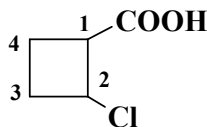
Ацилоксигрупу називають за назвою алкану, але відрізняють за суфіксом **–оат** у назвах похідних карбонових кислот – естерів, напр., **H–C(=O)ОС₂H₅** – етилметаноат (етиловий естер метанової кислоти або за раціональною номенклатурою – етилформиат, суфікс [*i*]at).

Карбоксильна група є найстаршою за всі ін. функціональні групи, вона визначає нумерацію ланцюга, тому ін. групи (**–ОН**, **>C=O**) вказуються у префіксі, як замісники за абеткою.

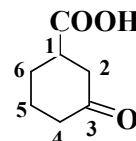
В назвах аліциклічних і гетероциклічних кислот додається словосполучення – **карбонова кислота**.



2-Гідрокси-2-метилпропанова кислота

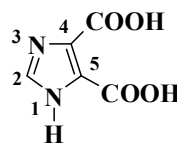


2-Хлороциклобутан-карбонова кислота

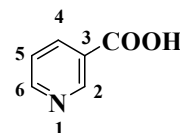


3-Оксоциклогексан-карбонова кислота

Увага! У гетероциклічних кислот нумерацію циклу визначає **гетероатом**. Розташування карбоксилу вказує локант перед функцією і назва «*карбонова кислота*».

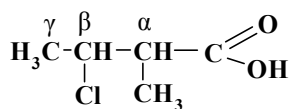


Імідазол-4,5-дикарбонова кислота

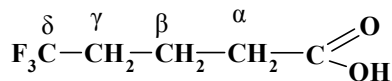


Азін-3-карбонова кислота (піридин-3-карбонова кислота)

Крім цифрової нумерації ланцюга, номенклатура ІUPAC допускає для заміщених похідних кислот позначку грецькими літерами (**α**, **β**, **γ**, **δ**), у цьому випадку Карбон карбоксильної групи не позначається, напр.:

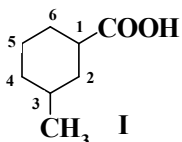


α -Метил- β -хлоробутанова кислота

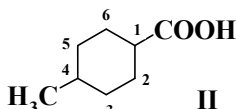


δ, δ, δ -Трифлуоропентанова кислота

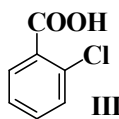
15.1.3. Ізомерія карбонових кислот лінійної будови проявляється як структурна ізомерія вуглеводневого залишку, *напр.*, масляна та ізомасляна кислоти, *див. табл. 4.5*, і ізомерія положення замісників (I і II) або (III і IV).



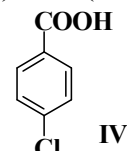
3-Метилциклогексан-карбонова кислота



4-Метилциклогексан-карбонова кислота

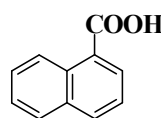


орто-Хлоробензен-карбонова кислота

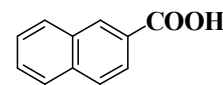


пара-Хлоробензен-карбонова кислота

Нафталенові монокислоти ізомерні за α - і β -положеннями карбоксильної групи. У ненасичених кислот, крім вищенаведених видів ізомерії, виникає ізомерія положення кратного зв'язку, *напр.*, бут-2-єнова і бут-3-єнова кислоти, *див. табл. 4.5*.

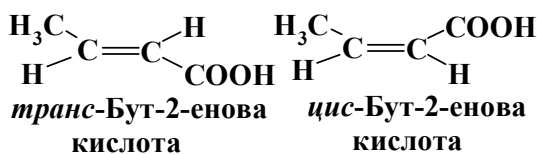


α -Нафталенкарбонова кислота (α -нафтойна)



β -Нафталенкарбонова кислота (β -нафтойна)

Їх ізомерію також доповнює *цис*-, *транс*-ізомерія щодо розташування груп навколо площини подвійного зв'язку.



транс-Бут-2-єнова кислота

цис-Бут-2-єнова кислота

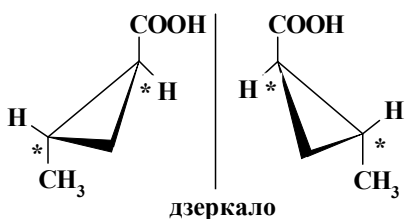
Для аліциклічних кислот також існує *цис-транс*-ізомерія, що виникає через різні розташування угруповань щодо площини циклу.



цис-2-Метилциклопропан-карбонова кислота



транс-2-Метилциклопропан-карбонова кислота



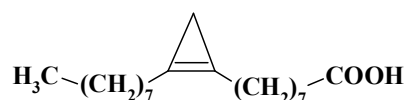
D,L-Енантіомери *транс*-2-метилциклопропанкарбонової кислоти

Виникнення хіральних центрів (C^*) у геометричних ізомерів циклічних кислот приводить до утворення оптичних ізомерів.

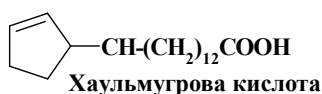
15.2. Знаходження в природі органічних кислот

Органічні кислоти широко представлені в природі. Плоди і сік цитрусів, яблук, а також горобина, барбарис, махорка, ін. збагачені на лимонну й яблучну кислоти. Сорбінову кислоту також виділено зі соку горобини. Листя рослин роду тютюну містять нікотинову кислоту. Живиця, каніфоль, талове масло хвойних порід дерев містять т. зв. *смоляні* кислоти з будовою трициклогексанової конденсованої системи, іноді з різним положенням 1 або 2-х подвійних зв'язків в різних циклах, брутто-формули $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$.

Ацетатна кислота у вільному стані міститься у багатьох рослинах. Ацетатна і пропіонова кислоти утворюються в природі при бродінні вуглеводів під дією «оцтового грибка» та кількох ін. видів бактерій, *відп.* Масляну кислоту виявлено в нафті та вершковому маслі (до 4 %). Ізوماляна кислота міститься в нафті та коренях арніки. Валеріанова кислота є одним з продуктів перегонки деревини та кам'яного вугілля, а її ізомер – $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$, міститься у корені валеріани лікарської, чайному листі, кількох видах цитрусових. Капронова – є компонентом гліцеридів молочних жирів, кокосової та пальмоядрової олії. Вищі жирні кислоти є компонентами гліцероліпідів, *напр.*, *цис-*, *цис-*ізомери лінолевої кислоти і ліноленова кислота містяться у соняшниковій, соєвій, маковій, лляній, конопляній оліях. Тетролову кислоту $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-COOH}$ знайдено в оліях мигдалю і оливок. Ненасичені циклічні кислоти: стеркулову – входить до складу олії насіння *Sterculia foetida*, та хаульмуговоу – компонент піретринів і насіння індійських рослин *Taraktogenos kurzii*, *Hydrocarpus wightinia*, застосовують



Стеркулова кислота



Хаульмугова кислота

у медицині для лікування лепри (прокази).

Природні воски – жироподібні речовини тваринного або рослинного походження, за хімічним складом – це естери вищих карбонових кислот і вищих спиртів, причому і ті, й інші містять парну кількість атомів. *Смола природна* (тваринного походження) – *шелак*, що виробляється комахами – лаковими червцями, за складом є сумішню аліфатичних поліоксикислот.

Серед *дикарбонових кислот* – щавлева і бурштинова утворюються при бродінні вуглеводів за дією грибків, мають рослинне походження; бурштинову містить буре вугілля, природні смоли, бурштин (звідси й назва).

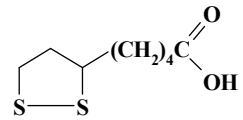
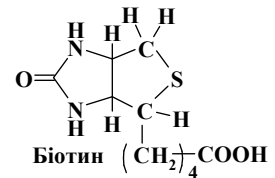
Встановлено цікаві відомості про геометричні ізомери ненасичених дикарбонових кислот – малеїнову і фумарову кислоти. Малеїнову кислоту не знайдено в природі, але фумарова – міститься у грибах, рослинах, лишайниках. Її невеликий вміст встановлено у всіх клітинах організмів як проміжного продукту окиснення вуглеводів (цикл Кребса) і кінцевого – на I етапі синтезу сечовини (цикл Кребса-Хенсенлайта) – процесі детоксикації в організмі амоніаку, який є продуктом перетворення білкового азоту.

Різні групи природних БАР за будовою є кислотами. Серед **вітамінів** це: •• **фолієва кислота** (вітамін В₉), що поширена в тканинах рослин і тварин, виробляється кишковою мікрофлорою людини й у формі коферментів переносить радикали для побудови амінокислот, пуринових основ;

•• **вітамін F** умовно об'єднує групу нена-

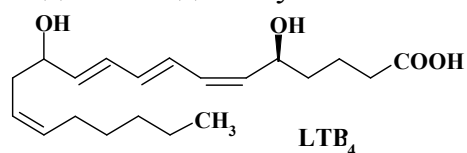
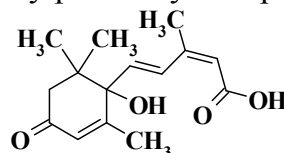
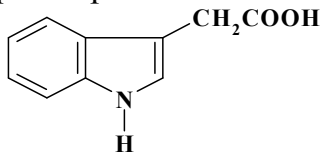


сичених кислот, необхідних організму для побудови мембран клітин: арахідонову $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, олеїнову, лінолеву, ліноленову; •• **біотин (вітамін Н)** синтезується у кишечнику тварин і людини і є фактором росту бактерій азотфіксаторів; являє собою гетероциклічну кислоту – біциклічну конденсовану систему тіофану й імідазолідіону. Як кофермент біотин бере участь у оборотних реакціях карбоксилування-декарбоксилування біосинтезу ліпідів, нуклеїнових і амінокислот та ін.; •• **ліпоева кислота – вітамін N**, є фактором росту дріжджів, бактерій, рослин і тварин; •• у вигляді лактону гулонової кислоти існує **аскорбінова кислота – вітамін С**.



•• Серед **природних біорегуляторів росту рослин** головне місце займають ауксини, їх важливим представником

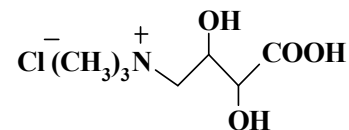
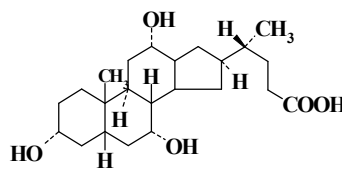
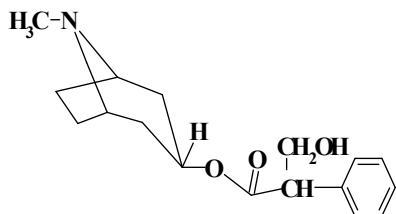
є 3-індолілацетатна кислота, що стимулює ділення клітин в рослинах і синтез білка. Також кислотами є інші біорегулятори рослин – інгібітори росту та переводу рослини до стану спокою, *напр.*, багатофункціональна **абсцизова кислота** з будовою сесквітерпеноїдів. Зараз доведено стимулюючу роль органічних кислот у рослин у створенні здатності до посухостійкості.



(де «4» – кількість подвійних зв'язків)

•• Природні ненасичені гідроксикислоти складають групу **лейкотриєнів** – ліпідних біорегуляторів з високою активністю, що синтезуються в живих організмах як реакція на певний подразник, *напр.*, на запальний процес.

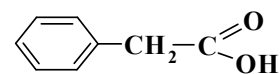
•• До складу рослин родини пасльонових (блекота чорна, беладона, дурман), а також різних видів скополії та мандрагори входить α -феніл- β -гідроксипропанова кислота (тропова) у вигляді похідного – естеру спирту тропіну, що відноситься до **алкалоїдів групи атропіну** й виконує важливу біохімічну і фізіологічну функцію блокатора *m*-холінорецепторів та ін.



•• Основною частиною жовчі людини і тварин є жовчні кислоти – холева, глікохолева та ін., в яких карбоксильна група сполучається із залишком стероїдної будови. Структура жовчних кислот сприяє процесу травлення,

вони перетворюють нерозчинні у воді речовини у розчинні, що допомагає всмоктуванню ліпідів у кишківнику тварин, гідробіонтів і людини.

•• Серед природних кислот в організмах тварин, присутня фенілетанова кислота; секрет спеціальних залоз, що її містить, має функцію втримання конкурентів.

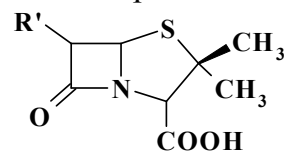


Фенілетанова кислота

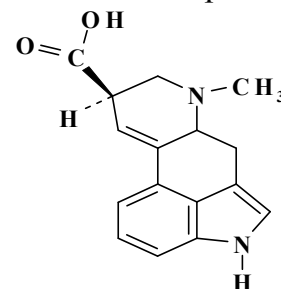
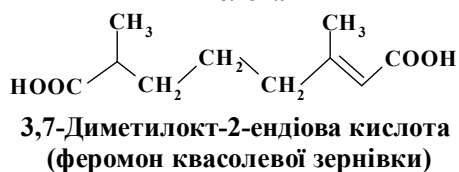
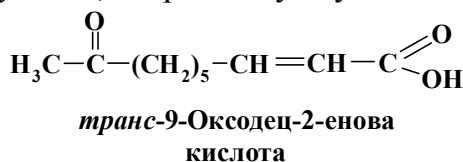
•• Деякі кислоти в організмах рослин і тварин несуть захисну функцію, напр., метанова (мурашина) кислота у мурашок, антоплеурин – амінопохідне 2,3-дигідроксибутанової кислоти, у морських актиній.

•• Крім того, мурашина кислота відповідає за сигнал тривоги у мурашок, тобто виконує функцію **феромонів**. Будову аліфатичної ненасиченої дикарбонової кислоти має також статевий феромон квасолевої зернівки – 3,7-диметилокт-2-ендіова кислота.

•• Природні кислоти є **атрактантами**, запах яких притягує обпилювачів, жертв, особин ін. статі). Так, молочна кислота м'язів людини є хемомедіатором комарів; *транс*-9-оксодец-2-енова кислота маток бджіл виконує кілька атрактивних функцій, зокрема збуджує самців у шлюбний період.



Загальна формула пеніцилінів G, V та ін. груп



Лізергінова кислота

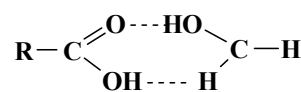
•• Серед **антибіотиків**, відомих своєю антибактеріальною дією широкого спектра, будову бігетероциклічних систем з карбоксильною функціональною групою мають пеніцилін, цефалоспорин і т. ін.

•• Серед рослинних **отрут** найсильнішими є мікотоксини, що продукуються грибами, т.зв. ергоалкалоїдами, до їх складу входять тетрапептиди, компонентом останніх є лізергінова кислота з дуже сильним ефектом впливу на психіку. Її діетиламід є потужним галюциногеном наркотичної дії; джерелом лізергінової кислоти є ріжки на житі. Завдяки встановленим корисним лікувальним ефектам зараз ліки на основі ергоалкалоїдів застосовують в медицині (зниження серцебиття, сприяння скороченню м'язів матки при родах). Знаходження в природі і властивості амінокислот *див.* 16.1.3.

15.3. Фізичні властивості й особливості карбонових кислот

Агрегатний стан насичених карбонових кислот C_1-C_{10} – рідкий, їхні т. кип. є високими, починаючи з першого члена гомологічного ряду, причому за величиною вони вищі, ніж у спиртів. Це пояснюється утворенням міцніших (через значно більшу полярність карбонових кислот), в порівнянні зі спиртами, міжмолекулярних водневих зв'язків, що приводить до створення лінійних полімерних ланцюгів. До того ж, карбонові кислоти здатні

утворювати стійкі димери циклічної будови через водневі зв'язки і переважно знаходяться саме у цьому стані. Зміна агрегатного стану на твердий спостерігається у насичених карбонових кислот



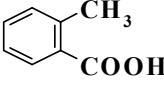
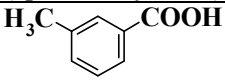
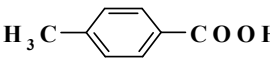
Димер циклічної будови

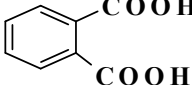

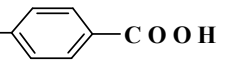
вже з 11-го гомолога. В гомологічному ряду кислот спостерігається звичайне зростання т. кип. Цікава закономірність проявляється при порівнянні т. топ. у кислот з парною кількістю атомів С: їхні т. топ. значно вищі, ніж у кислот з непарною кількістю атомів С у ланцюзі. Явище пояснюється різним розташуванням кінцевих полярної ($-\text{COOH}$) і неполярної ($-\text{CH}_3$) частин молекули щодо вісі молекули, що є причиною послаблення їх взаємодії у кристалічних ґратках у непарних або посилення – у парних кислот.

Фізичний стан ненасичених кислот залежить від розташування подвійного зв'язку молекули та просторового розташування замісників щодо кратного зв'язку (*напр.*, т. топ. ізомерів бут-2-єнної кислоти, *табл.* 4.5). Твердими є ароматичні, насичені та ненасичені дикарбонові кислоти. *Транс*-ізомери ненасичених і дикарбонових кислот більш стійкі, ніж *цис*-ізомери. Розчинність насичених кислот у воді зменшується вже у валеріанової кислоти, у ненасичених – обмежується у кротонової кислоти; ароматичні, вищі насичені і вищі ненасичені кислоти дуже погано розчиняються у воді. Для рідких кислот є характерними специфічні запахи: ізомасляна кислота має запах згіркої олії (очевидно, тому й назва). Різкий запах відрізняє акрилову, мурашину, ацетатну кислоти. Специфічні запахи застарілого і козячого жиру мають, *відп.* масляна та капронова кислоти.

Таблиця 4.5 – Номенклатура і фізичні властивості органічних кислот

| Монокарбонові насичені кислоти | | | Моно- і дикарбонові ненасичені кислоти | | |
|--|-------------|-------------|---|-------------|-------------|
| Формула / назва IUPAC (тривіальна назва) | Т. кип., °С | Т. топ., °С | Формула / назва IUPAC (тривіальна назва) | Т. кип., °С | Т. топ., °С |
| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| HCOOH /Метанова (мурашина) | 101 | 8,4 | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ /Пропєнова (акрилова) | 141 | 12-13,5 |
| CH_3COOH /Етанова (ацетатна) | 118 | 16,6 | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ /Метилпропєнова (метакрилова) | 160,5 | 16 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ /Пропанова (пропіонова) | 141 | -21 | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ /Бут-3-єнова (вінілацетатна) | 163 | -39 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ /Буганова (масляна, бугиратна) | 164 | -5 | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$ <i>транс</i> -Бут-2-єнова /кротонова | 184,7 | 71,7 |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ /Метилпропанова (ізомасляна) | 154,4 | -46 | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ <i>цис</i> -Бут-2-єнова/ізокротонова | 169 | 15,5 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ /Пентанова (валеріанова) | 186 | -34 | $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ <i>цис</i> -Октадец-9-єнова/олеїнова | 286 | 14 |

| Продовження табл. 4.5. | | | | | |
|--|------------------|--------------|--|------------------------|-------------|
| 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| CH₃(CH₂)₄COOH /Гексанова (капронова) | 205 | -3 | C₁₇H₃₃COOH /транс-Октадец-9-єнова (єлаїдинова) | 225 ² | 44,2 |
| CH₃(CH₂)₅COOH /Гептанова (єнантова) | 223 | -8 | CH₃CH=CH-CH=CHCOOH /транс-, транс-Гєкса-2,4- дїєнова (сорбінова) | 228 (роз.) | 134 |
| CH₃(CH₂)₆COOH /Октанова (каприлова) | 239 | 17 | C₁₇H₃₁COOH /цис-цис-октадека-9,12- дїєнова (лінолева) | 210 5 мм рт.ст. | -5,2 |
| CH₃(CH₂)₇COOH /Нонанова (пеларгонова) | 255 | 15 | C₁₇H₂₉COOH /цис-цис-, цис-Октадека- 9,12,15-триєнова (ліноленова) | 184 | 11- 11,3 |
| CH₃(CH₂)₈COOH /Деканова (капринова) | 270 | 32 | CH≡C-COOH /Пропінова (пропіолова) | 83- 84 ³ | 18 |
| CH₃(CH₂)₉COOH /Ундеканова (ундецилова) | 284 | 28 – 30,5 | CH₃-C≡C-COOH /Бут-2-їнова (тетролова) | 203 | 78 |
| CH₃(CH₂)₁₀COOH /Додеканова (лауринова) | 299 | 44 | CH₃-(CH₂)₇C≡C-(CH₂)₇-COOH /Октадец-9-їнова (стеаролова) | 189 ⁴ | 48,5 |
| CH₃(CH₂)₁₂COOH /Тетрадеканова (міристинова) | 251 ¹ | 54 | цис-НООС-CH=CH-COOH /цис-Бутєндїова (малєїнова) | - | 130 |
| CH₃(CH₂)₁₄COOH /Гєксадеканова (пальмітинова) | 300 | 64 | транс-НООС-CH=CH-COOH / транс-Бутєндїова (фумарова кислота) | - | 286 |
| CH₃(CH₂)₁₆COOH /Октадеканова (стеаринова) | 360 (роз.) | 69,4 | НООС-C≡C-COOH /Бутиндїова (ацетилєндикарбонова) | - | 179 роз. |
| Дикарбонові насичєні кислоти | | | Карбонові ароматичні кислоти | | |
| НООС-COOH /Етандїова (оксалатна, щавлева) | - | 1895 | C₆H₅-COOH /Бєнзенкарбонова (бєнзойна) | 249,2 | 122 |
| НООС-CH₂-COOH /Пропандїова (малєнова) | - | 136 роз. |  /орто-Мєтилбєнзенкарбонова (орто-толуїлова) | 258,5 | 107 |
| НООС-(CH₂)₂-COOH /Бутандїова (бурштинова) | - | 183 |  /мєта-Мєтилбєнзенкарбонова (мєта-толуїлова) | 263 | 111,7 |
| НООС-(CH₂)₃-COOH /Пєнтандїова (глутарова) | 303 | 98 |  /пєра-Мєтилбєнзенкарбонова (пєра-толуїлова) | 274 | 178 |
| НООС-(CH₂)₄-COOH /Гєксандїова (адипїнова) | 265 ¹ | 150 | C₆H₅-CH₂-COOH /Фєнїлетанова (фєнїлацєтатна) | 266,5 | 76,9 |

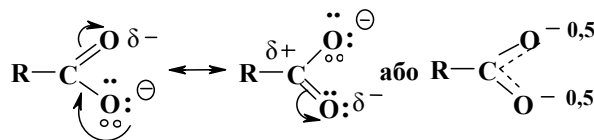
| Продовження табл. 4.5. | | | | | |
|--|--------------------|-------|--|----------|----------------------|
| HOOC-(CH₂)₅-COOH /Гептандіова (пімелінова) | - | 105 | C₆H₅-CH=CH-COOH /транс-3-Фенілпропенова /цис-3-фенілпропенова (транс-, цис-цинамонова) | 300 - | 133 68 |
| HOOC-(CH₂)₆-COOH /Октандіова (коркова, суберинова) | 279 ¹ | 144 |  /Бензен-1,2-дикарбонова (фталева, або орто-фталева) | - | 200 роз. |
| HOOC-(CH₂)₇-COOH Нонандіова кислота (азелаїнова) | 108- 110 | 106,5 |  /Бензен-1,3-дикарбонова (ізофталева) | - | 348 |
| HOOC-(CH₂)₈-COOH /Декандіова (себацінова) | 294,5 ¹ | 134,5 |  /Бензен-1,4-дикарбонова (терефталева) | - | 425; субл. 300 |

¹ за умов 100 мм рт. ст. ² 10 мм рт. ст. ³ 50 мм рт. ст. ⁴ 1,8 мм рт. ст. (роз. – розкладання).

15.4. Хімічні властивості карбонових кислот різних типів

Своєрідність карбоксильної групи, її біфункціональність приводять до ефекту впливу C=O і OH груп одна на одну, що і відрізняє властивості кислот від ін. карбонільних сполук. Типовою властивістю кислот є дисоціація їхніх водних розчинів на катіон H⁺ і кислотний залишок. Низький ступінь їх дисоціації характеризують карбонові кислоти як слабкі електроліти.

Прояви взаємовпливу відбиваються на своєрідній будові ацилоксианіона, а саме – делокалізації електронної густини між атомом C і електро-негативними втомами O, її рівномірному «розмазуванні» вздовж зв'язків цього фрагмента молекули і відносному вирівнюванні:



За оцінкою можливих напрямків реакційності карбонових кислот можна виділити чотири основні центри хімічної здатності їх молекул:

- 1) –O–H-зв'язок і реакції заміщення H внаслідок дисоціації кислоти;
- 2) >C[⊕]=O-зв'язок і можливість нуклеофільного заміщення за атомом C;
- 3) C–OH-зв'язок, його розрив в результаті нуклеофільного заміщення за ацильною групою (Nu – нуклеофіл);
- 4) йонізація CH-зв'язків α-C-атома через взаємний вплив атомів в молекулі з утворенням енольних форм;
- 5) вільнорадикальне заміщення H біля α-C-атома.

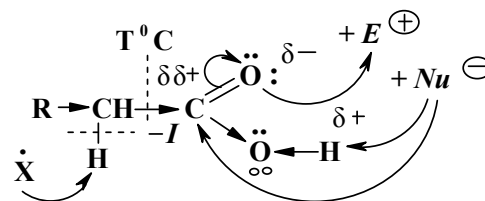


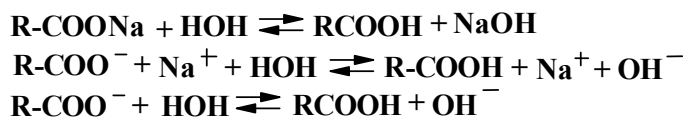
Рис. 4.12 – Напрямки дії електрофілів, нуклеофілів і радикалів на молекулу карбонової кислоти

Крім того, карбонові кислоти здатні відщеплювати CO₂ при нагріванні в реакціях декарбоксилювання, тобто з розривом "C-C-зв'язку, див. рис.4.12, і за певних умов відновлюються і окиснюються.

I. Реакції з розщепленням O–H-зв'язку. Заміщення протона в карбонових кислотах відбувається при дії лужних, лужноземельних металів, їх оксидів, амідів, гідридів, NH₃, реактивів Грин'єра і лугів з утворенням солей. Реакція з лугами є типовою реакцією кислот з виявленням кислотних властивостей, які у них сильніші, ніж у спиртів, оскільки луги не здатні викликати йонізацію спиртів. Метанова кислота є насильнішою в ряду кислот (дайте пояснення).



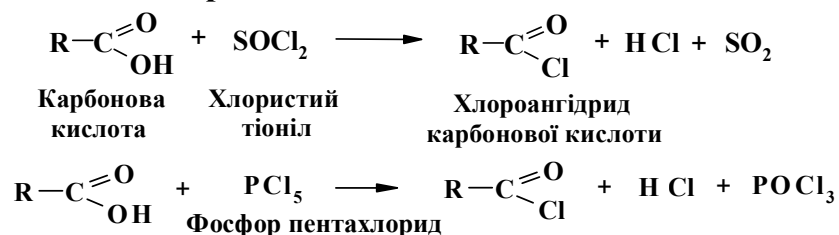
Солі карбонових кислот гідролізуються у водних розчинах з лужною реакцією, рН > 7:



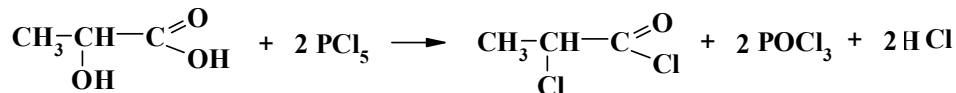
2. Реакції з розщепленням C–OH-зв'язку.

2а. Реакція естерифікації, див. 13.4.А3.

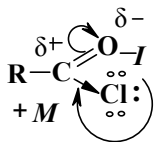
2б. Реакція з неорганічними галогенідами SOCl₂, PCl₃, PBr₃ і PCl₅:

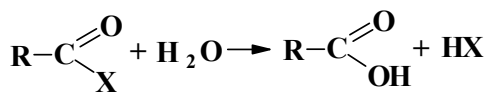


Дикарбонові та гідроксикислоти реагують за двома OH-групами:



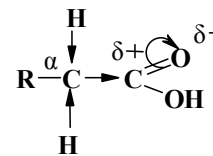
2в. Нуклеофільне заміщення за ацильним Карбоном (S_N) галогеноангідридів із синтезом цінних похідних карбонових кислот – амідів, ангідридів, кислот:



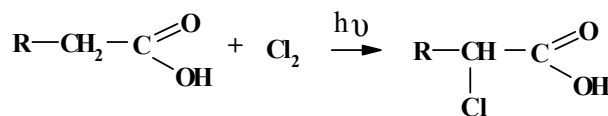


Гідроліз – характерна реакція нітрил- $R-C\equiv N$ і ацилпохідних з $X = Hal, NH_2, OR'$.

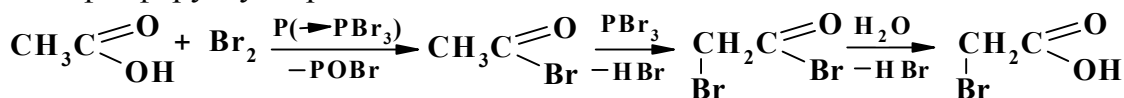
3. Реакції з розщепленням "С–Н-зв'язку. Підвищена рухливість атома Гідрогену біля α -С-атома пояснюється зсувом електронної густини від атома в бік карбоксильної групи і необхідністю компенсувати її відтік за рахунок зсуву електронної пари від атомів Гідрогену, по відношенню до яких С є більш електронегативним. Ефект такого роду – послаблення зв'язку С–Н з можливим заміщенням протона, має назву **СН-кислотності**.



За умов освітлення реакція з галогенами проходить за типом радикального заміщення S_R і добре ілюструє СН-кислотність:

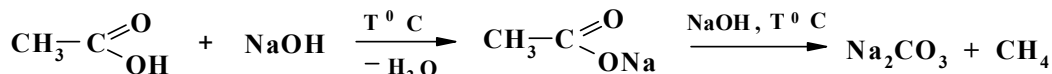


До цього типу відноситься іменна реакція Гелля-Фольгарда-Зелінського – бромовання (хлорування) карбонових кислот в присутності червоного фосфору з утворенням α -галогенозаміщених кислот:

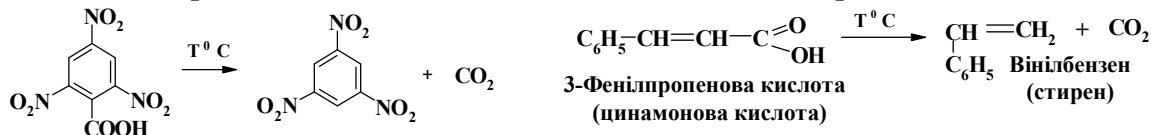


4. Реакції з розщепленням С–С-зв'язку.

4а. Декарбоксілювання кислот – реакція відщеплення молекули карбон(IV) оксиду відома як **реакція Дюма**. Нижчі карбонові кислоти дуже стійкі до нагрівання, тому їх декарбоксілюють у вигляді солей.

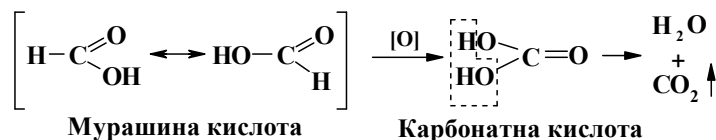


4б. Декарбоксілювання заміщених і ненасичених ароматичних кислот:

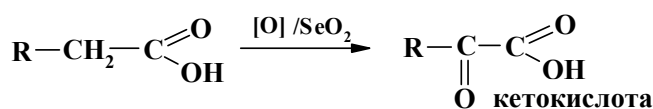


5. Реакції окиснення та відновлення – обидва процеси монокарбонових насичених ациклічних кислот ідуть дуже важко, єдина мурашина кислота через її двоїсту природу, що робить її й альдегідом теж, має властивості відновника і легко окиснюється різними окисниками.

5а. Дією O_2 вона окиснюється до карбонатної кислоти, яка через нестійкість розкладається:

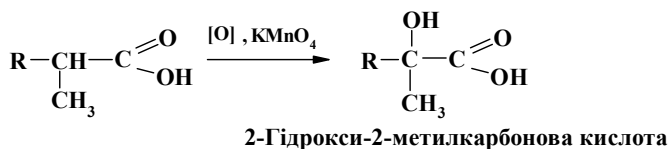


5б. Інші насичені кислоти окиснюються до кетокислот:

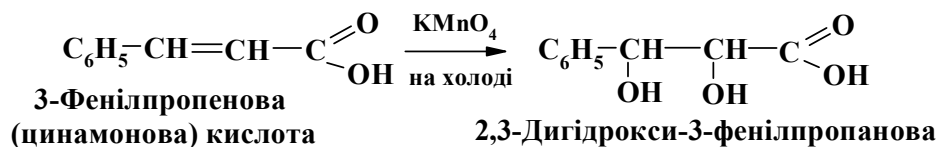
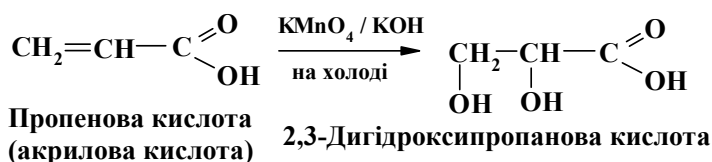


5в. Карбонові кислоти з третинним атомом Карбону в С–С-ланцюзі

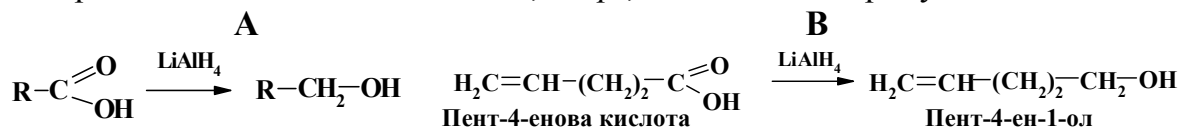
в результаті окиснення перетворюються на гідроксикислоти:



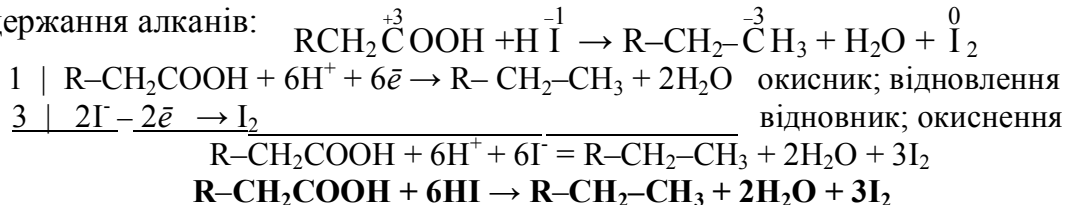
5г. Ненасичені та ароматичні кислоти окиснюються набагато легше, ніж насичені:



6. Відновлення насичених (А) і ненасичених (В) карбонових кислот до первинних спиртів відбувається при зниженому тиску або через використання сильних відновників, *напр.*, літій алюмогідриду:

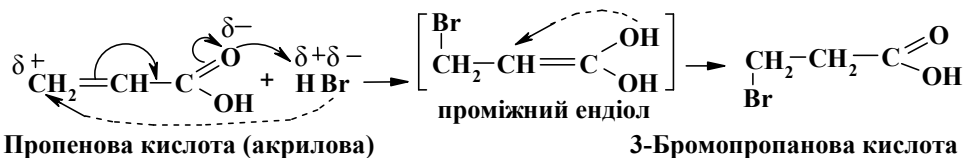


У випадку дії як відновника HI процес окиснення-відновлення йде до одержання алканів:



7. Реакції приєднання ненасичених карбонових кислот.

7а. Крім усіх типових реакцій, властивих карбоновим кислотам і переліченим вище, ненасичені кислоти вступають в реакції приєднання за подвійним зв'язком, утворюючи в залежності від реагенту різноманітні похідні. Механізм приєднання несиметричних молекул (галогеноводні, вода та ін.) суперечить правилу Марковникова:



7б. Окремий випадок реакції приєднання – це **полімеризація** ненасичених кислот і деяких їх похідних – естерів, амідів.

Корисний пластик, ксенобіотик доквілля – поліметилметакрилат, відомий як «органічне скло», одержують методом радикальної полімеризації метилметакрилату:



15.5. Наслідки забруднення довкілля карбоновими кислотами

Багато карбонових кислот застосовують у виробництві естерів, ліків, метанолу, барвників, духмяних речовин, пестицидів різного напрямку дії, консервантів, для обробки шкір (ацетатна, мурашина, бензойна, хлороацетатна, молочна ін.), що вже є джерелами ймовірного забруднення довкілля.

Полімерна промисловість, обробка текстилю, виробництво штучних волокон (ацетатний шовк, поліефірні волокна: лавсан, капрон, найлон), пластифікаторів, алкідних смол застосовують такі кислоти, як акрилова, ацетатна, бурштинова, адипінова, фталева, терефталева, витоки або скиди яких небезпечні для біосфери. Виробництво синтетичних жирів, мастил, харчових добавок, напоїв, фруктових есенцій використовує вищі жирні кислоти, а також молочну та ди- та трикарбонові кислоти: винну (див. 8.4.П.4.1), яблучну $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(OH)-COOH}$, лимонну (див. 15.1.2).

Вищі карбонові кислоти є складовими **детергентів** – синтетичних миючих засобів (СМЗ: рідкі мила, шампуні, синтетичні пральні порошки, емульсії). Неможливо уявити собі органічний синтез без участі представників класу карбонових кислот (трифлуороацетатної, малонової, крононової); деякі кислоти застосовують для аналітичних цілей (щавлева).

Саме через промислову складову багатьох напрямків, карбонові кислоти попадають до біосфери. Оскільки викиди їх до ґрунтів є обмеженими, а через високі т. кип. проникнення до атмосферного повітря є мало ймовірним, то значною мірою від токсичної дії кислот страждає гідросфера, погіршується якість поверхневих вод та виникає загроза її мешканцям – гідробіонтам. Стічні води, забруднені добре розчинними детергентами, органічними кислотами та їхніми похідними, потрапляють до природних водойм і, з одного боку, самі чинять негативну дію, а з іншого боку, знижуючи рН води, переводять до розчиненого стану важкі метали, утворюють комплекси з канцерогенними сполуками, що ще більше погіршує екологічний стан водойм і відбивається на акумулюючій здатності гідробіонтів.

Також слід враховувати, що органічні кислоти виникають у прісних і морських водах внаслідок внутрішніх гідрохімічних процесів, які пов'язані з життєдіяльністю водоростей, планктону, ціанобактерій, мікроорганізмів різних родин, риб і тварин. Природне утворення карбонових кислот можливе в результаті • фізіологічних процесів живих рослинних і тваринних клітин і виділень організмів; • відмирання гідробіонтів; • біохімічних взаємодій організмів різних царств, *напр.*, коралових поліпів і динофлагелатів, водоростей і бактерій, вищих рослин і бульбочкових бактерій або актиноміцетів і грибів; • процесів катаболізму – ферментативного розкладання природних полімерів – білків, полісахаридів або складних ліпідів.

Отже, одним з поширених компонентів природних вод серед органічних речовин є саме органічні карбонові та гумусові кислоти.

Лактони нижчих гідроксикарбонових кислот небезпечні для біоти довкілля через сильні лакриматорні (сльозоточиві) властивості.

Особливо небезпечними для довкілля є такі поширені кислоти.

Акрилова кислота дратує слизові оболонки очей, кородує метали, поріг її дії 0,04 мг/дм³; ГДК_В 5 мг/м³.

Ацетатна кислота (льодяна або з $\omega > 30\%$) також має дратівні властивості, небезпечна для верхніх дихальних шляхів, спричиняє кон'юнктивіт очей, шкірні опіки; концентровані розчини CH_3COOH є смертельними при попаданні всередину організмів. ГДК_П 0,005 мг/дм³; ГДК_В 1,0 мг/дм³.

Бензойна кислота не відноситься до токсичних сполук, однак вдихання її аерозолу є причиною кашлю, нудоти, нежиті; її вміст у поверхневих водах визначається концентрацією у скидних водах і швидкістю біохімічного розкладання; до негативних наслідків її потрапляння до водойм належить зміна кисневого режиму та зменшення рН води; ГДК_В 0,6 мг/дм³.

Мурашина кислота у природних водах має як природне, так й антропогенне джерело (викиди виробництв метанолу та феноло-формальдегідних пластмас на його основі). Самоочищення водойм здійснюється через біохімічну трансформацію. ГДК_В 3,5 мг/дм³. У забруднених водоймах вміст HCOOH становить 0–830 мкг/дм³, у ґрунтових водах – 235 мкг/дм³. Сезонні зміни забруднення пов'язані з інтенсивністю її біорозкладання.

Пропанова кислота погіршує такі органолептичні властивості води, як смак і запах, впливає на кисневий режим, зменшує БПК через процеси біохімічного окиснення. Її джерелом є скидні води хімічних заводів, а також природний процес анаеробного пропіоновокислого бродіння під дією пропіонових бактерій кількох родів, продуктом якого є відповідна кислота. Субстратами для такого роду перетворень є лактати та моносахариди (напр., глюкоза). ГДК_В 0,005 мг/дм³.

Молочна кислота в природі утворюється з глюкози в результаті молочнокислого бродіння під дією молочнокислих бактерій. Ферментативне перетворення її відбувається до лактатів, етанолу і CO_2 або до лактату і ацетату в залежності від виду бактерій. У воді молочна кислота знаходиться, як у молекулярному, так і в йонному стані ($pK_a = 3,5$). Її вміст у водах коливається в залежності від пори року, що пояснюється інтенсивністю біохімічних процесів перетворення та розкладання органіки у воді. Вміст молочної кислоти від 0,1 до 0,4 мкг-екв/дм³. ГДК_В 0,9 мг/дм³.

Бутанова, або масляна кислота теж є кінцевим продуктом природного бродіння, це т. зв. маслянокисле бродіння – анаеробний процес перетворення цукристих речовин під дією бактерій роду *Clostridium*. Лімітуюча ознака шкідливості – загальносанітарна, ГДК_В 0,7 мг/дм³.

Кротонова кислота у вигляді естерів, похідних алкіланлідів і амідів – кристалічних речовин, використовується як фунгіцид, інсектицид і акарицид (каратан), які можуть забруднювати ґрунт і водойми.

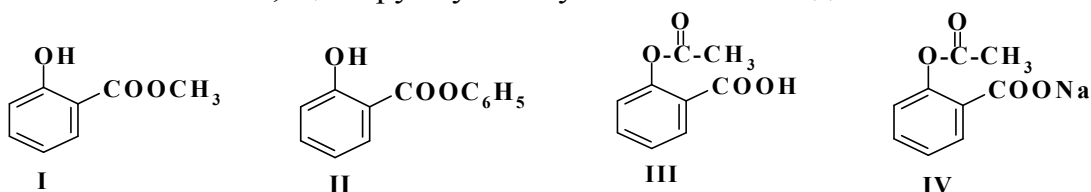
Ймовірними шляхами попадання *адипінової кислоти* до навколишнього середовища є викидні автомобільні гази (оскільки такий естер, як етиладипіноат, додається до бензину для підвищення октанового числа),

харчова промисловість (харчова добавка до безалкогольних напоїв) і виробництво ВМС (як сировина для синтезу полігексаметиленадіпінамиду). До отруйних кислот відноситься *щавлева*, також токсичним є її хлороангідрид. ГДК в повітрі деяких поширених кислот наведено у *табл. 4.6*.

Таблиця 4.6 – Гранично-допустимі концентрації карбонових кислот

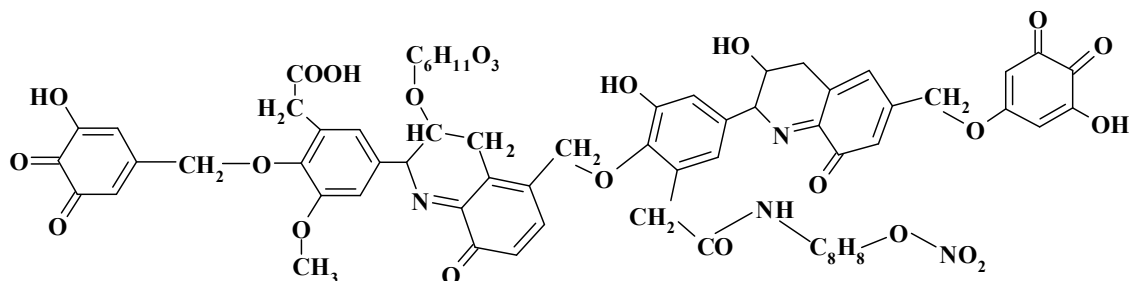
| Капронова | Малеїнова | Трифлуороацетатна | Хлороацетатна | Щавлева |
|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| 5 мг/м ³ | 0,2 мг/м ³ | 2 мг/м ³ | 1,9 мг/м ³ | 1 мг/м ³ |

Сучасними ксенобіотиками доквілля, що втручаються в природний колообіг елементів, є лікарські засоби. Саліцилову кислоту та її похідні – метиловий естер (I) та фенілсаліцилат (салол, II), ацетилсаліцилову кислоту (аспірин, III) та її натрієву сіль (IV) застосовують як жарознижувальні і знеболювальні ліки, що беруть участь у метаболізмі людини:



В поверхневих водах планети значна частина органічної речовини міститься у вигляді гумусових кислот – стабільної біохімічної субстанції, продукту гуміфікації, що містить групу речовин, які утворюються в ґрунті з відмерлих рослинних і тваринних організмів, являють собою гетерогенні високомолекулярні природні сполуки.

Гумус визначає родючість ґрунту. Назва «гумусові кислоти» належить суміші гумінових і фульвокислот. Структуру складових **гумусових кислот** точно не встановлено, але експериментальні дослідження наближують будову гумінових кислот до такої:



У природних водах гумусові кислоти знаходяться у частково розчиненому стані, колоїдному й у вигляді зависей. Відносна молекулярна маса, M_r , гумінових кислот має діапазон від 500 до $2 \cdot 10^5$.

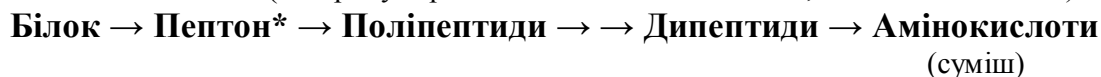
Джерело гумусових кислот – щорічний опад, який до 88–95 % мінералізується до кінцевих продуктів – CO₂, H₂O і NH₃, з участю останніх у біологічному колообігу, а від 5 до 12 % гуміфікується, тобто перетворюється в результаті трансформації органічних решток на суміш гумінових і фульвокислот.

РОЗДІЛ 5. ПРИРОДНІ БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ СПОЛУКИ

Основні природні сполуки, які мають життєво важливе значення для всіх процесів, що відбуваються в організмах бактерій, рослин, тварин і людини, беруть участь у метаболізмі та трансформаціях колообігів – це амінокислоти, пептиди, білки, вуглеводи і ліпіди (жири). Будова багатьох з них є дуже складною, рівень виконання функцій знаходиться на стадії вивчення і до кінця невідомий. Однак значні досягнення у дослідженнях речовин цих класів є очевидними. Загальні уявлення про склад, головні хімічні перетворення, утворення в природі розглядаються у цьому розділі.

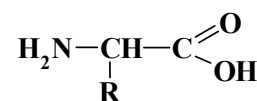
Глава 16. Амінокислоти

Внаслідок унікальних властивостей і можливостей цього різновиду карбонових кислот, їх широкого поширення в природі, функціональної значущості як складових найважливіших біополімерів – пептидів і білків різного призначення, їх ролі в життєдіяльності організмів, вони розглядаються окремо. Перші видобування амінокислот з природних джерел були справжніми відкриттями свого часу, *напр.*, гліцин і гідроксипролін одержано з желатину; лейцин, ізолейцин – з фібрину шерсті; тирозин, валін, лізин і пролін – з казеїну молока; аланін – з гідролізату шовку. Ранній метод *кислого гідролізу білка* тваринної і рослинної органіки, незважаючи на розвиток штучного синтезу пептидів, застосовується й досі у промислових масштабах за схемою (* – продукт розкладання білків ензимами, зазвичай пепсином):



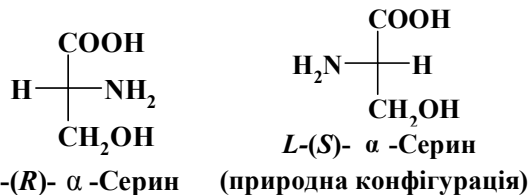
16.1. Будова амінокислот

Амінокислоти належать до багатofункціональних сполук, що містять протилежні за кислотно-основними властивостями групи: –COOH (кислотну) і основну аміногрупу –NH₂. Якщо R ≠ H, тоді атом С є хіральним і виникає можливість оптичної ізомерії. Всі амінокислоти, крім гліцину, існують у вигляді 2-х енантіомерів – оптичних *D*-, *L*-ізомерів.



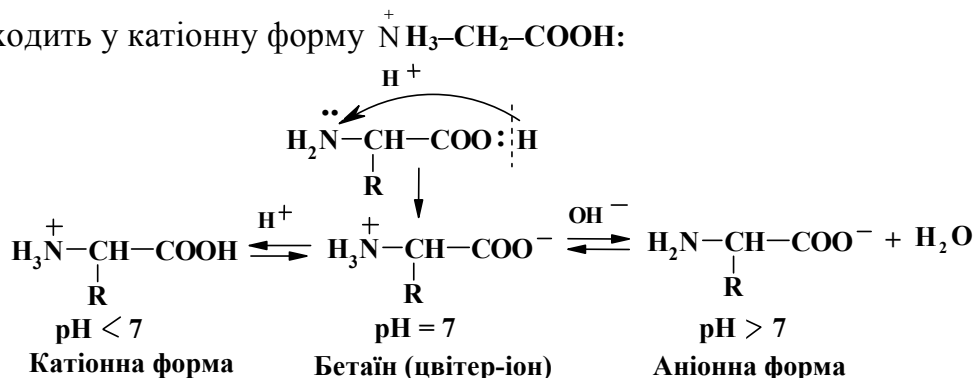
Загальна формула α-амінокислот

Встановлено, що природні амінокислоти – це α-амінокислоти, за винятком β-аланіну – продукту розпаду піримідинових нуклеотидів. Більш того, як будівельний матеріал білків вони належать до (*L*-)лівообертальних *S*-конфігурації. *D*-Антиподи виявлено лише в складі деяких бактерій і антибіотиків. Конфігурацію визначають за верхнім хіральним атомом С з віднесенням до *D*- або *L*-ряду.



Незважаючи на наявність –COOH і NH₂-груп, в ІЧ-спектрах відсутні характеристичні максимуми коливань, що властиві карбонільним сполукам й амінам. Цей факт, а також високі т. топ. є показниками йонної природи амінокислот. Дійсно, у твердому агрегатному стані амінокислоти мають

структуру внутрішньої солі. Здатність дисоціювати за карбоксильною групою у водних розчинах й одночасно приєднувати протон аміногрупою свідчить про їх амфотерність й природне існування у вигляді **біполярних йонів – бетаїнів**, або **цвітер-іонів**. Змішаність зарядів не дозволяє цвітер-іонам у водному розчині переміщуватися в електричному полі. Зміна рН середовища змінює форму існування амінокислот: при рН > 7 цвітер-іон існує в аніонній формі $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$; у кислому середовищі, рН < 7, переходить у катіонну форму $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$:



16.2. Класифікація амінокислот

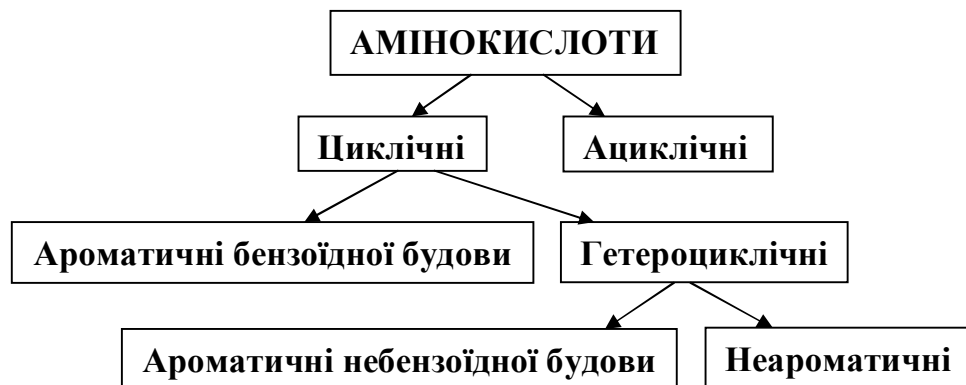


Рис. 5.1 – Класифікація амінокислот за будовою С–С-ланцюга

В залежності від присутності в природних джерелах або синтетичного одержання, амінокислоти поділяють на **природні**, що виділені з рослинних або тваринних організмів, та **штучні**, які синтезовані в лабораторних умовах. Зараз синтетичні методи розроблено для всіх природних амінокислот. Всього відомо понад 150 амінокислот різної природи.

Існують різноманітні способи класифікації амінокислот:

- за будовою С–С-ланцюга, •• за полярною природою або кислотно-основним характером бічного замісника, ••• за кількістю карбоксильних або аміногруп, •••• за біологічною функціональністю, ••••• за участю у білковому синтезі. Зупинимося на видах класифікації докладно.

- Замкненість або відкритість С–С-ланцюга амінокислот поділяє їх на циклічні і ациклічні амінокислоти за схемою на *рис. 5.1*.

Циклічні амінокислоти, в свою чергу, поділяють на *ароматичні бензоїдної будови*, до яких належать фенілаланін, тирозин, та *гетероциклічні* –

неароматичні (пролін) і ароматичні небензоїдної будови, це триптофан і гістидин. Більшість природних амінокислот є ациклічними: гліцин, аланін, серин, цистеїн, треонін і т. ін.

•• За полярністю і кислотно-основним характером бічного R амінокислоти поділяють на 4 класи, це найпоширеніша хімічна класифікація:

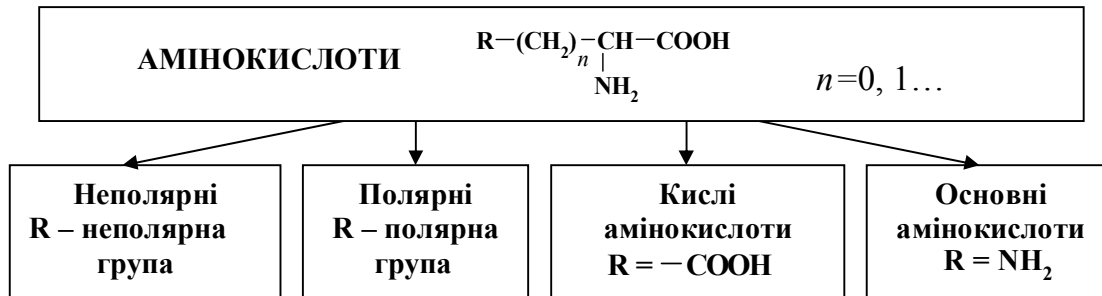
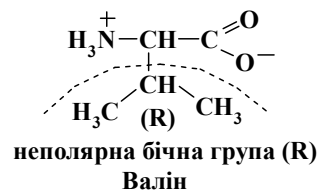
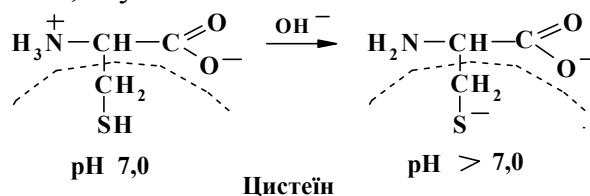


Рис. 5.2 – Класифікація амінокислот за кислотно-основними властивостями

Амінокислоти з **неполярним** бічним радикалом: гліцин, аланін, фенілаланін, ізолейцин, лейцин, метіонін, валін, триптофан, пролін. Амінокислоти нейтральної природи з бічним **полярним** R – це аспарагін, серин, цистеїн, треонін, тирозин, глютамін.



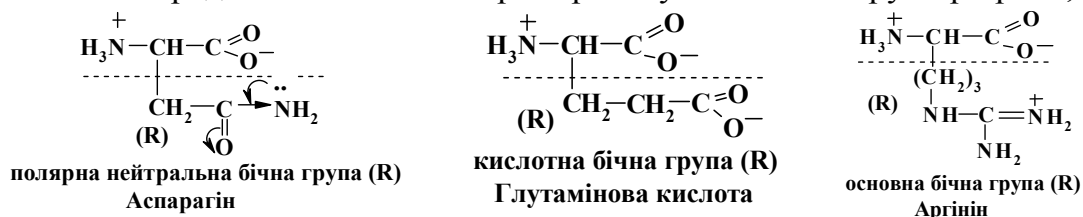
До речі, за лужних умов бічні групи цистеїну і тирозину заряджуються негативно:



До **кислих** амінокислот відносять ті, що є амінодикар-

боновими кислотами, в них число кислотних груп перебільшує число основних: аспарагінова та глютамінова кислоти, при pH 7,0 їх карбоксильні групи депротоновані і мають негативний заряд.

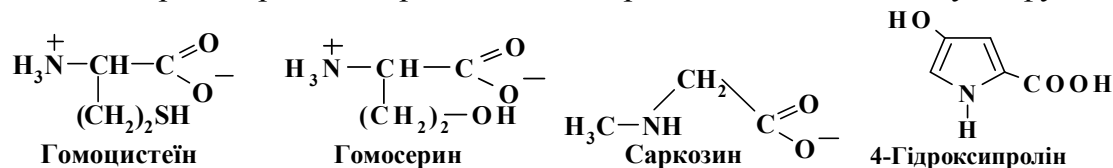
Тип **основних** кислот визначають ті, в яких кількість аміногруп (основних) більше, ніж карбоксильних, це аргінін, гістидин, лізин, бічні ланцюги яких заряджені позитивно через протонування аміногруп при pH 7,0.



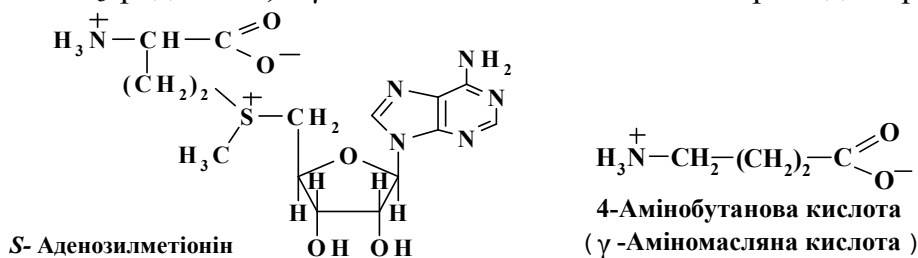
••• За кількістю карбоксильних або аміногруп розподіл ациклічних амінокислот відбувається за 4-а типами: 1) моноаміномонокарбонові, що містять одну аміно- і одну карбоксильну групи (аланін, цистеїн, серин, треонін, метіонін, валін, лейцин, ізолейцин); 2) діаміномонокарбонові, які мають дві аміно- і одну –COOH групи (аргінін, лізин); 3) моноамінодикарбонові кислоти, в яких присутні 1 аміно- і 2 –COOH групи (аспарагінова, глютамінова); 4) діамінодикарбонові кислоти містять по дві функціональні групи кислоного і основного характеру (цистин), див. табл. 5.1.

••• За біофункціональністю кислоти поділяють на **незамінні** (10 амінокислот), які не синтезуються в організмі людини і обов'язково повинні доставлятися в організм з їжею (у табл. 5.1 їх помічено літерою **н.**), і **замінні** – ті, що організм синтезує сам (у табл. 5.1 їх помічено літерою **з.**).

•••• Амінокислоти, що беруть участь у побудові пептидів і білків, є **протеїногенними** (від *гр. prōtos* – перший + *гр. genos* – походження), на відміну від **непротеїногенних**, що не входять до складу природних білків. Протеїногенні амінокислоти включають всі 20 амінокислот, що виділені з білків тварин і рослин організмів. Непротеїногенні – не несуть функції



будівельних блоків протеїнів, вони можуть бути продуктами метаболізму (гомоцистеїн) або проміжними дериватами (від *англ. derivate* – похідний) живих клітин (гомосерин, саркозин); утворюватися при окисненні протеїногенних амінокислот, *напр.*, пролін окиснюється до гідроксипроліну; або нести певне функціональне навантаження: функцією *S*-аденозилметіоніну є перенос CH_3 -радикалів, а γ -аміномаляна кислота є нейромедіатором.



За хімічною природою бічного замісника, крім $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, виділяють додаткові функціональні групи – тіоаміно- ($-\text{SH}$), гідрокси ($-\text{OH}$) та ін., побудовану за цим принципом класифікацію наведено у табл. 5.1.

16.3. Знаходження в природі

Значення амінокислот не обмежується тільки побудовою пептидів, ферментів білкової природи і білків. Вони є попередниками медіаторів нервової системи, регуляторами синтезу білків, учасниками процесів детоксикації, *напр.*, амоніаку NH_3 в організмах ссавців у циклі сечовини (аспарагінова кислота і аргінін). До того ж амінокислоти є у числі продуктів виділення білкового азоту (орнітин) разом із сечовиною.

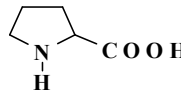
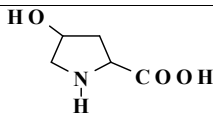
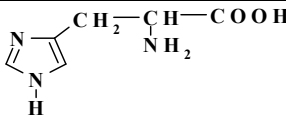
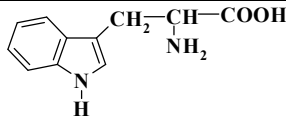
Деякі похідні амінокислот є найважливішими гормонами – це адреналін, норадреналін, тироксин.

При циклізації амінокислот утворюються лактами – сполуки, які можна розглядати як карбонільні насичені азагетероцикли. Саме у вигляді лактамів амінокислоти знаходяться у складі антибіотиків групи G пеніциліну з культури плісеневого грибка роду *Penicillium*.

16.4. Фізичні властивості амінокислот

Таблиця 5.1 – Номенклатура і фізичні властивості L-амінокислот

| Тривіальна назва / умовна позначка (назва за IUPAC) | Хімічна формула | Т. топ., °C | pI (pH _z) |
|--|--|----------------------|--------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Моноаміномонокарбонові кислоти | | | |
| з. Гліцин / Gly (аміноетанова кислота) | $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{COOH}$ | 232- 236 | 5,97 |
| з. Аланін / Ala (2-амінопропанова кислота) | $\text{CH}_3\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$ | 315- 316 | 6,0 |
| * Аміномасляна Abu (2-амінобутанова) | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$ | 305 | 5,98 |
| * γ-Аміномасляна (4-амінобутанова) | $(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ | 203 | 7,30 |
| н. Валін / Val (2-аміно-3-метилбутанова) | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH(NH}_2\text{)COOH}$ | 315 | 5,96 |
| н. Лейцин / Leu (2-аміно-4-метилпентанова) | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$ | 293- 295 | 5,98 |
| н. Ізолейцин / Ile (2-аміно-3-метилпентанова) | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)CH(NH}_2\text{)COOH}$ | <i>трео</i> - 283 | 5,94 |
| н. Фенілаланін / Phe (2-аміно-3-фенілпропанова) | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$ | 284 | 5,48 |
| Моноамінодикарбонові кислоти | | | |
| з. Аспарагінова / Asp (2-амінобутандіова кислота) | $\text{HOOC-CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)-COOH}$ | 270 | 2,77 |
| з. Глутамінова / Glu (2-амінопентандіова) | $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_2\text{CH(NH}_2\text{)-COOH}$ | 247- 249 | 3,22 |
| з. Аспарагін/Asn (моноамід 2-амінобутандіової кислоти) | $\text{H}_2\text{N-C(=O)CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)-COOH}$ | 233 | 5,41 |
| з. Глутамін/Gln (моноамід 2-амінопентандіової кислоти) | $\text{H}_2\text{N-C(=O)(CH}_2\text{)}_2\text{CH(NH}_2\text{)-COOH}$ | 184 | 5,65 |
| Діаміномонокарбонові кислоти | | | |
| * Орнітин / Orn (2,5-діамінопентанова к-та) | $\text{H}_2\text{N-(CH}_2\text{)}_3\text{CH(NH}_2\text{)-COOH}$ | 202 | 9,7 |
| н. Лізін / Lys (2,6-діаміногексанова к-та) | $\text{H}_2\text{N-(CH}_2\text{)}_4\text{CH(NH}_2\text{)-COOH}$ | 224 | 9,59 |
| н. Аргінін / Arg (2-аміно- 5-гуанідинопентанова) | $\begin{array}{c} \text{C(NH}_2\text{)-NH(CH}_2\text{)}_3\text{CH(NH}_2\text{)} \\ \parallel \quad \quad \quad \\ \text{NH} \quad \quad \quad \text{COOH} \end{array}$ | 244 | 11,15 |
| Гідрокси- та тіоамінокислоти | | | |
| з. Серин / Ser (2-аміно- 3-гідроксипропанова к-та) | $\text{HO-CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$ | 228 | 5,68 |

| Продовження табл. 5.1. | | | |
|---|--|-----------------|------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| н. Треонін / Thr 2-аміно-3-гідроксибутанова | $\text{CH}_3\text{-CH(OH)CH(NH}_2\text{)COOH}$ | 234-235 | 5,64 |
| з. Тирозин / Tyr (2-аміно- <i>пара</i> -гідроксифенілпропанова | $n\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)COOH}$ | 290-295 | 5,66 |
| з. Цистеїн / Cys (2-аміно-3-сульфанілпропанова к-та) | $\text{HS-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)COOH}$ (заст. 2-аміно-3-меркаптопропанова) | 178 | 5,02 |
| *Цистин / (Cys) ₂ (2,2'-діаміно-3,3'-дитіодипропанова к-та) | $[\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-S-}]_2$ | 258-261 | 5,03 |
| н. Метіонін / Met (2-аміно-4-метилтіобутанова) | $\text{CH}_3\text{-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH(NH}_2\text{)COOH}$ | 281 | 5,74 |
| Гетероциклічні амінокислоти | | | |
| з. Пролін / Pro (2-піролідинкарбонова к-та) |  | 220-222 (L-) | 6,3 |
| *Гідроксипролін / Hup (4-гідрокси-2-піролідин-карбонова кислота) |  | 274 | 5,74 |
| н. Гістидин / His (2-аміно-3-(4-імідазоліл)пропанова кислота) |  | 287-288 | 7,47 |
| н. Триптофан / Trp (2-аміно-3-(3-індоліл)пропанова кислота) |  | 116-117 | 5,89 |

Примітка: **з.** – позначка заміної амінокислоти; **н.** – позначка незамінної амінокислоти;
* – позначка непотеїногенної кислоти, що не кодується генетичним кодом.

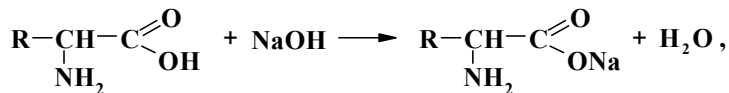
За винятком тіоамінокислот, всі інші є кристалічними високотопкими безбарвними речовинами, добре розчиняються у воді, гірше – в органічних розчинниках. Суміш *D*- і *L*-ізомерів складає рацемат. За смаком *D*-ізомери солодкі, а природні *L*-амінокислоти – гіркі. При плавленні більшість амінокислот розкладається. Деякі характеристики амінокислот у табл. 5.1.

Бетаїнова будова амінокислот (стан нульового заряду) пояснює нездатність їх переміщення в електричному полі. Зміна рН середовища з утворенням катіонної або аніонної форм робить можливим рух катіонів і аніонів до катоду і аноду, *відп.*; при цьому можна вимірювати електропровідність розчину амінокислот. Мінімальна електропровідність спостерігається при такому значенні рН, яке відповідає максимальній концентрації цвітер-іона – стану молекули з нульовим зарядом і рівноважними концентраціями заряджених форм, т. зв. ізоелектричній точці, позначка *pI*, або *pH_i*. Особливістю амінокислот при *pI* є зниження їх розчинності через утрудненість сольватації біполярним йоном, що пояснює близьке розташування різнойменних зарядів в одній частинці (біполярний просторовий ефект).

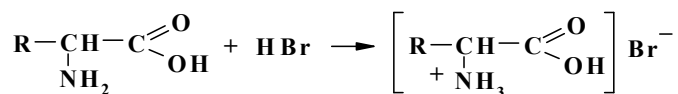
16.5. Хімічні властивості амінокислот

Хімічна реакційна здатність амінокислот зумовлюється реакціями їхніх функціональних груп. Розглянемо типові реакції послідовно.

1. Кислотно-основні властивості амінокислот. Як показано вище, амінокислоти є амфотерними сполуками, тому здатні взаємодіяти і з лугами з утворенням за карбоксильною групою солей амінокислот:

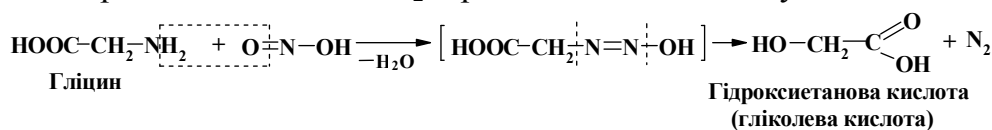


і з кислотами, з утворенням солей за NH_2 -групою, це галогеноводневі солі:

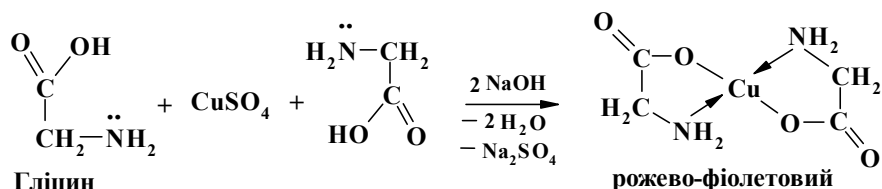


Бромоводнева сіль амінокислоти

Дія слабкої нітритної кислоти HNO_2 призводить до дезамінування амінокислот:

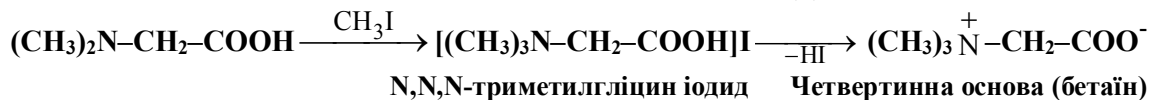
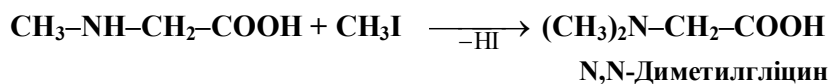
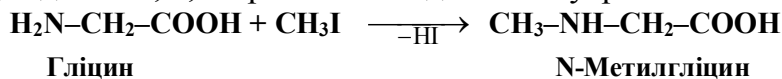


2. Реакції за аміногрупою: а) **комплексоутворення** відбувається в реакціях з гідроксидами або солями ВМ через виникнення донорно-акцепторного зв'язку за рахунок електронної пари атома N амінокислоти і вільної орбіталі катіонів ВМ. Комплексні солі, утворені карбоксильною групою яскраво забарвлені. Перетворення відоме як біуретова реакція.

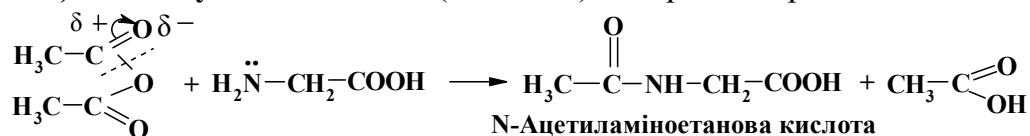


Це якісна реакція на амінокислоти з утворенням рожево-фіолетового мідного комплексу, яка неспецифічна, адже комплекс утворюється з пептидами, білками та, нарешті, біуретом $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$, звідси її назва.

б) **N-алкілування** галогеноалкілами зазвичай приводить до суміші N-моно-, N,N-ді- та N,N,N-триалкілпохідних – внутрішніх солей – бетаїнів:



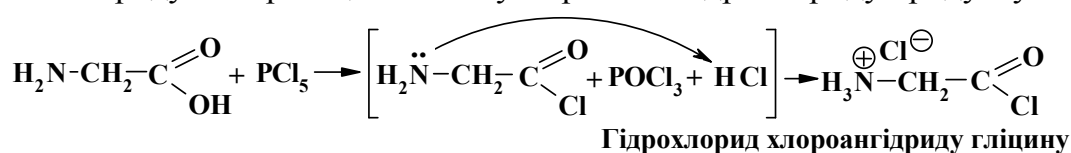
в) **N-ацилування за дією** (галогено)ангідридів карбонових кислот:



3. Реакції за карбоксильною групою: а) естерифікація проходить за кімнатних умов при каталізі HCl у 2 стадії. Друга стадія потребує обробки проміжного гідрохлориду слабкими основами (триетиламіном, содою).



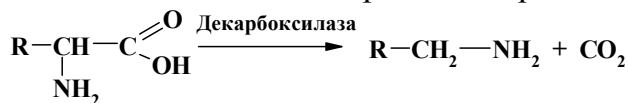
б) утворення галогеноангідридів амінокислот відрізняється від аналогічних реакцій карбонових кислот, оскільки аміногрупа взаємодіє з побічним продуктом реакції – HCl з утворенням гідрохлориду продукту:



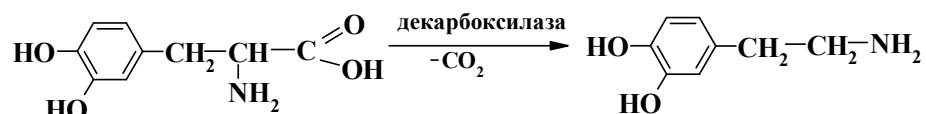
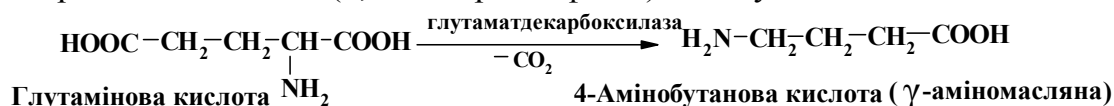
в) **декарбоксилювання.** Стан амінокислот, як внутрішніх солей, потребує більш жорстких умов для декарбоксилювання, ніж аналогічний процес у карбонових кислот. Нагрівання з лугами забезпечує руйнування карбоксильної групи: CO₂, що виділяється, зв'язується лугом у карбонати:

$$\begin{array}{c}
 \text{R}-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\text{T}^0\text{C}} \text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \\
 \text{NH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{амін}
 \end{array}$$

Продуктами декарбоксилювання є аміни; якщо процес відбувається у живому організмі, то т. зв. *біогенні аміни* відрізняються високою біологічною активністю і певною функціональністю. Подібні процеси в організмах каталізуються ферментами (декарбоксилазами), а їх умови є набагато м'якшими.



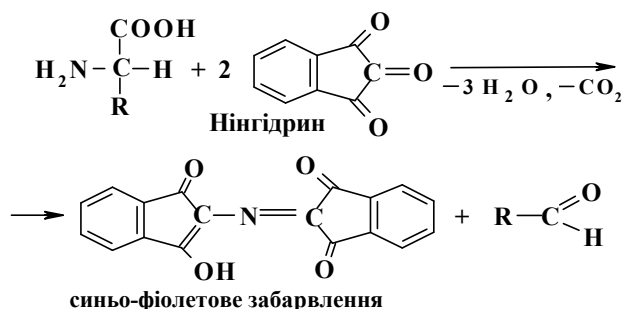
Прикладами ферментного декарбоксилювання є утворення гістаміну – продукту декарбоксилювання гістидину (див. 12.2.), γ-аміномасляної кислоти при декарбоксилюванні глутамінової кислоти, дофаміну – попередника адреналіну, важливого нервового медіатора-інгібітора, який виникає через декарбоксилювання 3-(3,4-дигідроксифеніл)аланіну.



4. Якісна реакція на амінокислоти, пептиди і білки з нінгідрином також проходить через стадію декарбоксилювання. Нінгідрин – ароматичний трикетон, при нагріванні реагує зі сполуками, які мають вільні аміногрупи.

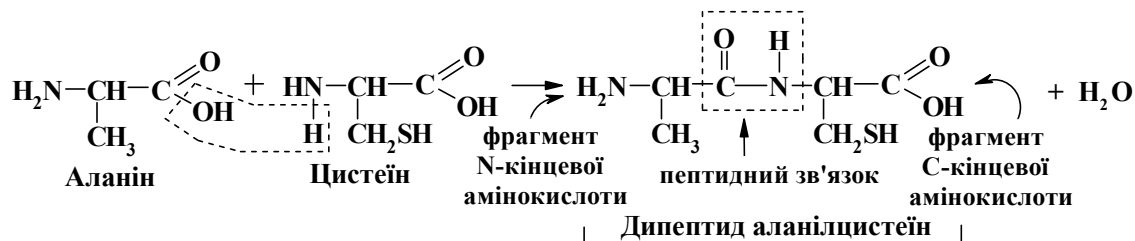
В результаті кількох послідовних стадій вивченого механізму реакції спостерігається характерне синьо-фіолетове забарвлення – утворення т. зв. барвника Руемана.

Скорочений вигляд реакції:



5. Пептидний синтез. Однакові або різні амінокислоти здатні взаємодіяти одна з одною, завдяки кінцевим аміно- і карбоксильній групам з утворенням довгих полімерних молекул. Реакція полімеризації n молекул амінокислот відбувається з відщепленням молекули води і відноситься до поліконденсації, її продуктом є пептид. Поєднання 2-х молекул амінокислот приводить до дипептиду, в якому обидві молекули амінокислоти сполучені амідним зв'язком $\text{NH}-\text{C}(\text{O})$, який називається **пептидним зв'язком**

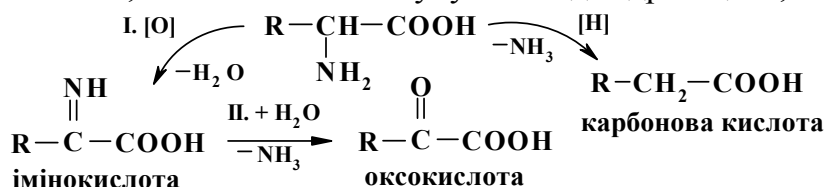
За поєднанням однакових амінокислот виникає **гомопептид** (від гр. *homos* – однаковий); якщо пептид утворюється молекулами різної природи, то його називають **гетеропептидом** (від гр. *hetero* – інший). Послідовність сполучення певних мономерів у пептидні ланцюги дуже важлива, оскільки навіть при реакції за участю 2-х різних амінокислот, можливе утворення чотирьох різновидів дипептидів: двох гетеропептидів і двох гомопептидів, кожен з яких має власні фізичні, біологічно-активні та хімічні властивості.



Крім аланілцистеїну, реакцію утворення якого зображено на схемі, також продуктами синтезу є цистеїнілаланін, аланілаланін, цистеїнілцистеїн.

6. Дезамінування – хімічні процеси втрати аміногрупи:

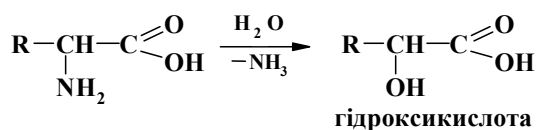
а) реакції відновлення ([H]) й окиснення ([O]) амінокислот відбуваються з відщепленням молекули NH_3 і утворенням карбонових кислот й оксикислот, або кетокислот і супутньою дегідратацією, *відп.*:



Подібні розщеплення амінокислот поширені в природі, *напр.*, відбуваються в організмах тварин під дією ферментів оксидаз, спостерігаються при білковому гнитті відмерлих органічних решток.

У II-й стадії окиснювального дезамінування бере участь вода. Безпо-

середнє гідролітичне дезамінування амінокислот, яке відбувається у біосинтезі живих організмів (бактерій, рослин), ілюструється рівнянням:



б) реакція амінокислот з нітритною кислотою, див.16.5.1.

16.6. Екологічна небезпека застосування амінокислот як БАД

Екологічної небезпеки з боку амінокислот як складових живильних білків, необхідних організму, в плані забруднення не існує. Однак в останні роки посилюється використання біологічно активних добавок (БАД), які рекомендують фармацевтичні фірми, реклама та дієтологи спортивного харчування, звідси і виникає харчова проблема при їх застосуванні.

До складу БАД входять окремі амінокислоти або їх суміші. Логіка дуже проста: оскільки речовини не мають токсичних властивостей, є природними сполуками, можуть бути одержані з природної сировини, то використання їх з метою збільшення м'язової маси або лікування є цілком обґрунтованим. До того ж наводяться клінічні дані, не завжди повні та перевірені. Небезпека для людини з боку застосування БАД може пояснюватися такими фактами. Амінокислоти як складові багатьох ліків і БАД є сильнодіючими БАР: γ -аміномасляна кислота при передозуванні спричиняє задишку, тремтіння кінцівок, занепокоєння; підвищення лізину – збільшення рівня холестерину, фенілаланіну – стрибок артеріального тиску. До того ж, фенілаланін і тирозин сприяють живленню і росту пухлин, надлишок лейцину підвищує вміст амоніаку в організмі, а суміш ізoleyцину, лейцину і валіну може викликати гіпоглікемію.

Натрій і калій глутамати – найпоширеніші фастфудні і смакові харчові добавки, спричиняють нудоту, болі у кишківнику, а їх передозування викликає тяжкі отруєння. Харчові добавки, що містять триптофан, взагалі заборонені в США до виробництва та застосування через випадки захворювань крові. Особливо небезпечними є генетично модифіковані амінокислоти з трансгенної сої. Використання БАД до корму тварин і птахів потребує певної збалансованості та ретельного розрахунку.

Таким чином, неконтрольований прийом амінокислотних препаратів і білково-вітамінних коктейлів, які з найкращими намірами пропонує комерційна фармація, може спричинити у людини і тварин небезпечні наслідки, хоча забруднення довкілля в даному випадку виключено.

Глава 17. Будова та властивості пептидів і білків

17.1. Білки: класифікація, роль в клітині та функції

Зараз усім розвитком сучасних природознавчих наук доведено, що всі живі організми мають білкову природу. Ця обставина дозволяє вважати білки найважливішими природними сполуками, а їх синтез – надзвичайно досконалим природним механізмом, що забезпечує життя на планеті та його різноманітність. Білки і пептиди мають суворо організовану полімер-

ну будову з мономерних ланок у вигляді залишків амінокислот, сполучених пептидним зв'язком у певній послідовності. Молекулярна маса білків має діапазон від 5–10 тис. Да до понад кількох млн Да; кількість ланок в молекулі понад 100. Міжнародна назва білків – **протеїни** (від гр. *prōtos* – перший, що, ймовірно, має значення – головний або основний).

Організм тварин і людини складається на 50 % з білків, їх вміст у рослинах менший – до 35 % (особливо збагачені бобові й злакові). Вдале визначення *живим організмам* дав біофізик М.В. Волькенштейн (1912–1992): «Це відкриті, саморегульовані та самовідтворювальні системи, побудовані з біополімерів – білків і нуклеїнових кислот».

Пептиди – це теж білкові сполуки, що відрізняються від білків тільки меншими величинами молекулярної маси (до 5 тис.) і довжиною полімерного ланцюга: від двох (дипептид) до 100 амінокислотних залишків).

Розглянемо значущість білків в організації та забезпеченні життя, а також деякі функції природних пептидів і білків.

Елементарна життєва система – клітина, складається з:

- **мембрани** – складної багатошарової ліпідно-білкової системи,
- **ядра** – високоорганізованого апарату, що містить нуклеїнові кислоти і спеціальні білки (білки ядерного порового комплексу, рибосом, специфічні білки ядерної ламіни, нуклеопротеїнові комплекси хромосом і хроматину);
- **цитоплазми** – білкової системи, що містить цитозоль і цитоскелет.

Цитозоль – безструктурний цитоплазматичний матрикс або рідка частина цитоплазми, в цитозолі знаходяться всі мономери, які необхідні клітині для синтезу біополімерів, а 20 % його маси припадає на білки. Крім синтезу білків, у цитозолі відбувається дозрівання білків: реакції їх фосфорилування, карбоксилування, гідроксилування.

Цитоскелет – це система внутрішньоклітинного каркасу, що зберігає форму клітини, фіксує мембранні білки, містить ендоплазматичну сітку і філаменти – білкові волокна. Велику роль у побудові цитоскелета відіграють актин, міозин, кератин, тубулін, які відносяться до фібрилярних білків.

Покривні тканини організмів: смух, хутро, шкіра, волосся, пір'я, нігті і рогова речовина панцирів, копит, рогів, тканини органів, сухожилля, м'язи, судини, слизові оболонки, кров, молоко для вигодовування потомства – все це є жива речовина – білкові сполуки з різноманітними функціями.

1. Структурна функція, тобто білки – це будівельна основа клітинних мембран і мембран органел, *напр.*, фіброїн шовку, колаген сполучних тканин, α-кератин шкіри, нігтів, склери очей, суглобів, кісток; еластин – білок кровоносних судин і зв'язок.

2. Скорочувально-рухова функція: роботу м'язів забезпечують актин і міозин; у найпростіших рух джгутиків і війок – тубулін; рух бактерій у градієнті концентрацій забезпечує мальтозозв'язуючий білок.

3. Транспортна функція – перенос кисню в організмах забезпечує гемоглобін, карбонових насичених кислот – альбумін, переміщення елект-

ронів здійснюються за допомогою цитохрому *c*; ліпіди транспортуються β-ліпопротеїном; йони міді в крові переносяться церулоплазміном; транспортні пептиди – граміцидини А, В, С і йонофори-антибіотики типу валіноміцину, утворюють йонні канали в мембранах клітин.

4. Каталітична функція здійснюється ензимами, або ферментами – найефективнішими каталізаторами – це вузькоспеціалізовані білки з каталітичною активністю і високою вибірковістю. Біохімічні реакції в організмах проходять при температурі тіла організму та нормальному атмосферному тиску, завдяки біокаталізаторам, серед яких більшість – це білки, *напр.*, АТФ-ази, трипсин, РНК- і ДНК-полімерази, декарбоксилаза та ін.

5. Гормональна – функція, що викликає зміни метаболічних процесів в організмі, завдяки невеликим кількостям (10^{-6} мг) особливих БАР – гормонів. Більшість гормонів (підшлункової залози, гіпофізу, гіпоталамусу) є речовинами білкової природи, *напр.*, гормон росту соматотропін, гонадотропін, тиреотропін, або пептидами – це глюкагон, вазопресин, окситоцин, брадикінін.

6. Захисна функція здійснюється через інтерферони – противірусні агенти білкової природи, і білкові фактори імунітету – імуноглобулін, лімфокіни, антитіла, систему комплементу, які допомагають організму боротися зі збудниками інфекцій, долати патологічні стани. Білки фібриноген і тромбін забезпечують зсідання крові, протидіючи кровотечі; фактори некрозу пухлин розчинюють чужорідні пухлинні клітини певних типів.

7. Рецепторну функцію виконують білки-рецептори, *напр.*, нейро-медіатори, холінорецептори, рецептори мембранної поверхні клітин крові, родопсин, чутливий до світла, здатний перетворювати світлові сигнали.

8. Регуляторну функцію діяльності клітинного механізму виконують білкові репресори, гістони, м'язові та генні регулятори, природні пептиди м'язових тканин: ансерин, карнозин, інсулін.

9. Енергетична функція забезпечується споживанням білкової їжі, яка є джерелом енергії та необхідних для нормальної життєдіяльності вітамінів і біогенних елементів. Джерелами енергії є клейковина пшениці, міозин м'язів та ін. Продукти, що збагачені рослинним білком: кукурудза, соя, рис, горох, квасоля та ін. бобові, овочі та фрукти; тваринний білок містять м'ясо, продукти моря, риба, молоко, ікра та печінка риб і тварин.

10. Запасна функція полягає у здатності речовин білкової природи утворювати відклади, тобто запас білків для створення живильного середовища або для проростання насіння. До запасних білків відносяться білок феритин, що створює запас заліза у селезінці, гордеїн ячменю, зеїн жита, казеїн молока, овальбумін курячих яєць.

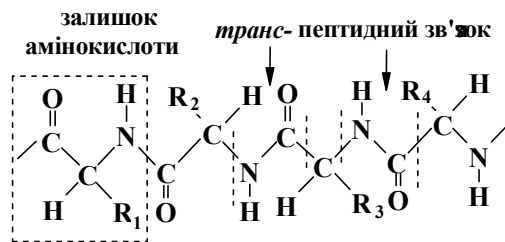
Якщо до всього переліченого додати функціональні можливості білків і пептидів як антибіотиків (актиноксантин, актиноміцин), найсильніших природних токсинів (ботулін, рицин, фаллоїдин), нейропептидів мозку (енкефаліни, ендорфіни та ін.), алкалоїдів-пептидів (ерготамін, ергозин),

то навіть і тоді загальна картина білкового різноманіття природи буде неповною.

17.2. Будова білків і пептидів

Структуру білків розглядають за пропозицією датського біохіміка К.У. Ліндерстрема-Ланга на чотирьох організаційних рівнях.

Рівень 1. **Первинна структура** – це лінійна певна та специфічна для кожного білка послідовність амінокислотних залишків, сполучених пептидним зв'язком у полімерний ланцюг. Вона характеризується якісним амінокислотним складом, порядком послідовності амінокислот, довжиною молекули, молярною масою. Первинна структура визначає всі наступні рівні організації білків (2-4 рівні). Уявлення про первинну структуру полі-



Фрагмент білкової молекули – тетрапептид

пептидів на основі мономерних амінокислот належать Е.Г. Фішеру (1902 р.), хоча схожі погляди на будову білків уперше (1888) виникли в біохіміка О.Я. Данилевського, але він помилково вважав, що структурною одиницею білків є біурет $R-NH-C(=O)-NH-C(=O)-R_1$.

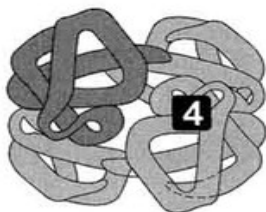
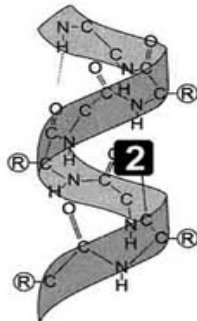
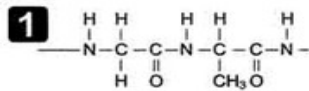


Рис. 5.3 – Структурні рівні білків і пептидів

Первинну структуру визначають шляхом безпосереднього аналізу амінокислотної послідовності або за рахунок розшифрування нуклеотидної послідовності відповідних генів, *див. рис. 5.3.*[1].

Рівень 2. **Вторинна структура** – це конфігурація пептидного ланцюга в просторі, впорядковане розташування його окремих ділянок, зміна конформацій молекули через виникнення водневих зв'язків. Впорядкованість виникає через утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків в макромолекулі між пептидними угрупованнями або між пептидною і бічною групами, або між бічними групами, а також через міжмолекулярні водневі зв'язки, які діють між близько розташованими поліпептидними молекулами. Будову вторинної структури з'ясували і біохіміки Л. Полінг і Р. Корі, 1951, США.

Т. зв. **слабкі взаємодії** на рівні водневих зв'язків примушують молекулу на певних (регуляторних) ділянках згортатися й утворювати кручення – β -вигин, α -спіраль або β -структуру (тип складчастого листа, *рис. 5.4*). Обидві останні розглядаються як α - і β -конформації, це найважливіші типи вторинної структури, їх прикладами серед природних білків є шерсть і шовк, *відп.*

α -Конформація – це спіраль (див. рис. 5.3.[2]) з *правим* напрямком обертання для більшості поліпептидів (приклад – α -кератин); ліве – це проти стрілки годинника, зустрічається рідше і характерне для колагену. Скручують спіраль водневі зв'язки між Гідрогеном аміногрупи 1-го та Оксигеном карбоксилу 4-го амінокислотного залишку поліпептидного ланцюга, див. рис. 5.5, але водневі зв'язки виникають і між молекулами, див. рис. 5.6. Радикали амінокислот α -спіралі стирчать назовні.

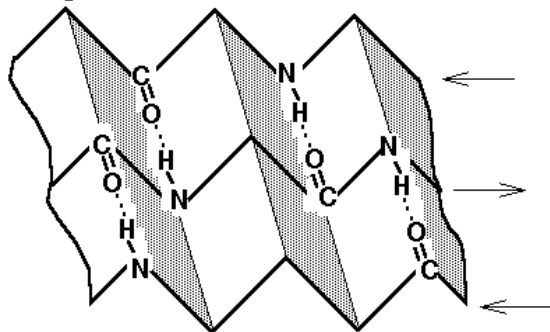


Рис. 5.4 – Антипаралельна β -складчаста структура (стрілками вказані напрямки пептидних ланцюгів, за У. Астбері, 1941)

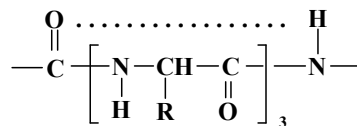


Рис. 5.5 – Водневі зв'язки між C=O і NH в α -спіралі молекули протеїну

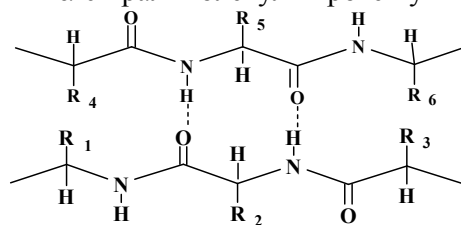


Рис. 5.6 – Міжспіральні водневі зв'язки

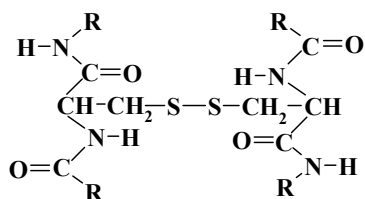


Рис. 5.7 – Дисульфідні зв'язки між α -спіралями молекул пептидів

α -Спіральні білки зазвичай збагачені залишками цистеїну, тому при окисненні тиольних фрагментів утворюють -S-S-поперечні **ковалентні** (тому і міцні) зв'язки, як внутрішньоланцюгові так і міжланцюгові – між сусідніми просторо-во зближеними α -спіралями, рис. 5.7.

β -Конформація (β -складчастість) – це інша форма розміщення поліпептидного ланцюга у просторі, вона має витягнуту зигзагоподібну форму, нібито розтягнуту α -спіраль і характерна для β -кератинів. Вона формується площинами, закріпленими водневими зв'язками між паралельними ланцюгами пептидів. У фібрилярних білків α - і β -конформації можуть переходити за певних умов одна в одну. Історично саме конформацію складчастого листа було описано першою як витягнутий асоціат зигзагоподібних поліпептидних ланцюгів. Природа вторинної структури спирається на взаємодії фрагментів пептидного скелета.

Рівень 3. Третинна структура – це просторова організація білка за рахунок хімічних властивостей і гідрофобних особливостей радикалів амінокислот, вона виникає автоматично. Третинна структура характеризує просторове упорядкування всіх ділянок макромолекули, див. рис. 5.3.[3].

У нативному стані, тобто природній конформації, білок, придатний для виконання біологічних функцій, знаходиться саме у третинній структурі, що поділяє білки на 2 основні типи – глобулярні (від лат. *globulus* – куля) і фібрилярні (від лат. *fibrilla* – ниточка, волоконце), тобто кулепо-

дібну або нитчасту форми білкової молекули. Саме ця форма згортання вторинної структури у клубки з розташуванням полярних гідрофільних груп ззовні, а неполярних гідрофобних груп – всередині, приводить до ефективного утворення – глобул. Такий вигляд мають транспортні, каталітичні і регуляторні білки. Якщо спіралеподібні макромолекули розташовуються поряд, одна вздовж одної, вони утворюють ниткоподібні структури – фібрили або пучки. Білки фібрилярної будови є структурними або захисними, вони лежать в основі шкіри, волосся, м'язової тканини (міозин).

Стабілізація третинної структури зобов'язана зв'язкам між бічними угрупованнями амінокислотних залишків: дисульфідним і водневим зв'язкам, солевим і естерним місткам, диполярним, йон-дипольним взаємодіям, притяганням груп дією ван-дер-ваальсових сил, а також різного роду йонних ефектів – силам електростатичної природи, гідрофобним і торсіонним взаємодіям. Для наочного уявлення йонних взаємодій наведемо їх приклад.

Йонні зв'язки утворюються у випадку наявності в білковій молекулі амінокислотних залишків з додатковими карбоксильними групами (аспарагінова і глутамінова кислоти) або нітрогеновмісними угрупованнями (лізин, гістидин, аргінін). Стан таких пептидів і білків переважно йонізований. Через ефект наявності зарядів виникають *електростатичні взаємодії* між угрупованнями.

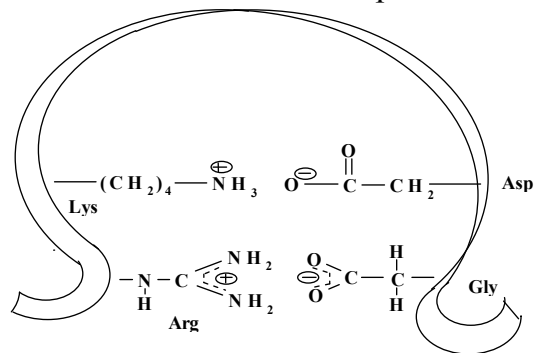


Рис. 5.8 – Йонні зв'язки фрагмента пептиду

Третинну структуру глобулярного білка крові міоглобіну наведено (рис. 5.10): його спіраль має компакту форму кулі, всередині розташований ферумовмісний гем – комплекс порфірину з Fe^{2+} (у вигляді диска), який забезпечує червоний колір крові та бере участь у функції дихання.

Рівень 4. **Четвертинна структура** (за визначенням англійського фізика Д.Д. Бернала) – найвищий рівень організації білкових молекул з утворенням надмолекулярного тривимірного комплексу. Четвертинна структура виникає як результат асоціації (об'єднання) кількох пептидних ланцюгів з первинною, вторинною і третинною структурами в єдину систему, в якій окремі частини – субодиниць, взаємодіють між собою на рівні слабких взаємодій (ван-дер-ваальсових, водневих, йонних, гідрофобних). Субодиниці в просторі мають певне взаємне розташування, див. рис. 5.3.[4].

Утворюється мегакомплекс, в якому об'єднуються пептидні макромолекули у формі глобул, кожна з яких є **протомером**. Протомери об'єднують кілька однакових (напр., 12 однакових субодиниць ферменту глутамінсинтетази бактерії *E. coli*,) або різних субодиниць (напр., 2 α - і 2 β -субодиниці утворюють 2 протомери, кожен складу $\alpha\beta$) і являють собою функціонально активну частину сформованого ансамблю поліпептидних моле-

кул, йде об'єднання в **олігомер**. Отже, олігомер гемоглобіну крові складу $\alpha_2\beta_2$, має 4 субодиниці, які утворюють дві пари протомерів, *див. рис. 5.9*:



Рис. 5.9 – Організація олігомеру гемоглобіну



Рис. 5.10 – Третинна структура білка міоглобіну



Рис. 5.11 – Четвертинна структура гемоглобіну

Специфічність четвертинної структури зумовлює біологічну функціональність. Взаємодія субодиниць забезпечує регуляцію біофункцій.

17.3. Хімічні властивості білків

Хімічні властивості пептидів і білків, перед усім, визначаються їх деградацією під дією електролітів, органічних речовин (детергентів різної природи, сечовини, комплексоутворювачів), підвищених температур (50-60 °С, а для термостабільних – 100 °С), зміни рН середовища (індивідуально для кожного, оскільки існують білки, стійкі при рН < 7, стійкі за лужних умов рН > 7 і такі, що зберігають нативну структуру суворо тільки за нейтральних умов рН =7).

Руйнування структур білка всіх рівнів, тобто зміна нативної конформації молекули з втратою нею біологічної активності через різку зміну фізико-хімічних властивостей, називається **денатурацією**. Такий стан яєчного білка ми спостерігаємо при варенні яєць. Таку денатурацію називають необоротною. При цьому молекула втрачає всі вищі рівні організації, зберігаючи тільки первинну структуру – послідовність амінокислотних залишків, але через конформаційну руйнацію переходить до неупорядкованого стану, *див. рис. 5.12*. Штучне повертання білка до нативного стану називається ренатурацією, тобто це оборотна денатурація. Її першим дослідником був К.Б. Анфінсен, США (1961 р.).

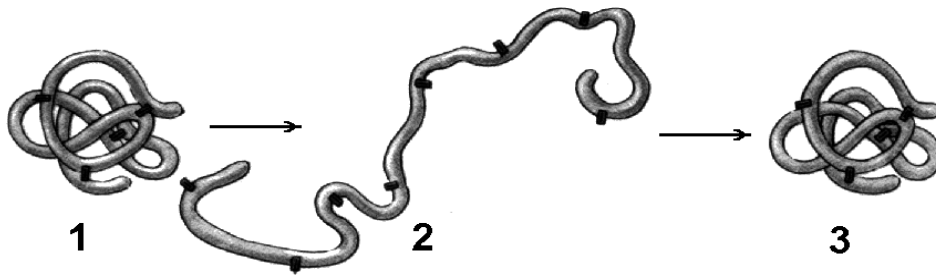
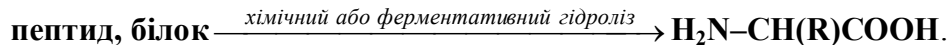


Рис. 5.12 – Денатурація (1→2) і ренатурація (2→3) глобулярного білка (1)
Повний гідроліз денатурованої молекули призводить до мономерних амінокислот:



Глава 18. Загальні уявлення про вуглеводи

18.1. Класифікація і номенклатура класу вуглеводів

Одним з найважливіших і основних класів природних сполук на рівні з білками є **клас вуглеводів** (ін. назви **сахариди**, або **цукри**, також зустрічається термін – **карбогідрати**, застаріла назва – **гліциди**, або **глюциди**). Назва класу походить від коренів назв двох речовин «вуглець» (**Карбон**) і «вода» (**гідрат**), до того ж, їх склад зазвичай виражається загальною формулою $(\text{C}\cdot\text{H}_2\text{O})_n$, де $n \geq 4$ або $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$. Назву класу запропонував у 1844 р. К.Г.(Е.) Шмідт. Вуглеводи є багатофункціональними сполуками – гідроксисальдегідами або гідроксикетонами, оскільки містять кілька гідроксильних груп і карбоніл.

18.1.1. Класифікація вуглеводів поділяє їх на 3 основних класи.

I. Монози, або **моносахариди** (від гр. *monos* – один + санскр. *sakchar* – сік тростини + *eidos* – вид) – це мономерні полігідроксикарбонільні сполуки, які не здатні гідролізуватися й являють собою найпростіші вуглеводи з кількістю атомів Карбону у ланцюжку молекули від чотирьох (тетрози) до дев'яти (нонанози); їх прикладами є треоза (4 атоми С), рибоза (п'ять С), глюкоза (шість С), седогептулоза (сім С) та ін., див. рис. 5.13. Монози є первинними продуктами реакції фотосинтезу рослин.

II. Полісахариди (від гр. *poly* – багато), або **поліози** (також синонім **глікани**) – типові природні полімери, які розглядаються як продукти поліконденсації моносахаридів, їх молекули містять понад 10 до кількох тисяч ланок моноз, на які вони і розщеплюються в результаті гідролізу, здатність до якого відрізняє їх від моноз. Молярна маса поліоз сягає понад мільйона Да. Їх представниками є крохмаль, клітковина, агар, целюлоза.

III. Олігосахариди (від гр. *oligos* – небагато) – це проміжний тип вуглеводів, який розташовується між монозами та поліозами. Олігосахариди теж є продуктами поліконденсації моноз; містять у ланцюзі невелику кількість залишків моноз (від 2-х до 10). Як і поліози, вони здатні до гідролізу.

Якщо полі- й олігосахариди складаються з однакових моноз, їх відносять до **гомосахаридів** (крохмаль, мальтоза, трегалоза). Різні монози в їх складі класифікуються як **гетеросахариди** (гепарин, сахароза, рафіноза).

За функціональністю (тобто належністю до альдегідів або кетонів) монози поділяють на **альдози** і **кетози**, ці назви складаються з коренів відповідних класів з доданням суфікса *вуглеводів* – *-оз(а)*.

За кількістю атомів С у ланцюзі моноз їх поділяють на **тетрози** (тетра- – 4 атоми С), **пентози** (пента- – 5С), **гексози** (гекса- – 6С). Для повноти визначення на початок назви додають префікс функціональності – *альдо-* або *кето-*, тобто альдотетрози і т. д. або кетотетрози, кетогексози і т. д.

18.1.2. Номенклатура моноз. Для моносахаридів існують історично складені назви, *див.* схему 18.1. Для деяких зберігаються тривіальні назви: виноградний цукор (глюкоза), плодовий цукор (фруктоза).

При нумерації атом С **карбонільною групою** є першим локантом. Перелічення замісників відбувається за абеткою. Відсутність групи –ОН в формулі відбивається префіксом *дезоксид-* в назві монози, *напр.*, тривіальна назва «*α-2-дезоксид-D-рибоза*» відповідає назві за номенклатурою IUPAC – *α-2-дезоксид-D-рибо-пентоза*.

18.2. Гомологічний ряд альдоз: будова й ізомерія

Родоначалником генетичного ряду альдоз є гліцеринний альдегід (*рис.* 5.13). Хоча його умовно включають до «триоз», він не належить до моносахаридів.

Гліцеринний альдегід містить хіральний (асиметричний) атом С й існує у вигляді 2-х *D*- і *L*-енантіомерів, кожний з них очолює *D*- або *L*-ряд. Віднесення альдоз до відповідного ряду визначають **за нижнім хірально-ним атомом С** на відміну від амінокислот. На схемі це угруповання обведено рамкою, воно повинно співпадати з конфігурацією *D*- або *L*-гліцеринного альдегіду. При переході від «триоз» до тетроз, пентоз і далі збільшується кількість хіральних атомів С у молекулах моноз, і зростає число оптичних ізомерів. Отже, всі члени генетичного ряду альдоз є оптично активними сполуками. Формула для розрахунку кількості ізомерів має вид: $N = 2^n$, де n – кількість хіральних атомів. (Підрахуйте кількість ізомерів для різного числа асиметричних С і порівняйте зі зображеними на схемі).

Перехід від моносахариду *D*-ряду до *L*-ряду супроводжується зміною конфігурацій **всіх хіральних атомів С**.

Формули моноз зображено на схемах генетичних рядів у лінійній (ланцюговій) формі. У такому виді їх називають проєкційними (відкритими або карбонільними) або формулами Фішера, за ім'ям їх першого розробника німецького хіміка Е. Фішера (1890).

В дійсності моносахариди існують не тільки в ациклічній формі, а перебувають, головним чином, у вигляді напівацетальних циклічних форм, які виникають в результаті взаємодії карбонільної групи і однієї з гідроксильних груп (найреакційноздатнішою ОН біля γ С або δ С). *Напр.*, доказом функціонального складу глюкози в лінійній формі є реакція срібного дзеркала та ін., що властиві карбонілу (альдегідній формі), *див.* 18.4.1а.

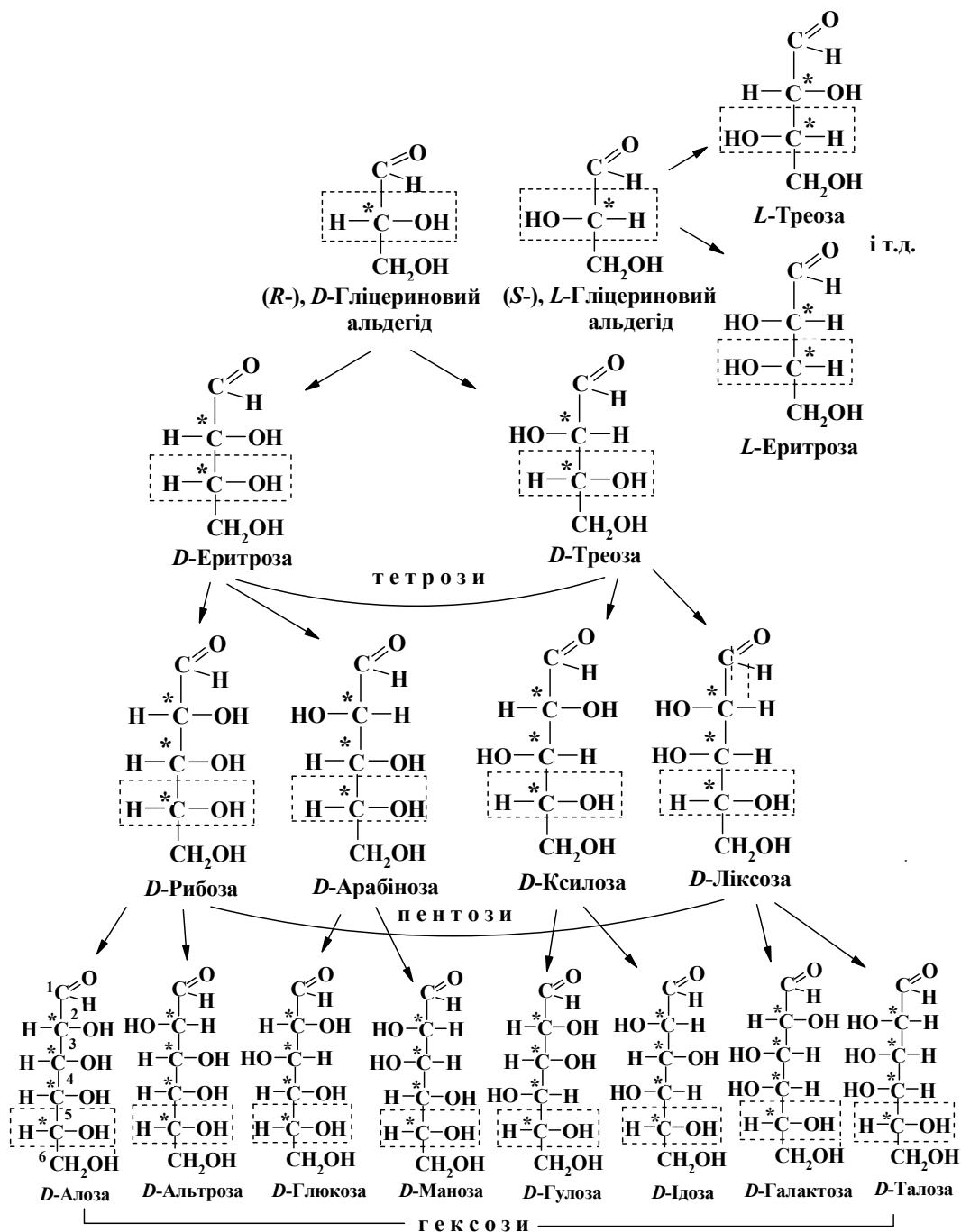
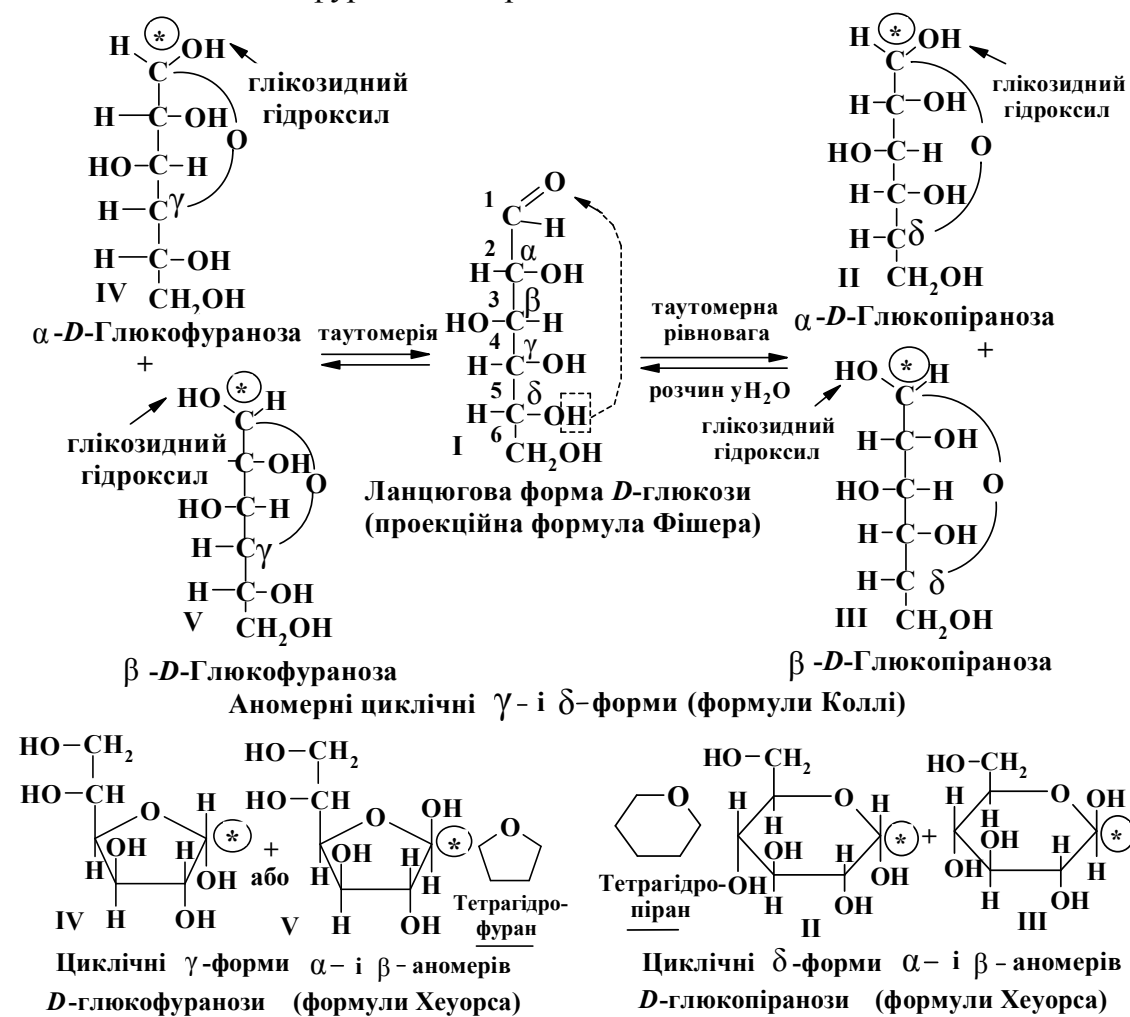


Рис. 5.13 – D- і L-гліцериновий альдегід і альдози генетичних D- і L-рядів (для L-ряду альдоз наведено тільки його початок, далі за аналогією з D-рядом)

Але карбоніл моносахаридів не приєднує NaHSO_3 , не вступає в реакції конденсації, полімеризації, що також характерне для альдегідів. Двоїста хімічна поведінка нашої молекули на думку про існування ін. стану молекули, її таутомерної форми.

Перші припущення про іншу, а саме, циклічну форму моноз належать російському хіміку О.О. Коллі (1870), однак тільки у 1915 р. англійський органік У.Н. Хеурс довів це експериментальним шляхом при вивчен-

ні метилування моноз і ввів загальні назви для п'ятичленних і шестичленних циклів моноз – фуранози і піранози.

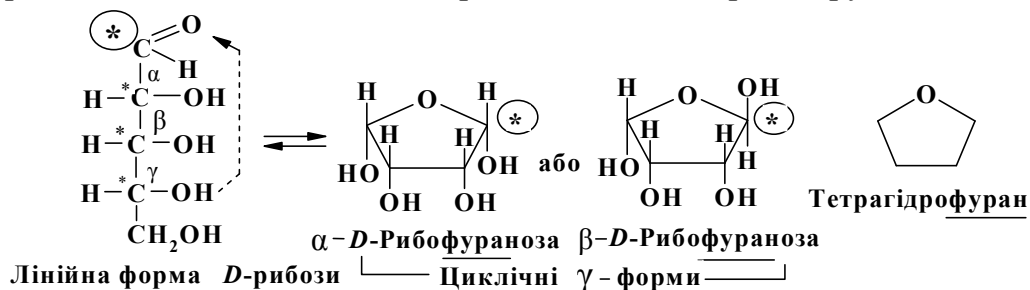


Замикання до циклу має внутрішньомолекулярний характер і відбувається у глюкози через взаємодію між карбонілом і гідроксилом δ C-атома, тому утворювані піранози також називають **δ -формами**.

Ланцюгова і кільцева форми є ізомерними одна одній, цей вид динамічної ізомерії має власну назву – **цикло-ланцюгова таутомерія**.

D-Глюкофуранози виникають в результаті взаємодії карбонілу та гідроксиду в γ -положенні (атом C^4) – це **γ -форми**. У водних розчинах глюкози одночасно можуть утворюватися різні таутомерні форми: і ациклічна (I), і циклічні – піранозні (II, III) і фуранозні (IV, V). Ймовірно свої назви кільчасті фуранозна і піранозна форми отримали від відповідних гетероциклів – тетрагідро**фурану** і тетрагідро**пірану**, схожих за будовою. Аналогічно виникають замкнені структури ін. альдоз, у т. ч. пентоз, *напр.*, *D*-рибофуранози. В усіх випадках замикання до фуранозного або піранозного циклів приводить до появи нового додаткового хірального центра при атомі- C^1 – т. зв. **аномерного центра**, на схемах помічено зірочкою в колі.

Гідроксигрупа біля аномерного центра за хімічною особливістю є найреакційноздатнішою, що й відрізняє її від ін. гідроксигруп моноз.



Наслідком виникнення нового хірального центра є народження двох нових ізомерів, т. зв. **аномерів**, це просторові ізомери – діастереоізомери, які розрізняються між собою тільки **конфігурацією** замісника – **напівацетального (глікозидного, або аномерного) гідроксилу**.

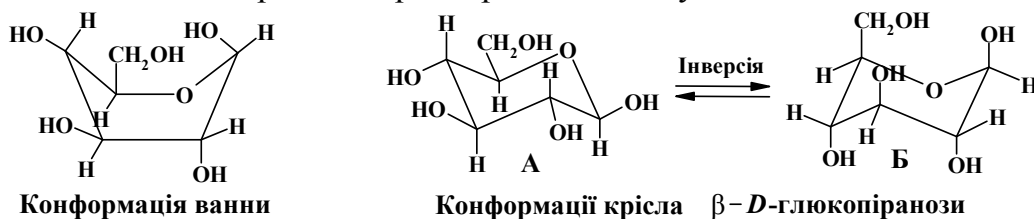
Аномери існують у α - і β -формі. В α -формі (формули Коллі) за даними рентгеноструктурного аналізу глікозидний гідроксил розташований з того ж боку, що й гідроксил, який визначає належність монози до *D*- або *L*-ряду. Протилежне його розташування характерне для β -форми.

- Аномерні форми розчинів *D*-глюкози обертають площину поляризованого світла праворуч, але α -формі відповідає кут 112° , β -формі – 19° .

- У водному розчині будь-яка з форм здатна до ізомеризації через попередні перетворення до ланцюгової форми і створення суміші α - і β -форм з встановленням рівноваги між ними і зміною кута обертання на $52,7^\circ$. Це явище, що властиве монозам, відоме як **мутаротація** (від лат. *mutare* – змінювати + *rotatio* – обертання), або **аномеризація**.

- Найважливіші природні полісахариди, крохмаль, що складається з α -форми глюкози, і **целюлоза**, мономерною ланкою якої є її β -форма, мають абсолютно різні, навіть протилежні фізичні та харчові властивості.

Шестикутова піранозна форма – це не плоска структура, а просторово вигідні конформації крісла і ванни (човна), причому конформації крісла надається більша перевага через термодинамічну стабільність.



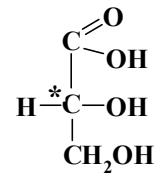
Конформації крісла β -*D*-глюкопіранози, як і циклоалканам, властивий швидкий перехід з однієї форми крісла в іншу – **інверсія** циклу. За даними рентгеноструктурного аналізу стан А є вигіднішим, ніж Б, через просторовий фактор. Отже, на прикладі глюкози показано, що вуглеводи існують у вигляді багатьох ізомерів – структурних, як статичних, так і динамічних (цикло-ланцюгова таутомерія), кількох видів діастереоізомерів – енантіомерів, аномерів, а також конформерів.

18.3. Знаходження вуглеводів в природі

Серед моноз тетрози в природі не зустрічаються, найбільш поширеними є пентози (рибозильна і дезоксирибозильна складові нуклеозидів РНК і ДНК, *відп.*) і гексози (альдози і кетози) у *D*-формі. В зелених рослинах в результаті фотосинтезу – процесу окиснення-відновлення, з використанням променевої енергії Сонця і ферменту хлорофілу, відбувається утворення вуглеводів: $x\text{CO}_2 + x\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu \text{ (сонячна енергія), \text{ хлорофіл}}}$ $(\text{CH}_2\text{O})_x + x\text{O}_2$.

Процес йде ступенево: I. Збудження хлорофілу, завдяки світлопоглинанню.

II. Використання енергії активованого хлорофілу на окиснення H_2O і відновлення CO_2 до первинного продукту – 2,3-гідроксипропанової кислоти (*D*-гліцеринової, точніше її фосфоестеру):



III. Утворення шляхом послідовних ферментативних реакцій цукрів типу глюкози, галактози, фруктози, манози, ін., деякі з яких є мономерними попередниками олігомерів – сахарози, мальтози, целобіози і біополімерів – крохмалю, клітковини, целюлози, загальної формули $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, де $n > 10^3$.

Сахароза міститься у плодах, коренях, стеблах рослин. Трегалозу виявлено в грибах, лишайниках, водоростях, комах, бактеріях і багатьох безхребетних тваринах. Мальтоза є складовою крохмалю. Манозу містить шкірка апельсинів. Клітковина є будівельним матеріалом клітин й їжею для мікроорганізмів. Целобіоза є структурною одиницею целюлози.

В рослинах вуглеводи виконують функції джерела енергії (крохмаль) і структурування поверхневої основи гілок, стовбурів, ін. (целюлоза). Тварини і людина споживають рослинні вуглеводи для забезпечення життєдіяльності і виробляють своє власне резервне джерело енергії – гомополісахарид глікоген (у печінці). Клітинні мембрани бактерій і моллюсків, ін. гідробіонтів містять різні вуглеводи, а гемолімфа комах – трегалозу. Складовою молока ссавців є дисахарид лактоза. Більшість тваринних білків мають глікопротеїнову природу (молекула білка з фрагментом цукру). Манозу містять складова білків слини, рідини суглобів, слиз кишок. Зараз вивчаються рецепторні і антигенні функції вуглеводів. У тканинах, крові й органах поширені гетерополісахариди – гіалуронова кислота (у складі сполучної тканини з опорною та захисною функціями), гепарин (антикоагулянт крові), хондроїтинсульфатна кислота (з регуляторною, обмінною, опорною функціями в різних органах і процесах).

18.4. Фізичні властивості та хімія вуглеводів

Моносахариди – це тверді, за більшістю – кристалічні безбарвні речовини, добре розчиняються у воді, за більшістю солодкого смаку.

Олігосахариди – це теж кристалічні речовини, і в залежності від природи можуть існувати у кількох аномерних формах, оптично активні, серед них целобіоза, сахароза. У розчинах таутомерна рівновага моносахаридів і олігосахаридів зсунута у бік циклічної форми, але витрати альдегідної

форми у хімічних реакціях вимагають зсуву рівноваги за принципом Ле Шательє у бік поповнення лінійної форми. У водних розчинах моноз і деяких олігосахаридів спостерігається мутаротація. Глюкоза, сахароза та лактоза мають солодкий смак, фруктоза солодша за глюкозу в 3 рази.

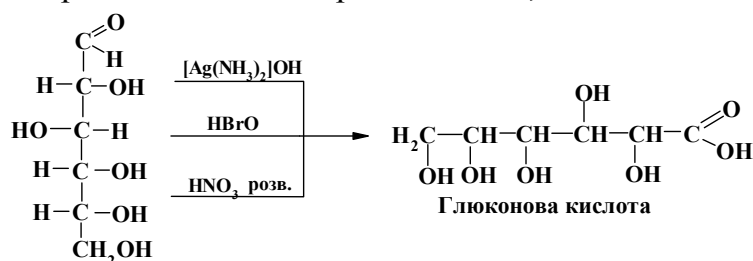
Полісахариди – аморфні речовини, не здатні кристалізуватися, деякі за певних умов можуть утворювати мікрокристалічні структури. Серед них є розчинні у воді, що утворюють колоїдні в'язкі розчини, і нерозчинні вуглеводи, які набрякають у воді або в ін. розчинниках.

18.4.1. Моносахариди проявляють хімічні властивості за кількома маршрутами: за карбонільною групою, тобто у ланцюговій формі; за спиртовою групою у формах, як ланцюговій, так і циклічній; діють у формі ацеталей; для них характерний біохімічний процес бродіння.

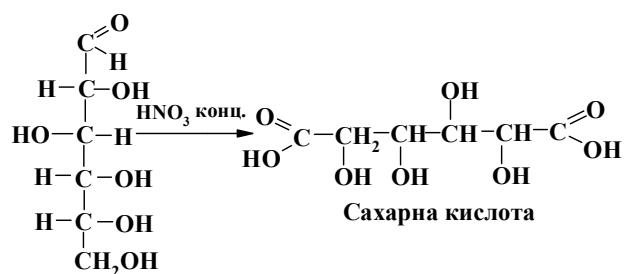
Через проміжну ступінь окиснення Карбону (+1) альдегідної групи монози можуть діяти у ланцюговій формі і як відновники, і як окисники.

Реакції окиснення. 1а. На окисненні моносахаридів ґрунтуються їх **якісні** визначення, *напр.*, реакція срібного дзеркала: взаємодія глюкози з реактивом Толленса $[Ag(NH_3)_2]OH$. Такий же ефект – окиснення карбонілу до карбоксильної групи спостерігають за дією бромної води,

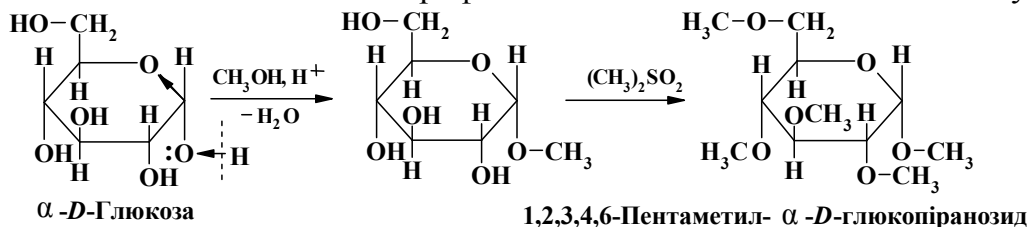
розв. HNO_3 або броматної(I) кислоти $HBrO$. Продукт окиснення глюкози – одноосновна **глюконова кислота**, що відноситься до **альдонових кислот**.



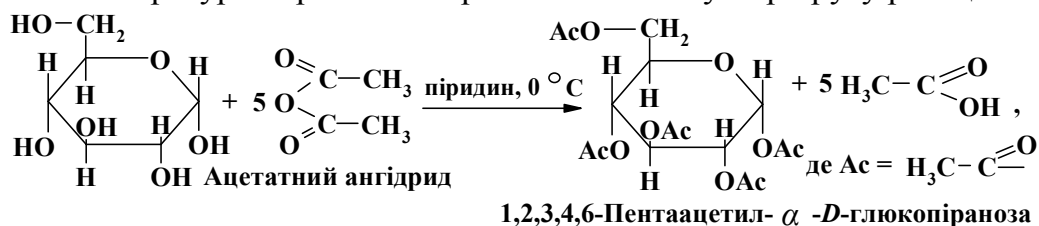
1б. За умов застосування сильних окисників відбувається додаткове окиснення первинного гідроксилу моноз, що супроводжується утворенням двоосновних **альдарових кислот**, *напр.*, сахарної, у випадку окиснення глюкози.



2. Реакції за гідроксигрупами. 2а. Алкілювання можливе для всіх спиртових гідроксилів моносахаридів дією сильних алкілюючих агентів з утворенням повного етеру. Однак, насамперед, етерифікації підлягає аномерний гідроксил, що пояснюється його сусідством з електронегативним Оксигеном з посиленням електрофільності С і ослабленням ОН-зв'язку:

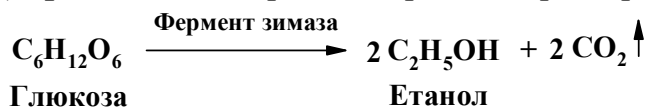


26. Ацилювання йде за всіма ОН-групами аналогічно алкілюванню в умовах каталітичної дії слабких основ, *напр.*, піридину, з утворенням естерних угруповань. За високих температур утворюється суміш аномерів, низькі температури сприяють стереоселективному маршруту реакції.

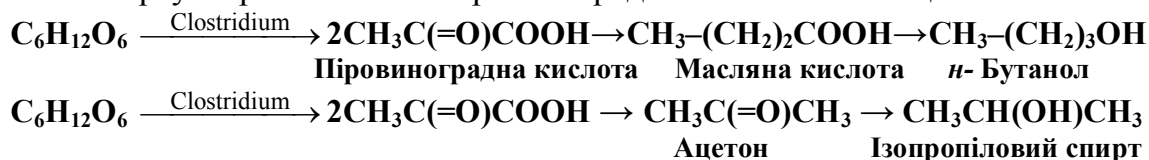


3. Бродіння моноз. Забезпечення життєдіяльності таких представників органічного світу, як бактерії, не передбачає необхідність кисню. Одним із способів одержання енергії, за яким АТФ утворюється в процесах анаеробного окиснення органічних субстратів без участі неорганічних акцепторів електронів, є **процес бродіння**. Органічні субстрати з проміжним ступенем окиснення Карбону – вуглеводи, карбонові та амінокислоти, гетероцикли, є донорами і акцепторами електронів при зброджуванні за допомогою мікроорганізмів; процес йде спочатку до піривату, потім до альдегідів, ацетату, форміату, ацетону та ін. сполук, які при повному окисненні продукують CO_2 , H_2 . Бродіння відоме зі стародавніх часів (квашення овочів, виробництво кисломолочних продуктів, сиру, бринзи, вина, горілки, пива); застосовується і в сучасних технологіях харчової промисловості та сільського господарства (силосування кормів), але досі не вивчене до кінця. Ферментативне бродіння забезпечують багато родин грибків і бактерій. Зазвичай вид бродіння називають за кінцевим продуктом.

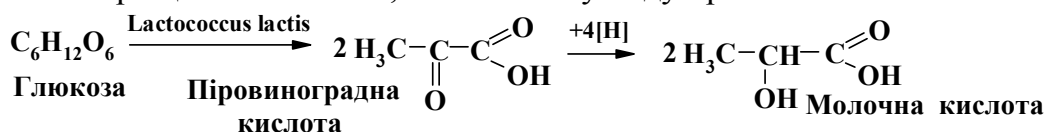
3а. Спиртове (етанольне) бродіння – анаеробний процес, характерний для бактерій *Sarcina ventriculi*, *Zyotomonas mobilis* та ін., з продукуванням етанолу:



3б. Ацетонобутанолове та маслянокисле бродіння – це перетворення цукрів дією бактерій до масляної кислоти і бутанолу або ізопропілового спирту з проміжними – пірвиноградною кислотою й ацетоном.



3в. Молочнокисле бродіння глюкози за участю бактерій *Lactococcus lactis*, *Lactobacillus plantarum*, *Bifidobacterium bifidum* зображається загальною спрощеною схемою, але кожному виду притаманна власна схема.



Також відомі **форміатне (мурашинокисле) бродіння** за участю

них розчинах переходити до відкритої форми, альдегідна група якої здатна до мутаротації й реагування. Їх назви зберігають суфікс моноз –оз(а).

До них відносяться **целобіоза** (побудована зі залишків 2-х β -D-глюкоз, зв'язок β -1 \rightarrow 4), лактоза (β -D-галактози і α -D-глюкози, зв'язок β -1 \rightarrow 4), мальтоза (солодовий цукор, α - і β -D-глюкопіранози, α -1,4-глікозидо-глікозний зв'язок (аномерний центр відмічено зірочкою). Наявність відкритої форми у водному розчині доведено реакціями за альдегідною групою.



Серед представників олігосахаридів, які також мають малопоширену назву – *цукроподібні*, є **трисахариди** – це рафіноза (D-галактоза + D-глюкоза + D-фруктоза), генціаноза, трифруктозан; **тетрасахариди** (стахіоза).

18.4.3. Класифікація полісахаридів. За фізіологічною функцією і біологічним призначенням глікани класифікують як резервні та структурні.

Резервні – це, в основному, поживні речовини, що витрачаються в процесі метаболізму, *напр.*, глікоген, інулін, крохмаль.

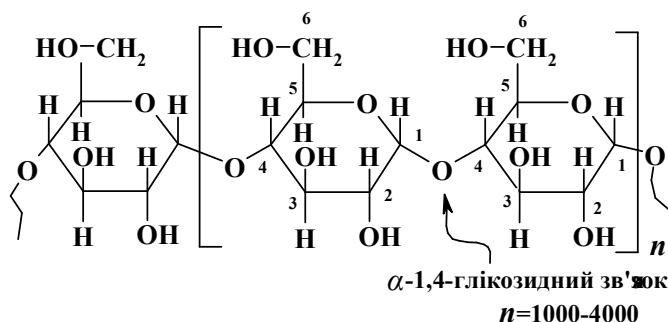
Структурні – це речовини, що створюють «скелет», тобто опорні тканини організму: хітин оболонки комах і молюсків, целюлоза рослин.

Але будь-який полісахарид – це енергоємна речовина, утворення якої виникає безпосередньо за участю фотонів Сонця, тому вуглеводи самі стають джерелами енергії та розглядаються як природні геоаккумулятори.

Поширеними рослинними біополімерами є крохмаль і целюлоза (клітковина), серед тваринних гомополімерів важливу роль в організмах відіграє глікоген, тому вони заслуговують уважного розглядання.

Крохмаль за зовнішнім виглядом – білий порошок, без смаку, запаху, крихкий на дотик, нерозчинний у воді, утворює гель у гарячій воді. Синтезується у зеленому листі рослин, відкладається в стовбурах, насінні, плодах. Особливо збагачені на крохмаль рис, картопля, кукурудза, пшениця. У вигляді їжі (хліб, картопля, макаронні вироби) крохмаль потрапляє в організм людини. Крохмаль – біогомополімер, формули $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Це

основний продукт фотосинтезу рослин, результат ферментативної поліконденсації молекул α -D-глюкози, сполучених 1,4-глікозидним зв'язком.

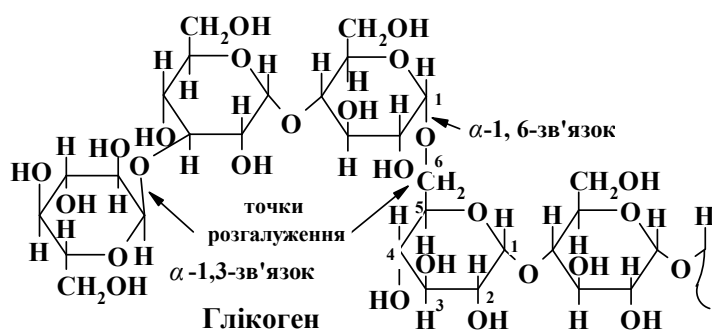


Крохмаль

Якісною реакцією на крохмаль є дія спиртового розчину I_2 з утворенням комплексних сполук синього кольору. Нерозгалужені ланцюги крохмалю через дію водневих зв'язків утворюють спіралеподібні конструкції, *рис.* 5.14.

Глікоген, або тваринний крохмаль – резервний гомополімер, що міститься, головним чином, у печінці ссавців, а також в їх м'язових та ін. тканинах. Загальна формула $(C_6H_{10}O_5)_n$, M_r сягає 10^9 . Макромолекула глікогену, як і крохмалю, складається з α -1,4-D-глюкозидних ланок, але відрізняється сильною 1,3- і 1,6-розгалуженістю, надає молекулі вигляд заплутаного лабіринту, *рис.* 5.15:

Глікоген являє собою білий порошок,



Целюлоза, або **клітковина** (вата, волоски насіння бавовнику з 90 % целюлози, фільтрувальний папір) – структурний гомополісахарид усіх мембран клітин і оболонок рослин, надає їм міцності й еластичності. Структурною одиницею целюлози є теж глюкоза, але на відміну від крохмалю та глікогену, молекулу целюлози утворюють залишки β -D-глюкози, сполучені β -1,4-глікозидними зв'язками. Молекула має лінійну будову; ступінь полімеризації від 500 до $2\cdot 3\cdot 10^3$. На відміну від внутрішньо-

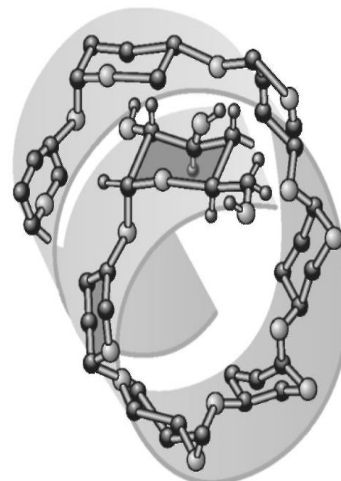


Рис. 5.14 – Просторова будова крохмалю

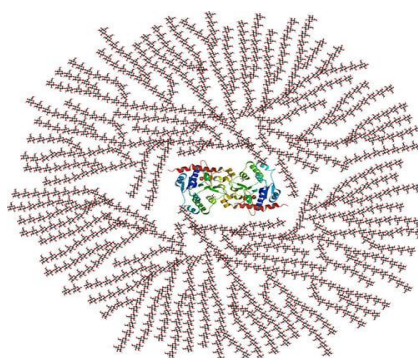


Рис. 5.15 – Просторова будова глікогену

розчиняється в гарячій воді, через великі розміри молекул утворює колоїдні розчини. **Якісною реакцією** на глікоген є взаємодія з I_2 , що викликає жовто-червоне забарвлення.

молекулярних водневих зв'язків крохмалю, у целюлозі виникають міжмолекулярні водневі зв'язки, які структурують молекули, об'єднують їх у паралельні фібрили (рис. 5.16) і надають жорсткості такій конструкції, тому й її міцні механічні властивості (деревина: 50 % целюлози), волокниста будова, стійкість до розчинення та дії хімічних реагентів.

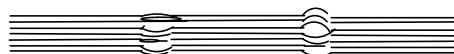
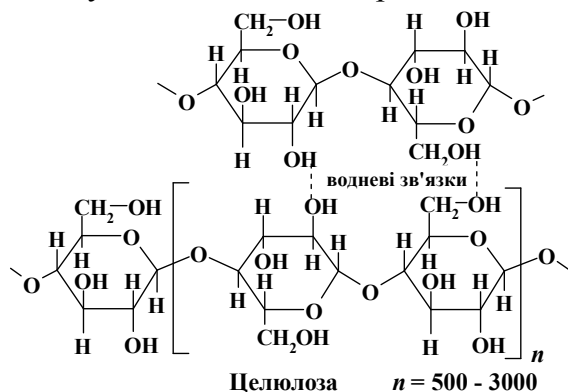


Рис. 5.16 – Фібрилярна будова целюлози

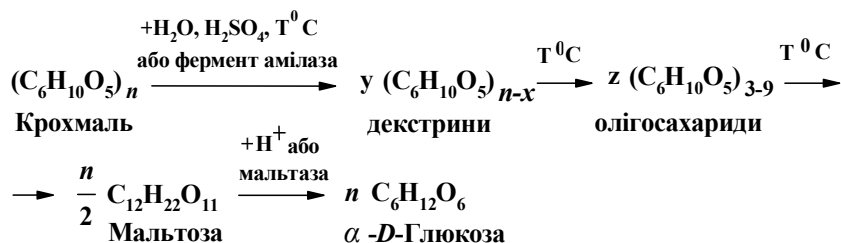
Міцності сприяє об'єднання фібрил у товстіші волокна та їх занурення в матрикс з суміші пектину, геміцелюлози, лігніну – теж представників поліоз.

Пектин – біополімер, утворений залишками альдарових кислот (див. 18.4.1б) – сахарної, глюкуронової, гіалуронової, пектинової, з'єднаних α -1,4-глікозидними зв'язками.

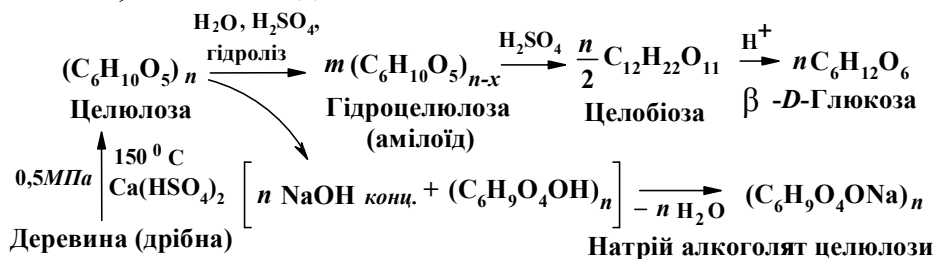
Геміцелюлоза – слабкорозгалужені гомо- або гетерополісахариди з мономерними ланками ксилози, манози, глюкози, галактози, сполучених β -1,4-глікозидними зв'язками.

Лігнін (від лат. *lignum* – деревина) – органічна речовина, природний нерегулярний розгалужений полімер вуглеводної природи, який після целюлози та деяких ін. поліоз є основною складовою частиною всіх здерев'янілих рослинних тканин, але відсутній у водоростях і бактеріях. Лігнін є в клітинних мембранах і міжклітинному просторі рослин, скріплює целюлозні волокна. Разом з геміцелюлозою він відповідає за механічну міцність стовбурів і стебла, а також за проникність клітинних стінок для води. Це стійкіший до розкладання біополімер з фенілпропановою мономерною ланкою, що містить замісники і в ядрі бензену ($-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CO}$), і в пропановому ланцюзі ($-\text{OH}$, $-\text{O}-$, $=\text{C}=\text{O}$), з вплітанням до ланцюга оксигеновмісних насичених гетероциклів. Найбільш багатими на лігнін є хвойні породи дерев (бл. 50 %). Це дуже цінна сировина деревини для народного господарства (як паливо, одержання ваніліну, ін. гідроксиароматичних альдегідів і кетонів, ацетатної кислоти, феноло-формальдегідних смол, лігносульфонатів). Але не менш важлива його значущість як природної сполуки, що виконує провідну роль у ґрунтоутворенні і біогеохімічних процесах, оскільки лігнін дуже стійкий до розкладання, добре гуміфікується, а його будова є близькою до структур гумінових речовин ґрунту.

18.4.4. Хімія полісахаридів. У присутності кислот при нагріванні крохмаль ступенево гідролізується до кінцевого продукту α -D-глюкози. Саме гідроліз крохмалю відбувається і в організмі людини, тільки його умовами є каталітична дія ферменту амілази.

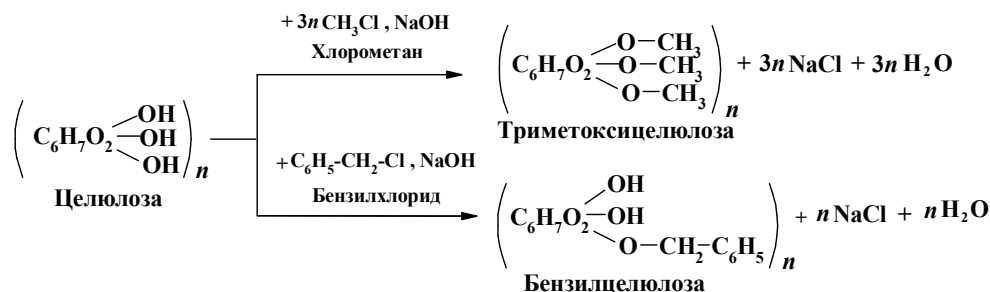


Кислотний термогідроліз целюлози, в порівнянні з крохмалем, відбувається важче, а його швидкість значно менша:



Дія концентрованого луку на целюлозу приводить до її моно-, ди- або тризаміщених алкогольатів. Організм людини і деяких тварин не здатний перетравлювати целюлозу через відсутність ферментів. Мікроорганізми кишківнику траводіних харчуються клітковиною, руйнують глікозидні зв'язки целюлози і постачають організм тварин поживною глюкозою.

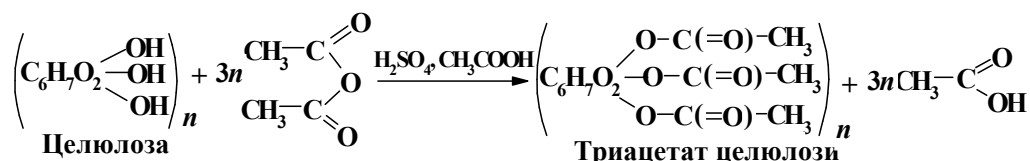
Алкілювання та бензилювання целюлози за ОН-групами в положеннях 2, 3, 6 мономерних ланок продукує моно-, ди- або трипохідні етери:



Естерифікація нітратною кислотою у присутності H_2SO_4 дає низку продуктів: моно-, ди-, тринітроцелюлози, які застосовуються в різних галузях промисловості: отримання нітролаку, целулоїду, етролу, бездимного пороху



Під дією ацилюючих агентів у CH_3COOH і присутності каталізатора H_2SO_4 целюлозу естерифікують. Ацетати застосовують для одержання лаків, пластмас; з триацетату формують ацетатне волокно – віскозний шовк.



18.5. Цукри та еволюція людини

Існування людини (2,5 млн р.) та його еволюція в часовому порівнянні з еволюцією планети (15 млрд р.) є дуже коротким періодом, але набагато швидшим за розвитком. Наукові розробки останніх найбільш плодючих сторіч – кінця XIX, XX і початку XXI – свідчать, що потужна еволюція людини з моменту її виникнення пов'язана зі споживанням цукру. Швидкісна еволюція людини відбулася через регулярне постачання цукрів організму далеких предків людини розумної (солодкі коріння, соки дерев, *напр.*, клена, насіння маку). Саме це стимулювало роботу головного мозку. Клітини мозку безпосередньо потребують глюкози, розумова діяльність без неї вгасає, виникають склеротичні зміни. Цікаво, що тварини байдужі до цукру. Миші обходять його стороною, хоча із задоволенням живляться вуглеводмісними продуктами: зерновими, рисом, гречкою. Тільки мавпи живляться багатими на солодкий цукор продуктами: виноградом, інжиром, бананами. Ймовірно це і стимулювало перехід від мавпи до людини, і посилило мозкові процеси, поліпшило пам'ять, збільшило витривалість первісних людей, сприяло їх виживанню. Доведено, що прискорена еволюція людини відбулася через збільшення споживання глюкози – потужного джерела енергії, яке живить клітини мозку і викликає розвиток інтелекту.

Отже, вуглеводи, відігравши провідну роль в інтенсифікації розумовій діяльності, мали велике значення і для всієї еволюції біосфери.

Глава 19. Загальні уявлення про ліпіди

Ліпіди (від гр. *lipos* – жир) – група фізіологічно активних органічних речовин, до яких належать жири та жироподібні речовини (ліпоїди), що містяться у клітинах всіх живих організмів (людини, рослин, тварин тощо).

До недавнього часу основною функцією ліпідів вважали енергетичну – депонування запасів метаболічного палива і постачання організмів енергією. Але ліпіди слугують не тільки паливом, але й сировиною для виробництва активних молекул, і будівельним матеріалом для клітин тіла, і сховищем вітамінів! Крім енергетичної функції, головними напрямками їх природного використання є участь ліпідів у захисних реакціях організму та структурна функція, остання відкрита у XX ст. після встановлення ліпідної складової як активної компоненти біологічних мембран і цитоплазми.

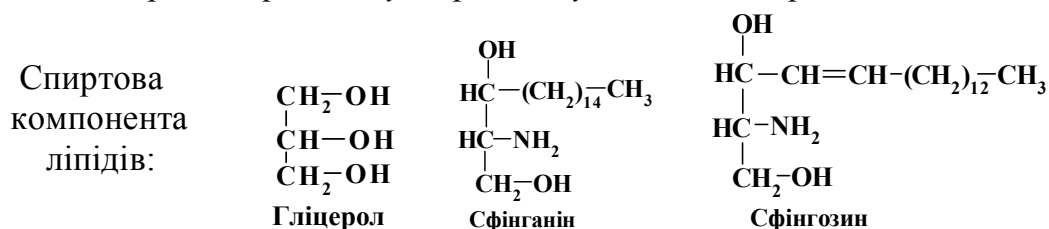
19.1. Класифікація, будова і природні джерела ліпідів

19.1.1. Історична довідка досліджень ліпідів. Першим аналізував жири А.Л. Лавуазьє, він встановив їх карбоно-гідрогеновий склад. Вивчення компонентного складу ліпідів належить К.В. Шеєле (1779) – засновнику ліпідології, який відкрив гліцерол в продуктах гідролізу оливкової олії. Пізніше (1811–1817) М.Е. Шеврель встановив наявність у жирах холестерину та вищих кислот. Безпосередньо синтез жироподібної речовини вперше здійснив П.Е. Бертло (1854). Відкриття фосфо- та нітрогеновмісних сполук у жироподібній речовині мозку належить лікарю И. Тудікуму, 1884.

Встановлено провідну роль ліпідів у виникненні життя і народженні біосфери, оскільки тільки з появою мембран, які відокремили клітини від зовнішнього простору, всередині стали накопичуватися необхідні молекули та почалися життєві цикли. Важливі кроки в еволюції життя пов'язані зі створенням внутрішніх мембран клітини, що поділили її на компартменти, де відокремилися ядро і органели. Ліпідні мембрани не тільки регулюють обмін речовин в клітині, але вони несуть і інформаційну функцію: сигнальну гормональну через ліпопротеїни, м'язових скорочень через потоки кальцію, проведення нервових імпульсів, регуляцію роботи генів у ядрі, оскільки зміни умов спричиняють зміну властивостей мембран. Недаремно, ліпіди називають рідким золотом організмів.

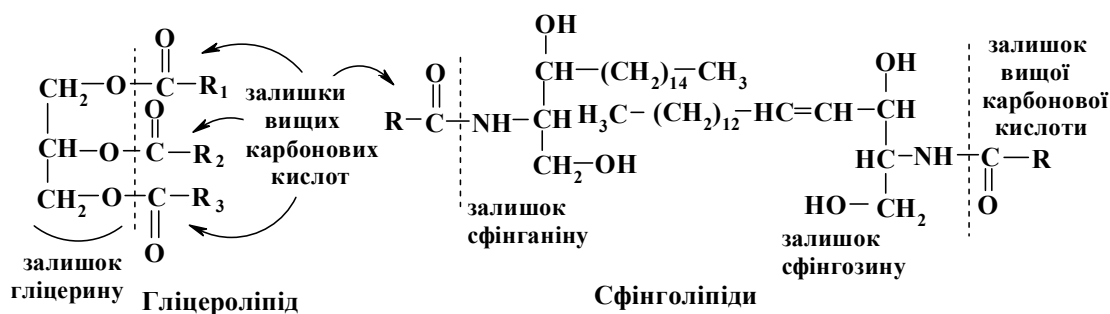
19.1.2. Класифікація ліпідів на основі: 1) спиртової компоненти.

До складу ліпідів входять залишки вищих жирних кислот, багатоатомного спирту гліцеролу або аміноспиртів, азотистих основ, вуглеводів, фосфатної й амінокислот. Незважаючи на структурне різноманіття, принцип побудови молекул ліпідів єдиний: це **естери гліцеролу** або вищих аміноспиртів – *сфінгозину і сфінганіну*, та вищих карбонових кислот.



Таким чином, в залежності від спиртової компоненти розрізняють 2 групи ліпідів: **гліцероліпіди** (гліцериди) та **сфінголіпіди** (з включенням гангліозидів мозку – ліпідів надскладної структури).

До найпоширеніших вищих карбонових кислот (позначка залишків R-C(=O)-), естерифікація яких забезпечує утворення ліпідів, відносяться **насичені** кислоти з довжиною ланцюгів C_{10-24} , серед яких лауринова $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$, міристинова $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$, пальмітинова $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеаринова $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$; серед нижчих у складі ліпідів переважає бутанова (масляна) та **ненасичені**: олеїнова $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, лінолева $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH=CHCH}_2\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, ліноленова $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{CH=CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.



У випадку заміщення одного залишку вищої жирної кислоти в гліцероліпідах на фосфатну кислоту виникає *фосфатидова кислота*, рис. 5.17. Її естерифікація аміноспиртами (*напр.*, холіном, *див.* (а), етаноламіном (б) або багатоатомним спиртом інозитом (г) або дія аміногідроксикислот, *напр.*, серину (в), ін., приводить до важливих представників ліпідів – *гліцерофосфоліпідів*, вельми поширених у тканинах рослин, бактерій і тварин:

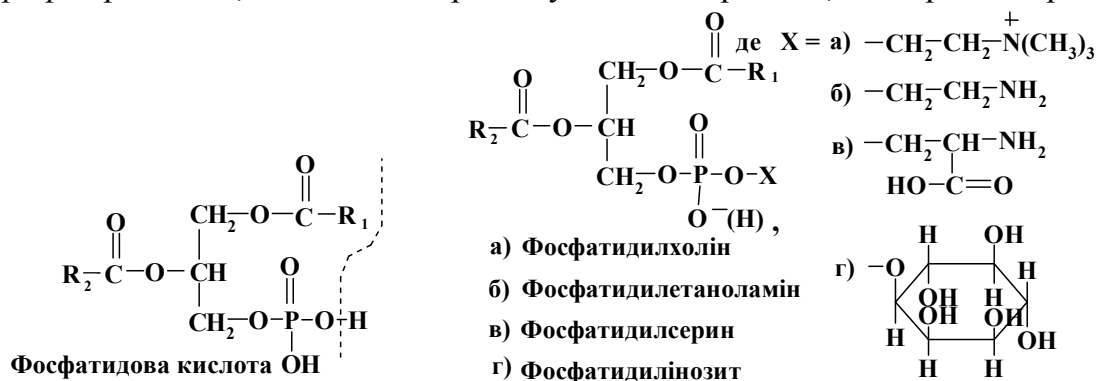


Рис. 5.17 – Гліцерофосфоліпіди

2) *агрегатного стану*: розрізняють *рідкі ліпіди*, або олії (соняшникова, бавовняна, оливкова, кукурудзяна, риба́чий жир та ін.) та *тверді* (баранячий жир, свиняче сало, коров'ячий жир, кокосова олія).

Рідкі олії утворюються у випадку побудови кислотної компоненти з ненасичених вищих карбонових кислот. Навпаки, твердий стан ліпідам забезпечують насичені кислоти. До складу низькотопкого коров'ячого масла входять насичена нижча (бутанова кислота), вища (пальмітинова) та ненасичена олеїнова кислоти (зазвичай у положенні C² гліцеролу).

3) *походження*: ліпіди поділяють на *рослинні*: олія какао, кокосова, горіхова, бавовняна олії, та *тваринні*: борсуковий жир, ведмеда́чий, тюленя́чий, риба́чий і т. ін. Крім рослинних і тваринних джерел ліпідів – необхідних елементів живлення і харчування, ліпоїдні за походженням і структурою мікрочастинки є складовими *вугілля, кларенів, нафти*, тобто існує і мінерало-органічна гілка походження ліпідів.

19.1.3. Будова ліпідів. Розгляд ліпідних молекул встановлює умовне їх розділення на полярну частину, тобто гідрофільну ділянку, що містить полярні угруповання: OH, P(=O)(OH)₂, N(CH₃)₃ з електронегативними атомами, і неполярну частину – це гідрофобні ланцюги (CH₂)_n, залишки вищих аміноспиртів або жирних кислот. Отже, ліпіди – це *амфіфільні* сполуки (*від гр. amphí – двоякий + phileō – люблю*), для молекул яких характерна протилежна природа угруповань, тобто двояка спорідненість.

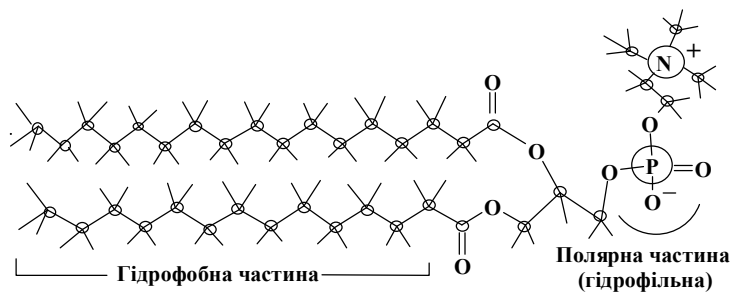


Рис. 5.18 – Амфіфільна будова гліцероліпідів

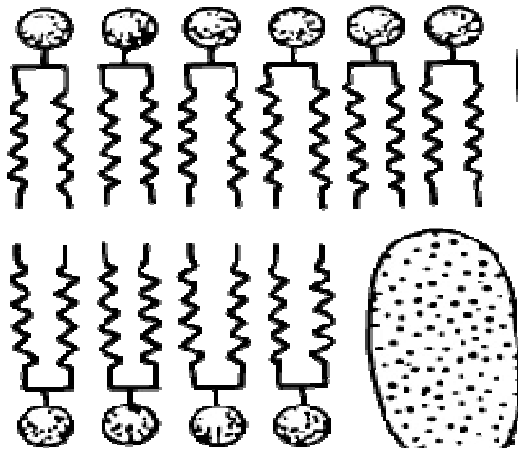


Рис. 5.19– Будова ліпідних мембран клітин з інтегрованими білками

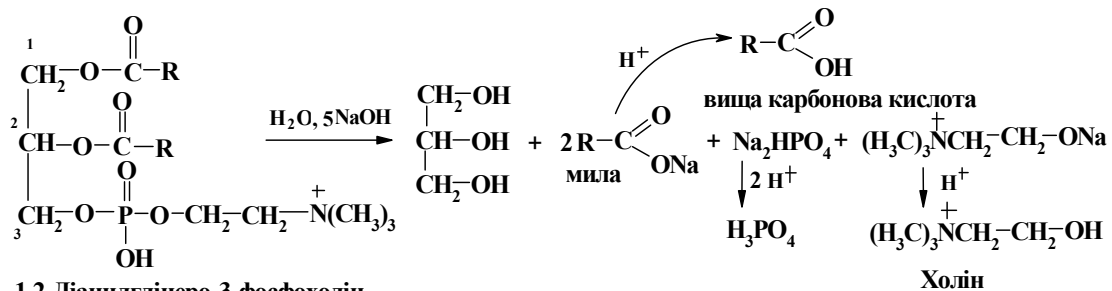
Спектри ПМР і дані рентгеноструктурного аналізу свідчать, що складові ліпідів – довгі ланцюги насичених і ненасичених вищих кислот і аміноспиртів, являють собою зигзагоподібні структури, які паралельні між собою, а полярна частина молекули (позначка кулькою) орієнтується в протилежний бік. Будова такого типу сприяє агрегації молекул, тобто утворенню природних мембран клітин, мультишарів мієлінових оболонок і ліпідних міцел. В мембранах ліпіди разом з білками створюють протеїно-ліпідні комплекси.

19.2. Фізичні і хімічні властивості

Спільними фізичними властивостями всіх ліпідів є їх нерозчинність у воді, яка покращується при нагріванні, густина $< 1,0 \text{ г/см}^3$ (тобто ліпіди легші за воду), добра розчинність в органічних розчинниках: у спиртах, ефірах, хлороформі, ацетоні, бензені, толуені, гексані.

1. Головною реакцією ліпідів є термічний **лужний гідроліз**, який також має назву **омилення** ліпідів, оскільки розщеплення молекули призводить до її деструкції з утворенням кількох продуктів, одним з яких є солі лужних металів вищих карбонових кислот, тобто мила.

Другий продукт омилення гліцероліпиду – гліцерол, а сфінголіпиду – відповідний вищий аміноспирт. Якщо лужному гідролізу піддається фосфоліпід, то серед продуктів будуть солі фосфатної кислоти. Етерифіковані похідні гліцерофосфоліпідів при гідролізі також відщеплюють багатофункціональний спирт (холін, етаноламін та ін.) у вигляді алкоголяту та залишок вуглеводної складової. Хімізм процесу омилення демонструє реакція:



1,2-Діацилгліцеро-3-фосфохолін

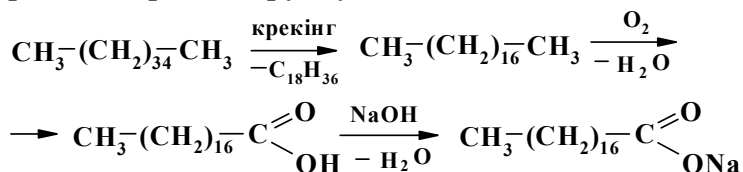
Аналогічний гідроліз відбувається в організмах тварин і людини, але якщо лабораторні умови реакції – агресивне лужне середовище та високі температури, то ферментативний каталіз (ліпази і фосфоліпази) гідролізу в організмі вибірково розщеплює естерні зв'язки і проходить за м'яких умов.

Солі вищих карбонових кислот складу RCOONa(K) відносяться до поверхнево-активних речовин (ПАР), які одержали назву через здатність знижувати поверхневий натяг води на межі розділу фаз. Миюча здатність

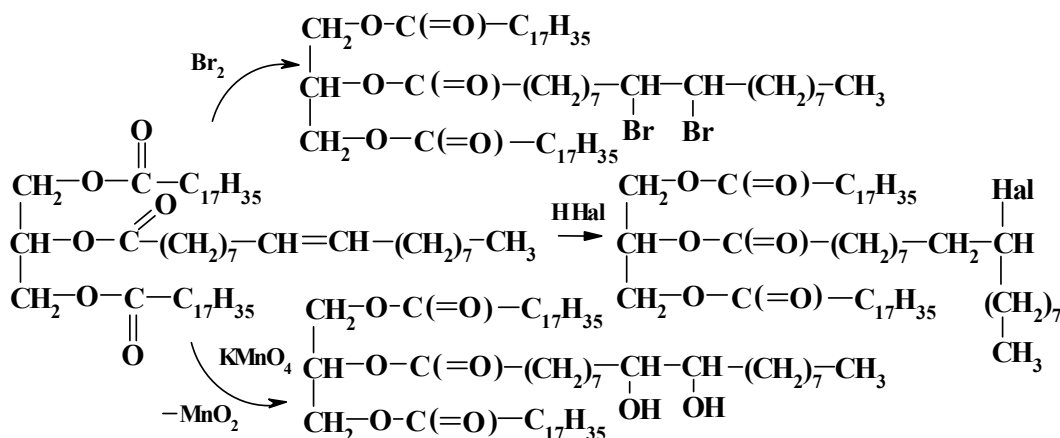
солей такого складу пояснюється милкістю лугів, що утворюються при гідролізі цих солей: $\text{RCOO}^- + \text{Na}^+ + \text{HON} \rightarrow \text{RCOONa} + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ($\text{pH} > 7$).

Мила знижують твердість води, оскільки осаджують зі складу води катіони металів (Mg, Ca), які у формі бікарбонатів і сульфатів спричиняють твердість води: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{RCOONa} \rightarrow (\text{RCOO})_2\text{Ca} \downarrow + 2\text{NaHCO}_3$.

Зараз використання природних жирів для виготовлення мила на 2/3 замінено продуктами переробки нафти та ґрунтується на окисненні вищих вуглеводнів до карбонових кислот з наступною їх нейтралізацією лугами:

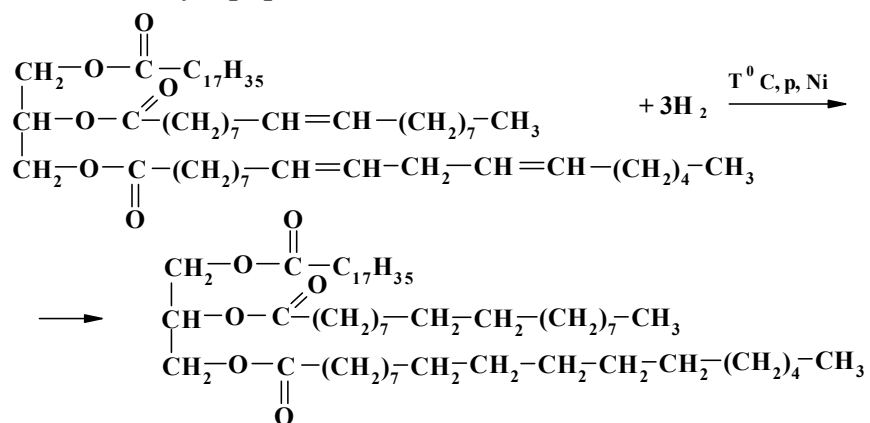


2. Приєднання за подвійним зв'язком залишками ненасичених кислот ліпідів таких реагентів, як галогени, галогеноводні, а також знебарвлення розчину KMnO_4 – реакція окиснення, є властивостями рідких ліпідів:

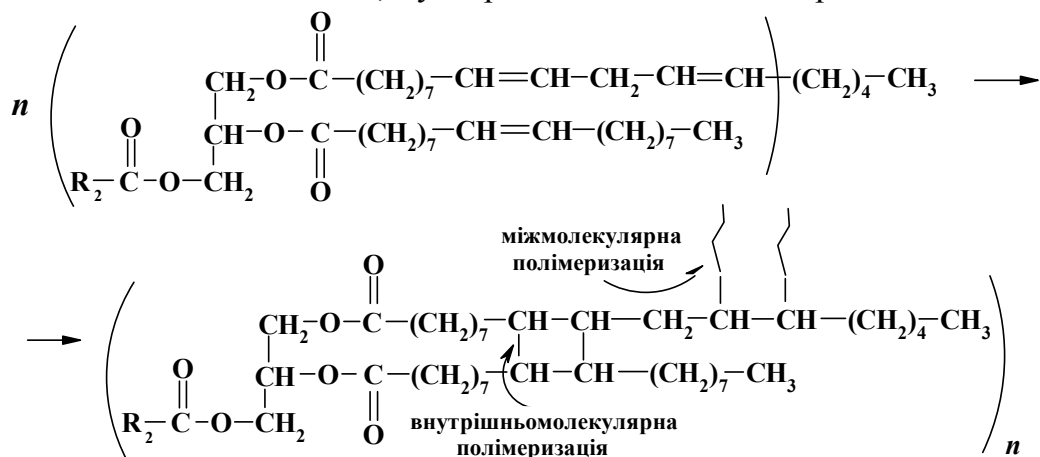


3. Гідрювання жирів – перетворення рідких жирів, тобто естерів ненасичених вищих кислот, до твердих – естерів вищих насичених кислот. Реакція відбувається при зниженому тиску (процес проводять в автоклавах), нагріванні у присутності каталізатора.

У виробництві таким способом рослинну олію перетворюють на маргарин або легкі бутербродні масла:



4. Полімеризація рідких олій відбувається при довгому стоянні на повітрі у присутності кисню. Їх окиснення йде за радикальним механізмом з утворенням полімерних продуктів, які у тонкому шарі являють собою плівки. На внутрішній або міжмолекулярній полімеризації засноване застосування фарб на основі оліфи – лляної олії або її суміші, комбінованої зі штучними алкідними смолами, з утворенням захисних поверхневих плівок.



19.3. Екологічний погляд на шкідливість ліпідів

Розгляд екологічної небезпеки ліпідів як природних речовин і одного з трьох (жири, білки, вуглеводи) основних і необхідних джерел харчування безпідставний. Використання надлишку жирів, безумовно, шкідливе для організму, але це цілком залежить від культури харчування людини.

Серед речовин ліпоїдної природи саме нафта, поза всякими сумнівами, є дуже небезпечною для біосфери, див. 9.3 та 9.6.

Екологічно шкідливими є продукти гідролізу жирів – мила і синтетичні миючі засоби (СМЗ), які об'єднуються під егідою **детергентів** (від англ. *detergent* < лат. *detergeo* – прати) – речовин, що відносяться до ксенобіотиків, мають миючий ефект і широко застосовуються у вигляді рідких мил, порошків, паст, шампунів та ін. миючих засобів і емульгаторів.

Крім наведеної вище формули мил як солей лужних металів вищих карбонових кислот, напр., натрій стеарату $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$, існують мила на основі сульфонових кислот $\text{R-SO}_2\text{-OK}$, т. зв. *мерзоляти*, де R – залишок вищої жирної кислоти. Небезпечність детергентів як полютантів довкілля, нащадків науково-технічної революції ХХ ст., для людини, тварин і рослин, незважаючи на їх добру розчинність у воді, тому й швидко виводиться з організму, пояснюється їх негативним впливом вже на рівні мембран клітин, у першу чергу, шкіри, хутра, покривних тканин.

Слід ураховувати токсичність, особливо аніоногенних мил, та стійкість до біодеструкції при потраплянні СМЗ у вигляді пилу до повітря та зі скидними водами до водойм і ґрунту. Детергенти погіршують органолептичні властивості води; піна, що утворюється на поверхні води, сприяє розмноженню патогенних бактерій і концентрує їх. Це підвищує

ступінь небезпеки ін. поллютантів у воді та ґрунті через переведення їх у розчинні форми та сприяє переміщенню за трофічними ланцюгами. Будучи потужними ПАР, вони відносяться до 3 (помірні) і 4 (малотоксичні) класів небезпеки з ГДК 0,1–0,5 мг/л.

Для людини негативна дія детергентів, що мають спорідненість з компонентами мембран клітин шкіри, небезпечна їх накопиченням на мембранах з порушенням біохімічних процесів останніх, цілісності і функцій клітини, виникненням алергічних реакцій, дерматозів шкіри, сухості волосся і лупи. Попадання детергентів у річкову воду знижує її здатність до поглинання кисню, сприяє вивільненню фосфатів (добавок до СМЗ) – поживних речовин для рослинності, які діють як добрива і спричиняють **евтрофікацію** (заболочування) водойм, через прискорений ріст водоростей і водних рослин і, як наслідок, зниження якості водойми.

Високий вміст детергентів здатний руйнувати клітини через часткове розчинення ліпідів клітинних мембран – їхніх захисних оболонок, проникати крізь гисто-гематичні, зокрема плацентарні, бар'єри, проявляти репродуктивну токсичність, порушувати ліпідний обмін, посилювати проникнення в клітину ін. хімічних речовин. Встановлено їхній невеликий кумулятивний ефект, здатність змінювати інтенсивність окиснювально-відновних реакцій. Проникаючи крізь шкіру до її мікросудин, аніоногенні ПАР всмоктуються у кров і поширюються всім організмом тварин і людини. При попаданні у поверхневі води скидів, що містять детергенти, спостерігається їх негативний вплив на покривні тканини гідробіонтів, луску і зябра риб. Шкідливими є навіть низькі концентрації детергентів, оскільки вони знижують здатність риб протистояти нестачі кисню. Якщо всім відомо, що 1 г нікотину вбиває коня, то про науковий факт, що 100 г детергенту вбиває коня вагою 300 кг протягом доби, знають не всі.

За даними біологів МДУ ім. М.В. Ломоносова (Росія) при забрудненні вод невеликими концентраціями детергентів інгібується фільтрація води двостулковими моллюсками, гинуть діатомові водорості, хоча на одноклітинні організми, які являють собою частину завислої речовини водойм, впливу не спостерігалось. Навпаки, для деяких видів фітопланктону і бактерій фіксували стимулюючу ростову дію детергентів різного складу.

На думку екологів, незважаючи на своєрідність реагування на детергенти різноманітних типів організмів різних трофічних рівнів, виникає небезпека підсумовування протилежних ефектів: розквіт одних і загибель ін. видів популяцій. Це може у перспективі спричинити небажані наслідки однобічного розвитку екологічних систем, зниження різноманіття живого світу, порушення трофічних зв'язків.

19.4. Особливості колообігу органічних речовин у біосфері

Запуск синтезу органічної речовини започаткував найнеймовірніший і найдивовижніший процес на Землі – фотосинтез. Його рослинна продукція забезпечує циклічне утворення та подальшу трансформацію

органічної речовини до простих речовин, елементного стану і утворення CO_2 і H_2O з поверненням їх знову до фотосинтезу. Навіть після відмирання органічна речовина опадку бере участь у ґрунтоутворенні, плодючість якого забезпечує новий врожай харчової продукції. Плодючість ґрунту визначають гумінові та фульвокислоти, їх комплекси з катіонами полівалентних металів. Гумусові комплекси активують міграцію як органічних сполук, так і більшості біогенних елементів в ґрунтах і водах. Органіка у вигляді білків, жирів і вуглеводів є основним компонентом всіх трофічних ланцюгів. Органічні сполуки бактерій акумулюють й іммобілізують важкі метали, що сприяє утворенню родовищ Fe, Mn, Cu, U, V, S. Органічна речовина ґрунту зберігає інформаційну базу про біогеохімічні процеси в історії планети.

В умовах вологих середніх і холодних широт органіка відмерлої рослинності боліт перетворюється на торф. Її багатолітня трансформація створює поклади нафти, природного газу, кам'яного вугілля. Відмерла органічна речовина тварин і рослин дає їжу бактеріям, що синтезують ін. органічні речовини (CH_4 , органічні кислоти, ін.) або повертають біогенні хімічні елементи у вигляді простих і складних речовин до геооболонки біосфери (N_2 , S, CO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2).

Природні процеси бродіння забезпечують життєдіяльність мікроорганізмів енергією у вигляді АТФ в процесах анаеробного окиснення органічної речовини, субстратами якої є цукри (глікоген, крохмаль, мальтоза, лактоза, глюкоза), карбонові й амінокислоти, гетероцикли. Всі ці процеси супроводжуються утворенням нових органічних речовин: спиртів, пірувату, молочної, пропіонової, ацетатної, мурашиної ін. кислот, гліцеролу.

Косна природа й органічний світ тісно переплітаються в своєму існуванні та взаємодії. Гетероциклічні сполуки, білки, пептидні комплекси, природні каталізатори (хлорофіл) і вітаміни (*напр.*, B_{12}) – типові органічні сполуки, без металів у своєму складі загублять свою індивідуальність і припинять функціонування.

Особливість колообігу органіки також і в тому, що вона при власних трансформаціях на бактеріальному базисі залучає в цикли різноманітні біогенні елементи, зберігаючи природну єдність речовини планети.

Особливості органічної речовини полягають у створенні життя, її репродукції – самовідтворенні, розгляду життєдіяльності особин самих різних рівнів організації як мікрокосмосу з їх власним мініколообігом елементів і речовин. А сукупність організмів з їх неймовірним різноманіттям органічних речовин, постійним синтезом, розкладанням, збагаченням геооболонки продуктами своїх перетворень, безперервним виникненням і зберіганням життя навіть в несподіваних і малоприсаєданих місцях планети, відмиранням з переходом в ін. субстанції забезпечує природну циклічність та еволюцію й дає той дивовижний ефект існування життя та вічності біосфери.

РОЗДІЛ 6. ПРИРОДНІ АНОМАЛІЇ ТА ВПЛИВ ПОЛЮТАНТІВ НА БІОТУ

Глава 20. Біогеохімія навколишнього середовища

В процесі еволюції біота адаптувалася до певного хімічного складу середовища. Це пояснює різноманітність хімічного складу флори і фауни та визначає підвищену чутливість організмів до змін концентрації певних елементів у довкіллі, особливо мікро- і ультрамікроелементів. Перш ніж розглядати антропогенне забруднення та його наслідки на біосферу, зупинимось на природних аномаліях концентрацій біогенних елементів, які виникають у межах біогеохімічних провінцій, та наслідках їх дії на організм.

20.1. Концепція районування в біогеохімії

Просторове оцінювання біогеохімічної структури спирається на кількісну характеристику всіх можливих ланок трофічних ланцюгів, які включають хімічний склад гірських порід, ґрунтів, повітря, поверхневих і ґрунтових вод, видів рослин, тварин, фізіологічних виділень тварин і людини (сеча, піт, ін.), а також активність ферментів і акумуляцію елементів, в т. ч. в органах людини.

Акумуляція організмом хімічних елементів визначається не тільки біологічною природою і геохімією середовища, але й трофічними ланцюгами, через які здійснюється зв'язок організмів і місця їх мешкання – ґрунтоутворювальних порід, оточення породами і мінералами, рослинного світу, якості води, складу повітря, ролі бактерій, радіаційної обстановки.

Положення біогеохімії та геохімічної екології лежать в основі геохімічного районування біосфери, яке вперше здійснив В.В. Ковальський. Основним критерієм концепції біогеохімічного районування є мінливість біогеохімічних харчових ланцюгів в різних геохімічних умовах.

Найбільшою структурною одиницею біосфери є **регіон**, ін. структурними одиницями є **субрегіони** та **біогеохімічні провінції** (БГХП).

Регіон біосфери – це перший рівень структурних одиниць біосфери, має географічні ознаки ґрунтово-кліматичної зони або комбінування ознак кількох зон. Його основні параметри пов'язані з якісними та кількісними ознаками трофічних ланцюгів (біогеохімічних циклів) і переважними біологічними реакціями організмів на природний хімічний склад довкілля. Ці реакції включають метаболізм організмів, в т. ч. й енергії, зміну їхнього хімічного складу, фізіологічну чутливість до надлишку або нестачі хімічних елементів, ендемічні хвороби. Кожен регіон поділяється на субрегіони.

Субрегіон – другий рівень (порядок) структурних одиниць біогеохімічної структури біосфери. Існує поділ їх на 2 групи:

- зональні субрегіони з типовими комбінаціями характерних ознак регіону, *напр.*, лімітів концентрації життєво важливих елементів та їх співвідношень в трофічних ланцюгах, їх біохімічні та фізіологічні взаємозв'язки і можливі відклики організмів;

- азональні субрегіони, ознаки яких не співпадають із основними характеристиками регіонів, *напр.*, територія над родовищем ВМ або зона активної вулканічної діяльності; зараз вони найчастіше формуються в місцях антропогенного забруднення.

Біогеохімічні провінції – 3-й рівень структурних одиниць біосфери; виділяють в різних територіях з характерними ознаками біологічної реакції організмів на хімічний склад навколишнього середовища, пов'язані з дефіцитом або надлишком живильних елементів у біогеохімічних харчових ланцюгах і типовими проявами цих реакцій як ендемічних захворювань.

За О.П. Виноградовим по генезису існують 2 типи БГХП:

I тип пов'язаний з певними ґрунтово-кліматичними зонами підзолистих і дерново-підзолистих ґрунтів, де фіксується нестача Ca, I, Co, Cu та ін. елементів, йони яких слабо закріплюються такими ґрунтами і легко вимиваються через малий вміст органічної речовини. Розташування I типу БГХП йде від Нідерландів і Данії через територію Польщі, Прибалтики, Підмосков'я, Уралу, охоплює Східний Сибір і Приамур'я.

БГХП й ендемії **II типу не пов'язані** з певними ґрунтово-кліматичними зонами и можуть розташовуватися у будь-якій зоні, їх прикладом можуть бути БГХП за надлишком Флуору у вулканогенних зонах і на територіях покладів фторопатитів з ендемією на флюороз.

Послідовні шляхи біогеохімічної міграції на локальному, регіональному, континентальному і біосферному рівнях можуть бути виражені у вигляді спеціальних схематичних карт з нанесеною кількісною інформацією про елементний вміст у породах, ґрунтах, водах, харчових продуктах, організмах тварин і рослин.

20.1.1. Біогеохімічні провінції в біогеохімії довкілля

Успіхами біогеохімії слід вважати виявлення О.П. Виноградовим (1935 р.) областей з підвищеним або зниженим вмістом тих чи ін. хімічних елементів і опублікування результатів досліджень експедицій в журналі «Доклади АН СРСР». Таксони біосфери III рівня (порядку) – території різного масштабу у складі субрегіонів біосфери, які відрізняються від сусідніх територій вмістом хімічних елементів з порушенням їх біологічного оптимуму в ґрунті, водах та сільськогосподарській харчовій продукції, що вирощують в даній місцевості, називаються **біогеохімічними провінціями**. Біогеохімічні провінції займають певний ареал від плями до млн га та охоплюють одночасно рослинний покрив, тваринний світ і людство.

Наслідком їх виникнення через різну біологічну реакцію з боку місцевої флори і фауни є виникнення біогеохімічних *ендемій*, тобто специфічних *елементозів* – захворювань, пов'язаних зі станом життєдіяльності тварин і людей та вмістом хімічних елементів у трофічних ланцюгах. Зазвичай вони вражають молоде покоління, часто виникають через порушення вмісту одного елемента, але можливо й взаємний вплив двох (Mo–Cu) або кількох мікроелементів (I–Cu–Co–Mn).

Біологічні реакції на зміну геохімічних факторів проявляються у таких формах як: а) толерантність і пристосованість, прояв фізіологічної резистенції до високих концентрації хімічних елементів без видимих змін біооб'єктів; б) утворення нових підвидів, видів, рас, морфологічних змін; в) ендемії; г) тератогенність, мутагенність, загибель. Останні форми виникають як відклик на різку недостатність або надлишок певного елемента в середовищі. До того ж для мутагенності та тератогенності є характерними погіршення радіаційного фону, атомні катастрофи, пов'язані з поширенням йонізуючого випромінювання, хімічного забруднення діоксином, дихлорофенолами, ін. канцерогенами.

Біогеохімічні провінції є центрами вираженої мінливості обміну речовин організмами. Важливу роль відіграють чутливість видів або індивідумів у межах популяцій та накопичення мікроелементів у процесі синтезу елементоорганічних сполук. Тайгово-лісова нечорноземна зона характеризується нестачею Са, Р, К, І, Со, В, Сu, Zn, але надлишком Sr. Сухостепова, напівпустельна та пустельна зони відрізняються надлишком сульфатів, сполук Бору та Цинку. Деякі пустелі збагачені нітратами та нітритами. Різні висоти гірських районів відрізняються біогеохімічним характером територій. В них спостерігається зниження вмісту Іоду, Кобальту, Купруму, але надлишок Мо, Pb, Zn. Лише лісостепова та степова чорноземна зони мають помірний вміст біогенних елементів: Са, Со, Сu, Mn.

О.П. Виноградов встановив, що зміна характеру ґрунту відбивається на рослинному покриві, а потім, в свою чергу – на тваринах і населенні, така ж картина спостерігається при зміні хімічного складу повітря і води.

Приклади для ґрунтів: флора вапнякових ґрунтів – це кальцієва флора; флора піщаників (кремнеземів) – злакова та ін. рослинність, збагачена на SiO₂. Зі солончаками пов'язана галофітова флора, а на ґрунтах поблизу вулканів ростуть галмейні рослини.

БГХП поділяють на **природні** та **техногенні**.

Техногенні БГХП утворюються в результаті антропогенної діяльності людини, їх появі сприяла науково-технічна революція та техногенез з його неухильним зростанням. Території техногенних провінцій – це розроблені рудні родовища, відвали вугільної промисловості, сільськогосподарські угіддя, оброблені пестицидами та мінеральними добривами.

Природні БГХП створилися в процесі еволюції біосфери, своїм існуванням вони зобов'язані діяльності бактерій певних видів. З часів своєї появи на планеті саме мікроорганізмам належала роль створювачів таких геохімічних особливостей довкілля.

20.1.2. Біогеохімічні принципи районування ландшафтів

Елементарний ландшафт є найменшою одиницею біогеохімічного районування. Цей термін запропонував Б.Б. Полинов (1915). Взагалі переклад з німецького тлумачить ландшафт (*Landschaft* – загальний вигляд місцевості) як певний тип рельєфу, що складається однією породою або

наносами, сполучений у кожному мить свого існування з певним кліматом, рослинним і тваринним світом. В залежності від походження розрізняють елементарний, геохімічний, техногенний і багато ін.

Під **елементарним ландшафтом** розуміють ділянку суходолу певної форми рельєфу, складену одною породою або наносами і покрити у кожному мить свого існування певним рослинним угрупованням, *напр.*, схил гори. Вся його протяжність характеризує однаковий розвиток взаємодії між гірськими породами і біотою.

Поняття **геохімічного ландшафту** розроблено Б.Б. Полиновим, але введено пізніше (1956), вже після смерті вченого і за визначенням воно, на відміну від елементарного ландшафту як морфологічної фації, спрямоване на геохімічне районування територій. Отже, геохімічний ландшафт – це ділянка земної поверхні, для якої характерні єдність якісного і кількісного хімічного складу, як елементів, так і сполук. За думкою О.І. Перельмана (праці 80-х рр.), геохімічний ландшафт є біокосною системою і найменшою територіальною одиницею біосфери з чіткими межами. За визначенням О.І. Перельмана «...це парагенетична асоціація спряжених елементарних ландшафтів, пов'язаних між собою міграцією хімічних елементів».

Техногенний ландшафт – сучасний вид ландшафту, віднесений до найвищого підрозділу в класифікації ландшафтів; від біогенних і абіогенних він відрізняється порушенням біологічного колообігу через переважну техногенну міграцію і концентрування хімічних елементів, які є результатом техногенезу, що відбувається через промислову і сільсько-господарську діяльність людини; його приклади: мегаполіси, промислові регіони, великі поля культурних рослин (*напр.*, бавовнища, виноградники).

20.2. Біогеохімічні ендемії – супутники біогеохімічних провінцій

На основі біогеохімічних досліджень створено загальну біогеохімічну теорію ендемії. Зараз відбувається систематичне вивчення БГХП і ендемічних захворювань, які призводять до порушення обміну речовин. Розглянемо супутні природним біогеохімічним провінціям ендемії за надлишком або нестачею певних мікроелементів в ґрунті, водах, рослинній харчовій продукції цих територій.

Нестача Бору або його відсутність є причиною припинення росту багатьох рослин, появи хвороби «гниль сердечка» у буряків, вгасання розвитку бульбочок бобових. БГХП за дефіцитом Бору є тайгово-лісова нечорноземна зона.

Нестача Іоду. Дуже поширеною ендемією є ендемічний зоб людей і тварин у високогірних місцевостях або болотних ландшафтах; реєструється в усіх кліматичних поясах (Гімалаї, Індія, західний Китай, Швейцарія, Карпати, деякі райони США, Ефіопія, середній Урал Росії, західна частина України), не зустрічається у мешканців пустель, сухих степів, лісостепу. Хвороба спричиняється відсутністю йодованої їжі, оскільки Іод є компо-

нентом гормонів щитоподібної залози, а його відсутність зумовлює зниження їх синтезу та розростання тканини залози з утворенням зобу, уповільненням росту людини, порушенням психіки. Наприкінці минулого сторіччя було доведено, що нестача йоду є причиною рака шлунка.

Нестача Кальцію. Геохімічна історія місцевості біогеохімічних провінцій пояснює виникнення ендемії рослин тварин, людини. *Напр.*, ендемія ламкості кісток травоядних тварин, виникнення остеопорозу і рахіту людей, тонкість черепашок у молюсків відбивають нестачу Ca і P у ґрунтах. Внаслідок не тільки нестачі Кальцію, але й порушення його співвідношення з ін. лужноземельними елементами і Берилієм: Ca/Sr, Ca/Mg, Ca/Be, виникають стронцієвий, магнезійний, берилієвий рахіти. БГХП за дефіцитом Кальцію є тайгово-лісова нечорноземна зона.

Нестача Кобальту у ґрунтах ($<7 \cdot 10^{-4} \%$) є причиною безпелосткової анемії рослин. Як комплексоутворювач Co входить до складу молекули вітаміну B₁₂, його нестача в організмі тварин і людей призводить до затримки поділу клітин, *напр.*, у нервових і кровотворних тканинах кісткового мозку і м'язів. Характерним проявом дефіциту Co є анемії, сповільнення росту скелету, гіперпігментація шкіри, дегенеративні зміни у спинному мозку. У тварин виникають порушення волосяного покриву, т. зв. лизуха і сухотка великої рогатої худоби. Дефіцит іонів Co²⁺ спостерігається у місцях добування нафти. Австрія, Новая Зеландія – райони нестачі Co у ґрунті та травах, що відбивається на загибелі худоби від малокрів'я.

Нестача Купруму спричинює білу чуму рослин, що ростуть на великих болотистих територіях Польщі, Голландії, Білорусі, Німеччини, США; порушує метаболізм рослин, виникає хлороз навіть у фруктових дерев, не розвивається коренева система, злаки не формують колоски, спостерігають кручення та засихання листя. Мідний обмін у деяких тварин пов'язаний з порфіриновим обміном: його порушення призводить до недорозвитку організмів, що мають в крові гемоціанін (молюски). У тварин можливі анемії, хвороби кісткової системи. У молодняка свійських тварин виникає гіпокупроз – важка хронічна хвороба ЦНС, нирок, печінки, шлунку через зміну активності низки ферментів. У людей дефіцит Cu впливає на всмоктування іонів Fe²⁺, стан сполучної тканини, є причиною анемії та атеросклерозу.

Нестача Мангану знижує засвоєння Іоду у тварин і людини, що загрожує зобною хворобою. Відомі ендемії, пов'язані з нестачею в їжі Mn, Co, Zn. У людини Mn є компонентом багатьох ферментів, забезпечує розвиток сполучених тканин, його дефіцит впливає на виконання численних функцій: порушує пам'ять, зір, мозкову активність, викликає спазми і корчі, кісткові, рухові та суглобні розлади. Порогом дефіциту Mn є 1 мг/день. У дубильних рослин дефіцит Mn гальмує синтез танінів (дубильних речовин дуба, каштана, ялини, берези), відбувається накопичення заліза; у цукрового буряка розвивається жовтуха, у кукурудзи – хлороз і некроз тканин. У тканинах рослин спостерігається накопичення нітратів, знижується вро-

жай, вміст вітаміну С, відбувається засихання і відмирання гілок у плод-
вих рослин. Дефіцит Mn провокує хворобу рослин «чорна ніжка», що су-
проводжується хлорозом. Нестачу Мангану спостерігають в деяких райо-
нах лісостепової і степової чорноземної зони з нейтральними або слабо
лужними ґрунтами.

У людей дефіцит Mn призводить до незворотної атаксії, скелетних
аномалій, судом, остеопорозу. У дітей відбувається порушення вуглевод-
ного обміну з виникненням інсулінозалежного діабету, спостерігається за-
тримання росту волосся і нігтів, схуднення, затримка росту та остеопороз.

Нестача Молибдену в ґрунті призводить до дефіциту його в росли-
нах (особливо страждає конюшина), організмах тварин і людей. Це пояс-
нюється участю Mo у процесах окиснення ксантину до сечової кислоти,
зниженням її екскреції з утворенням ксантинових (пуринової природи) ка-
менів у нирках. Дефіцит порушує катаболізм метіоніну, впливає на ріст,
може призвести до накопичення міді та мідної інтоксикації організму, а
також до психічних розладів. Ендемічні захворювання, пов'язані з дефіци-
том Mo в районах провінції Хенань (КНР) і Транскей (ПАР), провокують
прогресуючий рак стравоходу.

Нестача Селену зі вмістом у ґрунтах і рослинах до 0,02 мг/кг у
БГХП на півдні Челябінської області спричинює білом'язову хворобу хут-
рових і свійських тварин та птахів, особливо у молодняка. Ця важка хво-
роба уражує серце та скелетні м'язи з наступним їх знебарвленням. Меш-
канці районів Читинської, Амурської, Іркутської областей, Якутії і Бурятії,
раціон яких до 2,5 разів знижений на споживання Se, що становить 7 мкг/д,
страждають на хворобу Кешана (серцева патологія), за назвою *відп.* округа
на півночі Китаю, де вперше реєстрували ендемію за назвою БГХП.

Нестача Феруму в ґрунтах Нової Зеландії спричиняє анемію у тва-
рин (Bush-Sickness) і людей та порушення імунної системи. У дітей пору-
шується розвиток нервово-психічних функцій: знижується показник інте-
лектуального розвитку, затримується логічне мислення, мовлення, усклад-
нюється навчання. У дорослих знижується пам'ять, виникає нервозність,
замкненість. У рослин дефіцит заліза проявляється як хлороз листя – їх по-
жовтіння та передчасне опадання через втрату хлорофілу, що призводить
до припинення фотосинтезу найчастіше у фруктових дерев. Районом
нестачі Fe є Тюменська обл., Молдова, Грузія, Армения, Крим.

Нестача Флуору призводить до карієсу – зубного захворювання, яке
супроводжується ознаками раннього старіння, зміною у кістках, печінці,
випадінням волосся. Такі наслідки дефіциту Флуору пояснюються його
участю в утворенні кісток і скелету, а також у кращому засвоєнні ін. еле-
ментів (*напр.*, Fe) і виводу із організму радіонуклідів. Основною причиною
є його відсутність або нестача ($< 0,5$ мг/д) у питній воді, діапазон кон-
центрації в якій достатньо вузький 0,7–1,2 мг/л. Краще за все йде засвоєн-
ня цього елемента з продуктів рослинного походження (горіхи, овес, греч-

ка, рис, кукурудза, зелений та чорний чай, цитрусові, яблука). Для рослин встановлено стимулюючу дію фторидів. У водах західної частини України Флуор зовсім відсутній, а на решті території відповідає концентрації від 2 до 5 разів нижче за норму. Ін. території дефіциту F – Єврейська автономна область (РФ) і провінції з вологим кліматом.

Нестача Цинку призводить до гальмування або припинення росту рослин, опадання листя, його деформації або плямистості цитрусових. Кручення листя в томатів, хлороз у кукурудзи – це також прояви нестачі Цинку, яка у свиней проявляється важким дерматозом від почервоніння до коричневих струпів на шкірі (паракератоз), їх схудненням через втрату здатності клітин епідермісу виробляти кератогіалін. У людини Zn є компонентом понад 200 металопротейнів, мінералокортикоїдів, гормонів і вітамінів групи B. Цинкодефіцитний стан у людини пояснює карликовість, облисіння, м'якість нігтів, дерматози, дефіцит маси, зниження гостроти зору. БГХП, для яких характерна нестача Zn, це територія тайгово-лісової нечорноземної зони РФ, дерново-підзолисті, сірі лісові, сіроземні ґрунти.

Надлишок Бору виявлений у ґрунтах біогеохімічних провінцій, воді, харчових продуктах Арало-Каспійської низовини та Півд. Уралу, що призводить до виникнення ендемічних ентеритів (кишкових хвороб) серед тварин і людей, а в аридних областях спричинює захворювання цитрусових. Причиною є гноблення бором ферментних систем, які каталізують процеси засвоєння білків та вуглеводів, а наслідком є порушення білкового та вуглеводного обміну, захворювання легенів, анемія, дефіцит Cu та Co.

Надлишок Кобальту в довіклілі спричинює алергії, гіперплазію щитоподібної залози, захворювання верхніх дихальних шляхів, мікрокардіострофію (серцеві розлади). Відомими Co-Ni-Cu-провінціями є Юльдибаєвська та Халіловська (Башкортостан), де вміст Co в рослинах 0,6–2,4 мг/кг.

Надлишок Купруму створює токсичні умови для біоти, вражається печінка, також як при нестачі спостерігається анемія, гіперкупроз (порушення вуглеводного обміну та тканинного дихання) у тварин і гемолітична жовтуха у людей. Надлишок Cu спостерігається при захворюванні нирок, інфаркті міокарда, злоякісних пухлинах. Серед відомих біогеохімічних провінцій – мідно-цинкова Баймакська (Південний Урал, Башкортостан), де добовий раціон людини за міддю у 6 разів (13,3 мг) перевищує норму (2-3 мг), наслідком чого є різні типи анемії у 85 % мешканців; мідно-нікелева – Удоканське родовище (басейн р. Чара, Забайкалля) мідно-нікель-кобальтова – Мідногорськ (Росія), Кавказ. Чайне листя накопичує Cu.

Надлишок Мангану є токсичним, спостерігається при його надходженні в організм людини понад 40 мг/день, що призводить до появи таких симптомів як зниження активності й апетиту, стомленість, галюцинації, болі в м'язах та їх атрофія, енцефалопатія, ураження легенів, ризик хвороби Паркінсона, стан депресії. У дітей є причиною рахіту, бронхітів.

Відомі Азово-Чорноморська мангано-залізородна провінція (Керч),

мангано-селенова провінція в Львівській обл. та ін. Сильним концентратором Mn є листя юаньського чайного дерева (Китай) з акумуляцією до 0,6 мг/100 г, що у 20 разів перевищує вміст Mn в ін. сортах чаю.

Надлишок Молибдену в ґрунті та рослинних кормах призводить у тварин до розвитку молибденозу, а у людей при вмісті Мо в їжі понад 15 мг/д – до захворювання суглобів – ендемічної подагри, та ураження шлунково-кишкового тракту – ендемічної атаксії, хоча помірні біохімічні зміни спостерігаються вже при концентрації 0,5 мг/д. Перші спостереження ендемії за Мо – молибденової подагри, при підвищенні вмісту Мо в ґрунті в біогеохімічній провінції Вірменії (Анкаванський район), належать В.В. Ковальському. Причиною ендемії за Мо може бути дефіцит міді в регіоні та, як наслідок, в раціоні тварин і людей.

Надлишок Ніколу спостерігається в нікелевих провінціях Норильська, Мончегорська, пгт Нікель (Мурманська обл., Росія), ін. родовищах Заполяр'я, в Хову-Аксинському родовищі в республіці Тува (РФ). Нікол відноситься до високотоксичних хімічних елементів з проявом високої біохімічної активності, високої канцерогенності та підвищеної здатності до біоаккумуляції в організмі. Як мікроелемент Ni виконує певну функцію в організмі при всмоктуванні заліза і входить до складу ферментів, що задіяні в її виконанні. Перевищення його концентрації призводить до змін в печінці, викликає захворювання серця та злоякісні пухлини. У тварин нікелевий токсикоз проявляється такими хворобами як нікелевий екзематозний дерматоз, нікелевий кератоз та некроз кінцівок.

Надлишок Плюмбуму – токсичного металу, що перевищує його середній кларк ($1,6 \cdot 10^{-3} \%$) і сягає 0,26 % у ґрунтах біогеохімічних провінцій, призводить до накопичення в рослинах тих місцевостей та збільшення його концентрацій у харчових продуктах. Ендемічні наслідки виникають у людей вже при добових дозах 0,35 мг, що проявляються розладами всього організму, його репродуктивної, імунної та секреторної систем, особливо нервової системи (з трансформацією у стійкі хронічні хвороби енцефалопатії, мієлопатії тощо) та виникненням алергії. Плюмбум є політропною отрутою, але умовно його відносять до отрут крові, що пояснюється порушенням порфіринового біосинтезу гема крові та пошкодженням еритроцитів з їх передчасною загибеллю під дією Pb. Крім того, він пригнічує активність ферментів через блокування сульфогідрильних груп та сприяє накопиченню заліза в організмі. Різний ступінь надлишку у ґрунтах важких токсичних металів Pb, V, Mo призводить до вимирання едафону, викликає стерилізацію ґрунтів за певними мікроорганізмами. Комплексна аномалія Pb-Cu-Mo-Zn-Be існує на території Львівського вугільного басейну та Червоноградської промислової зони.

Надлишок Селену встановлено в ґрунтах, збагачених піритами, воді та кормах таких районів, як Півд. Дакота, штати Небраска і Вайомінг (США), Нагайбакський і Аргаяшський райони Челябінської області (РФ).

Вміст Se сягає понад 0,4 мг/кг у деяких районах Китаю та Туркменії, і це є причиною хлорозу рослинності, лужної хвороби коней, рогатої худоби і людини. Будучи аналогом Сульфуру, Селен частково заміщує його у білках, утворюючи отруйні протеїни.

Надлишок Силіцію у водах через ерозію силікатних гірських порід, особливо в період повені в біогеохімічних провінціях Чувашії та Балкан призводить до ендемічної нефропатії – хвороби нирок, з поступовим розвитком ракових пухлин.

Надлишок Стибію у сурм'яному регіоні біосфери – БГХП Ферганської долини, представляє науковий інтерес через 10-15-кратне збільшення норми Sb у воді, харчових продуктах, рослинах даного району. У селезінці, нирках, сечовому міхурі (у вигляді каменів), печінці, підшлунковій та щитоподібній залозах, що депонують сурму, вміст Sb сягає 2,3 мг/кг.

Крім урологічних хвороб, мешканці мають гіперростові показники, великі вагу й обвід грудної клітки; їхня сеча та кал постійно містять сурму.

Надлишок Стронцію спричиняє уровську хворобу, за назвою річки Уров, де першу ендемію спостерігав О.П. Виноградов. Ендемія поширена у Читинській і Амурській областях, Північно-східному Китаї, Таджикистані. Її ін. назва – хвороба Кашина–Бека, на імена лікарів, які вперше її вивчали. Хвороба обмежує рухливість суглобів і ріст, скорочує життя.

Деформація спочатку кісток, а потім всього скелета спотворює людину і тварин. Аномалія розвитку пояснюється тим, що Sr є аналогом Ca і легко його заміщує в кістках, але ефект від такої заміни стає важким захворюванням.

Надлишок Феруму характерний для ґрунтів, вод і рослин, Скандинавії, Уралу. Ендемії через надлишок Fe проявляються сидерозом, відкладенням заліза у тканинах і внутрішніх органах людини, спостерігається печінкова недостатність, специфічна пігментація шкіри, збільшується ризик атеросклерозу, артритів, діабету, появи пухлин. Лікування ендемії надлишку Fe є набагато труднішим, ніж – його дефіциту. Нормою є надходження заліза з питною водою до 0,25–0,3 мг/л; середньодобова норма 10-20 мг/д.

Надлишок Флуору. У районах вулканічної діяльності (Неаполь, Італія; США, Півд. Америка, Туніс, Африка, РФ: Східне Забайкалля, Братськ, Красноярськ) і гірничорудних підприємств люди і навіть риби страждають флюорозом – крапчастістю емалі зубів, а худоба – захворюванням *gaddur*, яке спричиняє підвищення фтористих сполук у повітрі, воді, рослинній їжі. Джерело HF – вулканічні виверження, розсіювання флуоровмісних пилу, диму, аерозолів; поклади туфів, фосфоритів і фтороapatитів.

Надлишок Цинку токсичний для рослин (хлороз і некроз тканин) і тварин. У рослин відпадає доросле листя, його жилки червоніють, у прожилках виникають напівпрозорі плями. У ґрунтах гальмується дія уреазі і ферментація розкладання целюлози, утруднюється дихання бактерій, що

разом порушує трансформацію органічної речовини у ґрунтах. У людей надлишок цинку спостерігається при тиреотоксикозі з концентрацією його в щитоподібній залозі. У Львівсько-Волинському вугільному басейні важкі метали Zn, Pb, Co, Cu у ґрунті створюють локальну комплексну аномалію, у межах якої знаходиться значна частина басейну. Високий вміст Zn у ґрунтах тундри, базальтах, червоноземах. Аномально висока концентрація Zn у водах Червонограда, Львівської обл. є причиною патології зубної емалі – гіпоплазії у дорослих і дітей.

20.2.1. Взаємовплив хімічних елементів: синергізм і антагонізм

На токсичність дії хімічних елементів впливає не тільки їх дефіцит або надлишок в ґрунтах, водах та продуктах харчування, але велике значення має взаємовплив хімічних елементів. Такі явища вивчені під загальними визначеннями *синергізму* й *антагонізму* хімічних елементів, останні, *відп.*, мають назву елементів-синергістів і елементів-антигоністів.

Синергізм хімічних елементів – явище посилення дії елемента під дією іншого; це спільна дія елементів в одному напрямі, коли складові цілого дають ефект зростання. До **елементів-синергістів** відносяться Цинк і Купрум, суміш яких у ґрунтах у 5 разів токсичніша, ніж сума токсичностей кожного елемента окремо. Подібна дія елементів Zn – Ni, Mn – Zn, Fe–Co.

Антагонізм – явище протидії між елементами, у т. ч. в ослабленні токсичної дії одного через вплив іншого, *напр.*, хімічні елементи, що гальмують абсорбцію один одного в процесі всмоктування в шлунково-кишковому тракті, виявляють протилежний вплив на певну біохімічну функцію в організмі – це P і Mg, а також Ca, який гальмує абсорбцію Zn і Mn, але останні такого впливу на Ca не виявляють. Конкурентом Sr і Ca є Рубідій. У ґрунтах проявляється взаємний фізіологічний антагонізм Цинку та Кадмію. Селен здатний протидіяти засвоєнню організмом Cd, Ni, Hg, Pb.

Поглинання рослинами Калію зменшується під впливом Cu, Mg, Fe, B, Mo і Zn. Також анатагоністами виступають пари Fe – Ca, Fe – Zn, P – Ca, Al – Ni, Mn – Fe, Cu – Zn, Zn – Mo, Se – S.

20.3. Біогеохімія техногенного довкілля

Антропогенна активність людства призвела до прискореного надходження полютантів до біосфери. Наслідком цього став найбільший ступінь зміни її біогеохімічної структури. Останню слід розглядати як чутливий параметр забруднення довкілля, що гнучко реагує на надходження забруднювачів. Прояв функції стійкості біосфери, її здатності до самоочищення віддзеркалюється у стійкості біогеохімічної структури до антропогенного навантаження, в існуванні певного гомеостатичного діапазону, всередині якого зростання надходження полютантів знаходиться у певних межах природних відхилень різних ланок біогеохімічних трофічних ланцюгів. Порушення балансу елементів у середовищі, як це відбувається у біогеохімічних провінціях, спричиняє патологічні зміни в організмі тварин

і людини. Стає очевидним, що наряду з біогеохімічними ендеміями природного походження слід вивчати ендемії, пов'язані з реакцією на аномальний склад довкілля, що змінилося через техногенез. Такі ендемії є наслідком виникнення антропобіогеохімічних, або техногенних провінцій.

Огляд сучасного стану біогеохімічних циклів доводить, що багато біогеохімічних субрегіонів і провінцій перебудовує біогеохімічний колообіг елементів і формує технобіогеохімічні провінції як структурні одиниці біосфери. Докладно розглянемо цю проблему.

20.3.1. Джерела забруднень. Хімічні забруднення можна розглядати як важливий аспект хімічних взаємодій між людиною і довкіллям, урахування і аналіз яких необхідні для моніторингу сучасного стану всіх компонентів біосфери.

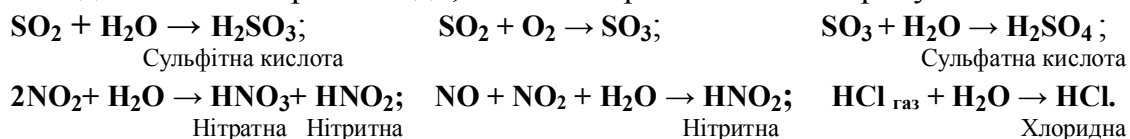
До основних джерел забруднення відносяться:

- 1) виробництво енергії,
- 2) автотранспорт,
- 3) промислове виробництво, органічний синтез і будівництво,
- 4) агрохімічна промисловість,
- 5) небезпечні фактори біологічної природи, пов'язані з різким розвитком біотехнологічних процесів,
- 6) небезпечні поллютанти харчових продуктів (харчові добавки, синтетичні барвники, емульгатори, стабілізатори, твердість і домішки полютантів питної води, овочі та фрукти, що містять нітрати, пестициди) і лікарські засоби.

20.3.2. Класифікація агентів глобального хімічного забруднення

1. Газуваті речовини: а) *гази, які зумовлюють парниковий ефект:* CO₂, CH₄ і його газуваті гомологи (парниковим газом є і водяна пара, але її не відносять до хімічних полютантів). За сучасною швидкістю крупномасштабного використання палива з одночасним знищенням лісів в перспективі очікується прогресуюче потепління планети з різкою зміною меж кліматичних зон і клімату, виникнення посух, снігопадів, повеней, тривалих злив, затоплення цивілізованих територій через підвищення рівня океану внаслідок танення льодовиків і снігу Гренландії, Антарктиди, Арктики;

б) *оксиди* SO₂, SO₃, NO₂ (N_xO_y) та хлороводень HCl, викиди яких через згоряння викопного палива збільшуються щорічно на 5 %. Небезпека їхнього вмісту в атмосфері, безпосередньо, крім їх шкідливої дії, пов'язана зі сполученням з водою (пари) з утворенням кислот, які разом з дощами випадають на поверхню води, землі та її рослинного покриву:



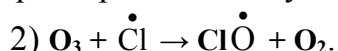
Наслідки т. зв. кислотних дощів: зниження фотосинтезу (через вимивання магнію хлорофілу), загибель популяцій рослин, вимирання лісів, під-

кислення ґрунтів із гнобленням едафону та води зі загибеллю гідробіонтів, посилення переходу в йонний стан деяких важких металів з погіршенням токсикологічної обстановки територій та водойм; у тварин і людей розлади імунного захисту, руйнування будівель (через розчинення будівельного вапняку: $\text{CaCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$). Кислотні дощі мають $\text{pH} < 7$, напр., $\text{pH} = 4-4,5$; рекордним з найвищою кислотністю був дощ з $\text{pH} = 1,7$ у м. Уїлінг (США, 1979 р.).

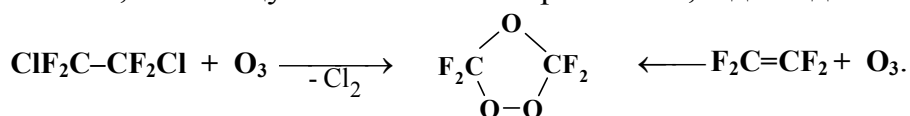
в) флуоровмісні вуглеводні (ФВВ), або фреони, напр., фреон CF_2Cl_2 ; перфлуороетан $\text{F}_3\text{C}-\text{CF}_3$, перфлуороетен $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ та ін. відповідальні за зниження концентрації озону O_3 у повітрі й озоновому шарі стратосфери.

Така ситуація вселяє тривогу, оскільки озоновий шар захищає біосферу від мутагенної та канцерогенної дії УФ-випромінювання Сонця. Біла раса дуже чутлива до зміни O_3 у повітрі, наслідком чого стає рак шкіри. Відкриття озонових дір над Антарктидою (ще в 1958 р.) пояснюється горизонтальним переміщенням повітряних мас зі забруднюючими фреонами, які під час довгої полярної ночі в області зниженого тиску застоюються над цією областю, а сягнувши озонового шару під дією УФ випромінювання Сонця, реагують із озonom. Процес пояснюється рівняннями реакцій:

1) $\text{CF}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CF}_2\dot{\text{C}}\text{l} + \dot{\text{C}}\text{l}$ – ініціювання ланцюгових реакцій через розпад фреону з наступним перетворенням озону дією хлор-радикала :

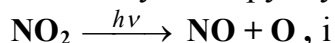


Реакція озону з *сим*-тетрафлуоридхлороалканами й тетрафлуороалканами, які знищують озоновий шар планети, відповідає схемі:



Виключно токсичним є перфлуороізобутилен $\text{F}_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{CF}_3$, токсичність якого перевищує навіть токсичність фосгену, небезпечні забруднення газуватими флуором F_2 та флуороводнем HF . До речі, цікаво, що натрій трифлуороацетат CF_3COONa – зовсім нетоксичний.

Для повноти огляду причин озонових дір, слід додати, що вони виникають також через забруднення атмосфери і галогенами (*рівн. див.* вище), і нітроген(IV) оксидом, останній випадок пояснюється реакціями: а) утворення нітроген(II) оксиду – теж винуватця руйнування озонового шару:



б) безпосередньою взаємодією останнього з озonom $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$;

г) *токсичний гідрогеносульфур* H_2S (зс тривіальною назвою сірководень: безкольоровий газ із запахом тухлих яєць) з викидів нафтопідприємств і каналізаційних споруд забруднює атмосферу урбанізованих територій. Про його небезпеку свідчить низька величина максимальної разової ГДК_{МР} 8 мкг/м³. При отруєнні відмічається порушення репродуктивної функції у тварин і людей, тератогенний, онкогенний і мутагенний ефекти.

У багатьох водоймах (Чорне та Каспійське моря, вода деяких свердловин, зони Індійського і Атлантичного океанів) і болотах придонний H_2S вбиває гідробіонтів, утворюючи безжиттєвий простір, де можуть мешкати тільки анаеробні бактерії та деякі батибіонти, *напр.*, глибоководні черви.

2. Важкі метали (ВМ). В результаті антропогенного надходження таких ВМ, як Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Hg, Co, Cr, Mn, Ni в біосферу, особливо в місцях добування їх руд та на підприємствах з переробки, порушується рівновага їх природної присутності в компонентах біосфери (внаслідок вивітрювання гірських порід і виносу річковими водами), посилюється навантаження на природний біогеохімічний колообіг, *напр.*, для Ni в 5 разів. Наслідки дії на біоту пояснюються різноманітними біохімічними механізмами дії ВМ на живу клітину: насамперед їх високою токсичністю, канцерогенністю; гнобленням рослин через направлене стримування фотосинтезу.

Найбільш відомими випадками дії підвищеного викиду токсичних металів в середовище є спалах хвороби Мінамата і захворювання ітай-ітай. Причиною хвороби Мінамата було отруєння диметилртуттю $Hg(CH_3)_2$, яку вміщувала питна вода та риба, виловлена в бухті Мінамата біля узбережжя Японії, тому й назва.

Хвороба ітай-ітай виникла через отруєння кадмієм вод у районі Тояма (Японія) при розробці кадмієвого родовища Каміюкі. Ітай-ітай (*від яп. ой, больно, назва через нестерпні болі*) – хронічна інтоксикація кадмієм суглобів і хребта, що спричиняла остеомаляцію, переломи та деформацію кісток і незворотні ураження нирок. Хвороба є наслідком забруднення солями кадмію річки Дзіндзу та ґрунтів в її басейні при зрошенні.

Крім водорозчинної форми, ВМ потрапляють у повітря в стані аерозолі, пилу та мікрочастинок, осаджуються на землю з дощем і снігом, поглинаються рослинами, тваринами і т. д. за трофічним ланцюжком. Дихаючи забрудненим повітрям, споживаючи забруднену воду та їжу, працюючи на шкідливому виробництві, людина зазнає негативної дії ВМ

Небезпечні ефекти пріоритетних за поширеністю ВМ, крім вказаних вище, які є наслідками природних і техногенних БГХП за надлишком Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr, Mo, Zn, Pb, такі:

Кадмій та його сполуки спричиняють порушення серцевої діяльності, затримання росту, гіпертензію, ураження внутрішніх органів (нирки, підшлункова залоза, печінка, селезінка).

Ртуть виснажує запаси глікогену, руйнує печінку через цироз, знижує вміст аскорбінової кислоти в організмі, дегенерує залози й органи травлення.

Хром проявляє канцерогенний ефект, спричиняє некроз тканини печінки, концентрується в кістках, міокарді, нирках.

Манган знищує мозок через необоротні зміни.

3. Легкі метали – такі, густина яких $< 5 \text{ г/см}^3$, серед них слід відмітити алюміній, широко поширений з провідним місцем у сучасному техно-

генезі, та рідкісний берилій – метал, який недавно став дуже затребуваним (джерело нейтронів в атомній техніці і компонент ракетного палива).

Алюміній та його сполуки, пил і мікрочастинки негативно впливають на мінеральний метаболізм, особливо фосфору, на клітинному рівні діють на ріст і ділення клітин, викликають енцефалопатію (*від гр. enképhalos – мозок*) й остеомаліцію – захворювання кісток.

Берилій є причиною тяжкого хронічного захворювання – бериліозу, подразнення слизових зовнішніх і внутрішніх оболонок, а також токсичного ураження легенів (саркоїдоз, фіброїдоз). Він ослаблює кісткову тканину, уражає шкіру (екземи, дерматоз); є найсильнішим токсикантом, мутагеном і канцерогеном.

4. Серед токсичних металоїдів (неметалів) слід зупинитися на отруйній дії розсіяного елемента Арсену та його сполук, які часто зустрічаються у відходах багатьох виробництв. Потрапляючи в живий організм, As утворює елементоорганічні сполуки типу моно- та диметилпохідних, гальмує обмінні процеси через отруєння ферментів, крім того, його основним метаболітом є диметилмиш'яковиста кислота, відома як пестицид какодил і сильний токсичний агент. Елемент відноситься до канцерогенів: As_2O_3 (застосовується як інсектицид) у повітрі (при $0,5 \text{ мг/м}^3$) провокує некроз тканин і рак легенів, а підвищений вміст As (1 мг/л) у воді розвиває рак шкіри. При хронічному отруєнні його накопичують кістки, волосся, нігті.

5. Біогени та добрива. **Добрива** – це речовини органічного та неорганічного (мінерального) походження або бактерії, які містять елементи живлення рослин (N, P, K, Si) і вносяться в ґрунт для поліпшення росту, розвитку рослин і підвищення їхньої врожайності.

Біогени – це назва *біогенних елементів та сполук*, необхідних для розвитку організмів, в клітинах виявлено майже всі хімічні елементи довідкілля. Найважливішими є 20 біогенів, серед яких, крім O, C, H, макроелементи: N, Ca, Mg, P, S, Cl, K, Na, Fe, Si, і мікроелементи: I, Mn, Cu, Zn, Co, F, B, Mo, V.

Цифри загального застосування (2000 р.) мінеральних добрив складають 300 млн т у розрахунку на «тріаду плодючості ($N+P_2O_5+K_2O$)». Виснажені ґрунти потребують підкормки і це є однозначним, як і те, що сучасне сільське господарство не може обходитися без мінеральних добрив. Особливу тривожність викликає надлишковий вміст азотних добрив, які у вигляді нітритів ($ГДК_B = 0 \text{ мг/л}$) і нітратів ($ГДК_B = 45 \text{ мг/л}$), потрапляють у питну воду з природних поверхневих (водопровід) та підземних вод (криниці, свердловини, джерела) і являють собою токсикологічну небезпеку. До того ж, шкідлива дія деяких типів добрив посилюється через вміст F, Cd, Cl. Скид дощових вод, збагачених на невикористані надлишки добрив, призводить до негативного явища – евтрофікації прісних водойм і їхніх узбережних зон, фактично втрати об'єктом цінності, аж до загибелі.

Евтрофікація (від гр. *eu* – добре + *trophē* – їжа) підвищення біологічної продуктивності водних об'єктів через накопичення у воді поживних біогенних елементів (N, P, K). Наслідком насичення азотом є інтенсивний ріст водяних рослин, що призводить до їх гіперрозростання, спричиняє обміління, стагнацію водойм, втрату судноплавності, їх заболочення та повну деградацію. Забруднення біогенами (P +N) виникають також в результаті змиву фекальних відходів тваринництва, каналізаційних стоків, комунальних забруднень, що також може створити токсикологічну обстановку.

Небезпека дії нітратів виникає через ланцюг ферментативних перетворень і відновлення до нітритів, які провокують метгемоглобінемію (синюшність, смертельне отруєння) у дітей. Нітроти, незважаючи на їх добру розчинність і легкість виводу з організму, у всіх ссавців, зокрема у людини, викликають онкологічні хвороби. Причиною є найсильніший канцероген нітрозамін, який синтезується при взаємодії нітритів і харчових амінів у шлунку

$$\text{NO}_3^- \xrightarrow{\text{Фермент}} \text{NO}_2^- \xrightarrow[1]{\text{RR, NH}} \text{R-N(R}_1\text{)-N=O} + \text{OH}^-$$

ссавців за реакцією:

Нітрозамін

Слід відзначити зростаюче значення патогенних продуктів мікробіологічного синтезу, у зв'язку з різким розвитком біотехнологій. Зараз накопичено достатньо даних про вплив цих продуктів не тільки на зараження людини патогенними грибами-продуцентами або супутніми мікроорганізмами, але й на зростаючу алергізацію населення, що зумовлюють кінцеві продукти мікробіологічного синтезу та лікарські засоби.

6. Органічні речовини. Серед величезного різноманіття поліутантів цієї природи необхідно виділити особливо небезпечні для біосфери типи сполук: це нафта та нафтопродукти (див. 9.5), детергенти (див. 19.4), усі класи органічних сполук (вуглеводні, у т. ч. небезпечні галогеновмісні алкани (див. 9.5.), токсичні ацени, феноли, альдегіди і кетони (див. 14.9).

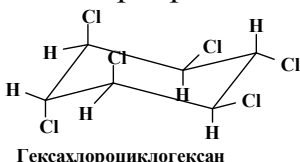
Вважають, що наразі у постійному використанні знаходяться бл. 120 тис. синтетичних органічних речовин, багато з яких не беруть участі в природному біологічному колообігу, оскільки не мають природного джерела утворення та природних механізмів до трансформації та розкладання. Цю категорію сполук називають *ксенобіотиками* (від гр. *xenos* – чужий + *bios* – життя), тобто сторонніми та чужорідними життю. До них відносяться такі типи речовин як пестициди, полімери, поліхлоробіфеніли (ПХБ), конденсовані поліядерні ароматичні вуглеводні (ПАВ), поліхлоровані дибензофурані (ПХДФ) та дибензо-*n*-діоксини (ПХДД), див. 12.6.

Пестициди, або отрутохімікати – це сполуки або суміші речовин хімічного або біологічного походження, призначені для знищення, регуляції та припинення розвитку шкідливих організмів (бур'янів, ектопаразитів, гризунів, бактерій, комах та ін.). Пестициди класифікують за об'єктами дії: *авіциди* – проти птахів; *акарициди* – проти кліщів; *альгіциди* – проти водоростей; *афіциди* – для знищення тлі; *бактерициди* – для знищення мікроорганізмів, *гербіциди*, або *засоби захисту рослин* – для боротьби з бур'яна-

ми, їх різновиди *десиканти* – з дією підсушки бур'янів на кореню; *дефоліанти* – для опадання листя та *дефлоранти* – для відокремлення квітів; *зооциди* – для боротьби з невеликими тваринами, *інсектициди* – проти шкідливих комах; *фунгіциди* – для знищення патогенних грибів та їхніх спор.

Існує класифікація на основі хімічного складу. **I. Органічні пестициди:**

1. Хлороорганічні сполуки – це хлоровмісні вуглеводні, зокрема аліциклічні й ароматичні, *напр.*, гексахлороциклогексан (техн. назва *гексахлоран*, скор. ГХЦГ) і інсектицид 1,1-(*n,n'*-дихлородифеніл)-2,2,2-трихлоретан (ДДТ, формулу див. 9.5.).

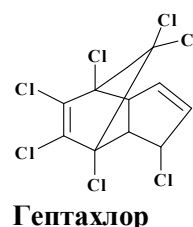
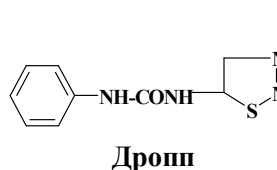
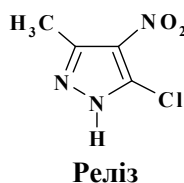
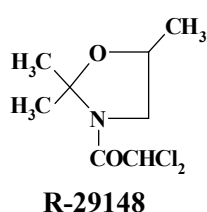


2. Фосфорорганічні – змішані естери фосфатної к-ти або її похідних – тіо- і дитіофосфатних кислот, *напр.*, дихлорофос $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})-\text{OCH}=\text{CCl}_2$; карбофос $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})-\text{S}-\text{R}$, де $\text{R} = -\text{CH}(\text{CHCOOC}_2\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$ і фосфамід, де $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CONHCH}_3$.

3. Карбамати – пестициди I покоління, похідні сечовини, *напр.*, карбарил.

4. Гетероциклічні – це похідні різноманітних O-, N-, S-гетероциклів, *напр.*, оксазолідину – пестицид R-29148, піразолу – реліз; тіадіазолу – дропп.

5. Похідні дієнового синтезу – це сполуки, отримані в результаті р-ції Дільса-Альдера, *напр.*, гептахлор (дилор). Деякі сполучають в собі ознаки кількох класів, *напр.*, дропп – фенілкарбамат з гетероциклічним замісником, до речі, це дефоліант цитокініноподібної дії. Інформацію про хімічний склад деяких пестицидів з віднесенням їх до певних класів і оцінкою небезпеки дають їх формули (назви технічні або маркіровані):

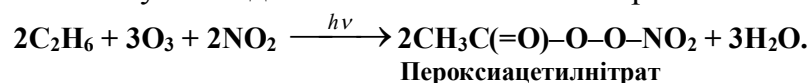


Також пестициди поділяють за напрямом фізіологічної дії: *фітостимулятори*, які покращують ріст рослин; *інгібітори біосинтезу* – сповільнювачі біохімічних процесів, що застосовують для знищення бур'янів; *антагоністи гормонів*; *інгібітори вегетативного росту*, *низькомолекулярні регулятори*, *фітонциди*, а також *ретарданти* і *гормони*, штучно одержані *атрактанти*, *репеленти*, *стериланти*, *феромони*.

Через високу *токсичність* і *персистентність* (нездатність до швидкого розкладання в компонентах біосфери), пестициди відносять до небезпечних забруднювачів довкілля, оскільки вони включаються до міграційних процесів довкілля і забруднюють природне середовище навіть на глобальному рівні. Про це свідчить такий приклад. Після встановлення канцерогенності ДДТ, його заборонили використовувати як пестицид, але через

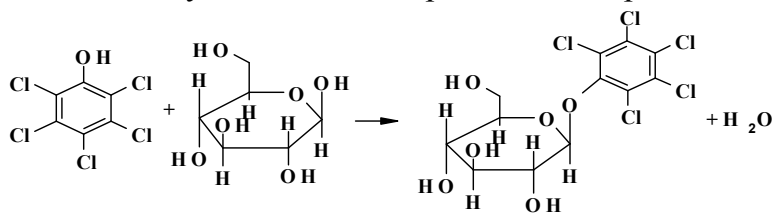
25 років після заборони ДДТ знайдено у пір'ї пінгвінів Антарктиди, у місцевості, де цей пестицид ніколи не використовували.

Незвичайні органічні сполуки можуть утворюватися при фотохімічному окисненні викидних газів автотранспорту. Одною з таких сполук є компонент фотохімічного смогу – пероксиацетилнітрат (ПАН), високотоксична пероксидна рідина, яка утворюється у забрудненому повітрі з алканів, озону та NO₂ і знаходиться у повітрі в аерозольному стані. ПАН має сльозоточиву дію, яку поширює на смог, є сильним мутагеном. Багатостадійну ланцюгову реакцію радикального заміщення з ініціюючою дією УФ-світла у загальному вигляді можна записати таким рівнянням:



Відомі вплив токсичних органічних сполук одна на одну зі зниженням їх токсичного ефекту через їх взаємодію та, навпаки, явище синергізму з посиленням негативного ефекту, що властиве пестицидам.

При **кон'югації** спостерігають часткову нейтралізацію поллютанта. **Кон'югація** в біогеохімії – це процесі знешкодження токсичних речовин в організмі, що йде шляхом реакції токсиканта зі захисними білками або *глюкуроновою к-тою*, ін. вуглеводами, *напр.*, кон'югація пестициду пентахлорофенолу глюкозним фрагментом протеоглікану за рахунок приєднання в умовах ферментативного каталізу. Кон'югована речовина потрапляє до екосистеми з продуктами виділення або з відмерлою тканиною, але не втрачає властивостей ксено-



біотика та знову циркулює в біогеоценозі, зберігаючи екотоксичність.

7. Мінеральні забруднювачі. I. Неорганічні пестициди: 1) солі ртуті та міді, *напр.*, мідний купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, який застосовують для обробки виноградників і картоплі як інсектицид. Тривале використання виявило сильне забруднення ґрунту ВМ – токсичними для людини йонами Cu^{2+} ;

2) флуоровмісні речовини, *напр.*, KF для консервування деревини.

II. Серед небезпечних поллютантів неорганічної природи слід вказати азбест – поширений матеріал різних областей будівельної індустрії (азбестоцементні труби, вогнетривкі матеріали, шифер, азбестоцемент, спецодяг пожежників) з корисними теплоізоляційними властивостями, він не горить, т. топ. 1550 °C (!).

Азбест є цінним природним мінералом групи силікатів (форми амфібол і волокнистий хризотил – серпентин) тонковолокнистої будови складу $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ іноді з невеликими домішками оксидів Fe, Mn, Cr, Al, фактично нешкідливий для організмів. Але він має унікальну будову у вигляді тонких порожніх фібрилярних трубочок, голкоподібних волокон, які через крихкість утворюють мікрочастинки і пил, вдихання яких є канцеро-

генним фактором і викликає бронхогенний рак, пухлини плеври, очеревини, азбестоз – це фіброзне захворювання легенів. Вперше на важкі захворювання робочих, що добували азбест, і їх ранню смертність, звернув увагу Пліній ще на початку I тисячоріччя. Доведено сильний і швидкий канцерогенний ефект довгих волокон амфіболу, в порівнянні з короткими серпентинами. Небезпечність азбесту також пов'язана з легкістю міграції на значні відстані від місця надходження та його персистентність у біосфері.

8. Радіонукліди – дуже небезпечний клас полютантів, особливо актуальний для України після найсильнішої техногенної катастрофи XX ст. у 1986 р. – аварії на Чорнобильській атомній станції.

Джерела надходження радіоактивних речовин до біосфери:

1. Виробництво та випробування ядерної зброї.
2. Ядерна енергетика.
3. Згоряння палива.
4. Застосування ізотопів у технічних, медичних та наукових цілях.
5. Промислова розробка уранових рудників та збагачення урану.

Основними радіоактивними полютантами є ізотопи ^3H , ^{14}C , ^{135}Cs , ^{137}Cs , ^{222}Rn , ^{239}Pu , ^{210}Pb , ^{238}U , у т. ч. після Чорнобильської аварії – $^{89,90}\text{Sr}$, ^{95}Zr , $^{103, 106}\text{Ru}$, ^{131}I , ^{134}Cs , $^{141, 144}\text{Ce}$, $^{238, 240, 241}\text{Pu}$, ^{242}Pu , які при надходженні в атмосферу з антропогенних джерел перевищують природні фонові концентрації й являють підвищену небезпеку.

У повітрі вони знаходяться в аерозольній формі, як самих металів, так і у вигляді оксидів і карбідів, а також у стані пилу та мікрочастинок

Радіонукліди мігрують з повітря на поверхню землі, забруднюють рослини, поверхневі води, ґрунт, за кореневою системою рослин проникають в підґрунтові шари і підземні води, насичують ґрунтовий вбирний комплекс, а у водних об'єктах вони утворюють розчинні форми та через різні консументи відкладаються в мулах і переходять у продуценти.

Природний радіоактивний радон разом з природним газом проникає в оселі людини. Дуже небезпечним є праця шахтарів, оскільки на великих глибинах підвищена концентрація радону. Радіоактивний полоній тютюну при курінні насичує не тільки легені курців, але і житлові та адміністративні приміщення, та навіть некурці опиняються в зоні ризику онкології легень. Невеликі дози опромінювання людина отримує в рентген-кабінеті, під час радіоізотопної діагностики та томографії в медичних закладах.

В процесі міграції радіонукліди зв'язуються з різними неорганічними речовинами, розчинюються у дощових та поверхневих водах, акумулюються живою речовиною, оскільки добре сполучаються з органічними сполуками організмів, викликають йонізацію органічної речовини. В процесі міграції вони активно беруть участь у біогеохімічних циклах, поширюють згубне для живої природи йонізуюче випромінювання, що має мутагенну та канцерогенну дію, спричиняють рак крові, стравоходу, сечового міхура, щитоподібної та молочної залоз, знижують імунну реактивність організмів.

РОЗДІЛ 7. ОСНОВИ БІОІНДИКАЦІЇ

Глава 21. Біоіндикація навколишнього середовища

Біоіндикація – це група методів виявлення та визначення екологічно значущих природних та антропогенних навантажень через реакції на них живих організмів безпосередньо у середовищі їх мешкання.

Біоіндикація використовує природні властивості організмів реагувати на зміну фізичних, хімічних, екологічних характеристик середовища мешкання, які проявляються в особливостях їх росту, розвитку, чисельності, репродуктивності, здатності акумулювати певні хімічні елементи.

21. 1. Історичний екскурс до виникнення і розвитку біоіндикації

У теперішній час в усіх промислово розвинених країнах інтенсивно розробляється проблема біологічної індикації. Але біоіндикація має тривалу історію. Виникнення знань і спостереження впливу середовища на людину і тварини, деградаційних змін в природі під дією людини на ґрунт, рослини, здоров'я і тривалість життя людей були відомі з античних часів. Перші спостереження в цієї області зробили античні вчені, які звернули увагу на зв'язок вигляду рослин з умовами їх зрощення. Про це свідчать багатотомні огляди давньогрецького природознавця та філософа Теофраста «Дослідження про рослини» (9 томів) і «Про причини рослин» (у 6 томах), що містять багато порад, як за характеристикою рослинності визначати властивості ґрунтів. У трактатах давньоримського полководця та натураліста Катона збереглися енциклопедичні статті про землеробство, твір «Про сільське господарство», де наводяться відомості про рослини та практичні рецепти. У «Природній історії» (*Historia Naturalis*, 37 томів) римський вчений Пліній Старший (1 сторіччя н. е.), описує свої спостереження з ботаніки, зоології, антропології, мінералогії, медицини, металургії та знання того часу про природу, перед якою він схилився. Особливо значущим є зміст 12 фоліантів давньоримського ученого Л.Ю.М. Колумели «Про землеробство», де вперше сформульовано ідею біоіндикації: «Дбайливому хазяїнові личить за листям дерев, за травами або за спілими плодами мати можливість розумно судити про властивості ґрунту і знати, що на ньому добре проростатиме».

Згадування про рослини, як показники особливостей ґрунтів, гірських порід та підземних вод є у науковій спадщині М.В. Ломоносова.

Перші спостереження (1850 р.) і публікації про антропогенний вплив димових викидів на глицю сосен належать хіміку А. Штекхарду, який аналізуючи хвойні витяжки, виявив зв'язок димового забруднення міст з підвищеним вмістом Pb, As, S у глиці.

Становлення біоіндикації як окремого напрямку науки, датується 1884 р., коли вперше були опубліковані праці О.П. Карпінського, які й досі не втратили актуальності. В них пропонується метод використання особли-

востей розвитку рослин для оцінки властивостей ґрунтів і гірських порід. Саме О.П. Карпінського вважають засновником біоіндикації: він використовував фітоіндикатори як інформатори рівня хімічних елементів у довкіллі для складання геологічних карт і прогнозу покладів корисних копалин.

Найбільш широке застосування індикаційна геоботаніка набула в геології для розвідування корисних копалин. На поверхні Землі існують аномальні за хімічним складом ґрунтів і вод території, в межах яких концентруються поклади корисних копалин, що містять різноманітні хімічні елементи. Ряд рослин цих районів накопичують у собі ці елементи. За цією ознакою виділяють біогеохімічні провінції, для яких властиве концентрування у рослинах відповідних елементів і нестача інших. Нині досить широко застосовують біогеохімічні методи пошуку корисних копалин. На території дослідження збирають зразки рослин (листя, кору, гілки, корінці), потім їх спалюють, а надалі піддають елементному аналізу та спектрофотометричному дослідженню. За їх результатами роблять висновки відносно елементного складу даної ділянки поверхні Землі.

21.2. Основні поняття біомоніторингу довкілля

Науково-прикладний напрямок біоіндикаційних досліджень оперує такими поняттями і використовує спеціальну термінологію.

Біоіндикатори (від *гр. bios – життя* + *лат. indicator – покажчик*) – це організми або їх угруповання, життєві функції яких настільки тісно корелюють з певними факторами середовища, що можуть застосовуватися для оцінки тих факторів. Це, зазвичай, віруси, бактерії, гриби, рослини (водорості, трави, квіти, лишайники, дерева), безхребетні тварини і ссавці. *Напр.*, біоіндикатори кислотності ґрунту – торф'яні мохи (сфагнум), а активного мулу – нитчасті бактерії кладотрикс і сферотилос, що вказують на забруднення стічних вод, утворюючи довгі нитки при повільній течії вод, їх масові скупчення зумовлюють спухання мулу; біоіндикаторами кислих промислових вод є плісняві гриби, які утворюють гілчасті нитки у формі клітинок, розвиваються у настільки агресивному середовищі, де ін. організми не можуть існувати. Біоіндикатори мають ознаки, властиві системі або процесу, на основі яких робиться якісна або кількісна оцінка тенденцій змін, визначення стану екосистем або ін. явищ.

Якщо роль біоіндикаторів виконують рослини, тоді метод називають **фітоіндикацією** (від *гр. phyton – рослина*). У цьому випадку в цілях біоіндикації використовують різні аномалії росту та розвитку рослин – відхилення від загальних закономірностей, які систематизовані в 3 групи:

1. Стимулювання (**гігантизм**) або гальмування (**карликовість**) як відхилення від нормального росту, які вважають тератогенними – виродливими. Прикладами такого роду відхилень є карликовість смілки через індикацію надлишку свинцю у ґрунті або каліфорнійського маку

через надлишок міді. Гігантизм часто спостерігають у плодкових бульб (моркви, буряка, картоплі) після застосування гормональних пестицидів.

2. Деформації складових частин рослини – стебла, листків, коріння, плодів, пелюстків, суцвіть), серед яких найпоширенішими є такі:

а) **асцидії** – лійкоподібне, чашоподібне та трубчасте листя рослин з пластинчатою формою листя;

б) **махровість** квітків, коли тичинки перетворюються на пелюстки;

в) **ниткоподібність** – перетворення пластинки листя на нитчасту;

г) **проліфікація** – пророщення суцвіть і квіток;

г) **редукція** – зворотний розвиток органів рослини, їх виродження;

д) **філодій** тичинок – перетворення останніх на плоске листоподібне утворення;

е) **фасціації** – стрічкоподібні сплюснення і зрощування стебел, коріння, квіток.

3. Виникнення новоутворень, зокрема пухлин, що може бути як наслідки мутацій, дії канцерогенів, стресових навантажень.

У порядку зростання толерантності до забруднювачів рослинні об'єкти розташовують в такий ряд:

гриби < лишайники < хвойні < трав'яні рослини < листопадні дерева.

Серед культур найбільш чутливі тютюн, салат, люцерна, злакові, хрестоцвіті, а до нечутливих видів відносять кукурудзу, виноград, розоцвіті, подорожник, каштан. Природною тест-системою є сосна, яка гине при поглинанні радіоактивної дози 30-40 Гр і по радіочутливості є близькою до людини (20 Гр), що робить її незамінною для радіобіоіндикації.

Чутливість лишайників створила окремий напрямок біоіндикації – **лихеноіндикацію** – різновид біоіндикації, коли як біоіндикатори використовують лишайники – дуже чутливі біоіндикатори атмосферного повітря. Їх чутливість до забруднення пояснюється (а) відсутністю непроникної кутикули, що створює сприятливі умови для проникнення токсичних газів крізь всю поверхню, швидко знищуючи лишайник; (б) поглинанням дощової води з кислотою реакцією або з розчиненими забруднювальними речовинами не коренями, а таломом. Така специфіка живлення посилює руйнівну дію поллютантів, робить біоб'єкт дуже вразливим, сягаючим рівня чутливого біоіндикатора.

За типом талому лишайники поділяють на 3 типи, які за чутливістю до забруднень розташовуються в ряд: кущисті > листуваті > накипні (або коркові). Зворотний ряд розташовує їх у порядку відносної стійкості до дії поллютантів, де накипні є більш стійкими, кущисті – слабкостійкі, а листуваті займають проміжне місце й є середньостійкими.

Найбільш чутливими видами для індикації неантропогенних зон є лишайники *Lecanora abietina*, *Parmeliella*, чутливі види *Usnea*; порівнянно помірно забруднених районів – *Evernia prunastri*, *Parmelia sulcata* та ін.

Низька зустрічаємість пригноблених видів *Lecanora conizaeoides* і *Scoliciosporum chlorococcum* реєструється в антропогенно змінених районах.

Отже, в основі *фітоіндикації* – оцінки впливу абіотичних і біотичних стресорів середовища за допомогою рослин, полягає зв'язок між об'єктами живої та неживої природи.

Індикат – це об'єкт індикації, компонент середовища, для визначення стану якого застосовуються біоіндикатори. Термін увів С.В. Вікторов.

Основні напрямки індикації поділяють в залежності від природи індикатів на такі:

Агроіндикація – одна з областей використання біоіндикації, що сприяє різним формам сільськогосподарській діяльності.

Біогеохімічна – це індикація з метою пошуку корисних копалин.

Галоіндикація – індикація засолених ґрунтів за заселенням рослинами-галофітами та ін.

Геоіндикація – індикація геологічних умов, що проводиться для сприяння різним видам геологічних зйомочних та пошукових робіт, зокрема пошуку корисних копалин.

Геоокріоіндикація, або геоокріологічна індикація – індикація, такого індиката як багатолітня мерзлота тундрової зони.

Гідроіндикація – індикація стану води, що сприяє гідропошуковим зйомкам та пошуку ґрунтових вод.

Кліматична – індикація, коли за угрупованнями покриву як за біоіндикаторами ґрунтово-топографічних умов можна визначати кліматичний район. Метод заснований на тому, що життєві форми формуються як результат пристосування рослин до кліматичних умов середовища. Засновником методу є Х. Раункієр.

Ландшафтна – один з різновидів біоіндикації, що визначає геологічні, гідрогеологічні, гідрологічні, ґрунтові і кліматичні умови, наслідки діяльності людини за зовнішнім виглядом ландшафту, його компонентів і складових елементів (форми рельєфу, рослинні асоціації, ін.).

Літоіндикація – це геофітоіндикація гірських порід, цей різновид біоіндикації пов'язаний з педоіндикацією, але її індикатом є більш глибинні породи нижніх шарів землі, ніж поверхневий ґрунт.

Палеоіндикація – різновид біоіндикації для палеоекологічних досліджень з використанням планктонних і бентосних індикаторів, діатомових водоростей, пилку рослин, давніх груп тварин, *напр.*, гіллястовусих ракоподібних.

Педоіндикація – це індикація ґрунтів.

Созіекологічна, або природоохоронна – біоіндикація, що проводиться з метою сприяння природоохоронним заходам.

Фітоіндикаторами називають рослини, рослинні угруповання, що вказують на якість довкілля та конкретні умови середовища. Вони можуть бути прямими, тобто безпосередньо пов'язаними з якимись конкретними

умовами середовища, *напр.*, із вмістом у ґрунті кальцію (рослини-кальцієфіли), або непрямими – супутниками, які вказують на присутність хімічних елементів, що супроводжують більш потужні поклади ін. хімічних елементів, *напр.*, астрагал накопичує селен, який є супутником уранових руд.

Близькими за метою застосування та смисловим значенням до методу біоіндикації є прийоми **біотестування**, під якими розуміють процедури встановлення токсичності середовища за допомогою тест-об'єктів, які сигналізують про небезпеку незалежно від природи речовин та їх комбінацій, що спричиняють зміни життєво важливих функцій у тест-об'єктів.

Різницею між поняттями «біоіндикація» і «біотестування», які є спорідненими за кінцевою метою дослідження, слід вважати рівень наукового експерименту. Біотестування здійснюється на рівні молекул, клітини і організму і вказує на можливі наслідки забруднення довкілля для біоти. Біоіндикація відбувається на рівні організму, популяції, угруповання, асоціації, екосистеми і характеризує результат забруднення.

Сучасним терміном, який зараз застосовують в різних природознавчих науках є **біомагніфікація** – це біологічне збільшення концентрації (до 10-10⁶-кратної) хімічних полютантів (пестицидів, радіонуклідів, ін.) на кожній сходинці при русі до висоти екологічної піраміди трофічної структури. Приклад: для знищення комарів використовували пестицид ДДТ для обробки водойми з концентрацією 0,02 ppm. Результатом дослідження трофічного ланцюга: *планктон* (10 ppm) → *планктоноїдні риби* (900 ppm) → *риби-хижаки* (2700 ppm) → *рибоїдні птахи* (21000 ppm), було збільшення концентрації ДДТ у тканинах птахів, які не піддавалися прямої дії ДДТ, у порівнянні з водою в 1000000 разів.

Біоіндикація неможлива без постійного та тривалого моніторингу.

Моніторинг (від англ. *monitoring* – *контроль*) – безперервне спостереження, вимір та оцінка стану навколишнього середовища.

Системні спостереження поділяють на такі види:

1. **Хімічний моніторинг** – це система спостережень хімічного складу природного й антропогенного походження атмосферного повітря, поверхневих та підземних вод, ґрунтів, мулів, відкладів різного роду, опадів, рослинності, тварин і контроль за динамікою поширення змін трофічних ланцюгів.

2. **Фізичний моніторинг** – це система спостережень за впливом фізичних процесів (рівень радіації, градієнт темп-ри і т. ін.) і природних катаклізмів (землетруси, виверження вулканів, цунамі, ерозія ґрунтів, посухи, повені, ін.) на навколишнє середовище.

3. **Біологічний моніторинг** – це спостереження за допомогою біоіндикаторів, з поєднанням методів біоіндикації та біотестування.

4. **Комплексний екологічний моніторинг** забруднення навколишнього середовища – це організація системи спостережень за станом об'єктів довкілля для оцінки їх фактичного рівня забруднення та

попередження критичної ситуації, шкідливої для здоров'я людей і біоти.

Стрес – медичний термін, що вперше ввів Г. Сельє (1936 р.), який позначав неспецифічну психічну напругу. У біоіндикації термін застосовується як реакція на незвичайне підвищене навантаження, яка проявляється синдромом неспецифічних змін всередині біосистеми, тобто це може бути реакція на антропогенне забруднення.

Стресор – екстремальний фактор середовища, зокрема антропогенний, що в залежності від інтенсивності та тривалості дії з різним ступенем шкідливості, аж до руйнування, впливає на біосистему з ефектом стресу.

Стресорами можуть бути екстремальні температури (льодовиковий період на Землі, надзвичайна спека, лісові пожежі), відсутність або надлишок води (посухи, повені із затопленням), електричні явища (струм блискавки), магнітні буревії, агресивні хімічні агенти (ангідриди кислот і кислоти як винуватці кислотних дощів); солі лужних металів і луги, що зумовлюють лужну реакцію ґрунтових розчинів та підземних вод; солі – нітратні добрива, ін., хлоро- і фосфорорганічні речовини – пестициди.

Толерантність – стійкість організму, його терпимість, витривалість і здатність переносити навантаження зовнішніх факторів різної природи.

21.3. Методи, рівні, форми, види та типи біоіндикації

За спостереженнями розвитку відгуку у біоіндикатора існують два основних **методи біоіндикації**: *пасивний* – досліджує видимі або непомітні ушкодження та відхилення від норми, які є ознаками несприятливої дії, й *активний* – використовує відповідну реакцію найбільш чутливих до даного чинника організмів, які штучно привнесено до дослідної території (біотестування). Спостереження ефекту дії можна проводити як за одним чинником (*напр.*, газуватий радон), так і за багатокомпонентною їх сумішшю (*напр.*, випускні гази автотранспорту).

Методи біоіндикації повинні відповідати таким вимогам: відносна моторність проведення біоіндикації, отримання досить точних і відтворюваних результатів, наявність великої кількості об'єктів, які придатні до біоіндикації.

Оскільки констатувати результат дії стресорів можна не тільки візуально, але й при використанні певного обладнання на рівні клітин, то методи поділяють на а) **макроскопічні**, які виявляють ефект біологічного накопичування в організмах певних токсичних речовин при безпосередньому спостереженні: зміна кольору, некроз, передчасне в'янення, та **мікроскопічні** – це такі методи дослідження, що дозволяють встановити зміни під дією антропогенних стресорів вже на рівні клітини або на рівні її органел.

Вивчення біоіндикації відбувається на таких п'яти рівнях:

1) біохімічні і фізіологічні реакції (зміна різних процесів і накопичування певних токсикантів в органах);

2) анатомічні, морфологічні, біоритмічні й поведінкові реакції;

- 3) флористичні, фауністичні, хорологічні зміни;
4) процеси на рівні біогеоценозу; 5) ландшафтний рівень.

Будь-який фактор, який змінює середовище мешкання, є стресовим для організму. Швидка відповідь на стрес, інтенсивність відгуку організму і є показниками його індикаторної цінності, саме це відрізняє біоіндикатори від ін. організмів. За проявом відповіді на стрес біоіндикатори поділяють на **чутливі**, які реагують сильним відхиленням від життєвих норм, та **кумулятивні**, які здатні без видимих змін накопичувати антропогенне навантаження, хоча останнє значно перевищує свій фоновий (нормальний) рівень у природі.

В залежності від дії чинника на індикат існує 2 **види** біоіндикації: **безпосередня** (або **пряма**, якщо чинник діє на певний об'єкт) й **опосередкована** (або **непряма**, при виявленні змін у живих об'єктах, не зачеплених прямою дією чинника, але пошкоджених через трофічний ланцюг). Прикладом прямої біоіндикації є безпосередня дія добрив на ріст рослин або гноблення бур'янів гербіцидами. Опосередковану біоіндикацію можна спостерігати на дії добрив-нітратів або пестицидів, що концентруються в овочах і через споживання негативно впливають на здоров'я людей.

Біоіндикація має такі **форми**:

специфічна – реакція тільки на один антропогенний чинник;

неспецифічна – одна і та ж реакція на різні чинники;

чутлива – реакція значними відхиленнями життєвих процесів від норм при незначних антропогенних діях, тобто чутливими біоіндикаторами можуть слугувати процеси в клітині й організмі, *напр.*, накопичування амінокислоти проліну або сірки в листі, зміни у пігментному комплексі, порушення ферментативної активності, а також морфологічні відхилення (зміна форми та розміру листа, порушення симетрії листя та пелюстків квітів, хлорози та некрози тканин і т. д.);

рання – відклик організму з помітною реакцією при низьких дозах і короткочасній дії антропогенного стресора; відбувається в місці впливу стресора на біологічні процеси, у т. ч. на рівні молекули та клітини;

аккумулятивна – це накопичення організмом антропогенних забруднювальних речовин без швидкої видимої прояви порушень.

Чутливі організми-біоіндикатори реагують не тільки на малі дози стресора, але дають адекватну реакцію на комплексну дію чинників, виявляючи синергізм, інгібування, емерджентність (поява нових властивостей).

В залежності від біооб'єкта, який використовують як біоіндикатор, крім фітоіндикації та лихеноіндикації, встановлено такі **типи** біоіндикації: біоіндикація мікроорганізмів, біоіндикація вірусів, біоіндикація тварин.

Особливу значущість біоіндикація набула в нашій країні після Чорнобильської аварії у зв'язку з поширенням її проблем до **радіобіоіндикації** та розробки радіопротекторів. Під час досліджень космосу біоіндикацію застосовують для з'ясування впливу чинників космічного простору на

організми.

За складом водних флори і фауни, чисельним співвідношенням їх представників можна визначити ступінь забруднення води, придатність води до пиття і господарського використання, ефективність робіт очисних споруд. Угруповання рослин і тварин бувають більш надійними індикаторами особливостей середовища, ніж окремі організми.

В останні роки виникла нова галузь біогеографії – *індикаційна біогеографія*. Геоботанічні індикаційні методи використовуються при вивченні ґрунтів, рельєфу, особливо зсувів, обвалів, для пошуків води в пустелі.

Для допомоги вирішення завдань, що пов'язані з практикою біоіндикаційного моніторингу ґрунту та води, наводиться таблиця біоіндикаторів:

Таблиця 7.1 – Біоіндикатори кислотності та лужності ґрунтів і води

| Вид тест-об'єктів | pH | Біоіндикатор |
|---------------------------|-----------|---|
| Ацидофіли | 3 – 4,5 | Сфагнум, плаун булавовидний |
| | 4,5 – 6,0 | Болотняна калюжниця, жовтець їдкий |
| | 5 – 6,7 | Медунка, анемона жовтецева, купина багатоквіткова |
| | 4,5 – 7,0 | Чорна смородина, малина, кропива жалка, ліщина |
| Базофіли | 6,7 – 7,8 | Мати-й мачуха, полин, люцерна |
| | 6,7 – 8,5 | Айстра солончакова, кермек |
| Еврионні | 4,5 – 9,0 | Кільчасті черві, краби |
| Стеноіонні | < 6 | Веслоногий рачок циклоп |
| Полігідрогеноіонні | 3,8 (!) | Коловратки |

Рослини, що переважно ростуть на кислих ґрунтах, мають назву **ацидофіли**; а ті, що надають перевагу лужним умовам – **базофіли**. Рослини, для яких сприятливі умови широкого діапазону pH, відносяться до **еврионних**, їх прикладом є спориш, суниця, берізка, жовтець повзучий. Для **стеноіонних** організмів pH-діапазон їх існування, навпаки, є дуже вузьким. **Полігідрогеноіонними** називають стеноіонні організми, які живуть в умовах високих концентрацій йонів $[H^+]$, тобто дуже низьких величин pH – це кислі ґрунти, кислі води.

21.4. Діапазон толерантності й екологічні потенції біоіндикаторів

У ході розвитку біологічні системи (організми, популяції, біоценози) пристосувалися до комплексу факторів свого місця заселення. В середині біосфери вони мають певну область – екологічну нішу, де знаходять сприятливі умови існування, розмноження, харчування. Кожен організм по відношенню до будь-якого діючого зовнішнього фактора має генетично детермінований, філогенетично набутий унікальний **фізіологічний діапазон толерантності** (ФДТ), у межах якого діючий фактор є для нього прийнятним, *рис. 7.1*.

Життєздатність організму

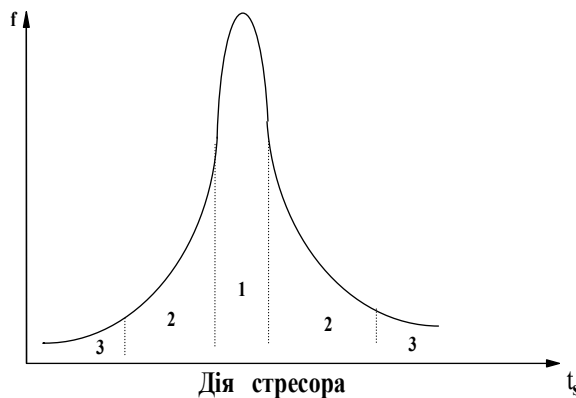


Рис. 7.1 – Фізіологічний діапазон толерантності (див. рис. 7.1, зона 1).

За межами зон пессіуму (рис. 7.1, зони 3) в умовах недіючого фактора або занадто високого стресорного навантаження життя організму є зовсім неможливим. Прикладом можуть бути нестача або надлишок біогенного елемента, контрастні температури для існування організмів, коли ферменти забезпечення життєдіяльності не працюють за дуже низьких температур, і організм гине, а за дуже високих – ферменти білкової природи денатурують, що теж призводить до його загибелі.

Широка амплітуда діапазону толерантності притаманна **еврипотентним організмам** (рис. 7.2, крива II), *напр.*, тваринам різко континентального клімату. Вузька амплітуда властива **стенопотентним організмам** (крива I), їх прикладами можуть бути тварини, дуже чутливі до зміни темп-ри (*напр.*, офіури і голотурії не витримують підвищення темп-ри навіть на 1°), солоності води (гідра, морські риби), якості повітря (лишайники).

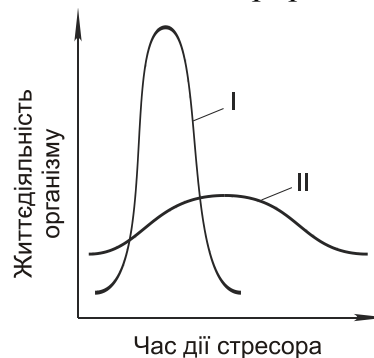


Рис. 7.2 – Амплітуди ФДТ

Однак, в природі більшості організмів притаманні не екстремальні межі існування, що відбиває ФДТ, а більш сприятливі умови існування, які відрізняються розмірами, але завжди менші за зону дії ФДТ; такі масштаби



Рис. 7.3 – Можливі екологічні потенції (ЕП) в порівнянні з ФДТ

Якщо організм знаходиться у **фізіологічному пессіумі** (зони 2) – це визначає, що стресор має занадто високу або низьку інтенсивність, хоча ще не є летальним, тобто це стресорні зони, в яких організм є у стані гноблення, а між ними існує особливо сприятлива для існування зона – це життєва область організмів за умов **фізіологічного оптимуму**

поширення називаються **екологічними потенціями**, або **екологічними діапазонами присутності**. Саме екологічні потенції відбивають фактичну реакцію організму при дії комплексу факторів середовища.

Можливі екологічні потенції (ЕП) ілюструються на *рис. 7.3*.

21.5. Часові типи чутливості біоіндикаторів

В залежності від реакції на дію стресора в часі біоіндикаційні реакції поділяють на 6 типів чутливості.

Тип I: біоіндикатор не відповідає на дію антропогенного стресора певний інтервал часу, потім через деякий час він дає одноразову сильну реакцію й тут же втрачає чутливість (*рис. 7.4, I*).

Тип II: реакція біоіндикатора є раптовою і сильною, вона триває певний час, однак потім різко зникає (*рис. 7.4, II*).

Тип III: індикатор реагує з моменту дії стресора з однаковою інтенсивністю протягом тривалого часу (*рис. 7.4, III*).

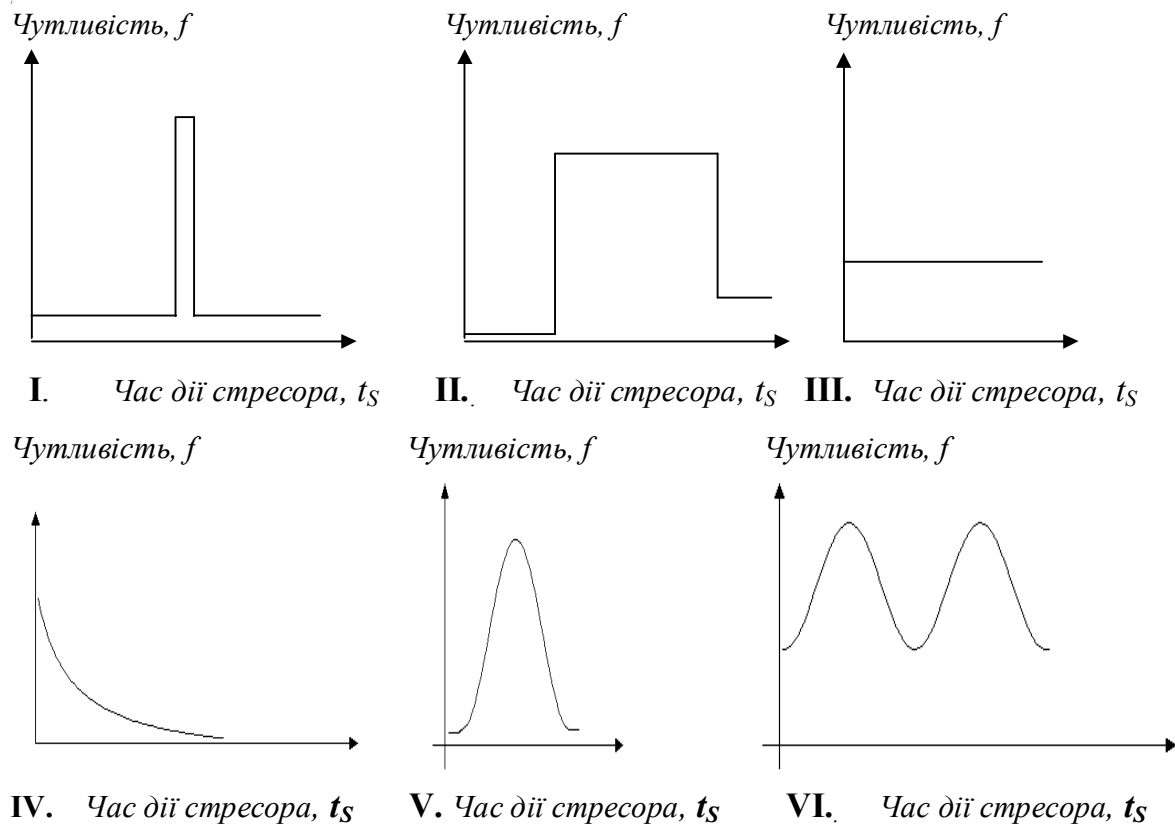


Рис. 7.4 – Часові типи біоіндикації I–VI

Тип IV: після негайної сильної реакції спостерігається її загасання, спочатку швидко, потім більш повільне (*рис. 7.4, IV*).

Тип V: з появою стресора починається реакція, її інтенсивність поступово зростає, сягає максимуму, а потім також поступово зникає (*рис. 7.4, V*).

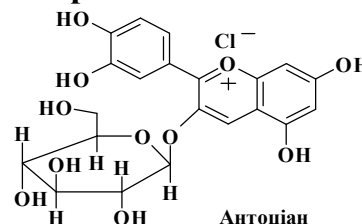
Тип VI: реакція неодноразово повторюється, виникає осциляція біоіндикаційних параметрів (*рис. 7.4, VI*).

Найбільш привабливими для біоіндикації можуть бути організми, чутливість яких відповідає типам I, II і V; організми з чутливістю III і VI типів зовсім неприйнятні як біоіндикатори; тип IV зі швидкою утратою чутливості, але миттєвим реагуванням, властивий чутливим біоіндикаторам і може використовуватися для одноразового оцінювання забруднення при ледве помітній концентрації поллютанта.

21.6. Морфологічні зміни організмів для реєстрації біоіндикації

21.6.1. Морфологічні зміни рослин-біоіндикаторів можна спостерігати за двома рівнями – макроскопічним, тобто звичайним візуальним, та мікроскопічним. На **макроскопічному рівні** реєструють такі зміни:

1. Зміна забарвлення листя та пелюстків квіток як неспецифічна біоіндикація: **а) хлороз** – блідне забарвлення листя у рослин на відвалах, що залишаються після добування ВМ; **б) пожовтіння** країв листя у листяних деревах під впливом хлоридів у ґрунті; **в) почервоніння** листя як результат накопичення антоціану, особливо у смородині і гортензії під впливом підвищення у повітрі вмісту SO₂. Антоціани – це пігменти, що являють собою глікозиди, які містять як аглікон 3-гідрокси-2-(3,4-дигідроксифеніл)хромен;



г) побуріння листя – це початкова стадія важких некротичних пошкоджень, звичайно через йонізуюче випромінювання радіонуклідів або при забрудненні кадмієм; **д) поява срібляного нальоту** на листі через дію токсичного озону; а також явище **подібності просоченості водою** листя (схоже з морозильними пошкодженнями), що виникає при надлишку NaCl у засоленних ґрунтах, при забрудненні пероксиацетилнітратом і сполуками флуору повітря.

2) **Некרוзи** листя – відмирання граничних ділянок тканини або всього листя. Одною з причин може бути кислотний дощ, дія радіонуклідів.

3) **Передчасне в'янення** квіток, *напр.*, орхідей, бутонів під впливом ненасичених вуглеводнів (етену) або нерозкриття бутонів, *напр.*, гвоздик.

4) **Дефоліація** – передчасне опадання листя, часто через забруднення повітря SO₂ або надлишку солей типу NaCl у ґрунту.

5) **Дефлорація** – передчасне опадання квітів. Основною причиною є застосування гербіцидів або спеціальних засобів для рослин – дефлорантів.

6) **Зміна форми, положення та розмірів** органів, їх кількості, аномальна форма листя – такі пошкодження спостерігають після радіоактивного випромінювання; зрощування або розплющування органів і плодів, надмірне збільшення числа частин квіток (пелюстків, тичинок) або їх різке зменшення, гіперзбільшені плоди – результат дії гормональних гербіцидів.

7. **Зміна плодовитості** і зменшення плодових тіл у лишайників, грибів, ін. скорочення продуктивності ягідних кущів, звичайно через забруднення повітря, його задимлення.

Мікроскопічні зміни. Їх встановлення потребує спеціального обладнання науково-дослідних лабораторій і підготовки спеціалістів у цій області:

1. Спостереження зміни розмірів клітини, *напр.*, збільшення розмірів клітин смоляних ходів сосен, що пошкоджені SO₂, навпаки, зменшення клітин епідермісу листя як реакція на газоподібне забруднення атмосфери.

2. Деформації субклітинних структур, *напр.*, блокування плазмодесм, розширення цистерн ендоплазматичного ретикулулу.

3. Грануляція цитоплазми. Саме таку біоіндикаційну ознаку на субклітинному рівні використовують у вищих рослин і лишайників

4. Руйнування хлоропластів у клітинах дерев, пошкоджених повітряним SO₂ або надлишковим вмістом йонів Cl⁻ у ґрунтах, *напр.*, після змиву дощем або танення снігу, посипаного сіллю від ожеледиці.

5. Плазмоліз – відшарування плазми від стінки клітини під дією кислотних поллютантів. Протопласт клітини відділяється від жорсткої целюлозної клітинної мембрани. Явище за сприятливих умов буває оборотним.

6. Зміна структури деревини: зниження її якості, порушення утворення річних кілець або їх повне зникнення у м'яких порід дерев під дією забрудненого SO₂ повітря. У злакових культур і коренеплодів – це помітна здерев'янілість коренеплодів рослин, що пояснюється впливом пестицидів.

7. Зниження вмісту хлорофілу, пригнічення фотолізу води та придушення фотосинтезу.

8. Порушення хлоропластів з утворенням в них включень кристалів.

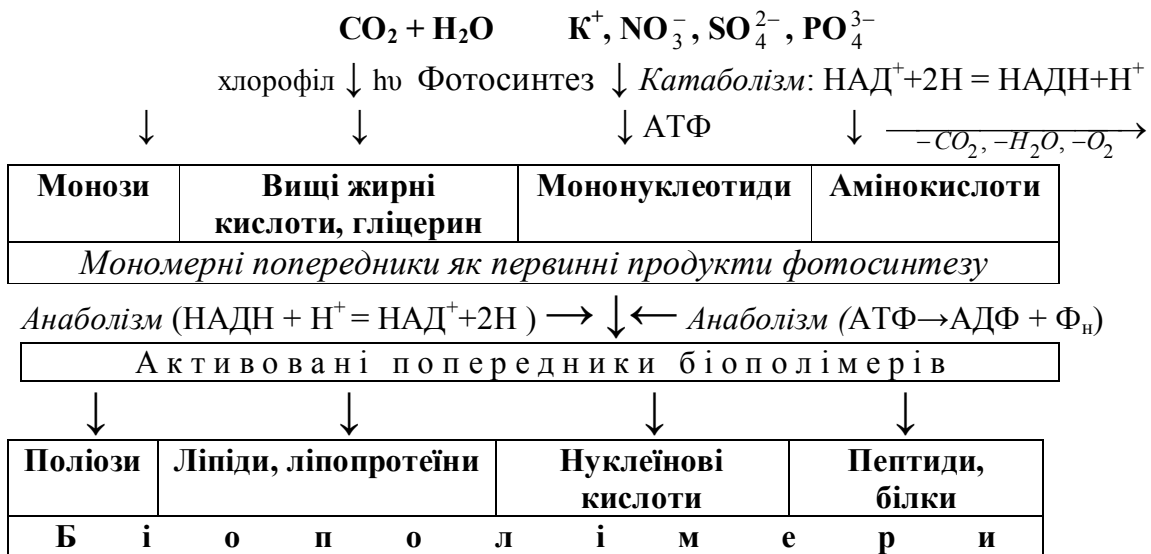
9. Зміна рН клітинних розчинів, від якого залежить активність ферментів, під впливом газуватих поллютантів (NH₃, NO₂, ін.), що призводить до підлугування або підкислення середовища всередині клітини та порушення метаболізму.

Застосування мікроскопічних методів сприяє розумінню некротичних процесів на клітинному рівні, а також – морфологічному виявленню типів рослин, стійких до газодимних та ін. викидів.

21.6.2. Розгляд дії стресорів на біохімічному рівні рослинної клітини. На I-й стадії фотосинтезу відбувається утворення мономерних попередників майбутніх біополімерів і поживних речовин. Кінцеві продукти складного процесу утворюються через додаткові стадії синтезу активованих попередників кінцевих продуктів і супроводжуються катаболізмом.

Антропогенні стресори діють за різними механізмами на (а) активність і концентрацію ферментів, що регулюють метаболізм; (б) на структуру, стан і проникність мембран, які являють собою шари за хімічним складом білково-фосфоліпідних комплексів (ліпопротеїни); (в) на швидкість продукування клітинами органічних речовин і їх якість; (г) структуру клітин, змінюючи її компартменти; (д) на процес фотосинтезу, його придушення або гальмування й утворення O₂.

Спрощена схема нормального функціонування метаболізму рослин:



За схемою метаболізм в рослинній клітині є сумарним процесом двох складових: анаболізму та катаболізму.

Катаболізм являє собою сукупність ферментативних реакцій, пов'язаних з окисненням (розщепленням) субстрату (дихання, гліколіз) до кінцевих продуктів нескладної будови, але при цьому утворюються відновлені еквіваленти НАДН₂ і запасується енергія у вигляді енергоємних сполук, *напр.*, АТФ: $\text{АДФ} + \text{Ф}_n \rightarrow \text{АТФ}$.

Анаболізм, навпаки, є енергозалежним процесом, метою якого є біосинтез мономерів, активованих попередників полімерів і самих біополімерів – БАР, та структурних компонентів клітин. При цьому відбувається окиснення відновлених еквівалентів НАДН₂ і дефосфорилування (гідроліз) АТФ. Джерелом енергії є сонячне світло.

Цей процес порушується дією антропогенних стресорів різної природи. Як індикаційна ознака може бути використана акумуляція шкідливих речовин, *напр.*, Рв, інших ВМ, які зумовлюють ферментне отруєння рослин. Загальною індикаторною ознакою є зменшення розчинних протеїнів після впливу SO₂. Така ситуація пояснюється, як зниженням їх ресинтезу, так і посиленням розкладання пептидів до амінокислот, що доводиться спостереженнями накопичення проліну й аланіну (мономерних вихідних) і зниження білкової складової у вищих рослин на забруднених територіях.

Дію стресорів відмічено в метаболізмі вуглеводів: на забруднених SO₂ ділянках фіксується зростання вмісту моносахаридів (фруктози, глюкози) у плодах і олігосахаридів (сахарози, трегалози, рафінози) у листі (*напр.*, каштана, тиса), але зменшення полісахаридів – крохмалю, ін. Зростання забруднення впливає і на ліпідний біосинтез, посилюючи синтез ненасичених кислот у складі рослинних жирів зі зниженням вмісту насичених вищих кислот, що впливає на якість і властивості рослинних олій.

21.6.3. Особливості використання тварин в біоіндикації

Тварини вважаються добрими біоіндикаторами, завдяки таким особливостям:

- будучи консументами, що знаходяться на різних трофічних рівнях екосистем, вони акумулюють забруднювальні речовини за ланками харчових ланцюгів щодо принципу біомагніфікації;
- активний обмін речовин тварин сприяє швидкому прояву негативної дії антропогенних чинників на організм;
- складні пристосування тварин до умов довкілля: їхні поведінкові реакції та інстинкти роблять тварин дуже чутливими до стресорів і здатними до швидких відгуків на їх шкідливу дію;
- тварини з невеликим циклом розвитку і численним потомством можуть бути біоіндикаторами тривалих експериментів зі спостереженням негативних проявів антропогенних чинників на кількох поколіннях нащадків і виявленням найбільш чутливих стадій розвитку;
- основною перевагою хребтних тварин є найбільша фізіологічна близькість їх до людини, тому наслідки забруднення можуть бути перенесені на стан людини за цих же шкідливих умов.

Для біоіндикації використовують такі анатомо-морфологічні, поведінкові, популяційно-динамічні та хорологічні зміни **у тварин**:

- зміна розмірів тіла та його частин;
- погіршення мікроструктури поверхні тіла та його частин;
- зміна забарвлення поверхні тіла, хутра, шкір, прикладом є т. зв. «індустріальний меланізм» – потемніння первісно світлих форм метеликів п'ядуна березового до 99 % популяції за період 50 років у промисловому районі Манчестера (Англія) зі збереженням їх життєздатності;
- відхилення у поведінці, зниження уваги при висиджуванні пташенят, спізнювання міграційного хвилювання;
- зниження плодовитості тварин, народження мертвих плодів або нежиттєздатних дитинчат.

21.6.4. Особливості використання мікроорганізмів у біоіндикації

Мікроорганізми особливо гостро реагують на зміни навколишнього середовища і є відмінними біоіндикаторами, особливо екотоксикологічних експериментів. Їх активність, розвиток, пригнічення знаходяться у прямому зв'язку з наявністю органічних і неорганічних сполук у повітрі, воді, ґрунті, оскільки вони можуть руйнувати природні речовини та певні сполуки антропогенного походження. Для біоіндикації необхідно мати відомості про склад, якість та активність мікроорганізмів. Їх висока динаміка дозволяє вивчати кінетику процесів і їх функціонування.

Для оцінки змін ґрунтових мікробоценозів важливі і стимулюючі, і інгібуючі дії стресорів. На їх прикладі легко розібратися які біохімічні

реакції живих організмів порушують ті чи інші полютанти середовища. Збільшення концентрації SO_2 і кислотні дощі викликають зниження рН ґрунту, що призводить до пригнічення нітрифікації та амоніфікації.

Якість вод оцінюють за показником мікробного числа (МЧ) – числа клітин аеробних сапрофітів в 1 мл води. У водопровідній воді МЧ не повинне перебільшувати 100. У чистих водоймах число сапрофітних організмів сягає від десятків до сотень тисяч, а в забруднених – сотень тис. і мільйонів. Бактерії як індикатори води є супутниками нафтових родовищ (нафтові бактерії), рідкісноземельних і поліметалевих руд (тіонові бактерії). Біохімічні процеси підземних вод можна спостерігати за фізіологічним станом і активністю живучих в них бактерій.

Субстратом для метилтрофних бактерій і метанотрофів є метан, утилізація якого здається неймовірною, оскільки CH_4 є найстабільнішою сполукою Карбону в анаеробному середовищі. Навпаки, у родовищах природного газу відбувається життєдіяльність метаногенів, які на водневому субстраті синтезують метан. Завдяки карбоксидобактеріям відбувається утилізація отруйного для життя чадного газу CO . Тіонові бактерії є біоіндикаторами покладів сфалериту ZnS , галеніту PbS , піриту FeS_2 , халькопіриту CuFeS_2 , молібденіту MoS_2 .

Встановлено, що гербіциди не впливають на вільноживучі азотфіксуючі бактерії типу *Azotobacter*, а також на амоніфікацію – розщеплення білків, а під впливом 2-метил-4-хлорофеноксіацетатної кислоти навіть збільшується щільність їхніх популяцій. Але целюлолітична активність (одночасно і показник розкладання рослинної біомаси) гальмується похідними ациламіду, аніліну, бензойної кислоти, хоча феноли, карбамати і аліфатичні карбонові кислоти не впливають на неї.

21.6.5. Особливості використання вірусів в біоіндикації

Віруси – це obligatні паразитуючі доклітинні об'єкти живої природи, здатні до репродукції. Для їх розмноження необхідні живі клітини, причому закономірності цього процесу, які контролюються вірусним геномом, однакові для всіх клітин. Зараження вірусами може бути причиною патогенних, токсичних, онкогенних, мутагенних, тератогенних наслідків і призвести до смерті хазяїна. Віруси – це симетричні макромолекули, складені з нуклеїнової кислоти (ДНК або РНК) і білкової оболонки (капсиду), за розмірами (30–300 нм) вони дрібніші, ніж бактерії. Простота їх морфологічної структури, широта поширення, пристосування до циркуляції в природі та до перенесення несприятливих умов ззовні, можливості мутацій, вибірковість вірусів до певних клітин, а також здатність реагувати на антропогенні стресори – весь спектр ознак, що робить віруси цінними біоіндикаторами забруднення біосфери.

У певних системах «вірус – хазяїн» віруси реагують як чутливі біоіндикатори, що дозволяє встановити зв'язок між змінами параметрів стану та

параметрів стресора на виході. Зміни віріона виявляють молекулярно-біологічними або цитологічними методами. Системами для використання можуть бути «бактерії – бактеріофаги», «клітина – вірус», «простіші – вірус», яких піддають дії стресорів за стандартизованими умовами. Методи дослідження з використанням вірусів як біоіндикаторів можуть бути застосовані в активному і пасивному екомоніторингу. Віруси, виділені з ґрунту, доступні для прямого спостереження на відхилення від норми.

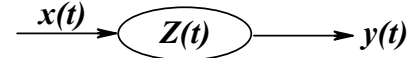
Дослідники США в основу живого індикатора тротилу (вибухівки), ін. небезпечних і нестабільних органічних речовин поклали дію доброякісного віруса-біоіндикатора, який наноситься на пластико-кремнієву картку і реагує на тротил в повітрі зміною кольору картки з чутливістю 0,3 ppm.

Наукові дані біогеохімічних показників свідчать про використання альговірусів як біоіндикаторів екологічних змін в акваторії Чорного моря. Відомий вірус тютюнової мозаїки запропоновано використати як модельний біоіндикатор змін, що відбуваються в екологічних нішах.

21.7. Фактори впливу на зміну біосистеми при біоіндикації

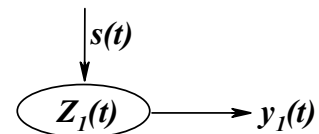
Під час біоіндикації біологічна система зазнає змін, які залежать, як від природних факторів середовища, так і від антропогенного навантаження на біосистему.

Якщо на біосистему $Z(t)$ діє сприятливий природний фактор зовнішнього середовища, позначка – $x(t)$, діючий у межах фізіологічного оптимуму, то це приводить до виникнення кінцевого параметра $y(t)$.

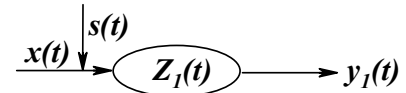


Антропогенні дії на біосистему можуть являти собою *нові параметри* забрудненого середовища і викликати зміну біосистеми і кінцевих параметрів або зумовлювати *модифікацію* природних факторів, що вже існували, але теж провокувати біосистему на зміну властивостей.

Якщо кінцеві параметри $y_1(t)$ для даної біосистеми значно відхилюються від відповідних величин $y(t)$ при дії початкових стресових факторів $s(t)$, що змінюють біосистему з виникненням її нового стану $Z_1(t)$, тоді можлива біоіндикація. Спостерігається ситуація, коли антропогенний початковий параметр $s(t)$ через біологічний елемент $Z_1(t)$ призводить до зміни кінцевого параметра $y_1(t)$ біосистеми.



Випадок, коли біоіндикація виникає за антропогенно модифікованими початковими параметрами, також пояснюється зміною біологічного елемента $Z_1(t)$ та ін. величиною параметра $y_1(t)$.



Отже, **основою біоіндикації** є зміна параметрів стану або параметрів біологічних систем на виході при впливі навантаження будь-яких зовнішніх факторів.

Література

1. Вернадский В.И. Биосфера /Вернадский В.И. – Изб. соч., т. 5. - М : Изд-во АН СССР, 1980. – 422 с.
2. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии / Вернадский В.И. – М.: Наука, 1980. – 320 с.
3. Вернадский В.И. Химическое строение Земли и ее окружения / Вернадский В.И. – М : Наука и образование, 1965. – 374 с.
4. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия/Алексеенко В.А. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
5. Башкин В.Н. Биогеохимия. Учеб. пособие/ Башкин В.Н. – М.: Высшая школа, 2008. – 423 с.
6. Безуглова О.С. Биогеохимия/ Безуглова О.С., Орлов А.С. – Ростов-на-Дону: «Феникс», 2000. – 320 с.
7. Биогеохимия океана/Под. ред. А.С. Моница, А.П. Лисицина. – М.: Наука, 1983.
8. Биогеохимические методы при изучении окружающей среды / Под ред. Э.К. Буренкова, Н.Ф., Челищева. – М.: ИМГРЭ, 1989. – 139 с.
9. Вайнерт Э. Биоиндикация загрязнений наземных экосистем/Вайнерт Э., Вальтер Р., Ветцель Т. – М.: Мир, 1988. – 348 с.
10. Вассоевич Н.Б. Учение о биосфере/Вассоевич Н.Б. – Изв.АН СССР. – Сер. геол., 1977. - №1. – с. 5 – 13.
11. Виноградов А. П. Биогеохимические провинции и эндемии. – ДАН СССР. – Новая серия, 1938. – т. XVIII. – № 4-5. – с. 283–286
12. Гейнрих Д. Экология: dtv-Atlas/Д. Гейнрих Д., М. Гергт - М.: Рыбари, 2003.
13. Збірник програм нормативних навчальних дисциплін освітньо-професійної програми підготовки бакалавра за напрямом «Екологія охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування»/МПН2.08 Хімія з основами біогеохімії/За ред. Степаненка С.М. та Владимирової О.Г. – Одеса: ТЕС, 2013, стор. 46-59 (176 с.)
14. Геохімічна діяльність мікроорганізмів та її прикладні аспекти: навч. посібник /І.П. Козлова, О.С. Радченко, Л.Г. Степура та ін.–К.: Наукова думка, 2008.– 528с.
15. Дмітрук Ю.М. Основи біогеохімії/Ю.М. Дмітрук, М.А. Бербець. – Чернівці: Книги- XXI, 2009. – 288 с.
16. Ластухін Ю.О. Органічна хімія/Ю.О Ластухін С.А. Воронов. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с.
17. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование: учеб пособие/О.П. Мелехова, Е.И. Сарапульцева, Т.Е. Евсеева и др. – 2-е изд., испр. – М.: Изд. Центр «Академия», 2008. – 288 с.
18. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека/ Скальный А.В. – М.: Изд. дом «Оникс 21 век»: Мир, 2004. – С. 96.
19. Степанюк С.А. Природный биондикатор – вирус табачной мозаики из растительных сообществ различных регионов Украины/С.А. Степанюк, О.М. Гарифулин. – *Biorolum. Cell.* – 1998. – №14. – С. 463–466.
20. Уемов А.И. Методы построения и развития общей теории системы/ Уемов А.И. – М.: Наука, 1971, с. 18.
21. Федорова Г.В. Практикум з біогеохімії для екологів: навчальний посібник/ Федорова Г.В. К.: КНТ, 2007. – 288 с.
22. Федорова Г.В. Глумачний словник з біогеохімії/ Федорова Г.В. – К.: Центр учбової літератури, 2013. – 864 с.
23. bibl.tikva.ru/baseV1334/V1334Chapter3-2.php

Предметний покажчик

- Абіогенний колообіг 88
Абсцизова кислота 195
Авіциди 257
Автотрофи 41
Агроіндикація 264
Агросфера 35
Адамантан 142
Аденозинтрифосфат 159
Аероби 41
Азбест 259
Азин 147
Азиридин 162
Азотфіксація 57
Азулен 147
Акарициди 257
Акридин 158
Акрихін 165
Алізарин 182; формула 183
Аліфатичні 113, 118
Аліциклічні 114, 140
Аліцин 131
Алкалоїди 159, 160, 195
Алкани 118; властивості:
 фізичні 124, хімічні 124
 знаходження в природі 120
 номенклатура 119
Алкени: будова 129,
 властивості: фізичні 132
 хімічні 132
 знаходження в природі 131
 номенклатура 130
Алкілування 152, 164, 178
Алкїни: будова 136
 властивості фізичні 137
 хімічні 137
 знаходження в природі 134
 номенклатура 136
Альгіциди 257
Альдегіди: ароматичні 180, 184
 насичені 180, 183
 ненасичені 184; циклічні 180
Альдімін 185
Альдози 224
Аміди 200
Амінокислоти 191, 206
 класифікація 207
 якісна реакція 212, 214
Амінітрил 30
Амоніфікація 57
Амфіфільність 237
Анаболізм 40, 273
Анаероби 41
Анальгін 165
Ангїдрїди карбонових кис-т 200
Аніон циклопентадієнілу 147
Аномери 111, 226
 аномерний центр 226
Антиароматичність 145
Антибіотики 161, 195, 182, 196
Антогонїзм (елементів) 252
Антоплеурин 195
Антоціан 159, 171
Антрацен 146
Антрол 177
Антропосфера 35
Анулени 145
Апвелїнг 83
Апобїосфера 38
Апокатагенез 122
Арени 146: будова 148
 властивості фізичні 150
 хімічні 150
 знаходження в природі 149
 ізомерія 148
Ареноли 176
Арилювання 164
Асиміляція 97, 98
Аскорбінова кислота 195
Асцидії 263
Атмосфера 33, 34, 53
 склад 71; забруднення 189
Атмофіли 74
Атрактанти 131, 196
Атропін 195
Атропоїзомерія 111
АТФ 159
Афіциди 257
Ацеталь 185
Ацетофенон 152, 180
Ацидофіли 268
Ацилування 151, 178, 190
Базофіли 268
Бакелїти 180
Бактерициди 257
Бактерії 41;
 водневі 41; ін. види *відп. назви*
Бананові зв'язки 141
Бар'єри геохімічні 82
 багатосторонні 85
 випарні 83
 відновні 84
 глейові 84
 кислі 84
 кисневі 84
 комплексні 86
 комплексні техногенні 86
 концентрація елемента 82
 латеральні 83
 лужні 85
 макро- 83
 мезо- 83
 механічні 83
 мікро-83
 природні 83
 радіальні 83
 сорбційні 85
 соціальні 85
 сульфідні 84
 термодинамічні 85
 техногенні 83
 фізико-хімічні 83
 штучні 87
Бар'єрні організми 77
Безбар'єрні організми 77
Бензен 146, 148
Бензенол 176
Бензидин 155
Бензин 123
Бенз[а]пірен 155
Бензімідазол 158
Бензофенон 152, 181
Бензофуран 158
Бетаїн 207, 209
Біоанізотропія 44
Біогени 256
Біогеохімічна активність виду 76
Біоеволюція 31, 49
Біоізотропія 45
Біоіндикатори 262
Біоіндикація 7, 12, 261
Біокорозія 63: аеробна 63
 анаеробна 64
Біомагніфікація 265
Біомаса 40, 90
Біосфера 25, 27, 35
 властивості 44
 компоненти 36
Біотестування 7, 12, 265
Біотин 195
Біофіли (елементи) 74
Біофільність 71
Біфеніл 146, 155
Бомбікол 131
Бродіння 229
Будова речовини 27
 ліпідів 237
 хімічна 107
Ванїлаль 182
Ванїлін 182
Ванна (човен) 142
Вернадський В.І. 7

- Відкритість біосфери 45
Вітамін В₁ 161; В₈ 170, В₉ 149;
С 195; Е 149, 170; F 194;
Н₁ 149, 195;
К₁ 170, К₂, К₃ 182; N 195
Властивості біосфери 44
Вода 45: гігроскопічна 93,
конституційна 93
кристалогідратна 93
Водневий зв'язок 171, 173, 196, 219
Віцінальні атоми 117
Вічність біосфери 45
Вугілля 153
Вуглеводи 222
Вуглеводні 114
Вуглекислий газ 127
Газойль 123
Галіт 100
Галова кислота 149
Галогеноангідриди 200, 213
Галогенування 116, 189
Гас 123
Геміцелюлоза 233
Гемоглобін 159, формула: 160
Геокріоіндикація 264
Геосфера 32
Геохімічна функція 60
Гербіциди 257
Гетеропептиди 214
Гетеросахариди 222
Гетеротрофи 41
Гетероцикли 116:
ароматичні 147, 156
моноядерні 157
насичені 156
пестициди 258
поліядерні 157
Гібридизація 106, 118, 129-130,
136, 140, 146
Гідратация 116
Гідратний фактор 45
Гідрогеносульфур 43, 84, 254
Гідроіндикація 264
Гідроксигідроксінон 177
Гідроксикислоти 191
Гідроліз білків 222;
ліпідів 238, поліоз 234
Гіросфера 33, 36, 103, 189
елементний склад 70
Гідрохінон 176
Гідрування 116
Гістамін 160
Гістидин 160
Глікани 222
Глікоген 232
Гліколи 166
Гліцерол 173, 236
Гліцероліпіди 236
Гліцерофосфоліпіди 237
Гліцин 30, 206, 210
Глюкоза 38, 224
Гомоліз 125
Гомологи (ія) 119
Гомопептид 214
Гомосахариди 222
Гradient бар'єра 87
Грануляція 272
Гумусові кислоти 202
ДАК 150
ДДТ 129
Декаметрин (децис) 145
Денатурація 221
Денітрифікація 57, 58
Десиканти 258
Деструктивна функція 60
Детергенти 203, 240
Дефіцитні елементи 69
Дефлорація 258, 271
Дефоліація 258, 271
Дибензо-18-краун-6 158
Дикарбонові кислоти 191, 198
Дифенілен 146
Дифенілметан 146
Діагенез 122
Діазин(и) 147
Діастереоізомерія 108, 111
Діоксан 156
Діоксин 166
ДНК 31
Добрива 256
Еволюційна екологія 49
Еволюція біосфери 45, 49
елементарних частинок 29
елементів хімічних 29
живої (органічної) речовини 30
мінералів 30
соціальна 32
хронологія 51
Еврионні (організми) 268
Еврипотентні (організми) 269
Евтрофікація 97 сл., 241, 257
Екзосфера 34
Екологічний діапазон присутності 270
Екологічні потенції 269
Елементи 67, 72: антагоністи 252;
дефіцитні 69; надлишкові 69;
радіоактивні 72,
рідкісноземельні 72
розсіяні 72;
синергісти 252
Елементологія 67
Емерджентність 267
Енантіомерія 110
Ендемія 244
Енергетика біосфери 38
джерела 41
Енергетична функція 61
Енергетичний коефіцієнт 80, 81
Епімери 112
Естери 115, 174
Етанол 172, 174, 173, 178, 179
Етери 174
Етиленгліколь 173, 175, 179
Еубіосфера 37
Ефедрин 149
Єдність біосфери 45
Жива речовина 36, 44, 52, 54
види 54
показники 55
робота геохімічна 55
функції 55
Забруднення: азбестом 259
алканами 126; алкенами 135;
алкінами 139; аренами 153
важкими металами 255
вуглекислим газом 126, 253
джерела 253
карбоновими кислотами 203
класифікація агентів 253
легкими металами 255
металоїдами 256
нафтою 127
радіонуклідами 260
спиртами 178
фенолами 178
циклоалканами 144
чадним газом 127
Завдання біогеохімії 8
Закони біогеохімії 16
Закономірності біогеохімії 20
Залізобактерії 42
Замкненість біосфери 45
Зв'язок з космосом 46
Зв'язок хімічний: π- 130;
σ- 118; τ- 141;
водневий 171, 173, 196, 219
Зелені бактерії 43
Ізомеризація 144
Ізомерія 107: алканів 124;
алкенів 132; алкінів 137
аномерна 111
аренів 148

- атропоізомерія 111
геометрична 112, 137, 142
динамічна 109
діастереоізомерія 111
енантіомерія, *див.* Оптична
класифікація 108
конформаційна 119, 142
міжкласова 109
оптична 110, 111, 124, 142
просторова 108
статична 108
структурна 107, 108
функціональних груп 109
циклоалканів 141
Ізохінолін 158
Імідазол 147, 158
Іміни (но-) 185, (214)
Інверсія 142, 226
Індазол 147, 158
Індекс біогеохім. колообігу 90
Індиго 149
Індикат 264
Індол 158
Йонний потенціал Картледжа 80
Камфора 182
Кам'яне вугілля 153
Канцерогени 154
Капролактан 156
Карбазол 158
Карбани 118
Карбаніон 138
Карбокатион 132
Карбонові кислоти 115, 191, 198
знаходження в природі 193
насичені 197, ненасичені 197
номенклатура 192
Карбоциклічні вуглеводні 140
Карналіт 100
Катаболізм 40, 272, 273
Катіони: оксонію 174
тропілію 147
циклопропенілію 147
Кварк 27
Кероген 122
Кетони 180, 181
Кислоти ароматичні 186, 191, 199
гетероциклічні 192
гідроксикислоти 110
дикарбонові 191, 198
Льюїса 150
циклічні 191-194
Кислотні дощі 98, 253
Кларк атомний 67
елемента в літосфері 67
концентрацій 68, 71
об'ємний 67
Класифікація: вуглеводів 222
вуглеводнів 114
елементів в живій речовині 75
елементів *Вернадського* 71
елементів *Гольдшміда* 73
елементів *Перельмана* 74
організмів 77
органічних реакцій 116
органічних сполук 113, 115
Клітковина 232
Ковелін 30
Коефіцієнт: біол. поглинання 77
водної міграції 70
енергетичний 80, 81
Кокаїн 149
Колообіг: абіогенний 88
біологічний малий 90
важких металів 102
великий геологічний 89
Гідрогену 92
індекс біогеохім. колообігу 90
Карбону 91
лужних металів 100
лужноземельних металів 101
Нітрогену 57, 94
Оксигену 94
передбіотичний 88
продуктивність 90
Сульфору 97
Фосфору 96
Колчедан мідний 30
Комплекси: π - 132, σ - 150
багатоатомних спиртів 175
Конденсація альдольна 186
кротонова 187
Контракція 171
Контрастність бар'єра 87
Конформація алканів 113, 142
білків α - і β -форма 219
ванни (човна) 142
вуглеводів 226
конверта 142
крісла 142; твіст 142
Конц-ція елемента на бар'єрі 82
Концепції біогеохімії 12
Кон'югація (зв'язків) 131, 259
Кополімер 116
Корин 159
Кофеїн 160
Краун-етери 157, 158
Крезолі 176
Крекінг 125
Криві Ферсмана 69
Криптанди 157
Критерій ароматичності 145
Кріосфера 33
Кротонова кислота 204
Крохмаль 38, 231; якісна р-ція 232
Ксенобіотик 257
Ксероформ 179
Лакриматори 189
Ландшафт 245
Лейкотриєни 170, 195
Лихеноіндикація 263
Лігнін 233
Лігроїн 123
Ліндан 145
Ліпіди 235
Ліпоева кислота 195
Літоіндикація 264
Літосфера 33, 36
Літотрофи 40
Літофіли 73
Локант 119
Люцигенін 165
Магнітосфера 35
Мазут 123
Макробар'єри, *див.* Бар'єри
Макрогетероцикли 156
Макроелементи 75
Малеїнов(а) к-та 198, 205
(-ий) ангідрид 153, 164
Мегабіосфера *Вассовича* 37
Межі біосфери 37
Мезокатагенез 122
Мезосфера 34
Ментол 170
Мерзолі (-яти) 125, (240)
Метасфера 38
Метаболізм 40
рослинної клітини 273
Метали: важкі 251; легкі 252
Метаналь 43, 83, 184, 186, 188
Метаноархеї 59
Методи: активаційний 12
біоіндикації 266
вольтамперометрії 11
гравіметрія 10
ізотопний 12
кількісний аналіз 10
кондуктометрія 11
мас-спектрометрія 11
ПМР 11
полярографія 11
потенціометрія 10
радіометрії 12
титриметрія 10
фізико-хімічні 10
хроматографія 10
якісний 9

- Методологія 13
 Міграція 78: біогенна 53, 81
 механічна 79; показник 79
 техногенна 82
 фізико-хімічна 80
 Мікроелементи 75
 Мозаїчність біосфери 46
 Молочна кислота 110, 204
 Моніторинг 265
 Монози 222
 Мономер 116, 134
 Мутаротація 226
Надлишкові елементи 69
 Напівацеталь 185
 Нафта 121, ГДК 128
 елементний склад 123
 забруднення 127
 переробка 123, 153
 хімічний склад 122-123
 Нафтален 146, 153
 Нафтени 140
 Нафтоли 177
 Некроз 271
 Неоднорідність біосфери 46
 Нерівноважність біосфери 47
 Нікотин 165
 Нітрифікатори 42; –ція 42, 57
 Номенклатура алканів 119
 алкенів 130; алкінів 136
 альдегідів 181
 карбонових кислот 192
 кетонів 151
 спиртів 169
 фенолів 177
 Ноосфера 35, 50; комплекс 52
 Нуклеотиди 31
 Нуклон 27
Озон 251: газова функція 58
 реакції 135
 Оксазол 162
 Оксетан 156, 162
 Оксиран 133, 164
 Оксокислоти 191
 Олігомер 134, 221
 Олігосахариди 222
 Омилення 238
 Організми-концентратори 77
 Організованість біосфери 47
 Органотрофи 40
 Осциляція 148
 Отрути 170, 179, 196, 205, 212
ПАВ 189
 Палеоіндикація 264
 Панбіосфера 37
 Парабіосфера 38
 Парниковий ефект 127, 253
 Педоіндикація 264
 Педосфера 33, 53
 Пектин 233
 Пеніцилін 161, 196
 Пептиди 216, 218
 Пероксиацетилнітрат 259
 Персистентність 258
 Пестициди 48, 258
 Петролейний ефір 123
 Пігмент: жовчі 159; –крові 160
 Пілокарпін 161
 Піперазин 156
 Піперидин 156
 Піретрин 142
 Піридин 147, 158, 163
 Піримідин 147
 Пірогалол 177
 Пірокатехін 176
 Пірол 147, 158
 Плазмоліз 272
 Показник механічної міграції 79
 Поле електромагнітне 36
 існування життя 36
 усталеності життя 36
 Полігідрогеноїонні організми 268
 Полімер 134
 Полімеризація, *див.* Реакції
 Поліози 222
 Поліоли 168
 Полісахариди, *див.* Поліози
 Порфін 159, 163
 Потенціал *Картледжа* йонний 80
 Походження біосфери 29
 Правила біогеохімії 21
 Правило *Марковникова* 133
 Менделєєва 21
 Оддо-Гаркінса 21
 Одума 21
 Перельмана I, II 21
 Полінга I, II 21
 поширення колоїдних систем 22
 Сєченова 22
 Ферсмана I-IV 22, 70
 Хюккеля 146
 Принципи біогеохімії 22
 біогеохімічні Вернадського 53
 Природний газ 124
 Провінції біогеохімічні 244
 природні, техногенні 245
 Прокварки 27
 Пролін 159
 Проліфікація 263
 Простагландини 131, 143
 Протокатагенез 122
 Протомер 220
 Пурин 160, 161
 Пурпурні бактерії 43
Радіобіоіндикація 263
 Радіонукліди 36, 256
 Рацемат 110
 Реакції: алкілювання 152, 228
 амінування 164
 арилювання 164
 ацилювання 151, 178
 Бутлерова 186
 відновлення 117, 185, 188,
 202, 208, 214, 230
 відщеплення 117
 Вільямсона 174, 178
 галогенування 116, 125, 132,
 150, 185, 189
 галоформна р-ція 187
 гідратація 133, 138
 гідрогалогенування 116,
 133, 138
 гідрогенізації 116, 133, 138, 239
 гідроксилювання 134
 гідролізу 133, 138, 201, 176
 вуглеводів 233, 234
 жирів 238
 пептидів і білків 222
 горіння (повне окиснення) 117
 дегідратація 117, 175, 176
 дегідрогалогенування 117
 дегідрування 125
 дезамінування 214
 декарбоксілювання 201, 213
 Дільса-Альдера 134
 Дюма 125, 201
 елімінування 117
 естерифікації 174, 213, 234
 етерифікації 174
 заміщення радикальне 125, 144
 електрофільне 150, 178, 187
 нуклеофільне 200
 ізомеризації 117, 125, 144
 Канніццаро 186
 конденсації 186, 187
 Коновалова 126
 Кучерова 138
 ланцюгові 125
 нітрування 126, 151, 178
 приєднання електрофільне
 132, 138, 143, 239
 нуклеофільне 138, 186, 202
 окиснення 133, 153, 144,
 175, 187, 201, 214
 поліконденсації 116

- полімеризації 134,139,188 240
Penne 139
Pida 126
розщеплення 201
срібного дзеркала 187
сульфохлорування 126
сульфування 152, 178
Толленса 187
Фаворського 138
Фріделя-Крафтса 151
циклополімеризації 139
Чічібабіна 164
- Регіон 243
Резити 180
Резорцин 176
Ренатурація 222
Рівні біоіндикації 266
Різноманітність біосфери 48
РНК 31
Розширення Всесвіту 29
Рутин 170
Рухливість біосфери 48
Ряди біол. поглинання 76
- Саліцилова кислота 205
Самоочищення водойм 128
Саморегуляція біосфери 47
Сечовина 105
Сидеросфера, сидерофіли 73
Сильвін 100
Синергетика 16
Синергізм 252, 267
Сіркобактерії 43
Сіркове дихання 99
Солярові масла 123
Сорбіт, сорбітол 170, 173
Соціосфера 35
Спирти аліфатичні 165, 172
ароматичні 176
багатоатомні 173, 175
«сухий» спирт 186
якісна реакція 175
- Спіральні туманності 29
Стеноіонні організми 268
Стенопотентні організми 269
Стійкість біосфери 47
Стратисфера 53
Стратосфера 34
Стрес 266; стресор 266
Субрегіони 243: азональні 244
зональні 243
Сульфатредукція асиміляційна 98
дисиміляційна 98
Сульфохлорування *див.* Реакції
Сульфування *див.* Реакції
Суперекотоксини 166
- «Сухий» спирт, *див.* Спирти
Сфінганін 236
Сфінгозин 236
Сфінголіпіди 236
- Таласофільність 100
Тау-(τ-)зв'язки, *див.* Зв'язки
Таутомерія 109
циклоланцогова 225
- Твердість води 34
Твіст-конформація 142
Теорії біогеохімії 28
Теорія Бутлерова 107
Термосфера 34
Терфеніл 146
Тетрагідрофуран 156, 226
Тефлон 135
Типи біоіндикації 267
Тіонові бактерії 43, 59
Тіофан 156
Тіофен 147
Токоферол 149
Толерантність (організму) 266
Триптофан 160
Трифурин 189
Тромбоксан 131, 159
Тропосфера 34,36
- Ультрамикроелементи 75, 76
Уротропін 186
- Ф**асціації 263
Фенантрен 146; фенантрол 177
Феноли 176, 179; якісна р-ція 177
Феромони 121, 131, 196, 258
Фібрилярні білки 216
Фіброїн 216
Фізіол. діапазон толерантності 268
Філодій 263
Фітоіндикація 262, 264
Фітонциди 131, 258
Флороглюцин 177
Флуоровмісні вуглеводні(ФВВ)254
Фоліева кислота 149, 194
Форми біоіндикації 267
Фосфатидова кислота 237
Фосфіран 162
Фотосинтез 38,39
Фреони (ФВВ) 128, 254
Фталоціанін 159, 161
Функції: білків і пептидів 216
живої речовини:
біогеохімічна 55
біохімічна 56
газова 56; геохімічна 60
деструктивна 60
електрична, енергетична 61
- інформаційна 62
концентраційна 62
окиснювально-відновна 63
розсіювання 65
самовідтворення 65
свічення 62
середовищетворна 65
транспортна 66
- Функціональна група 114, 115
Фуран 147, 158
- Х**алькосфера, халькофіли 73
Хемосинтез 40
Хінолін 158
Хіральний атом 110, 222
Хлороз 271
Хлорофіл 161
Холева кислота 195
Холестерол 143, 170
Холін 170
Хризен 146
- Ц**вітер-іон 207, 209
Целюлоза 232
Централізованість біосфери 49
Циклоалкани: будова 140
властивості: фізичні 143
хімічні 143
- ізомерія 141
номенклатура 140
природні джерела 142
- Циклогексан 141, 152
Цитозоль, цитоскелет 216
Цілісність біосфери 45
- Ч**адний газ 125,127; ГДК 127
Човен (конформація) 142
«Чорний» список 153
- Ш**иффа основи 185
- Щ**авлева кислота 105, 198, 205
- Ю**глон 149
Юр'єва метод синтеза 165
- Я**дерний магнітний резонанс 11
Ядра конденсовані 153, 155,177
- Якісні реакції на
алкени 132, 134; алкіни 138
альдегіди 187
амінокислоти 212, 214
бензен 151
білки 214
гліколи 175
гліцерин 175
монози 228
пептиди 214
фенол 177
ЯМР 11

Список скорочень

- АДФ – аденозиндифосфат
АК – атомний кларк
акад. – академік
амер. – американський
англ. – англійський
АТФ – аденозинтрифосфат
АФС – аденозин-5'-фосфосульфат
БАД – біологічно активна добавка
БАР – біологічно активна речовина
БГХП – біогеохімічна провінція
бл. – близько
вис. – висота
відп. – відповідно
ВМ – важкі метали
ВМС – високомолекулярні сполуки
ГДК – гранично допустима концентрація
ГДК_в, ГДК_п – ГДК у воді, у повітрі, *відп.*
ГДК_{м.р.} – ГДК максимальна разова
глиб. – глибина
гр. – грецька мова
град. – градус
Да – дальтон (*син.* карбонова одиниця)
ДАК – донорно-акцепторний комплекс
ДВЗ – двигун внутрішнього згоряння
ДВП – деревино-волокниста плита
див. – *дивись*
ДНК – дезоксирибонуклеїнова кислота
до н. е. – до нашої ери
ДСанПіН – Державні санітарні правила і норми
ДСП – деревино-стружкова плита
ЕК – енергетичний коефіцієнт (Ферсмана)
заст. – застарілий (термін, метод тощо)
ЕП – екологічна потенція
ін. – інші
ІЧ – інфрачервоний
ЙВ – йонізуюче випромінювання
К_к – кларк концентрацій
конц. – концентрований
лат. – латинська мова
ЛД, або LD – летальна (смертельна) доза
млн – мільйон
млрд – мільярд
н. е. – наша ера
НАД⁺ – нікотинамідаденіндинуклеотид (окиснена форма)
НАДН·Н⁺ або НАДН₂ – НАД відновлений
НАДФ – нікотинамідаденіндинуклеотид-фосфат
напр. – наприклад
НТР – науково-технічна революція
- ОВП – окиснювальну-відновний потенціал
ОК – об'ємний кларк
ПАВ – поліароматичні вуглеводні
ПАН – пероксиацетилнітрат
ПАР – поверхнево активні речовини
ПК – йонний показник Картледжа
ПМР – протонно-магнітний резонанс
ПХБ – поліхлоробіфеніли
ПХДД – поліхлородибензодіоксини
ПХДФ – поліхлородибензофурани
р. (*рр.*; *р. т.*) – рік (роки; років тому)
рис. – рисунок
рівн. – рівняння
РНК – рибонуклеїнова к-та
розв. – розведений
санскр. – санскрит, давньоарійська мова
син. – синонім
скор. – скорочено
СМЗ – синтетичні миючі засоби
табл., табл. – таблиця -
тис. – тисяча
т. замерз. – температура замерзання
т. зв. – так званий
т. кип. – температура кипіння
т. топ. – температура топлення
темп-ра – температура
УНКоХіТерН – Українська національна комісія з хімічної термінології і номенклатури
УФ – ультрафіолетовий
Ф або Ф_н – фосфор або фосфор неорганічний (у формі ортофосфатної кислоти)
ФАР – фізіологічно активні речовини
ФВВ – флуоровмісні вуглеводні
ФДТ – фізіологічний діапазон толерантності
форм. – формула, формули
ЦНС – центральна нервова система
ЯМР – ядерно-магнітний резонанс
- Ас – ацетил
Alk – алкіл
Ar – арил
Hal – галоген
M_r – відносна молярна маса
Ph – феніл
рН – водневий показник (від'ємний логарифм концентрації водневих йонів)
рI – ізоелектрична точка
R – радикал, алкільний або ін. залишок вуглеводню

Навчальне видання

Федорова Галина Володимирівна

Біогеохімія

Підписано до друку 5.05.2015. Формат 60x84/16.

Папір офсетний. Ум. друк. арк. 16,5

Наклад 100 прим. Замовлення 288

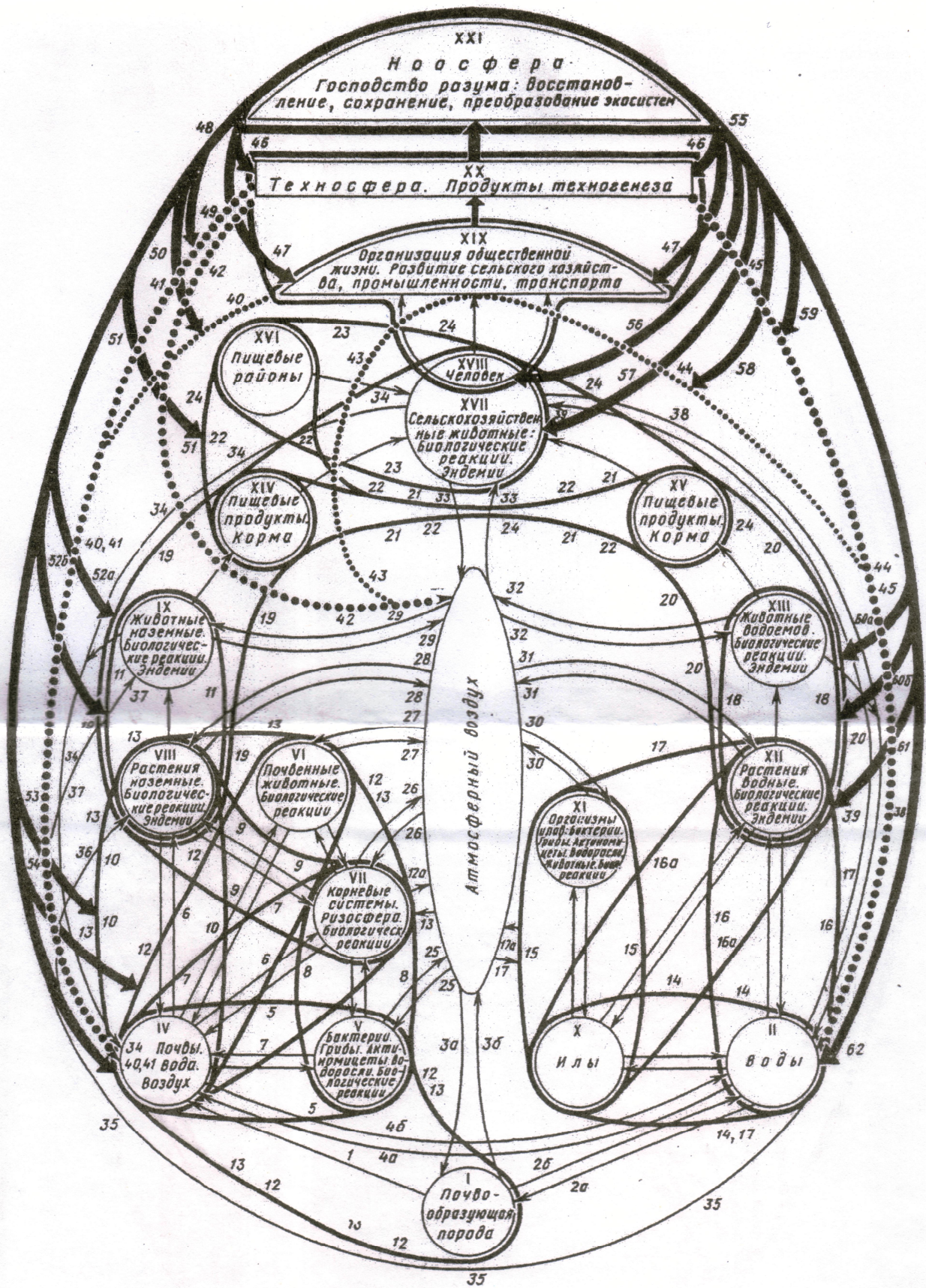
Видавництво та друкарня "ТЕС"

(Свідоцтво ДК № 771) Одеса, канатна 81/2

Тел.: (0482)42-90-98, (0482)42-89-72

Надруковано з готового оригінал-макета

Одеський державний екологічний університет
65016, Одеса, вул. Львівська, 15



Биогеохимическая модель локальной биосферы за В.В. Ковальским

Лівий бік схеми – геохімічне середовище та життя в наземних умовах, правий – в умовах водного середовища, між ними – зв'язок життя з аерозолями хімічних елементів в атмосферному повітрі. Тонкі лінії – це ланки біогенних циклів (позначені римськими цифрами I – XXI) і однібічні або двобічні зв'язки між цими ланками. Напівжирні контури позначають первинні системи організації біогенних циклів, напр., 7, 11 та ін., що поєднують дві ланки харчових ланцюгів і складніші вторинні системи організації біогенних циклів, напр., 12, 13, 17 і т. ін.; малий пунктир – початкові забруднення: ґрунтів (40), вод (44), повітря (43); крупний пунктир – поширення продуктів техногенезу в біосфері: ґрунтах (4), в атмосферному повітрі (42), водах (43).