

КОЭФФИЦИЕНТЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО НАКОПЛЕНИЯ КАК ОСНОВА БИОХИМИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.П. Дегтярёв

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

Эл. почта: *degtyarev_a@mail.ru*

Статья поступила в редакцию 25.09.2023; принята к печати: 23.01.2024

Понятие «биофильность», введенное в 1975 году А.И. Перельманом как отношение кларка элемента в живом веществе к его кларку в земной коре, не привело к созданию адекватной биогеохимической классификации химических элементов на этой основе, поскольку в соответствующих координатах линия, объединяющая биохимически нейтральные элементы, не является прямой зависимостью. Графически выявлено, что «линия биохимической нейтральности» является степенной функцией. Вместо понятия «биофильность» вводится понятие «биохимическая значимость» элементов как кратно выраженное отклонение от линии нейтральности. Приводятся числовые ряды биохимической значимости для 42 элементов, а также числовые ряды обогащения консументов первого порядка суши относительно растений суши теми же элементами. Показано, что биохимическая роль одних элементов в этих двух рядах идентична, а в других сильно изменилась.

Ключевые слова: биофильность, коэффициент биологического поглощения, микроэлементы, биохимическая классификация элементов.

BIOLOGICAL ACCUMULATION COEFFICIENTS AS A BASIS FOR THE BIOCHEMICAL CLASSIFICATION OF CHEMICAL ELEMENTS

A.P. Degtyarev

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

E-mail: *degtyarev_a@mail.ru*

The concept of "biophilicity", which was introduced in 1975 by A. Perelman as the ratio of the clark values of an element in the living matter and in the Earth's crust, does not provide for an adequate biogeochemical classification of elements because, in the respective coordinate system, the line representing the biochemically neutral elements is not straight. It is shown graphically that the "line of biochemical neutrality" conforms to a power function. Instead of the concept of "biophilicity", the concept of the "biochemical significance" of elements introduced in the present study corresponds to the multiplicity of deviation of a given element from the line corresponding to neutrality. The numerical series of biochemical significance values for 42 elements are presented as well as the numerical series of enrichment with elements of the primary terrestrial consumers vs. terrestrial plants. It is shown that the biochemical significance of some elements in these two series is the same, whereas of others it is different significantly.

Keywords: biophilicity, bioconcentration factor, BCF, trace elements, biochemical significance, biochemical classification of elements.

ВВЕДЕНИЕ

Рассматривая связь химического состава живого вещества с химическим составом земной коры, гидросферы и атмосферы, В.И. Вернадский [1] подразделяет химические элементы по концентрациям в биоте на декады: I ($10^{1\%}$ – O, H); II ($10^{0\%}$ – C); III ($10^{-1\%}$ – P, Si, K, Ca, N), IV ($10^{-2\%}$ – S, Mg, Fe, Na, Cl, Al) и т. д. Он также акцентирует внимание на изучении живого вещества в связи с химическим составом Земной коры и среды обитания организмов. Это послужило в дальнейшем формированию биогеохимии и геохимической экологии, где для оценки степени аккумуляции химических элементов организмами стали использовать соответствующие коэффициенты.

Существует целый ряд показателей, характеризующих интенсивность поглощения химических элементов из вещества косного живым веществом. Однако скрытый смысл, вложенный в определение данных показателей, часто выпадает из поля зрения исследователей. Рассмотрим некоторые из этих показателей.

Коэффициент биологического поглощения (КБП, K_b) показывает, во сколько раз содержание элемента X в золе растения больше, чем в подстилающей его косной среде (почва, техногенно преобразованный грунт, горная порода). Данный коэффициент хорошо иллюстрирует обобщенные различия в поведении отдельных элементов, а групп элементов. Так, Б.Б. Польнов еще в 1948 году ([15–17], табл. 1) выделял че-

тыре ряда биологического поглощения (группы элементов): энергичное биологическое накопление (P, S, Cl, Br, I), сильное накопление (Ca, Na, K, Mg, Sr, Zn, V, Se), средний биологический захват (Mn, F, Ba, Ni, Cu, Ga, Co, Pb, Sn, As, Mo, Hg, Ag, Ra) и слабый/очень слабый биологический захват (Si, Al, Fe, Ti, Zr, Rb, V, Cr, Li, Y, Nb, Th, Sc, Be, Cs, Ta, U, W, Sb, Cd). Внутри каждой группы элементы не ранжированы. Классификация проведена по формальному признаку: отношение содержания элемента в живом веществе к его содержанию в литосфере как исходной питающей среде. В понимании Б.Б. Польшова каждый полученный коэффициент отражает отношение местной биоты к местной подстилающей породе. Разумеется, не обошлось и без обобщений: в вышеуказанной классификации элементов использованы статистические обобщения по наиболее характерным, типичным КБП.

Отметим, что КБП становится неопределенным, если речь идет о морской или озерной биоте. Как минимум, необходимо было бы ввести аналогичный КБП термин, где в знаменателе окажется кларк элементов в гидросфере как источнике элементов (отдельно в пресной воде, отдельно в морской). Такие коэффициенты действительно использовались [11, 23, 24].

Дальнейшее развитие данное направление получило в работах А.И. Перельмана. Его идея заключалась в том, чтобы выявить совокупное отношение *всего* живого вещества к земной коре как *целому*. Так появилось понятие «биофильность» [15, 16] как отношение кларка элемента в *сырой* биомассе к его кларку в земной коре. Однако эту попытку вряд ли можно признать удачной по нескольким причинам. Для начала отметим, что классическое определение «биофильности» как минимум нуждается в коррекции. Более точное определение «биофильности» должно означать отношение кларка химического элемента в живом веществе *суши* к его кларку в *верхней части континентальной* земной коры. Первая поправка важна, поскольку живое вещество моря однозначно должно быть исключено из рассмотрения: его элементный состав полностью зависит от среды – морской части гидросферы.

Что касается живого вещества суши, то исходным резервуаром химических элементов для него является только континентальная земная кора, притом лишь приповерхностная ее часть. Средний состав поверхности континентальной коры не равнозначен кларку континентальной коры как целого. Это обусловлено следующими причинами. Первая: процессы денудации захватывают преимущественно осадочную оболочку, имеющую свой специфический состав, отличный от состава первичных магматических пород. Вторая: континентальная кора имеет двуслойное строение, и ее нижний «гранулит-базитовый» слой не участвует в процессах денудации. Этот процесс затрагивает либо только «гранито-гнейсовую» оболочку, либо осадочный платформенный чехол, либо вулканогенно-магматическо-осадочную оболочку складчатых поясов.

По своему смыслу понятие «биофильность» мало отличается от коэффициента биологического поглощения, введенного Б.Б. Польшовым. КБП, в отличие от «биофильности», оперирует не содержанием химического элемента в сырой массе живого вещества, а содержанием в зольном остатке. Таким образом, КБП, в отличие от биофильности, не рассматривается для «не зольных» элементов (C, N, H, O, S). Также КБП отличается от «биофильности» масштабом шкалы (но в тех же безразмерных единицах) и некоторой вариативностью, связанной с разным влагосодержанием и разной зольностью в биологических объектах. Порядок химических элементов в ранжированных по убыванию рядах и для КБП, и для «биофильности» не зависит от масштаба шкал и должен сохраняться.

Заметим также, что большая «обобщенность» биофильности по сравнению с усредненными КБП лишь кажущаяся. При корректной представительной выборке для «всего живого вещества» и для «всей верхней части континентальной коры» результирующие ранжированные ряды различаться не будут. В 1950-е годы, когда работал Б.Б. Польшов, надежных данных по среднему составу земной коры и живого вещества суши еще не было, поэтому он крайне осторожно относился к глобальным обобщениям.

Табл. 1

Ряды биологического поглощения Б.Б. Польшова с поправками А.И. Перельмана [16]

Химические элементы	Интенсивность накопления	Коэффициент биологического поглощения (КБП)				
		100n	10n	1n	0,1n	(0,1–0,01)n
Биологического накопления	Энергичное	P, S, Cl, Br, J				
	Сильное		Ca, Na, Sr, Zn	K, Mg, B, Se		
Биологического захвата	Слабое накопление и средний захват			Mn, F, Ba, Ni, Cu, Ga, Co, Pb, Sn, As, Mo, Hg, Ag, Ra		
	Слабый и очень слабый захват				Si, Al, Fe, Ti, Zr, Rb, V, Cr, Li, Y, Nb, Th, Sc, Be, Cs, Ta, U, W, Sb, Cd	

С поправками А.И. Перельмана [16] ряды биологического поглощения выглядят, как показано в табл. 1, где химические элементы разбиты на пять частично перекрывающихся групп.

ПОИСК СМЫСЛОВ

Давайте разберемся, какие скрытые смыслы содержатся в понятиях КБП, «биофильность» и любых других аналогичных коэффициентах распределения. Можно ли просто проранжировать элементы по их кларкам в живом веществе, как это сделал Вернадский, распределяя элементы по декадам [1]? Выражал бы такой ранжированный ряд «потребность» живого вещества в том или ином элементе или же «фактическое наличие» элементов в живом веществе?

Однако понятия КБП и «биофильность» включают в себя дополнительный концептуальный смысл, который не всегда ясно виден. Он состоит в том, что элементный состав живого вещества формируется не только потребностью организмов в том или ином элементе, но еще и другими факторами, такими как распространенность элементов. Стремление любого элемента к рассеянию приводит к тому, что его вовлечение в живое вещество должно быть принудительным. Только в случае контакта организма с водной и воздушной возможна прямая диффузия. Кроме прямой диффузии, есть активные формы обмена с окружающей средой, в том числе поглощение пищи, для растений и простейших – активная прокачка внешних растворов через живые организмы, а внутри многоклеточных организмов – через клеточные мембраны. Следовательно, просто содержание элемента в живом веществе не обязательно пропорционально «потребности» в этом элементе, а для большинства микроэлементов оно – следствие захвата из внешней среды, пассивного или даже активного. Отсюда здравая идея – пронормировать содержание элемента в живом веществе относительно его содержания в среде.

Но содержание элементов в гидросфере, в пресных, соленых озерных, в подземных и грунтовых водах величина слишком неопределенная, сильно зависящая от конкретных условий, поэтому для определения биофильности выбран более первичный источник большинства элементов – литосфера. И, хотя литосфера не менее разнообразна по химическому составу, чем гидросфера, неявно предполагается, что на химический состав биосферы как целого оказывает влияние литосфера как целое – и в пространственном, и во временном смысле. Во временном смысле это означает, что эволюция биосферы происходила не в одном месте, а в течение длительного времени на всей земной поверхности. Соответственно, потребность биосферы в том или ином элементе унаследована от соотношения элементов в литосфере как целого. И тогда «биофильность» как раз и выражает отклонения от этого «наследования». Элементы, потреб-

ность в которых выше, чем это диктуется наследованием от литосферы, войдут в группу «биофильных». Токсичные элементы, захвату которых живое вещество активно препятствует (Be, Hg, As, Ag, U), попадут в группу дискриминантов (со слабой биофильностью). Средние позиции будут занимать либо элементы, потребность в которых приблизительно равна их естественному пассивному захвату, либо биохимически инертные элементы (Si, Al, Ti), избавляться от которых организмам нет смысла.

Трудность заключается в том, что значительная часть живого вещества мобилизует элементы вовсе не из литосферы. Если гетеротрофы наследуют свой химический состав из окружающей биомассы, сухопутные растения опосредованно, через почву, – из подстилающих пород, то практически вся биомасса гидросферы не имеет никакой прямой связи с литосферой. А ведь большинство макроэлементов получили свои биохимические функции на заре эволюции, когда вся или почти вся биосфера была сосредоточена исключительно в гидросфере, а именно в океане.

Вторая трудность, заложенная в понятие «биофильность», заключается в том, что извлекаемость элемента из литосферы в биосферу связана не только и не столько с кларком в литосфере, а в основном с геохимической подвижностью элемента. Геохимики понимали это еще в 1940-х годах [4, 14]. Естественно, что элементы с биофильностью выше единицы – это исключительно подвижные элементы атмосферы (кроме инертных газов): С, N, H, O (значения биофильности по Перельману 780, 160, 70, 1,5 соответственно). Следом за ними (биофильность около 1 и ниже) идут главные элементы (но не все) гидросферы: Cl, Br, S. Подвижность в гидросфере – это практически синоним биодоступности. Такую классификацию (воздушные мигранты, водные мигранты, микроэлементы) предлагали В.И. Вернадский [2], А.П. Виногорадов [3].

Все наиболее биоактивные элементы – это элементы, не образующие сильных связей с другими элементами. Автотрофные организмы научились разрывать связи углерода с кислородом и водорода с кислородом. На этом основан фотосинтез. Но более сильные связи алюминий-кислород, кремний-кислород, титан-кислород живой организм разорвать уже не может. Поэтому Al, Si, Ti, Fe, Zr, Sr, имея высокие кларки, остаются биохимически инертными и попадают в категорию элементов с очень низкой биофильностью (соответственно 0,0006, 0,007, 0,003, 0,002, 0,02, 0,008 [16], рис. 2). Но низкая биофильность для них получается еще и потому, что их кларки в литосфере исключительно велики (знаменатель в формуле биофильности). Химически и биологически инертные Au, Pt (биофильность обоих 0,02) оказываются более биофильными, чем упомянутые элементы. И у тех, и у других нет биохимической функции или она ничтожна; и те, и другие слабо мигрируют в растворах, но их клар-

ки в литосфере различаются на 3–4–5 порядков, и из-за этого их формальная «биофильность» радикально разная. По той же причине мышьяк (0,35) и ртуть (0,06) оказываются более биофильными элементами, чем натрий (0,008). Калий (0,12) по биофильности равен токсичному серебру (0,17). Бром (0,8) – фосфору (0,75).

Как видно из вышесказанного, логичная классификация не получается. Так, Вг и J с их слабо выраженными биохимическими функциями оказываются на две ступени выше универсальных биофилов К и Mg. Очевидно связанные Na и Cl оказываются в разных группах. Бор и селен с их так же слабо выраженной биохимической ролью, оказываются выше микроэлемента Cu. Токсичные микроэлементы As, Hg, Ra, Ag находятся выше элементов с известными биохимическими функциями (Si, Fe, V) и т. д.

Если КБП (или «биофильность» как его модификация) должны отражать некую «потребность» живого вещества в химическом элементе, большее или меньшее накопление его относительно других элементов, то в данной классификации мы этого не находим. Поэтому она представляется нам не вполне удачной и лишенной видимой внутренней логики. И значит, коэффициент биофильности выражает вовсе не то, что мы хотели бы. «Биофильность» оказывается представляющей комбинацию а) эволюционно обусловленной потребности живого вещества в данном элементе, б) его подвижности в гидросфере и в) кларка в литосфере. Причем эти три фактора могут работать в противоположных направлениях, сдвигая элемент в классификационной шкале на несколько порядков в ту или другую сторону. В такой комбинации понятие «биофильность» становится бесполезным и теоретически, и практически. Главной теоретической ошибкой, заложенной в понятия КБП и «биофильность», является то, что живое вещество заимствует свой состав вовсе не из литосферы, а из атмосферы (структурные элементы) и гидросферы. Простое интуитивное представление о том, что «если какого-то элемента больше/меньше в литосфере, то его больше/меньше в биосфере» оказывается ложным.

Интересно рассмотреть и другие концептуальные идеи, заложенные в понятия КБП и «биофильность». Уже упомянута идея о том, что обобщенный элементный состав живого вещества в большой степени наследуется от элементного состава косной среды, из которой живое вещество и берет материал для своего создания. Понятно, что если некий элемент Y вреден для живого вещества, но его в окружающей среде много, то живое вещество должно тратить энергию и ресурсы для сопротивления общей диффузии этого вещества из окружающей среды. И, напротив, если элемент жизненно необходим, но его в окружающей среде мало, то живое вещество должно тратить энергию для форсированного извлечения данного

элемента из среды. Отсюда общая мысль: наиболее энергетически выгодным будет такой состав живого вещества, который близко соответствует общему составу неживой части биосферы. В большой степени так и есть. Все элементы живого вещества, образующие «структурные» органические молекулы (С, Н, О, N, S), – это элементы атмосферы и гидросферы. В полном списке структурных элементов органики не хватает только фосфора. Фосфора мало в гидросфере и совсем нет в атмосфере. Из основных элементов атмосферы в построении живого вещества участвуют все, кроме инертных газов. Для гидросферы это также верно в очень большой степени: основные ионы гидросферы входят в живое вещество. Но есть различие. Чтобы его увидеть, нужно вспомнить, что биологически активные элементы – это три совершенно разнородные группы. Упомянутые выше «структурные» элементы образуют первую группу (С, Н, О, N, S, P). Вторая группа – это элементы, осуществляющие свою биохимическую функцию исключительно в виде ионов: Ca^{++} , K^+ , Na^+ , Mg^{++} , Cl^- . Эти элементы не образуют устойчивые ковалентные связи с остальными «структурными» элементами. Это – ионы, и, что очень важно, без переменной валентности в условиях биосферы. Поэтому их биохимическая роль совершенно иная (регуляторы осмотического давления, передача сигналов, регуляция pH среды). Остальные биохимически активные элементы следует отнести к третьей группе – микроэлементов, часть из которых имеет переменную валентность. Обратим внимание, что элементы второй группы в нашей классификации – это в точности макроионы гидросферы. Особняком тут стоят такие элементы, как Н и С в том смысле, что они легко доступны живому веществу не только из атмосферных газов, но и из гидросферы в виде макроионов карбонат-гидрокарбонатного ряда.

Особо стоит рассмотреть положение серы и фосфора. Для того чтобы сера была эволюционно вовлечена в биохимические реакции, она должна присутствовать в среде в заметных количествах. В современной атмосфере содержание соединений серы ничтожно. Сероводород быстро окисляется, а сернистый газ очень быстро переходит в гидросферу. И если бы не сера и фосфор, то список «структурных» элементов живого вещества в точности соответствовал бы списку атмосферных элементов (кроме инертных газов). Так это и понимал В.И. Вернадский [2]: он классифицировал основные структурные элементы живого вещества как атмогенные (в список входили Н, О, С, N). В этом был смысл: отделить данную группу элементов от группы макроионов, характерных для гидросферы и отсутствующих в атмосфере. Однако такая трактовка оставила за пределом списка структурных элементов серу и

фосфор. Более точно будет сказать: структурные элементы – это все же элементы гидросферы, пусть и тесно связанные с атмосферой. К тому же понятно, что биохимические процессы идут только в жидкой среде. По сути дела, разница между «структурными» элементами и «макроэлементами» – это разница между ковалентными соединениями и ионными. Теперь, опираясь на изложенные теоретические положения, попробуем предложить свой вариант биогеохимической классификации элементов.

СИСТЕМА КОНТИНЕНТАЛЬНАЯ КОРА–РАСТЕНИЯ

В данной работе предлагается новый подход к проблеме, заключающийся в следующем:

- вместо весовых концентраций мы предлагаем использовать величины атомной распространенности химических элементов;
- мы не рассматриваем обобщенное живое вещество Земли, равно как и обобщенное вещество суши. Вме-

сто этого мы рассматриваем только обобщенное растительное вещество суши.

Результат представлен на рис. 1.

На рис. 1 по обеим осям в логарифмическом масштабе отложены распространенности химических элементов на 1000 атомов кремния (ось A_x) и на 10 атомов кремния (ось A_y). 1000 и 10 атомов взяты лишь для удобства, на взаимную конфигурацию точек это не влияет.

На графике четко выделяются несколько групп химических элементов.

– Группа H, C, O, N. Структурные элементы, они же «атмогены» по классификации Вернадского.

– Сильные биофилы (Mg, S, P, Na, Cl, K, Ca, Br, B, Mn, Zn, Si, Sr, Cu). В список вошли два структурных элемента (S и P), группа макрокатионов и наиболее важные микроэлементы (Mg, Mn, Zn, Cu). Для одних из перечисленных элементов их биохимические функции хорошо известны, для некоторых они не очевидны (Br, Sr). Мы предполагаем, что бром не имеет сво-

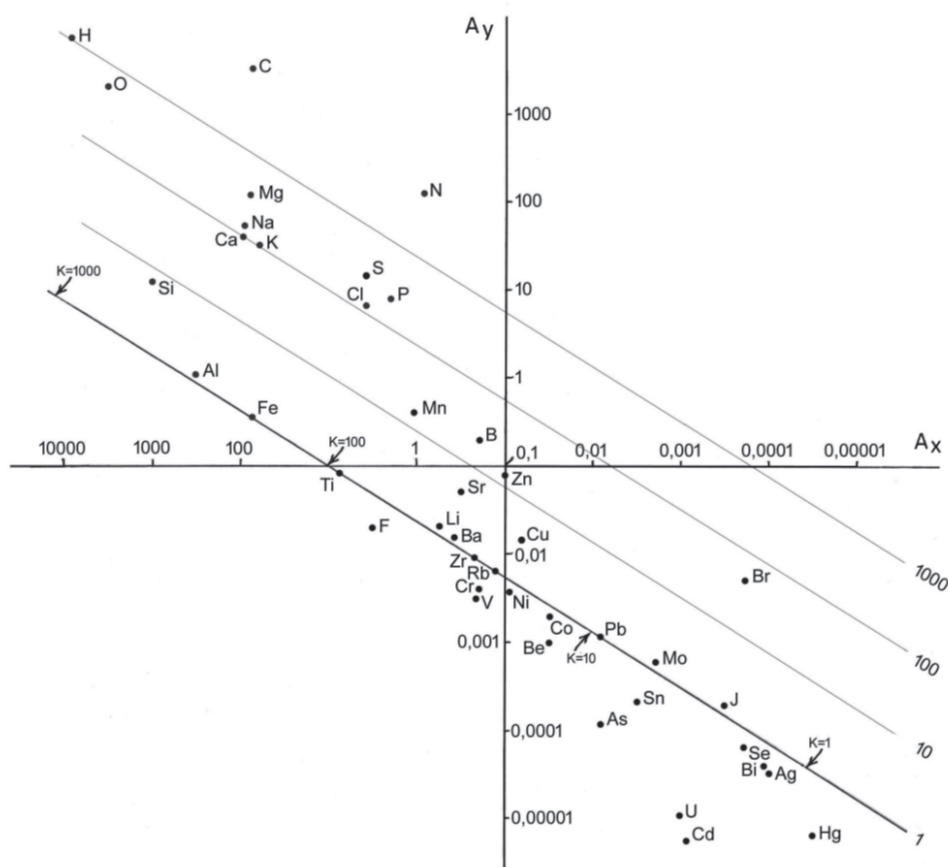


Рис. 1. Биохимическая значимость элементов. Абсцисса (A_x): атомная распространенность на 1000 атомов Si в верхней части континентальной коры [7]. Ордината (A_y): атомная распространенность на 10 атомов Si в сухопутных растениях [12, 18]. Указанные стрелками точки $K = 1 \dots K = 1000$ – биофильность в единицах атомной распространенности $= A_x/A_y$ на линии биохимической нейтральности. Наклонные линии: 1 – линия единичной биохимической значимости (линия биохимической нейтральности); линии 10–1000: кратность отклонения от единичной линии по оси A_y .

ей собственной функции и проявляет себя в качестве биофила только как химический аналог хлора. Хлор в живых организмах выполняет роль электролита, не образуя ковалентных связей с углеводородным каркасом живых тканей. Вероятно, поведение брома в растениях суши не различимо с поведением хлора. То же самое предполагаем и в паре Ca–Sr. Биохимическая функция стронция хорошо известна у морских одноклеточных (скелеты радиолярий). Но для сухопутных растений такие функции не описаны. Поэтому высокая биофильность стронция для сухопутной флоры предполагается как неразличимость Ca и Sr в качестве ионов.

– Относительно инертные (биохимически нейтральные, биохимически безразличные) микроэлементы (Al, Fe, Ti, Li, Ba, Zr, Rb, Ni, Co, Pb, Mo, J, Se). Они очень точно укладываются на прямую (в логарифмическом масштабе) линию (линию биохимической нейтральности). Именно тот факт, что данные точки ложатся на прямую, и позволяет надежно выделить их в отдельную группу.

Подчеркнем, что в данном случае речь идет только о сухопутных растениях. Небольшие отклонения от линии нейтральности могут быть связаны с не вполне корректными данными по распространенности этих химических элементов. Некоторые из перечисленных «инертных» химических элементов имеют известные биохимические функции, в том числе и у бактерий (обитателей суши, симбионтов высших растений). Так, известна функция Mo в клубеньковых азотфиксирующих бактериях. Но следует помнить, что биомасса указанных бактерий в общей биомассе суши ничтожна. К тому же корневая система не учитывается при анализе укусов. Не должна вызывать удивления проявившаяся на графике биохимическая инертность кобальта, селена, йода. Их биохимические функции хорошо известны, но в основном для высших животных или морских растений (J). Особое положение у железа. Железо входит в состав многих универсальных ферментов (например, каталаз), присутствующих и у животных, и у растений, и у бактерий. Тем не менее, Fe находится на линии нейтральности. Объяснить это можно тем, что железо – один из самых распространенных химических элементов. Пассивный захват с избытком обеспечивает растения необходимым им количеством этого элемента. Поэтому у растений нет необходимости в дополнительных механизмах его концентрирования.

– Общеядовитые химические элементы и элементы-дискриминанты занимают полосу ниже линии инертных элементов (Bi, Ag, F, Cr, V, Be, Sn, As, Hg, U, Cd). Возможно, некоторые химические элементы в ряду токсичных выглядят неожиданно (Cr, V, Sn). Но вряд ли это связано с неточностью исходных данных. Остальные из перечисленных хорошо известны сво-

ими токсическими свойствами. Например, бериллий, как ядовитый аналог магния, фитотоксичен, поскольку ингибирует фосфатазы (существуют и другие механизмы его токсичности). Вероятно, в данный список попал бы и Ra, но данные по его распространенности в биосфере ограничены.

ОБСУЖДЕНИЕ ПРЕДЛАГАЕМОЙ КОНЦЕПЦИИ

Понятия «сильные биофилы», «токсичные элементы» не новы и интуитивно понятны в любом контексте. Понятие о «биохимически нейтральных» элементах вводится здесь впервые. Следует разъяснить его более четко. Как видно из вышеизложенного, в группу «нейтральных» попадают элементы, которые не концентрируются и не элиминируются специальными механизмами, а полностью определяются диффузией или механическим захватом из окружающей среды. «Нейтральность» не обязательно означает биохимическую безразличность, как это видно на примере железа (входящего в состав многих ферментов). Также следует подчеркнуть, что представленные на рис. 1 точки отражают статистические данные из очень больших выборок. Про большинство химических элементов можно сказать, что их нейтральность/токсичность зависит от: а) химической формы элемента; б) от диапазона его концентраций; в) от того, к какому таксону относятся данные. Понятно, что разные формы одного и того же элемента могут иметь радикально разную токсичность, что в пиковых концентрациях токсичность проявляется, а в фоновых нет, что токсичность одних и тех же элементов для микробиоты, высших растений, низших и высших животных будет разная. Наконец, существуют эндемичные виды, толерантные к высоким концентрациям того или иного элемента. На рис. 1 подразумеваются большие выборки только растений суши с типичными для них концентрациями элементов в привычных для них химических формах. Экстремальные концентрации, не типичные формы, редкие эндемичные виды, хотя и попадают в выборку, практически никак статистически не влияют на результат.

Итак, получена внутренне не противоречивая классификация химических элементов по их биохимической роли в растительном веществе суши. Она заметно отличается от рядов биологического поглощения, предложенных Б.Б. Польшовым и А.И. Перельманом.

Указанные классификации построены на разных выборках. В целях большей универсальности у А.И. Перельмана взято все живое вещество планеты, в нашем случае – лишь растительность суши. Но отметим, что биомасса суши в 280 раз больше биомассы океана ², а среди биомассы суши масса растений со-

² <https://www.encyclopedie-environnement.org/en/life/distribution-biomass-planet/>

ставляет 99,2%. Таким образом, различие между двумя исходными выборками невелико.

Классификация получена, фактически, графическим путем. Линия биохимической нейтральности, на которой лежат «биохимически безразличные химические элементы», является прямой линией лишь в логарифмических координатах по обеим осям. В обычных декартовых координатах эта линия будет некоей монотонной функцией (которую мы аппроксимируем степенной функцией). По этой причине линия нейтральности не является линией одинаковой «биофильности» (линии равной «биофильности» – линейные функции по определению). «Биофильность» химических элементов на линии нейтральности убывает на два порядка (показано маленькими стрелками): от 8 у алюминия до 750 у йода. В этом и состоит причина несоответствия предыдущих классификаций: Б.Б. Полюнов и А.И. Перельман классифицировали химические элементы по убыванию КБП и «биофильности».

Разница между понятиями «биофильность» и «биохимическая значимость» видна при сравнении рис. 1 с рис. 2. На обоих графиках одинаковые системы координат. Линия единичной биофильности на рис. 2 по определению является биссектрисой между осями координат, остальные линии изо-биофильности ей параллельны. Линия единичной биохимической значимости не параллельна биссектрисе.

Концепция «биофильности», равно как и концепция рядов биологического поглощения, опирается на идею о том, что состав живого вещества в основном отражает химический состав окружающей/питающей среды. Любое обогащение или обеднение живых тканей неким элементом означает, что организм затрачивает энергию на его концентрирование или, наоборот, на его элиминирование. Обогащение живых тканей тем или иным химическим элементом объясняется повышенной «потребностью» в этом химическом элементе или его соединении. Обеднение относительно других химических элементов означает, что живое вещество избавляется от излишков токсичных элементов. При данном подходе вычисленная «биофильность» как раз и должна выражать степень такой «потребности» в химическом элементе. Но, как мы увидели выше, понятие «биофильность» не несет того смысла, который в нем подразумевался.

Поскольку при новом подходе формальная «биофильность» теряет свой концептуальный смысл, нужен новый термин, выражающий «потребность» живого вещества (растительности суши) в том или ином химическом элементе. Предлагается новый термин «биохимическая значимость химического элемента», определяемая как кратно выраженная степень отклонения от линии биохимической нейтральности. При этом сама линия нейтральности оказывается «линией единичной биохимической значимости». Кратность

отклонения показана на рисунке прямыми, параллельными линии единичной биохимической значимости (линии биохимической нейтральности). Например, К, Са и Сl имеют приблизительно одинаковое 100-кратное отклонение. Их биохимическая значимость для сухопутных растений одинакова. При этом формально вычисленная «биофильность» для калия будет равна 490, для кальция – 385, а для хлора – 1300. Поэтому в старой классификации эти элементы попали в разные категории.

По этой же причине в старой классификации Б.Б. Полюнова биохимически нейтральные химические элементы разбросаны по разным группам «рядов биологического поглощения».

Степенные функции в логарифмическом масштабе по обеим осям превращаются в прямые линии. Но многие монотонные функции также спрямляются до близких к линейным. Поэтому установить, какой именно математической функции соответствует полученная линия нейтральности, затруднительно, поскольку для этого потребовались бы абсолютно точные координаты точек. Закон распределения биохимически нейтральных элементов в зависимости от кларка в подпочвенном субстрате остается не вскрытым. Поэтому мы воспользуемся аппроксимацией. Вероятно, наилучшую точность даст степенная функция $y = kx^a$, где $0 < a < 1$. Подбор дает удовлетворительную аппроксимацию функцией $y = 1,5x^{0,7}$.

Можно предложить непрерывный ряд по убыванию биохимической значимости. Группа I: структурные элементы (ковалентно связанные элементы каркаса живого вещества: Н, С, О, N, S, Р); группа II: макроионы и микроэлементы; группа III: биохимически нейтральные химические элементы; группа IV: дискриминанты и общеядовитые элементы. Приводим общий убывающий ряд для сухопутных растений (фигурными скобками выделены нейтральные элементы с достаточно близкой биохимической значимостью, близкой к 1). В круглых скобках указана кратность атомной распространенности относительно линии нейтральности:

$C(9000) = N(6000) = H(3000) = O(500) > Mg(300) = S(250) = P(200) > Na(130) = Cl(125) = K(100) = Ca(100) > Br(45) > B(20) = Mn(15) = Zn(15) > Si(6) = Sr(5) = Cu(3,5) > \{Li(1,3) = Ba(1,3) = Mo(1,3) = J(1,2) = Al(1,2) > Fe(1) = Ti(1) = Zr(1) = Rb(1) = Pb(1) > Ni(0,7) = Co(0,7) = Se(0,6)\} > Bi(0,5) = Ag(0,5) = Cr(0,45) = Be(0,45) = F(0,4) = V(0,4) = Sn(0,3) > Hg(0,2) > As(0,1) > U(0,035) > Cd(0,025)$

Следует отметить, что величины биохимической значимости, формально вычисленные для атмосферных элементов (С, N, H, O), не несут какого-либо смысла, поскольку их основной резервуар для биоты находится в атмосфере, а не в земной коре. Тем не менее, эти химические элементы здесь представлены как элементы наивысшей биохимической значимости.

Их биохимическая значимость принимается как равная, несмотря на разницу в их формальных значениях. Внутри ряда можно выделить группы по несколько элементов с очень близкими значениями (обозначено через знаки равенства).

Можно сравнить этот ряд с рядами биологического поглощения (табл. 1) и убедиться, что эти убывающие ряды отличаются значительно.

Важным отличием предлагаемого графического построения является использование атомных распространенностей элементов вместо их весовых содержаний. В биохимических процессах атомные веса не играют заметной роли, а играют роль стехиометрические отношения атомов. Вес атомов варьирует от 1 а. е. у водорода до 238 а. е. у урана. Это означает, что в том же двойном логарифмическом масштабе, но в единицах весовых процентов точки могут сме-

щаться в координатном поле более чем на два порядка по сравнению с единицами атомной распространенности (вдоль линий равной биофильности на рис. 2). Хотя вычисленная «биофильность» будет одна и та же в обоих случаях, линейность расположения биохимически нейтральных элементов исчезает. На рис. 2 приводится поле точек из работы [16], на котором биохимически нейтральные элементы мы отметили особо. Видно, что в координатах весовых процентов они образуют полосу, в которой увидеть прямую линию не представляется возможным.

Еще одна причина потери линейности заключается в том, что на рис. 2 были использованы средние данные по всему живому веществу планеты, включая морскую флору и фауну. Это значительная ошибка при учете того, что континентальная кора не является непосредственным резервуаром элементов для морской биоты.

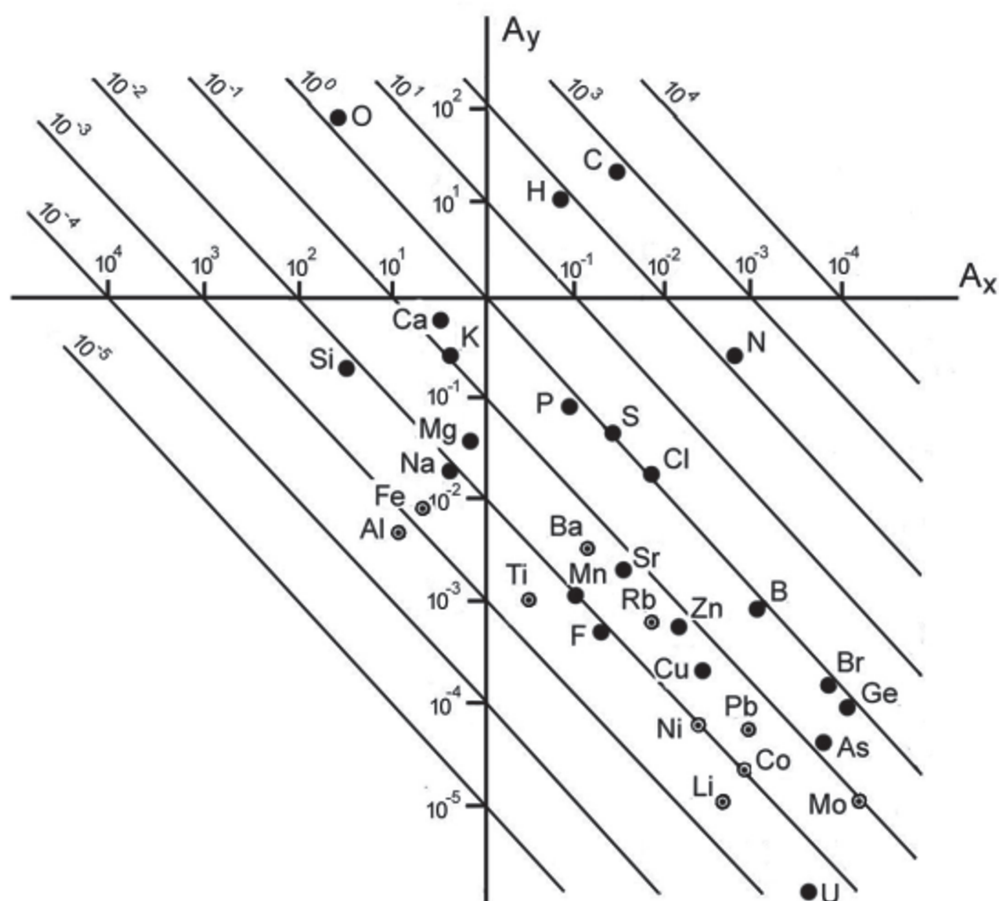


Рис. 2. Биофильность химических элементов по А.И. Перельману [16]. Абсцисса (A_x) – кларки элементов в земной коре, вес.%. Ордината (A_y) – кларки в живом веществе планеты, вес.%. Кружки с точками внутри – биохимически нейтральные элементы. Наклонные – линии одинаковой биофильности

РОЛЬ РАСТВОРИМОСТИ

Важный, до сих пор спорный вопрос связан с разной гидрохимической подвижностью элементов. Если исходить из того, что растения поглощают химические элементы не непосредственно из подстилающих горных пород, а из почвенных растворов, то возникает вопрос об их разной биодоступности. Произведения растворимости минералов могут различаться на десятки порядков. Следовательно, интенсивность перехода элементов в почвенные растворы и должна быть главным фактором усвоения их растениями. О каком же соответствии между кларком в земной коре и кларком в растениях вообще может идти речь? В литературе можно найти множество свидетельств как того, что содержание в растениях коррелирует с содержанием в почвах/подстилающих породах, так и того, что содержание в растениях коррелирует с содержанием в почвенных растворах. Примером первого подхода можно назвать работу Т.А. Зениной [14]. Примером второго – работу В.С. Савенко [19]. Эти два взгляда находятся в противоречии.

Особый взгляд на проблему отстаивал Б.Б. Польшов [17]. Принимая как факт сильную корреляцию между составом почвенных вод и составом растений, он поменял местами причину и следствие. Согласно его воззрениям, химический состав наземных природных вод формируется как раз преимущественно в почвенной среде. При этом именно биота, а не процессы химического растворения формируют их гидрохимический облик. Соответственно, именно между составами почвенных вод и произрастающих на них растений будет наблюдаться наиболее сильная корреляция.

Спор между сторонниками этих внешне противоречащих друг другу концепций не прекращается уже много десятилетий. Приведенные работы лишь очень малая часть обширной литературы на эту тему. Не вдаваясь в подробный анализ, тем не менее, попробуем высказать идею, примиряющую два или даже все три упомянутые подхода.

В качестве примера рассмотрим такие химические элементы, как Ti (кларк в континентальной земной коре 0,39 вес.%) и Zr (кларк 0,016 вес.%). Оба кларка весьма высокие. При этом оба элемента слабо подвижны в гидросфере, что отражается в довольно низких позициях в ряду коэффициентов водной миграции [13]. Их значения: Ti (0,005) и Zr (0,017). Сравним их с таким элементом, как фтор. Кларк F в континентальной коре (0,066 вес.%) находится между кларками титана и циркония. А коэффициент водной миграции значительно выше: 1,6. Можно было бы ожидать, что КБП малоподвижных Ti и Zr будет существенно ниже, чем у гораздо более подвижного F. Тем не менее, все три элемента находятся на линии биохимической нейтральности или близко к ней (рис. 1). Это

выглядит так, как если бы растворимость элементов не влияла на захват живым веществом растений. Каким же образом они получают возможность перехода в биоту?

По нашему мнению, ошибочно рассматривать лишь растворимость в обычной грунтовой воде. Подпочвенная дезинтеграция пород и дальнейший их переход в раствор осуществляется благодаря корневым выделениям растений (угольная, уксусная, щавелевая и другие органические кислоты). В условиях умеренной влажности почв в прикорневой зоне могут достигаться значения pH настолько низкие, что практически все минералы, включая алюмосиликаты, переходят в раствор, за исключением кремнезема. Таким образом, растворимость в pH-нейтральных водах перестает быть решающим фактором биодоступности (как синонима растворимости). Подпочвенные породы растворяются полностью или почти полностью. Хотя можно привести и обратные примеры. В подзолистых почвах в горизонте A2 остается кремнезем, в тропических латеритах образуются мощные остаточные коры выветривания, состоящие из оксидов железа и алюминия или оксидов железа, алюминия и кремния.

Тем не менее, в большинстве почв умеренного климата можно констатировать полный вынос по всему спектру химических элементов (за исключением кремния в почвах подзолистого типа). Полный вынос подтверждается тем, что в таких почвах генетические горизонты с остаточным накоплением, подобные латеритным корам выветривания, не описаны. Расчеты по равнинным регионам с умеренным климатом Северной Америки и Евразии показывают, что скорость растворения и выноса подпочвенных пород здесь составляет порядка 20 мм за тысячу лет [6, 8]. Если бы растворение было не полным, то за 10,5 тысячи лет, минувших со времени последнего оледенения, во всех почвах Среднерусской равнины появился бы элювиальный горизонт мощностью до 20 см. Отсутствие такого горизонта свидетельствует в пользу тезиса о полном выносе подпочвенного материала в растворенном виде. А это и означает, что весь спектр элементов, содержащихся в материнских породах, проходит через стадию высокой биодоступности. Но происходит это только в области ризосферы. Таким образом, возражение о разной растворимости минералов и, как следствие, разной их биодоступности, снимается. Это и объясняет присутствие таких малоподвижных в обычных гидрохимических условиях элементов, как Ti, Fe, Al, Zr, в живых тканях.

Наша трактовка соответствует взглядам Б.Б. Польшова с добавлением тезиса о полном растворении подпочвенных пород. В то же время она не противоречит тезисам о корреляциях между содержаниями в системах подпочвенная порода–растения и почвенные воды–растения.

ТРОФИЧЕСКИЕ ЦЕПИ И КОЭФФИЦИЕНТЫ НАКОПЛЕНИЯ

И снова вернемся к проблеме распределения элементов между питающей средой и организмами. В работе [14] приводятся данные о коэффициентах накопления для морского фитопланктона. Величины K_b считаются от содержания элементов в морской воде. Полученные K_b варьируют от сотен единиц (J, Cd, Ag, V, Ba) до десятков тысяч (Cu, Mn, Co, Pb, Ti, Ni) и даже до ста тысяч (Zn). Заметим, что данные по концентрациям в морской воде в разных источниках для микроэлементов различаются на несколько порядков. Связано это с тем, что биота может достаточно глубоко извлекать микроэлементы из воды, поэтому в местах скопления биоты вода обеднена ими до ничтожных значений. Взяв значения для такой «обедненной» воды, мы получим коэффициенты накопления от 10^6 до 10^8 . Если мы возьмем максимальные цифры концентраций в воде (получив минимальные оценки K_b) и даже если допустим 100%-ю извлекаемость элемента из морской воды, фитомассе надо пропустить через организмы объем воды, в десятки тысяч больший объема самих организмов. При этом среднее время жизни, например, фитопланктона, исчисляется несколькими сутками. Абсурдность такого заключения наводит на мысль, что мы совершенно неправильно представляем себе процесс концентрирования. Фитомасса вовсе не синтезирует органическое вещество «с нуля» из воды и углекислого газа (хотя может и так), а использует уже готовые органические молекулы из окружающей жидкой среды, в которых захваченные микроэлементы уже присутствуют. Но тогда микроэлементы концентрируются не конкретным индивидуальным организмом, а всей трофической цепочкой, причем *циклической*, включая гетеротрофные виды и редуценты. Бессмысленно вычислять K_b гетеротрофного организма по отношению к морской воде, если поступление любого из элементов диктуется его концентрацией в пище данного организма. Но и для автотрофных организмов (нижнее звено трофической цепи) это столь же бессмысленно, если из морской воды поступают на 2–5 порядков меньшие количества элемента, чем с извлеченными из среды и усвоенными «циклирующими» органическими молекулами. Что же тогда выражает такой K_b , найденный для некоего живого вида? Такой K_b – это один из множества промежуточных коэффициентов в циклической трофической цепочке, и он зависит не столько от содержания элемента в косной среде, сколько от длины трофической цепи и от коэффициентов в каждом ее звене. Поэтому вполне логично, что морскими биологами для описания передачи химических элементов внутри трофической цепи используется особый термин trophic transfer factor (TTF) [23]. Коэффициенты поглощения для разных трофических звеньев будут выражать не-

кую динамически равновесную систему круговорота элемента. Причем для этого «малого» круговорота элемента внутри живого вещества данной экосистемы можно будет указать точку входа элемента из внешней среды и канал его выхода во внешнюю среду. В стационарной (устойчивой) экосистеме масса элемента на входе будет равна массе на выходе (иначе концентрация данного элемента в живом веществе возрастала бы неограниченно). Но при этом концентрация в среде на входе (в морской воде) может отличаться на много порядков от концентрации на выходе (захороненное или вынесенное живое вещество). В каждом трофическом цикле концентрация элемента нарастает до тех пор, пока при выводе из цикла даже небольшой доли органического вещества (но при достаточно высокой концентрации в нем данного элемента) привнос уравнивается с уходом. Если предположить, что канал выхода элемента отсутствует, то в циклической трофической цепи концентрация будет возрастать неограниченно. Таким образом, степень концентрирования в цепочке зависит не только и не столько от концентрации элемента в косной среде (морской воде, подпочвенных породах), сколько от нормы вывода вещества из цикла. Вывод элемента из цикла в морских условиях – это не обязательно захоронение. Падение на дно океана, полная дезинтеграция материала в глубоких водах при длительности большого круговорота океанической воды в 10 тыс. лет для всего мирового океана (750 лет для Атлантического, 2500 для Тихого) также будет надежным каналом стока (с учетом того, что время существования большинства локальных экосистем меньше указанного срока). Для наземных экосистем канал выхода – это лишь в очень малой степени захоронение почв, а в основном – это жидкий сток с подпочвенными водами.

Из сказанного можно сделать два вывода: а) даже для одного вида организмов и при одинаковых содержаниях элемента в питающей косной среде концентрации в органике будут разными в зависимости от длины трофической цепочки, от общей биомассы трофической цепи (отношение биомасс между звеньями цепи) и от нормы выхода элемента из цепи; б) нет практического смысла вычислять один какой-либо видовой K_b , если не знать все K_b и распределения биомассы во всей трофической цепочке.

Еще один момент, который хочется отметить: для низших организмов ни для одного микроэлемента (но не макроиона) нет достоверных данных о коэффициентах поглощения $K_b < 1$. Это сводит на нет идею о том, что концентрирование элементов выражает некую «потребность в элементе». Если мы взглянем на ранжированный по убыванию ряд коэффициентов накопления для фитопланктона [14], то не увидим какой-то биохимически обоснованной закономерности. Общетоксичные Pb, Cr, As, Hg для разных так-

снов находятся как на первых позициях в рейтинге концентрирования, так и в середине и в конце, при этом соседствуя с биохимически значимыми Zn, Cu и безразличными Ti, Zr, Li. Создается впечатление, что данное живое вещество концентрирует элементы вне зависимости от их биохимической роли. Включаются ли при этом специальные процессы концентрирования или элиминирования, действуют ли такие гипотетические механизмы избирательно, или же они «не различают» близкие по свойствам элементы – все это предмет для подробного обсуждения. Пока же отметим, что механизмы элиминирования существуют, но в основном для высших форм жизни (рыбы, животные), имеющих развитую систему выделения. Это не относится ни к планктонным формам в океане, ни к наземным растениям.

СИСТЕМА РАСТЕНИЯ – ЖИВОТНЫЕ СУШИ

Очевидно, что основным резервуаром химических элементов для животных суши (консументов первого порядка) является растительность суши. Разумеется, мы помним, что структурные химические элементы живого вещества поступают также из гидросферы и напрямую из атмосферы. Также мы помним, что консументы второго порядка (хищники, паразиты, часть редуцентов) имеют основным резервуаром ткани животных.

Мы вправе ожидать, что ткани консументов первого порядка (травоядных и растительноядных редуцентов) по ряду элементов могут обогащаться или обедняться относительно тканей пищи. Это может быть связано с двумя обстоятельствами.

– По сравнению с растительным царством животное царство отличается более разнообразной и более

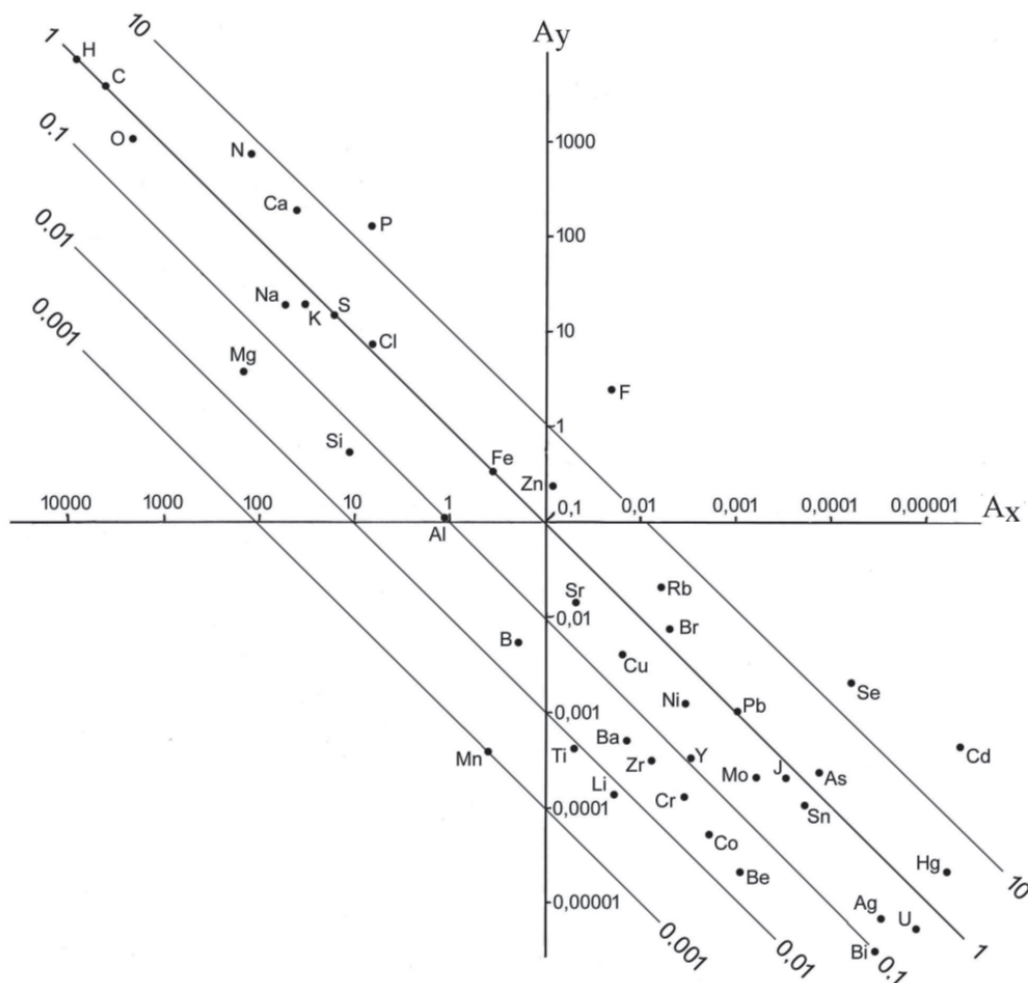


Рис. 3. Содержание химических элементов в тканях животных суши относительно их содержания в растениях суши. Абсцисса: атомная распространенность (A_x) в растениях суши. Ордината: атомная распространенность (A_y) в тканях животных суши [12, 18]. Наклонные линии: 10...0,001 – кратность обогащения тканей животных суши относительно тканей растений суши = A_y/A_x

эволюционно продвинутой биохимией, включающей новые биохимические функции ряда химических элементов.

– Механизмы захвата атомов из окружающей среды у растений и животных совершенно разные. У растений – это генерация тканей в процессе фотосинтеза с захватом атомов из окружающих жидкой и воздушной сред, прокачка почвенных растворов через растения и обогащение из них в процессе транспирации. У животных – это использование готовых растительных тканей вместе с депонированными в них микроэлементами, обогащение рядом элементов в процессе многократного усвоения пищи и обеднение в процессах выделения.

На рис. 3 в логарифмическом масштабе по обеим осям представлены атомные распространенности в растительности суши (абсцисса) и в животных суши (ордината). Наклонная линия с кратностью обогащения равной 1 объединяет те элементы, которые имеют равные атомные распространенности в обеих группах. Это H, C, O, K, S, Cl, Fe, Br, Pb, J. Предполагается, что для этих химических элементов биохимические функции для растений и животных суши не различаются.

Можно проранжировать химические элементы по убыванию степени обогащения животных суши по отношению к растениям суши. В фигурных скобках отмечена группа элементов с отклонением от единицы менее чем в два раза в обе стороны, что произвольно принято за незначительное обогащение/обеднение:

F(140) Cd(100) Se(34) P(22) Ca(6) N(5,1) Hg(3,8) Rb(3, 4) Zn(3, 2) {As(1, 7) Br(1, 5) Cl(1, 4) J(1, 4) Sb(1, 2) H(1, 1) C(1, 1) S(1) Fe(0, 8) Pb(0, 8) K(0, 7) O(0, 6) Sn(0, 6)} Ni(0, 4) Sr(0, 35) U(0, 34) Na(0, 3) Mo(0, 3) Cu(0, 24) Ag(0, 2) Al(0, 1) V(0, 1) Bi(0, 07) Si(0, 05) Cr(0, 04) Zr(0, 04) Mg(0, 03) Co(0, 03) Ba(0, 03) B(0, 02) Be(0, 02) Li(0, 006) Ti(0, 006) Mn(0, 0008)

Данный ряд вовсе не отражает «степень полезности» элементов для животных суши. Он отражает *изменение* их биохимических функций в животных суши по сравнению с растительностью суши. В качестве очевидных примеров можно привести Ca и P, роль которых существенно возросла для животных с фосфатным скелетом. Вероятно, сюда же можно отнести и F как изоморфную примесь в гидроксилapatите $Ca_{10}(PO_4)_6(OH,Cl,F)_2$, образующем костную ткань. Обратным примером служат Mg и Mn, важнейшие элементы фотосинтеза, но имеющие меньшее биохимическое значение в царстве животных (Mg является медиатором мышечных сокращений; Mn входит в ряд ферментов [13]). Как следствие – их концентрация уменьшилась на 2–3 порядка. Другими очевидными примерами служат Si, накапливающийся в опорных тканях злаков и потерявший какое-либо значение в тканях животных, и N, усиливший свое значение бла-

годаря увеличению роли белков в животных тканях. Биохимия Cl и Br у животных и у растений осталась не различимой. Оба этих элемента остаются на единичной линии обогащения.

Напротив, роли Ca и Sr, не различимые у растений, в животном царстве разошлись в противоположном направлении. Если Ca в растениях играл роль в регуляции метаболизма и как сигнальный ион при открытии/закрытии устьиц растений, то у животных роль кальция значительно расширилась. Кроме упомянутой выше роли как важнейшего элемента скелета, это и сигнальная функция ионов Ca, и участие в процессах свертывания крови, и в секреции гормонов, и в нейрорегуляции. Суммарно это дает концентрирование в животных тканях в шесть раз по сравнению с растениями суши. Стронций, напротив, стал нежелательным элементом, прежде всего как опасная изоморфная примесь в фосфатно-кальциевом скелете (увеличивает ломкость костей). Итог: его содержание в тканях животных уменьшилось в три раза.

Бор, важный микроэлемент в растениях суши, утратил какое-либо значение в животном царстве. Бор критически необходим для роста и развития всех высших растений. Его основная функция заключается в укреплении и поддержании целостности мембран клеток [5] и клеточных органелл. Для животных суши до сих пор не названо ни одной конкретной биохимической функции с участием бора. Он не входит в список необходимых микроэлементов животных и человека. Это отражено и в наших данных: концентрация бора в животных в 50 раз меньше, чем в растениях. Такая цифра говорит об активном элиминировании бора как нежелательного элемента животными организмами.

Неоднозначную картину мы видим в правом нижнем квадранте рис. 3. Здесь сосредоточены все так называемые тяжелые металлы (ТМ) и металлоиды. Если в растениях суши Zn и Cu были важными микроэлементами, а остальные элементы с низкими кларками располагались на линии биохимической нейтральности или под ней (рис. 1), то у животных картина сильно изменилась. В число дискриминантов вместе с ТМ попали такие биохимически безразличные элементы, как Ti, Zr, Li, Ba. Сюда же попали элементы, для которых у животных известны биохимические функции: Cu (дыхательная цепь митохондрий, супероксиддисмутаза), Co (входит в состав кофермента B_{12}), Mo (входит в состав некоторых оксидоредуктаз) [13]. Такой, очевидно токсичный ТМ, как Pb, остался на единичной линии. А такие общедовитые элементы, как Hg, As, Cd, даже попали в полосу концентрирования. Дать точное объяснение данным фактам мы пока не беремся. Выскажем лишь такую мысль: предположительно, в животных организмах суши нет механизмов селективного концентрирования для каждого отдельного элемента. Такие механизмы захватывают

сразу группы элементов, сходных по заряду, ионному радиусу, химическим свойствам. Эти механизмы могут регулироваться: усиливаться или ослабляться в зависимости от достатка нужных организму микро-элементов. При этом внутрь организма вместе с ними могут попадать и токсичные элементы. Все токсичные элементы имеют очень низкие кларки в земной коре, иначе живое вещество к ним бы приспособилось. Вовлечение их в биосферу затрудняется барьерными механизмами еще на стадии роста растений. Поэтому очень низкие концентрации этих элементов в растительной пище позволяют животным их не только не элиминировать, но даже до определенных пределов и концентрировать без токсического эффекта. Следовательно, здесь нет противоречия между токсичностью и концентрированием, поскольку это концентрирование «вынужденное».

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Коэффициенты накопления или коэффициенты распределения в самых разных модификациях широко используются как отечественными, так и зарубежными авторами. Литература по данной теме обширна, поэтому приведем в качестве обзора лишь несколько примеров. В англоязычной литературе широко используются термины и понятия, аналогичные нашему КБП: *bioconcentration factor* (BCF), *bioaccumulation factor* (BAF) – для биоты в водных средах; *biota-sediment accumulation factor* (BSAF) – для системы твердый субстрат–биота [24, 25, 27]. Для описания передачи химических элементов внутри трофической цепи используется термин *trophic transfer factor* (ТТФ) [23]. Применяются эти коэффициенты для локальных объектов. Обобщений на всю биосферу или крупные таксоны, подобных понятию «биофильность», нами в англоязычной литературе не встречено. В таких подробных монографиях, как [28] или [22], подобные термины не упоминаются.

Многочисленны публикации, касающиеся BAF и ТТФ в морских экосистемах, особенно в связи с явлением биомагнификации (увеличение концентрации элемента вверх по трофической цепи) [23]. Используется также термин *biomagnification factor* (BF), подобный термину ТТФ. Аналогичные работы есть и в отечественной литературе [9]. Для моллюсков, червей, высших животных в связи с биоаккумуляцией предпринята попытка классификации элементов по признакам гидрофобности и липофильности их органических соединений [26].

Для наземных экосистем детально рассмотрены процессы на контакте ризосфера–грунт. На стыке биогеохимии и физиологии растений изучены процессы поглощения химических элементов корневой системой растений, приводятся соответствующие коэффициенты BSAF. При этом растения с помощью

корневых выделений управляют сорбцией-десорбцией соединений элементов с поверхности почвенных минералов, а также процессами деструкции почвенных пород [29]. Рассматриваются и коэффициенты накопления почвенными позвоночными [21].

Теоретические и методические проблемы использования коэффициентов накопления не остались незамеченными, поэтому многие авторы стараются описывать распределение элементов в экосистемах не в терминах коэффициентов распределения/накопления, а в абсолютных цифрах – как систему резервуаров и потоков между этими резервуарами [10]. Такие описания полнее описывают экосистему, но они и сложнее, поскольку требуются абсолютные количества (запасы) элемента на единицу площади/объема или в целом ландшафте, а такие данные всегда являются результатом вычислений, обычно с невысокой точностью. Таким образом, две указанные альтернативы описания экосистем могут быть предпочтительными в зависимости от поставленных задач.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщающие литературные данные о биохимической роли элементов в биосфере страдают общим недостатком: отсутствием детальности в рассмотрении этой роли в разных таксонах биосферы. Это и понятно: пока мы владеем лишь фрагментарными сведениями по биохимии отдельных животных видов. В лучшем случае даются данные по очень крупным группам живого вещества: фитопланктон, животные моря, растения суши, животные суши. Между тем, биохимия животных суши и моря, высших животных в особенности, крайне разнообразна. Эволюционно более поздно возникшие биохимические функции закрепляются только на восходящих ветвях филогенетического древа живого. Среды, в которых возникли данные функции, могли значительно различаться в геохимическом плане. Поэтому биохимическая роль ряда элементов должна рассматриваться на более широких или более узких таксономических пространствах в зависимости от биохимической истории того или иного химического элемента. Иначе мы будем впадать в «ошибки обобщения». В качестве примеров можно привести йод, концентрирующийся в морских водорослях, а также играющий известную биохимическую роль у млекопитающих (в гормонах щитовидной железы). Отсюда частая ошибка о значительной роли этого элемента в живом веществе вообще. Из наших материалов видно, что биохимическая роль этого элемента как для растений суши, так и обобщенно для животных суши, количественно не велика (что не отменяет факт необходимости данного элемента) [20]. Второй пример – свинец. Элемент, токсичный для высших животных, относящийся к группе ТМ, традиционно относится к «опасным» в экосистемах.

Из наших данных видно, что и это ошибка: для расте- ний суши это в целом безразличный элемент, а для животных (при обычных в природных экосистемах концентрациях) он не является даже дискриминан- том. Этот тезис не отменяет его возможной токсиче- ской роли, однако роль эта практически всегда тех- ногенного происхождения, а в природных системах в масштабах всей суши механизмы элиминирования свинца не проявляются.

Представленные нами «ряд биохимической зна- чимости» и ряд обогащения в системе «растения

суши» – «консументы суши первого порядка» на язы- ке цифр показывают биохимическую роль химиче- ских элементов. Те же данные, представленные в виде графиков, помогут более наглядно понять биогеохи- мическое поведение химических элементов на грани- це «среда»–«живое вещество».

Работа выполнена по государственному заданию ла- боратории биогеохимии окружающей среды Инсти- тута геохимии и аналитической химии им. Вернадско- го Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Литература

Список русскоязычной литературы

1. Вернадский ВИ. Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры. В кн.: В.И. Вернадский. Биогеохимические очерки. 1922–1932 гг. М.-Л.: Изд-во АН СССР; 1940.
2. Вернадский ВИ. Труды по геохимии. М.: Нау- ка; 1994.
3. Виноградов АП. Введение в геохимию океана. М.: Наука; 1967.
4. Виноградов АП. Биогеохимические провин- ции. Избранные труды. Геохимия изотопов и проблемы биогеохимии. М.: Наука; 1993.
5. Волков ВВ. Пятый элемент. Биосфера. 2013;5(2):223-33.
6. Гаррелс Р, Маккензи Ф. Эволюция осадочных пород. Мир; 1974.
7. Григорьев НА. Среднее содержание химиче- ских элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры. Геохи- мия. 2003;(7):785-92.
8. Дегтярев АП. Фосфор в биосфере и для чело- вечества: на пороге глобального голода. Био- сфера. 2023;15(3):167-83.
9. Демина ЛЛ. Количественная оценка роли живо- го вещества в геохимической миграции микро- элементов в океане. Геохимия. 2015;(3):234-51.
10. Демина ЛЛ, Лисицын АП. Сравнитель- ная оценка роли глобальных биологических фильтров в геохимической миграции микро- элементов в океане. Доклады Академии наук. 2013;449(6):710-4.
11. Добровольский ВВ. География микроэлемен- тов. Глобальное рассеяние. М.: Мысль; 1983.
12. Ермаков ВВ, Тютиков СФ, Сафонов ВА. Био- геохимическая индикация элементов. М.: Изд- во РАН; 2018.
13. Ермаков ВВ, Тютиков СФ. Геохимическая эко- логия животных. М.: Наука; 2008.

14. Зенина ТА. Коэффициенты биологического по- глощения рассеянных элементов растительно- стью суши. Геохимия. 1986;(3):402-6.
15. Перельман АИ. Геохимия ландшафта. М.: Выс- шая школа; 1975.
16. Перельман АИ. Геохимия. М.: Высшая школа; 1989.
17. Польшов ББ. Избранные труды. М.: Изд-во Академии наук; 1956.
18. Романкевич ЕА. Живое вещество Земли (био- геохимические аспекты проблемы). Геохимия. 1988;(2):292-306.
19. Савенко ВС. Распределения химических эле- ментов в системе вода-порода как фактор фор- мирования состава растительного покрова. В кн.: Замана ЛВ, Шварцев СЛ, ред. Геологиче- ская эволюция взаимодействия воды с горны- ми породами. Материалы третьей Всеросий- ской научной конференции с международным участием. 2018. С. 170-3.
20. Строев ЮИ, Чурилов ЛП. Самый тяжелый эле- мент жизни (к 200-летию открытия йода). Био- сфера. 2012;4(3):313-42

Общий список литературы/References

1. Vernadskiy VI. [Chemical composition of the animate matter as associated with the Earth's crust chemistry]. In: Vernadskiy VI. Biogeokhimicheskiye Oчерki. 1922–1932 gg. Moscow-Leningrad: AN SSSR; 1940. (In Russ.)
2. Vernadskiy VI. Trudy po Geokhimii. Moscow: Nauka; 1994. (In Russ.)
3. Vinogradov AP. Vvedeniye v Geokhimiyu Okeana. Moscow: Nauka; 1967. (In Russ.)
4. Vinogradov AP. Biogeokhimicheskiye Provintsii. Izbrannyye trudy. Geokhimiya Izotopov i Problemy Biogeokhimii. Moscow: Nauka; 1993. (In Russ.)

5. Volkov VV. [Fifth element]. *Biosfera*; 2023;5(2):223-33. (In Russ.)
6. Garrels RM, Mackenzie FT. *Evolution of Sedimentary Rocks*. N-Y; 1971.
7. Grigoryev NA. [Average content of chemical elements in rocks composing the upper part of the continental crust]. *Geokhimiya*. 2003;(7):785-92.
8. Degtyarev AP. [Phosphorus in biosphere and for the humankind: on a threshold of global famine]. *Biosfera*; 2023;15(3):167-83. (In Russ.)
9. Diomina LL. [Quantitative assessment of the role of living matter in the geochemical migration of trace elements in the ocean]. *Geokhimiya*. 2015;(3):234-51.
10. Diomina LL, Lisitsin AP. [Comparative assessment of the role of global biological filters in the geochemical migration of trace elements in the ocean]. *Doklady Akademii Nauk*. 2013;449(6):710-4. (In Russ.)
11. Dobrovolskiy VV. *Geografiya Mikroelementov. Globalnoe Rasseyaniye*. Moscow: Mysl; 1983. (In Russ.)
12. Yermakov VV, Tiutikov SF, Safonov VA. *Biogeokhimicheskaya Indikatsiya Elementov*. Moscow: Izdatelstvo RAN; 2018. (In Russ.)
13. Yermakov VV, Tiutikov SF. *Geokhimicheskaya ekologiya zhitovnykh*. Moscow: Nauka; 2008. (In Russ.)
14. Zenina TA. [Biota-sediment accumulation factors of trace elements of land vegetation]. *Geokhimiya*. 1986;(3):402-6. (In Russ.)
15. Perelman AI. *Geokhimiya Landshafta*. Moscow: Vysshaya shkola; 1975. (In Russ.)
16. Perelman AI. *Geokhimiya*. Moscow: Vysshaya shkola; 1989. (In Russ.)
17. Polynov BB. *Izbrannye Trudy*. Moscow: Izdatelstvo Akademii Nauk; 1956. (In Russ.)
18. Romankevich YeA. [Living matter of the Earth (the biogeochemical aspects of the problem)]. *Geokhimiya*. 1988;(2):292-306.
19. Savenko VS. [Distribution of chemical elements in the water-rock system as a factor in the formation of vegetation composition]. In: Zamana LV, Shvartsev SL, Eds. *Geologicheskaya Evoliutsiya Vzaimodeystviya Vody s Gornymi Porodami. Materialy Tretyey Vserossiyskoy Nauchnoy Konferentsii s Mezhdunarodnym Uchastiyem*. 2018. P. 170-3. (In Russ.)
20. Stroeve YuI, Churilov LP. [The heaviest element of life (for the 200th anniversary of the discovery of iodine)]. *Biosfera*; 2012;4(3):313-42. (In Russ.)
21. Ardestani MM, Van Straalen NM, Van Gestel CA. Uptake and elimination kinetics of metals in soil invertebrates: A review. *Environ Pollut*. 2014;193(10):277-95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.026>.
22. Connell DW. *Bioaccumulation of xenobiotic compounds*. 3rd ed. CRC Press, Inc.; 2018.
23. DeForest DK, Brix KV, Adams WJ. Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: the inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. *Aquat Toxicol*. 2007;84:236-46. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2007.02.022>.
24. Department of Ecology. *Persistent Bioaccumulative Toxins*. Chapter 173-333 WAC; 2017: https://web.archive.org/web/20170209212428/http://www.ecy.wa.gov/laws-Rules/wac173333/p0407_cont_a.pdf.
25. Gobas F, Morrison HA. Bioconcentration and biomagnification in the aquatic environment. In: Boethling RS, Mackay D (eds.). *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals: Environmental and Health Sciences*. Boca Raton: Lewis; 2000. P. 189-231.
26. Landis WG, Sofield RM, Yu MH. *Introduction to Environmental Toxicology: Molecular Structures to Ecological Landscapes (5th ed.)*. Boca Raton: CRC Press; 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315117867>.
27. McGeer JC, Brix KV, Skeaff JM, DeForest DK, Brigham SI, Adams WJ, Green A. Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment. *Environ Toxicol Chem*. 2003;22(5):1017-37.
28. Schlesinger WH, Bernhardt ES. *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*. Elsevier; 2013.
29. Violante A, Caporale AG. Biogeochemical processes at soil-root interface. *J Soil Sci Plant Nutrit*. 2015;15:422-48.