

Тема 7. Элементоорганические и сходные соединения (S, Se, I, As, Hg, ...)

Элементоорганические соединения — органические вещества, в которых углерод непосредственно связан с гетероатомами.

Традиционно к числу элементоорганических не относят соединения с азотом, кислородом, серой и галогенами.

Однако органические соединения серы и йода, присутствующие в биосфере, похожи по своему поведению на элементоорганические соединения, что позволяет их рассматривать совместно.

Метилированные формы металлов и металлоидов в биогеохимических циклах

		<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="width: 20px; height: 20px; background-color: #f4a460; margin-bottom: 5px;"></div> <div>- существенно влияют на биогеохимический цикл</div> <div style="width: 20px; height: 20px; background-color: #f48fb1; margin-bottom: 5px;"></div> <div>- усиливают миграцию элемента / экотоксичны</div> <div style="width: 20px; height: 20px; background-color: #ffe0b2; margin-bottom: 5px;"></div> <div>- обнаружены в природе</div> <div style="width: 20px; height: 20px; border: 2px solid red; margin-bottom: 5px;"></div> <div>- антропогенные</div> </div>																																																																																																																																																																																																								
		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 10%; text-align: center;">I A</td> <td colspan="8"></td> <td style="width: 10%; text-align: center;">VIII A</td> <td style="width: 10%;"></td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">1</td> <td colspan="8"></td> <td style="text-align: center;">18</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">1</td> <td style="text-align: center;">1,00794 1 H ВОДОРОД</td> <td colspan="8"></td> <td style="text-align: center;">2 He ГЕЛИЙ</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">II A</td> <td colspan="8"></td> <td style="text-align: center;">13</td> <td style="text-align: center;">14</td> <td style="text-align: center;">15</td> <td style="text-align: center;">16</td> <td style="text-align: center;">17</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">2</td> <td style="text-align: center;">6,941 3 Li ЛИТИЙ</td> <td style="text-align: center;">9,01218 4 Be БЕРИЛЛИЙ</td> <td colspan="8"></td> <td style="text-align: center;">10,811 5 B БОР</td> <td style="text-align: center;">12,0107 6 C УГЛЕРОД</td> <td style="text-align: center;">14,0067 7 N АЗОТ</td> <td style="text-align: center;">15,9994 8 O КИСЛОРОД</td> <td style="text-align: center;">18,9984 9 F ФТОР</td> <td style="text-align: center;">20,1797 10 Ne НЕОН</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">3</td> <td style="text-align: center;">22,9898 11 Na НАТРИЙ</td> <td style="text-align: center;">24,3050 12 Mg МАГНИЙ</td> <td colspan="8"></td> <td style="text-align: center;">26,9815 13 Al АЛЮМИНИЙ</td> <td style="text-align: center;">28,0855 14 Si КРЕМНИЙ</td> <td style="text-align: center;">30,9738 15 P ФОСФОР</td> <td style="text-align: center;">32,065 16 S СЕРА</td> <td style="text-align: center;">35,453 17 Cl ХЛОР</td> <td style="text-align: center;">39,948 18 Ar АРГОН</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">III B</td> <td style="text-align: center;">IV B</td> <td style="text-align: center;">V B</td> <td style="text-align: center;">VI B</td> <td style="text-align: center;">VII B</td> <td style="text-align: center;">VIII B</td> <td style="text-align: center;">8</td> <td style="text-align: center;">10</td> <td style="text-align: center;">I B</td> <td style="text-align: center;">II B</td> <td colspan="4"></td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">3</td> <td style="text-align: center;">4</td> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">6</td> <td style="text-align: center;">7</td> <td style="text-align: center;">9</td> <td style="text-align: center;">10</td> <td style="text-align: center;">11</td> <td style="text-align: center;">12</td> <td colspan="4"></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">4</td> <td style="text-align: center;">44,9559 21 Sc СКАНДИЙ</td> <td style="text-align: center;">47,867 22 Ti ТИТАН</td> <td style="text-align: center;">50,9415 23 V ВАНАДИЙ</td> <td style="text-align: center;">51,9961 24 Cr ХРОМ</td> <td style="text-align: center;">54,9380 25 Mn МАРГАНЕЦ</td> <td style="text-align: center;">55,845 26 Fe ЖЕЛЕЗО</td> <td style="text-align: center;">58,9332 27 Co КОБАЛЬТ</td> <td style="text-align: center;">58,6934 28 Ni НИКЕЛЬ</td> <td style="text-align: center;">63,546 29 Cu МЕДЬ</td> <td style="text-align: center;">65,38 30 Zn ЦИНК</td> <td style="text-align: center;">69,723 31 Ga ГАЛЛИЙ</td> <td style="text-align: center;">72,63 32 Ge ГЕРМАНИЙ</td> <td style="text-align: center;">74,9216 33 As МЫШЬЯК</td> <td style="text-align: center;">78,96 34 Se СЕЛЕН</td> <td style="text-align: center;">79,904 35 Br БРОМ</td> <td style="text-align: center;">83,798 36 Kr КРИПТОН</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">85,4678 37 Rb РУБИДИЙ</td> <td style="text-align: center;">87,62 38 Sr СТРОНЦИЙ</td> <td style="text-align: center;">88,9058 39 Y ИТТРИЙ</td> <td style="text-align: center;">91,224 40 Zr ЦИРКОНИЙ</td> <td style="text-align: center;">92,9064 41 Nb НИОБИЙ</td> <td style="text-align: center;">95,96 42 Mo МОЛИБДЕН</td> <td style="text-align: center;">[98] 43 Tc ТЕХНЕЦИЙ</td> <td style="text-align: center;">101,07 44 Ru РУТЕНИЙ</td> <td style="text-align: center;">102,905 45 Rh РОДИЙ</td> <td style="text-align: center;">106,42 46 Pd ПАЛЛАДИЙ</td> <td style="text-align: center;">107,868 47 Ag СЕРЕБРО</td> <td style="text-align: center;">112,411 48 Cd КАДМИЙ</td> <td style="text-align: center;">114,818 49 In ИНДИЙ</td> <td style="text-align: center;">118,710 50 Sn ОЛОВО</td> <td style="text-align: center;">121,760 51 Sb СУРЬМА</td> <td style="text-align: center;">127,60 52 Te ТЕЛЛУР</td> <td style="text-align: center;">126,904 53 I ИОД</td> <td style="text-align: center;">131,293 54 Xe КСЕНОН</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">6</td> <td style="text-align: center;">132,905 55 Cs ЦЕЗИЙ</td> <td style="text-align: center;">137,327 56 Ba БАРИЙ</td> <td style="text-align: center;">174,967 71 Lu ЛЮТЕЦИЙ</td> <td style="text-align: center;">178,49 72 Hf ГАФНИЙ</td> <td style="text-align: center;">180,948 73 Ta ТАНТАЛ</td> <td style="text-align: center;">183,84 74 W ВОЛЬФРАМ</td> <td style="text-align: center;">186,207 75 Re РЕНИЙ</td> <td style="text-align: center;">190,23 76 Os ОСМИЙ</td> <td style="text-align: center;">192,217 77 Ir ИРИДИЙ</td> <td style="text-align: center;">195,084 78 Pt ПЛАТИНА</td> <td style="text-align: center;">196,967 79 Au ЗОЛОТО</td> <td style="text-align: center;">200,59 80 Hg РУТУТЬ</td> <td style="text-align: center;">204,383 81 Tl ТАЛЛИЙ</td> <td style="text-align: center;">207,2 82 Pb СВИНЕЦ</td> <td style="text-align: center;">208,980 83 Bi ВИСМУТ</td> <td style="text-align: center;">[209] 84 Po ПОЛОНИЙ</td> <td style="text-align: center;">[210] 85 At АСТАТ</td> <td style="text-align: center;">[222] 86 Rn РАДОН</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">7</td> <td style="text-align: center;">[223] 87 Fr ФРАНЦИЙ</td> <td style="text-align: center;">[226] 88 Ra РАДИЙ</td> <td style="text-align: center;">[262] 103 Lr ЛОУРЕНСИЙ</td> <td style="text-align: center;">[267] 104 Rf РЕЗЕРФОРДИЙ</td> <td style="text-align: center;">[270] 105 Db ДУБНИЙ</td> <td style="text-align: center;">[271] 106 Sg СИБОРГИЙ</td> <td style="text-align: center;">[274] 107 Bh БОРИЙ</td> <td style="text-align: center;">[277] 108 Hs ХАССИЙ</td> <td style="text-align: center;">[278] 109 Mt МЕЙТНЕРИЙ</td> <td style="text-align: center;">[281] 110 Ds ДАРМШТАДТИЙ</td> <td style="text-align: center;">[281] 111 Rg РЕНТГЕНИЙ</td> <td style="text-align: center;">[285] 112 Cn КОПЕРНИЦИЙ</td> <td style="text-align: center;">[286] 113 Uut</td> <td style="text-align: center;">[289] 114 Fl ФЛЁРОВИЙ</td> <td style="text-align: center;">[289] 115 Uup</td> <td style="text-align: center;">[293] 116 Lv ЛИВЕРМОРИЙ</td> <td style="text-align: center;">[294] 117 Uus</td> <td style="text-align: center;">[294] 118 Uuo</td> </tr> </table>											I A									VIII A			1									18		1	1,00794 1 H ВОДОРОД									2 He ГЕЛИЙ			II A									13	14	15	16	17		2	6,941 3 Li ЛИТИЙ	9,01218 4 Be БЕРИЛЛИЙ									10,811 5 B БОР	12,0107 6 C УГЛЕРОД	14,0067 7 N АЗОТ	15,9994 8 O КИСЛОРОД	18,9984 9 F ФТОР	20,1797 10 Ne НЕОН	3	22,9898 11 Na НАТРИЙ	24,3050 12 Mg МАГНИЙ									26,9815 13 Al АЛЮМИНИЙ	28,0855 14 Si КРЕМНИЙ	30,9738 15 P ФОСФОР	32,065 16 S СЕРА	35,453 17 Cl ХЛОР	39,948 18 Ar АРГОН		III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	8	10	I B	II B						3	4	5	6	7	9	10	11	12					4	44,9559 21 Sc СКАНДИЙ	47,867 22 Ti ТИТАН	50,9415 23 V ВАНАДИЙ	51,9961 24 Cr ХРОМ	54,9380 25 Mn МАРГАНЕЦ	55,845 26 Fe ЖЕЛЕЗО	58,9332 27 Co КОБАЛЬТ	58,6934 28 Ni НИКЕЛЬ	63,546 29 Cu МЕДЬ	65,38 30 Zn ЦИНК	69,723 31 Ga ГАЛЛИЙ	72,63 32 Ge ГЕРМАНИЙ	74,9216 33 As МЫШЬЯК	78,96 34 Se СЕЛЕН	79,904 35 Br БРОМ	83,798 36 Kr КРИПТОН	5	85,4678 37 Rb РУБИДИЙ	87,62 38 Sr СТРОНЦИЙ	88,9058 39 Y ИТТРИЙ	91,224 40 Zr ЦИРКОНИЙ	92,9064 41 Nb НИОБИЙ	95,96 42 Mo МОЛИБДЕН	[98] 43 Tc ТЕХНЕЦИЙ	101,07 44 Ru РУТЕНИЙ	102,905 45 Rh РОДИЙ	106,42 46 Pd ПАЛЛАДИЙ	107,868 47 Ag СЕРЕБРО	112,411 48 Cd КАДМИЙ	114,818 49 In ИНДИЙ	118,710 50 Sn ОЛОВО	121,760 51 Sb СУРЬМА	127,60 52 Te ТЕЛЛУР	126,904 53 I ИОД	131,293 54 Xe КСЕНОН	6	132,905 55 Cs ЦЕЗИЙ	137,327 56 Ba БАРИЙ	174,967 71 Lu ЛЮТЕЦИЙ	178,49 72 Hf ГАФНИЙ	180,948 73 Ta ТАНТАЛ	183,84 74 W ВОЛЬФРАМ	186,207 75 Re РЕНИЙ	190,23 76 Os ОСМИЙ	192,217 77 Ir ИРИДИЙ	195,084 78 Pt ПЛАТИНА	196,967 79 Au ЗОЛОТО	200,59 80 Hg РУТУТЬ	204,383 81 Tl ТАЛЛИЙ	207,2 82 Pb СВИНЕЦ	208,980 83 Bi ВИСМУТ	[209] 84 Po ПОЛОНИЙ	[210] 85 At АСТАТ	[222] 86 Rn РАДОН	7	[223] 87 Fr ФРАНЦИЙ	[226] 88 Ra РАДИЙ	[262] 103 Lr ЛОУРЕНСИЙ	[267] 104 Rf РЕЗЕРФОРДИЙ	[270] 105 Db ДУБНИЙ	[271] 106 Sg СИБОРГИЙ	[274] 107 Bh БОРИЙ	[277] 108 Hs ХАССИЙ	[278] 109 Mt МЕЙТНЕРИЙ	[281] 110 Ds ДАРМШТАДТИЙ	[281] 111 Rg РЕНТГЕНИЙ	[285] 112 Cn КОПЕРНИЦИЙ	[286] 113 Uut	[289] 114 Fl ФЛЁРОВИЙ	[289] 115 Uup	[293] 116 Lv ЛИВЕРМОРИЙ	[294] 117 Uus	[294] 118 Uuo		
	I A									VIII A																																																																																																																																																																																																
	1									18																																																																																																																																																																																																
1	1,00794 1 H ВОДОРОД									2 He ГЕЛИЙ																																																																																																																																																																																																
	II A									13	14	15	16	17																																																																																																																																																																																												
2	6,941 3 Li ЛИТИЙ	9,01218 4 Be БЕРИЛЛИЙ									10,811 5 B БОР	12,0107 6 C УГЛЕРОД	14,0067 7 N АЗОТ	15,9994 8 O КИСЛОРОД	18,9984 9 F ФТОР	20,1797 10 Ne НЕОН																																																																																																																																																																																										
3	22,9898 11 Na НАТРИЙ	24,3050 12 Mg МАГНИЙ									26,9815 13 Al АЛЮМИНИЙ	28,0855 14 Si КРЕМНИЙ	30,9738 15 P ФОСФОР	32,065 16 S СЕРА	35,453 17 Cl ХЛОР	39,948 18 Ar АРГОН																																																																																																																																																																																										
	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	8	10	I B	II B																																																																																																																																																																																																
	3	4	5	6	7	9	10	11	12																																																																																																																																																																																																	
4	44,9559 21 Sc СКАНДИЙ	47,867 22 Ti ТИТАН	50,9415 23 V ВАНАДИЙ	51,9961 24 Cr ХРОМ	54,9380 25 Mn МАРГАНЕЦ	55,845 26 Fe ЖЕЛЕЗО	58,9332 27 Co КОБАЛЬТ	58,6934 28 Ni НИКЕЛЬ	63,546 29 Cu МЕДЬ	65,38 30 Zn ЦИНК	69,723 31 Ga ГАЛЛИЙ	72,63 32 Ge ГЕРМАНИЙ	74,9216 33 As МЫШЬЯК	78,96 34 Se СЕЛЕН	79,904 35 Br БРОМ	83,798 36 Kr КРИПТОН																																																																																																																																																																																										
5	85,4678 37 Rb РУБИДИЙ	87,62 38 Sr СТРОНЦИЙ	88,9058 39 Y ИТТРИЙ	91,224 40 Zr ЦИРКОНИЙ	92,9064 41 Nb НИОБИЙ	95,96 42 Mo МОЛИБДЕН	[98] 43 Tc ТЕХНЕЦИЙ	101,07 44 Ru РУТЕНИЙ	102,905 45 Rh РОДИЙ	106,42 46 Pd ПАЛЛАДИЙ	107,868 47 Ag СЕРЕБРО	112,411 48 Cd КАДМИЙ	114,818 49 In ИНДИЙ	118,710 50 Sn ОЛОВО	121,760 51 Sb СУРЬМА	127,60 52 Te ТЕЛЛУР	126,904 53 I ИОД	131,293 54 Xe КСЕНОН																																																																																																																																																																																								
6	132,905 55 Cs ЦЕЗИЙ	137,327 56 Ba БАРИЙ	174,967 71 Lu ЛЮТЕЦИЙ	178,49 72 Hf ГАФНИЙ	180,948 73 Ta ТАНТАЛ	183,84 74 W ВОЛЬФРАМ	186,207 75 Re РЕНИЙ	190,23 76 Os ОСМИЙ	192,217 77 Ir ИРИДИЙ	195,084 78 Pt ПЛАТИНА	196,967 79 Au ЗОЛОТО	200,59 80 Hg РУТУТЬ	204,383 81 Tl ТАЛЛИЙ	207,2 82 Pb СВИНЕЦ	208,980 83 Bi ВИСМУТ	[209] 84 Po ПОЛОНИЙ	[210] 85 At АСТАТ	[222] 86 Rn РАДОН																																																																																																																																																																																								
7	[223] 87 Fr ФРАНЦИЙ	[226] 88 Ra РАДИЙ	[262] 103 Lr ЛОУРЕНСИЙ	[267] 104 Rf РЕЗЕРФОРДИЙ	[270] 105 Db ДУБНИЙ	[271] 106 Sg СИБОРГИЙ	[274] 107 Bh БОРИЙ	[277] 108 Hs ХАССИЙ	[278] 109 Mt МЕЙТНЕРИЙ	[281] 110 Ds ДАРМШТАДТИЙ	[281] 111 Rg РЕНТГЕНИЙ	[285] 112 Cn КОПЕРНИЦИЙ	[286] 113 Uut	[289] 114 Fl ФЛЁРОВИЙ	[289] 115 Uup	[293] 116 Lv ЛИВЕРМОРИЙ	[294] 117 Uus	[294] 118 Uuo																																																																																																																																																																																								

* ЛАНТАНОИДЫ

138,905 57 La ЛАНТАН	140,116 58 Ce ЦЕРИЙ	140,908 59 Pr ПРАЗЕОДИМ	144,242 60 Nd НЕОДИМ	[145] 61 Pm ПРОМЕТИЙ	150,36 62 Sm САМАРИЙ	151,964 63 Eu ЕВРОПИЙ	157,25 64 Gd ГАДОЛИНИЙ	158,925 65 Tb ТЕРБИЙ	162,500 66 Dy ДИСПРОЗИЙ	164,930 67 Ho ГОЛЬМИЙ	167,259 68 Er ЭРБИЙ	168,934 69 Tm ТУЛИЙ	173,054 70 Yb ИТТЕРБИЙ
-----------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	------------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------

** АКТИНОИДЫ

[227] 89 Ac АКТИНИЙ	232,038 90 Th ТОРИЙ	231,036 91 Pa ПРОТАКТИНИЙ	238,029 92 U УРАН	[237] 93 Np НЕПУНИЙ	[244] 94 Pu ПЛУТОНИЙ	[243] 95 Am АМЕРИЦИЙ	[247] 96 Cm КЮРИЙ	[247] 97 Bk БЕРКЛИЙ	[251] 98 Cf КАЛИФОРНИЙ	[252] 99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ	[257] 100 Fm ФЕРМИЙ	[258] 101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ	[259] 102 No НОБЕЛИЙ
----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------

Источники и механизмы образования элементоорганических соединений в биосфере

1. Биодegradация макромолекул, содержащих гетероатомы (белков, ферментов и др.). (Пример – образование диметилсульфида)
2. Биосинтез. Биометилирование. (Характерно для Hg, As и Se)
3. Антропогенное загрязнение элементо-органическими соединениями (отходами производства, пестицидами и др.) и их деструкция. (Пример – Sn)

Биометилирование

Метилирование в природе может достигаться как в химических, так и в биологических процессах. Последние, объединяемые понятием «биометилирование», в биосфере более значимы.

К настоящему времени выявлено несколько механизмов биометилирования. Наиболее распространенный из них – *трансметилирование* – ферментативный перенос метил-аниона к реактанту. Донорами метил-аниона служат метилкобаламин, S-аденозилметионин и др. Такой механизм был доказан для метилированных форм As.

Другой путь – *деление-метилирование* – это образование промежуточного соединения, содержащего атом металла/металлоида и метильную группу, а затем – его расщепление с отделением метил-элементной молекулы (способ метилирования Se).

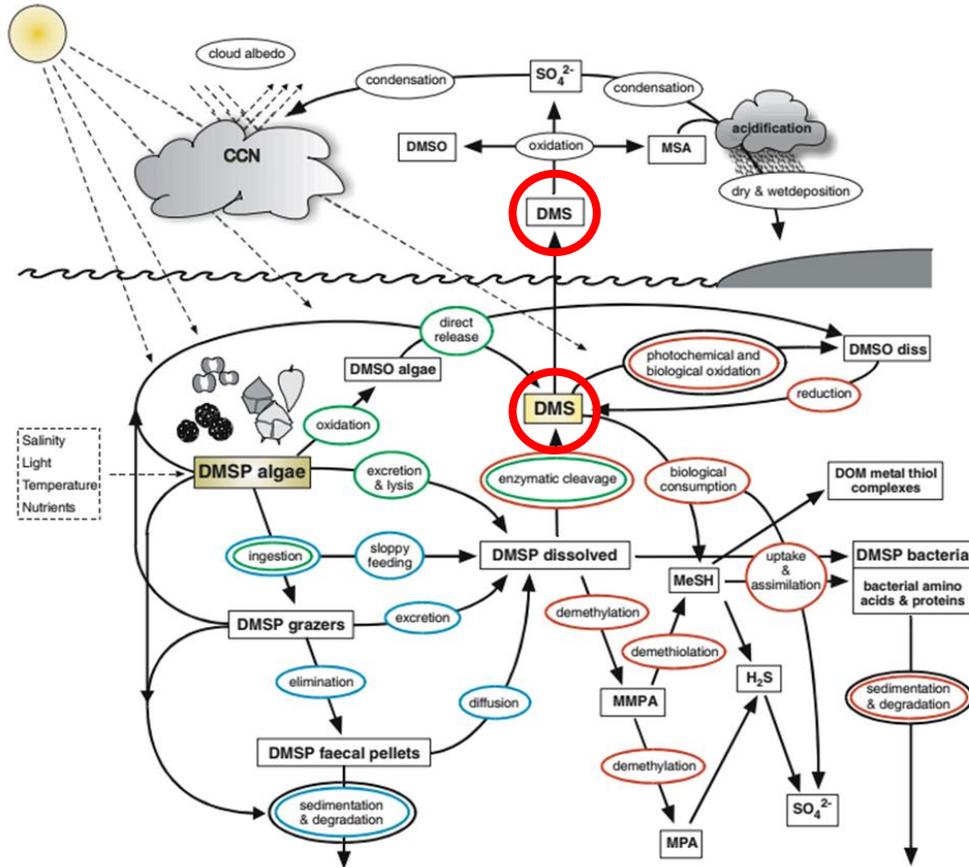
Биометилирование

Продукты метилирования, как правило, более подвижны. Среди них много летучих соединений, что определяет роль метилированных форм в переносе элементов из гидросферы и почв в атмосферу. Тем самым, метилированные формы могут вносить существенный вклад в биогеохимические циклы токсичных элементов.

Многие органические соединения металлов и металлоидов хорошо растворимы в жирах. Это предопределяет их накопление в трофических цепях. Такие эффекты установлены, например, для Hg и Se.

Неясна эволюционная роль метилирования. Можно предполагать, что это способ защиты бактерий от токсичных веществ, поскольку последние из-за большей подвижности в метилированной форме лучше покидают клетки, а также могут улетучиваться из среды обитания бактерий [Volan et al., 2014].

Меркаптаны. Диметилсульфид. Тиолы.



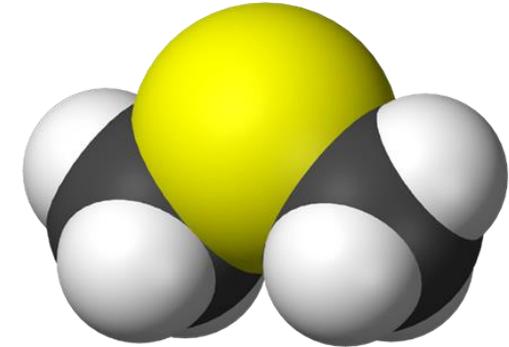
Схематическое изображение процессов и пулов, участвующих в морском биогеохимическом круговороте диметилсульфида [По Stefels et al., 2007].

Доминирующая роль физиологических групп организмов и различных процессов обозначена цветными эллипсами: зеленый — фитопланктон; синий, зоопланктон; красный, бактерии; черный, абиотические факторы. DMSP – диметилсульфопропионат; DMSO - диметилсульфоксид; MeSH - метантиол; MPA - меркаптопропионат; MMPA - метилмеркаптопропионат; MSA – метансульфокислота.

Диметилсульфид (DMS) – CH_3SCH_3 .

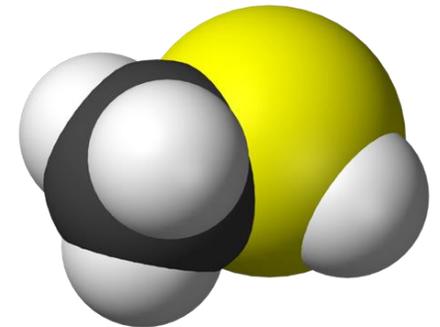
Летучий, плохо растворимый в воде газ с сильным неприятным запахом.

Один из основных бактериальных метаболитов при разложении планктонного вещества. Легко переносится из водной толщи в атмосферу, где быстро окисляется кислородом воздуха до серной кислоты.



Метантиол (метилмеркаптан, MeSH) – CH_3SH .

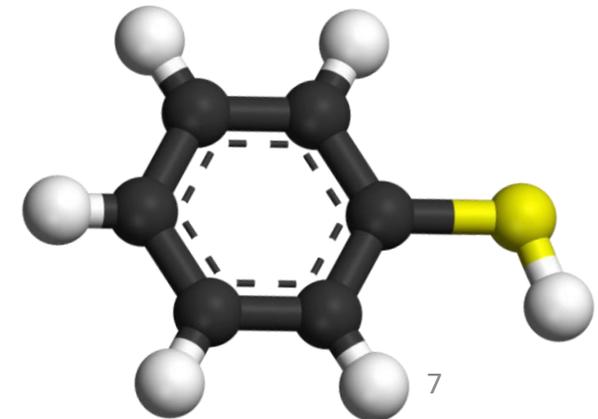
Хорошо растворимый в воде газ с сильным неприятным запахом. Продукт разложения планктонного вещества. Легко метилируется бактериями до DMS.



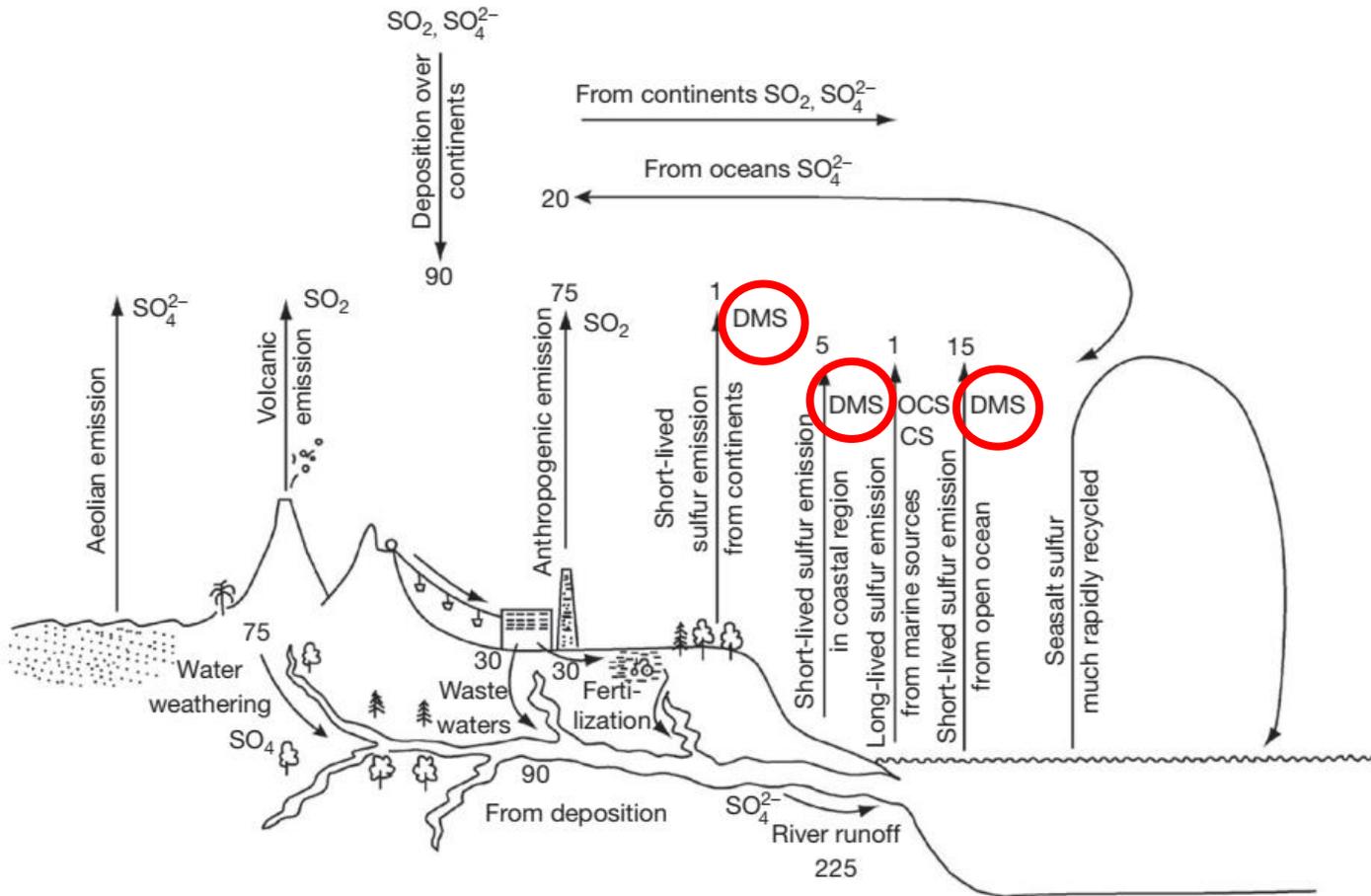
Тиофенол – $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$.

Жидкость, растворимая в воде. Имеет очень сильный неприятный запах. Продукт переработки сернистых нефтей.

Результат термохимических процессов генерации нефтяных углеводородов в осадочной оболочке.



Диметилсульфид



Глобальный биогеохимический цикл серы [По Blimblecombe, 2014].

Вклад DMS – основной в атмосферном переносе серы с поверхности океана на континент. (Потоки в млн.т/год.)

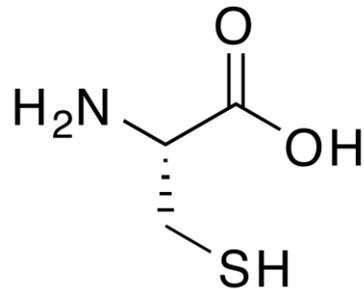
По недавно полученным оценкам, суммарный поток DMS из океана в атмосферу составляет 28,1 (17,6 – 34,4) млн.т/год [Lana et al., 2011].

Сероорганические соединения

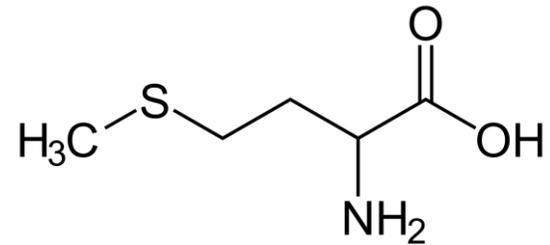
в природе:

Аминокислоты:

Цистеин

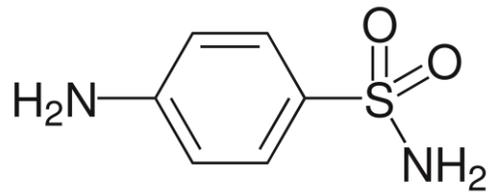


Метионин

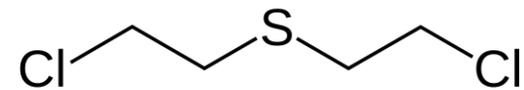


В ТЕХНОЛОГИЯХ:

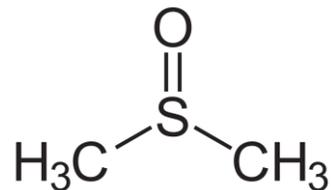
Сульфаниламид



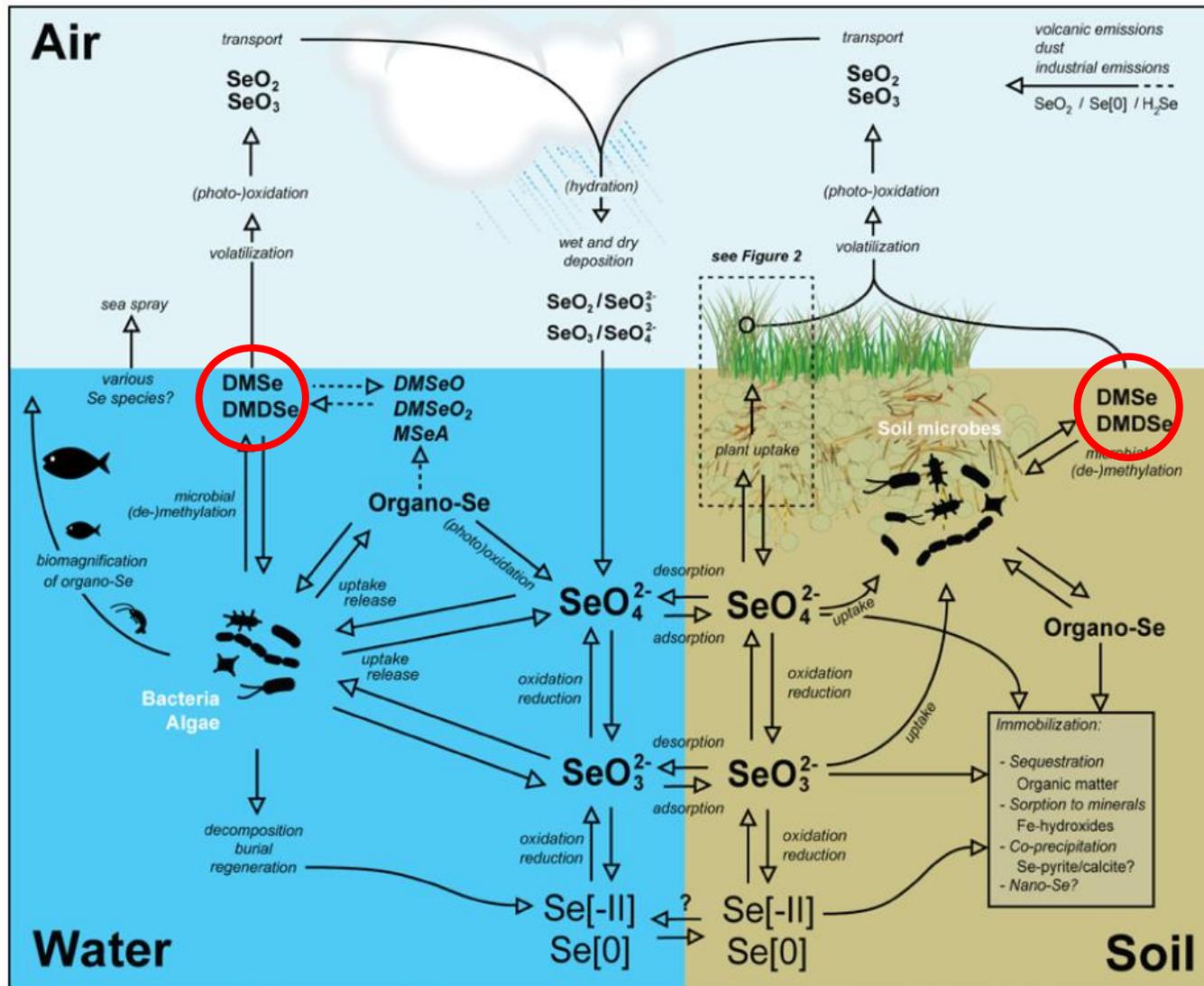
Иприт



Диметилсульфоксид



Диметилселенид



Биогеохимический цикл селена [По Winkel et al., 2015].

Селен метилируется бактериями ферментативно, по схеме *деление-метилирование*, через образование промежуточных продуктов – аминокислот метил-Se-цистеина и метил-Se-метионина.

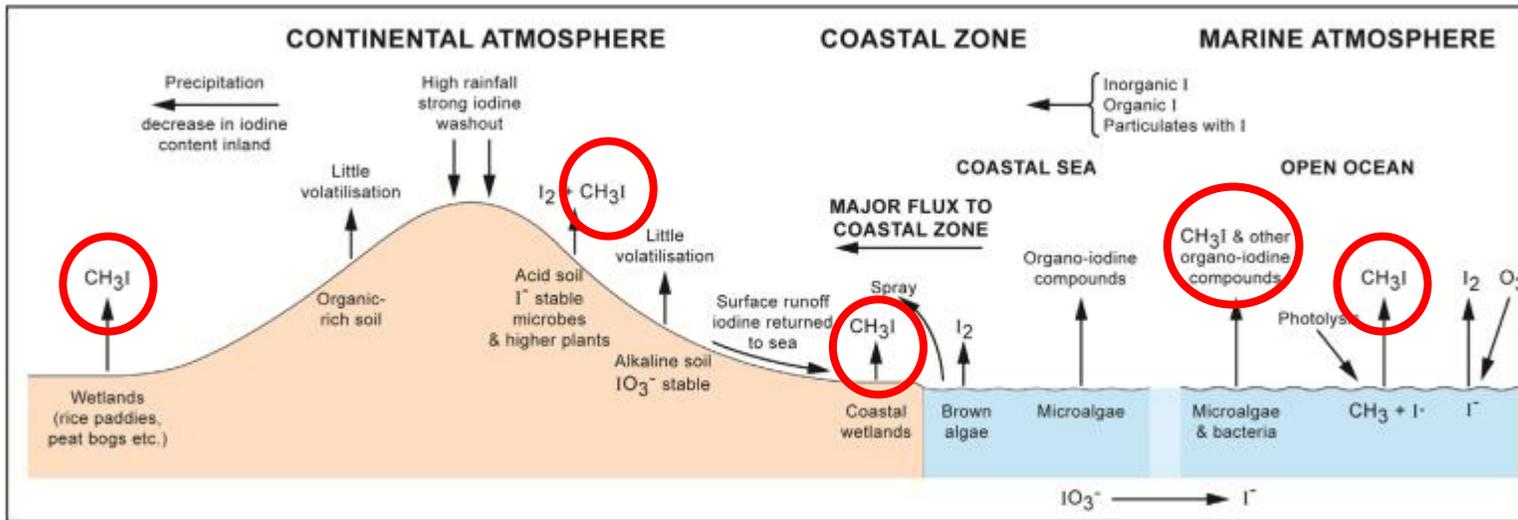
Селен в метилированной форме существенно более летуч, сравнительно с аналогичными соединениями серы.

Селен входит в состав органического вещества в почве и воде, но механизм такого взаимодействия плохо изучен.

Диметилселенид токсичен, но в меньшей степени, чем селениты и селенаты.

Поток биогенного Se в атмосферу составляет оценочно 6,5 тыс.т/год. Он сопоставим по масштабам с антропогенным потоком Se (от сжигания угля) – 3 тыс.т/год.

Метил-йод



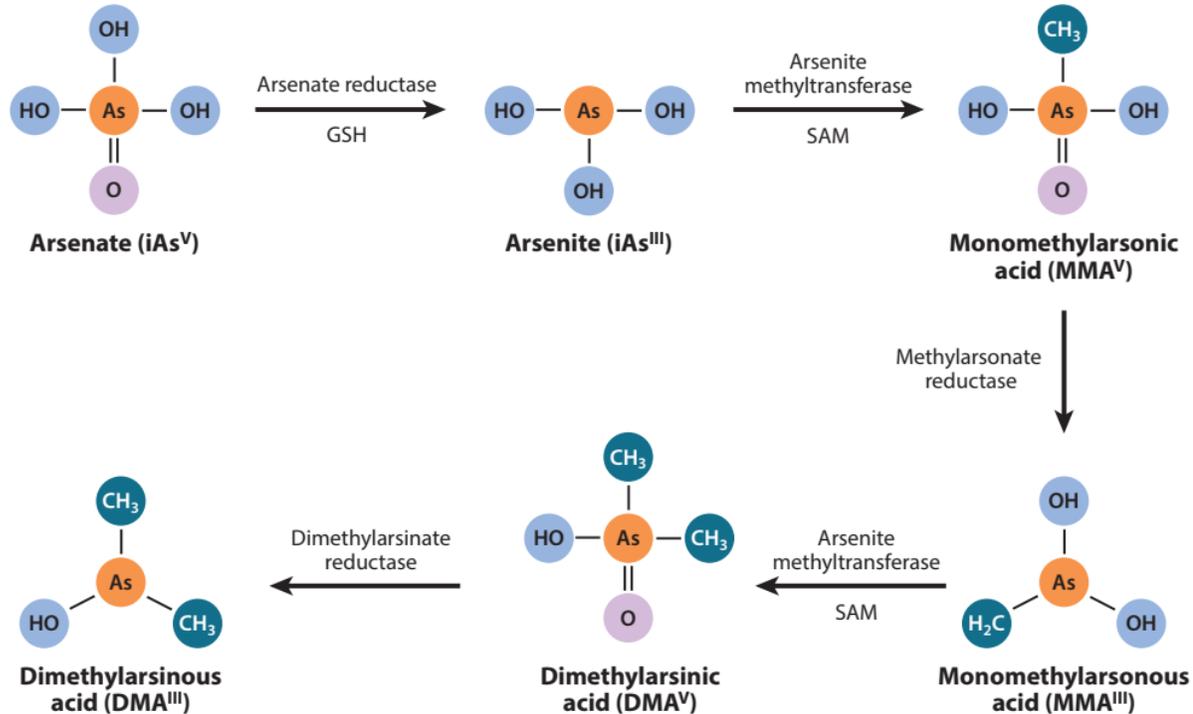
Биогеохимический цикл йода [По Fuge, Johnson, 2015].

Органические формы йода в морской воде – продукты жизнедеятельности микроводорослей. Механизм метилирования, по имеющимся сведениям – трансметилирование с S-аденозил-L-метионином в качестве донора.

В переносе йода из океана в атмосферу органические формы (CH_3I , CH_2ICl and CH_2I_2) играют подчиненную роль (~20%) сравнительно с I_2 и HOI [Carpenter et al., 2021]. На суше – в дождевой воде и аэрозолях органические формы йода составляют около половины его общего потока.

Относительно высокая эмиссия органических форм йода установлена для рисовых чеков, болот и мангровых зарослей. Это, по-видимому, следствие процессов биометилирования, развивающихся в переувлажненных грунтах.

Органические формы мышьяка



Внутриклеточный метаболизм соединений мышьяка. [По Chen, Costa, 2021.]

Антропогенные источники эмиссии As – медеплавильные производства, пестициды, фунгициды (включая пропитку древесины), сжигание угля, фармацевтические препараты и кормовые добавки в птицеводстве.

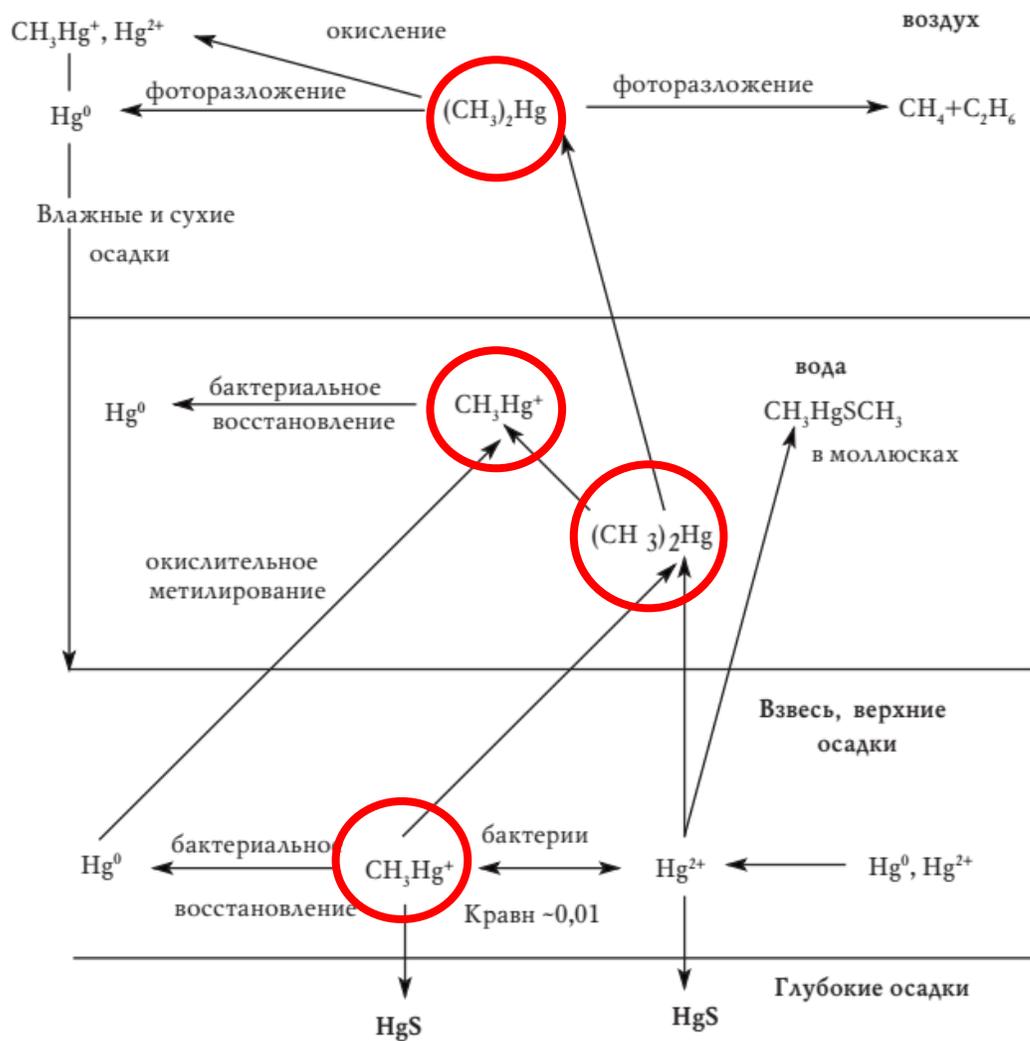
Особенность биохимии мышьяка – многообразие метилированных форм мышьяковой (As^V) и мышьяковистой (As^{III}) кислот.

По степени токсичности они образуют ряд: Cl-замещенные соединения As^{III} > метиларсиновая кислота (As^{III}) > диметиларсиновая кислота (As^{III}) > арсениты (As^{III}) > арсенаты (As^V) > триметиларсин (As^{III}) > метиларсоновая кислота (As^V) > диметиларсоновая кислота (As^V) > тиосоединения As^V > арсеносахара (As^{III}) > арсеносахара (As^V) > арсенобетаин [Багрянцева, Хотимченко, 2021].

Механизм метилирования – *трансметилирование*. К биометилированию As способны многие виды организмов, относящиеся к разным систематическим группам: бактерии, грибы, растения, животные. По трофическим цепям наблюдается накопление соединений As в живых тканях.

Биометилирование As, как правило, проявляется в бескислородных средах.

Метилртуть



Биогеохимический цикл ртути [Петросян, 2007].

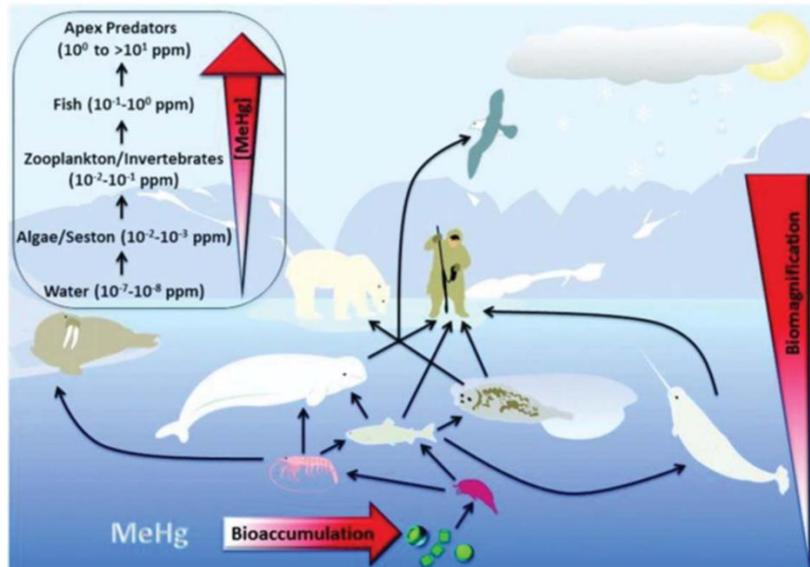
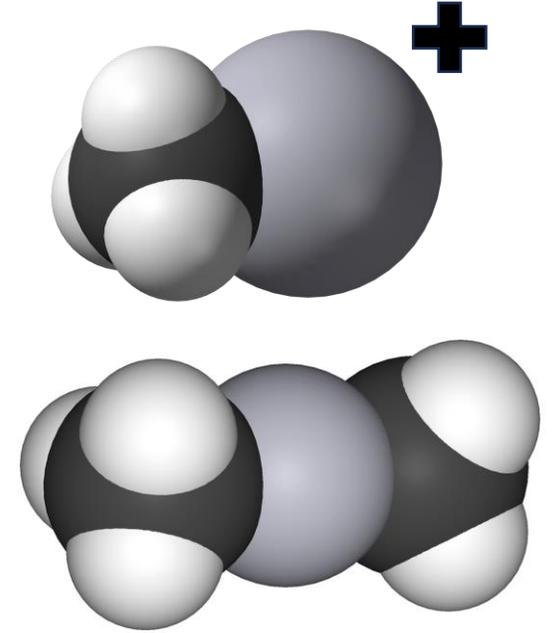
Метилртутные соединения в значительных количествах образуются в окружающей среде в результате химического и биологического метилирования неорганических производных двухвалентной ртути Hg^{2+} . Метилирование может протекать как в аэробной, так и в анаэробной среде, однако максимальные скорости наблюдаются в переходной области при Eh от -100 до $+150$ мв.

Метилирование может происходить в почве и донных отложениях, но лучше всего биотическое и абиотическое метилирование протекает в водных экосистемах. Преобладающий механизм – *трансметилирование*.

Разрушение метилртути происходит как в физических процессах (фотолиз), так и микробиологическим путем.

Метилртуть

- Ион **метилртути** CH_3Hg^+ устойчив в водных растворах, дает комплексы с Cl^- , OH^- , аминокислотами. Метилртуть легко метилируется бактериями с образованием диметилртути. Образование прочных соединений с биомолекулами, содержащими группы $-\text{SH}$ и $-\text{SR}$, приводит к блокировке таких активных центров, что определяет токсическое действие метилртути.
- **Диметилртуть** CH_3HgCH_3 (ДМР) – летучее вещество, умеренно растворимое в воде, сильно растворимое в жирах. За счет этого ДМР способна проникать через клеточные стенки. Это определяет ее высокую токсичность. В отношении человека ДМР является нейротоксином, гораздо более опасным, чем другие формы ртути.



- ДМР очень подвижна в биосфере, она легко переходит из донных осадков в водную толщу, и из воды – в атмосферу.
- ДМР сильно поглощается водными организмами и накапливается в жировых тканях. Она хорошо передается по трофическим цепям, при этом наблюдается кумулятивный эффект (*суперэкоотоксикант*).
- ДМР плохо выводится из организма человека.

Метилртуть

Источники ртути для метилирования разнообразны.

Естественные:

- ртутные месторождения;
- рассеянная ртуть (на уровне геохимического фона) в почвах и донных отложениях.

Антропогенные:

- горнообогатительные предприятия и артели (потери при извлечении Au);
- почва и древесина при затоплении водохранилищ;
- техногенные илы;
- стоки некоторых химических производств (производство ацетальдегида и винил-хлорида);
- свалки и полигоны захоронения ТБО;
- проливы ядохимикатов (фунгицидов при протравливании посевного зерна), и др.

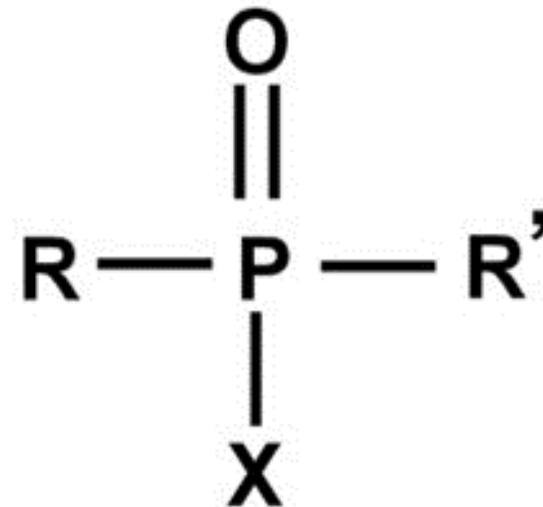
Органические формы олова

- Наиболее полные данные по биогеохимии органических соединений олова собраны в работах В.С.Петросяна.
- Олово-органические соединения растворимы в жирах, что обуславливает способность проникать в живые организмы, и накапливаться в них.
- Олово-органические соединения оказывают токсическое действие на центральную нервную систему.
- В природных средах обнаружен целый спектр соединений олова, в том числе – со сложными органическими радикалами, включая бутил- и фенил-производные. Это указывает на возможный антропогенный источник этих веществ, а их многообразие – на протекание процессов деструкции этих соединений в природе.
- Основные источники органических форм олова в окружающей среде:
 - пестициды в сельском хозяйстве;
 - биоцидные пропитки для древесины (замена арсенитов!);
 - биоцидные добавки в антиобрастающие краски.

[Применение трибутилолова (трибутилтин, $(C_4H_9)_3SnH$) в судостроении запрещено “Международной конвенцией о контроле вредных противообрастающих систем на судах” (2001); введена в действие в 2008 г.].

Фосфор-органические соединения

В химической промышленности название «фосфорорганические соединения» (ФОС) понимается расширительно, как соединения, содержащие фосфор и органические радикалы, а не только со связями (-P-C-) (рис.). Поэтому к ФОС относят, например, фосфатные ПАВ, не являющиеся элементоорганическими соединениями.



- Современная промышленность выпускает широкую номенклатуру ФОС, в т.ч.:
 - инсектициды (например, малатион = карбофос);
 - гербициды (например, известный препарат Раундап – фосфонометил-глицин);
 - присадки к моторному маслу (диалкилдитиофосфаты Zn);
 - противопожарные пропитки для тканей, пластмасс;
 - соединения, используемые как промежуточные реагенты в органическом синтезе (трифенилфосфин и др.);
 - синтетические моющие средства (производство сильно снижается).

ФОС, содержащие замещения на галогены и серу, очень токсичны (дихлофос и др.). Некоторые из них относятся к категории боевых ОВ (зарин, VX).

Фосфор-органические соединения

ФОС в большинстве не являются ксенобиотиками, вследствие чего могут разрушаться со временем биологическим и небиологическим путями.

Соединения – эфиры фосфорной кислоты в окружающей среде подвергаются гидролизу.

ФОС-пестициды используются как альтернатива галоген-замещенным пестицидам, и в настоящее время их доля в общем производстве пестицидов приблизилась к 50%.

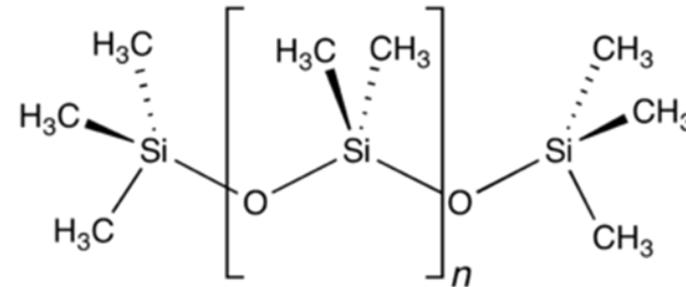
Многие ФОС оказывают токсическое – нервно-паралитическое действие на человека. ЕРА в 2001 г. запретило применение большинства выпускавшихся ФОС-пестицидов в жилых помещениях, но оставило их разрешенными в сельском хозяйстве.

Кремний-органические соединения

- К кремнийорганическим соединениям относятся вещества, содержащие связь Si-C. Химиками синтезировано множество соединений, содержащих атомы кремний и различные органические радикалы. Большинство кремнийорганических соединения реагируют с водой, поэтому не сохраняются в окружающей среде.

- Силоксаны (силиконы) – полимеры с повторяющейся связью $-R_2Si-O-R_2Si-$.

- Примером простейшего силикона может служить полидиметилсилоксан.



- Силоксаны очень устойчивы, не растворимы в воде и жирах, не реагируют с кислотами и щелочами, устойчивы к озону и УФ-излучению, не огнеопасны, не токсичны, термостойки (до ~250°C) и морозостойки, электроизоляторы, очень хорошо прилипают к некоторым поверхностям (например, стеклу), не подвержены микробиологическим обрастаниям.
- Получено большое количество полимерных веществ с разнообразными технологическими свойствами. В результате у силоксанов оказалось огромное поле применения. Общемировое производство силиконов разного предназначения составило в 2022 году 19 млрд. US \$, и к 2030 г. может вырасти до 29 млрд. US \$.

Кремний-органические соединения

- Области использования:
 - силиконовые каучуки (шланги, трубки, капилляры, прокладки, пробки)
 - силиконовые масла (смазка и гидравлическая жидкость)
 - силиконовый клей
 - силиконовые герметики (в т.ч. – монтажная пена)
 - изоляция проводов
 - посуда и пищевые контейнеры
 - водоотталкивающая пропитка тканей, краски для наружных поверхностей
 - трансплантаты
 - добавки в косметику и т.д.
- Силиконы являются ксенобиотиками, и не разрушаются микробиологически. Они остаются безразличными компонентами окружающей среды. Достоинством силиконов является отсутствие тенденции к образованию микрочастиц.
- Рециклинг силиконовых отходов в настоящее время отсутствует. При сжигании ТБО силиконы относительно безопасны (дают CO_2 и SiO_2), однако разновидности силиконов с органическими и галоген-замещенными радикалами при недостаточно высокой температуре горения могут давать токсичные продукты.

Метилирование Sb, Bi, Te

Образование летучих органических форм сурьмы наблюдалось в экспериментах с культурами бактерий и грибов, и в составе газов, выделяющихся на свалках [обзор см. Bentley, Chasteen, 2002]. Растворенные органические производные сурьмы CH_3SbH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{SbH}$, $\text{CH}_3\text{SbO}(\text{OH})_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SbO}(\text{OH})$ были зафиксированы в сточных водах, в незагрязненной среде – в пресных и соленых водах, и в горячих источниках. Роль таких соединений в геохимическом поведении Sb до сих пор не определена.

Имеются единичные сообщения об обнаружении метилированных производных висмута ($(\text{CH}_3)_3\text{Bi}$) в газовой фазе на полигонах захоронения отходов и свалках [Feldmann et al., 1999], а также – в экспериментах с осадками сточных вод. Получено метилирование висмута в опытах с чистыми культурами [Michalke et al., 2000].

Образование летучих соединений - диметилтеллурида (CH_3TeCH_3) и диметилдителлурида ($\text{CH}_3\text{Te}_2\text{CH}_3$) экспериментально установлено в опытах с культурами бактерий и грибов. Механизм метилирования теллура оказался аналогичен установленному для Se. Есть сообщения об обнаружении таких соединений в опытах с осадками сточных вод и загрязненными почвами.

Выводы:

- Элементоорганические соединения (**ЭС**) играют важную роль в биогеохимических циклах нескольких элементов – S, Se, Hg, I.
- Это связано с большой геохимической подвижностью **ЭС**, облегчающей перенос их между компонентами биосферы – водой, воздухом, донными осадками и живым веществом.
- Бóльшая геохимическая подвижность **ЭС** определяется тем, что: (а) многие из них являются газами, плохо растворимыми в воде, (б) их бóльшей устойчивостью к окислению.
- Метилированные формы, по сравнению с исходными неорганическими, могут быть как более токсичными (например, у Hg), так и менее токсичными (например, у As и Se).
- За счет липофильности **ЭС** они могут передаваться и накапливаться в трофических цепях (Hg, Se), проявляя свойства **суперэкоотоксикантов**.
- Наличие алкильных (C₂ и более) и арильных радикалов в **ЭС** – признак (нестрогий !) их антропогенного происхождения.

