**Биоэлемент кальций**

**Частина перша**

Кальцій один з найважливіших біометалів, найпоширеніший серед них у природі — його вміст в земній корі становить близько 3,5%. Він міститься в різних мінералах і гірських породах (доломіти, мергелі, леси, апатити тощо), є в багатьох природних водах. Приймає участь в процесі грунтоутворення, покращує структуру грунту, впливає на реакцію середовища і рухомість інших біоелементів. Досить активний в хімічному плані елемент.

Вміст в природі кальцію такий:

грунт - 1,37

морська вода - 0,04

тваринні організми - 0,3

рослинні організми - 1,9

Найпоширеніша форма елементу — карбонат кальцію.

Овочеві культури концентрують у 20-30 разів кальцію більше ніж злаки, особливо це відноситься до листяних овочевих: шпинат, щавель, салат, капуста, цибуля, томати та ін. тому дефіцит кальцію локалізують за станом овочевих культур. Переміщення кальцію всередині рослини обмежено, тому цей елемент є малорухливим, не підлягає реутилізації.

Вміст кальцію в деяких культурах наведено в таблиці.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Культура | продукція | вміст СаО, % |
| Пшениця | зерно | 0,07 |
|  | солома | 0,28 |
| Кукурудза | зерно | 0,03 |
|  | солома | 0,49 |
| Рис | зерно | 0,07 |
| Горох | зерно | 0,09 |
|  | солома | 1,82 |
|  | зелена маса | 0,35 |
| Люпин | зерно | 0,28 |
|  | солома | 0,97 |
|  | зелена маса | 0,16 |
| Соняшник | насіння | 0,20 |
| Морква кормова | коренеплоди | 0,07 |
|  | бадилля | 1,50 |

В порівнянні з іншими біометалами кальцій в тваринах міститься в найбільшій кількості. Основна його маса (до 99%) зосереджено в кісткових тканинах переважно у вигляді гідроксоапатиту Ca5(PO4)3OH та інших солей фосфорної кислоти. Кісткові тканини швидко реагують на зміни водно-сольового складу крові і виконують роль своєрідного буфера, який підтримує рівновагу внутрішнього середовища організму.

В організмі людини і тварин кальцій поступає в основному з продуктами харчування: молоко, овочі, злаки. Наявність грубої клітковини і підвищеної кількості щавлевої кислоти не сприяє засвоєнню кальцію. Особливо важливе значення для збагачення організму іонами кальцію має питна вода, в якій є гідрокарбонат кальцію Ca(HCO3)2.

Кісткові тканини здатні адсорбувати на поверхню Pb, Sr, Ra, U та ін радіонукліди, що веде за собою порушення кровотворної функції кісткового мозку. Раніше люди вважали, що скелет є опорою тіла і сприяє його руху, та зараз встановили, що він приймає активну участь в обміні речовин і перед усе – кальцію.

Завдяки активності кальцію його використовують для відновлення деяких тугоплавких металів (титан, цирконій і т.д.) з оксидів. Кальцій також використовують на виробництві для очистки криці та чавуну від кисню, сірки та фосфору для отримання деяких міцних сплавів.

**Частина друга**

Кальцій належить до 4 періоду II групи періодичної системи елементів Д.І.Менделєєва. Кальцій, виходячи з будови атома, належить до неперехідних елементів. Для цих елементів характерна постійність ступеня окислення і утворення іонів із завершеною електронною конфігурацією, подібної до оболонки інертних газів.

Кальцій на зовнішньому електронному рівні має 2 валентних електрони, які він може легко віддавати, перетворюючись в іони з електронною конфігурацією аргону.

Атомний радіус кальцію менший ніж атомний радіус металів І групи внаслідок високих зарядів ядер. Енергія іонізації атомів кальцію більша ніж енергія іонізації відповідного металу І групи. Внаслідок малих розмірів іони кальцію поляризуються в меншій мірі ніж ізоелектронні іони лужних металів, тому сполуки кальцію в своїй більшості носять іонний характер. Однак внаслідок поляризації аніона катіоном Са2+ проявляється тенденція до утворення ковалентних зв’язків. Тому кальцій здатен утворювати досить міцні донорно-акцепторні зв’язки з атомами азоту і кисню проявляючи при цьому комплексоутворювальні властивості.

Має властивість гідратуватися в розчинах. За ступенем онності стоїть між літієм, натрієм, берилієм та магнієм з одного боку і поступається в цьому калію, рубідію, стронцію, цезію та барію з іншого.

Кальцій — жорсткий метал класу а. Для нього (класу) характерні малі розміри, високі заряди, низька поляризація. Радіус атома кальцію 0,94Å. Він може утворювати комплексні сполуки з жорсткими лігандами: Н2О, ОН-, F-, СІ-, СН3СО2-, N2H4, РО43-, SO42-, СО32-, СІО4-, NO3-, NH3, R-OH, R2O, RNH2. Оскільки біологічні комплекси переважно утворюються з жорстких металів і жорстких лігандів ці сполуки заслуговують на увагу. У виняткових випадках кальцій може утворювати біокомплекси з такими перехідними лігандами як C6H5NH2, C2H5N, N2-, N3-, Br-, NO2-, SO3-. Кальцій також може міцно зв’язуватися з жорсткими донорними атомами О, N, F бо вони дуже електронегативні.

Для кальцію характерне найпоширеніше серед біометалів координаційне число 6. Також може бути координаційне число 7 в таких сполуках як хелатне чотирьохчленне кільце в кристалі [Ca(Hgly Gly Gly)(H2O)2] Cl2\*H2O. Три зв’язки Са-О карбоксильні, два зв’язки Са-О пептидні і два зв’язки йдуть на Са(ОН)2.

Кальцій дуже добре вступає в реакцію з гемоціаніном та фенілаланіном.

Кальцій добре пов’язується з АТФ і АДФ внаслідок чого утворюються хелати на кінцях з фосфатами. В цьому випадку Са пов’язується швидко, але не так міцно як Мg. На цих властивостях побудовано декілька фізіологічно важливих реакції енергетичного обміну.

Доведено, що кальцій також може добре вступати в реакції комплексоутворення з макроциклічними лігандами, наприклад, такими, які входять до складу порфіринового кільця хлорофілу. Є фактом і те, що кальцій може зв’язуватися з такими макромолекулами як ДНК і РНК. Особливо важливою є взаємодія з тірозил-, пролін- та глутамін-тРНК-синтетазами. Він їх активує. Виявлені реакції з глутаматдигідрогеназами та кіназами. Входить до складу α-амілаз, фосфоліпаз, γ-лактаз структурно.

**Частина третя**

Кальцій як і будь-який біометал відіграє неабияку роль у функціонуванні рослинних і тваринних організмів. Це визначено його властивостями, які описані вище.

В рослинній клітині кальцій регулює фізико-хімічний стан цитоплазми: підтримує колоїдний стан, визначає нараду з магнієм та іншими елементами кислотність середовища. Завдяки стабільності стану цитоплазми спостерігається тургор рослини, йде активний обмін та синтез сполук. Кислотність спричиняє активізацію або інгибіювання певних синтезів, визначає напрямок багатьох фізико-хімічних реакцій. Кальцій знижує ступінь гідратації колоїдів та рівень обводненості тканин в цілому, зв’язує нуклеотиди. Звичайно, що при порушенні балансу в першу чергу негативні наслідки виявляються в дестабілізації водного обміну.

Також кальцій приймає участь в зв’язувані атмосферного азоту в симбіотичних (Rizobium) та вільноживучих бактеріях (Azotobacter).

Кальцій приймає участь в кооперативному зв’язуванні О2 (гемоцианіном).

Виступає в ролі структурного елементу разом з пектиновими речовинами для стінок. В цьому "амплуа" формує "донанівський простір" — один з елементів транспорту сполук в рослині. Разом з магнієм контролює надходження молібдену, міді, кобальту та інших біоелементів. Є бар’єром для органічних кислот, бо міцно пов’язує їх переводячи в нерозчинну сіль (наприклад для щавлевої в CaC2O4). Концентрується в старих тканинах.

Інгибує гліцил-тРНК але обертає інактивацію глутамінсинтетази. Активно діє в реакціях, пов’язаних з перерозподілом енергії (комплекси АТФ і АДФ).

Кальцій впливає на рухомі форми марганцю в грунті. Особливо гостро ця проблема стоїть при вапнуванні грунтів. Mn переходить з ступеню окислення 2+ до 4+ в якій він недоступний для організмів. Це випливає в серйозні порушення в плодючості тварин і призводить, навіть, до стерилізації ВРХ.

Кальцій сприяє мінералізації органічних сполук і звільненню різних поживних речовин. Приймає участь у синтезі білкових речовин, сприяє утворенню хлорофілу, впливає на рухомість асимілянтів у рослин. Кальцій нейтралізує в рослині щавлеву кислоту, яка утворюється при розкладі білків,

В рослинах кальцій потрібен для перетворення поглинутих нітратів в органічні сполуки.

При нестачі кальцію в рослин спостерігається зниження тургору, зменшення лінійного росту пагонів (стають короткими і товстими, здерев’янілими) та кінців коріння ("бульби"). Взагалі страждають в першу чергу молоді органи — вони жовтіють, буріють, з’являються некрози.

Іноді агрономи можуть ідентифікувати несправжній надлишок калію, магнію, бору, хоча це спричинено дефіцитом саме кальцію. Це спостерігається частіше на легких кислих грунтах, де він вимивається. Фізико-хімічні властивості цих грунтів несприятливі для розвитку рослин (окрім кальцієфобів).

Обмін кальцію здійснюється під впливом біологічно активних речовин, серед яких особливо важливий вітамін D (кальциферол). Коли в організмі спостерігається його мала кількість, то уповільнюється надходження кальцію в кісткові тканини, що призводить до розвитку рахіту та ін. порушень пов’язаних з розм’якшенням кісток. Стійкість скелету організму залежить також від дії на нього гравітації і в умовах невагомості порушується. У поєднанні з недостатньою рухомістю людини в космосі порушується фосфорно-кальцієвий обмін, тому в меню космонавтів обов’язково включають компоненти збагачені кальцієм.

Особлива роль належить кальцію в механізмі м’язового скорочення. Цей процес проходить при взаємодії двох м’язових білків-міозину і актину. В результаті приєднання іонів кальцію актин здатен взаємодіяти з міозином з утворенням актоміозину, який є каталізатором розщеплення АТФ, при якому вивільняється енергія для м’язового скорочення.

Іони кальцію приймають участь в передачі нервових імпульсів в процесі звертання крові, уповільнює дію токсинів, підвищує стійкість організму до інфекцій, сприяє обміну заліза.

**Частина четверта**

Кальцій як елемент добувають шляхом електролізу його хлориду (СаНl). Але як елемент його вносити не можна, бо ця форма не засвоюється рослинами. Вносять кальцій не стільки для забезпечення його балансу як мікроелемента, скільки для регулювання кислотності грунту — проводять так зване вапнування.

RH+CaCO3🡪RCa+H2O+CO2

Разом з вапняковими матеріалами часто вносять і інші мікроелементи, бо переважна більшість добрив з вмістом кальцію природного походження.

В наступній таблиці представлені вапнякові добрива та їх властивості

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Добриво | Спосіб одержання | Форма вапна в добриві | Склад (в % на суху речовину) | Характер дії добрива |
| СаО і MgO | загальний вміст (СаСО3) | Домішки |
| Крейда | з покладів | СаСО3 | до 56 | 90-100 | 0-10 | швидко |
| Мелений вапняк (вапнякове борошно | розмелом твердих вапняків | СаСО3 | 42-56 | 75-100 | 0-25 | повільно |
| Мелений доломітизований вапняк і доломіт | розмелом твердих доломітизованих вапняків і доломітів | СаСО3 MgСО3 | 39-54 | 79-100 | 0-25 | дуже повільно |
| Мергель | з покладів | СаСО3 інколи MgСО3 | 14-42 | 25-75 | 25-75 | повільна |
| Палене вапно (негашене) | обпалювання твердих вапняків | СаО | до 100 | - | мало | дуже швидко |
| Палене вапно (гашене, пушонка) | гашення водою паленого вапна | Са(ОН) | до 75 | - | мало | дуже швидко |
| Вапнякові туфи | з покладів | СаСО3 | близько 50 | 85-100 | 10-20 | посередня |
| Озерне вапно (гажа) | з покладів на місцях виси-хання водойм | СаСО3 | 30 і більше | 50-100 | 20 | посередня |
| Торфотуфи | з покладів | СаСО3 (+ увібраний Са) | 6-28 | 10-50 | 50 | посередня |
| Дефекат | відходи цукрових заводів | СаСО3 з домішками СаО | близько 40 | до 22 | близько 25 | посередня |
| Сапропель (вапняковий) | з покладів | СаО | 36,6 | до 12 | біля 40 | швидка |

Вапнування попереджує токсичність алюмінію, фіксує фосфор, підвищує мікробіологічну активність, зрівноважує кислотність (звичайно за умови правильного використання).

**Частина п’ята**

Аналіз поділяють на якісний та кількісний. Деякі сучасні фізико-хімічні методи поєднують в собі обидва типи.

Для кальцію властиві наступні хімічні реакції, за якими його визначають в грунтових витяжках, рослинах, сільськогосподарській продукції:

Карбонат амонію — осад білий, аморфний, при нагріванні кристалізується. - Са2++(NH4)2СО3🡪CaCO3↓+ 2NH4

Сірчана кислота (солі лужних металів): з концентрованих розчинів дає білий осад - Са2++SO42-🡪CaSO4↓

Оксалат амонію (щавелекислий амоній) — основна якісна реакція в агрохімічному аналізі, заважають іони барію та стронцію. Дає білий осад, який розчиняється в мінеральних кислотах але нерозчинний в оцтовій кислоті. - Са2++(NH4)2С2O42-🡪CaC2O4↓+2NH4

Забарвлення полум’я. Леткі солі (хлориди або нітрати) забарвлюють полум’я в цеглисто-червоний колір.

Для визначення вмісту разом з магнієм (жорсткість води) користуються трилоном Б, з яким ці метали утворюють комплексну сполуку синього кольору.

Ці реакції виконуються в певних комбінаціях, які дають визначення кальцію навіть при домішках споріднених елементів.

Сучасні методи дослідження:

Потенціометрія — використовується кальцієселективний електрод ЭМ-Са-01. Дає вірні дані в межах від 0,1 до 10-4. Заважають магній, барій, натрій, калій, амоній. При значних домішках використовують декілька електродів для елементів, що заважають і по різниці визначають результат. Також використовують потенціометричне титрування.

Полум’яна спектрометрія — на спектрофотометрах типа Флафо-4 з фільтром "Са" — як якісний так і кількісний аналіз. Точність в межах 10-2 – 10-9. Найякісніший та найшвидший аналіз.

Атомно-абсорбціонна спектрометрія. Все, що відноситься до п.2.

Фотоколориметрування. Використовують забарвлені комплекси з ЕДТА. Заважають деякі елементи.

Масс-спектрометрія.

Метод мічених атомів.

Експрес-метод визначення присутності карбонатів кальцію в грунтах є дія соляною кислотою. При цьому грунт в розрізі "вскіпає".

Додаткові табличні дані про біоелемент кальцій

Масова частка кальцію в земній корі, морській воді, грунті, тваринах та рослинах

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Елемент | Земна кора | Грунт | Морська вода | Рослини | Тварини |
| Са (кальцій) | 3,5 | 1,37 | 0,04 | 0,3 | 1,9 |

Середня масова частка кальцію в живій речовині (по В.І.Вернадському)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Декада | Масова частка | Елементи |
| ІІ | 1-10 | С, N, Ca |

Фізико-хімічні властивості кальцію

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Символ | поряд-ковий номер | електронна формула | ступінь окислення в живих організмах | радіус атома, пм | радіус іона, пм | енергія іонізації, мДж/моль | стандартний електродний потенціал, В | dідносна електронегативність |
| Са | 20 | 1s22s2p63s2p64s2 | 2+ | 197 | 99 | 0.5898 | Ca2++2e🡪Ca-2.866 | 1.00 |

Значення логарифмів констант стійкості комплексів кальцію з деякими біолігандами

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| РНК | ДНК | Тіамін | Рибо-флавин | Пірідоксин | Біотин | Нікотинамід | АТФ | АДФ | Валіноміцин | Енні-атин |
| 2,32 | 2,20 | - | - | - | - | - | 3,79 | 2,68 | 2,70 | - |

Логарифми констант стійкості комплексів кальцію з фульвокислотами (ФК)та гуміновими кислотами (ГК) при різних значеннях рН.

|  |  |
| --- | --- |
|  | Значення рН |
| 3 | 3,5 | 5 | 7 |
| ФК | 2,7 | 2,0 | 2,9 | — |
| ГК | 0 | — | 0 | 6,5 |

Середні показники зміни концентрації кальцію в рослинах під впливом гумінових кислот і в залежності від вмісту органічної речовини в субстраті

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Масова доля в субстраті | гумінова кислота | органічна речовина |
| 0,5 | 1,0 | 1,0 | 2,5 | 5,0 |
| Масова доля кальцію, % | 75 | 57 | 93 | 81 | 70 |

Добуток розчинності деяких малорозчинних сполук кальцію

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Аніони | ОН— | СО32- | РО43- | S2- |
| Добуток розчинності | 6,5\*10-6 | 3,8\*10-9 | СаНРО4 2,7\*10-7 Са(РО4)2 2\*10-29 | - |

Логарифми констант стійкості кальцію з комплексонами

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Скорочена позначка | Повна назва комплексону | Логарифм константи |
| ИДА | Іміндиоцтова кислота | 2,59 |
| НТА | Нітрилоцтова кислота | 6,41 |
| ЭДТА | Етилендиамінтетраоцтова кислота | 10,70 |
| ДТПА | Диетилентетраміноцтова кислота | 10,89 |
| ТТГА | Триетиленгексаміноцтова кислота | 9,89 |
| ТПГА | Тетраетиленпентамінгептаоцтова кислота | 7,57 |
| ОЭДТА | Оскиетилендиамінтриоцтова кислота | 8,00 |
| ДБТА | Дигідроксибутилендиамінтетраоцтова кислота | 9,39 |
| ЭДДЯ | Етилендиаміндиянтарна кислота | 4,23 |
| ЭДОФА | Етилендиамін-ди(2-гідроксифенол)-диоцтова кислота | 7,20 |
| ОЭДФ | Гідроксиетилендифосфонова кислота | 6,00 |
| НТФ | Нітрилтриметиленфосфонова кислота | 6,68 |