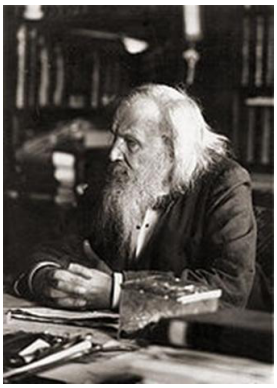
Wstęp

Życie jest stanem elektrycznym i wtórnie - stanem przemian chemicznych.

Celem przedmiotu ‘chemia medyczna’ jest przedstawienie studentom fizyki, zwłaszcza - fizyki medycznej - trzech segmentów programowych:

- podstaw chemicznych budowy organizmu człowieka
- elementów chemii fizjologicznej/biochemii
- elementów radiochemii i radiofarmacji traktowanych jako wstęp do tzw. medycyny nuklearnej , wykładanej na późniejszych latach studiów.

Zacznijmy od elementarza, czyli tablica Mendelejewa. Które pierwiastki chemiczne są ważne w życiu?



Dymitr Mendelejew (1834 – 1907) był genialnym rosyjskim chemikiem, uporządkował pierwiastki chemiczne w rodzaju siatki (układ okresowy). Mendelejew szeregując pierwiastki według mas atomowych zauważył, że ich własności powtarzają się okresowo, a wyjątki w regule można wyjaśnić istnieniem pierwiastków jeszcze nieznanych. *Nota bene* był również, jak dyrektor rosyjskiego Urzędu Miar i Wag, autorem definicji pojęcia „wódka” (40%), produkt finalny został opatentowany pod nazwą „Moskiewski Specjał”. Nagrody Nobla nie dostał właściwie w wyniku pecha, był skłócony ze słynnym szwedzkim chemikiem Svante Arrheniusem. Na jego pogrzebie studenci nieśli transparent z tablicą układu okresowego.

Nieco topornym, ale w praktyce użytecznym rozróżnieniem użyteczności biologicznej pierwiastków chemicznych jest podział na:

- Makroelementy, czyli pierwiastki, których udział w codziennej diecie wynosi ponad 100 mg: wodór, tlen, węgiel, azot, wapń, sód, potas, fosfor, siarka, magnez i chlor – bez obecności tych pierwiastków żyć się nie da i:
- Mikroelementy, z koniecznym dziennym spożyciem poniżej 100 mg, niedobór których wywołuje poważne zaburzenia fizjologiczne: bor, chrom, cynk, fluor, jod, kobalt, mangan, miedź, molibden, selen i żelazo. Bez nich w życiu jest również niełatwo.

Wodór i tlen

Woda stanowi średni ok. 70% masy ciała człowieka, u dzieci więcej, u kobiet mniej (bo tłuszcz). Najbardziej 'uwodniona' jest oczywiście krew (85%), także płuca (90%), ale nawet pozornie dość suche kości zawierają ok. 22% wody. Istnieją procesy życiowe obywające się bez tlenu (u tzw. beztlenowców), zacznijmy zatem od wodoru.

Wodór *(hydrogenium, ang. hydrogen)* jest pierwiastkiem najpowszechniej występującym w Wszechświecie; jest oczywiście gazem, ale przy bardzo wysokich ciśnieniach przechodzi w stan metaliczny; posiada trzy izotopy: wodór właściwy - prot (^{1}H), deuter (^{2}H lub ^{2}D) i tryt (^{3}H lub ^{3}T); deuteru używa się jako spowalniacza w reaktorach jądrowych, trytu jako paliwa reakcji termojądrowych.

Wodór, obok tlenu, węgla, azotu, fosforu i fluoru są pierwiastkami o największym znaczeniu w spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) i – w konsekwencji – w obrazowaniu struktur ciała ludzkiego przy użyciu metody obrazowania rezonansu magnetycznego: MRI (*Magnetic Resonance Imaging*).

MRI jest radiologicznym obrazowaniem tkanek człowieka z wykorzystaniem spektroskopii MR jąder wodoru zawartych w wodzie. A ponieważ zawartość wody jest różna w różnych tkankach, tooo….. możemy wymalować sobie na przykład takie coś, jak obok. To jest o tyle fajne, bo nie naraża na promieniowanie jonizujące.

📖 Czy można żyć bez tlenu?

Można. Organizmy beztlenowe to między innymi szereg bardzo paskudnych bakterii powodujących ciężkie choroby (bakterie zgorzeli gazowej, wąglika, tężca i jadu kiełbasianego), ale również niektóre grzyby, bezkręgowce, a nawet robaki pasożytnicze, na przykład glisty jelitowe. Żyją one dzięki przetwarzaniu azotu i redukcji siarczynów, procesom fermentacyjnym, rozkładowi celulozy i pektyn. Strasznie wtedy brzydko pachnie siarkowodorem (H_2S), który też może dla tych bakterii być substytutem tlenu. Ale to wyjątki. Chemia fizjologiczna człowieka polega na tlenie, aczkolwiek przemiana beztlenowa może zachodzić w wielu sytuacjach, na przykład w mięśniach w czasie wysiłku fizycznego.

Tlen (*oxygenium, oxygen*)

To około połowy masy skorupy ziemskiej (tlenki – głównie krzemionka, tlenki magnezu i żelaza), prawie ćwierć atmosfery, ponad trzy czwarte hydrosfery. Dużo. Ma trzy stabilne izotopy: O-16, O-17 i 18 i siedem niestabilnych, z których najważniejszy jest tlen-15, stosowany w badaniu pozytonowej tomografii emisyjnej (PET) Tlen występuje zwykle w połączeniu dwuatomowym, czasem trójatomowym (ozon) lub jako bardzo aktywny tlen atomowy.

Tlen jest niezbędny organizmom tlenowych dla przeprowadzenia fosforylacji oksydacyjnej, podstawowego szlaku uzyskiwania energii w komórce. Fosforylacja oksydacyjna jest bardzo wydajna, bez porównania bardziej wydajna niż beztlenowa fermentacja. Dlatego organizmy tlenowe wygrały w ewolucji ☺, a życie jest na Ziemi, a nie na Marsie. Chociaż….. Kto wie?

Nadmiar czystego tlenu szkodzi. Długotrwałe oddychanie czystym tlenem może uszkadzać pęcherzyki płucne i mózg, stąd też tzw. bary tlenowe to nie tylko szarlatańswo. Ale:

Tlen bywa lekiem w niektórych sytuacjach. Tzw. hiperbaria tlenowa czyli oddychanie tlenem pod ciśnieniem 1.5 atmosfery w godzinnych seansach może być zabiegiem ratującym życie w zatruciu tlenkiem węgla, w chorobie kesonowej, w ostrych zakażeniach bakteriami beztlenowymi, jako czynnik przyspieszający gojenie się przewlekłych ran i zakażeń.

Komora hiperbaryczna IMMiT Gdynia



Węgiel (*carbonium, carbon*)

Węgiel jest królem! Chemia organiczna to chemia węgla. Dalej, fulereny, czyli puste w środku bryły cząsteczek węgła mają zastosowanie w nanotechnologii medycznej, inna alotropowa forma węgla, grafeny są w stanie podstawić krzem w wielu zastosowaniach przemysłowych (N. Nobla w dz. fizyki 2010). Radioizotopy węgla: C-11 i C-14 mają zastosowania medyczne i techniczne.

Ma cztery izotopy: dwa stabilne: C-11 i C-13, dwa promieniotwórcze (C-11 z T1/2 20 min i C-14 z T1/2 5.700 lat).

Czołową zaletą węgla jest właściwość katenacji (*catena* – łańcuch), czyli tworzenia długich łańcuchów silnych wiązań węgiel-węgiel. Z tego względu liczba związków węgla jest praktycznie nieograniczona.

Prostymi związkami węgla związanymi z chemią fizjologiczną jest dwutlenek węgla, tlenek węgla, kwas węglowy, węglany i wodorowęglany, ale najważniejsze są związki złożone:

- cukry proste: glukoza, fruktoza, galaktoza i in.; dwucukry (sacharoza), złożone (glikogen, skrobia i in.) – paliwa organizmu
- aminokwasy i białka – budulec tkanek, a zwłaszcza błon
- kwasy nukleinowe: DNA i RNA przez rybozę i deoksyrybozę
- tłuszcze, hemoglobina i w ogóle całość lub prawie całość chemii organizmu. Do zagadnień tych wielokrotnie wrócimy na kolejnych seminariach.

Węgiel - dwutlenek węgla

O chemii węgla można godzinami, dniami i miesiącami. Część zagadnień rozwiniemy w następnych wykładach, ale już we wstępie należy uwzględnić dwa podstawowe związki: tlenek i dwutlenek węgla.

Jeżeli życie na Ziemi polega na tlenie, a zrębem organizmów żywych jest węgiel, to rola związków tlenowych węgla jest nieuchronna.

Dwutlenek węgla jest podstawowym produktem metabolizmu chemii organizmów tlenowych, również roślin, jest jego powyżej 5% w wydychanym powietrzu. Bezwonny gaz, nietoksyczny w małych stężeniach (np. w mineralnej wodzie gazowanej). Obok pary wodnej, metanu, freonów i halonów jest jednym z

gazów cieplarnianych. W dużych stężeniach zakwasza organizm przez swoją pochodną – kwas węglowy, w skrajnym nadmiarze (np. załoga w zatopionej łodzi podwodnej) prowadzi do obrzęku mózgu i śmierci.

Ma skądinąd wiele pożytecznych zastosowań. Jako tzw. suchy lód spokojnie sublimuje przez kilka godzin w temperaturze minus 78 stopni, jak byłem studentem handlowałem na plaży Sopocie lodami w osłonie tegoż; dalej – stanowi osłonę spawania, jako gaz atmosferyczny zestala zaprawę wapnia, jest zawartością gaśnic, napędza amunicję niektórych wiatrówek.

Węgiel – tlenek węgla

Tlenek węgla, zwyczajowo - czad (CO) jest natomiast zabójcą bezwzględnym. Dlaczego? Bo blokuje przenoszenie tlenu przez krwinki czerwone, zmieniając hemoglobinę w karboksyhemoglobinę (200x większe powinowactwo do hemoglobiny niż tlen wiążący się w oksyhemoglobinę). Jest bardzo toksyczny. Niebezpieczny tym bardziej, bo bezwonny i bezbarwny. W teorii lżejszy od powietrza, ale w mieszance z dwutlenkiem węgla zalega na poziomie podłogi. Powstaje w wyniku niepełnego spalania paliw (przy niedostatecznej podaży tlenu), czyli przy kiepskich kominach, marnej wentylacji (zbyt szczelne okna) lub robieniu bunga-bunga na podłodze przed kominkiem. Już 0.1 – 0.2% w powietrzu wystarczy do zgonu.

Interludium - datowanie materiałów archeologicznych za pomocą węgla C-14 – podstawy metody:

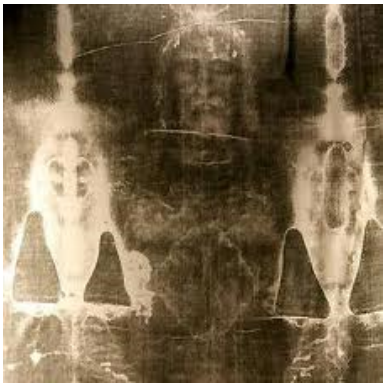
- Węgiel C-14 powstaje wyniku bombardowania atomów azotu neutronami pochodzącymi z wtórnych oddziaływań promieniowania kosmicznego
- Węgiel C-14 wchodzi w skład metabolizmu roślin; rośliny w metabolizm zwierząt i człowieka; gdy roślina/ zwierzę/ człowiek umiera ustaje proces obiegu węgla C-14 i zaczyna się proces połowicznego rozpadu (T ½ = 5568 lat!!)
- Zatem, im starsze wykopalisko, tym słabsze promieniowanie C-14
- Metodę opracował w 1949 Willard Libby (nagroda Nobla, 1960).

Im obiekt starszy, tym mniej węgla C^{14}. Po 100 latach zostaje 88% pierwotnej zawartości C^{14}, po 50.000 lat 0.24%. Maksymalny wiek próbek dla których można stosować metodę datowania radiowęglowego to 58.000-70.000 lat. W przypadku

próbek starszych zawartość ^{14}C jest na tyle niska, że jej pomiar obarczony jest dużym błędem.

Technicznie: próbka materiału zostaje spopielona w naczyniu próżniowym, a następnie przekształcana w gaz zawierający C^{14}. Licznik główny otoczony jest parasolem mniejszych liczników umożliwiających „odsianie" tła, n.p. promieniowania kosmicznego.

Datowanie węglowe - przykład Całunu Turyńskiego



Całun Turyński jest znaną relikwią Kościoła Rzymsko-Katolickiego, zawierającą jakoby odbicie ciała Jezusa Chrystusa zdjętego z krzyża.

W r.1988 trzy grupy naukowców datowaniem C^{14} określiły wiek całunu na ok. 600 - 700 lat. Nie położyło to kresu dyskusji o autentyczności Całunu. Są sugestie, że wynik taki może być efektem zanieczyszczeń popiołem w czasie pożaru, jaki miał miejsce w roku 1532. Inna teoria wyjaśnia ten fakt wielokrotnymi naprawami tkaniny i prawdopodobieństwem pobrania materiału do badań z XIV-wiecznej łaty.

Azot (*nitrogenium, nitrogen*) – cichy, ale ważny

Azot (N) jest dość anonimowym, ale bardzo ciekawym pierwiastkiem. Życie jest w końcu formą istnienia białka, a nie ma aminokwasów i białek bez azotu. Azot jest względnie biernym chemicznie gazem, występującym w formie dwuatomowej N_2; wynika to ze znacznej siły wiązania, którą można złamać katalizatorami + wysokim ciśnieniem + wysoką temperaturą. Energia ta może być oddawana w procesie wybuchu, stad kariera związków nitrowych jako materiałów wybuchowych – p. poniżej.

Azot stanowi zasadniczy budulec aminokwasów – podstawowej cegiełki budowy białka, nukleotydów i kwasów nukleinowych (DNA i RNA). Nb. bez pochodnych azotu nie ma wzrostu roślin (niedobór chlorofilu) – *ergo* wchodzi w skład wielu nawozów sztucznych, saletra amonowa (azotan amonu) produkowana z azotu atmosferycznego i amoniaku metodą Fritza Habera jest najważniejszym nawozem sztucznym świata, również materiałem wybuchowym. Pentryt (tetraazotan pentaerytrolu), czyli plastik w tej roli jest ulubieńcem terrorystów (zamach na samolot

PanAm nad Lockerbie w 1988 roku). Na azocie oparty jest również trotyl (TNT) i dynamit, czyli mieszanka nitrogliceryny z ziemią okrzemkową. Na azotanie potasu (saletrze), węglu i siarce oparty jest zresztą skądinąd stary, poczciwy proch strzelniczy, recepta z XI wieku n.e. Bum! A z pieniędzy z dynamitu majątek Fundacji Noblowskiej.

Ciekawą rolę fizjologiczną odgrywa tlenek azotu NO oraz podtlenek azotu N_2O, czyli tzw. gaz rozweselający. Tlenek azotu NO jest potężnym rozszerzaczem naczyń, stoi u podstaw działania nitrogliceryny i leków nitroglicerynopodobnych w chorobie wieńcowej oraz Viagry, wiadomo w czym.

Podtlenek azotu początkowo używano gwoli rozweselenia gawiedzi w jarmarcznych budach, wywołując napady śmiechu i stan zbliżony do upojenia alkoholowego. Potem stanął u podstaw anestezjologii (1844; na polu bitwy 1847). Do dziś. Poza tym konserwuje bitą śmietanę z aerozolu i chipsy ziemniaczane.

Sód, wapń i potas, czyli podtrzymywanie stanu elektrycznego

Życie jest stanem elektrycznym, wiadomo to od końca XVIII wieku i doświadczeń Galvaniego (1791). Kończy się życie, kończy się funkcja elektryczna mózgu, a innych tkanek ustaje wkrótce potem. Przebieg impulsu we włóknie nerwowym zależy od zmiany stanu błony komórkowej, a dokładnie od przedostawania się sodu do wnętrza komórki i potasu na zewnątrz komórki; w spoczynku kierunki przepływu jonów ulegają odwróceniu (tzw. pompa sodowo-potasowa). Cykl enzymatyczny w depolaryzacji trwa ok. 10 ms i – oczywiście – kosztuje masę energii, wytwarzanej przez rozrywanie związków o wiązaniach wysokoenergetycznych. Zapisem elektrycznym tych zmian jest na przykład badanie EKG i EEG.

Sód – metal miękki i kowalny, szybko utleniający się; nie ma bez niego życia, aczkolwiek oczywiście w procesach fizjologicznych ważny jest nie sam metal, ale jego chlorek – NaCl – czyli sól kuchenna; spróbujcie wytrzymać bez soli. Rola podstawowa – przemiany elektryczne. Dość ważny dla fizjologii tarczycy jest jego jodek NaJ, omówiony dalej w wykładzie. Dobowe zapotrzebowanie na sód wynosi ok. 5 g w przeliczeniu na chlorek sodu, aczkolwiek człowiek zwykle przesala konsumując dziennie średnio 20 g NaCl; nadmiar soli jest wydalany przez nerki. Standardowe stężenie chlorku sodu w płynach ustrojowych to 0.9% (tzw. sól fizjologiczna), dlatego

nie sposób rozbitkowi wyżyć pijąc wodę morską (śr. 3.3%) – odwodni się. *Nota bene*, te 3.5% to chlorek sodu jedynie w 2/3, reszta to chlorek wapnia i magnezu. Dlatego prawdziwi *gourmands* preferują sól odparowaną z wody morskiej – ma ostrzejszy smak.

Saliny morskie

Dlatego jedzmy sól morską! Zawiera poza chlorkiem sodu również chrom, cynk, jod, lit, mangan i wapń. Z wakacji we Francji zawsze przywożę sobie coś takiego, produkowanego w salinach delty Rodanu (Salins) lub bretońskich (Guerande).



Saliny w Stonie (Chorwacja)

<u>Wapń</u> (calcium)

Srebrzystobiały metal, w grupie pokrewnej litowcom (sód, potas i in.), na Ziemi występujący głównie w skałach, bardzo ważny dla fizjologii człowieka. Wapń (Ca):

- uczestniczy w funkcji elektrycznej komórek – skurczach mięśni, w tym mięśnia serca; jego nadmiar powodu je chaotyczną czynność elektryczną + ustanie efektywnej funkcji serca
- jest podstawowym budulcem kości w postaci hydroksyapatytów kości i fluoroapatytów zębów
- odgrywa ważną rolę w reakcji zapalenia i w krzepnięciu krwi.

Dzienne zapotrzebowanie człowieka na wapń waha się od 1 – 1.5 g.

Jego niedobór powoduje krzywicę kości, próchnicę zębów, osteoporozę, zaburzenia krzepnięcia krwi i kurczliwości mięśni, wysoki nadmiar – chaotyczną czynność elektryczną serca. . Nadmiar – powstawanie zwapnień i kamicy narządowej. Jego poziom we krwi podlega ścisłej kontroli hormonalnej, zwłaszcza hormonu przytarczyc - parathormonu.

<u>Potas</u> (kalium)

Miękki metal, zapalający się w zetknięciu z powietrzem, trzyma się go w nafcie lub parafinie; *per analogiam* z wapniem – ważne są jego pochodne, zwłaszcza

chlorek. Kationy potasu (K) maja zasadnicze znaczenie dla utrzymania potencjału elektrycznego błon komórkowych, przewodnictwa nerwowego i kurczliwości komórek mięśni. Nagły wzrost stężenia potasu we krwi powoduje zatrzymanie akcji serca *(asystolia)* – patrz tzw. łowcy skór i afera łódzka.

Fosfor (*phosphorus*)

Inny bardzo ciekawy pierwiastek. Czysty fosfor (P)mało kto normalny kojarzyłby z życiem – najczęstsza odmiana alotropowa – fosfor biały, biała, lepka substancja – truje śmiertelnie już przy dawce 0.1 grama, zapala się w kontakcie z tlenem, grzejąc się do 1.300 stopni C, dlatego trzeba go trzymać pod wodą, ale jak już się zapali, woda go nie zgasi. Nb. stąd zastosowanie w amunicji zapalającej. Świeci w ciemności – tyle dobrego (fosforencja). Mniej ważne odmiany alotropowe to fosfor czarny, czerwony i fioletowy. Z zastosowań bardziej pokojowych fosfor czerwony wchodzi w skład draski zapałek, jeżeli wiecie, co to jest zapałka. Pochodne fosforu wchodzą w skład ważnych nawozów rolniczych – superfosfatów.

W życiu codziennym możecie się truć dużymi ilościami fosforu w formie Coca-Coli, czyli mieszanki karmelu, kofeiny i kwasu ortofosforowego. Chyba nie robi dobrze ząbkom. Smacznego.

Natomiast - związki fosforu tworzą komórkowy system energetyczny oparty na adenozynotrójfosforanie (ATP) i jego degradacji do adenozynodwufosforanu (ADP) – w zasadzie podstawę życia; również wchodzi w zrąb kwasów nukleinowych (DNA i RNA), a wchodząc w skład hydroksyapatytów stanowi zrąb w kości.

Niedoboru fosforu w pokarmach w zasadzie nie ma, problemem jest sytuacja odwrotna – w żywności fosforu jest tak dużo, że nadmiar eliminowany jest przez nerki, zatem przy uszkodzeniu nerek pojawia się problem hiperfosfatemii – stan poważny, z łamliwością kości i kurczami mięśni.

Ma podstawowy izotop stabilny – P-31 oraz aż dziewięć izotopów – od P-26 do P-36 – wszystkie sztuczne; znaczenie medyczne w medycynie ma fosfor-32, stosowany (dziś już rzadko) w leczeniu chorób krwi.

Siarka (*sulphur*) – podstawy

Primo - Polska ma złoża jedna z największych na świecie, grubość pokładów pod Tarnobrzegiem do 15 metrów, cud gospodarczy epoki niejakiego Edwarda

Gierka, super - tylko po co? Produkcja uboczna przemysłu chemicznego (odzysk z zasiarczonych spalin i paliw, zwłaszcza ropy naftowej całkiem wystarczy - ok. 90% produkcji siarki w świecie). I bardzo dobrze, Siarkopol przestanie truć Gdańsk.

Wtóro: siarka mało się kojarzy z metabolizmem człowieka. Niesłusznie, proszę puścić – *excusez le mot* – bąka. Siarkowodór (H_2S) mniej lub bardziej rozcieńczony.

Siarka - żółty kolorek, cztery izotopy stabilne od S-32 do S-36, trzy - odmiany alotropowe, siarki rombowej , skośnej i amorficznej. Mało – wbrew pozorom - reaktywna chemicznie.

Zniechęcające? Prawdaż? Nieprawdaż. 90% siarki (S) idzie na produkcję kwasu siarkowego, jednego z najpodstawowszych substratów przemysłu chemicznego. Produkcja kwasu siarkowego jest bardzo istotnym parametrem statystycznym rozwoju gospodarczego danego kraju, na niej albowiem polega produkcja nawozów sztucznych, zwłaszcza fosforowych + ługowanie rud. Pomijam fakt, że zapotrzebowanie wzrostu roślin na siarkę jest porównywalne z zapotrzebowaniem roślin na fosfor. Dalej – siarka wchodzi w skład wielu substancji złożonych – między innymi wielu antybiotyków, środków ochrony roślin i detergentów, cementów i środków ochrony roślin

Siarka – chemia fizjologiczna człowieka

Niby niewiele, ale…. Siarka mostkuje dwa bardzo ważne aminokwasy – cysteinę i metioninę, stanowiące integralną część białek. Plus wchodzi w skład mnóstwa witamin. Siarkowodór jest produktem reakcji beztlenowych, stąd okropny smród szpitalnych prosektoriów po otwarciu jelit na sekcji zwłok (zapach zgniłych jaj), wrażliwsi mdleją, bardziej oblatani wszywają uperfumowaną gazę w ramię fartucha lekarskiego i wąchają, czasem pomaga.

Dla organizmu siarka nie jest toksyczna, poza podrażnieniem błon śluzowych jej pyłami, za to jej związki i pochodne owszem!

Chlor (chlorum, chloride)

Nieprzyjemny żółtozielony gaz, fluorowiec, mieszanka dwóch izotopów stabilnych : chloru-35 i chloru-37 w dwuatomowych cząstkach Cl_2. W stanie czystym działa drażniąco na błony śluzowe, zwłaszcza płuc, w dużych stężeniach prowadząc

do obrzęku płuc i śmierci, stąd zastosowanie chloru jako gazu bojowego w I wojnie światowej (p. poniżej).

Ale – związki chloru mają wiele zalet. Np. taki chloroform, chlorowana pochodna metanu był jednym z pierwszych środków znieczulających, dziś już raczej nie (boimy się rakotwórczości). Plus - masa zastosowań w przemyśle chemicznym: nawozów, rozpuszczalników, farb, środków bakteriobójczych, tworzyw sztucznych, etc, etc.

Występowanie - związków chloru w przyrodzie jest masa, przede wszystkim jako jonu chlorkowego, przede wszystkim w masie wód oceanu światowego, głownie jako chlorek sodu, rzadziej chlorek potasu i magnezu. Uwarunkowało to rolę chlorków, przede wszystkim chlorku sodu w fizjologii organizmów żywych, również organizmu człowieka. No bo, jeżeli zjawisko życia zrodziło się w pradawnym morzu , skład chemiczny organizmów żywych musi być echem – czasem dalekim – składu chemicznego oceanu światowego. Nie ma życia bez soli kuchennej. Blok chlorku sodu o kubaturze ponad kilometra sześciennego zastygły kaprysem losu wieki wieków temu w Wieliczce jakiejż legendzie dał początek!

Znaczenie fizjologiczne związków chloru

Dzienne spożycie chlorku sodu wynosi ok. 20 gramów. Jest wszędzie, w wodzie pitnej i pożywieniu. Dużo za dużo, dlatego nadmiar sodu jest eliminowany przez nerki. Bez chlorku sodu żyć nie sposób, choć jego nadmiar zabija w krótkim czasie (*vide* rozbitkowie pełnego oceanu), w mniejszych, ale przewlekłych dawkach indukuje nadciśnienie tętnicze.

Wszelako – bez chlorku sodu żyć nie sposób. Jego stałe stężenie 0.9% w osoczu krwi (tzw. sól fizjologiczna) stabilizuje równowagę mineralną krwi, w jego niedoborze krwinki czerwone pękaja, w nadmiarze – kurczą się.

Kwas solny – HCl – wydzielany w żołądku - stanowi integralną część chemii trawienia.

Interludium – czarna legenda chloru i prof. Fritz Haber

W przebiegu I wojny światowej fronty zastygły. 22 kwietnia 1915 roku z linii okopów niemieckich pod Ypres (Belgia) z zakopanych tam butli gazowych żółtozielona chmura chloru popłynęła w kierunku pozycji francuskich. Żołnierze

francuscy dusili się i umierali w chlorowym obrzęku płuc (5.000 ofiar tego poranka). Na chwilę przełamano front.

Wynalazcą tej skądinąd zabronionej przez konwencję haską (1907) metody był niemiecki noblista (1918) Fritz Haber, również ojciec przemysłowej produkcji nawozów azotowych, wynalazca fosgenu i cyklonu B; tragiczna postać. Niemiecki nacjonalista, Żyd, w roku 1933 został zmuszony do migracji przez Hitlera; jego żona Clara, też chemiczka, zastrzeliła się w proteście przeciwko temu zastosowaniu chloru (1915), sam Haber zmarł w zapomnieniu na emigracji. Nikt nie podał mu ręki. Motto: nie dajcie się zwieść ideom nadwartościowym, myszki małe.

Magnez (*Magnesium*)

Magnez (Mg) jest srebrzystym metalem z szeregu wapniowców/berylowców, pokrewnym wapniowi, strontowi i radowi, w organizmie człowieka ma role podobną do wapnia. Ważny przede wszystkim dla biochemii roślin (chlorofil); Organizm człowieka zawiera ok. 25 g magnezu, połowa w kościach, ćwierć w mięśniach, reszta w płynach ustrojowych, zwł. w mózgu. Magnez jest ważny w utrzymywaniu równowagi osmotycznej i (obok wapnia) czynności elektrycznej. Objawami niedoboru magnezu mogą być: nagłe zawroty głowy, bolesne skurcze łydek, uczucie odrętwienia i mrowienia w kończynach, niedobór magnezu może być ważnym czynnikiem powstawania depresji. Działanie magnezu wzmacnia witamina B6.

Mikroelementy – żelazo (ferrum*, iron*)

Organizm człowieka zawiera żelazo (Fe) wagi dwóch gwoździ. Pozornie niewiele. Ale – bez żelaza żyć trudno. Ponieważ:

- żelazo jest elementem podstawowego nośnika tlenu – hemoglobiny, również :
- mioglobiny – białka biorącego udział w magazynowaniu tlenu w mięśniach, również:
- mnóstwa enzymów zasadniczych dla metabolizmu komórkowego: katalazy, peroksydazy, cytochromu

Dobowe zapotrzebowanie na żelazo wynosi: 10 mg u mężczyzn, 20 mg u kobiet (utrata żelaza w krwawieniu miesiączkowym), 30 mg u kobiet karmiących.

Niedobór żelaza:

- niedokrwistość (*anaemia*) – jako najbardziej banalna konsekwencja – przy niedoborze żelaza, wtórnie -hemoglobiny krwinki czerwone są słabe i blade (tzw. niedokrwistość niedobarwliwa), ale nie wyłącznie:
- n.b. niedokrwistość może również wynikać z niedoborów witaminowych – wit. B12 lub kwasu foliowego – tzw. anemia złośliwa, wówczas podawanie żelaza nie pomaga
- może się również zdarzyć przeładowanie organizmu żelazem - tzw. hemochromatoza, mocno uszkadzająca wątrobę

Mikroelementy – <u>jod</u> (*iodum, iodine) – *mały, ale zuchwały*

<u>Jod</u> (I/J)jest bardzo ciekawym pierwiastkiem. Zacznijmy od chemii czystej: jod to pierwiastek z grupy fluorowców, czyli halogenów; jest to ciało stałe o niebieskawo-metalicznym połysku, sublimujące do gazu bez fazy ciekłej, poza izotopem stabilnym – jodem-127 posiada dwadzieścia pięć izotopów promieniotwórczych od - 108 do J-144; J-124, J-123, J-125, J-129, i najważniejszy – J-131 są ważne w medycynie. I nie tylko.

Na jodzie pracują ważne narządy dwa: ślinianki (ważne nieco mniej) i tarczyca (ważna bardzo). Dzienne zapotrzebowanie na jod to ok. 200 mikrogramów - parę gramów jodu w całym życiu człowieka, ale – niedobór wiedzie do poważnych stanów chorobowych. Kilogram warzyw zawiera 20 mikrogramów jodu, ryb do 200 mikrogramów, ale większość i tak pochodzi z wody pitnej.

<u>Interludium</u>. Dość zabawnym źródłem jodu było *guano*, ptasie g……, czyli nawóz rolniczy sypany po polach w XIX wieku i początkach XX wydobywany na skałach wybrzeża Chile. Na pacyficznym wybrzeżu Chile jest masa ryb, stąd ptaki +++ i guano z dużą zawartością jodu, poza fosforanami. Na wyspie Chincha grubość pokładów guana dochodzi do 12 m. Zwłaszcza Niemcy wielkimi żaglowcami (tzw. *windjammerami*) sprowadzali guano setkami tysięcy ton i ostro je sypali na polach m.in. Śląska i Pomorza. Stąd odrębności epidemiologii chorób tarczycy tamże (odbicie), nawet do dnia dzisiejszego.

Obecnie popularność guana wraca w związku z modą na rolnictwo ekologiczne, co raczej nie zagraża naszym skromnym źródłom guana w jaskiniach Jury Ojcowskiej.

Niedobór jodu w diecie wywołuje powiększenie tarczycy (wole), gdy znaczny – jej niedoczynność (niedobór hormonów tarczycy). Niedoczynność tarczycy u dzieci może wywołać niedorozwój umysłowy (kretynizm tarczycowy), u dorosłych otyłość i przedwczesną miażdżycę tętnic. W Polsce obszarami endemicznego niedoboru jodu są tereny górskie: w Polsce Tatry i Sudety (osoba tzw. *sietnioka*, czyli kretyna tarczycowego), w Europie Alpy (przedmiotem szyderstw są mieszkańcy prowincji Steiermark); przed wprowadzeniem jodowania soli kuchennej były obszary z występowaniem wola do 70% populacji. Dziś problemu wrodzonej niedoczynności tarczycy w zasadzie nie ma, każdemu noworodkowi obowiązkowo oznacza się przy porodzie poziom hormonów tarczycy we krwi. Nadmiar jodu w diecie może powodować nadczynność tarczycy , aczkolwiek z reguły jej przyczyny są zupełnie inne.

Radioizotop jodu J-131, rzadziej J-123 są kluczowe w leczeniu i obrazowaniu chorób tarczycy, jod-124 w diagnostyce PET (pozytonowa tomografia emisyjna), jod-125 w diagnostyce laboratoryjnej; radioizotop J-129 (T1/2 -15.7 mln lat służy w datowaniu wieku meteorytów).

<u>Fluor</u> (*fluorum, fluoride*)

Żółtozielony gaz o silnym zapachu podobnym do chloru w występujący w połączeniach dwuatomowych F_2. w roztworach wodnych jako jon fluorkowy. Silnie trujący. Chemicznie najaktywniejszy z niemetali, reaguje nawet z gazami szlachetnymi (ksenonem i kryptonem), kwas fluorowodorowy jest jedynym, który trawi szkło.

Biologicznie ma znaczenie jako budulec kości, a zwłaszcza zębów przez fluoroapatyty – twardsze i bardziej odporne chemicznie niż hydroksyapatyty, z tego względu dodaje się go do past do zębów, celem zwiększenia ich odporności na próchnicę. Są miejsca, gdzie fluoryzuje się kanalizacyjną wodę pitną.

Ale uwaga! Przewlekła ekspozycja na fluor jest bardziej toksyczna niż ekspozycja na cyjanowodór (tzw. kwas pruski), przewlekła ekspozycja na fluorki może powodować fluorozę – łamliwość kości i przebarwienia zębów, z tego względu należy mieć świadomość, ile fluoru jest w wodzie pitnej w danej miejscowości (*consultez votre mairie…)* W Gdańsku nie sposób się tego dopytać; na przykład w Malborku stężenie fluoru w tzw. kranówie jest bardzo wysokie. Z tego względu na

świecie wycofuje się z fluorowania wody pitnej jako elementu profilaktyki stomatologicznej. Podobnie poziom produkcji freonów - fluorowanych węglowodorów alifatycznych - stosowanych w chłodnictwie i jako gaz nośny w aerozolach, zwłaszcza kosmetykach został zamrożony na poziomie roku 1987 (Konwencja Montrealska) ze względu na udowodniony udział fluoru w niszczeniu warstwy ozonowej górnych warstw atmosfery.

Fluor-19 jest stabilny, ma trzy syntetyczne izotopy – 17, 18 i 20, z których duże znaczenie ma w medycy nie fluor-18 (T1/2 = 109 minut, podstawowy izotop w diagnostyce obrazowej metoda PET (pozytonowej topografii emisyjnej jako 18-fluorodeoksyglukoza, fluorometionina i inne.

Mikroelementy: cynk (*zincum, zinc*)

Srebrzysty metal z szeregu cynkowców (cynk, kadm, rtęć i kopernik).

Posiada aż 23 izotopy w przedziale liczb masowych od 57 78, cztery z nich to izotopy trwałe.

Biologicznie cynk (Zn) ma m.in. znaczenie w odruchu erekcji, stąd być może legenda o znaczeniu ostryg jako afrodyzjaku. A może to nie legenda? Na poważnie, cynk ma istotne znaczenie dla gojenia skóry, jest używany w szeregu leków dermatologicznych (maść cynkową używano w Egipcie do gojenia ran 5.000 lat temu). Sądzi się również, że znaczna część zaburzeń smaku i węchu ma źródło w niedoborze cynku. Wchodzi w skład ok. 70 ważnych enzymów, najważniejszy to anhydraza węglanowa krwinek czerwonych (70% cynku ustroju), głęboko wchodzi w metabolizm witamin, zwłaszcza witaminy A. W organizmie niby tylko 2 gramy, ale bardzo ważny.

Miedź (*cuprum, copper*)

Miedź (Cu) to tylko 100 mg organizmu człowieka, dość ważna, wchodzi w skład wielu enzymów, ale o niedobór pożywieniu miedzi jest dość trudno – w pożywieniu jest jej wystarczająco dużo.

Toksyczny dla człowieka może być nadmiar miedzi – z tego względu już dość dawno rozstano się z miedzianymi naczyniami kuchennymi – nawet mimo pobielania cyną - zielona zieleń miedziowa – tzw. *grynszpan*, mieszanka octanów miedzi, zielony nalot garnków i sztućców jest dość toksyczna.

Na skutek defektu enzymatycznego może dojść do przeładowania miedzią wątroby i jej uszkodzenia (tzw. ch. Wilsona).

Patologia i toksykologia: ołów, rtęć, krzem

Ołów (*plumbum, ang. lead*) to miękki szary metal o bardzo szerokim zastosowaniu przemysłowym – jeden wielki koszmar, jeżeli chodzi o toksyczność samego metalu.

Ołów (Pb) służy do produkcji akumulatorów, amunicji i śrutu, wielu farb, rur, kabli i wykładzin zbiorników, szkła ołowiowego; tzw. kryształów (np. dla chryzantem złocistych w kryształowym wazonie)

Toksyczny jest już sam metal (jego pary), jeszcze bardziej jego sole i tlenki; mogą wchłaniać się również przez skórę. Ważnym czynnikiem toksycznym był w przeszłości czteroetylek ołowiu, przeciwstukowy dodatek benzyn, dziś już nie. Ołów gromadzi się w krwinkach czerwonych i kościach, blokuje mnóstwo ważnych enzymów komórkowych, ostre zatrucie ołowiem. Nadmiar ołowiu ściąga się z organizmu za pomocą związków organicznych wiążących metale, tzw. chelatów, najbardziej znany jest wersenian wapniowy Ca(EDTA).

Ostre zatrucie ołowiem wywołuje, porażenie mięśni i kolkę ołowiczą. W ołowicy przewlekłej dochodzi zapalenie wielonerwowe, uszkodzenie czynności szpiku kostnego i mózgu.

Ołów ma swoje znaczenie w technologii i ochronie radiologicznej:

osłony ołowiane hamują promieniowania jonizujące lepiej niż beton, wchodzą w skład osłon w pracowniach radiologicznych, radioterapeutycznych i radioizotopowych, fartuchy z gumy ołowianej (ołów 30% + kauczuk), osłon pacjentów poddawanych radioterapii etc., płyty ołowiane wbudowywane są w ściany i drzwi pracowni radiologicznych (alternatywną rolę odgrywa beton i związki baru, np. w postaci tzw. barytobetonu). Płyty ołowiane wchodzą w skład większości aparatury medycznej stosowanej w radiologii, radioterapii i medycyny nuklearnej, zwłaszcza segmentów ogniskujących strumienie promieniowania jonizującego, tzw. kolimatorów.

Rtęć (*hydrargyrium, mercury*)

O rtęci (Hg) można powiedzieć jedno dobre słowo – w odróżnieniu od kadmu nie jest wybiórczo toksyczna dla papug (krwawa biegunka, drgawki, dezorientacja ptaka). Tyle dobrego dla papug. Ale na tym dobre słowo o rtęci się kończy.

Rtęć w temperaturze pokojowej występuje w formie ciekłej jako jedyny metal, stąd łatwo paruje, stąd wysoka toksyczność jej pary. Jest wyjątkowo toksyczna dla błon biologicznych.

Wchodziła w skład termometrów, barometrów i aparatów do mierzenia ciśnienia tętniczego krwi (sfigmomanometrów), stąd jego wartości do tej pory podaje się w milimetrach słupka rtęci; wartość prawidłowa ok. 150/90. Już nie. Z powodu jej toksyczności (p. poniżej) + postępów techniki.

Ostre zatrucie rtęcią to ślinotok i porażenie układu oddechowego (rtęcica), przy odrobinie pecha toksyczne może być stłuczenie termometru (neutralizacja przez zasypanie pyłem cynku lub roztworem tlenku żelaza); częściej zdarza się jednak zatrucie przewlekłe, głównie o charakterze zawodowym, cechujące się zapaleniem śluzówek przewodu pokarmowego, uszkodzeniem ośrodkowego układu nerwowego z mnóstwem objawów neurologicznych, zapaleniem śluzówki jamy ustnej i wypadanie zębów. Co ciekawe, przez blisko 400 lat rtęć była naczelnym lekarstwem na kiłę (syfilis), najczęściej w formie wdychania par rtęci w specjalnym piecu.

Z tego względu rtęć jest wrogiem publicznym i wycofuje się ją z obiegu, gdzie tylko się da. Termometry rtęciowe zostały wycofane w Unii Europejskiej na rzecz elektronicznych, rtęciowe aparatu mierzenia ciśnienia tętniczego krwi zostały wymienione na zegarowe lub cyfrowe, to samo dotyczy żarówek. Na czołowe toksykologiczne źródło rtęci wyrastają ryby morskie, żyjące w środowisku ścieków przemysłowych, łatwo kumulujące rtęć, dużej klasy problem z tym maja Włosi w delcie Padu i Japończycy. W Japonii słynna była choroba z Minamaty. W ściekach z fabryki tworzyw sztucznych Chisso Corporation było tyle metylorteci, że 10.000 osób zostało zatrutych rtęcią, u 2.300 osób wystąpiła pełnoobjawowa rtęcica, 2/3 z nich zmarło.

Krzem (*silicum*)

Krzem (Si) jest pierwiastkiem z grupy półmetali, drugim, co do częstości występowania - po tlenie , pierwiastkiem składającym się na skorupę Ziemi – około

ćwierci (26%). Dwutlenek krzemu (SiO_2) i jej odmiany to podstawowy budulec większości skał.

Krzem jest ulubionym pierwiastkiem fizyków i techników, każdy chciałby pracować w Sillicon Valley w Kalifornii; na krzemie, prócz germanu, galu, kadmu i indu oparte są półprzewodniki.

Ale – w przeciwieństwie do częstości występowania – jej rola biologiczna jest stosunkowo niewielka. Bardziej zaznacza się u roślin jako budulec łodyg – królem jest tu niejaki skrzyp polny oraz okrzemki, stąd większość krzemu przyswajanego przez człowieka pochodzi z mleka i jego przetworów. Jest ważnym składnikiem osłony skorupiaków. Człowiek dziennie potrzebuje 20 – 30 mg krzemu głownie dla wzmacniania tkanki łącznej: kości, ścięgien i skóry, stąd jego pewna rola w przemyśle farmaceutycznym. Większa – i negatywna - rola krzemu leży jednak w patologii. Związki krzemu zabiły miliony ludzi.

Pylica krzemowa (krzemica)

Pylica płuc to oczywiście nie tylko narażenie na pył krzemionki. W grę wchodzi również węgiel, także pyły berylu, żelaza, cyny, siarczanu baru, azbestu i talku. Pyły te osadzając się w płucach powodują włóknienie , czasami ziarniste, zarastanie światła pęcherzyków płucnych, kaszel, niewydolność oddechową, niezdolność do wykonywania zawodu ok. 40 r.ż. i śmierć; zawodowa choroba górników; mimo środków ochrony do tej pory krzemica jest chorobą zawodowa w kamieniołomach; w Polsce w świętokrzyskiem i w Sudetach.

Wybrane elementy chemii fizycznej

Chemia fizyczna zajmuje się opisem zjawisk fizycznych zachodzących w trakcie reakcji chemicznych oraz jako ich rezultatów.

Zaliczamy do niej tradycyjnie chemię budowy cząstek, termodynamikę chemiczną, kinetykę i katalizę chemiczną, elektrochemię, fotochemię i fonochemię, magnetochemię i chemię kwantową, chemię radiacyjną, również chemię koloidową i chemię teoretyczna.

Fizyka chemiczna jest zawężeniem chemii fizycznej, zajmuje się spektroskopią, częścią fizyki kwantowej, fizyki roztworów i ciała stałego, ale w sumie w sumie podział ten jest dość umowny. Jak fizyk zajmuje się chemią uważa się za fizyka chemicznego i na odwrót.

Poniżej omówimy niektóre zagadnienia chemii fizycznej.

Termodynamika chemiczna

Termodynamika chemiczna to pogranicze chemii i fizyki, opisująca efekty energetyczne towarzyszące reakcjom chemicznym posługującą się znanymi wam pojęciami z zakresu termodynamiki ogólnej, zwłaszcza temodynamicznymi funkcjami stanu: entropii, entalpii i energii swobodnej. Prócz tego termodynamika chemiczna posiada własne specyficzne armamentarium pojęciowe: entropii i entalpii reakcji, entalpii tworzenia wiązania, molowego ciepła właściwego etc. Zagadnienia te będziecie Państwo mieli omówione na zajęciach z termodynamiki.

Kataliza chemiczna

Katalizator jest substancją zmieniającą szybkość reakcji chemicznej w układzie reagentów. Przyspieszającą lub zmniejszającą, aczkolwiek w tym drugim przypadku pojęcie katalizy ujemnej uważa się za błędne, mówiąc raczej o inhibicji i inhibitorach jako odrębnym pojęciu chemii.

Katalizator polega obniża energię reakcji i przyspiesza ją, po zakończeniu pozostając w układzie w niezmienionej postaci i energii chemicznej, stąd nie wpisuje się go w schemat reakcji chemicznej ; istnieje skądinąd tzw. autokataliza, gdzie jeden z reagentów (produkt lub substrat) jest katalizatorem. Związek zużywający się w procesie reakcji chemicznych jest nie katalizatorem, a inicjatorem.

Klasyczna kataliza chemiczna

Katalizator homogeniczny znajduje się w tej samej fazie, co reagenty, na przykład rozpuszczony w roztworze; katalizator heterogenny, np. kontaktowy to faza odrębna.

Przykładem katalizatora kontaktowego jest reaktor katalityczny, czyli katalizator samochodowy. Katalizator samochodowy jest porowatą strukturą podobną do plastra miodu o powierzchni ok. 2.5 m^2. Na powierzchni tej rozwinięta jest ultracienka warstwa 2 – 3 g platyny lub rodu. Katalizator redukuje tlenki azotu No_x oraz utlenia węglowodory i tlenek węgla CO.

Innym ważnym przykładem katalizy jest utlenianie SO_2 do SO_3 w obecności tlenku wanadu w produkcji kwasu siarkowego,.

Biokataliza

Na biokatalizatorach polega większość przemian biochemicznych organizmów żywych. Biokatalizatorami są przede wszystkim enzymy, również witaminy i hormony, wiele leków.

Biokatalizatory mają ważną role przemysłową: odgrywają fundamentalną rolę na przykład w:

- fermentacji: beztlenowej przemianie cukrów, stanu gdy biorcą elektronu jest nie tlen, ale związek organiczny; spotykana wśród bakterii i grzybów, będących podstawą przemysłu piwowarskiego, winiarskiego i spirytusowego lub
- produkcji biogazu, czyli beztlenowej fermentacji obornika i innych odpadów organicznych.

Enzymy

Są wielkocząsteczkowymi substancjami organicznymi przyspieszające procesy biochemiczne organizmów żywych. Składają się zwykle z grypy czynnej (prostetycznej) i jakiegoś białka prostego, rzadziej biokatalizatorami są fragmenty DNA lub RNA.

Prawie wszystkie reakcje biochemiczne są sterowane biokatalizą dla dwóch prostych powodów: oszczędności energii i czasu. Są w stanie katalizować miliony

reakcji na sekundę, najbardziej skrajny przypadek to skrócenie czasu reakcji z tryliona lat to 10 milisekund.

Enzymy sterują procesami budowy komórek i tkanek (anabolizm) i ich rozpadu (katabolizm); enzymy zewnątrzkomórkowe odgrywają podstawową role w procesach trawienia, rozkładając składniki pożywienia w przewodzie pokarmowym (amylaza, lipaza, trypsyna, inne), są składnikami wielu leków i toksyn.

Enzymy mają ważne zastosowania biotechnologiczne , czyli wykorzystywania procesów biologicznych na skalę przemysłową: w browarnictwie, serowarstwie, przemyśle skrobiowym, papierniczym, produkcji detergentów; katalaza pomaga spienić kauczuk – a dokładnie lateks - w piankę.

Miewają role zabawne: robaczek świętojański świeci dzięki enzymowi lucyferazie rozkładającego lucyferynę, a chrząszczyk strzel bombardier miota ku wrogom strumień gorącej wody dzięki peroksydazie, rozkładającej egzotermicznie wodę utlenioną do wody i tlenu.

Elektrochemia

Elektrochemia jako dział chemii fizycznej zajmuje się zjawiskami elektrycznymi zachodzącymi w czasie reakcji chemicznych, również własnościami elektrycznymi związków chemicznych.

Dzielimy ją na:

- jonikę: badanie własności elektrolitów i
- elektrodykę, czyli zjawiskami na granicy faz elektrycznie przewodzących (zjawiska elektrodowe).

Inny podział dzieli ją na:

- konduktometrię, czyli naukę o przewodnictwie elektrolitycznym;
- potencjometrię, czyli wiedzę o powstawaniu potencjałów elektrycznych
- oraz elektrolizę, czyli reakcje chemiczne zachodzące pod wpływem prądu elektrycznego

Elektrolity, podobnie jak metale, przewodzą prąd elektryczny, inna jest jednak jego charakterystyka. O ile w metalach przemieszczają się tylko elektrony, w elektrolitach przemieszczają się jony, dodatkowo w czasie wędrówki oddziałując na

siebie, stad bez porównaniu, stąd bez porównania większy opór i większa złożoność zjawisk. M.in. Z tego względu w konduktometrii zamiast oma używa się jego odwrotności – simensa:

1 S= $1\Omega^{-1}$.

Elektroliza

Elektroliza służy nie tylko do ładowania akumulatorów, lecz przede wszystkim do otrzymywania i oczyszczania substancji. Jako elektrolizę określa się całość zjawisk zachodzących w czasie przepływu prądu przez tzw. celę elektrolityczną zawierająca elektrolit i zanurzone w nim elektrody. Zjawisko elektrolizy opisują prawa Faradaya.

Procesy elektrolityczne są trzy:

- wędrówka jonów w roztworze
- procesy przejścia ładunku na elektrodach: utlenianie anionów na elektrodzie dodatniej (anodzie) i redukcja kationów na elektrodzie ujemnej (katodzie)
- reakcje chemiczne zachodzące na elektrodach po procesie przejścia ładunku

Elektroliza ma szerokie zastosowanie w przemyśle w produkcji chloru, wodoru i deuteru, w otrzymywaniu i oczyszczaniu metali: aluminium, litu, sodu i potasu, do pokrywania metali powłokami galwanicznymi.

Potencjometria

Potencjometria jest odwrotnością elektrolizy. Bada zjawiska wytwarzania potencjału elektrycznego w czasie reakcji chemicznych.

W warstwie praktycznej jest instrumentalną metoda analityczną pozwalająca na wyznaczenie stężenia roztworu, jego pH, stałe dysocjacji i iloczyny rozpuszczalności

Potencjometrię wykorzystuje się w pehametrach, czyli woltomierzach elektronicznych wyznaczających pH roztworu.

Ogniwa galwaniczne

Ogniwo galwaniczne to urządzenie wytwarzające prąd stały w drodze rekcji chemicznych. Ma dość ciekawą historię: tradycyjne łączy się je z nazwiskami Galvaniego i Volty w końcu XVIII wieku, zjawiska archeologiczne wskazują jednak,

że złotnicy babilońscy potrafili galwanicznie złocić swoje wyroby dwa tysiące lat wcześniej.

Ogniwo galwaniczne składa się z dwóch elektrod zanurzonych w elektrolicie, najbardziej znane są akumulatory i baterie elektryczne, najbardziej znany jest klasyczny akumulator kwasowo-ołowiowy Plantego, w którym katodą jest siatka ołowiu, anodą tlenek ołowiu PbO_2. Baterie alkaliczne są zwykle oparte na elektrolitach zasadowych, elektrody są oparte na niklu, kadmie, względnie najnowocześniejszymi są baterie niklowo-metalowo-wodorkowe *(Ni-MH – Nickel-Metal-Hydride).*

Jak to działa? W czasie ładowania na anodzie stanowiącej stop kadmu, manganu, magnezu, kobaltu i aluminium tworzą się wodorki, rozpadające się w czasie rozładowywania. Elektrolitem jest wodorotlenek potasu.

Baterie NiMH są dwu/trzykrotnie wydajniejsze od niklowo/kadmowych, nie posiadają ponadto uciążliwego tzw. efektu pamięci (nie trzeba ich rozładować do zera, by potem naładować).

Galwanizacja to nie tylko zabawa bateryjkami. Galwanotechnika służy do wytwarzania grubych powłok metali na podłożach niemetalicznych, mogących służyć jako formy wtryskarskie lub odlewnicze lub (galwanostegia) – czuli pokrywanie cienkimi warstwami metalu innych metali (złocenie, srebrzenie) lub szkła (wytwarzanie luster).

A przy okazji…. baterie słoneczne, jądrowe, betawoltaiczne

Ogniwo słoneczne (fotoogniwo, ogniwo fotowoltaiczne) konwertuje energię promieniowania słonecznego na prąd elektryczny w wyniku zjawiska fotowoltaicznego, czyli przemieszczenia elektronów pod wpływem fotonów o energii większej niż szerokość przerwy energetycznej półprzewodnika do obszaru n. Przemieszczenie ładunków powoduje powstanie potencjału elektrycznego.

Baterie słoneczne oparte są na półprzewodnikach: najczęściej krzemie, również germanie i selenie. Standardowe fotoogniwo krzemowe daje napięcie ½ wolta, dlatego łączy się je szeregowo w baterie słoneczne.

Główny minus: energia z ogniw fotowoltaicznych jest ok. 10 x droższa w porównaniu z energetyka jądrową (0.6 €/kWh, być może da się ściąć do 0.3 €/kWh, niżej chyba nie).

Plusy – bardzo ekologiczne oraz nie wymaga budowania linii przesyłowych elektryczności. Z tego względu stosuje się je w odległych od linii budynkach, okolicach bezludnych (*obok pustynia Mojave*, na jachtach, w kosmosie (tam to jest masa światła słonecznego!)





Piec słoneczny Four Solaire Odeillo w Pirenejach

Energię słoneczną można przetworzyć na prąd również pośrednio , przez ciepło ogniskując światło za pomocą wielkich luster. Można osiągnąć temperaturę do 3.000°!

Baterie jądrowe

Bateria jądrowa składa się z dwóch elektrod przedzielonych próżnią. Jedna z nich zawiera radioizotop emitujący promieniowanie beta, czyli ładuje się dodatnio, druga przyjmując elektrony ładuje się dodatnio - proste to i nieskomplikowane- może pracować do kilkudziesięciu lat na długożyjących, niskoenergetycznych radioizotopach typu tryt, pluton-238 lub technet-99. Wymagają dużej powierzchni elektrod, stąd większą karierę zrobiły baterie betawoltaiczne oparte na płytkach półprzewodnikowych ze złączem p-n, czyli zasadzie trochę podobnej do ogniwa fotowoltaicznego. Ze względu na małe rozmiary mogą zasilać podskórnie umieszczone rozruszniki serca.

Korozja

Ciemną stroną zjawisk galwanicznych jest korozja metali – w znacznym stopniu również proces elektrochemiczny. Korozja czysto chemiczna jest względnie rzadka – albo w otoczeniu absolutnie suchych gazów, albo w otoczeniu dielektryków, nie przewodzących prądu elektrycznego. Np. żelazo nie rdzewieje (rdza - uwodniony

tlenek żelaza Fe_2O_3) w całkowicie suchym powietrzu oraz w wodzie pozbawionej tlenu.

Podstawą korozji elektrochemicznej jest tworzenie się na powierzchni metalu ogniw korozyjnych; jej elektroda mi są krople wody w których rozpuszcza się tlen, dwutlenek węgla, tlenki siarki i in. oraz metal, w którym mogą być wtrącenia lub elementy innego metalu (np. styk kadłuba i śruby statku) albo węgiel w stalach stopowych; również w wyniku korozji naprężeniowej np. w blachach samochodowych po stłuczce.

W ogniwie korozyjnym od powierzchni żelaza odrywa się atom żelaza jako dwuwartościowy anion, pozostawiając dwa elektrony, czego skutkiem jest powstanie potencjału elektrodowego. Jeżeli w wodzie znajduje się rozpuszczony tlen, najpierw powstaje wodorotlenek żelaza, a potem hydrat $Fe_2O_3 * nH_2O$, czyli rdza. Jeżeli w wodzie tlenu i wodoru nie ma – nie ma rdzewienia, stąd można wodę transportować stalowymi rurami.

Korozja jest procesem nieuniknionym, ale można ja spowolnić pokrywając metal czymś odcinającym dopływ tlenu (pomalować lub poniklować); można metal wypolerować – bardzo spowalnia; rurom podziemnym można zapewnić ochronę katodową przed prądami błądzącymi, gdzie rolę korodującej się anody mogą pełnić np. płyty cynku.

Zjawiska elektrochemiczne w bioimplantach

Niebagatelne znaczenie mają zjawiska elektrochemiczne w implantach metalowych w medycynie. Implant musi być dopasowany bioelektrycznie, czyli mieć własności elektryczne i mechaniczne podobne do tkanki otaczającej, a o to niełatwo. Implantów jest masa. Stomatologia – korony, wypełnienia, implanty zębowe; implanty kostne w ortopedii, rozruszniki serca, stenty naczyniowe. Poza odpowiednią wytrzymałością mechaniczną powinny być neutralne chemicznie i nietoksyczne miejscowo lub ogólnie, nie alergizować, być odporne na korozję bioelektrochemiczną. Różnica potencjału elektrycznego na granicy metal/płyny ustrojowe powodują okoliczny rozrost tkanki łącznej i równoległe obniżenie odporności na kolonizację bakteryjną. Przy odrobinie pecha może dość do indukcji nowotworu, dość złowrogi jest tu kobalt i chrom. Za szczególnie elektrotoksyczne uznaje się kobalt, magnez i jego stopy, brązy aluminiowe. Niskotoksyczne jest złoto,

tytan, tantal i niektóre stale. Dlatego mała śrubka do implantu zębowego kosztuje ok. 800 zł, a implanty są takie drogie :(

Technologia tytanu w ogóle jest niesamowita: jest to metal o najwyższej znanej wytrzymałości mechanicznej w stosunku do ciężaru, całkowicie niealergizujący i nietoksyczny, o odporności na korozję porównywalną z platyną. Stąd kariera w przemyśle lotniczym i zbrojeniowym oraz jako składnik implantów biomedycznych.

Fotochemia

Fotochemia wbrew pozorom nie zajmuje się tylko światłem: jest to całość reakcji chemicznych zachodzących pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego.

Promieniowanie elektromagnetyczne może reakcje chemiczne indukować, przyspieszać i hamować, zmieniać wielokierunkowo ich przebieg, modyfikować strukturę produktu finalnego. Bezpośrednio lub pośrednio. Dużo może.

Podstawowe prawa fotochemii to tzw. oczywiste oczywistości, podaję je w celach porządkowych:

- prawo Grotthusa–Drapera mówi, że promieniowanie musi być zaabsorbowane, aby wywrzeć jakikolwiek efekt na przebieg reakcji
- prawo Starka-Einsteina, że jeden foton może być zaabsorbowany tylko prze jedną cząsteczkę chemiczną; tzw. prawo ekwiwalentności wzbudzenia.

Reakcji fotochemicznych jest *multum*: fotocykloaddycja, fotodysocjacja, fotoizomeryzacja, fotoutlenianie, fotoredukcja, fotopodstawianie, fotoprzegrupowanie…… okropność.

Fotochemię dzielimy na fotochemię stosowaną: fotochemiczne metody syntezy, fotopolimeryzację, generowanie wodoru z wody, proces fotograficzny, fotochemiczne usuwanie zanieczyszczeń; fotochemię atmosfery i fotobiologię: chemię widzenia, fotochemię kwasów nukleinowych i białek oraz fotosyntezę.

Zwyczajowo w ramach fotochemii omawia się również zagadnienia fluorescencji, fosforescencji i chemiluminescencji.

Fotodysocjacja

Fotodysocjacja lub fotoliza to rozkład związku chemicznego pod wpływem światła. Najbardziej znany przykład to oczywiście błony światłoczułe w fotografii oparte przede wszystkim na bromku srebra rozpadającego się fotolitycznie na brom i metaliczne srebro. (*Nb.* – Panowie – ostrożnie z bromem – hamuje syntezę testosteronu!) Odwracalnie. Mimo wszystko bromkami ostro chrzciło się herbatkę rekrutów w armii PRL i podobno w seminariach duchownych.

Ale to nie tylko fotografia. Fotolizie ulegają cząsteczki B_2 do jonów bromkowych, tlenek azotu do podtlenku azotu, czterochlorek węgla i in.

Fotodysocjacja cząsteczek O_2 odgrywa podstawową role w powstawaniu warstwy ozonowej górnych warstw atmosfery ziemskiej. Ultrafiolet krótszy niż 0.0002 mm na wysokości 20 km i wyżej rozbija O_2 do pojedynczych atomów, które łączą się w ozon O_3. Ozon skądinąd również mniej więcej po trzech miesiącach ulega fotolizie, stąd ozonosfera to stan równowagi powstawania i rozpadu ozonu, a w kategoriach fizycznych – ochrona powierzchni przez kosmicznym UV.

Chemia widzenia

Podstawą chemii widzenia jest izomeryzacja retinalu – niebiałkowego składnika rodopsyny, światłoczułego barwnika siatkówki. Cis-retinal pochłaniając foton przechodzi w formę trans- , tzw. lumirodopsynę, nietrwałe białko, które rozpadając się do retinalu i opsyny, generuje impuls elektryczny procesu widzenia

W siatkówce oka znajdują się dwa rodzaje komórek światłoczułych: pręciki i czopki. Pierwsze są czułe na nawet małe natężenie światła, ale nie rozróżniają barw. Dlatego w nocy wszystko jest czarne; czopki – odwrotnie i w trzech odmianach: wrażliwych odrębnie na światło fioletowo-niebieskie, zielono-żółte i czerwono-pomarańczowe. Pobudzenie wszystkich czopków powoduje wrażenie bieli, brak pobudzenia to czerń, a reszta barw zależy od odbijania lub pochłaniania fali świetlnej. Ze zmieszania trzech/sześciu barw podstawowych może powstać 16 milionów barw i odcieni, dodatkowo zależy to od widma światła. To samo wdzianko może inaczej wyglądać w świetle dziennym i przy świetle świetlówek, prawda, dziewczyny?

Fotosynteza

Fotosynteza to autotroficzny sposób odżywiania się roślin, sinic i niektórych bakterii (zielonych i purpurowych), przy udziale światła wytwarzający substancje organiczne z chlorofilem lub bakteriochlorofilem jako mediatorem. Uproszczony wzór fotosyntezy:

$$6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

nie oddaje całej złożoności zagadnienia, reakcja jest wielostopniowa - wiodąca przez triozy; osią procesu fotosyntezy jest fotoliza wody (faza jasna)

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2$$

i powstawanie innych związków (ATP, NADH, H^+) potrzebnych do uruchomienia tzw. cyklu Calvina, czyli fazy ciemnej. Ciekawostka – bakterie fotosyntetyzujące nie potrzebują wody, nie wytwarzają tlenu. Donorem elektronów jest wodór lub siarkowodór.

Ale… czyby/gdyby udało się wymyśleć sztuczną fotosyntezę ….. W końcu sprawa prosta - wyrabiamy tlen i glukozę z wody i dwutlenku węgla, pełno tego dookoła, trzeba tylko znaleźć odpowiedni katalizator. Wyżywienie ludzkości gwarantowane, paliwa kopalne idą w odstawkę, a szejkowie i Gazprom na emeryturę ;)

Luminescencja, fluorescencja, fosforencencja….. inne

Luminescencja, czyli zimne światło, to emisja światła widzialnego wytwarzana przez nierozgrzany termicznie ośrodek. I bez równoległej emisji ciepła.

Do świata fotochemii należy:

- fotoluminescencja – emisja światła wzbudzona poprzednim oświetleniem ośrodka światłem widzialnym, podczerwienią lub UV – fluorescencja lub fosforescencja oraz:
- częściowo scyntylacja: rentgenowska lub radioizotopowa

Poza czystą fotochemią innymi rodzajami luminescencji są:

- chemiluminescencja – w trakcie reakcji chemicznych
- elektroluminescencja – pod wpływem prądu elektrycznego

- elektronoluminescencja (*katodoluminescencja*) – pod wpływem przyspieszonych elektronów
- sonoluminescencja – wywołana ultradźwiękami
- tryboluminescencja – pod wpływem czynników mechanicznych. Uff!

Odrębną kategoria jest bioluminescencja, zimne światło emitowane przez organizmy żywe (p. tzw. robaczek świętojański), ale również ryby, ośmiornice, gąbki, itd. Są to mechanizmy chemoluminescencyjne, ale nie tylko.

Fotoluminescencja, czyli zacznijmy od czystej fotochemii

Fotoluminescencja – czyli wtórna emisja światła po poprzednim wzbudzeniu promieniowaniem elektromagnetycznym:

- wyłącznie w okresie wzbudzenia – fluorescencja - lub
- również dłużej po nim po nim - fosforencencja – nawet do kilkudziesięciu dni.

Pochłonięta energia jest emitowana światłem zwykle o mniejszej energii, niż naświetlająca, ale w fali o dłuższej długości – zasada zachowania energii – energia fotonu emitowanego nie może być wyższa od padającego.

Fluorescencja to podstawa działania świetlówek; zalety –oddaje mniej energii – O.K. - niż użyte do wzbudzenia promieniowanie UV, ale nie traci na wytwarzanie podczerwieni tyle energii jak żarówka konwencjonalna, dłużej pracuje, ma mniejszą luminację i bezcieniowość; wady – złowroga rtęć + mniej fizjologiczne parametry światła. Fluorescencja znajduje również zastosowanie w mikroskopii fluorescencyjnej, teledetekcji oraz zabezpieczaniu banknotów.

Fosforencja czyli opóźniona emisja światła trwa przynajmniej o 10 ms dłużej niż fluorescencja – dużo dłużej.

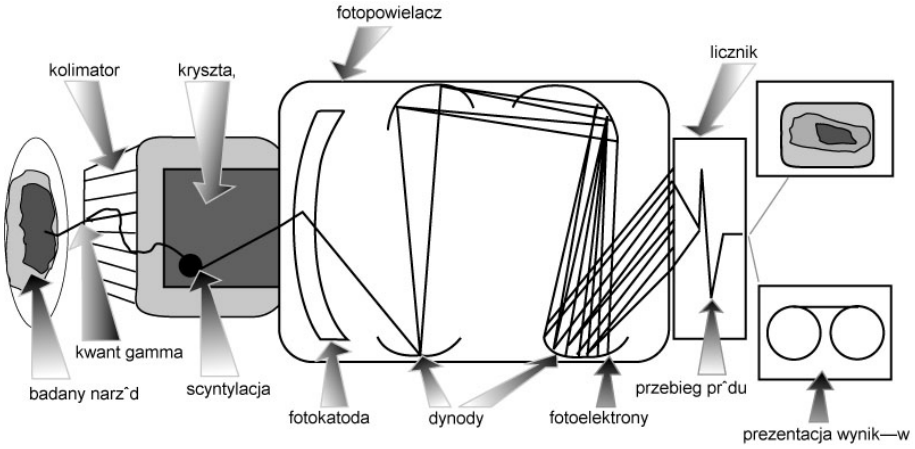
Scyntylacja

Jest to błysk świetlny *łac. (scintilla* – iskra*)*wynikający z absorpcji kwantu promieniowania jonizującego gamma, ale nie tylko. Błysk jest krótki (ok. 10^{-6} s.) i słaby. Błysk wynika z powrotu elektronu ze stanu wzbudzenia do podstawowego.

Scyntylatory mogą być stałe, ciekłe i gazowe, najczęściej stosowane są kryształy: jodku sodu lub siarczku cynku z domieszkami talu lub cynku.

Wykorzystanie: jako podstawowy element budowy gammakamery: urządzenia obrazującego medycyny nuklearnej oraz liczników scyntylacyjnych w roli mierników promieniowania jonizującego.

Schemat budowy gammakamery



Chemiluminescencja

Najstarszym przykładem chemoluminescencji jest biały fosfor (*Phosphoros* – niosący światło). Powoli utleniając się świeci bladym blaskiem, używano go do farb świecących w ciemności. Ale czysty fosfor to silna trucizna. Luminescentami biologicznymi jest grupa heterogennych pigmentów o najróżniejszej budowie o wspólnej nazwie lucyferyn (*łac. Lucipher – niosący światło),* powoli utleniających się pod wpływem enzymu lucyferazy. Co świeci? Wzbudzony tlen, tak zwany tlen singletowy przechodzący do stanu trypletowego, stąd chemiluminescencja to prawie wyłącznie zagadnienie gospodarki tlenowej.

Wada? Tego światła nie można wyłączyć. Zastosowanie praktyczne? Na przykład spławiki nocnych wędkarzy. Albo lampy alarmowe.

Elektroluminescencja i elektronoluminescencja

Elektroluminescencja zachodzi w gazach i ciałach stałych pod wpływem pole elektrycznego, znajduje zastosowanie w lampach jarzeniowych, jej najczęstszym zastosowaniem są fotodiody elektroluminescencyjne LED *(Light-Emitting Diode).*

Światło jest wytwarzane przez rekombinację promienistą; elektron przechodząc na niższy poziom energetyczny oddaj kwant promieniowania elektromagnetycznego. Fotodiody oparte są na azotkach, arsenkach i fosforkach

galu w zależności od pożądanego koloru, fotodioda RGB daje możliwość mieszanie trzech podstawowych kolorów, a zatem osiągnięcie dowolnego koloru.

Elektronoluminescencja *(katodoluminescencja)* powstaje na skutek bombardowania elektronami, promienia X i UV luminoforu: tlenosiarczku itru w lampach oscyloskopowych i kineskopach kolorowych, halosiarczków wapnia w świetlówkach, wolframianu wapnia w radiodiagnostyce, dość uniwersalnymi luminoforami są siarczki. Dodatek aktywatora (europu, kadmu lub niobu) modyfikuje barwę światła i czas trwania poświaty.

Badania elektronoluminescencyjne maja dość szerokie zastosowanie w geologii, ocenie struktury osadów i skał oraz badaniach krystalograficznych

Fonochemia

Fonochemia, zwana również sonochemią, opisuje wykorzystanie ultradźwięków (rzadziej dźwięku słyszalnego) dla prowadzenia, modyfikowania lub katalizowania reakcji chemicznych, największe znaczenie posiada w chemii koloidów.

Ultradźwięki przekazują ośrodkowi energię według podobnych zasad i praw jak w optyce. Istnieją trzy typy oddziaływania:

1. oddziaływanie czysto mechaniczne – wynikające z drgań i wstrząsania cząstek - używane do mieszania i emulgowania
2. oddziaływanie cieplne – nawet do dość wysokich temperatur
3. chemiczne - w rozpuszczonych w cieczy pęcherzyku sprężonego gazu skok temperatury może wynosić do kilkuset stopni +++, co powoduje efekty katalityczne; ultradźwięki o wysokiej energii mogą wywoływać sonokawitację , powstawanie bąbelków, które implodując wyzwalają duże ilości energii.

Sonokawitacja jest używana w praktyce do oczyszczania powierzchni metali w przemyśle, jubilerstwie, optyce, także narzędzi chirurgicznych i dentystycznych, narzędzi laboratoryjnych, kapilar i sit. . Peeling ultrasonograficzny jest używany w kosmetologii dla poprawienia wyglądu skóry. Sonoporacja lub sonikacja komórkowa zmienia przepuszczalność błon komórkowych, bywa stosowana w inżynierii

genetycznej. Techniki fonochemiczne stosuje się do uzyskiwania zawiesiny ciał stałych, depolimeryzacji i emulgowania cieczy.

Fonochemia – cd. - fonoluminescencja

Niezwykle ciekawym zjawiskiem jest fonoluminescencja *(sonoluminescence).* Zjawisko słabo zbadane, jedna z bardziej wariackich przygód fizyki. Bladoniebieskie świecenie płynu poddanego fali ultradźwiękowej zaobserwowano już w 1934 roku, ale porządnie zajęto się nim po latach. W 1989 r. F.Gaitan określił czas trwania błysku na kilkaset pikosekund, a temperaturę wewnątrz bąbelka sonokawitacyjnego do 30.000 kelwinów. Są spekulacje o kilku milionach kelwinów. Najprawdopodobniej w implodującym pęcherzyku sonokawitacyjnym występuje coś w rodzaju fali uderzeniowej, para wodna przechodzi w stan plazmy, emitując światło, następnie pęcherzyk znowu się rozszerza, plazma wraca do stanu gazu, następnie *da capo al fine.*

Fonoluminescencja jest jedną z (obok zimnej fuzji) nadziei na źródło darmowej energii. Bo w teorii: jeżeli działaniu ultradźwięków poddać ciężką wodę D_2O w bąbelkach plazmy mogłoby dojść do fuzji deuteru i trytu do helu z produkcją dużej ilości energii. Ale ostrożnie. Po wpadce z zimną fuzją fizycy wolą dmuchać na zimne. Fuzję termojądrową w bąbelkach odkryto podobno w 2002. I nie potwierdzono.

Magnetochemia

Dział chemii fizycznej zajmujący się badaniem zależności między strukturą molekularna i elektronową substancji, a jej właściwościami magnetycznymi.

Substancje dzielą się na:

- paramagnetyki – silniej lub słabiej wciągane w pole magnetyczne, w tym ferromagnetyki – wciągane bardzo silnie (żelazo, kobalt, nikiel)
- diamagnetyki wypychane z pola magnetycznego

Przyczyną paramagnetyzmu jest uporządkowanie spinów elektronów zgodnie z liniami pola magnetycznego; paramagnetykiem jest tlen, sód, hemoglobina krwi, stąd rola pola magnetycznego w medycynie (p. poniżej).

Ferromagnetyki wykazują to własne namagnesowanie substancji, spontaniczne lub po czasowym umieszczeniu w polu magnetycznym. Oprócz

wspomnianych, w niskich temperaturach wykazuje go również dysproz, holm, gadolin oraz ich stopy z półmetalami typu bor lub siarka.

Diamagnetyzm to odwrotność paramagnetyzmu. Pole magnetyczne zmienia tor elektronów na orbitach tak, że powstaje przeciwstawne, odpychające pole magnetyczne = blaszka magnesu będzie lewitować nad sztabkami złota. Diamagnetyzm występuje prawie wszędzie, ale z reguły maskowany jest przez powszechniejszy paramagnetyzm - diamagnetykami jest złoto, bizmut, gazy szlachetne, grafit. Również woda.

Oddziaływanie pola magnetycznego na organizmy żywe

Człowiek żyjąc na dość silnym magnesie, jakim jest Ziemia przyzwyczaił się do niego, a nawet polubił; kosmonautom wszywa się w skafandry magnesy celem symulacji pola magnetycznego Ziemi. Ale – źródłem pola magnetycznego są również linie elektryczne, komputery, pralki etc.

Zmienne pole magnetyczne w małych dawkach działa korzystnie: poprawia metabolizm komórkowy, rozszerza naczynia i zmniejsza krzepliwość krwi – stosowane jest w z powodzeniem w fizykoterapii w formie magnetoterapii (częstotliwość < 100 Hz, indukcja (01. – 20 mT) i magnetostymulacji (częstotliwość 3.000 Hz, indukcja 1 pT – 1 mT). Wspomaga gojenie ran, złamań i skręceń, owrzodzeń i oparzeń. Po stronie skutków ubocznych mamy rozdrażnienie, kłopoty ze snem i koncentracją.

Zmienne pole magnetyczne o bardzo dużym nasileniu to osobny problem, niedostatecznie dotąd rozpoznany. Najprawdopodobniej pole magnetyczne o częstotliwości 50 Hz ma swoją rolę w indukcji nowotworów, zwłaszcza białaczek, w populacji ludzi żyjących w pobliżu linii wysokiego napięcia, transformatorów, etc. stwierdzono więcej samobójstw.

Na ile niebezpieczne są telefony komórkowe? Telefon komórkowy wytwarza dość silne pole magnetyczne o częstotliwości ok. 1.500 MHz. Przekazuje mózgowi pewną energię, zwiększając syntezę melatoniny (hormonu snu), co akurat nie jest złe; ale - przekazana energia powoduje powstanie dodatkowej energii cieplnej, co może mieć rolę w indukcji guzów mózgu. Twardo nie udowodnił do tej pory tego nikt. Zbyt krótki czas masowego używania komórek. Rozwój nowotworu trwa do 10 lat.

A zagadnienie tzw. smogu elektromagnetycznego w dalszym ciągu czeka na swojego noblistę.

Chemia radiacyjna

Jest działem chemii fizycznej o tyle odrębnym od fotochemii, że w fotochemii nie jonizacja jest kluczowym zagadnieniem; odrębnym od radiochemii o tyle, że w odróżnieniu od niej zajmuje się konsekwencjami zmian chemicznych również w materiałach nieradioaktywnych.

Ex definitione pierwszym etapem reakcji chemii radiacyjnej jest jonizacja przez oderwanie elektronu lub przyłączenie elektronu. Następnymi etapami są reakcje powstałych jonów z cząsteczkami środowiska. Najbardziej znaną reakcja jest radioliza wody – jonizacja:

$$H_2O + h\nu \rightarrow H_2O^+ + e^- \text{ lub wzbudzenie: } H_2O + h\nu \rightarrow H_2O^* \rightarrow H^* + O^*$$

Jony H_2O^+ rozpadają się na jony i rodniki: H^+, OH^*, H^*, OH^*.

Rodniki OH* i atomy H* rekombinują tworząc albo z powrotem wodę, cząstki H_2 lub H_2O_2 lub – w większych stężeniach:

$$H_2O_2 + OH^* \rightarrow H_2O + HO_2$$

Po długotrwałym naświetlaniu wody nastąpi także wydzielanie tlenu.

Biologiczne skutki radiolizy

Nazwę radioliza ustanowiła Maria Curie, *per analogiam* do elektrolizy, w której bądź, co bądź również powstaje wodór i tlen, obserwację tę traktuje się jako początek chemii radiacyjnej. Promieniowanie jonizujące oczywiście może oddziaływać bezpośrednio na białka, kwasy nukleinowe, etc., ale w radiobiologii najważniejsze są skutki radiolizy, na skutek łańcucha zdarzeń:

- radioliza wody →
- zmiany na poziomie molekularnym: enzymy, DNA, RNA →
- zmiany na poziomie subkomórkowym: błony, jądra komórkowe, chromosomy i
- na poziomie komórkowym: śmierć komórki lub utrata możliwości reprodukcji lub zmiana kody genetycznego z ewentualnością metaplazji nowotworowej.

Możliwy jest oczywiście brak reakcji lub szybkie naprawienie efektu napromienienia.

Biologiczne skutki promieniowania - człowiek

Efekty progowe (deterministyczne)pojawiają się po przekroczeniu 0.2 mSv dawki pochłoniętej, czyli 1000 x tło naturalne w krótkim czasie:

- 0.2 – 1.0 Sv - widoczne zmiany w morfologii krwi obwodowej
- 0.5 Sv – czasowa niepłodność u mężczyzn
- 1 – 2 Sv – zespół jelitowy: biegunka i wymioty
- 2 – 3 Sv – początki zespołu mózgowego, śmiertelność 25%
- więcej niż 3 Sv – całkowita niepłodność u kobiet
- 3 – 4 Sv – zniszczenie szpiku kostnego; śmiertelność 50%
- 4 – 10 Sv – ostra choroba popromienna, 80% śmiertelności w ciągu niewielu dni

Efekty podprogowe (stochastyczne): powstawanie nowotworów, przyspieszone starzenie się organizmu etc. są trudniejsze do oceny. Niewątpliwie ich ryzyko rośnie z wielkością dawki pochłoniętej z chorobą nowotworową jako dominantą. Ale:

- nie wszystkie nowotwory są wynikiem działania promieniowania jonizującego
- nowotwór pojawia się w wiele lat po działaniu promieniowania
- istnieją silne różnice osobnicze: identyczna dawka promieniowania może indukować nowotwór u jednej osoby, u innej nie.

Jednostki dawki pochłoniętej

Przed przejściem do tabeli dawek pochłoniętych warto przypomnieć jej jednostki

1 grej (Gy) = 1 j/kg; 1 Gy = 100 radów

Po korekcji o współczynniki W_p rodzaju promieniowania: fotony gamma, elektrony i miony = 1; neutrony 5 – 20 w zależności od energii, cząstki alfa i ciężkie jony = 20 otrzymujemy dawkę równoważną:

1 siwert (Sv) = 100 remów

Po korekcji o współczynniki W_T promieniowrażliwości tkanek (ślinianki i mózg =1; gonady =8; pierś = 12) otrzymujemy narządową dawkę skuteczną.

Tabela dawek (w milisivertach – mSv) (3)

Graniczne limity dawek:

- ogół populacji – 1 mSv
- narażenie zawodowe – 50 mSv
- w ratowaniu życia – 500 mSv

Dawki śmiertelne $LD^{30}/_{50}$ (*50% śmierci po 30 dniach*)

- bakterie - 5.000.000 mSv
- owady – 1.000.000 mSv
- nietoperze – 150.000 mSv
- ptaki – 10.000 mSv
- człowiek – 4.000 mSv

Bakterie ponad 1000 razy radiooporniejsze niż człowiek!!

Narażenia radiacyjne:

- Lot transatlantycki – 0.1 mSV
- Radioizotopy wł. ciała – 0.3 mSv
- Tło naturalne – 2 – 4 mSv
- Rtg klatki piersiowej – 0.1 mSv
- Zdjęcie kostne – 50 mSv
- Badanie TK – 50 – 80 mSv
- Rok w kosmosie – 100 – 150 mSv
- Osoby, które przeżyły Hiroshimę – do 4.000 mSv
- Miejscowa radioterapia: do 100.000 mSv w masie guza

Tło promieniowania w środowisku człowieka

Zjawisko częściowo omówiono w jednym z poprzednich rozdziałów. Powtórzmy jednak fakty podstawowe. *Repetitio est Mater studiorum.* Człowiek żyje w morzu promieniowania jonizującego:

- ¾ z otoczenia: po 9% promieniowanie kosmiczne i własne nuklidy organizmu, zwł. potas-40 , 0.1% potasu organizmu, 38% gazowy radon-222 z szeregu U i Th, 15% z gleb i skał, zwł. znowu potas-40, 27% to zastosowania medyczne, pozostałości po Czarnobylu i echa prób jądrowych + tzw. inne to po 0.25%.
- Bywają różnice regionalne. Dobrze żyć nad morzem. Na wysokości Ciudad Mexico (2240 m.n.p.m) promieniowanie kosmiczne to 4 x tyle co w Gdańsku, w boliwijskim La Paz (3.900 m.n.p.m.) 14 x. Bo warstwa atmosfery cieńsza. Konsekwentnie, latając samolotem na wysokości 12 km moc dawki wynosi 0.5 mikrosiverta/h, na 20 km (lot Concorde'm) ok. 14 mikrosiverta/h.
- Z glebą też bywa nierówno: średnie stężenia alfa-emitera radonu-222 to 18 Bq/m^3 , są miejsca w Iranie z 100.000 Bq/m^3

Techniki radiacyjne

Chemia radiacyjna posiada dość szerokie zastosowanie technologiczne:

- naświetlenie elektronami polietylenu powoduje powstawanie rurek, taśm i płacht z tzw. pamięcią kształtu; również w wytwarzaniu torebek supermarketowych z termokurczliwych folii!
- bombardowanie folii polietylenowej ciężkimi jonami powoduje powstawanie małych kanałów (tzw. treki) dla dalszego wytrawiania otworów np. 0.2 mikrometra stosowanych jako filtry w kroplówkach
- w oczyszczaniu spalin odlotowych elektrowni węglowych: dzięki wzbudzeniu cząstek związków siarki i azotu i doprowadzeniu do ich reakcji z amoniakiem i parą wodną wytwarzane są nawozy sztuczne: siarczan i azotan amonowy; emisja dwutlenku siarki zmniejsza się o 98%, tlenków azotu o 90%
- w sterylizacji materiałów medycznych oraz utrwalaniu żywności - znacznie bezpieczniejsze od konserwantów chemicznych, powodujące mniej zmian chemicznych niż obróbka cieplna; także zabijanie owadów w ziarnie siewnym

- Polecam stronę www Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie: http://www.ichtj.waw.pl/ichtj/

Chemia teoretyczna/chemia obliczeniowa

Chemia teoretyczna to dział chemii fizycznej zajmujący się przewidywaniem przebiegu procesów chemicznych bez użycia stołu laboratoryjnego (polecam stronę www.molnet.eu); innymi słowy jest to matematyczny opis chemii.

Głównymi celami chemii teoretycznej jest:

- teoretyczne przewidywanie struktury przestrzennej i elektronowej cząstek (modelowanie)
- przewidywaniem przebiegu reakcji chemicznych i ich efektów energetycznych, w tym analiza QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship), czyli zależność między strukturą a reaktywnością
- przewidywaniem własności związków, zwłaszcza ich aktywności biologicznej i katalitycznej na podstawie ich struktury: zarówno tych istniejących, jak tych jeszcze nie poznanych

Podstawą chemii teoretycznej jest chemia obliczeniowa, nauka pogranicza z technikami informacyjnymi (chemia komputerowa) z opisem konfiguracji elektronowej jako największym działem; armamentarium badawczym kinetyka i termodynamika reakcji chemicznych oraz chemia kwantowa.

Chemia obliczeniowa

Chemia obliczeniowa ma dość duże znaczenie w chemii leków, pograniczu chemii i farmakologii:

- budowie chemicznej związków leczniczych
- właściwościach fizykochemicznych, trwałości in vitro i in vivo
- ich przemianach chemicznych w organizmie
- otrzymywaniu, a w szczególności syntezie chemicznej

Racjonalne projektowanie leków zaczęło się w latach czterdziestych XX wieku - poprzednio raczej królowała empiria – jak w modyfikowaniu leków roślinnych - aspiryna jest modyfikacją wyciągu z kory wierzby, lub przypadek – odkrycie penicyliny . Aleksander Fleming mógł sobie odkryć penicylinę G w pleśni pędzlaka

Penicillium, ale większość z kilkudziesięciu penicylin powstało z przeprojektowania szkieletu penicyliny (ampilcylina, amoksycylina , etc.).

Innym przykładem jest historia tolbutamidu, leku stosowanego w leczeniu cukrzycy: lek przeciwbakteryjny – karbutamid ma jednocześnie własności obniżania poziomu cukru we krwi; wystarczało wymienić grupę aminową na metylową przy pierścieniu benzenu, aby pozbyć się działania przeciwbakteryjnego.

Komputerowo wspomagane projektowanie leków (CADD – *Computer Aided Drug Design*) jest wspólną domeną chemioinformatyki i bioinformatyki ; stało się możliwe w latach 60 XX w. dzięki opracowaniu równań analiza QSAR - zależność między strukturą a reaktywnością, zastosowania rentgenowskiej analizy strukturalnej białek oraz wprowadzenia komputerów stosownej mocy obliczeniowej. Na dziś sama międzynarodowa baza białek enzymatycznych to 60.000 pozycji .

Nie jest to oczywiście łatwe i lekkie. Na rynki światowe rocznie wchodzi tylko kilkadziesiąt nowych leków. Mało. Badania nowego leku trwają z reguły kilkanaście lat przy kosztach kilkuset milionów dolarów.

Literatura

1. P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN Warszawa, 2001
2. P.W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN Warszawa, 1999
3. L. Dobrzyński i wsp. Spotkania za promieniotwórczością. IBJ, Świerk, 2011

Chemia analityczna

Wstęp

Chemia analityczna zajmuje się jakościowym i ilościowym określeniem składu związku chemicznego lub ich mieszanek, ma szerokie zastosowanie w geologii, metalurgii, kryminologii i medycynie:

- Analiza jakościowa umożliwia poznanie składu mieszanek o nieznanym składzie
- Analiza ilościowa umożliwia określenie składu wagowego (w gramach lub molach lub ich wielokrotności) w mieszankach o znanym składzie (np. badanie moczu)
- Analiza strukturalna określa skład atomów i sposób ich powiązania w badanym związku chemicznym

Cele chemii analitycznej osiąga się przez:

- analizę chemiczną (tradycyjną)
- analizę instrumentalną: spektroskopową, chromatograficzną, radiometryczną, elektrochemiczną, polarograficzną i inne

Tradycyjną analizę chemiczną można przeprowadzić na dwa sposoby:

- „na sucho” – bez użycia roztworu: barwiąc płomień, wyprażając substancję, spiekanie z sodą
- analiza „na mokro” polega na reagowaniu substancji badanej w roztworze zawierającym odczynnik identyfikujący poszukiwane jony:
- idealnymi są odczynniki specyficzne, punktowo identyfikujące dane jony, nie jest ich wszelako wiele
- częściej stosuje się odczynniki grupowe i selektywne, krok po krokiem zawężających poszukiwania w tzw. grupach analitycznych: zaczynając od 5 grup kationów i 8 grup anionów

Metody analizy instrumentalnej omówione zostaną w dalszym ciągu rozdziału.

Analiza jakościowa

Przykład praktyczny: koło Jastrzębiej Góry nurkowie Muzeum Morskiego spenetrowali wrak angielskiego żaglowca z XVIII wieku. M.in. znaleziono słoik z czymś białym i mazistym na dnie. Lekarstwo? Kosmetyk? Coś innego?

Analiza jakościowa jest w gruncie rzeczy znajdywaniem jonów – lub zaprzeczaniem ich obecności.

Obecność jonów może spowodować zmianę barwy płomienia lub koloru roztworu, spowodować wytrącenie się osadu z roztworu, osadu często charakterystycznego koloru; typowym przykładem jest zabarwienie płomienia na żółto przez jony sodu lub zmiana koloru papierka lakmusowego (*lakmus* – wyciąg z wodorostów – czerwony w środowisku kwaśnym, niebieski w zasadowym).

Dość ciekawą metodą analizy jakościowej są „barwne perły" – perły boraksowe ($Na_2B_4O_7$) i fosforanowe ($NaNH_4HPO_4$), które po stopieniu z tlenkami lub solami metali przyjmują różne, specyficzne zabarwienie.

Analiza ilościowa

Analiza jakościowa jest wstępem do drugiego kroku – analizy ilościowej. Wiemy już, że w substancji mamy dany jon, pytanie: ile?

Najprostszą metoda analizy ilościowej jest miareczkowanie *(titration).* Do roztworu substancji badanej (*analitu)* dodaje się roztwór badający *(titrant)* – zmieniający barwę analitu, jego przewodność elektryczną lub strącający osad.

Grawimetria oparta jest na zważeniu wytrąconego osadu analitycznego lub ustaleniu ubytku wagi badanej próbki po jej wyprażeniu

Fluorymetria oparta jest na badaniu fluorescencji próbki badanej, po naświetleniu jej promieniowaniem nadfioletowym lampy rtęciowej lub ksenonowej. Przefiltrowana fluorescencja odzwierciedla zawartość poszukiwanej substancji w próbce. Odmianą fluorymetrii jest Fluorescencyjna Spektroskopia Atomowa (FSA). Obie metody należą do najczulszych technik analizy ilościowej.

Metodą równie czułą jest Absorpcyjna Spektroskopia Atomowa (AAS). AAS polega na badaniu promieniowania charakterystycznego przez wolne atomy poszukiwanego pierwiastka.

Inne metody analizy instrumentalnej

Mogą być oparte na:

- rozdzielaniu międzyfazowym (chromatografia)
- odrębnościach właściwości optycznych (polarymetria, refraktometria)
- badaniu parametrów elektrycznych i elektrochemicznych (amperometria, chronoamperometria, elektrograwimetria, konduktometria, miareczkowanie amperometryczne, polarografia)
- promieniowaniu jonizującym (neutronowa analiza aktywacyjna, spektroskopia Mössbauera, oznaczenia radioimmunologiczne, immunofluorescencja)
- zmianom pola magnetycznego (jądrowy rezonans magnetyczny i paramagnetyczny)

Poniżej omówimy ważniejsze i/lub ciekawsze z nich.

Chromatografia

Chromatografię wynalazł w r. 1903 Michaił Cwiet, rosyjski wykładowca carskiego uniwersytetu w Warszawie. Przepuszczał benzynowy roztwór chlorofilu przez ubita kredę. Chlorofil rozdzielił się na frakcje. I tak już w zasadzie zostało - tylko metody uległy niejakiemu wyrafinowaniu.

Chromatografia polega na przesuwaniu się badanej mieszanki substancji w fazie płynnej lub gazowej przez środowisko stałe (bibułę, płytkę lub kolumnę chromatograficzną) pod wpływem grawitacji, ciśnienia atmosferycznego, pola elektrycznego lub sił kapilarnych. Początkowo jednolita kropla mieszanki przesuwając się w ośrodku stałym rozdziela się na frakcje.

Chromatografię można porównać do rozsmarowania kawałka masła na kromce: masłem jest mieszanina, kromką – nośnik.

Elektroforeza

Zawężeniem pojęcia chromatografii jest elektroforeza, czyli rozdzielenie mieszaniny na części przez wędrówkę jej cząstek w polu elektrycznym.

Elektroforeza bibułowa jest dziś już zarzucona, najczęściej wykorzystuje się środowisko żelu wielocukrów lub akrylamidów, w innej modyfikacji kapilary kwarcowe. W polu elektrycznym generowanym napięciem do 3.000 V cząsteczki

ruchliwsze (mniejsze) szybciej migrują w ośrodku. Elektroforezę monitoruje się dodając do środowiska barwniki o znanej ruchliwości elektroforetycznej.

Elektroforeza służy do badań białek i kwasów nukleinowych, zastosowanie znajduje głównie w badaniach genetycznych.

Chromatografia bibułowa i cienkowarstwowa

Chromatografia bibułowa cieszy prostotą wykonania. Na specjalną bibułę nakłada się krople mieszanki badanej, dół paska bibuły umieszcza w specjalnym rozpuszczalniku (eluencie). Eluent przemieszcza się ku górze dzięki siłom kapilarnym i – jeżeli mieszanka jest niejednorodna rozciąga plamę w kształt łzy. Można tę plamę przeanalizować wizualnie, jeżeli jest barwna, barwić parami jodu, chemicznie lub metodami radioizotopowymi lub pod UV.

Chromatografia cienkowarstwowa (TLC)- fazą rozdzielczą jest cienka warstwa żelu: tlenek żelu, silikażel, ziemia okrzemkowa) rozsmarowana na płytce szklanej. Obok – chromatogram (TLC) kropli atramentu.

Chromatografia kolumnowa

Kolumny chromatograficzne działają przez wlewanie mieszaniny na kolumnę adsorbentu (węgiel aktywny, silikożel - żel krzemionkowy, krzemiany, tlenek glinu) przez która mieszanka przemieszcza się grawitacyjnie, czasem wspomagana podciśnieniem u dołu kolumny. Może być stosowana laboratoryjnie lub przemysłowo.

RIA, ELISA, immunofluorescencja

W użytkowej chemii analitycznej (np. w analityce medycznej) zwykle nie ma problemu z oznaczaniem związków występujących w wysokich stężeniach prostymi metodami chemicznymi lub fizykochemicznymi (poziom glukozy i żelaza w osoczu, bilirubiny w moczu, krwi utajonej w kale etc.).

Problem zaczyna się, gdy badane substancje występują w ilościach śladowych: stężeniach rzędu nanomoli lub pikomoli/litr. Dotyczy to na przykład hormonów, badania kinetyki leków, antygenów nowotworowych, badań toksykologicznych.

Analiza chemiczna posiłkuje się wówczas pomocą metod immunologicznych.

Oznaczenia radioimmunologiczne – RIA, ELISA, IFI

Większość substancji biochemii człowieka posiada własności antygenowe – tj. zdolność do prowokowania powstawania specyficznych białkowych przeciwciał. Można wykorzystać to do celów analitycznych.

RIA *(RadioImmuno Asssay)* – polega na dodaniu do próbki badanej minimalnej ilości przeciwciał przeciwko substancji, której poszukujemy (na przykład hormonów tarczycy) wyznakowanych radioizotopem, najczęściej jodem-125. Potem kompleks się strąca i mierzy radioaktywność. Badanie dobre np. w oznaczaniu poziomu hormonów tarczycy. Ale:

RIA generuje jednak zagrożenie radiacyjne, choćby dla laborantów. Tedy: na dziś popularniejsze są oznaczenia immunologiczne bazujące na reakcji barwnej (metoda kolorymetryczna) lub oparte na fluorescencji (immunofluorescencja).

Spektroskopia rezonansu magnetycznego (NMR)

Zagadnienie spektroskopii mieliście Państwo dość gruntownie omówione na innych wykładach lub będziecie mieli. Ale spektroskopia rezonansu magnetycznego jest zbyt ważnym zagadnieniem fizykochemii i chemii medycznej, aby można by to było pominąć. Zacznijmy więc od elementarza.

Każdy atom o nieparzystej liczbie nukleonów (wodór, fluor, tlen, węgiel, inne) posiada swój niezerowy spin jądrowy, czyli – upraszczając – rotację jądra wokół własnej osi. Interakcja spinu z polem magnetycznym jest podstawą NMR.

NMR jest jedną z technik spektroskopii absorpcyjnej. Substancja – jakakolwiek substancja - w tym ciało ludzkie – postawiona w silnym polu magnetycznym - reaguje wzmocnieniem spinów jądrowych, a po ustaniu działania pola magnetycznego tzw. relaksacji, czyli powrotowi do stanu spoczynkowego, do równowagi termodynamicznej; czemu towarzyszy emisja fali elektromagnetycznej, możliwej do zarejestrowania. Najwybitniejszym ‘rezonatorem’ jest obfity biologicznie wodór – stąd kariera NMR w biologii i medycynie.

Obrazowanie jądrowego rezonansu magnetycznego - MRI

Ciało człowieka w ok. 70% składa się z wody, *ergo* – w znacznym stopni z najpowszechniejszego ‘rezonatora’ NMR – wodoru. Tkanki człowieka są uwodnione bardzo różnie: najbardziej płuca, najmniej kość. Zatem – fale elektromagnetyczne

relaksacji protonów w NMR są w stanie obrazować nam obraz organów i tkanek, zdrowych i patologicznych: ognisk nowotworu, zapalenia i zwyrodnienia.

Obrazowanie jądrowego rezonansu magnetycznego *(Magnetic Resonance Imaging – MRI*) posiada tę wyższość nad technikami radiologicznymi, że nie wymaga stosowania promieniowania jonizującego i narażenia radiacyjnego chorego.

MRS w medycynie

Spektroskopia rezonansu magnetycznego (MRS) pozwala na ocenę składu chemicznego narządów człowieka, najczęściej mózgu. Obraz badania MRS to krzywa z licznymi szczytami (pikami – *peaks*), obrazującymi stężenie poszukiwanych substancji.

Do cząsteczek biochemicznych najczęściej badanych przy użyciu spektroskopii rezonansu magnetycznego należą: cholina, kreatyna, inozytol, glukoza, N-acetylo-asparaginian, alanina i kwas mlekowy.

- przykładowo – w niedokrwieniu mózgu istotnie wzrasta stężenie kwasu mlekowego, markera gospodarki beztlenowej
- odwrotnie - stężenie NAA – N-acetylo-asparaginianu istotnie się zmniejsza w guzach nowotworowych i ogniskach stwardnienia rozsianego.

Chemiczna analiza strukturalna

Chemiczna analiza strukturalna w odróżnieniu od dwóch poprzednich: ilościowej i jakościowej zajmuje się prawie wyłącznie badaniem związków w stanie czystym. Jej głównym celem jest określenie budowy nowo zsyntetyzowanych związków w związku z czym jej podstawowym zastosowaniem jest przemysł: chemiczny, farmaceutyczny, kosmetyczny etc.

Głównym armamentarium chemicznej analizy strukturalnej jest analiza widmowa (spektroskopia): omówiona powyżej spektroskopia NMR, spektroskopia świetlna w odmianach: tradycyjna, w podczerwieni (*IR – Infra Red) i UV,* spektroskopia Ramana, pomiary dichroizmu kołowego, laserowa spektroskopia rozproszeniowa; spektroskopia mas, rentgenografia strukturalna.

Spektroskopia świetlna

Pomiar tradycyjnej spektroskopii świetlnej polega na oświetleniu substancji monochromatycznym światłem widzialnym i rejestracji albo widma światła, które przeszło przez próbkę (spektroskopia absorpcyjna) albo – przy badaniu substancji całkowicie lub częściowo nieprzejrzystej – widma światła odbitego.

W spektroskopii absorpcyjnej widmo wiązki światła które przeszło przez próbkę jest 'zubożone' w zależności od jej stanu chemicznego. Spektroskopia odbiciowa ustala skład chemiczny powierzchni próbki na podstawie analizy kąta odbicia światła. Detektorami światła mogą być fotokomórki, fotodiody lub matryce CCD.

Inne spektroskopie

Zwykła spektroskopia świetlna jest technika dość niewyszukaną.

Spektroskopia w ultrafiolecie ma szerokie zastosowanie w analityce chemii węgla, jej wadą są dość rozmyte piki absorpcyjne, wystarczające jednak z reguły do identyfikacji poszczególnych grup węgiel-heteroatom

Zaletą spektroskopii w podczerwieni jest zbliżenie jej częstotliwości drgań cząsteczek, *ergo* kwanty podczerwieni aktywują oscylacje specyficznych grup chemicznych. W konsekwencji stosując monochromatyczną podczerwień i stopniowo zmieniając jej częstotliwość można zidentyfikować praktycznie każdy związek organiczny, co jest stabelaryzowane np. w SDBS *(Spectral Data Base for Organic Compounds)*. Metoda ta ma podstawową wadę. Krokowe manipulacje częstotliwością fali jest dość czasochłonne. Dziś raczej stosuje się widmo ciągłe, którego przerobienie tranformacją Fourierowską daje wyniki niemal natychmiast.

Rentgenografia strukturalna

Stosuje się głównie w krystalografii, również w biochemii i chemii organicznej. Polega na rejestracji dyfrakcji promieniowania X, przechodzącego przez chmury elektronów atomów kryształu, ustalając ich strukturę przestrzenną: położenia atomów, ich odległości, kątów i długości wiązań. Kryształ musi być solidnie schłodzony, do stu, nawet do kilku kelwinów, celem eliminacji drgań termicznych. Metodą tą można badać tylko ciała stałe.

Zaletą RS jest możliwość wielokrotnego badania tego samego kryształu, wadami – wysoki koszt i bardzo pracochłonna preparatyka kryształu. Narażenie radiologiczne badaczy w nowoczesnych dyfraktometrach jest zaniedbywalne.

Bodaj najsłynniejszymi odkryciem było ustalenie w 1953 struktury DNA, a w r. 1958 po raz pierwszy struktury białka – mioglobiny

Interludium historyczne: stare dyfraktometry wymagały stałej obecności badacza, osłony były dość problematyczne, dawki pochłonięte koszmarne. Z tego powodu prace nad DNA przypłaciła życiem w wieku 37 l. Rosalind Franklin – nie doczekała n. Nobla za DNA, które otrzymali Watson i Crick.

Niekonwencjonalne twarze chemii analitycznej

Alkoholomierz, czyli areometr Trallesa (tak właściwie wynalazła go niejaka uczona Hypatia, V w. n. e.) to jeden z rodziny areometrów, banalnie prostych przyrządów do badania ciężaru właściwego. Rurka z rtęcią w środku, obciążenie na górze, skala w % alkoholu lub w % cukru *(cukromierz)*. Czasem bywa dołączony termometr, bo alkoholomierz jest kalibrowany na 20 ^{o}C. Mierzy zawartość alkoholu w brzeczce piwnej, moszczu winnym i zacierze wódczanym

Nieodzowny pomocnik piwowara, winiarza i bimbrownika pozwala ustalić moc szlachetnego trunku. Nie mylić z alkomatem.

Alkomat policyjny (tester trzeźwości) tak naprawdę mierzy stopień zakwaszenia oddechu; najczęstszy (przenośny) typ aparatu jest oparty na platynowym ogniwie elektrochemicznym; stacjonarne testery są oparte na spektrofotometrii.

Na anodzie ogniwa elektrochemicznego etanol oddechu utlenia się do kwasu octowego, na katodzie tlen atmosferyczny do wody, wynikiem jest słaby impuls elektryczny przetworzony na wynik liczbowy.

Wątpliwości i zafałszowania: kalibracja musi być na daną temperaturę otoczenia; upały zawyżają; zakwaszony oddech cukrzyków zawyża wyniki, podobny problem mają anemicy. Wreszcie może istnieć problem tzw. alkoholu zalegającego; proszę przepłukać wodą usta przed dmuchnięciem, przy *rendez-vous* z tzw. niebiesko-czarnymi.

Przenośny glukometr umożliwia sekundowy pomiar stężenia glukozy we krwi – wynalazek który zrewolucjonizował diabetologię i uratował życie milionom ludzi.

Glukometr oparty jest na amperometrii – technice polegającej na zmianom natężenia prądu w zależności od koncentracji substancji elektroaktywnej. Glukoza kropli krwi utleniając się na pasku glukometru wytwarza słaby bodziec elektryczny, który może ulec przetworzeniu cyfrowemu. Pomiar można wykonywać dowolną liczbę dziennie.

Zawartość cukru w cukrze, czyli polarymetria

Polarymetria jest metodą analizy instrumentalnej polegającą na pomiarze kąta skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego . Posiada małą niedogodność: to musi być roztwór, w dodatku przezroczysty.

Ma istotne zastosowania w przemyśle cukrowniczym, podobne zastosowanie maja metody refraktometryczne oparte na pomiarze współczynnika załamania światła.

Analityka medyczna – jak policzyć krwinki

Analityka medyczna ma niejaką przeszłość. Już Hipokrates zauważył, że do moczu chorych na cukrzycę zlatują się muchy, a szczególnie wytrwali degustowali mocz. Smacznego. Jeszcze niedawno każdy porządny lekarz potrafił chałupniczo wykonać kilka prostych analiz.

Dziś to duży przemysł wykonujący miliony analiz dziennie, zwykle w sposób zautomatyzowany. Na przykład:

Jak policzyć krwinki? Samych czerwonych jest 4 mln na mikrolitr. Dawniej robiono to nad tzw. piechotę pod mikroskopem, dlatego co drugi lekarz nosił monokl wskutek jednoocznego osłabienia wzroku.

Budowa analizatora hematologicznego jest dość prosta. Laser, lampa halogenowa i spektrofotometr. Krwinki zostają odkształcone do kuli, przepływają przez cienką rurkę z plastiku przez dwie wiązki światła laserowego, wynik uśredniony; wiązka światła lasera ponadto umożliwia odróżnienie krwinek czerwonych od białych, a nawet policzyć ich jądra; jednocześnie spektrofotometr zlicza poziom hemoglobiny. Czas trwania 3 min., objętość krwi 10µl, koszt 2 zł. Proste to i nieskomplikowane.

Biochemia

Chemia fizjologiczna (biochemia) to chemia węgla. Są wyjątki, np. budowa kości (fosfor i wapń); przecina się mocno z chemią nieorganiczną, ale to rzadkość. Na przykład taki mózg to 1.300 gramów błogosławionego tłuszczu (*sfingomieliny*).

Związki chemii organicznej stanowią budulec organizmu w skali mikro- i makro-, podstawowymi ich grupami są białka, tłuszcze i kwasy nukleinowe, paliwem życia są głównie cukry. Proste w koncepcji i jakże skomplikowane w zastosowaniu !! Ale takie jest życie.

Aminokwasy i białka

Aminokwasy są kwasami (alfa)-aminokarboksylowymi, posiadające zasadową grupę aminową - NH_2 i dowolną grupę kwasową, z reguły karboksylową – COOH. Znamy ok. 300 aminokwasów, ale tak naprawdę ważne jest ok. 20 budujących organizmy żywe, a tak dokładnie: wchodzące w skład białek – wielkocząsteczkowe polimery/polikondensaty mające możliwość tworzenia białkowych struktur trójwymiarowych W konsekwencji : struktur przestrzennych wyższego rzędu: błon, komórek, oraz przewodów (naczynia, przewód pokarmowy, nerki itd.) z których w końcu głównie składa się organizm żywy. Tak, tak – człowiek jest kłębem przewodów, stąd tak ważna w biofizyce jest reologia. Może jeszcze trochę z kabli. Jak włókna nerwowe.

Białka (Motto: życie jest formą istnienia białka, ale w kominie coś czasem załka…Skaldowie, 1971; czasem coś świśnie, czasem coś gwiźnie, coś się pojawi w samej bieliźnie)

Skąd wyjątkowa pozycja białka w chemii życia? Jeżeli za marker życia przyjmiemy zdolność do przedłużania gatunku i umiejętność dostosowywania się do zmieniających się warunków zewnętrznych – białko to jest to. Nawet taki wirus, coś na pograniczu materii ożywionej i nieożywionej (można go krystalizować)- posiadający jednak zdolność do namnażania się - jest kłębem białka i kwasów nukleinowych.

Skąd ten fenomen? Białka mają ciężar do kilku milionów daltonów, ich wstęgi zwijają się w nieskończoność brył i układów przestrzennych, które mogą żyć własnym życiem, a nawet wykazywać coś w rodzaju inteligencji (adaptacji do zmian

środowiska), choćby mikroskopijnej, lub: przynajmniej celowości roli. Nb. własność ta stoi u podstaw nanotechnologii.

Struktura białek

Dzielą się na proste – tylko aminokwasy; lub złożone (aminokwasy z tzw. grupą prostetyczną). Struktura pierwszorzędowa to kolejność aminokwasów w łańcuchu, drugorzędowa to ułożenie łańcucha, trzecia i czwartorzędowa to wzajemne relacje łańcuchów peptydowych i ewentualnych dodatków niebiałkowych (cukry, lipidy, substancję barwną, czasem atom metalu, bardzo ważne w roli grup prostetycznych bywają witaminy). Decyduje to często na przykład o własnościach enzymatycznych białka. Obok obraz struktury hemoglobiny.

Struktura białek jest dość delikatna, a utrzymujące ją wiązania wodorowe i mostki dwusiarczkowe (cysteina i cystyna) – słabe, stąd podatność białek na denaturację, czyli utrata aktywności biologicznej na skutek zburzenia struktury przez działanie czynników chemicznych (alkohol, kwasy, zasady, mocznik) lub fizycznych (podczerwień, UV, promieniowanie jonizujące) – ugotujcie jajko! Renaturacja bywa/zachodzi, ale to rzadkość.

Cukry

Żeby być, trzeba żyć; żeby żyć, trzeba jeść. Zjawisko elektryczne, jakim jest życie, wymaga aktywnego transportu jonów przez błony biologiczne, a to wymaga energii. U organizmów tlenowych jej źródłem jest fosforylacja oksydacyjna.

Cukry mają wiele funkcji – głównie energetyczną: wieloetapowe spalenie 1 g glukozy dostarcza 17 kJ energii, ale również funkcję budulcową u roślin (celuloza), wchodzą w skład kwasów nukleinowych i niektórych białek. Ostatecznym produktem przemian glukozy jest acetylo-koenzym A; w zależności od potrzeb źródło energii lub substrat wielu procesów anabolicznych. Cukry mogą jednak być również substratem do syntezy innych związków, na przykład – ok. 30 % cukrów zaokrągla biodra w tłuszcz ☺.

Składają się z atomów węgla, wodoru i tlenu, stąd nazwa. Mogą mieć od 3 – 7 atomów węgla w cząsteczce (te najważniejsze po 6), składać się z jednej, dwóch lub więcej cząsteczek cukru podstawowego: cukry proste, dwucukry, oligo- i polisacharydy. Najdłuższy wielocukier – celuloza – mająca w linii kilka tysięcy cząstek cukru podstawowego jest związkiem organicznym najbardziej

rozpowszechnionym na Ziemi. Człowiek jej (celulozy) nie strawi. A krowa – tak: bo ma 3 – 5 żołądków + pomoc żołądkowych pierwotniaków i bakterii, mimo że również – jak człowiek, nie posiada celulazy – enzymu trawiącego.

Wzór glukozy

Glukoza (cukier gronowy)

Z punktu widzenia biochemii organizmu jest najważniejsza – wszystkie inne cukry i tak zostaną przetworzone w wątrobie do glukozy. Dobowe zapotrzebowanie na glukozę wynosi ok. 180 g; tzw. glukoneogeneza - wtórne wytwarzanie cukru (np. z aminokwasów) może dostarczyć 130 g., stąd min. 50 g. musimy dostarczyć z pożywieniem.

W smaku glukoza jest nieco mniej słodka niż sacharoza, występuje w znacznych ilościach w winogronach i w miodzie. Może mieć kilkadziesiąt izomerów, najważniejszym jest fruktoza.

Dwucukry

Sacharoza to dwucukier glukozy i fruktozy, po skrobi najważniejsze źródło cukrów dla organizmu. W Polsce znana dopiero od 200 lat; poprzednio słodziło się miodem (co skądinąd zdrowsze, miód zawiera pożyteczne dodatki i mikroelementy), cukier z buraków znany jest od 1747 roku.

Laktoza (cukier mlekowy) to dwucukier glukozy i galaktozy. Ciekawostka – sporo ludzi nie posiada enzymu do trawienia laktozy, to występuje seryjnie u członków niektórych plemion afrykańskich – nie wysyłać bezmyślnie mleka w proszku jako pomocy ekonomicznej, bo to bez sensu! Przynajmniej u tych plemion.

Skrobia

Pochodzenia roślinnego, najważniejszy wielocukier diety człowieka, ok. 80% całości węglowodanów. Znajduje się w kukurydzy, ziemniakach, zbożach, polecam pszenicę *durum,* orkisz oraz mąkę razową– dają niższy wskaźnik glikemiczny, czyli skok poziomu glukozy we krwi po posiłku. Mąka biała jest be. Skrobia jest trawiona do coraz krótszych wielocukrów i kończy żywot jako glukoza, nie ma więc progu jej dobowego zapotrzebowania.

Ma budowę długiego łańcucha prostego lub rozgałęzionego, jod zabarwia ja pięknie na niebiesko. Krochmal ma zastosowanie w przemyśle włókienniczym i papierniczym oraz produkcji klejów. No i do krochmalenia koszul oczywiście.

Glikogen

Jest wielocukrem, podręcznym zapasem glukozy w organizmie, doraźnie uruchamianym przy dużym wysiłku lub spadku poziomu glukozy. Stanowi ok. 6% masy wątroby i 1% masy mięśni. Nie jest to zapas zbyt duży. Już kilkanaście godzin głodzenia wystarczy, by metabolizm musiał się przestawić na inne tory.

Tłuszcze

Podobnie jak w przypadku glukozy spalanie tłuszczu, czyli beta-oksydacja również prowadzi do powstawania acetylo-CoA, jako podstawowego źródła energii komórkowej. Ale pożytków jest o wiele więcej. Drzewo oliwne – *Olea Europea* - uprawiane jest dla jego owoców od 7.000 lat, trójgliceryd kwasu oleinowego płonął w lampkach oliwnych, starożytni nacierali nim ciało po kąpieli, pucowali się nim atleci, kobiety upiększały skórę i włosy, ponad 100 odniesień do oliwy i oliwek znajduje się w Biblii. Drzewo oliwne było symbolem mądrości, gałązka oliwna była symbolem pokoju, oliwą namaszczało się królów i chorych.

Używajmy oliwy!

Chemia tłuszczów

Tłuszcze to potrójne estry glicerolu (zwanego również gliceryną) i kwasów tłuszczowych: o długości łańcucha najczęściej od 12 do 18 atomów węgla, nasyconych lub nienasyconych (o podwójnych wiązaniach węgla).

Kwasy tłuszczów nienasycone (zwykle roślinne) można uwodornić zamieniając oleje w masłopodobne tłuszcze stałe.

Tłuszcze to część szerszej grupy związków zwanych lipidami: prócz tłuszczów zaliczamy do nich woski, sterole i steroidy, fosfolipidy i sfingolipidy. Prócz magazynowania energii (2 x więcej/g niż węglowodany i białka) mają kapitalne znaczenie w budowie błon komórkowych (dywanowych dwuwarstw lipidów), dzięki zdolności np. fosfolipidów do czegoś w rodzaju samoorganizowania się.

Cholesterol

Cholesterol jest steroidem (sterydem) związkiem z grupy cyklo-pentano-fenantrenu. Wchodzi w skład wszystkich błon komórkowych, osłonek mielinowych nerwów, potocznie jako „cholesterol" nazywa się wszystkie lipoproteiny osocza krwi zawierające cholesterol. Cholesterol jest prekursorem hormonów płciowych i sterydów kory nadnerczy, również witaminy D3 i jej pochodnych – kwasów żółciowych.

Cholesterol, a dokładnie jego lipoproteiny, posiada swoją czarną legendę – głównego winowajcy miażdżycy, nie do końca słusznie. Cholesterolu jest w organizmie ok. 170 g, 30% pochodzi z pożywienia, resztę wytwarza wątroba.

Miażdżyca tętnic polega na odkładaniu się w ścianach tętnic złogów cholesterolu, później inkrustowanej wapniem. Blaszki miażdżycowe zwężając lub zamykając światło tętnic mogą powodować niedokrwienie lub zawał ważnych narządów; zwłaszcza zawał serca lub udar mózgu może być śmiertelny.

Czy cholesterol jest jedynym winowajcą miażdżycy? Nie. W jej etiologii biorą udział bakterie *Chlamydia,* nadciśnienie i cukrzyca, niektóre wirusy, a wysokocząsteczkowy cholesterol- HDL działa wręcz osłonowo; czarny charakter to cholesterol-LDL (niskocząsteczkowy) i z nim walczymy, m.in. farmakoterapią.

Sterydy (steroidy)

Cholesterol jest jednym z grupy sterydów (steroidów), czteropierścieniowych lipidów, niekiedy zaliczanych do alkoholi. Ważniejsze sterydy, poza cholesterolu to:

- hormony płciowe żeńskie (progesteron) i męskie (testosteron)
- hormony kory nadnerczy: kortyzol i kortyzon; bardzo ważne w gospodarce mineralnej + jedne z najsilniejszych leków przeciwzapalnych
- sterydy anaboliczne: poza testosteronem w tej roli nandrolon, stanazolol i inne oraz prohormony, skład suplementów żywności.

Poniżej dwa interludia o życiowym znaczeniu.

Pigułka antykoncepcyjna

Antykoncepcja hormonalna wprowadzona do użytku w roku 1957 wywróciła w latach 60' XX wieku obyczajowość seksualną, wywołała burzę dyskusji, a nawet była przedmiotem encykliki papieskiej *Humanae Vitae.*

Syntetyczny progesteron – naturalny hormon ciałka żółtego jajnika – regulujący cykl miesiączkowy, zmieszany dla zmniejszenia skutków ubocznych z niewielką dawką estrogenu lub lewonorgestrel – tabletka „dzień-po" (nie mylić z wczesnoporonną tabletką RU-486) umożliwił w konsekwencji skuteczną kontrolę urodzeń, dalszą emancypację kobiet i daleko idące przemiany społeczne.

Antykoncepcja męska to inna rzecz– mężczyźni nie maja cyklu hormonalnego; dość obiecujący polifenol - gossypol to chyba nadal sprawa przyszłości; stosują to dość masowo Chińczycy, ale może wywoływać trwałą bezpłodność przy dłuższym stosowaniu. Ostrożnie!

Anaboliki

Aby wyizolować pierwsze 15 mg testosteronu, zebrano 15 tys. litrów moczu policjantów, uznanych za najbardziej męski zawód; podobnie pierwszy estron izolowano z dużej ilości moczu ciężarnych kobiet.

Testosteron reguluje drugorzędowe męskie cechy płciowe i wspomaga rozwój masy mięśniowej (anabolizm), stąd medyczne zastosowanie medyczne jego i jego pochodnych – dianabolu i stanozololu - w gojeniu ran i wyniszczenia; O.K.; ale po dziesięcio–, dwudziestokrotnie wyższych niż fizjologiczne dawkach anabolików – owszem: wzrasta masa mięśniowa, lecz również wzrasta ryzyko raka wątroby i zawału serca, atrofii jąder i bezpłodności, uporczywy trądzik i łysienie, towarzyszące zaburzenia sfery emocjonalnej – agresja i wybuchowość charakteru przy tym - to drobiazg.

Z tego względu pełny i wolny obrót anabolikami i ich prohormonami (w substytutach diety) USA wstrzymały w r. 2004, Unia Europejska rozważa podobne zarządzenie.

Sterydy – interludium historyczne

Adolf Butenandt (1903 – 1977) jest jednym z trzech gdańskich noblistów, obok Lecha Wałęsy i Guenthera Grassa. Nie był bynajmniej postacią jednoznaczną, są

spory, czy był dobrym naukowcem, czy też paskudnym nazistą. Istnieją oskarżenia o jego udział w eksperymentach pseudo-medycznych w Auschwitz. Faktem niezbitym jest, że ów profesor chemii kolejno z Getyngi, Wolnego Miasta Gdańska i Berlina był odkrywcą hormonów płciowych i feromonów zwierzęcych. Odebrania nagrody Nobla z 1939 r. zabronił mu Adolf Hitler; w końcu medal i dyplom noblowski Butenandt odebrał w roku 1949. Politechnika Gdańska ostatecznie uhonorowała go doktoratem h.c. w 1994 r. i nazwaniem jego imieniem jednego z dziedzińców

Tłuszcze c.d. – mydło

Spróbujcie sobie wyobrazić życie bez mydła. Z tłuszczów i popiołu wyrabiali je już Babilończycy i Egipcjanie 5 tysięcy lat temu, Starożytni Grecy i Rzymianie prali odzież, ale sami pucowali się piaskiem i oliwą (o czym powyżej), a nadmiar usuwali specjalnym skrobakiem. W 7 wieku n.e. wynaleziono mydło oliwne, ale w tym czasie ludzie akurat, aż do końca XVIII wieku, przestawali się myć; kąpiel była uznawana za czynność frywolną, a nawet grzeszną, grzeszna albowiem była nagość. Myto tylko twarz i ręce. Prawdopodobnie pierwszą refleksją po rozebraniu pięknej markizy z Wersalu króla Ludwika XV byłaby chęć porządnego jej wykąpania. Wszy tłuczono specjalnymi młoteczkami. Mydło służyło tylko do prania i mycia podłóg. Niebagatelną rolę w przerwaniu tego koszmaru odegrał pewien śląski chłop nazwiskiem Priessnitz ☺. Z konewki obmyślił pierwszy prysznic, a potem samo poszło.

Saponifikacja i jak mydła myją

Zmydlanie tłuszczów (*saponifikacja*) to rozpad trójglicerydu na części składowe – kwas tłuszczowy: palmitynowy ($C_{15}H_{31}COOH$), stearynowy ($C_{17}H_{35}COOH$) lub oleinowy ($C_{17}H_{31}COOH$) oraz glicerol - pod wpływem wodorotlenku sodu lub potasu. Mydła sodowe są białe i twarde, potasowe - szare i maziste, toaletowe to uszlachetnione mydło sodowe. Prostą saponifikację możecie zrobić sami nawet na bezludnej wyspie - jak Was tam wyrzuci - kapiąc tłuszczem na popiół z wodorostów morskich. Eksport potażu – zanieczyszczonego cokolwiek popiołem węglanu potasu K_2CO_3 pochodzącego z popiołu drzewnego był w XVII i XVIII wieku hitem eksportowym Polski i Gdańska – m.in. po to szły pod topór nasze lasy. Szkoda.

Właściwości czyszczące mydło zawdzięcza temu, że dodatnio naładowany koniec cząsteczki mydła jest hydrofilowy, drugie zakończenie – węglowe – kotwiczy

się w cząsteczce tłustej substancji brudu. Cząsteczki mydła otaczają cząsteczkę tłuszczu płaszczem – jest to tzw. micela – o zewnętrznym ładunku ujemnym. Micele odpychają się wzajemnie i woda wypłukuje je z drobinami tłustej substancji.

Mydła nieprawdopodobnie zmieniły świat i historię medycyny , odkrycie pod koniec XVIII wieku przez francuskiego chemika Nicolasa Leblanca metody syntezy wody amoniakalnej z chlorku sodu wraz ze zwiększoną podażą tłuszczu umożliwiło przemysłową produkcję mydła, zrewolucjonizowało higienę, umożliwiło przewrót w profilaktyce chorób zakaźnych, zredukowało katastrofalną śmiertelność niemowląt , wynikającą z życia w katastrofalnym brudzie.

Historia mydła jest jedną z optymistyczniejszych przygód ludzkości, porównywalną znaczeniem z (równie optymistyczną *per saldo)* historią antybiotyków.

Kwasy nukleinowe

Kwasy nukleinowe są wielkocząsteczkowymi związkami białkowymi (polimerami), których monomerami są nukleotydy. Kwasy nukleinowe sterują syntezą białek (RNA – kwas rybonukleinowy) i przekazywaniem cech dziedzicznych (DNA - kwas dezoksy-rybonukleinowy). Zmiany sekwencji DNA pod wpływem m.in. promieniowania jonizującego stanowią podstawę mutacji genetycznych. Nukleotydy składają się z cukrów: rybozy lub dezoksyrybozy, zasad azotowych: adeniny i guaniny (zasady purynowe) i tymidyny (zasady pirymidynowe), także reszty kwasu fosforowego.

DNA

Cząsteczki DNA są długą, skręcona nicią. Jakby je rozkręcić – długość cząsteczki dochodzi do 2 m, całość genomu ludzkiego DNA to ok. 180 m. Strukturą DNA jest podwójna spirala (*helisa*), jeden z jej odkrywców , Francis Crick (Nobel 1962) podobno ją sobie wyśnił.

RNA to spirala pojedyncza, u niektórych wirusów również podwójna, kolejność ułożenia zasad azotowych w RNA jest lustrzanym odbiciem kolejności zasad w kodującej nici DNA: innymi słowy: DNA jest najpierw kopiowane na RNA, a RNA jest matrycą syntezy białek. Stąd dziedziczność.

Interludium – mutacje, a oddziaływanie promieniowania jonizującego z ośrodkiem

Mutacja to skokowa zmiana składu genowego DNA organizmów żywych, może być na poziomie pojedynczego genu, mnogich genów lub chromosomów. Mutacje genomowe polegają na zmianie liczby chromosomów, dość częste u roślin są celowo wykorzystywane w genetycznej modyfikacji żywności (np. poliploidia) . Mogą zachodzić punktowo na poziomie jednego genu.

Czynników mutagennych jest *multum*: mogą być spontaniczne, inne czynniki wywołujące je to czynniki fizyczne (UV, podczerwień, promieniowanie jonizujące), substancje chemiczne (alkohol, benzopiren dymu tytoniowego, alkaloidy, substancje alkilujące, sole metali ciężkich); mogą być somatyczne - pojedyncze komórki + ewent. następstwa, np. onkologiczne) lub dziedziczne i dziedziczone.

Promieniowanie jonizujące prócz jonizacji powoduje wzbudzenie atomów lub cząsteczek ośrodka – mają potem większą energię, inną konfigurację elektronów, inną reaktywność chemiczną.

Na Polaka rocznie wypada ze źródeł naturalnych ok. 2.8 mSv/rok (2.4 mSv - naturalne izotopy w glebie i otoczeniu, zwłaszcza radon i potas-40; 0.3 mSv- promieniowanie kosmiczne), ze źródeł sztucznych 0.82 mSv/rok (0.78 badania radiologiczne, 0.016 echa próbnych wybuchów jądrowych, po 0.005 telewizory, zegarki etc. oraz popłuczyny Czarnobyla).

Wnioski: czarna legenda Czarnobyla to bujda, ale badania radiologiczne – oooo…. Rzadko, bo rzadko, ale indukują karcinogenezę (do 1.5 ‰)

Interludium w interludium: Czarnobyl

Po katastrofie w Czarnobylu średnia dodatkowa dawka promieniowania na całe ciało, jaką otrzymał obywatel Polski wynosiła 0.27 mSv, czyli ok. 11% całorocznej dawki promieniowania jonizującego tła naturalnego, wyższą dawkę otrzymali mieszkańcy województw wschodnich i Dolnego Śląska. ¾ dawki pochłoniętej wynikało z obecności cezu-137, zaledwie 1% z obecności jodu-131, niemniej jednak blokowanie tarczycy powszechnym podawaniem płynu Lugola miało jakiś sens. Ówczesny komunistyczny rząd Polski zachował się względnie przyzwoicie.

Wszelako : katastrofa czarnobylska zasługuje raczej na nazwę najważniejszej katastrofy psychologicznej XX wieku; radiacyjnej – znacznie mniej. Zarezerwujmy to miano dla Czelabińska-40, czyli Kysztymu – tam to się działo!. 200 zmarłych oficjalnie, 11.300 nieoficjalnie. I dzieje się dalej.

Na poziomie chemicznym działanie promieniowania jonizującego oddziałuje przed wszystkim przez radiolizę wody i wolne rodniki HO_2 i H_2O_2 (perhydrol, czyli woda utleniona). Bardzo aktywne chemicznie. Ostro wchodzą w reakcje z DNA; ale:

Organizm ma swoje mechanizmy obronne i reperacyjne DNA – *ergo:* jądro komórkowe musi być trafione przynajmniej ośmiokrotnie (lub więcej) kwantem promieniowania jonizującego, nim dojdzie do mutacji i onkogenezy. Dalej, zmutowane komórki dość sprawnie wymiata aparat odporności (do czasu – stad zwiększona zapadalność na nowotwory w starości). Ale - *Nec temere, nec timide (Nie zuchwale, nie trwożliwie).* Discimus Latinae, puellae et pueri.

Progi szkodliwości

Istnieją dwie przeciwstawne hipotezy: model bezwzględnej szkodliwości nawet minimalnych dawek promieniowania jonizującego (LNT – *Linear-No-Threshold) ,* czyli liniowy model bezprogowy - z liniową szkodliwością dawki ekspozycyjnej promieniowania oraz hipoteza hormezy radiacyjnej, zakładający wręcz dobroczynny i prozdrowotny skutek niewielkich dawek promieniowania jonizującego, zjawisko zostało uwidocznione przy okazji badań osób, które przeżyły wybuchu bomb atomowych w Japonii i katastrofę czarnobylską. Zapadalność na nowotwory była niższa (!) niż w populacji ogólnej. Wspomnijcie o tym tzw. ekologom – zabiją Was. A zjawisko skądinąd pokrewne tzw. hormezie toksykologicznej (p. władcy Włoch XVI w.)

Hipoteza LNT/LET (*Linear Energy Transfer*) – bezwzględnej szkodliwości najmniejszej dawki promieniowania jonizującego jest oczywiście kompletnie bezsensowna już na gruncie metodyki logiki formalnej. No bo – przy ekspozycji na promieniowanie naturalne z Kosmosu i promieniowania tła minerałów Ziemi życie organizmów białkowych typu człowiek powinno zaniknąć już dawno. Nb. amerykański biolog Hermann Mueller, odkrywca mutagenezy i autor hipotezy LET, maszerując w roku 1946 po odbiór nagrody Nobla wiedział już, że LET to bujda. Zmilczał…..

Hipoteza hormezy ma o tyle sens, że znajduje analogie nie tylko w hormezie toksykologicznej lub termicznym hartowaniu organizmu etc., lecz również np. w homeopatii, jakkolwiek nienaukową ta hipoteza jest *(Rudolf Virchow et consortes):* 'Niegodnym jest siedzieć w tej sali temu kto para się homeopatią……'

Nieprzemijające jest dążenie człowieka do osiągnięcia momentu chemicznej błogości - alkaloidy, alkohol, narkotyki

Życie jest niełatwe, a człowiek względnie grzeszny i dość słaby , w zależności od wyznania lub jego braku. Ergo – czasem wymaga dopalania, wzgl. tzw. *kopa*; smutne, ale prawdziwe. Nie mam na myśli tzw. dopalaczy, to świństwo; raczej tzw. używki: w wersji *mild*: alkaloidów: kofeiny, teobrominy i teofiliny herbaty, kawy i kakao, *medium* – alkoholu i nikotyny, *hard* – morfiny, opium i reszty.

Zacznijmy od elementarza: alkaloidy to pochodzące od aminokwasów niebiałkowe związki azotowe, ich wspólnym markerem jest roślinne występowania w naturze, działanie pobudzające w małych dawkach, silnie trujące w dużych, rola jako używek. Dość arbitralny podział.

Wszelako: nikotyna, kofeina, teofilina i inne alkaloidy są stałym elementem życia. Silnymi truciznami jest strychnina i tubokuraryna.

Alkaloidy, a chemia mózgu

Chwile szczęścia (zakochanie się lub euforia długodystansowców) mózg zawdzięcza zalaniu mózgu endorfinami: pentapeptydami - neuroprzekaźnikami radości. Alkaloidy, zwłaszcza morfina i kodeina imitują działanie endorfin. Nikotyna (8% liści tytoniu) początkowo pobudza przekazywanie bodźców nerwowych , potem blokuje bieg impulsów, ergo uspokaja; stąd kariera nikotyny – stymulantu i uspokajacza w jednym. Kofeina (kawa), teobromina (kakao) i teofilina (herbata) – są stymulantami centralnego układu nerwowego. Inny alkaloid - strychnina blokuje bieg impulsów nerwowych tak skutecznie, że jest słynną trucizną , podobnie jak tubokuraryna, czarna legenda strzał Indian południowo- amerykańskich + środek zwiotczający mięśnie w anestezjologii.

Morfina

Morfeusz to grecki bóg snu, *ergo* nazwę morfiny nadano najsilniejszemu (z pochodnymi) znanemu lekowi przeciwbólowemu, alkaloidowi stanowiącemu ok. 10%

ekstraktu opium – kleistej wydzieliny kwiatów maku. Opium ma 3.000 lat historii, wojny opiumowe przerwały izolację Chin; a jeszcze pod koniec XIX wieku dawano soczki 10% opium niemowlętom, żeby lepiej spały. Morfina imituje działanie endorfin i blokuje receptory bólu w samym mózgu. Morfina i endorfiny maja wspólną cechę – grupę beta-fenyloetyloaminy, czegoś co odpowiada również za halucynogenne działanie meskaliny i LSD.

Czystą morfinę wyizolowano w r. 1803, znosi ból, wywołuje senność, ale i uzależnia. Mimo wszystko stosuje się ją do dziś. Mniej uzależnią jej analogi – meperydon i kodeina; bardziej uzależnia jej aspirynowa pochodna – heroina (związek 'bohaterski'), początkowo znana jako 'super-aspiryna', dziś jej wynalezienia cicho wstydzi się nawet jej producent – Bayer (Niemcy).

Halucynogeny – meskalina, LSD *et consortes*

Meskalina jest alkaloidem z grupy fenyloetyloamin. W naturze występuje w kaktusach *(peyotl),* Indianie meksykańscy używali jej do osiągnięcia stanu halucynacji, z tego też względu lubili ją niektórzy artyści (np. Stanisław Witkiewicz i Aldous Huxley). Psychodeliki albowiem: meskalina, psylocybina (wyciąg z grzybów *Psilocibe)* i LSD wywołują odmienne stany świadomości pokrewne marzeniom sennym, transowi lub niektórym doświadczeniom religijnym, widzenia barw, plam, fraktali etc.

Substancje psychodeliczne uzależniają słabiej niż morfina. Nie brak zwolenników legalizacji, w Wielkiej Brytanii psylocybina była legalna do 2004, w większości krajów posiadanie halocynogenów jest jednak karalne.

W krainie czarownic –inne alkaloidy halucynogenne

Egzekucji czarownic zabroniono w Anglii w 1685 roku, w Polsce w 1793 roku, ale wcześniej – hulaj dusza! Na szczycie polowań na czarownice w niektórych częściach Szwajcarii praktycznie zabrakło kobiet, wszystkie poszły na stos.

Najbardziej spektakularnym powodem masowych zachowań psychotycznych były zatrucia alkaloidami sporyszu (*Claviceps purpurea*), grzyba atakującego ziarna zbóż, zwłaszcza żyta. Powodowały drgawki, halucynacje, zachowania maniakalne; masowe zatrucia potrafiły jednorazowo objąć do 40.000 ludzi.

Mniej spektakularne zatrucia wywołane były atropiną, hioscyjaminą, koniiną, skopolaminą – wyciągami z lulka czarnego, mandragory i belladonny (pokrzyku wilczej jagody); wyciąg tzw. *belladonny* zakroplony do spojówek daje pięknie rozszerzone źrenice i pozornie wielkie oczy, stąd nazwa *piękna kobieta* (niekiedy stosują to niektóre tzw. *dziewczynki*). Alkaloidy wywoływały halucynacje, fantazje seksualne, poczucie lotu (stąd legendy o locie na miotle) – duże oderwanie się od monotonnego życia w średniowieczu. Nadto alkaloidy te zrobiły dużą karierę w toksykologii, a zielarki – znowu – szły na stos. Legenda skopolaminy jako eliksiru prawdomówności jest lekko przesadzona przez autorów powieści sensacyjnych. Rzeczywiście - wywołuje ona niepohamowane gadulstwo o cechach bełkotu, faktycznie jednak lepsze są pewne chwyty psychologiczne, jak już się jest śledczym; skopolamina rzeczywistą karierę zrobiła jako preparat wzmacniający – nawet kosmonauci amerykańscy znosili małymi dawkami skopolaminy skutki choroby lokomocyjnej.

Pokrewnym alkaloidem jest kokaina. Karierę pozytywną zrobiła digoksyna (naparstnica) – jeden z podstawowych leków kardiologii.

Alkohol(e)

Alkohole to grupa związków węgla z grupą hydroksylową - OH w cząstce; proszę nie mylić z wodorotlenkami. Najbardziej znanym jest oczywiście alkohol etylowy - C_2H_5OH, ale ważne są również alkohole: metylowy, allilowy, alkohole aromatyczne.

Alkohol etylowy działa dość wielokierunkowo. Przede wszystkim stymuluje uwalnianie mózgowej dopaminy i endorfin, co daje uczucie szczęścia. Rozszerza naczynia obwodowe, co daje (na krótko) uczucie ciepła, też dobre (ale też na krótko – odradzamy rozbitkom morskim – zabija).

Poza tym alkohol obniża odporność, indukuje niektóre nowotwory, zmniejsza potencję męską, uszkadza wątrobę, uzależnia psychicznie . W małych dawkach chroni przed miażdżycą (rola wina czerwonego w diecie śródziemnomorskiej). Tyle dobrego ☺.

Kac to wynik zatrucia jego metabolitem (kwasem octowym), ale kwas mrówkowy (metabolit alkoholu metylowego, czyli spirytusu drzewnego) to prawdziwy

zabójca. 8 – 10 g gwarantuje ślepotę *(pijmy szybciej, bo się ściemnia)*, 20 g zapewnia paszport na drugą stronę.

Kannabinoidy, czyli jak działa tzw. trawka

Najbardziej znanym źródłem kannabinoidów (od *Cannabis Indica)* są oczywiście żeńskie liście konopi indyjskich, istnieją również kannabinoidy syntetyczne; najbardziej znany to THT (tetra-hydro- kannabinol) konopi indyjskich. Blokując specyficzne receptory mózgu i kanały wapniowe kannabinoidy zmieniają mózgowy metabolizm neuromediatorów (przekaźników impulsów w mózgu), zwłaszcza acetylocholiny i glutaminy.

W efekcie: w małych dawkach THT uspokaja, w średnich wyostrza wzrok, słuch, węch i smak, w dużych euforyzuje.

Marihuana w zasadzie nie uzależnia, ale długie stosowanie prowadzi do tzw. tolerancji odwrotnej – tzw. odlot wywołują coraz mniejsze dawki . Rola THT jako wrót do mocniejszych narkotyków jest dyskutowana i dyskusyjna.

Na koniec – witaminy

Witaminy są substancjami organicznymi niezbędnymi do życia człowieka, ponieważ organizm sam nie potrafi ich wytworzyć. Nie wszystkie zawierają grupę aminową – wit. D jest sterydem. Nie wszystkie organizmy potrzebują wszystkich witamin – np. psy i koty nie potrzebują witaminy C. Istnieje 10 witamin rozpuszczalnych w wodzie i 4 rozpuszczalne w tłuszczach, podział o tyle istotny, że zaburzenia gospodarki lipidowej mogą powodować zaburzenia wchłaniania tych drugich. Status jako witamin 6 – 10 innych substancji jest przedmiotem polemik – np. nienasyconych kwasów tłuszczowych (wit. F).

Możliwe są stany hiperwitaminozy, hipowitaminozy lub awitaminozy.

Witaminy – Kazimierz Funk

Twórcą nauki o witaminach i pojęcia witamina był polski biochemik zwe Lwowa, Kazimierz Funk (1884 – 1967) odkrywca wit. B1, tiaminy, ważnej w patogenezie ch. beri-beri, plagi ludów azjatyckich. Zapomniany polski kandydat do nagrody Nobla, która dostali np. ostateczni odkrywcy wit. C: Szent-Gyorgyi i Haworth (1937). Funk skądinąd większość życia pracował w Wielkiej Brytanii, Francji i USA. Szkoda.

Elementy wiedzy o witaminach istniały oczywiście wcześniej, p. poniżej historia awitaminozy C.

Witamina C – kwas askorbinowy

Szkorbut (ang. *scurvy*) lub gnilec jest chorobą starą jak świat, jego cechy stwierdzono w wykopaliskach z epoki neolitu, a sama nazwa pochodzi z czasów Wikingów.

Wyczerpanie i osłabienie, puchnięcie kończyn, siniaczenie skóry, cuchnący oddech, krwotoki, biegunka, ch. płuc i nerek, złe gojenie się ran, apatia i depresja, wypadanie zębów – symptomatologia szkorbutu jest dość okropna. Choroba zawodowa marynarzy w dawnych wiekach - prawie 90% załogi Magellana nie przeżyło podróży morskiej dookoła świata, przy ówczesnej diecie szkorbut pojawiał się ok. 6 tygodni od wyjścia z portu. … Szkorbut dziesiątkował rycerzy wypraw krzyżowych, żołnierzy I wojny światowej, członków niższych warstw społecznych - z banalnej przyczyny – niedoboru w diecie świeżych owoców i warzyw lub 90 mg kwasu askorbinowego dziennie.

Kwas askorbinowy

Kwas askorbinowy jest dość prostą pochodną glukozy, jest z niej zresztą przemysłowo wytwarzany. Jest niezbędny w wytwarzaniu kolagenu – najpowszechniejszego białka w świecie zwierząt, budulca stawów, kości i więzadeł, co wyjaśnia najczęstsze objawy jego niedoboru; jako silny przeciwutleniacz stabilizuje odtruwanie i odporność organizmu, w tym charakterze jego rola w konserwacji przetworów mięsa, zabezpieczająca przed powstaniem toksyny botulinowej, czyli jadu kiełbasianego - najsilniejszej trucizny, jaką zna biologia – 30 g jadu kiełbasianego może zabić 100 mln osób.

Najwięcej wit. C zawierają paradoksalnie nie cytrusy, ale dzika róża i papryka, czarna porzeczka i guava; syntetyczna wit. C ma działanie równie silne.

Interludium - historia awitaminozy C jako *magistra vitae*

Długa i smutna, jako przykład przerażającej ludzkiej głupoty i niekonsekwencji. Szkorbut zgarniał swoje śmiertelne żniwo praktycznie od zawsze i choć już Wikingowie leczyli go arktyczną rzeżuchą, choć profilaktykę szkorbutu piciem soku z cytrusów wprowadzano w angielskiej flocie już od r. 1601, choć traktat o leczeniu

szkorbutu James Lind napisał w r. 1747, a żelazna konsekwencja kapitana Cooka zredukowała śmiertelność na w wyprawie 1772 – 1775 do zera spożyciem cytrusów (marynarzy brytyjskich przezwano wówczas cytryniarzami - *limeys*) - trzeba było jeszcze 150 lat do odkrycia kwasu askorbinowego i pełnego poznania jego roli. Jeszcze w początkach XX wieku umierano na szkorbut, a nazwa C oznacza, że była trzecią witaminą odkrytą i opisaną.

Witamina D

A dokładnie dwie witaminy D: D2 (ergokalcyferol) występująca w roślinach i D3 (cholekalcyferol) - u zwierząt to steroidowe związki o zasadniczym związku dla gospodarki wapniowej organizmu. Wit. D reguluje równowagę wapnia i fosforanów, jej niedobór powoduje krzywicę, rozmiękczenie kości lub zrzeszotnienie kości (osteoporozę), osłabienie odporności.

Ma dość zabawne źródło powstawania – w drodze naświetlania skóry promieniami słonecznymi, a dokładnie promieniami UV, preferencyjnie o długości ok. 300 nm. Dla osób o jasnej skórze 10 min. słonecznej ekspozycji wystarczy. Z tego źródła pochodzi ok. 80 – 100% witaminy, ale w pochmurnym klimacie, ciemnych pomieszczeniach i w północnych szerokościach geograficznych mogą być z tym problemy. Stąd krzywica była masową choroby dzieci angielskich i niemieckich osiedli fabrycznych okresu rewolucji przemysłowej. Rasy ludzkie ciemno pigmentowane mają mniejszą o połowę syntezę w skórze.

W pokarmie najwięcej wit. D jest w mięsie ryb, słynnym źródłem jest tran. Dość dużo w jajach żółtym serze i wątrobie

Krzywica

Paskudnie wygląda – nieprawdaż? To tak zwana klatka szewska (lejkowata), na szczęście da się korygować operacyjnie.

Krzywica (*rachitis*) początkowo objawia się osłabieniem, potliwością i rozdrażnieniem, potem dochodzi do skrzywienia kręgosłupa, zniekształceń klatki piersiowej, skrzywienia kości nóg, opóźnienie wzrostu, płaskostopie, obniżenie napięcia mięśni; w krajach rozwiniętych wzgl. rzadka

Leczenie: podawanie wit. D3 z pokarmem, zwłaszcza mlekiem, kąpiele słoneczne, długie spacery.

Wit. A i kurza ślepota

Witamina A – palmitynian retinolu - jest jedną z witamin rozpuszczalnych w tłuszczach (A, D, E, K). Źródłem witaminy lub prowitaminy jest karoten marchewek, wątroba (uwaga – wątroba niedźwiedzia polarnego może zabić z powodu przeładowania organizmu człowieka witaminą A), brokuły, jarmuż i dynia.

Ma istotną rolę w funkcji siatkówki oka, jej metabolit tworzy rodopsynę (purpurę wzrokową), ważny składnik pręcików siatkówki. Niedobór witaminy doprowadza do uszkodzenia siatkówki i ślepotę zmierzchową (kurzą ślepotę), problem większości ptaków – stąd nazwa.

Awitaminoza A to plaga ubogich warstw narodów Azji - przekarmienie ubogim w wit. A – ryżem. Zdarzały się epidemie kurzej ślepoty w japońskich obozach jenieckich II wojny światowej, barwnie opisał to James Clavell w powieści *Król Szczurów.*

Radiochemia

Radiochemia jest działem chemii zajmującym się badaniem właściwości chemicznych i fizykochemicznych pierwiastków i izotopów promieniotwórczych (np. *transuranowców*)

W działach szczegółowych zajmuje się: wydzielaniem i oczyszczaniem pierwiastków promieniotwórczych, własnościom fizykochemicznym izotopów (efekt izotopowy, wymiana izotopowa, wskaźniki izotopowe) oraz badaniem efektów chemicznych związanych z przemianą jądra atomu. Przedmiotem zainteresowań radiochemii jest również zastosowanie radioizotopów w technice i nauce oraz – *last but not least* - przerobem wypalonego paliwa jądrowego elektrowni atomowych oraz zagospodarowaniem tych odpadów.

Radiofarmacja

Radiofarmacja jest pojęciem węższym w stosunku do radiochemii. Ma znaczenie praktyczno-techniczne. Ten wycinek radiochemii zmierza do kształcenia specjalistów-praktyków przygotowywania radiofarmaceutyków, czyli kompleksów radioizotopów i nośników chemicznych mających zastosowanie w medycynie nuklearnej, czyli interdyscyplinarnej dziedziny nauk medycznych, fizycznych i chemicznych , zajmującej się zastosowaniem radioizotopów w medycynie. O tym w następnym wykładzie.

Wstęp i podstawowe definicje – izotopy – efekt izotopowy

Izotop to postać pierwiastka o tej samej liczbie atomowej (liczbie protonów), ale różnej liczbie masowej wynikającej z różnej liczby neutronów.

Izotopy o niestabilnym jądrze, ulegające rozpadowi z emisją promieniowania jonizującego określamy jako radioizotopy; znanych jest ok. 2.000 radioizotopów, z których ok. 200 posiada zastosowanie praktyczne; większość z nich nie występuje w przyrodzie i jest wytwarzana sztucznie.

Efekt izotopowy

Efekt izotopowy to fizykochemiczne różnice izotopów i związków tego samego pierwiastka; dotyczy to różnic w równowadze termodynamicznej, przesunięcia linii spektralnych, zmian przenikalności elektrycznej i magnetycznej.

Dość klasyczną ilustracją są odmienne własności fizykochemiczne „zwykłej" - H_2O i „ciężkiej" wody - D_2O. Cząsteczki ciężkiej wody (w składzie deuter $D_{2)}$ mają gęstość wyższą o 0.1 g/cm³, punkt wrzenia wyższy o 1.5 °C, punkt zamarzania wyższy o 4 °C.

Niby niewiele, ale wystarczyło, aby ciężka woda stosowana była jako spowalniacz neutronów w reaktorach atomowych typu CANDU *(Canadian Deuterium Uranium)*, jeżeli komuś chce się bawić w reaktory bazujące na uranie zwykłym – nie wzbogaconym. Kanadzie się chce, choć mają własne, bogate źródła uranu.

Interludium historyczne – ciężka woda i bohaterowie Telemarku

Niemcy przegrały II wojnę światową m.in. przez wygnanie żydowskich fizyków (np. Einsteina) i chemików. Nie wygrzebali się z tego do tej pory. Doktrynerstwo kosztuje.

Wszelako – w 1939 Niemcy byli tak blisko skonstruowaniu broni atomowej, że aż strach. Głównym potencjalnym spowalniaczem szybkich neutronów była wówczas ciężka woda, nie znano wówczas jeszcze roli grafitu. Głównym producentem ciężkiej wody była Norwegia (mnóstwo elektrowni wodnych do elektrolizy, zwł. zakłady Rjukan w prowincji Telemark). Niemcom nie udało się położyć ręki na francuskich zapasach ciężkiej wody (dzięki Fredericowi Joliot-Curie), wywieziono je do Anglii. A w Norwegii….

Najpierw zakłady w Rjukan zdemolowali norwescy komandosi, reszty dokończyły amerykańskie bombowce, w końcu prom usiłujący wywieźć resztki ciężkiej wody zatopił w jeziorze Tinnsjo norweski ruch oporu.

Niemieckie plany atomowe skądinąd położyło na łopatki coś innego: rozdrobnienie wysiłków, przeregulowanie i biurokracja. Geniusz Otto Hahna i Wernera Heisenberga nie wystarczył. I dobrze! A wniosek – biurokratyzacja nauki zabija.

Radiochemia – wymiana izotopowa

Wymiana izotopowa to reakcja chemiczna w wyniku której izotop zostaje przesunięty między cząsteczkami. Czasem potrzebna jest wysoka temperatura, katalizatory etc. Ważna do otrzymywania związków znakowanych izotopami: fluorowców, wodoru i innych w technice i medycynie.

Z istnienia wymiany izotopowej wynika teoria znaczników izotopowych. Wyznakowanie związku chemicznego izotopem – promieniotwórczym lub niepromieniotwórczym - umożliwia prześledzenie jego losu w przemianach chemicznych, biologicznych lub przemysłowych, metodami analizy izotopowej, radiometrii lub spektroskopii rezonansu magnetycznego. Pionierem teorii znaczników izotopowych był Węgier György de Hevesy (Nagroda Nobla, 1943).

Interludium historyczne - György de Hevesy

György de Hevesy (Georg von Hevesy; 1885 – 1966), austriacko-węgierski Żyd. Uwielbiam jego biografię. Baron von Hevesy był odkrywcą hafnu, wartościowości aktynu i promieniotwórczości samaru, a przede wszystkim teorii znaczników izotopowych (Nobel - 1943). Legenda (prawdopodobnie apokryficzna) Hevesy'ego mówi, że wpadł na pomysł teorii tropiąc niegodziwości właścicielki pensjonatu w którym mieszkał w Manchesterze (oszukiwała go na kotletach). Druga legenda mówi o otrzymaniu obrazu na kliszy fotograficznej kwiatu wstawionego do wazonu z roztworem radioizotopu, jako pierwszej na świecie autoradiografii. Prześladowany ze względów rasowych ukrywał się w laboratorium Nielsa Bohra w Kopenhadze. Medal Noblowski musiał rozpuścić w wodzie królewskiej (mieszanka 3 : 1 kwasu solnego i azotowego, reaguje ze złotem do anionu chlorozłocianowego). Po wojnie medal odtworzono. Z butelki kwasu.

ABC - radioaktywność

Zwana również promieniotwórczością: jest to zdolność jąder atomowych do spontanicznego rozpadu połączonego z emisją promieniowania jądrowego: głównie α, β i γ. Zagadnieniem szczególnym jest rozszczepienie atomu, gdy jego jądro zostaje rozbite, z emisją promieniowania, a zwłaszcza reakcja łańcuchowa, wykorzystywana w przemyśle atomowych i w broni atomowej.

Wstęp i podstawowe definicje – radioizotopy

Są to pierwiastki i ich izotopy ulegające spontanicznej przemianie promieniotwórczej, w wyniku czego powstają inne atomy i cząstki elementarne i uwalniana jest energia w formie promieniowania jonizującego – elektromagnetycznego gamma lub energii cząstek elementarnych: alfa i beta.

Radioizotopy są wykorzystywane w wielu dziedzinach nauki, medycyny i przemysłu.

ABC - promieniotwórczość naturalna

Jest to zjawisko samorzutnego rozpadu jąder atomowych połączonego z emisją promieniowania korpuskularnego alfa i beta (minus lub plus) lub elektromagnetycznego gamma; zdarza się mieszana emisja promieniowania beta-minus i gamma (np. jod-131, samar-169). *Ex definitione* pochodzi ze źródeł naturalnych (woda, gleba, skały, powietrze). Została odkryta przez Antoine Becquerela w rudach uranowych (nagroda Nobla wspólna w M. Skłodowską-Curie – 1903).

Źródłem promieniotwórczości naturalnej są:

- radioizotopy występujące w glebie, a więc wtórnie w tkankach roślin i zwierząt oraz w materiałach budowlanych , najważniejszy jest radon – 222 (ten rozbójnik tworzy ok. ¾ tła naturalnego); istnieją silne różnice geograficzne: okolice Oslo i wschodniej Langwedocji we Francji mogą mieć tło gleby kilkaset razy większe niż średnia europejska; nadto:
- radioizotopy powstające w atmosferze w wyniku działania promieniowania kosmicznego lub:
- powstające w wyniku działalności przemysłowej człowieka - np. w wyniku spalania węgla (w Polsce 150 mln ton spalonego rocznie węgla pozostawia w popiołach i dymach 100 ton radioizotopów uranu i 150 ton radioizotopów toru). Szkodliwość elektrowni atomowych to przy tym drobiazg.

29 radioizotopów jest pochodzenia geologicznego – utworzonych przy formowaniu się Układu Słonecznego 4.5 mld lat temu i prawie równie długich okresach połowicznego rozpadu; w składzie: potas-40 (T1/2 -1.28 x 10^9 lat), tor-232 (T1/2 = 1.4 x 10^{10} lat) uran-235 i -238 i inne. 43 radioizotopy pochodzą z naturalnych szeregów promieniotwórczych toru i uranu: radu-226, radonu-222, ołowiu Pb-214, talu Tl-208 i innych. Część naturalnych radioizotopów (32) pochodzi z bombardowania atmosfery promieniowaniem kosmicznym: węgiel C-14, tryt H-3, beryl Be-7 i in.

Promieniotwórczość sztuczna

Promieniotwórczość izotopów wytworzonych przez człowieka. Niektóre z nich nie występują w przyrodzie w ogóle. Jej historia zaczyna się w r. 1919 – Ernest Rutherford przekształcił azot w tlen bombardując go cząsteczkami alfa (jądrami helu). A pod wpływem bombardowania jąder neutronami właściwie prawie wszystkie pierwiastki można przekształcić w radioizotopy. Neutrony są o tyle lepsze, że w przeciwieństwie do cząstki alfa nie mają ładunku elektrycznego.

Procesy promieniotwórczości sztucznej mają znaczenie w reaktorowym wytwarzaniu radioizotopów oraz oczywiście energetyce jądrowej: stąd reaktory dzielimy na produkcyjne i energetyczne.

Radioizotopy – wytwarzanie

Radioizotopy reaktorowe – powstają w wyniku reakcji jądrowej określonego izotopu z neutronami

Radioizotopy cyklotronowe – powstają w wyniku reakcji określonego izotopu z cząsteczkami o ładunku elektrycznym

Radioizotopy generatorowe – powstają w wyniku samoistnego rozpadu tzw. radioizotopu matczynego lub „tatczynego” (ang. *parental radioisotope)*

Radioizotopy reaktorowe

Uzyskuje się w drodze naświetlania (bombardowania) w reaktorze atomowym próbki określonego pierwiastka strumieniem neutronów.

Po naświetlaniu próbki powstałe nuklidy rozdziela się metodami fizycznymi lub chemicznymi.

Najważniejsze radioizotopy reaktorowe to:

- jod-131 – powstały z naświetlania U-235
- chrom-51 – powstały z naświetlania chromu-50
- kobalt-60 - powstały z naświetlania kobaltu-59
- molibden-99 – izotop matczyny technetu-99m, powstały z naświetlania molibdenu-98

Interludium przemysłowo-medyczne – produkcja molibdenu-99 – kryzys molibdenowy jako oblicze globalizacji

Światowa produkcja modlibdenu-99 – surowca generatorowego wytwarzania technetu-99m – podstawowego radioizotopu medycyny nuklearnej wisi – w przenośni i dosłownie - na pięciu reaktorach: belgijskim, francuskim, holenderskim , kanadyjskim i jednym w RPA. W latach 2007/2009 wybuchł kryzys: awarie reaktorów holenderskiego i kanadyjskiego spowodowały ich wyłączenie + ograniczenie produkcji w reaktorze belgijskim. Południowoafrykański chodził na półobrotach. Badania medycyny nuklearnej stanęły w wielu krajach. Ratunkowo zwrócono się do Polski i odpalono w kierunku produkcji molibdenu reaktor MARIA w Świerku. To mało znana historia. Jesteśmy w Europie. Miło żyć w normalnym kraju ☺.

Źródłem radioizotopów reaktorowych jest również rozszczepienie uranu-235. Większość tak powstałych radioizotopów jest niestabilna i szybko się rozpada, a rozdzielenie reszty jest dość trudne. Można jednak uzyskać w ten sposób radioizotopy o większej aktywności właściwej: cyrkon-51, jod-125 , kobalt 57, ksenon-131, selen-75, żelazo-59.

Radioizotopy cyklotronowe

Najważniejsze izotopy cyklotronowe

- fluor-18 (T ½ = 110 min.) – powstaje z naświetlania tlenu-16
- azot-13 (T ½ = 9.9 min.) – powstaje z naświetlania węgla-12
- węgiel-11 (T ½ = 20 min.) – powstaje z naświetlania boru-10
- gal-67 (T ½ = 78 h) – powstaje z naświetlania miedzi-65
- tal-201 (T ½ = 73 h) – powstaje z naświetlania rtęci-200

Cyklotron

Cyklotron, czyli akcelerator cykliczny, jest urządzeniem w którym ciężkie cząstki (protony, neutrony, jony) są przyspieszane po torach spiralnych w polu elektrostatycznym o napięciu rzędu 100 kV (E.Lawrence – 1931; nagroda Nobla – 1939)

Tor spiralny osiągnięty jest dzięki istnieniu silnego pola magnetycznego, prostopadłemu do płaszczyzny przyspieszania.

Najbardziej znane polskie cyklotrony znajdują się w Instytucie Fizyki Jądrowej w Krakowie i w Środowiskowym Laboratorium Ciężkich Jonów w Warszawie, ten ostatni ze średnicą głównego nabiegunnika magnesu 2 m i zdolnością przyspieszania ciężkich jonów do energii 10 MeV. Cyklotrony używane do celów medycznych znajdują się przy zakładach PET w Bydgoszczy i Gliwicach.

Cyklotrony używane do celów medycznych są względnie niewielkie, z tego względu określane jako *pocket cyclotron* lub *baby cyclotron*. W porównaniu z takim CERN – maleństwo.

Cyklotron CERN - LHC



Cyklotron CERN – Wielki Zderzacz Hadronów *(Large Hadron Collider)* jest nie tylko największym cyklotronem świata, ale największą maszyną świata w ogóle – z tunelem długości 27 km i energią zderzeń do 14 TeV. Cząstki elementarne pokonują ten tor 11.000 razy w ciągu sekundy. Położony 170 metrów pod ziemią na przedmieściach Genewy w Szwajcarii (cząstki krążą również pod Francją) jest własnością CERN *(Centre Europeen pour la Recherche Nucleaire)* – międzynarodowego konsorcjum, do którego należy również Polska. W CERN pracuje ok. 200 Polaków, przeważnie stypendystów. Powodzenia!

Kieszonkowy cyklotron RDS 111 RCO w Bydgoszczy (Małkowski)

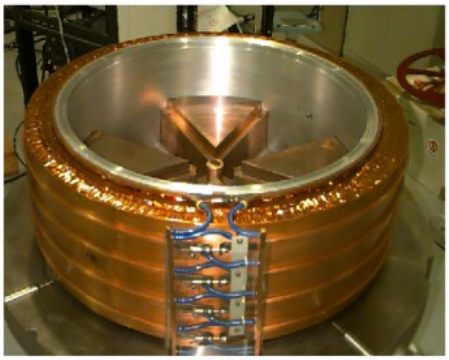


Budowa cyklotronu kieszonkowego

Główną częścią cyklotronu jest komora wysokiej próżni wytwarzaną przez pompy mechaniczne i dyfuzyjne; na komorę nawinięta jest cewka z miedzianego

drutu wytwarzająca stałe pole magnetyczne; regulacja tego pola jest możliwa przez zmiany prądu płynącego przez cewkę.





Źródłem protonów przyspieszanych przez cyklotron jest wodór z butli; wysokoenergetyczna wiązka protonów wyprowadzana z komory próżniowej akceleratora jest kierowana na tarczę złożoną z wody zawierającej tlen 18. (*Na zdjęciach - Cyklotron po zdjęciu obudowy - Małkowski*)

Radioizotopy generatorowe

Generator izotopów, żargonowo zwany ‘krową’ to urządzenie wytwarzające krótkożyjący izotop z tzw. izotopy matczynego (*tatczynego*)

Izotop zyskuje się w drodze wymywania z kolumny chromatograficznej zawierającej tlenek glinu, na której zaadsorbowany jest radionuklid matczyny. Radioizotop matczyny rozpada się spontanicznie do innego radioizotopu, cechującego się innymi właściwościami fizycznymi. Uzyskany radioizotop nie jest związany z kolumną generatora i może być z niej wypłukany roztworem soli fizjologicznej. Dla celów ochrony radiologicznej kolumna z radioizotopem matczynym osłonięta jest obudową ołowianą stosownej grubości.

Radioizotopy generatorowe

- technet-99^{m} (T ½ = 6.02 h) – powstaje z rozpadu molibdenu-99; zastosowanie: diagnostyka
- gazowy krypton-81^{m} (T ½ = 13.1 s) – powstaje z rozpadu rubidu-81; zastosowanie: diagnostyka
- itr-90 (T ½ = 69.4 d); powstaje z rozpadu strontu-90 (T ½ = 28.5 lat); zastosowanie: terapia
- ren-188 (T ½ = 69.4 d) – powstaje z rozpadu wolframu – 188; zastosowanie: terapia

• Ga-68 (T ½ =68.3 min) – powstaje z rozpadu germanu-68; zastosowanie: PET

• Cu-62 (T ½ = 9.7 min) – powstaje z rozpadu cynku-62; zastosowanie: PET

Odpady radioaktywne i ich utylizacja

Odpady radioaktywne są wielorakiego pochodzenia. Trzeba z nimi coś zrobić. W warunkach polskich ok. 40% to odpady reaktorowe, jedynego polskiego reaktora MARIA w Świerku k. Otwocka; starszy reaktor EWA – *Eksperymentalny, Wodny, Atomowy* (1958) po trzydziestu latach eksploatacji został zamknięty. Reaktor MARIA ma być eksploatowany do 2020 r., po modernizacji - do 2050 – 2060.

Inne odpady pochodzą z produkcji radioizotopów, filtry chłodziwa i wentylacji, odpady podekontaminacyjne); pozostałe 60% to odpady medyczne (p. poniżej) i przemysłowe: głównie zużyte czujniki dymu oparte na ameryku-241 oraz odpady aparatów defektoskopijnych zawierające kobalt-60 lub iryd-192.

(Prawie) wszystkie odpady promieniotwórcze, są często sprasowane w bloki z żywicą lub cementem i składowane oraz utylizowane w Polsce w tunelach starego fortu twierdzy w Różanie nad Narwią. Podobne rozwiązania stosowane są zresztą również w innych krajach, np. w Niemczech słynne składowisko w dawnej kopalni soli Gorleben - składowisko m.in. części odpadów francuskich elektrowni atomowych. Ulubione miejsce protestów ekologów. *Panie Boże, jak wielkie jest Twoje ZOO…..*

Postępowanie z odpadami radioaktywnymi

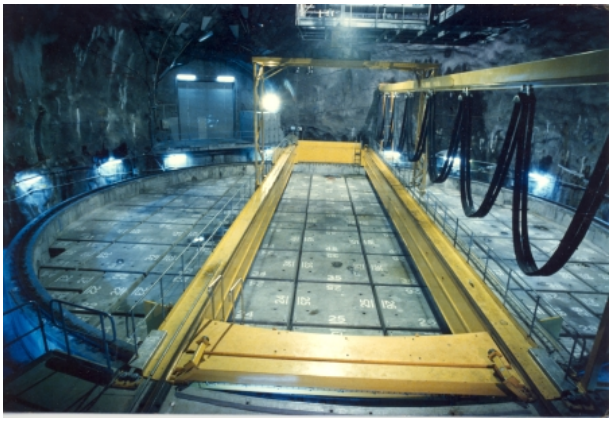
Medyczne odpady radioaktywne to głównie *residua* medycyny nuklearnej : fiolki z resztkami izotopu lub radiofarmaceutyku, zużyte strzykawki, waciki z resztkami krwi etc.

Ważnym odpadem medycznym są odpady zamkniętych źródeł radowych używanych (dziś rzadko) w radioterapii onkologicznej (Ra-226 – t1/2 1600 lat);

W przypadku izotopów o krótkim okresie połowicznego rozpadu: fluoru-16 (T/2 = 110 min) lub technetu-99m (T ½ = 6 h.) tygodniowe przechowywanie wystarczy do spadku radioaktywności odpadów do granic zaniedbywalnych.

Pojemniki z odpadami zamkniętych źródeł radowych w Różanie n/Narwią na zdjęciu po prawej (*mało błyskotliwe, prawda?)*

Po lewej - składowisko odpadów w Clab (Szwecja) (IAEA). Jakoś wytworniej?





Odpady radioaktywne w skali mikro - dekontaminacja

W znaczeniu szerokim usuwanie szkodliwych substancji chemicznych, fizycznych lub biologicznych. Skupmy się na dekontaminacji materiałów radioaktywnych. W ciągu technologicznym (jakimkolwiek) izotop (jakikolwiek) może się rozlać (lub wyparować).

Dekontaminacja skóry – długo pod prysznicem;

Dekontaminacja ścian i podłóg – zmywanie chelatami - kompleksowymi związkami organicznymi wiążącymi metale; radioizotopy metalowe można też kompleksować błękitem pruskim podawany wewnętrznie oraz w wymiennikach służących do dekontaminacji moczu *(katastrofa w Goianii, Brazylia– skażenie cezem – 137; złomiarze idioci rozkradli resztki izotopów oddziału radioterapii burzonego szpitala, o tym w następnym wykładzie…)*

Ważniejsze radioizotopy

Najdłuższym jednolitym szeregiem pierwiastków-radioizotopów są transuranowce: pierwiastki o liczbach atomowych większych niż 92 (uran): aktynowce o liczbach 93 – 103 i transaktynowce – powyżej 103 do 118. W przyrodzie naturalnie występuje neptun i pluton, reszta jest otrzymana sztucznie; o pierwiastkach takich jak seaborg (106), meitner (109), czy darmsztadt (110) pewnie nie słyszeliście i bardzo dobrze, bo pamięć to nie śmietnik : poza plutonem (94), służącym jako paliwo elektrowni jądrowych, do produkcji bomb atomowych oraz w

radioizotopowych generatorach termoelektrycznych (nie mylić z bateriami jądrowymi)statków kosmicznych, boi i latarni morskich; poza amerykiem (95) – używanym w czujnikach dymu i neptunem (93) – surowcem do produkcji plutonu – 238 mają zastosowanie prawie wyłącznie w badaniach naukowych.

Wróćmy więc do podstaw i tego co ważne.

Uran – U-238

Naturalny uran jest słabo – wbrew pozorom – promieniotwórczy. Najcięższy (poza plutonem-244) metal na Ziemi, stąd kariera jego zubożonej formy *(depleted uranium)* w podkalibrowych – ze skutkiem - pociskach przeciwpancernych (oraz w kołach zamachowych). 0.7% naturalnego uranu to radioizotop U-235 – rozpada się albo spontanicznie albo po bombardowaniu neutronami (rozszczepienie jądra atomowego). Można z niego wyprodukować bombę atomową

Natomiast: uran- 238 pod wpływem bombardowania neutronami przechodzi w rozszczepialny pluton-239 stosowany w energetyce jądrowej i produkcji bomb atomowych.

Uran w Polsce: jest tego trochę w Sudetach, po rabunkowym wyeksploatowaniu 600 ton rud uranu wywiezionych do ZSRR wyburzono miasto Miedzianka (został kościół i parę domków). Dziś w wyrobiskach dawnych kopalni rud uranowych funkcjonują inhalatoria radonowe – tyle dobrego. To ważne w terapii chorób układu oddechowego i paru innych.

Pluton

Pluton to satelita Słońca. Podobnie jak Ziemia. Oraz (nazwa) to radioaktywny pierwiastek - transuranowiec, główny izotop to Pu-244; T1/2=80 mln lat, metal najcięższy na Ziemi; radioizotopowo na pograniczu promieniotwórczości naturalnej i sztucznej, po raz pierwszy otrzymany po bombardowaniu uranu cząstkami deuteru.

Pluton ma 15 izotopów, najważniejszy to Pu-239, produkt rozszczepienia uranu-238, surowiec dla energetyki jądrowej i bomb atomowych . Kilogram plutonu-229 to ekwiwalent 20 kT TNT (trotylu). W przyrodzie pluton jest śladową domieszką naturalnego uranu, reszta to robota człowieka, sporo plutonu poszło w atmosferę po wybuchach bomb plutonowych, ok. 10^{16} MBq. To tzw. globalny opad plutonowy, dość równomierny na Ziemi.

A zaczęło się od…..

Właśnie od rud uranowych, które badał Henri Becquerel (N.Nobla wspólnie z Marią i Piotrem Curie w r. 1903). Odkrycie zaszło skądinąd przez przypadek – przy badaniu zjawiska fluorescencji – Becquerel był specjalistą od światła). Ale w zbiorowej świadomości Polaków ważniejszy jest rad (radium-226 – T1/2 = 1.600 lat; + 33 inne radioizotopy). No bo…… my Polacy, złote ptacy, mamy lekkiego pecha do Nobla – stąd duma z tych nielicznych.

Implanty radowe już nie są stosowane w radioterapii – zbyt duża energia promieniowania indukowała białaczki. Pozostała legenda Marii S-C i jej królewskiego podarunku 1 g radu będącego impulsem powstania Instytutu radowego w Warszawie (1932).

Skądinąd rozpad radu prawdopodobnie był potężnym pchnięciem ewolucji człowieka. Prapraprzodkowie mieszkali w jaskiniach. Radioaktywnego radonu-222 było tam w powietrzu mnóstwo; stąd mutacje komórkowe, akceleracja ewolucji i… *Homo sapiens.* Pozostaje nierozwiązany tzw. problem brakującego ogniwa ewolucji między neandertalczykiem, a *Homo Sapiens*. Jest kilku kandydatów.

Jak rad, to i polon – śladami MSC

Interludium semantyczno/onomastyczne: wielcy odkrywcy są również normalnymi ludźmi - również patriotami swoich ojczyzn - stąd takie nazwy pierwiastków jak:

german, gal, frans, ruten (od starej Rusi, odkrywcy z Dorpatu i Kazania), ameryk, europ, ind i skand – również polon (MSC).

Polon (Po-209 jako najtrwalszy izotop; T1/2=103 lata; poza tym 33 izotopy, wszystkie nietrwałe) został odkryty razem z radem przez MSC w r. 1898. Srebrzystoszary metal, bardzo silne radioaktywny – w zakresie promieniowania alfa – 4.500 silniejszego niż radu. Rozpada się do ołowiu. Jako pierwiastek – rzadkość – światowa produkcja to ok. 100 gramów/rocznie. Bardzo toksyczny – jeden miligram polonu zabija 50% zatrutych – DL/50 – ćwierć miliona ostrzej niż cyjanowodór. Dość ważny (negatywnie) jako składnik dymu tytoniowego. Jego czarną legendą jest zabójstwo przez służby specjalne Rosji Aleksandra Litwinienki, przeciwnika reżimu.

Tor (Th)

T(h)or to taki staroskandynawski bóg. Gwałtowny. Bije młotem Mjoellnirem.

Tor *(thorium)* to najpowszechniejszy pierwiastek promieniotwórczy Ziemi. Jest go sześć razy więcej niż uranu. Najpowszechniejszy z jego sześciu izotopów, tor-232 ma T/2=14 miliardów lat, czyli jest praktycznie stabilny, hartuje stopy magnezu, tyle dobrego; ale inne jego izotopy mają realną szansę podstawienia w przyszłości uranu i plutonu w reaktorach elektrowni jądrowych: prawie nie zostawiają odpadów = nie dadzą się wykorzystać np. przez terrorystów.

Kobalt

Srebrzysty metal, ferromagnetyk, nazwa pochodzi od złośliwego krasnala. Stabilny jest kobalt-59; posiada aż 26 izotopów, chyba najważniejszy jest kobalt-60 (T1/2=5.3 roku), radioizotop używany w tzw. bombie kobaltowej– długo emituje dość wysokoenergetyczne promieniowanie gamma stosowane w radioterapii onkologicznej, z podobnych względów służy w źródłach kalibracyjnych medycyny nuklearnej + do procedur sterylizacyjnych i w defektoskopii: kontroli spawów w przemyśle stoczniowym, lotniczym, etc. Może być niezłym zagrożeniem przez terrorystów w tzw. brudnej bombie, o czym dalej. .

Izotopy wodoru

Zagadnienie deuteru zasygnalizowano na początku rozdziału. Deuter - $^{2}_{1}H$, służący do wytwarzania ciężkiej wody jest izotopem stabilnym, nie jest nim natomiast tryt ^{3}H, jak najbardziej promieniotwórczy - T1/2=12,36 lat.

Izotopy wodoru mają znaczenie w bombie termojądrowej (wodorowej). Tryt wytworzony z rozszczepienia litu dokonuje fuzji termojądrowej z atomem deuteru; w wyniku powstaje atom helu, neutron i wielka ilość energii. Oprócz aspektu militarnego reakcja ta jest podstawą energii gwiazd i – w odmianie – nadzieją ludzkości na tanie i niewyczerpane źródło energii.

Warunki „zimnej” fuzji są w teorii znane (zbliżenie dwóch jąder deuteru na odległość protonu), a jej przeprowadzenie z użyciem metod chemicznych lub fizycznych ogłaszano już w latach 1989, 2002, 2005, 2008, również 2011. A potem zwykle były skandale, podejrzenia o mistyfikację lub sfałszowanie wyników.

Skuteczna ‘zimna‘ fuzja rozwiązywałaby problemy energetyczne ludzkości, naftowych szejków i zarząd Gazpromu wysłałaby na grzybki, a efekt cieplarniany przestałby być tematem dnia. Niestety jeszcze nie teraz.

Chwilowo - na promieniowaniu beta trytu, oprócz niklu-63 i prazeodymu-147 oparte są tzw. baterie jądrowe i baterie betawoltaiczne, mogące służyć przez dziesiątki lat m.in. w rozrusznikach serca.

Izotopy węgla

Węgiel C-14 powstaje z azotu w górnych warstwach atmosfery – troposferze i stratosferze w wyniku działania promieniowania kosmicznego. C-14 szybko utlenia się do dwutlenku węgla-C-14 i wchodzi w metabolizm organizmów ożywionych. Jest go mało – jeden atom C-14 na 1000 miliardów zwykłego węgla C-12. T1/2 wynosi 5.730 lat, emitując słabe promieniowanie beta rozpada się do niepromieniotwórczego azotu. Zasady datowania znalezisk archeologicznych węglem-C-14 omówiono w poprzednim wykładzie.

Węgiel C-11 (T1/2=20.3 min.) posiada niejakie zastosowanie w tzw. Pozytonowej Tomografii Emisyjnej, o czym w następnym rozdziale. Również wtedy zostanie omówiony stront-90 i cez-137

Radiofarmacja

Radioizotopy w medycynie, nauce i przemyśle; radiofarmacja; podstawy medycyny nuklearnej

- Rozdział ten poświęcony jest roli radioizotopów w medycynie:
  - pozytywnej – ich zastosowaniu w diagnostyce (medycyna nuklearna) i terapii (radioterapia systemowa i brachyterapia) oraz negatywnej:
  - wypadkom radiacyjnym w skali makro: katastrofom jądrowym i mikro: incydentom radiacyjnym najczęściej wynikającym z ludzkiej głupoty.

Radiofarmacja jest pojęciem węższym w stosunku do radiochemii. Ma znaczenie praktyczno-techniczne. Ten wycinek radiochemii zmierza do kształcenia specjalistów przygotowywania radiofarmaceutyków, czyli kompleksów radioizotopów i nośników chemicznych mających zastosowanie w medycynie nuklearnej, czyli interdyscyplinarnej dziedziny nauk medycznych, fizycznych i chemicznych, zajmującej się zastosowaniem radioizotopów w medycynie.

Medycyna nuklearna

Jest działem nauk medycznych zajmującym się wykorzystaniem radioizotopów promieniotwórczych w diagnostyce (promieniowanie gamma i $beta^+$) i terapii (promieniowanie $beta^-$, rzadziej promieniowanie alfa.

Ich przygotowaniem zajmuje się radiofarmacja, jako dział radiochemii.

Radioizotopy – same lub skompleksowane z nośnikami medycznymi gromadzą się wybiórczo w docelowych tkankach lub narządów pozwalając albo uzyskać ich obraz (scyntygram) albo wywierają efekt terapeutyczny niszcząc komórki nowotworowe, zmienione zapalnie lub powodujące zmianę funkcji organu (np. nadczynne)

Radiofarmaceutyki

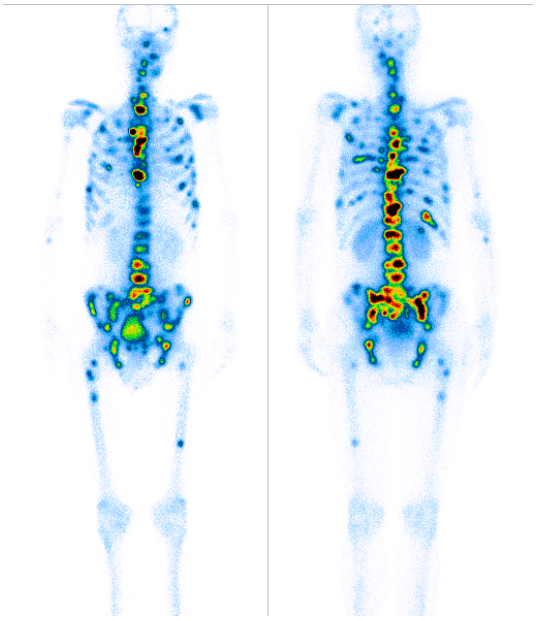
Definicja: radiofarmaceutykiem nazywamy związek chemiczny zawierający w swojej cząsteczce radioizotop stosowany w badaniach diagnostycznych lub w terapii.

Niektóre radioizotopy stosowane w medycynie nuklearnej wchodzą w metabolizm narządu docelowego w formie czystej:

- jod-131 w metabolizm tarczycy

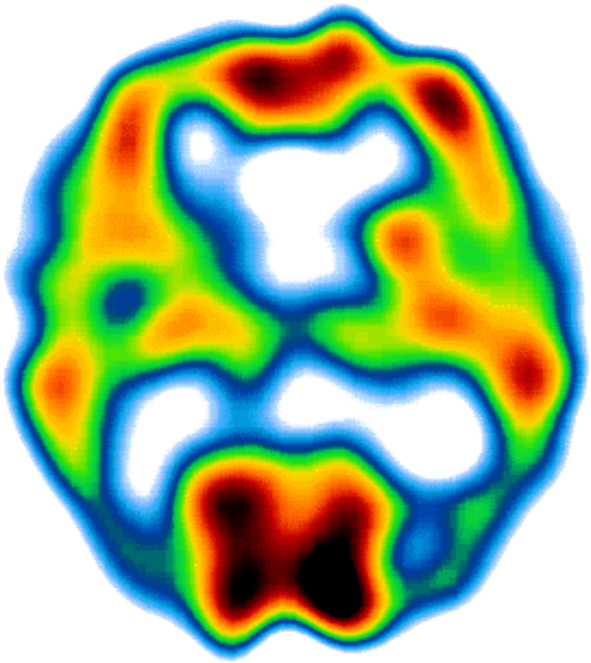
• tal-201 w mitochondria mięśnia sercowego; ale:

większość radioizotopów wymaga nośnika chemicznego wspomagającego wejście radioizotopu w metabolizm narządu docelowego.

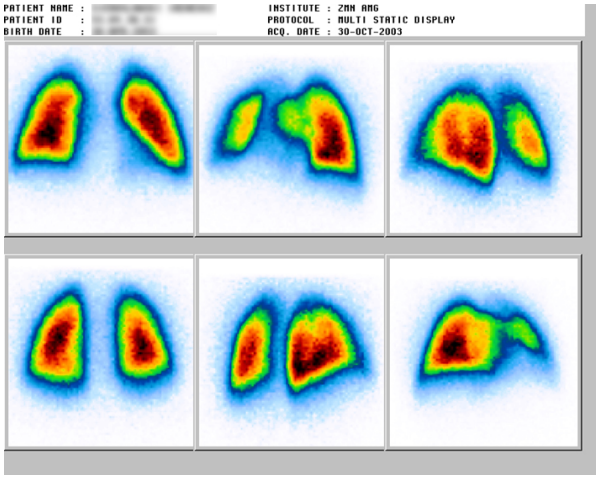


Przykład kliniczny – gromadzenie fosfonianów znakowanych ^{99m}Tc w przerzutach nowotworowych do kości (zdjęcie obok)

Przykład kliniczny – pułapkowanie znakowanego Tc-99m w komórkach mózgu – ch. Alzheimera (zdjęcie poniżej).



Przykład kliniczny: scyntygrafia płuc – mikrosfery albumin klinujące się w ścianach naczyń włosowatych obrazują perfuzję płucną (zdjęcie poniżej)

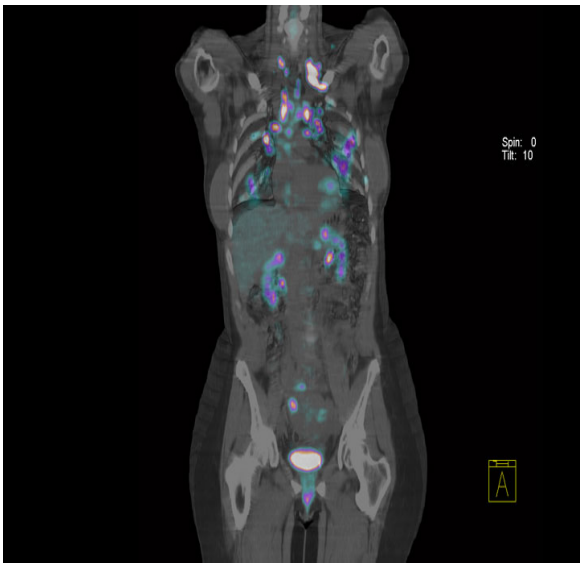




Gammakamera dwugłowicowa – układ zamknięty (obok)

Gammakamera dwugłowicowa układ otwarty (poniżej)





PET/TK – fuzja obrazów- przerzuty raka piersi

Radiofarmaceutyki – powinowactwo narządowe - włączenie radioizotopu w postaci czystej w metabolizm narządu

Powinowactwo narządowe jest osiągane przez:

włączenie w metabolizm jako pierwiastek:

- Tc^{99m} – w scyntygrafii tarczycy i ślinianek – „pompa jodowa”
- J^{131} – w scyntygrafii i terapii tarczycy
- Sr^{89-} w terapii przerzutów nowotworowych do kości; lub:

Radiofarmaceutyki kompleksowe które włączają się w przemiany biochemiczne tkanek, jak np.:

- fosfoniany w metabolizm kości dla diagnostyki lub terapii
- mikrosfery białek pochłaniane prze komórki żerne wątroby, śledziony i szpiku
- związki przekraczające błony komórek tłuszczowych , np. mózgu
- obrazujące narządowy przepływ krwi, n.p. w nerkach lub płucach

Przygotowanie radiofarmaceutyków – aspekty praktyczne

W zakładzie medycyny nuklearnej miejscem wytwarzania radiofarmaceutyku jest tzw. pracownia „gorąca".

Większość nośników chemicznych dostarczana jest w osobnych fiolkach, które mieszane są z eluatem technetu-99m; rzadko wymagane jest wytrząsanie, równie rzadko podgrzewanie mieszanki w łaźni wodnej (radioaktywna para wodna wydostająca się z fiolki np. w trakcie preparatyki kompleksu ^{99m}Tc-MIBI stwarza zagrożenie radiacyjne dla personelu).

Kontrola jakości radiofarmaceutyków:

zmierza do upewnienia się, czy pacjentowi podajemy (najczęściej dożylnie) rzeczywiście to, o co nam chodzi:

- radiofarmaceutyki niezanieczyszczony innymi chemikaliami (czystość chemiczna)
- pozbawiony bakterii lub ich fragmentów (czystość biologiczna
- stabilny chemicznie (czystość radiochemiczna)
- bez domieszek innych izotopów tego samego pierwiastka (czystość izotopowa), ani:
- radioizotopów innych pierwiastków (czystość radionuklidowa)

Najważniejsza z tego jest:

Czystość radiochemiczna

Czystość radiochemiczna – stężenie pożądanej formy chemicznej znacznika w radiofarmaceutyku; ocenia jaki procent aktywności preparatu pochodzi z właściwego

radiofarmaceutyku, a jaki związany jest z obecnością wolnej frakcji radioizotopu i innych związków chemicznych:

- zbyt wysoka wolna frakcja radioizotopu może prowadzić do nieczytelności badania scyntygraficznego wynikającej z akumulacji preparatu w tkankach innych niż docelowe
- czystość radiochemiczna określana jest metodami chromatograficznymi w zakładzie medycyny nuklearnej

Czystość radiochemiczna - przykład PET

PET – w fiolce (20.000 zł) z fluorodeoksyglukozą ma być fluorodeoksyglukoza, a nie fluor osobno, glukoza osobno, inaczej badanie (koszt 4.5000 zł) będzie niediagostyczne

Radiochromatografia: kilka mikrolitrów radiofarmaceutyku umieszcza się na pasku testowym (bibułowym lub żelowym), którego koniec umieszcza się w rozpuszczalniku pociągającym dzięki zjawisku sił kapilarnym badaną próbkę z różną szybkością; po osiągnięciu określonego dystansu przejścia czoła rozpuszczalnika pasek wysusza się, a rozwinięcie badanego radiofarmaceutyku na płytce ocenia scyntygraficznie lub używając detektora scyntylacyjnego.

Radiofarmaceutyki – eliminacja z ustroju

Jest to bardzo ważny aspekt radiofarmacji, ponieważ m.in. sposób i czas eliminacji radiofarmaceutyku decyduje o wysokości dawki pochłoniętej promieniowania jonizującego, tj. stopniu narażenia radiacyjnego organizmu pacjenta; w terapii izotopowej o profilu działania radioterapeutycznego

Dwa czynniki eliminacji radiofarmaceutyku:

- eliminacja fizyczna określona przez okres połowicznego rozpadu
- eliminacja biologiczna – z moczem, krwią, rzadziej z wydychanym powietrzem

Radiofarmaceutyki – eliminacja fizyczna

O eliminacji fizycznej decyduje okres rozpadu połowicznego

- np. w teorii, jeżeli pominąć eliminację biologiczną, po podaniu technetu-99m, najpowszechniej używanego radioizotopu diagnostycznego (T ½ = 6.01

godziny), po 6 godzinach w ustroju pozostaje ½ podanej aktywności, po 12 h ¼, po 16 godzinach 1/8, po 24 h 1/16 etc.

- czas połowicznego rozpadu jest bardzo ważny w planowaniu terapii radioizotopowej; np. u innego chorego stosuje się stront-59 (T ½ = 51 dni), u innego samar-153 (t ½ = 47 h)

Radiofarmaceutyki – eliminacja biologiczna

Radioizotopy i radiofarmaceutyki dość rzadko gromadzą się w tzw. narządzie docelowym na stałe tzn. do czasu całkowitego rozpadu fizycznego; zwykle część lub całość ulega eliminacji biologicznej, najczęściej z moczem, rzadziej z kałem, bardzo rzadko z wydychanym powietrzem (np. radon powstający jako wynik rozpadu terapeutycznego radu-225)

- radiofarmaceutyki hydrofilowe (np. Tc-99m-DTPA) eliminują się dominująco z moczem
- radiofarmaceutyki lipofilowe (np. Tc-99m-HMPAO) eliminują się dominująco z żółcią i wtórnie z kałem

Ważniejsze radioizotopy i radiofarmaceutyki

Radioizotopy diagnostyczne

Technet-99m – podstawowy radioizotop stosowany w diagnostyce (łac., ang.: *technetium)*

- pierwiastek sztuczny, nie występujący w przyrodzie, jego nazwa wywodzi się od greckiego słowa *technetos* - sztuczny)
- jego istnienie przewidział teoretycznie Mendelejew na podstawie luki w układzie okresowym, ale został odkryty dopiero w 1937 roku przez Emilio Segre; w międzyczasie poszukiwany w rudach metali przejściowych przez wielu chemików, którzy kilkakrotnie mylnie zgłosili jego odkrycie, np. w 1925 Ida i Walter Noddack.

Technet – historia jako *magistra vitae*

Ida i Walter Noddackowie z uniwersytetu we Fryburgu Bryzgowijskim (Niemcy) bombardowali rudę kolumbitu strumieniem neutronów (1925) i na podstawie spektrogramu dyfrakcji promieniowania X postulowali zawartość w rudzie później

odkrytego przez Emilio Segre (1937) technetu nazywając go Mazurem (Masurium). Powtórzone wówczas przez innych chemików doświadczenia nie potwierdziły wyników Noddacków, którzy, mimo wielokrotnych nominacji, nigdy nie otrzymali nagrody Nobla.

Dopiero w roku 1998 najpierw w drodze symulacji komputerowej eksperymentu z 1995, a potem w laboratorium Los Alamos potwierdzono występowanie śladowych ilości technetu w rudach tzw. ziem rzadkich

- Morał nr 1: nie należy poddawać się w życiu i w nauce – czasem honor oddadzą potomni.....

- Morał nr. 2: a dyskusja na temat, co właściwie wykrył eksperyment z roku 1925 ciągle nie jest zamknięta...

Technet jest srebrzystoszarym metalem z grupy tzw. metali przejściowych, cechujących się (poza metalami szlachetnymi) bardzo wysoką zdolnością do tworzenia kompleksów chemicznych, co ma niebagatelne znaczenie dla tworzenia radiofarmaceutyków, czyli kompleksów chemicznych technetu-99m i nośników chemicznych

Technet jest względnie tani, łatwy w otrzymywaniu i znakowaniu, a krótki okres połowicznego rozpadu (6.01 h) i dość niska energia promieniowania gamma 140 KeV minimalizuje narażenie radiacyjne badanego.

Główną wada technetu jest niemożność (z wyjątkami) znakowania substancji chemii organicznej, np. glukozy.

Radioizotopy jodu – jod-131

Historycznie jeden z pierwszych radioizotopów używanych w medycynie nuklearnej

Rozpada się do ksenonu-131 (T ½ = 8.02 dnia)

Emituje promieniowanie gamma o energii 380 KeV (jest więc tzw. izotopem wysokoenergetycznym) i promieniowanie beta o energii 64 KeV

Radioizotopy jodu maja podstawowe znaczenie w diagnostyce i terapii, mniejsze w diagnostyce i terapii patologii rdzenia nadnerczy (*phaeochromocytoma i neuroblastoma)* oraz dość rzadko, w scyntygrafii nerek (J^{131} – orto-jodo-hippuran).

Radioizotopy jodu – jod-125

Rozpada się do telluru-125 (T ½ = 59 dni)

Emituje promieniowanie gamma o energii 35.5 KeV (jest więc tzw. izotopem niskoenergetycznym)

Jod-125 ma znaczenie w diagnostyce laboratoryjnej (radioimmunologiczne oznaczanie substancji biologicznych – RIA –*Radio-Immuno-Assay) i* w brachyterapii onkologicznej (rak prostaty, guzy mózgu) – p. poniżej.

Fluor-18

Fluor-18 (łac. *Fluorium*; ang. *fluorine*) jest emiterem pozytonów, podstawowym radioizotopem używanym w pozytonowej tomografii emisyjnej (PET), najczęściej w połączeniu z deoksyglukoza (FDG – *fluorine-deoxy-glucose*).

Rozpada się z T ½ = 110 min. do tlenu-18 emitując pozytony o energii 1.65 KeV, które anihilując emitują dwa przeciwbieżne kwanty promieniowania gamma o energii 511 KeV

Z uwagi na wysoki metabolizm glukozy w większości nowotworów używany w wykrywaniu nowotworów i ich przerzutów oraz w monitorowaniu terapii

Czysty fluor-18 z uwagi na powinowactwo do tkanki kostnej pozwala otrzymać b. wysokiej jakości scyntygramy kośćca

Fluor-18 – wytwarzanie

Fluor-18 jest radioizotopem cyklotronowym, wytwarzanym przez bombardowanie strumieniem protonów lub deuteronów tlenu-18 lub neodymu-20

Cyklotrony używane do wytwarzania 18-F są znacznie zmniejszoną wersją typowych cyklotronów (tzw. *„pocket" cyclotrone);* bynajmniej nie mieszczą się w kieszeni! Kluczowym problemem są bardzo surowe wymogi dotyczące czystości radiochemicznej i biologicznej.

Fluor-18 ma krótki okres połowicznego rozpadu (110 min.), ale nie ultrakrótki, tak jak emitujące pozytony radioizotopy tlenu, azotu i węgla, zatem:

W krajach o gęstej sieci autostrad (Austria, Niemcy) jeden cyklotron reguły zapatruje w F-18-FDG kilka ośrodków PET przez transport drogowy;

W niektórych innych krajach stosuje się transport lotniczy lub helikopterowy: Finlandia → Estonia lub Austria → Chorwacja)

Inne izotopy używane w diagnostyce

- Ind-111 (T ½ = 2.8 d) – używany do znakowania płytek krwi i w immunoscyntygrafii
- Chrom-51 (T ½ = 28 d) – używany do znakowania krwinek czerwonych dla oznaczania czasu ich przeżycia
- Gal-67 (T ½ = 78h) – używany w scyntygrafii zapaleń i niektórych nowotworów (chłoniaków)
- Ksenon-133 ((T ½ = 5 d) – używany do scyntygrafii wentylacyjnej płuc
- Tal-201 (T ½ = 73 h) – używany w scyntygrafii m. sercowego

Tal – historia jako *magistra vitae*

Tal, metal ciężki o wysokiej toksyczności dla przewodu pokarmowego, nerwów obwodowych oraz układu krążenia, wchodzący w skład trucizn przeciw gryzoniom w XIX i XX wieku zastąpił w znacznym arszenik jako *poudre de succession – proszek ułatwiający dziedziczenie* (p. powieści Agathy Christie), również KGB (dysydent Markow – sprawa tzw. bułgarskiego parasola), CIA, Saddam Hussein też go lubił etc.

Tal-201 dając podwójny efekt (toksyczny + radiacyjny) bywa używany przez szereg tajnych służb, zwł. radzieckich i jej następców – najbardziej znany przypadek to jej b. agent, Litwinienko (2006), aczkolwiek nie wyklucza się w tym przypadku użycia z podobnym efektem polonu-210

Ważniejsze radioizotopy i radiofarmaceutyki

Radioizotopy terapeutyczne -stront - 89

Jod-131 – ważny izotop terapeutyczny - został omówiony powyżej

Stront (łac., ang.: *strontium*); barwi fajerwerki na ładny czerwony kolor, posiada aż 23 izotopy, 16 promieniotwórczych, najniebezpieczniejszy stront-90; T ½ = 29 lat; groźny jako skutek katastrof jądrowych

Sr-89: podstawowy radioizotop stosowany w leczeniu przerzutów nowotworowych do kości; T ½ = 50.5 dnia; promieniowanie beta 0.9 MeV

Itr-90

Radioizotop o T ½ = 2.67 dnia, emitujący promieniowanie beta o energii 2.22 MeV, jest więc radioizotopem bardzo wysokoenergetycznym

Znajduje zastosowanie w terapii wysięków do jamy stawu kolanowego (synowiorteza izotopowa), radioimmunoterapii, radioembolizacji nowotworów

Jego podstawową wadą jest wysokie narażenie radiacyjne personelu, wynikające ze wzbudzenia tzw. promieniowania hamowania (*brehmsstrahlung)* przy zetknięciu z twardym ośrodkiem (np. szkłem probówki/fiolki)

Interludium historyczne: itr – jako *magistra vitae*

Itr został odkryty w roku 1789 przez Johana Gadolina w Finlandii, a wyodrębniony w roku 1828 przez Friedricha Woehlera. Jest jednym z czterech pierwiastków, których nazwy pochodzą od szwedzkiej miejscowości Ytterby (erb, itr, iterb, terb). W pobliskim kamieniołomie odkryto rzadki minerał, gadolinit, z którego wyizolowano cztery powyższe pierwiastki, ponadto holm (skrót od Sztokholm), gadolin (nazwa od prof. Gadolina) oraz tul-69 (od Thule – łacińskiej nazwy Skandynawii)

Brachyterapia

Brachyterapia, czyli curieterapia, czyli terapia kontaktowa to metoda leczenia onkologicznego oparta – w odróżnieniu od teleterapii - na bezpośrednim kontakcie źródła promieniowania z guzem. Źródłem takim są najczęściej wstęgi, druty lub igły irydu-192, ale w użyciu jest również ok. tuzina innych radioizotopów zakładanych śródtkankowo (bezpośrednio w guzie) lub do jam ciała. Stosuje się najczęściej w skojarzeniu z radioterapią zewnętrzną (teleterapią) lub leczeniem chirurgicznym . Przewagą brachyterapii jest jej precyzja – źródło promieniowania można umieścić dokładnie w guzie, oszczędzając przed uszkodzeniem tkanki sąsiadujące.

Brachyterapię stosuje się skądinąd w wielu chorobach nienowotworowych: w przerostowych bliznach, zwężeniach tętni, chorobach gałki ocznej.

Interludium: Podstawy radioterapii

To nie jest tak, że komórki nowotworowe są bardziej wrażliwe na promieniowanie jonizujące niż komórki prawidłowe. Reguła Bergonie i Tribondeau mówi, że bardziej promieniowrażliwe są komórki szybko dzielące się i mniej

zróżnicowane; bardziej promieniowrażliwe są również komórki dobrze uwodnione (bo radioliza wody).

Ergo: skuteczność radioterapii zależy od skupienia promieniowania w tkance guza: skupienia przecinających się wiązek promieniowania (teleterapia) albo umieszczenia źródła promieniowania w lub przy guzie (brachyterapia). Trzecim typem radioterapii jest radioterapia systemowa (radioizotopowa).

Radioterapia radykalna – próba całkowitego zniszczenia tkanki nowotworu – do dawki pochłoniętej rzędu 60 – 80 Gy w dawkach frakcjonowanych

Radioterapia tzw. paliatywna do dawka pochłonięta do 20 Gy, również w dawkach frakcjonowanych.



Schemat radioterapii tzw. nożem gamma (gamma-knife)

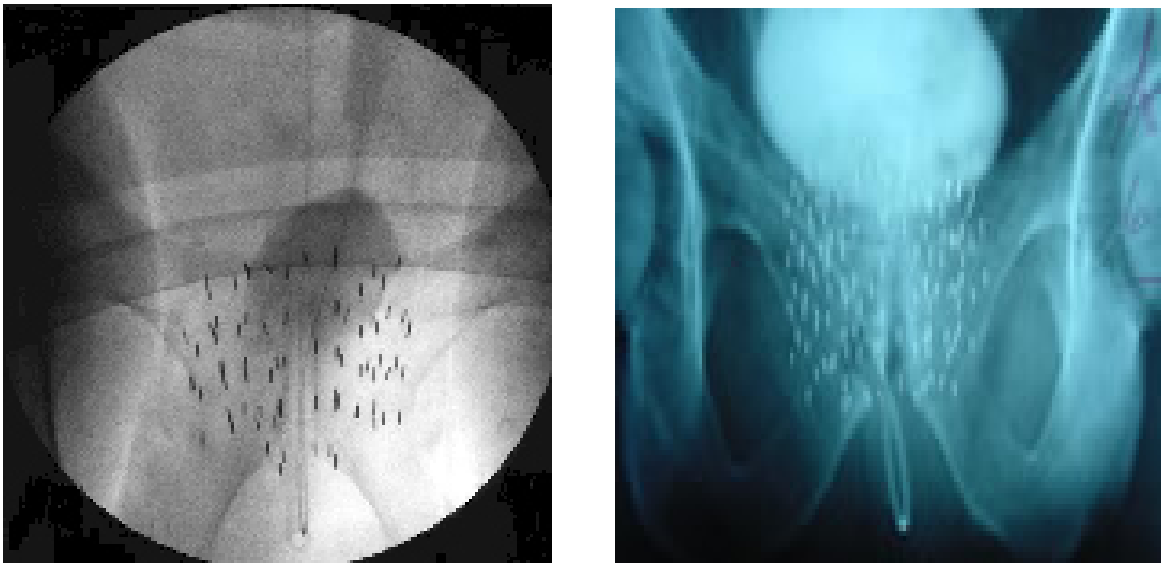
Radioizotopy brachyterapeutyczne

Iryd (*Iridium – Ir)* jest ciekawym pierwiastkiem. Metal szlachetny, nie bierze go – odróżnieniu od złota – nawet woda królewska (kwas solny i azotowy 3 :1). Prawdopodobnie jest w znacznej części pochodzenia pozaziemskiego; kopalny iryd często spotykany jest na obrzeżach kraterów po uderzeniach meteorytów; masę irydu jest w samych meteorytach. Jego radioizotop iryd-192 ($T^1/_2$ = 78 dni) ma zastosowanie dwojakie:

- w defektoskopii przemysłowej (sprawdzanie szczelności spawów w przemyśle metalurgicznym, stoczniowym i lotniczym

• w brachyterapii jak implanty czasowe w leczeniu

Innymi radioizotopami stosowanymi w brachyterapii jest kobalt-60, jod-125, radioizotopy rutenu, tantalu, strontu i palladu.



Implanty jodu-125 w raku prostaty – obraz radiologiczny

Katastrofy i wypadki jądrowe

Najbardziej znanymi wypadkami jądrowymi jest oczywiście katastrofa czarnobylska (1986), w świecie zachodnim pożar reaktora w Windscale w Anglii (1957), awaria elektrowni Three Mile Island w USA (1979), ostatnio oczywiście to Fukushima (2011). Największa katastrofa jądrowa w historii: Kysztym/Czelabińsk-40 w Rosji jest szczegółowo opisana poniżej. Mniejsze awarie zdarzyły się w elektrowni Idaho Falls (1961) oraz dwóch innych elektrowniach japońskich, Tohaimura i Mihami. Takich wypadków było ok. 20. Najbliżej Polski był na Słowacji w 1977 roku (Jaslovské Bohunice – elektrownia jądrowa w stopniowym wyłączaniu). Ciekawskich odsyłam do stron Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej w Wiedniu (IAEA).

Według danych oficjalnych od pierwszego udokumentowanego zdarzenia w lipcu 1945 najwięcej ofiar pochłonął oczywiście wypadek czarnobylski (51 osób bezpośrednio po), w innych wypadkach zginęło dalsze 9 osób. Skutki odległe są trudne do oszacowania, po Czarnobylu podobno stwierdzono dodatkowych 4.000 zgonów na raka, nie wiadomo na ile wiarygodnie. Ukraińska i białoruska dokumentacja ma luki. Poważne.

Innych poważnych wypadków było również około dwudziestu. Z najpoważniejszych należy wymienić dwa wypadki na radzieckich atomowych

okrętach podwodnych (1961, 1985) – łącznie 17 zgonów bezpośrednich. W zakresie incydentów radiacyjnych ze źródeł medycznych dwa najważniejsze to śmierć 11 pacjentów radioterapeutycznych w Saragossie (Hiszpania) w r. 1990 i 13 osób w klinice w San Jose w Costa Rice (1996), w Polsce podobny problem mieliśmy w Białymstoku (5 osób napromienionych, 3 zmarły). Zagadnieniem odrębnym pozostaje tzw. parada nominowanych do nagrody Darwina dla idiotów, omówiona poniżej.

W sumie niezbyt wiele. W porównaniu z przeciętnym polskim weekendem na drogach….

Kysztym - a właściwie Oziorsk, a właściwie Czelabińsk-40

Stront-90 (T ½ = 28.8 lat) na równi z cezem-137 (T ½ =30.2 lat) jest bohaterem największej, a mało znanej katastrofy radiacyjnej w historii ludzkości, z aktywnością izotopów uwolnionych do środowiska ok. 50 – 100 razy większej niż w czasie katastrofy czarnobylskiej.

Kombinat „Majak" ('Latarnia') koło utajnionego miasta Czelabińsk-40 (od 1994 r. Oziorsk) był częścią radzieckiego programu budowy bomb atomowych, zajmował się wytwarzaniem i rafinacją plutonu do bomba atomowych. Do dziś jest częścią rosyjskiego przemysłu atomowego. Plutonu podobno już nie produkuje. Podobno.

Radioaktywne ścieki z kombinatu budowy bomb atomowych 'Majak' w Czelabińsku skutecznie skaziły radioizotopami obszar systemu rzecznego Tecza-Isiet'-Toboł o obszarze min. 80.000 - 100.000 ha + okoliczne jeziora. Teren ten uchodzi za najbardziej skażony radiacyjnie obszar na Ziemi. Stałemu skażeniu środowiska towarzyszyła seria trzech poważnych incydentów radiacyjnych.

Najpoważniejszy wypadek miał miejsce 29 września 1957 roku. Po awarii chłodzenia zbiornika radioizotopów nastąpił nienuklearny wybuch o sile 0.8 kT i uwolnienie do atmosfery izotopów o aktywności 2 MCi. Napromieniowanych zostało pół miliona osób , 200 zmarło, w ramach dekontaminacji zrównano z ziemią 30 miasteczek i wsi. Tyle dane oficjalne – Rosjanie przyznali się do katastrofy w 1992 r., nieoficjalnie – uwzględniając skutki odległe, życie mogło stracić 10.000 osób. CIA wiedziała, ale nie powiedziała. Miasto Kysztym skądinąd też nie miało z tym nic wspólnego. Po prostu było względnie najbliżej utajnionego Oziorska.

Jezioro Karaczaj

Jezioro Karaczaj koło Oziorska uznawane jest obok chińskiego złomowiska odpadów elektroniki Guiyu za najbardziej skażone ekologicznie miejsce na Ziemi. Zawiera radioizotopy o aktywności 4.4 exabecquerelów (1 EBq = 10^{18} czyli 1.000.000.000.000.000.000 Bq), ok. 80% z tego to cez-137, reszta to stront-90. Jest częściowo wyschnięte, obecnie ma ok. 0.15 km^2. Śmierć nad brzegiem gwarantowana po 1 godzinie na skutek ostrej choroby popromiennej.

Do jeziora od 1951 roku intensywnie wylewano radioaktywne ścieki z kombinatu 'Majak'. Po upalnym lecie 1968 roku jezior wyschło, a wiatry rozwiały po okolicy pył radioaktywnego mułu. Szacunkowo, ok. pół miliona ludzi otrzymało dawkę kumulacyjną 185 petabekerelów (10^{15} Bq).

O ile katastrofa czarnobylska wyzwoliła do atmosfery ok. 10 exabecqukerelów radioizotopów , zostało to jednak rozwiane przez wiatry na zdecydowanie większym obszarze. Tu mamy to wszystko punktowo. Po katastrofie z 1968 roku w latach 1976 – 1984 jezioro zasypano 100.000 sztuk betonowych bloków, celem zapobieżenia powtórce wydarzenia.

Nominowani do Nagrody Darwina, czyli parada idiotów

Głupota ludzka nie zna granic. Nagroda Darwina przyznawana jest pośmiertnie osobom, które „przyczyniły się do przetrwania ludzkości eliminując swoje geny w nadzwyczaj idiotyczny sposób". Oprócz 'Złotej Maliny' i 'Złotej Pały' jest jedną z bardziej znanych tzw. antynagród.

W katastrofach radiacyjnych najbardziej znane są przypadki dwa:

- w brazylijskim mieście Goiania w 1984 roku zamknięto miejscowy szpital, który stał się oazą miejscowych clochardów i złomiarzy. Zapomniano o drobiazgu - zabrać źródło cezu-137 z byłej kliniki radioterapii. W 1987 dwóch złomiarzy ukradło i wywiozło na złom źródło. Właściciel składowiska chciał nawet zrobić dla żony pierścionek, bo źródło ładnie świeciło w ciemności. W wyniku 46 osób zostały napromieniowane, 4 zmarły.
- podobnych trzech idiotów w roku 1994 włamało się do głównego składu odpadów radiacyjnych w Tammiku (Estonia), takiego ich Różana

n/Narwią. Płotek wokół składu był niewysoki i lekko zużyty fizycznie i moralnie, ale napisy ostrzegające były jaskrawo widoczne . Główny złomiarz włożył silne źródło cezu-137 do kieszeni i zabrał do domu. Po amputacji kończyny zmarł mężczyzna + jego pies, który spokojnie spał obok źródła, jego syn stracił palec.

- Mikroincydent radiacyjny z 2009 w jednej z gdańskich fabryk - kilkakrotne przekroczenie dawki z irydowego (Ir-192) defektoskopu spawów to był drobiazg. Pracownik akurat zachował się O.K, ale to jego szefowie całą sprawę trzymali dwa miesiące w słodkiej tajemnicy.

Zagrożenia na przyszłość

Instalacje jądrowe były w przeszłości celem ataków wojennych 11 razy, przeważnie w wykonaniu armii Iraku, Izraela, Iranu oraz USA, najpoważniejszym był nalot i zniszczenie irackiego reaktora OSIRAK w 1981, z amerykańską poprawką 10 lat później. Nie spowodowało to poważniejszych konsekwencji radiacyjnych, a przyszłość pokaże, co dalej. Istnieją obawy.

To, że w historia notuje tylko jeden przypadek użycia ‘brudnej bomby’ , czyli odpalenia mieszanki konwencjonalnego wybuchowego ze sproszkowanym izotopem, to cud Pański. Rzecz miała miejsce w 1995 roku w moskiewskim parku. W b. Związku Radzieckim znajduje się mnóstwo porzuconych tzw. napromienników z cezem-137, to był taki pomysł przodującej nauki radzieckiej na poprawienie plenności zbóż. Obawiam się, że kolejny incydent to kwestia czasu.

Elementy biochemii i biotechnologii

Podstawy biochemii: homeostaza

Intro: ‘Porządny kompas magnetyczny powinien być jak porządny mąż: czuły, stateczny i spokojny’ (kpt. Antoni Ledóchowski, Szkoła Morska II RP, Tczew)

Homeostaza (gr. homoios – podobny; stasis – trwały) to zdolność organizmu do zachowania równowagi podstawowych parametrów biologicznych: ciepłoty ciała, pH, poziomu glukozy we krwi, równowagi elektrolitowej wbrew lub mimo zmieniającym się warunkom otoczenia. To samo odnosi się do układów biologicznych, czyli ekosystemów. Bez homeostazy nie ma normalnego życia. Musi być stabilność. Normalnie funkcjonujące społeczeństwo również jest homeostatyczne. Ba – regulator odśrodkowy maszyny parowej Watta jest również prostym urządzeniem homeostatycznym.

Mechanizmy homeostatyczne funkcjonują na zasadzie ujemnego sprzężenia zwrotnego; dodatnie sprzężenie zwrotne - np. pożar lub wojna oznacza śmierć, w najlepszym przypadku równowagę chwiejną; w organizmie ludzkim błędne koło (circulus vitiosus); w efekcie również chorobę lub śmierć.

Mechanizmy homeostazy porządkuje układ nerwowy i hormonalny.

Chwalmy homeostazę!

Życie – niezależnie od jego definicji biologicznych lub filozoficznych – jest procesem elektrycznym. Wygasa aktywność bioelektryczna – gaśnie życie. Życie - i świadomość - jest wędrówką jonów sodu, potasu, wapnia i innych przez błony komórkowe. Nie dotyczy to wirusów i prionów – zjawisk pogranicza biologii i materii nieożywionej - pozbawionych metabolizmu; ale całej reszty świata ożywionego – i owszem!

Ergo – jeżeli bazą życia są zjawiska elektryczne - procesy życiowe wymagają dostarczenia energii. Jej pierwotnym źródłem jest Słońce. A potem fotosynteza roślin i bakterii jest prostym i pierwotnym procesem przetworzenia energii promieni Słońca na energetykę przemian komórkowych. Cała reszta chemii fizjologicznej: oddychanie, trawienie, wydalanie, aktywność mięśniowa i intelektualna, struktura układu

oddechowego, mięśniowego, kostnego etc. są względnie wtórne do podstawowego zagadnienia energetyki komórki.

Szlaki metaboliczne i pojęcie metabolizmu

Tak więc, przy założeniu że życie jest procesem elektrycznym + ruchem, dla jego zaistnienia wymagalne są procesy metabolizmu: ogółu przemian biochemicznych w komórce: jej energetyki, procesów budulcowych, również procesów rozkładu podzielonych na:

- anabolizm (budowę) - procesy asymilacji, syntezy, budowy struktur, wiązanie energii, przetwarzania związków prostych w złożone; właściwy dla form młodych i rozwijających się
- katabolizm (rozpad) - odwrotność powyższego; katabolizm nie zawsze m znaczenie negatywne – procesem katabolicznym jest np. trawienie; wszelako – poza tym procesem katabolitycznym jest starzenie się i śmierć.

Szlaki metaboliczne

Opisując najprościej życie organizmu zwierzęcego, w tym ssaka – źródłem energii komórkowej jest odwrotność fotosyntezy; o ile fotosynteza (roślin i niektórych bakterii) akumuluje energię w reakcji:

$$6H_2O + 6CO_2 + \text{energia} \text{ - > } \text{glukoza} + 60_{2;};$$

o tyle proces oddychania komórkowego, dostarczający energii komórkowej, ma charakter dokładnie odwrotny:

$$\text{glukoza} + 6O_2 \text{ - > } 6CO_2 + \text{energia}$$

Głównym mediatorem powyższych przemian jest ATP, czyli adenozyno – trójfosforan –akumulator i przenośnik energii w komórce, w drodze tańca atomu fosforu między ATP, a ADP.

Biochemia układu nerwowego: ośrodkowego i obwodowego

Układ nerwowy składa się z ośrodkowego układu nerwowego: mózgu i rdzenia kręgowego; oraz nerwów obwodowych. Rolą układu nerwowego jest koordynacja i przekazywanie bodźców bioelektrycznych do pozostałych układów organizmu.

Podstawą strukturalną ośrodkowego układu nerwowego jest neuron, czyli komórka nerwowa z licznymi wypustkami, z których najdłuższa – zwana aksonem

może sięgać długością do 1 m lub dłużej, przekazując bodźce nerwowe. Akson w spoczynku jest spolaryzowany elektrycznie; zapewnia to tzw. osłonka mielinowa – lipid pełniący rolę izolatora; wnętrze komórki jest naładowane ujemnie, zewnętrze dodatnio, różnica potencjału wynosi średnio - 80 mV. Na szczęście dla życia mielina nie jest izolatorem absolutnym – nie było by przewodnictwa nerwowego.

Przewodnictwo nerwowe

Przewodnictwo nerwowe zachodzi z szybkością od 2 – 120 m/sek. Zależy od wymiany jonów sodu i potasu przez błony komórkowe: zespół depolaryzacja/ repolaryzacja. W czasie depolaryzacji do komórki napływa sód, z komórki zostaje wyrzucony potas potencjał błonowy zmienia się z - 80 do + 20 mV, komórka nerwowa przekazuje impuls, komórka mięśniowa się kurczy, czyli mamy życie w stanie czystym. Wszelako – nie ma nic za darmo. Neuron za chwilę musi być gotów do kolejnej akcji. Musi zostać ponownie spolaryzowany. Zatem po przebiegnięciu bodźca pompa sodowo-potasowa musi wyrzucić nadmiar sodu (inaczej komórka by pękła), równolegle wchłonąć z powrotem nadmiar potasu, a to już kosztowny energetycznie proces – oparty energetycznie na przemianach ATP.

Interludium: przewodnictwo elektryczne – czy rośliny mają rozum?

Rośliny nie są głupie. Czynność elektrochemiczną roślin po raz pierwszy udokumentował Karol Darwin. Potencjały elektryczne powstają w chloroplastach i wzdłuż nerwów roślin. Przewodnictwo elektryczne jest ok. 200 x wolniejsze w porównaniu ze zwierzętami, ale roślina nie ma się w końcu gdzie spieszyć. Chyba nie komunikują się między sobą falami elektromagnetycznymi, ale są próby (ze skutkiem) przekazania reakcji przez połączenie roślin połączeniem elektrycznym.

Wszelako: rośliny dysponują swojego rodzaju pamięcią w zakresie parametrów tego co je najbardziej interesuje - fotosyntezy i naświetlenia; potrafią to wykorzystać wiele tygodni później; względnie precyzyjnie zapamiętują natężenie i spektrum światła; dalej – mają coś w rodzaju inteligencji: potrafią dość precyzyjnie algorytmizować frakcje pozyskanej energii słonecznej między bieżącymi potrzebami energetycznymi , a potrzebami budulcowymi + potrzebami zapasowymi, czyli np. odkładaniem skrobi w bulwach ziemniaków, manioku, etc. Elektrochemia. I niesamowita złożoność przemian biochemicznych.

Komórka roślinna jest wbrew pozorom bardziej złożona niż zwierzęca. Musi być. Wymóg uniwersalności. Brzoza rośnie na Sycylii, rośnie na Syberii. Warunki środowiska dość skrajne. Roślina jest niesamowicie adaptacyjna: posiada aż trzy genomy: DNA komórki, mitochondriów i chloroplastów.

Być może rośliny działają jak biologiczny komputer kwantowy. To zaniedbany kąt nauki.

Pytanie etyczne – czy rośliny cierpią, kiedy je ścinamy? Osiwieć można.

Biochemia układu mięśniowego

Życie jest ruchem. To jedna z jego definicji. Mięśni jest około 500 sztuk – dużo – ok. 40% masy ciała mężczyzn, 35% kobiet: uśredniając ok. 30 kg. Mięśnie poprzecznie prążkowane są zależne od naszej woli – ręce, nogi etc.; gładkie – przewód pokarmowy – autonomiczne w funkcji, ale to również mięśnie; mięsień serca to zupełna odrębność.

Funkcja mięśni nie sprowadza się jedynie do motoryki ciała: wymuszają przepływ krwi żylnej, antygrawitacyjnie utrzymują pozycję ciała, drżeniem włókienkowym zapewniają stałość termogenezy, czyli utrzymanie właściwej temperatury ciała.

Mięśnie dzielą się na gładkie i prążkowane – gładkie to płuca i jelita etc., prążkowane są zależne od własnej woli, możemy je napinać. Za ich kurczliwość odpowiadają jony potasu, wapnia i magnezu.

Sekwencja zdarzeń wygląda mniej więcej tak:

- 1mo: impuls elektryczny sięga końcówki aksonu
- 2do: jon Ca^{2+} intensywnie wnika do wnętrza komórki
- 3tion: jony wapnia intensywnie łączą się z białkami aktyny , troponiny i tropomiozyny
- 4to: dochodzi do przemieszczenia się główek białek i skurczu mięśnia .

: : Wymaga to wszystko dostarczenia energii.

Biochemia układu trawiennego

Trawienie sprowadza się do rozkładu związków wielkocząsteczkowych do prostszych: mechanicznie (najpierw trzeba to pogryźć), ale przede wszystkim

chemicznego. Trawienie zaczyna się już w jamie ustnej: ślina zawiera amylazę, rozkładająca wielocukry, w żołądku dochodzi masa innych enzymów trawiennych:

- podpuszczka i pepsyna – trawiące białka; lipaza – rozpoczynająca trawienie tłuszczów; wszystko to w dość ostrym pH 1.0 kwasu solnego

Dalsza część obróbki pokarmu przebiega w środowisku mieszanki soku trzustkowego i żółci:

- żółć (1.5 litra na dobę) jest naturalnym detergentem, czyli emulgatorem – rozbija tłuszcz na zawiesinę (poza rolą odtruwania) + aktywuje enzymy soku trzustkowego
- sok trzustkowy (2 litry na dobę!) kontynuuje trawienie białek i tłuszczów – ok. 12 podstawowych enzymów; jego zasadowe pH (ok. 9) neutralizuje odczyn soku żołądkowego
- czynność trawienia kontynuuje sok jelitowy przez enzymy jego złuszczonego nabłonka.

Przewód pokarmowy to największa powierzchnia kontaktu ze światem – jakieś 300 m^2 – dość duże boisko. Oprócz wchłaniania musi tedy istnieć zapora: bariera immunologiczna chroniąca przed bakteriami (mistrzynią jest krowa – p. poniżej) + chemiczna bariera jelitowa . Gdyby jelito wchłaniało wszystko jak leci, dość trudno byłoby utrzymać homeostazę. Jedna z ważniejszych barier jest zapora dla wapnia: w pokarmie jest jego tak dużo, że przyswojenie zdestabilizowałoby procesy elektryczne – 70 – 90% wapnia musi pozostać niewchłonięte i wyeliminowane z kałem.

Odmienności przewodu pokarmowego

Oprócz małp fizjologicznie człowiekowi najbliższa jest świnia – nie tylko metaforycznie. Stąd podejmowane w przeszłości próby używania tkanek świni w transplantologii oraz dość duża rola świni jako zwierzęcia doświadczalnego.

Eksperymentator po raz pierwszy otwierający jamę brzuszną świni jest zdumiony prawie identycznym jak u człowieka układem trzewi zwierzęcia.

Dlaczego? Łączy nas wszystkożerność.

U takiej krowy żołądek składa się z czterech komór (żwacza, czepca, ksiąg i trawieńca). Dieta roślinna nie tylko jest dość niskokaloryczna; wymaga bardzo

dokładnego rozdrobnienia i wymieszania i - specyfika – koniecznie wymaga do strawienia kilogramów bakterii bytujących w przewodzie pokarmowym krowy.

Bo - zwierzęta i ludzie nie strawią celulozy. Nie posiadając celulazy. Strawić celulozę potrafią zrobić t bakterie i niektóre pierwotniaki, dlatego przeżuwacze muszą wejść w rodzaj symbiozy ze swoimi bakteriami. Celulozę trawią również termity. O symbiozę z termitem jest jednak znacznie trudniej ☹.

Nb. złożony i zależny od baktrerii system trawienia przeżuwaczy wymaga niesamowicie rozbudowanego systemu immunologicznego + wysokich stężeń substancji przeciwbakteryjnych typu lizozym; krowa jest pod tym względem ekspertem.

Przetworzenie dość sztywnej chemicznie celulozy w tłuste mleko i mięso wysokiej jakości to majstersztyk, oswojenie zwierząt rogatych było strzałem w dziesiątkę ludzkości, trawienie u człowieka w porównaniu z krową jest prymitywne. Możemy estetycznie nie lubić zwyczaju zwracania pokarmu ze żwacza ponownie do pyska i jego przeżuwania, ale to działa bardzo celowo.

Chwalmy krowę! W końcu na świecie mamy 1.5 mld 600 odmian udomowionej rogacizny + nielimitowane perspektywy biotechnologii mleka, w tym produkcji leków

U drapieżników – odwrotnie - przewód pokarmowy jest w proporcji czterokrotnie krótszy niż u człowieka. Jego chemia przewodu pokarmowego nie musi męczyć się z celulozą. Pies i lew potrafi strawić nawet kości.

A swoją drogą szkoda, że człowiek – przynajmniej częściowo - nie jest samożywny, jak pierwotniaki - wiciowce roślinne. Chlorofil pod skórą, bylibyśmy w zielonym kolorze – jak Shrek; nie szkodzi; żeby podładować energetykę wystarczałoby trochę wystawić się na słońce.

Tajemnice wątroby

Wszystko co człowiek wetknie sobie do ust – rozumnie (pokarm), bezrozumnie (alkohol, gniazda jaskółcze, jaja stuletnie, *gravlax*) lub z konieczności (leki) przechodzi przez wątrobę. Musi. Poza górną częścią przełyku całość zwrotki ukrwienia przewodu pokarmowego zmierza ku wątrobie – centrali chemii człowieka. A nerki posprzątają resztki. Homeostaza musi być zachowana. Człowiek ma wolną

wolę: jednego dnia zajada czyste białko owoców morza, drugiego wieprzowinę, trzeciego pości. Przy utrzymanej równowadze chemicznej.

Wątroba ma pięć funkcji: metaboliczną, filtrującą, odtruwającą, magazynującą i wydzielniczą:

- przerabia wszystko na wszystko w trójkącie: białka, tłuszcze, węglowodany; przede wszystkim węglowodany złożone na glukozę, a jej nadmiar magazynuje lub przerabia na tłuszcz; na glukozę przerabia również aminokwasy
- syntetyzuje masę ważnych substancji: białka osocza krwi, cholesterol i inne trójglicerydy
- neutralizuje szereg toksyn, zwłaszcza alkohol, również niektóre leki, na prtzykład szereg antybiotyków i barbiturany
- wytwarza dziennie 1.5 litra żółci; oprócz funkcji emulgującej usuwającej nadmiar cholesterolu, leki, toksyny i metale ciężkie: miedź, cynk i rtęć
- produkując ciepło bierze udział w termoregulacji
- magazynuje na zapas sporo żelaza i wiele witamin

O kacu

Kac (*katzenjammer, glątwa, tupot białych mew…)* nie jest wyłącznie zatruciem aldehydem octowym i jego metabolitem - kwasem octowym oraz wynikającym z tego wtórnym zakwaszeniem. Oczywiście jest to mechanizm najważniejszy, ale nie jedyny.

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2O \rightarrow C_2H_4O_2$$

Nakłada się na to odwodnienie z wtórnymi niedoborami elektrolitowymi, niedocukrzenie, niedobór witaminy B_{12} i glutaminy.

Odwodnienie wynika z zahamowania przez alkohol wazopresyny, hormonu przysadki mózgowej zagęszczającego mocz – z tego względu alkohol jest dość moczopędny. Dodatkowo w mechanizmie tego odwracalnego zatrucia pewną rolę odgrywają alkohole wyższe: glikole i propanole, także tanina, z tego względu objawy kaca są mniejsze po spożyciu alkoholi rektyfikowanych (czystych), ostrzejsze po wódkach tzw. kolorowych (koniak, whisky), piwie i winie.

Walka z kacem to przede wszystkim uzupełnienie odwodnienia z wydaleniem nadmiaru kwasu octowego przez nerki, czyli tzw. diureza wymuszona, - dość uniwersalny środek walki z umiarkowanymi zatruciami . N-acetylocysteina – skądinąd również lek o działaniu wykrztuśnym przyspiesza spalanie aldehydu octowego. Napoje energetyzujące zawierające kofeinę znoszą część zaburzeń uwagi i koncentracji związanych z nadużyciem alkoholu . Ale uwaga! To tylko dla ludzi młodych. U starszych synergia pochodnych alkoholu i kofeiny może być zabójcza dla serca. A leków na szybkie wytrzeźwienie nie ma. Trochę pomaga wysiłek fizyczny, hiperwentylacja, czysty tlen, czasem insulina, ale to ryzykowny eksperyment.

Homeostaza węglowodanów

Ma zasadnicze znaczenie ze względu na procesy energetyczne organizmów żywych. Z tego względu Pan Bóg/Matka Ewolucja wyposażyli człowieka w mnóstwo mechanizmów podwyższających poziom glukozy we krwi (działanie adrenaliny, glukagonu, steroidów nadnerczowych, hormonów tarczycy). Przy tej okazji zaszło dość istotne niedopatrzenie: poza wysiłkiem fizycznym tylko jeden obniża poziom glukozy we krwi – insulina jako hormon. To się naturze nie udało. Gdy regulacja insulinowa wywraca się – z jakichkolwiek przyczyn – występuje cukrzyca, przekleństwo zwłaszcza wyżej rozwiniętych społeczeństw.

Zacznijmy od elementarza: człowiek musi metabolizować glukozę jako podstawowy substrat energetyki organizmu. Jej źródłem są głównie wielocukry: skrobia zbóż, ziemniaków i kukurydzy, dalej - wątroba potrafi przerabiać na glukozę – gdy jej brak – aminokwasy, tłuszcze i mleczany (*glukoneogeneza).* Ma to zapewnić stabilne stężenie glukozy w osoczu - w dość wąskich granicach 80 – 120 mg%.

Wątroba jest dość czujnym strażnikiem poziomu glukozy we krwi: przy jej niewielkiej podaży uruchamia glukoneogenezę, przy nadmiarze – przerabia na tłuszcze do 30% podanej glukozy, stąd zjawisko otyłości u obżartuchów.

Mechanizmy homeostazy glukozy zawodzą w formach dwóch:

- częstej – cukrzycy; gdy wydzielanie i oddziaływanie insuliny przegrywa z e zniszczeniem wysp Langerhansa lub jej efektem obwodowym w mięśniach i tkance tłuszczowej
- rzadkiej - niedocukrzenia, - gdy mały guzek trzustki wywołuje nadprodukcję insuliny.

Biochemia układu moczowego - rola nerek w utrzymaniu homeostazy

Motto I: *Po dobrym śniadanku będzie potrzebował dobrych filtrów (Stworzenie Świata, J.C.Eiffel, Francja);*

Motto II: Bierz co chcesz z życia i zapłać za to (przysłowie amerykańskie)

Procesy metaboliczne pozostawiają po sobie masę odpadków, przede wszystkim wskutek katabolizmu białek, ale nie tylko.

Wymiatanie pozostałości metabolizmu biorą na siebie nerki , narząd mały w skali organizmu; super-ważny dla jego przetrwania. Nerki są inteligentnym filtrem. Mocz pierwotny jest prawie identyczny z osoczem. Potem zaczyna się odzyskiwanie togo co istotne dla biochemii organizmu, odrzucanie szkodliwych produktów przemiany materii, toksyn, metabolitów leków, substancji nadmiarowych (tzw. próg nerkowy) i w końcu zagęszczanie moczu do moczu ostatecznego. Markerem sprawności funkcji nerek jest wydalanie mocznika - pośredniego produktu przemiany białek i kreatyniny – ubocznego produktu pracy mięśni.

Drugim skutkiem pracy nerek jest równowaga jonowa i pH krwi. Życie jest tańcem jonów sodu, potasu, wapnia, z magnezem w tle. Nerka eliminuje nadmiary + kwasowy odczyn produktów metabolizmu. Przez regulację równowagi jonowej nerki stabilizują równowagę objętości płynów ustrojowych. Markerem niewydolności nerek są koszmarne obrzęki, zaczynające się od twarzy.

Inne funkcje nerek są mniej ważne, ale wymieńmy je: regulacja hormonalna ciśnienia krwi, regulacja produkcji krwinek czerwonych przez słynna erytropoetyną (EPO), produkcję aktywnych form wit. D_3.

Homeostaza nerwowo/hormonalna

Praca narządów wewnętrznych – akcja serca, perystaltyka jelit etc. jest niezależna od naszej woli. Regulatorem jest układ autonomiczny, klasyczny homeostat, składający się z układu pobudzającego (współczulnego) i hamującego (przywspółczulnego) o stosunku wzajemnie antagonistycznym.

Mediatorami chemicznymi układu współczulnego są hormony/neurohormony: acetylocholina i noradrenalina, adrenalina wtórnie przez nadnercza..

Układ współczulny to układ walki i ucieczki: rozszerzają się źrenice (żeby lepiej widzieć wroga), skacze w górę ciśnienie i akcja serca, rozszerzają oskrzela

(potrzebujemy sił do walki), skóra blednie (by mniej krwawić w razie zranienia), wyłączane są funkcje niepotrzebne, np. wydzielanie śliny i perystaltyka jelit.

Układ przywspółczulny to układ odpoczynku i stanu odprężenia: zwolnienie akcji serca, spadek ciśnienia tętniczego, wzmożenie perystaltyki jelit z wzmożonym wydzielaniem śliny i soku żołądkowego, również erekcja i akt porodu. Największe napięcie układu przywspółczulnego występuje wcześnie rano, ok. godziny 4.00 – 5.00; temperatura ciała spada do ok. 35 st., akacja serca zwalnia do 50 uderzeń, najwięcej ludzi o tej porze rodzi się i umiera.

Innym przykładem homeostatu – zresztą dość zawodnego - jest regulacja poziomu glukozy we krwi.

W homeostacie *ex definitione* musi być para: część pobudzająca i hamująca. Podobnie jest z poziomem glukozy, podnoszony przez glukagon, obniżany przez insulinę. Brzmi logicznie, ale poziom glukozy podnosi jednocześnie kilka innych hormonów: adrenalina i noradrenalina, hormony steroidowe, hormony tarczycy.

Jeżeli wydzielanie insuliny lub jej oddziaływanie zostaje zaburzone następuje najważniejsza dysfunkcja homeostazy – cukrzyca, choroba o zasięgu społecznym (700.000 Polaków nie wie, że ma cukrzycę)

Obok mechanizmu porodu, budowy zębów i bólu jest to jedna z większych porażek Pana Boga/Matki Ewolucji.

Biotechnologia – założenia ogólne

Biotechnologia (nie mylić z biotechniką – pograniczem biologii stosowanej i weterynarii) zajmuje się wykorzystaniem procesów biologicznych w skali przemysłowej. Albo inaczej – procesy technologiczne z użyciem systemów biologicznych, organizmów żywych lub ich składników, według definicji ONZ. Jest stara jak świat, albo przynajmniej tak stara jak piwo i chleb, czyli min. 8.000 lat. Regionalnie jest przedmiotem studiów magisterskich międzyuczelnianego Wydział Biotechnologii UG/GUMed ☺.

Według wspólnej zgody 24 towarzystw naukowych (EuropaBio) dzieli się na”

- białą : to przemysł i ochrona środowiska; bioprocesy i biokatalizatory
- czerwoną : ochrona zdrowia – biofarmacja, inżynieria genetyczna, terapia genowa

- zieloną: rolnictwo – rośliny i organizmy modyfikowane przez inżynierię genetyczną
- a fioletowa to prawno-humanistyczno–etyczny nadzór, żeby trzy poprzednie się nie rozbestwiły.

Fermentacja alkoholowa cukrów prostych przez drożdże w winie i piwie, fermentacja mlekowa w przetworach mlecznych lub obie w piekarnictwie to tzw. oczywista oczywistość, ale:

- bakterie można wykorzystywać w górnictwie do oczyszczania rud metali (bioługowanie)
- ok. 20% produktów leczniczych to leki biotechnologiczne, ale 50% tych w fazie R&D; np. genetycznie modyfikowane bakterie produkują insulinę i antybiotyki
- biodiesel z oleju posmażalnianego i w ogóle biopaliwa to też biotechnologia ++++
- terapia genowa, biologiczne oczyszczanie ścieków, tworzywa sztuczne ulegające biodegradacji, uodpornianie roślin na szkodniki, suszę, zasolenie gleby; ochrona żywności przed psuciem i/lub zwiększenie jej wartości odżywczych, etc. etc.…

Większość zagadnień biotechnologicznych obraca się wokół przekształceń genetycznych, często wspomaganych bioinformatyką.

Bioługowanie, czyli ługowanie mikrobiologiczne rud

Bioługowanie (ang. *bioleaching*) to proces wymywania rzadkich metali z ubogich w nie rud. Można nim przerabiać nawet stare hałdy odrzuconych sto lat temu odpadków ówczesnego kopalnictwa, zwłaszcza hałd kopalnianych uranu i miedzi. Głównym bohaterem bioługowania są bakterie *Thiobacillus species.* W Europie 5% produkcji miedzi, w USA 15% pochodzi z bioługowania

Jak to działa? *Thiobacillus (*nazwa wywodzie się od zdolności utleniania tiosiarczynów) silnie zakwasza wszystko dookoła. Szereg metali staje się wówczas rozpuszczalnymi solami, można je skoncentrować i poddać elektrolizie lub innym procesom ekstrakcyjnym. W warstwie praktycznej polewa się hałdy rud (lub nawet je

zatapia) płynem z zawiesiną *Thiobacilllus,* ba - zatapia się stare chodniki kopalniane zawiesiną *Thiobacillus,* a potem odpompowuje i rafinuje.

To nie tylko kopalnictwo miedzi i uranu: również antymon, arsen, cynk, molibden, nikiel, dość kosztowne, ale w przyszłości, gdy Ziemia zubożej w bogactwa naturalne….. Będziemy chwalić *Thiobacillusa.*

Bioremediacja

Bioremediacja to technologia usuwania zanieczyszczeń za pomocą mikroorganizmów i roślin. Szczególne znaczenie posiada w rekultywacji terenów zdegradowanych ekologicznie: poprzemysłowych, po skażeniach atomowych, wysypisk śmieci, środowisk skażonych metalami ciężkimi i wyciekami ropy naftowej. To nie jest żadna nowość.

Bioremediację naturalną - wylewanie ścieków na tzw. pola asenizacyjne stosowano od wieków, gdzie – dzięki roślinom następowało samooczyszczanie się gleby. Straciła na znaczeniu w wyniku rozbudowy nowoczesnej kanalizacji.

Bioremediacja inżynieryjna

Bioremediacja inżynieryjna to już jednak wyższa szkoła jazdy. Może zachodzić *ex situ:* odpadów ciekłych w bioreaktorach, gazowych w biofiltrach i biopłuczkach, stałych przez kompostowanie; *in situ* przez biostymulację (czyli zasilanie gleby pożywkami dla wybranych drobnoustrojów). Bioaugumentacja, czyli szczepienie gleby drobnoustrojami nie tylko oczyszcza ścieki, może również poprawiać żyzność gleb przez użycie szczepionek zawierających bakterie kumulujące azot atmosferyczny. Także biowentylacja tlenową i fitoremediacja, czyli wykorzystanie roślin do akumulowania jonów do gromadzenia jonów metali ciężkich.

Skąd użycie bakterii w bioremediacji inżynieryjnej? Bakterie wbrew pozorom mają dość ciężkie życie, cięższe niż człowiek. Muszą adaptować się do różnych środowisk, niekiedy bardzo nieprzyjemnych (życie w odchodach jest jednym z przyjemniejszych), niekiedy z masą ciężkich jonów metali dookoła. Dlatego dużo mogą i z tego względu musiały wytworzyć masę mechanizmów obronnych:

- adsorpcję powierzchniową na ścianach komórkowych
- strącanie ciężkich jonów do nierozpuszczalnych osadów siarczków, węglanów, fosforanów, etc.

- biotransformację metali do związków lotnych lub przynajmniej mniej toksycznych, a w ostateczności:
- dużej klasy poświęcenie, czyli wewnątrzkomórkową akumulację metali przez biochelatację z rolą szeregu białek wewnątrzkomórkowych

Skądinąd biokumulacja i biosorpcja metali zachodzą również w martwej biomasie. Takie dzielne bakterie są, nawet po śmierci.

Fitoremediacja

Ma historię sięgającą przynajmniej XVIII wieku. Zjawisko hiperakumulacji, czyli zdolność gromadzenia metali ciężkich – cynku, kadmu, niklu, manganu, ołowiu w ilości kilkaset razy przekraczających stężenie w glebie wykazuje około 400 roślin z różnych grup taksonomicznych.

Najbardziej znana jest oczywiście wierzba energetyczna, czyli wierzba krzewiasta *(Salix Viminalis)* stosowana do oczyszczania ścieków z wydajnością ok. 80% - przyrost biomasy ok. 14 x większy niż las rosnący w stanie naturalnym, ale rekordzistami wśród hiperakumulatorów są tobołki i gorczyca sarepska. Gorczyca jest zdolna również do tzw. fitowolatyzacji, czyli pobierania z gleby i uwalniania przetworzonych zanieczyszczeń organicznych i niektórych nieorganicznych, np. selenu. Sok z pacyficznego drzewa *Sebertia accuminata* potrafi zebrać do 11% niklu w płynie komórkowym.

Zaletą fitoremediacji jest niski koszt – promille kosztów metod tradycyjnych; wada - dość długi czas trwania tego procesu – do 10 lat.

Inżynieria genetyczna : biotechnologia czerwona i zielona

Podstawowa instrukcja życia organizmów zapisana jest sekwencją genów w nici DNA. Uniwersalnie. Nawet abstrahując od faktu, że proste bakterie maja 500 genów, a człowiek ok. 25.000 - 30.000. Można więc przenosić geny z organizmu do organizmu, tworzyć hybrydy i chimery . Jako nośnik wykorzystuje się wirusy i plazmidy (DNA pozachromosomalne). Inżynierię genetyczną ułatwia technika PCR *(Polymerase Chain Reaction)*, czyli powielania łańcuchów DNA w warunkach laboratoryjnych. Może służyć do produkcji szeregu hormonów i witamin, terapia genowa w szeregu przewlekłych chorób, w tym nowotworów jest praktycznie jeszcze w powijakach.

Transgeniczne zwierzęta i rośliny

U zwierząt transgenicznych zmodyfikowano DNA celem nadania najróżniejszych cech, np:

- zniesienia odporności (u tzw. myszy *nude)* – np. dla badań toksyczności leków lub myszy inżynierią genetyczną:
- pozbawienia potrzeby snu lub weźmy:
- muszkę owocówkę *(Drosophila melanogaster* – czyli ciemnobrzucha miłośniczka rosy) ulubiony przedmiot badań genetycznych, po modyfikacjach genetycznych dobry obiekt badania powstawania nowotworów u ludzi lub
- zdolności produkowania hormonów i leków, w tym biofarmaceutyków, przykładem interferony.

Rośliny transgeniczne mają zmodyfikowane DNA, celem nabycia oporności na szkodniki, niekorzystne warunki środowiska oraz produkcji szczepionek, leków i innych związków chemicznych.

Przykładem kukurydza Bt (*Bacillus thuringensis)* - z wszczepionym genem bakterii odpowiedzialnym za syntezę czegoś w rodzaju pestycydu, dzięki czemu jest oporna na szkodniki, zwł. stonkę kukurydzianą.

Transgeniczne zwierzęta i rośliny: biofarmacja

Biofarmaceutyki to substancje terapeutyczne lub diagnostyczne wytwarzane za pomocą technik biotechnologicznych. Są z reguły dość rozgałęzione peptydy lub białka, wytwarzane przez zmodyfikowane genetycznie bakterie, linie komórek ssaków, kultury komórek roślinnych lub mchy w bioreaktorach. Jest ich sporo:

- hormony: insulina, glukagon, hormon wzrostu, EPO
- czynniki krzepnięcia krwi
- szczepionki (np. przeciwko wirusowemu zapaleniu wątroby t. B), w tym szczepionki DNA
- różne przeciwciała

Również w funkcji niektórych toksyn i broni biologicznych:

- toksyna botulinowa, czyli jad kiełbasiany, czyli botoks

Biotechnologia organizmów transgenicznych – biofarmacja – przykłady

Stosunkowo najbardziej znana jest historia insuliny, leku niezbędnego dla przetrwania ludzi chorych na cukrzycę.

Klasycznie – insulinę izolowano z trzustek rzeźnych świń i cieląt. Zabawa dość kosztowna – aby pokryć roczne zapotrzebowanie jednego chorego, trzeba było ekstrakcji 7 kg trzustek zwierzęcych. Insulina zwierzęca, zwłaszcza wołowa, mogła ponadto wywołać uczulenia insulinooporność. Można ją było chemicznie humanizować – drogą wielokrotnego oczyszczania chromatograficznego, ale to nie było to samo.

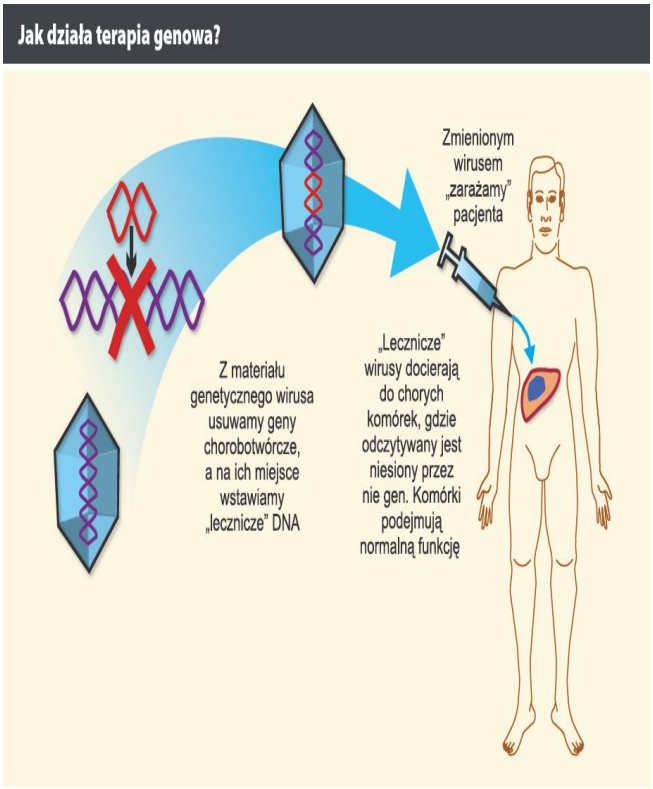
Do produkcji insuliny bardzo zbliżonej do ludzkiej zaprzęgnięto więc w latach 80' techniki biotechnologiczne, przeszczepiając drożdżom piekarniczym i bakteriom pałeczki okrężnicy *(Escherichia Coli)* ludzki gen syntezy insuliny.

Podobną sprawą jest historia syntezy interferonów, glikoprotein przeszkadzających *(interferujących)* w rozwoju wirusów, stosowanych również w onkologii i stwardnieniu rozsianym. Ich produkcja wystrzeliła w latach 80' po zaprzęgnięciu bakterii z przeszczepionym genem ludzkim

Biotechnologia - terapia genowa

Terapia genowa to leczenie chorób wrodzonych polegająca na wprowadzeniu DNA o prawidłowej sekwencji do komórek o genomie zmienionym. W teorii do tej terapii kwalifikuje się wiele chorób: fenyloketonuria, pląsawica Huntingtona, hemofilia, niektóre formy miażdżycy (hiperlipidemie rodzinne).

Sukcesy są jak dotąd nieliczne: w leczeniu pewnego wrodzonego niedoboru immunologicznego – ADA-SCID – i w czerniaku złośliwym.



Biotechnologia – klonowanie

Flagowym przykładem klonowania jest owieczka Dolly z Edynburga (1066). Technicznie: jądra komórek z wymienia owcy rasy Dorset mechanicznie przeniesiono do pozbawionych jąder komórek owcy rasy Scottish-Blackface. Powstałe komórki chimeryczne były stymulowane impulsami elektrycznymi w kierunku podziałów do prawidłowej blastocysty. 29 powstałych zarodków przeszczepiono po 2 – 3 matkom zastępczym, sukcesem skończyła się ciąża Dolly. *Nickname* Dolly pochodził od okazałego biustu piosenkarki muzyki country Dolly Parton. Byłą ikona popkultury: bohaterką filmów, reklam, a nawet opery *Three Tales.*

Dolly żyła 7 lat, kresem jej życia był nowotwór płuc pochodzenia retrowirusowego, dość powszechny u owiec. Wcześnie – takie owce z reguły żyją zwykle 15 lat. Przed śmiercią zdążyła zostać matką. Wypchaną Dolly można sobie obejrzeć w Royal Museum of Scotland w Edynburgu. Nie stwierdzono wpływu klonowania na wczesną śmierć lub jego wpływu na wczesne starzenie. O tego czasu sklonowano masę zwierząt: myszy, świnie, bydło, psy, koty – również małpy rezusy; klonowanie człowieka nie jest technicznie wykluczone.

Biotechnologia - klonowanie

Klonowanie być może będzie wkładem w ratowanie wymierających gatunków ☺. Przetestowano to np. na wymierającym gatunku muflona europejskiego . DNA martwego muflona przeszczepiono do oocytu owcy domowej, ciążę poprowadzono również w macicy owcy, wyszedł 100% poprawny genetycznie mały muflon. Do restytucji dinozaura, mamuta i tura trzeba będzie trochę poczekać. Ale nie jest to wykluczone.

Klonowanie stało się impulsem w biotechnologii fioletowej: zagadnieniach bioetycznych. Pierwsze reakcje były ostre. Prezydent USA, Bill Clinton na wieść o narodzinach Dolly zabronił finansowania podobnych badań ze środków rządowych, podobnie uczynił rząd brytyjski. Faktycznie, perspektywa sklonowania człowieka jest dość przerażająca, nawet dla niewierzących. Skądinąd nie było się czym podniecać. Pierwsze klonowanie zarodków żaby szponiastej *Xenopus laevis* przeprowadzono w r. 1958; ta żaba byłą ulubionym modelem ćwiczeń genetycznych z względu na duże jaja i przezroczyste kijanki – była również pierwszym biologicznym testem ciążowym. Fakt – Dolly była pierwszym sklonowanym ssakiem.

Literatura

1. S. Małolepszy. Biotechnologia roślin, PWN, Warszawa, 2004
2. L. Stryer . Biochemia. PWN, Warszawa, 2003
3. J.Buchowicz. Biotechnologia molekularna, PWN, Warszawa, 2009