

*dr Monika KARBARZ*  
*Zakład Fizyki i Chemii*  
*SGSP*

## **ŹRÓDŁA POWSTAWANIA I ODDZIAŁYWANIE ŚRODOWISKOWE WOLNYCH RODNIKÓW**

Wolne rodniki odgrywają istotną rolę w funkcjonowaniu żywych organizmów. Biorą one udział w regulowaniu metabolizmu, oczyszczaniu, przekazywaniu sygnałów i wspomaganiu systemu odpornościowego. Mogą być także przyczyną wielu schorzeń, takich jak nowotwory, miażdżycy czy różnego rodzaju stany zapalne. Wolne rodniki powstają w wyniku procesów metabolicznych, ale również pod wpływem czynników zewnętrznych, np. pożarów. W artykule zostały omówione zewnętrzne źródła powstawania wolnych rodników i sposoby ochrony przed ich szkodliwym działaniem.

Free radicals play the important role in the body, such as to energy supply, detoxification, chemical signaling and immune function. However, they also have a key role in pathology of several diseases, such as cancer, arteriosclerosis or inflammatory diseases. Free radicals are produced in many external processes including fires and they are continuously produced and controlled by endogenous enzymes in the human body. Short characterization of free radicals external sources and ways to prevent them have been presented in the article.

### **1. Czym są wolne rodniki**

Termin 'wolny rodnik' oznacza atom (lub cząsteczkę) zdolny do samodzielnego istnienia, mający jeden lub więcej niesparowanych elektronów. Obecność niesparowanego elektronu powoduje przyciąganie rodników przez pole magnetyczne. Oprócz właściwości paramagnetycznych charakteryzuje je na ogół duża reaktywność, spowodowana dążeniem do pozbycia się nadmiarowego elektronu lub przyłączenia kolejnego od innej cząsteczki [1].

Dużą grupę wolnych rodników stanowią związki tlenu. Podstawą ich tworzenia jest jednoelektronowa redukcja lub wzbudzenie cząsteczki tlenu. Produkt takiej reakcji lub wzbudzenia jest bardziej reaktywny niż sama cząsteczka tlenu w stanie podstawowym. Tak powstałe rodniki określane są przez niektórych autorów jako *reaktywne formy tlenu* (RFT) [1]. W różnych publikacjach naukowych rodniki oraz inne reaktywne formy tlenu nazywane są ogólnie z ang. *Reactive Oxygen Species* (ROS) [2]. Termin wolny rodnik obejmuje także związki azotu, RONS (ang. *Reactive Oxygen i Nitrogen Species*) [3]. Przykłady najczęściej powstających reaktywnych form tlenu i azotu podano w tabeli 1.

**Tabela 1.** Wybrane przykłady reaktywnych form tlenu i azotu [1]

Nazwa polska	Nazwa angielska	Wzór
Rodnik wodoronadtlenkowy	hydroperoxyl radical	$\text{HO}_2^\bullet$
Anionorodnik ponadtlenkowy	superoxide radical	$\text{O}_2^{\bullet-}$
Tlen singletowy	singlet oxygen	$^1\text{O}_2$
Ozon	ozone	$\text{O}_3$
Nadtlenek wodoru	hydrogen peroxide	$\text{H}_2\text{O}_2$
Rodnik hydroksylowy	hydroxyl radical	$^\bullet\text{OH}$
Monotlenek azotu	nitric oxide	$\text{NO}^\bullet$
Ditlenek azotu	nitric dioxide	$\text{NO}_2^\bullet$
Rodnik alkoksylowy	alkoxyl radical	$\text{RO}^\bullet$
Rodnik nadtlenkowy	peroxyl radical	$\text{ROO}^\bullet$

## 2. Zewnętrzne źródła powstawania wolnych rodników

Głównym źródłem wolnych rodników w organizmach są niewątpliwie różnego rodzaju przemiany metaboliczne. Jednakże RONS mogą także powstawać wskutek działania zewnętrznych czynników fizycznych, takich jak promieniowanie jonizujące i nadfioletowe, ultradźwięki, zanieczyszczenia powietrza, palenie tytoniu oraz pożary. Ten ostatni czynnik sprawia, że strażacy są grupą zawodową szczególnie narażoną na szkodliwe działanie tych indywidualów [1, 4].

### 2.1. Promieniowanie jonizujące

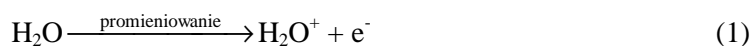
Źródła promieniowania jonizującego można podzielić na dwie grupy: naturalne i sztuczne. Do naturalnych źródeł zaliczamy promieniowanie kosmiczne oraz promieniowanie pochodzące z nuklidów promieniotwórczych znajdujących się głównie w skałach i glebie. Sztucznymi źródłami promieniowania jonizującego

mogą być m.in. bomby jądrowe, reaktory jądrowe oraz niektóre urządzenia terapeutyczne, np. bomba kobaltowa czy akceleratory medyczne. Z punktu widzenia niniejszego artykułu najistotniejszymi źródłami promieniowania jonizującego są naturalne nuklidy promieniotwórcze, które zostaną pokrótce omówione.

Skorupa ziemska zawiera wiele pierwiastków i substancji promieniotwórczych, wśród których można wyróżnić szeregi: uranowo-radowy, uranowo-aktynowy, toru i neptunu. Powstałe wiele miliardów lat temu nietrwałe nuklidy rozpoczynające każdy z ww. szeregów, tj.  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  oraz  $^{237}\text{Np}$ , ulegają różnym przemianom, które kończą się trwałymi nuklidami ołowiu i bizmutu. W trakcie tych przemian wytwarza się promieniowanie jonizujące o charakterze korpuskularnym ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) oraz falowym ( $\gamma$ ). Promieniowanie  $\alpha$  to naładowane dodatnio jądra atomu helu wyrzucane z prędkością około 20 tys. km/s, które zanika w odległości kilku centymetrów (powietrze) lub w odległości ułamka milimetra (tkanka ludzka). Jest ono szczególnie niebezpieczne dla człowieka, jeśli wniknie w strukturę tkanek i komórek [5].

Promieniowanie  $\beta$  (lub  $\beta^-$ ) to elektrony pierwotne wyrzucane przez radionuklid z prędkością zbliżoną do prędkości światła. Cząstki  $\beta$  o większej energii mają w powietrzu zasięg do kilku metrów. Naruszając strukturę napotkanego atomu, nadają mu ładunek ujemny. Promieniowanie  $\beta$  o niższej energii powodowane jest przez elektrony wtórne. Promieniowanie  $\gamma$  jest falą elektromagnetyczną, której działanie polega na jonizacji przez elektrony wtórne, działające podobnie jak promieniowanie beta. Jonizacja materii może powstać wskutek trzech procesów: absorpcji fotoelektrycznej, zjawiska Comptona oraz tworzenia par jonów [5].

W przypadku działania promieniowania elektromagnetycznego na wodę, która wchodzi w skład struktur organicznych, również powstają wolne rodniki. Zjawisko to określane jest mianem radiolizy. Pierwszy etap działania promieniowania jonizującego na wodę, trwa ok.  $10^{-6}$  s i wywołuje najpierw jonizację, a następnie wzbudzenie cząsteczek wody, według reakcji 1 i 2 [1].



$\text{H}_2\text{O}^*$  oznacza wzbudzoną cząsteczkę wody.

Wzbudzone cząsteczki rozpadają się na atomy wodoru i rodniki hydroksylowe (reakcja 3).



Aktywne rodniki oraz jony łatwo wchodzi w reakcje chemiczne z cząsteczkami układu biologicznego [1]. Rodnik hydroksylowy może reagować również z tlenkiem węgla,  $\text{SO}_2$ , a także z węglowodorami.

## 2.2. Ultradźwięki

Sonikacja roztworów wodnych, czyli działanie na nie ultradźwiękami, także prowadzi do powstania RONS. Głównie są to rodniki hydroksylowe i rodniki wodoronadtlenkowe, ale także, w przypadku wód napowietrzonych, tlenki azotu [1].

## 2.3. Promieniowanie nadfioletowe

Absorpcja promieniowania nadfioletowego przez cząsteczki wywołuje z kolei powstanie ozonu, na skutek przemian przedstawionych w reakcjach 4 i 5 [1].



## 2.4. Ozonowanie wody

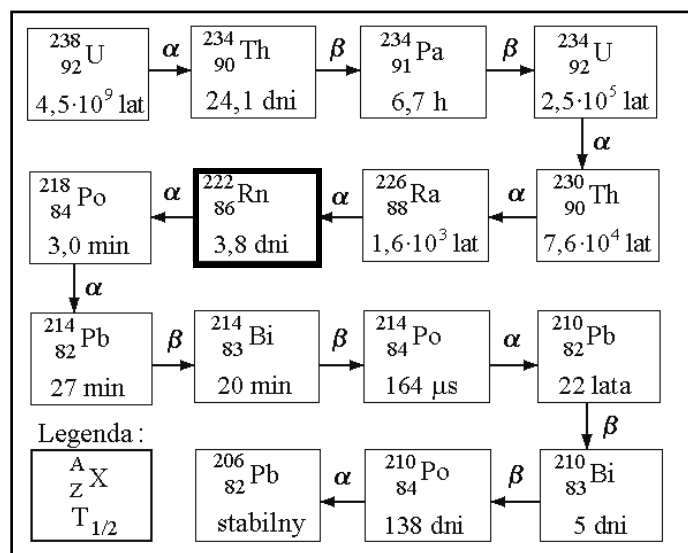
Reaktywność ozonu wykorzystuje się z dobrym skutkiem w procesie dezynsekcji wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, która musi być pozbawiona drobnoustrojów i spełniać inne wymagania jakościowe pod względem parametrów fizycznych, chemicznych i radiologicznych. Stwierdzono, że ozon i powstające z niego silnie utleniające pochodne (np.  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{O}_2\cdot^-$ ) są wystarczające skuteczne, aby zniszczyć różne organizmy, w tym niektóre bakterie, wirusy i polio-wirusy. Należy jednak zaznaczyć, że proces ozonowania może wzbudzać dalsze reakcje, również łańcuchowe i wolnorodnikowe [6].

## 2.5. Pożary

Pożary stanowią niewątpliwie jedno z istotniejszych źródeł powstawania i emisji wolnych rodników. Dzieje się tak np. wtedy, gdy na działanie wysokiej temperatury narażone są substancje rozkładające się do rodników lub następuje uszkodzenie zabezpieczeń substancji radioaktywnych. W trakcie pożaru może nastąpić np. emisja promieniotwórczego radonu, który także stanowi źródło wolnych rodników. Radon jest gazem występującym we wszystkich wspomnianych wcześniej szeregach promieniotwórczych poza neptunowym. Ze względu na czas życia izotopów radonu w zasadzie tylko  $^{222}\text{Rn}$ , o okresie połowicznego rozpadu 3,8 dnia, stanowi realne zagrożenie. Pojawia się on w szeregu uranowo-radowym jako produkt szóstego rozpadu (rys. 1).

Radon łatwo rozpuszcza się w wodzie, przenika przez warstwy geologiczne i w końcu przez glebę. Jest on obiektem olbrzymiego zainteresowania w związku z występowaniem w wodach uważanych za lecznicze. W większych stężeniach stanowi źródło radioaktywnego skażenia domów, a tym samym powoduje zagrożenie dla zdrowia ich mieszkańców [7]. Podwyższone stężenia radonu stwierdza się zwykle w nie wentylowanych budynkach. Jego występowanie może być także związane z obecnością innych izotopów, poprzedzających go w szeregu promieniotwórczym, w naturalnych materiałach, z których wykonane są budynki. Groźny jest

nie tylko sam radon, ale również produkty jego rozpadu: jony polonu, bizmutu i ołowiu, które mogą przyłączać się do cząsteczek kurzu i pozostawać nadal w powietrzu. Wdychane osadzają się w płucach, gdzie rozpadają się, emitując promieniowanie jonizujące, które wytwarza RONS w tkankach płucnych i ich okolicach. W niektórych oszacowaniach podaje się, że od 6 do 12% wszystkich przypadków zachorowań na raka płuc pochodzi z działania radonu [8, 9, 10].



Rys. 1. Szereg uranowo-radowy: A – liczba masowa, Z – liczba atomowa,  $T_{1/2}$  – okres połowicznego rozpadu [8]

Należy tu także wspomnieć, że samo zapoczątkowanie i przebieg procesu, jakim jest pożar, uwarunkowane jest istnieniem tzw. czworokąta spalania: materiał palny, utleniacz, ciepło i wolnorodnikowe reakcje łańcuchowe. Ogólna szybkość spalania może być duża tylko przy dużym stężeniu wolnych rodników. Wymaga to oczywiście wysokiej temperatury środowiska reakcji. Obniżenie temperatury gazowego środowiska zmniejsza szybkość reakcji, co powoduje zmniejszenie ilości wolnych rodników. Oczywiście efekt ten można także wywołać poprzez wprowadzenie do płomienia inhibitorów spalania, czyli różnego rodzaju środków gaśniczych [11].

Wolne rodniki stanowią istotny element zagrożeń zdrowotnych dla funkcjonariuszy Państwowej Straży Pożarnej, o czym mówią np. wyniki opracowania wykonanego przez Instytut Medycyny Pracy w Łodzi. Stwierdzono, że strażacy stanowią grupę zawodową silnie ekspozowaną na działanie tych związków, również ze względu na zanieczyszczenia środowiska, pyły, dymy, a nawet brak snu [12].

Zagadnienie wpływu zanieczyszczeń powietrza, szczególnie tych o charakterze utleniającym, takich jak ozon, tlenki azotu, czy też cząsteczki stałe o średnicy aerodynamicznej poniżej 10  $\mu\text{m}$ , na układ oddechowy człowieka stało się w ostatnich latach przedmiotem szczególnego zainteresowania. Zanieczyszczenia powietrza o charakterze utleniającym stanowią istotny czynnik inicjujący w płucach procesy prowadzące do powstania nadmiaru reaktywnych form tlenu, będących rezultatem: bezpośrednich wolnorodnikowych reakcji tlenków azotu, pośrednich wolnorodnikowych reakcji ozonu oraz aktywacji zwiększonej liczby neutrofilii [6].

### 3. Znaczenie wolnych rodników

Niewielkie stężenie reaktywnych form tlenu i azotu (RONS) w naszym organizmie nie jest szkodliwe, a nawet może w pewnych sytuacjach działać leczniczo. Zbyt duże ich ilości są jednak przyczyną schorzeń, stanów zapalnych oraz starzenia się organizmów. To szkodliwe działanie RONS jest spowodowane tzw. stresem oksydacyjnym, który może występować w wielu sytuacjach, zazwyczaj podczas ekspozycji komórek czy tkanek na dodatkowe źródła wolnych rodników. Jeżeli wolne rodniki nie zostaną zneutralizowane przez tzw. antyoksydanty, czyli swoistą „straż przeciwpożarową” organizmu, skutkiem może być np. przedwczesna degeneracja siatkówki oka. Do metabolicznych skutków stresu oksydacyjnego należą również zmiany morfologiczne powierzchni komórek, np. na skutek wzmożonej peroksydacji lipidów tworzących błony komórkowe. Ostateczną konsekwencją narażenia komórek na wzmożone działanie RONS jest uszkodzenie DNA, co z kolei prowadzi do różnego rodzaju mutacji i powstania chorób nowotworowych. Skutkiem działania wolnych rodników są także choroby ośrodkowego układu nerwowego (choroba Parkinsona, Alzheimer), schorzenia układu pokarmowego, miażdżycy, cukrzyca oraz ogólne starzenie się organizmu spowodowane m.in. gromadzeniem się w komórkach lipofuscyny (barwnika starczego) [1].

Organizmy żywe bronią się przed nadmiarem wolnych rodników za pomocą rozmaitych systemów antyoksydacyjnych. Ochrona antyoksydacyjna żywej komórki wykorzystuje wiele związków, które można ogólnie podzielić na następujące grupy:

- 1) enzymy ochronne,
- 2) inne związki wielkocząsteczkowe oraz
- 3) antyoksydanty (przeciwutleniacze) niskocząsteczkowe.

Do pierwszej grupy należą przede wszystkim enzymy rozkładające RONS na drodze katalitycznej i przyspieszające dysproporcjonowanie wolnych rodników. Do drugiej zalicza się proteiny, np. albuminę i ferrytynę, oraz kilka polipeptydów. Najliczniejszą grupę związków przeciwutleniających stanowią substancje polifenolowe i inne naturalne składniki pochodzenia roślinnego [13].

#### 4. Antyoksydanty w walce z wolnymi rodnikami

Istotną rolę w walce z wolnymi rodnikami odgrywają antyoksydanty (przeciwutleniacze) pochodzenia naturalnego. Utrzymanie równowagi między układem antyoksydacyjnym a ilością RONS ma podstawowe znaczenie dla zachowania zdrowia, a strażacy są jedną z grup zawodowych, która powinna być szczególnie tego świadoma.

Według Hawlliwella i Gutteridge'a [14] przez pojęcie antyoksydanta rozumiemy substancję, która występuje zwykle w stężeniach niskich w porównaniu ze składnikami ulegającymi utlenianiu i opóźnia lub hamuje ich utlenianie. Związki te hamują reakcje utleniania poprzez wchodzenie w reakcje z czynnikami utleniającymi (antyoksydanty prewentywne, ang. preventive antioxidants) lub z produktami pośrednimi utleniania, np. wolnymi rodnikami (antyoksydanty interwentywne, ang. chain-breaking antioxidants). Innym kryterium podziału tych substancji jest środowisko, w którym działają. W komórkach organizmów żywych jedno z nich to warstwy lipidowe błon komórkowych, gdzie zachodzi wspomniany wcześniej proces peroksydacji nienasyconych kwasów tłuszczowych.

Drugim środowiskiem, zdecydowanie przeważającym objętościowo, jest faza wodna – cytoplazma i wnętrze organelli komórkowych. Antyoksydanty hydrofilowe, tzn. rozpuszczalne w wodzie, gromadzą się w fazie wodnej, natomiast antyoksydanty hydrofobowe w lipidach błon komórkowych. Związki o pośrednich właściwościach występują w obydwu fazach lub na ich granicy, tzn. na powierzchni błon komórkowych [1].

Istnieje duża grupa związków naturalnych działających jako antyoksydanty. Należą do nich kwas moczowy, cysteina, kreatynina, pterydyna oraz barwniki roślinne-antocyjany [1]. Niezmiernie ważnym antyoksydantem o charakterze hydrofilowym jest kwas  $\alpha$ -askorbinowy (witamina C), który może być stosowany także jako dodatek stabilizujący do produktów spożywczych [15].

Oprócz antyoksydantów hydrofilowych znane są również antyoksydanty hydrofobowe. Do tej grupy należą np. karotenoidy, bilirubina czy zredukowana forma koenzymu Q. Jednak najważniejszym fizjologicznym antyoksydantem hydrofobowym jest witamina E, której głównym składnikiem jest  $\alpha$ - tokoferol. Witamina E skutecznie zapobiega utlenianiu witaminy A (beta-karotenu), neutralizuje wolne rodniki, hamuje tworzenie toksycznych substancji np. złego cholesterolu. Dodatkowo zwiększa wchłanianie beta-karotenu w jelicie cienkim.

Celem zachowania dobrego zdrowia i samopoczucia powinniśmy dostarczać naszym organizmom szczególnie te witaminy, które działają jak przeciwutleniacze. Z tego powodu nasza codzienna dieta powinna być starannie dobrana i zbilansowana.

## 5. Podsumowanie

W artykule omówiono źródła powstawania reaktywnych form tlenu i azotu, ze szczególnym uwzględnieniem czynników zewnętrznych. Zwrócono uwagę na ich wpływ na zdrowie strażaków, którzy są szczególnie narażeni na działanie tzw. stresu oksydacyjnego z racji wykonywanego zawodu. W dalszej kolejności przedstawiono sposoby walki z reaktywnymi formami tlenu i azotu, za pomocą związków o działaniu antyoksydacyjnym.

## PIŚMIENNICTWO

1. G. Bartosz: Druga twarz tlenu. PWN, Warszawa 2004.
2. M. Antolovich, P.D. Prenzler, E. Patsalides, S. McDonald, K. Robards: Methods for Testing Antioxidant Activity. „Analyst.”, 2002, 127, p. 183–198.
3. M.B. Arnao: Some Methodological Problems in the Determination of Antioxidant Activity Using Chromogen Radicals: A Practical Case. „Trends Food Sci. Techn.” November 2000, vol. 11, p. 419–421.
4. [http://www.pis.mswia.gov.pl/wai/is/89/910/NARAZENIE\\_ZAWODOWE\\_FUNKCJONARIUSZY\\_PANSTWOWEJ\\_STRAZY\\_POZARNEJ.html](http://www.pis.mswia.gov.pl/wai/is/89/910/NARAZENIE_ZAWODOWE_FUNKCJONARIUSZY_PANSTWOWEJ_STRAZY_POZARNEJ.html). Dostęp 19.07.2010 r.
5. A. Pawuła: Zagrożenia i skutki promieniotwórczego skażenia wody. „Ochrona Środowiska” 1995, nr 3 (58), s. 23–28.
6. Przeciwwutleniacze w żywności. Aspekty zdrowotne technologiczne, molekularne i analityczne. Praca zbiorowa pod red. W. Grajka. WNT, Warszawa 2007.
7. Z.P. Zagórski: Radon dobry i zły. „Wiedza i Życie” 1997, nr 8, s. 5.
8. S. Darby et al.: Radon in homes and risk of lung cancer: collaborative analysis of individual data from 13 European case-control studies. „British Medical Journal” 2005, vol. 330, p. 223.
9. A. Gray, S. Read, P. McGale, S. Darby: Lung Cancer Deaths from Indoor Radon and the Cost Effectiveness and Potential of Policies to Reduce Them. „British Medical Journal” 2009, 338: a3110.
10. A. Auvinen, G. Pershagen: Indoor radon and deaths from lung cancer. „British Medical Journal” 2009, 338: a3128.
11. [http://www.sgsp.edu.pl/uczelnia/kdrg/zsg\\_usm.pdf](http://www.sgsp.edu.pl/uczelnia/kdrg/zsg_usm.pdf). Dostęp 19.07.2010.
12. I. Korenkiewicz: Narażenie zawodowe funkcjonariuszy Państwowej Straży Pożarnej: Państwowa Inspekcja Sanitarna MSWiA, Białystok 2004.
13. J. Małyszko, M. Karbarz: Spectrophotometric and Electrochemical Methods for Determination of Antioxidant Activity. „Wiadomości Chemiczne” 2009, nr 63, s. 18.
14. B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge, *Free Radic. Biol. Med.*, 1995, 18, 25.
15. J. Małyszko J., D. Gierulska: Antyoksydanty. „Chemia w Szkole” 2002, nr 48, s. 125–131.



## **S U M M A R Y**

*dr Monika KARBARZ*

### **THE SOURCES AND ENVIRONMENTAL INFLUENCE OF FREE RADICALS**

The article describes the sources of reactive forms of oxygen and nitrogen, especially considering the external sources. The special attention has been paid to their influence on firefighters health who, because of their profession, are especially exposed to so called oxidative stress. Further, the author presents ways of fighting the reactive forms of oxygen and nitrogen using antioxidative compounds.

