

dr inż. Wojciech Głuszewski,
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie

W DOBIE PROMIENIOTWÓRCZOŚCI. MARIA SKŁODOWSKA – CURIE WYBITNA PREKURSORKA TECHNOLOGII RADIACYJNYCH

Wstęp

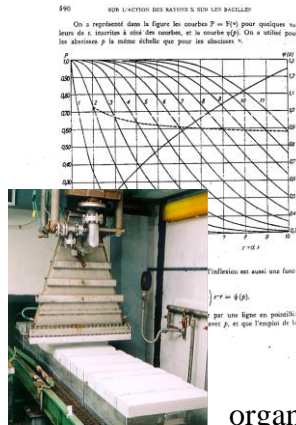
Badania prowadzone przez Marię Skłodowską – Curie pozwoliły poznać istotę zjawiska promieniotwórczości, odkryć nowe pierwiastki: polon, rad, wyodrębnić rad w formie metalicznej i poznać jego właściwości. Prace te zostały wyróżnione Nagrodami Nobla w dwóch różnych dziedzinach naukowych: fizyce i chemii. Mało znane są natomiast publikacje uczoney na temat oddziaływania promieniowania jonizującego na materię, które dały początek chemii radiacyjnej i doprowadziły do zastosowania zjawisk, procesów i technik radiacyjnych w przemyśle, rolnictwie, ochronie zdrowia i środowiska, obronności, kosmonautyce oraz nauce. Przychody finansowe z tego tytułu są na świecie porównywalne z energetyką jądrową (EJ). Warto zauważyć, że w odróżnieniu od EJ, o której się dużo mówi a której w naszym kraju nie ma technologie radiacyjne rozwijane są z powodzeniem, chociaż niewiele o nich słycać.

Radioliza

Maria Skłodowska – Curie zauważyła, że w promieniowanie alfa (α) emitowane przez sole radu powoduje wydzielanie z wody wodoru i tlenu. Zjawisko to przez analogię do elektrolizy nazwała radiolizą. Termin przyjął się w nauce chociaż zmienił z czasem znaczenie. Współcześnie radioliza oznacza ogół procesów chemicznych wywołanych działaniem promieniowania jonizującego na materię. Zamiast mówić o skutkach działania np. wiązki elektronów na polimery możemy krótko powiedzieć o radiolizie polimerów. Trudno oczywiście znaleźć prosty związek prac Marii z licznymi obecnie zastosowaniami technik radiacyjnych. Autentyczny rozwój wielu z tych dziedzin, np. elektroniki i przetwórstwa polimerów, miał miejsce wiele lat po śmierci genialnej uczoney. Nikt nie przewidywała w latach 20. ubiegłego wieku, że promieniowanie jonizujące zostanie wykorzystane do: sieciowania tworzyw polimerowych w produkcji opon samochodowych, obniżenia palności izolacji kabli i przewodów elektrycznych, modyfikacji elektronicznych układów krzemowych, utrwalania ziół i przypraw ziołowych, konserwacji i identyfikacji obiektów o znaczeniu historycznym [1].

Radiacyjna sterylizacja

Maria Skłodowska – Curie po raz pierwszy opublikowała tzw. krzywe radiacyjnej inaktywacji, czyli zależności między przeżywalnością bakterii a wielkością dawki pochłoniętej promieniowania. Podsumował w ten sposób doświadczenia z



okresu I Wojny Światowej, kiedy własnoręcznie przygotowywała ampułki z radonem, wykorzystywane następnie do wyjaławiania ran. Ściślej mówiąc użyteczne były promieniowania β i γ emitowane przez produkty rozpadu radonu. Można dodać, że Maria Skłodowska – Curie, jako jedna z pierwszych kobiet na świecie, zrobiła prawo jazdy na samochód ciężarowy. Uprawnienia do prowadzenie pojazdu były jej potrzebne, gdy została szefem wojskowej komórki medycznej zajmującej się

organizowaniem polowych stacji rentgenograficznych. Uczona ochotniczo podjęła się tego zadania dowiedziawszy się od dr Henriego Bécłère o brakach w zakresie służby radiologicznej w armii francuskiej. Maria sama prowadziła jeden z samochodów i brała czynny udział w lokalizacji metalowych odłamków pocisków [2]. Warto dodać, że był to samochód o napędzie elektrycznym. Opublikowana przez nią w roku 1929 praca [3] na temat wpływu promieniowania X na bakterie stworzyła podstawy współczesnej sterylizacji radiacyjnej. Z powodu braku dużych źródeł promieniowania oraz faktu, że, ówczesny sprzęt medyczny tanio i wygodnie wyjaławiano termicznie pomysł, aby patogenny zwalczać za pomocą promieniowania, nie miał w owym czasie praktycznego znaczenia. Dopiero upowszechnienie się w szpitalnictwie wyrobów jednorazowego użytku, możliwe dzięki postępowi w chemii i przetwórstwie polimerów w latach 50., stworzyło zapotrzebowanie na tzw. zimne metody sterylizacji. Dotyczyło to zwłaszcza tanich utensyliów medycznych, które odegrały znaczącą rolę w wyeliminowaniu wielu epidemiologicznych chorób. Tradycyjne metody termiczne nie nadają się, jak wiadomo, do wyjaławiania nieodpornych na podwyższone temperatury tworzyw sztucznych. Wrócono, więc do prac Skłodowskiej - Curie i zaczęto na skalę przemysłową prowadzić sterylizację z użyciem promieniowania gamma (γ) i wiązki elektronów (oznaczanej EB od angielskiego *electron beam*). Technika radiacyjna zaczęła skutecznie konkurować z chemicznymi metodami wyjaławiania stosującymi toksyczny, kancerogenny i wybuchowy tlenek etylenu. Obecnie 50% wyrobów medycznych jednorazowego użytku na świecie sterylizuje się za pomocą promieniowania jonizującego. Technologie radiacyjne zastosowano również do konserwacji ziół, przypraw ziołowych, suszonych grzybów i żywności. Na fotografii pokazano przykładowo fragment instalacji akceleratorowej do sterylizacji za pomocą elektronów wyrobów medycznych, farmaceutycznych i przeszczepów. Paradoksalnie stosunkowo najpóźniej ze względu na relatywnie najwyższy koszt wykorzystano na skalę przemysłową opisaną przez Skłodowską promieniowanie rentgenowskie. Pierwsza duża instalacja z promieniowaniem hamownia (X) powstała niedawno w Szwajcarii. Przez wiele lat rynek wyrobów medycznych jednorazowego użytku stymulował rozwój chemii radiacyjnej

polimerów, a w zasadzie postęp w technologii radiacyjnej w ogóle. Źródła promieniowania jonizującego dużej mocy znalazły szybko wiele wspomnianych już nowych zastosowań.

W większości publikacji zamiennie stosuje się terminy promieniowanie rentgenowskie i hamowania. Oba elektromagnetyczne promieniowania posiadają tę samą naturę jednak pierwsze ma charakter subtelny i powstaje w wyniku przeskoku elektronów między powłokami atomowymi. Promieniowanie hamowania natomiast charakteryzuje się widmem ciągłym i otrzymywane jest przez bombardowanie elektronami tarcz z ciężkich pierwiastków.

Heterogenność oddziaływania promieniowania jonizującego

Wracając do przytaczanej wcześniej publikacji Skłodowskiej-Curie, warto raz jeszcze podkreślić, że prezentowane tam krzywe inaktywacji uczona uzyskała w wyniku eksperymentalnych badań. Wynika z nich, że nie ma granicy dawki, poniżej której komórki przeżywają a powyżej której wszystkie giną. Wydajność efektów letalnych zmniejsza z czasem napromieniowania. Uczona wykazała, więc doświadczalnie, że energia promieniowania odkładana jest w sposób niehomogeniczny. Wykorzystując współczesną wiedzę zdobytą przez wiele lat rozwoju chemii radiacyjnej możemy podjąć się analizy tego problemu od teoretycznej strony. Energia promieniowania nie dociera do wszystkich atomów np. polimeru a przekazywana jest do stosunkowo nielicznych tzw. gniazd jonizacji oddalonych początkowo jedno od drugiego na kilkadziesiąt tysięcy merów. W procesie sterylizacji musimy, więc trafić komórkę patogenu takimi porcjami energii. Łatwo zrozumieć, że trudniej jest radiacyjnie pozbyć się mniejszych obiektów (np. wirusów) i należy w tym celu użyć dużo większych dawek promieniowania. Widać również, że niezbędna do sterylizacji dawka promieniowania zależy od wstępnego skażenia wyrobu. Przy zastosowaniu podstawowej wiedzy z zakresu współczesnej chemii radiacyjnej można za pomocą rachunku prawdopodobieństwa wyprowadzić zależność, która dobrze opisuje doświadczalne krzywe inaktywacji otrzymane przez Skłodowską – Curie [$N = N_0 e^{(-kD)}$]. We wzorze tym N oznacza liczbę bakterii, które przeżywają eksperyment napromieniowania, N_0 początkową liczbę bakterii a D dawkę promieniowania. Współczynnik k jest charakterystyczny dla danego typu bakterii i opisuje ich oporność na promieniowanie jonizujące. Należy pamiętać, że na przełomie XIX i XX w. dokonywano dopiero fundamentalnych odkryć, które radykalnie zmieniły pogląd na budowę atomu. Na poznanie mechanizmów oddziaływania promieniowania na materiały trzeba było poczekać parę lat.

Skłodowska a radon

Z inicjatywy European Radon Association corocznie (od 2015 roku) 7 listopada, w rocznicę urodzin Marii Skłodowskiej-Curie obchodzony jest Europejski Dzień Radonu. Głównym celem tych wydarzeń jest informowanie społeczeństwa o występowaniu tego naturalnego radioaktywnego pierwiastka w naszych domach i miejscach pracy, sposobach pomiaru jego aktywności oraz możliwych negatywnym skutkach zdrowotnym jego wdychania. Według

raportu PAA ^{222}Rn (radon) stanowi 33,9% tła od źródeł naturalnych a ^{220}Rn (toron) 2,8 %. Jak się przypuszcza oba radioizotopy są drugą po paleniu papierosów przyczyną zachorowań na raka płuc. Radon jest α promieniotwórczy a jego potencjalna szkodliwość związana jest głównie z oddziaływaniem na nasz organizm krótkożyciowych produktów jego rozpadu. Terminem krótkożyciowe produkty rozpadu radonu określa się grupę czterech izotopów: ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po a odpowiednio toronu: ^{216}Po , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{212}Po . Te izotopy powstają w powietrzu a więc są z nim wdychane do płuc i wówczas, jako krótkożyciowe emitują najbardziej niebezpieczne dla organizmu promieniowanie α . Radon jest wdychany i wydychany natomiast metaliczne produkty jego rozpadu zostają w oskrzelach oraz płucach i są główną przyczyną zmian nowotworowych [4].

222	Rn	3,8 dnia	^{218}Po	α
	86	α	^{214}Pb	β, γ
			^{214}Bi	β, γ
			^{214}Po	α

220	Rn	53 s	^{216}Po	α
	86	α	^{212}Pb	β, γ
			^{212}Bi	α, β, γ
			^{212}Po	α

W większości publikacji autorzy pisząc o radonie myślą o najtrwalszej jego odmianie ^{222}Rn . Za odkrywcę tego izotopu w roku 1900 uważa się niemieckiego chemika Fridricha Ernsta Dorna. Jednak już w roku 1899 na podobne zjawisko zwrócili uwagę małżonkowie Piotr Curie i Maria ze Skłodowskich. Zaobserwowali oni, że podczas ogrzewania blendy uranowej w próżni powstaje radioaktywny izotop. Nie wykazali jednak, że produkt rozpadu był w warunkach normalnych gazem.

Najprawdopodobniej to radon i jego produkty rozpadu wprowadziły w błąd Marię Skłodowską Curie, która badała radioaktywność materiałów znajdujących się w sąsiedztwie związków radu. W „Chemiku Polskim” (tygodniku poświęconym wszystkim gałęziom chemii teoretycznej i stosowanej) z roku 1904 uczona opublikowała artykuł „Promieniotwórczość. Badania ciał radioaktywnych”, w którym pisze cyt. „wszystkie ciała stają się promieniotwórczymi, skoro przez pewien czas przebywać będą w sąsiedztwie soli radonośnych”. Dzisiaj wiemy, że uczona była w błędzie. Promieniotwórczość nie jest „zaraźliwa”. Energie promieniowań emitowanych przez radionuklidy są zbyt małe aby mogły doprowadzić do reakcji fotojądrowych i powstania radioizotopów (z wyjątkiem deuteru i berylu). Na początku XX wieku poznawano jednak dopiero zjawiska promieniotwórczości. Przykładowo jądro atomowe odkryto w roku 1911.

Napromieniowany czy promieniotwórczy?



Warto na koniec zwrócić uwagę na kilka kwestii nomenklaturowych. Niestety mylone są pojęcia dotyczące ogólnie pojętej atomistyki. Przykładowo często zamiennie stosuje się zwroty napromieniowany i promieniotwórczy [5]. Stwarza to wrażenie, że materiał napromieniowany staje się automatycznie radioaktywny. Tymczasem we wszystkich procesach wykorzystujących dla celów przemysłowych promieniowanie gamma i wiązki elektronów zjawisko indukcji radionuklidów jest fizycznie niemożliwe. Inaczej mówiąc wyroby, w tym opakowania napromieniowywane w celu sterylizacji lub modyfikacji właściwości nie mogą stać się promieniotwórcze. W praktyce wytwórcy, którzy w trosce o klientów radiacyjnie wyjaławiają wyroby nie chwalą się tym faktem. Podejrzewają, że wielu potencjalnych użytkowników lub konsumentów źle to zrozumie. Przy okazji warto wyjaśnić, że międzynarodowym symbolem, używanym w celu oznaczenia napromieniowanej żywności jest naklejana na opakowanie sympatyczna, zielona Radura a nie żółto czarny znak ostrzegający przed substancjami promieniotwórczymi. Kilka praktycznych rad, które mogą pomóc w rozróżnieniu radioaktywności i napromieniowania. Pierwiastkami promieniotwórczymi (radionuklidami) zajmuje się radiochemia a jednostką radioaktywności jest Bq, czyli jeden rozpad na sekundę. Dla napromieniowania będącego domeną chemii radiacyjnej wielkością podstawową jest dawka pochłonięta energii promieniowania wyrażona w grejach (symbol, Gy), czyli J/kg. Szczególnym przypadkiem jest działanie promieniowania jonizującego na organizm człowieka. O skutkach decyduje tutaj dodatkowo rodzaj promieniowania i napromieniowany organ. W radiologii i ochronie radiologicznej stosuje się jednostki nazywane siwertami [Sv] o takim samym wymiarze jak Gy. Tak nawiasem mówiąc stwierdzenie czy obiekt, również człowiek został napromieniowany małymi dawkami jest bardzo trudne. Przykładowo napromieniowanie naszego organizmu dawką 50 krotnie wyższą od rocznych dawek granicznych dla ogółu ludności jest prawie niemożliwe. Identyfikacją napromieniowania żywności zajmują się wyspecjalizowane laboratoria. Kontrolowane jest nie napromieniowanie produktów spożywczych i suplementów diety, które po obróbce radiacyjnej praktycznie nie zmieniają właściwości (poza tym, że stają się wolne od patogenów) a fakt nieoznakowania ich radurą. Klient powinien mieć prawo wyboru i oczywiście może nie kupować utrwalanych promieniowaniem jonizującym przypraw a nabyć wyroby dekontaminowane np. parą wodną o znacznie niższej jakości.

Można jeszcze zauważyć, że często zamiennie stosuje się również terminy napromieniowanie i naświetlanie. Należy jednak pamiętać, o zasadniczej różnicy w oddziaływaniu na materię światła i promieniowania jonizującego. To pierwsze pochłaniane jest selektywnie przez tzw. grupy chromoforowe, czyli regiony cząsteczek, w których energia potrzebna na przeniesienie elektronu pomiędzy orbitalami jest w zakresie światła widzialnego. Promieniowanie jonizujące (z definicji powodujące wybitego elektronu z atomu lub cząsteczki) odkładane jest we

wszystkich składnikach materiału w sposób proporcjonalny do ich udziałów elektronowych. Obrazowo mówiąc, niewielkie ilości dodatków odgrywających podstawową rolę w fotochemii są praktycznie niewidoczne dla promieniowania jonizującego.

Polskie Towarzystwo Badań Radiacyjnych im. Marii Skłodowskiej – Curie przyznaje co trzy lata bardzo cenione na całym świecie medale imienia swojej patronki. Na jego awersie umieszczono podobiznę uczonej i sentencję "sint sua praemia laudi" (niech zasługa zyskuje właściwą sobie nagrodę), a na rewersie symboliczne promieniowanie alfa, beta i gamma emitowane przez grudek metalu imitującego materiał promieniotwórczy.



Literatura:

1. W. Głuszewski, Z.P Zagórski, Q.K. Tran, L. Cortella: Maria Skłodowska Curie - the precursor of radiation sterilization methods. „Analytical and Bioanalytical Chemistry” 2011, 400, s. 1577 -1582
2. W. Głuszewski, Maria Skłodowska – Curie, radiologia i wojna, Postępy Techniki Jądrowej, 1, 2016, s. 54
3. M. Curie: Sur l'étude des courbes de probabilité relatives à la location des radon X sur les bacteria. «Compte rendu» 1929, 198, s. 102
4. W. Głuszewski, Radon a chemia radiacyjna polimerów, Polymers review, 7/8, 2018, s. 78
5. W. Głuszewski, Rzecz o Marii Curie-Skłodowskiej, jej odkryciach i najczęściej popełnianych błędach, 2017, <https://wszystkoconajwazniejsze.pl/wojciech-gluszewski-rzecz-o-marii-curie-sklodowskiej/>