

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η οξεοβασική ισορροπία αποτελεί το σύνολο των διαδικασιών που ευθύνονται για τη διατήρηση της οξύτητας των υγρών του σώματος σε σταθερά επίπεδα, παρά το πολύ μεγάλο φορτίο οξέων αλλά και βάσεων που παράγονται κατά το μεταβολισμό των κυττάρων ή που προσλαμβάνονται καθημερινά με τις τροφές. Μάλιστα όταν γίνεται αναφορά στη ρύθμιση της οξεοβασικής ισορροπίας, στην πραγματικότητα εννοείται η ρύθμιση της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου στα υγρά του σώματος σε πολύ στενά όρια. Αυτό αποτελεί ιδιαίτερη προτεραιότητα του οργανισμού, διότι ακόμη και η ελαφρά μεταβολή τους, μπορεί να προκαλέσει σημαντικές αλλαγές στις διάφορες χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στα κύτταρά του, μερικές από τις οποίες καταστέλλονται, ενώ άλλες επιταχύνονται.

Η εντυπωσιακή σταθερότητα της οξύτητας του αίματος είναι αποτέλεσμα λειτουργίας τριών διαφορετικών προστατευτικών μηχανισμών: α) Των ρυθμιστικών διαλυμάτων ή συστημάτων του οργανισμού (ενδο- και εξωκυττάρων), β) της αναπνευστικής ρύθμισης της μερικής πίεσης του  $\text{CO}_2$ , που πετυχαίνεται μετην απομάκρυνση του αερίου αυτού διαμέσου των πνευμόνων και γ) της νεφρικής επαναρρόφησης ή απέκκρισης της διττανθρακικής ρίζας ( $\text{HCO}_3^-$ ) και της νεφρικής απέκκρισης οξέων (τιτλοποιησιμη οξύτητα) και αμμωνίου.

## 2. ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Γραμμομόριο (mol)** είναι το μοριακό βάρος (M.B.) μιας ουσίας εκφρασμένο σε γραμμάρια. Ένα γραμμομόριο υδροχλωρικού οξέος (HCl), που έχει M.B.=36,5, αποτελούν τα 36,5 gr του οξέος αυτού. Το ένα **χιλιοστό του γραμμομορίου** καλείται mmol και ισούται με 1/1000 ή  $10^{-3}$  του γραμμομορίου.

**Μοριακό διάλυμα** είναι αυτό που προκύπτει όταν ένα γραμμομόριο μιας ουσίας περιέχεται μέσα σε 1 lit νερού.

**Ισοδύναμο (Eq)** είναι το M.B. ενός ηλεκτρολύτη σε γραμμάρια, όταν αυτό διαιρείται με το σθένος του. Μ' άλλα λόγια ισοδύναμο είναι το βάρος ενός στοιχείου σε γραμμάρια, το οποίο συνδέεται ή αντικαθιστά 1 gr  $\text{H}^+$ .

Επειδή 1 gr  $H^+$  είναι ίσο με 1 mol  $H^+$ , είναι φανερό ότι 1 mol οποιουδήποτε μονοσθενούς στοιχείου μπορεί να συνδέσει ή να αντικαταστήσει 1 mol  $H^+$  και άρα αντιστοιχεί σε 1 Eq. Ένα Eq οξυγόνου ( $O^-$ )=16/2 gr=8 gr, ενώ ένα Eq ασβεστίου ( $Ca^{++}$ )=40/2=20 gr. **Χιλιοστοϊσοδύναμο (mEq)** είναι το ένα χιλιοστό του ισοδύναμου, δηλαδή 1 mEq=1/1000 ή  $10^{-3}$  Eq.

### 2.1. Σχέσεις μεταξύ των μονάδων

Για να μετατραπούν τα gr ενός ηλεκτρολύτη σε Eq διαιρείται το βάρος του διά του ατομικού ή μοριακού του βάρους και πολλαπλασιάζεται με το σθένος του. Έτσι λ.χ. τα 80 gr ασβεστίου αντιστοιχούν σε:  $80/40 \times 2 = 4$  Eq.

Για να μετατραπούν τα mmol/L σε mEq/L χρησιμοποιείται η σχέση:

$$mEq/L = mmol/L \times \text{σθένος}$$

Η ποσότητα μιας ουσίας σε mg που είναι ίση με το μοριακό της βάρος αντιστοιχεί σε 1 mmol της ουσίας αυτής και έτσι γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι τα X mg της ουσίας αντιστοιχούν σε X:M.B. mmol. Για τη μετατροπή λοιπόν της συγκέντρωσης μιας ουσίας από mg/dl σε mmol/L εφαρμόζεται η σχέση:

$$mmol/L = mg/dl \times 10/M.B.$$

(πολ/σιάζεται ο αριθμητής με το 10 για να μετατραπούν τα mg/dl σε mg/L).

Για να μετατραπεί το βάρος ενός άλατος από mg σε mEq, πρέπει να διαιρεθεί το βάρος αυτό με το M.B. και να πολλαπλασιαστεί επί το σθένος του, όπως φαίνεται στη σχέση:

$mEq/L = mmol/L \times \text{σθένος}$ , όμως  $mmol/L = mg/dl \times 10/M.B.$ , οπότε

$$mEq/L = mg/dl \times 10 \times \text{σθένος} / M.B.$$

Όσον αφορά στο ασβέστιο τα 10 mg/dl του ορού αντιστοιχούν σε:

$$mmol/L = mg/dl \times 10 / M.B. = 10 \times 10 / 40 = 2,5 \text{ ή σε}$$

$$mEq/L = mmol/L \times \text{σθένος} = 2,5 \times 2 = 5$$

## 3. ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ

Την έννοια των οξέων και των βάσεων προσδιόρισε πρώτος ο Arrhenius το 1887. Γι' αυτόν οξέα ήταν οι ουσίες, οι οποίες κατά την ηλεκτρολυτική τους διάσταση σε υδατικό διάλυμα, παρείχαν ιόντα υδρογόνου, ενώ βάσεις οι ουσίες οι οποίες υπό τις ίδιες συνθήκες παρείχαν ιόντα υδροξυλίου. Σήμερα ισχύουν οι απόψεις του Bronsted, ο οποίος το 1922 θεώρησε ως οξέα τις ουσίες, οι οποίες ανεξάρτητα από το φορτίο τους, σε υδατικό διάλυμα παρείχαν πρωτόνια (άτομα υδρογόνου χωρίς ηλεκτρόνιο- $H^+$ ) και βάσεις τις ουσίες, οι οποίες σε υδατικό διάλυμα προσλάμβαναν πρωτόνια. Έτσι όταν

ένα οξύ χάνει ένα  $H^+$  από το μόριό του, εκείνο που απομένει αποτελεί μία βάση. Στην περίπτωση διάστασης του  $H_2CO_3$  παρέχονται  $H^+$  και  $HCO_3^-$ , όπου η διττανθρακική ρίζα αποτελεί μία βάση. Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι, τα πρωτόνια σε υδατικό διάλυμα παραμένουν με τη μορφή αυτή για πολύ μικρό χρονικό διάστημα.

Τα οξέα και οι βάσεις διαφέρουν μεταξύ τους όσον αφορά στην ισχύ τους, γεγονός που εξαρτάται από τη δυνατότητα που έχουν να δίνουν ή να παίρνουν υδρογόνια. Έτσι ένα οξύ είναι ισχυρό όταν δίνει πολύ εύκολα ιόντα υδρογόνου και αντίθετα είναι πολύ ασθενές όταν δεν δίνει εύκολα υδρογόνια. Δηλαδή ισχυρό είναι το οξύ που ουσιαστικά βρίσκεται εξ ολοκλήρου σε ιονισμένη μορφή στα υγρά του σώματος (αποδίδει τη μέγιστη ποσότητα ιόντων υδρογόνου). Το υδροχλωρικό οξύ είναι ισχυρό επειδή διασπάται σε υδατικό διάλυμα ουσιαστικά πλήρως (84% της ποσότητάς του) σε ιόντα υδρογόνου και χλωρίου. Αντίθετα το οξικό οξύ, που διασπάται σε ποσοστό 1,36%, δηλαδή παρέχει περίπου ένα ιόν υδρογόνου και ένα ιόν οξικής ρίζας ανά 100 μόρια του, είναι ασθενές οξύ. Αντίστοιχα παραδείγματα ισχυρών βάσεων αποτελούν η αμμωνία και το υδροξείδιο του νατρίου ( $NaOH$ ) και ασθενών βάσεων το μονόξινο διττανθρακικό νάτριο ( $NaHCO_3$ ).

#### 4. ΝΟΜΟΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΜΑΖΩΝ

Κατά το νόμο δράσης των μαζών σε κάθε χημική αντίδραση υπάρχει μία ισορροπία μεταξύ των στοιχείων της, δηλαδή:  $HA \rightleftharpoons [H^+]+[A^-]$ , όπου  $[A^-]$  η συγκέντρωση των ανιόντων,  $[H^+]$  η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου και  $HA$  το μη διασπασμένο μόριο του οξέος. Όμως από το βαθμό διάστασης, δηλαδή από την ποσότητα των ιόντων υδρογόνου που προσφέρει κάθε οξύ στο διάλυμά του, εξαρτάται και η συμπεριφορά του στους διάφορους ιστούς του οργανισμού. Δηλαδή, η ισχύς κάθε οξέος εξαρτάται από τη σταθερά διαστάσεως ή ιονισμού του ( $k$ ), η οποία είναι σταθερή σε σταθερές συνθήκες και παριστάνει τον λόγο του γινομένου των θετικών και αρνητικών του ιόντων προς την ποσότητα του μη διασπασμένου μορίου, δηλαδή  $k=[H^+][A^-]/[HA]$ . Αν η σχέση αυτή λυθεί ως προς  $[H^+]$ , τότε:  $[H^+]=k[HA]/[A^-]$ .

Τα ισχυρότερα οξέα παρουσιάζονται σε μεγαλύτερη αναλογία υπό την ιονισμένη τους μορφή και άρα έχουν μεγαλύτερη τιμή  $k$ . Ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της σταθεράς ιονισμού αποτελεί την  $pK$  ( $pK=-\log k$ ). Αυτή παριστάνει το  $pH$  στο οποίο ένα οξύ ή μία βάση βρίσκεται σε διάσταση σε ποσοστό 50%. Έτσι το ακετοξικό οξύ έχει  $k=1,6 \times 10^{-4}$  και  $pK=3,8$ , το γαλακτικό οξύ έχει  $k=1,3 \times 10^{-4}$  και  $pK=3,9$ , το ανθρακικό οξύ έχει  $k=7,95 \times 10^{-7}$  και  $pK=6,1$  και το φωσφορικό οξύ έχει  $k=3 \times 10^{-7}$  και  $pK=6,8$ . Από τα παραδείγματα αυτά και από το γεγονός ότι  $pK=-\log k$ , φαίνεται ότι όσο μικρότερη  $pK$

έχει ένα οξύ, τόσο ισχυρότερο είναι, λ.χ. το ακετοξικό οξύ με  $pK=3,8$  είναι ισχυρότερο από το οξικό με  $pK=4,7$ . Γενικά τα οργανικά οξέα εμφανίζουν πολύ χαμηλή  $pK$ , γι' αυτό και θεωρούνται σημαντικές ρυθμιστικές ενώσεις, όμως το γεγονός ότι βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες, καθιστά την επίδρασή τους στη ρύθμιση της οξεοβασικής ισορροπίας ασήμαντη (Πίνακας 1.1). Πρέπει ακόμη να τονιστεί ότι ουσίες που διασπώνται ή διίστανται με ποικίλους τρόπους (πολυβασικές, αμφοτερίζουσες), έχουν διαφορετικές τιμές  $pK$  για κάθε μία μορφή τους.

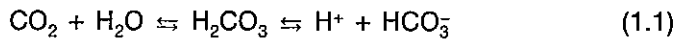
**Πίνακας 1.1.** Ρυθμιστικές ουσίες και η  $pK$  τους

Ρυθμιστική ουσία	$pK$
Ακετοξικό οξύ	3,8
Γαλακτικό οξύ	3,9
Οξικό οξύ	4,7
β-υδροξυβουτυρικό οξύ	4,8
Κρεατινίνη	4,97
Ανθρακικό οξύ	6,1
HbO <sub>2</sub>	6,7
Φωσφορικό οξύ	6,8
Hb	7,9
Αμμωνία	9,2

## 5. ΠΗΓΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΪΟΝΤΩΝ

Τα οξέα του οργανισμού διακρίνονται σε **πηκτικά** (ανθρακικό οξύ), που παράγονται κατά την οξειδωση του άνθρακα των υδατανθράκων (γλυκόζης) σύμφωνα με την αντίδραση:  $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightleftharpoons 6CO_2 + 6H_2O$  και των λιπών και σε **μη πηκτικά**, που παράγονται: α) Κυρίως κατά την οξειδωση των σουλφιδρυλικών ομάδων της κυστίνης, της κυστεΐνης και της μεθειονίνης των λευκωμάτων (θειικό οξύ), αλλά και κατά την υδρόλυση των φωσφορικών εστέρων, των νουκλεϊνικών οξέων, των φωσφολιπιδίων, των φωσφοπρωτεϊνών και των λιπών, όπως είναι η καζεΐνη και η λευκωματίνη του αβγού (φωσφορικό οξύ), κατά τον αερόβιο μεταβολισμό των υδατανθράκων (κιτρικό και οξαλοξικό οξύ) και κατά τον μεταβολισμό (αποδόμηση) των νουκλεοπρωτεϊνών (ουρικό οξύ), β) κατά τον αναερόβιο μεταβολισμό των υδατανθράκων

(γαλακτικό οξύ, σε περιπτώσεις ιστικής υποξίας) και γ) κατά τη β-οξειδωση των λιπών, όταν αυτά αποτελούν την κύρια πηγή ενέργειας, όπως σε μεταβολικές διαταραχές (β-υδροξυβουτυρικό οξύ σε περιπτώσεις κετοξέωσης). Γεγονός λοιπόν είναι ότι οι σημαντικότερες ποσότητες πτητικών οξέων παράγονται από το μεταβολισμό των τροφών (εξωγενής προέλευση). Τονίζεται ωστόσο ότι μικρές ποσότητες οξέων εισέρχονται στον οργανισμό με τις τροφές, όπως επίσης ιόντα  $H^+$  παράγονται και στους πνεύμονες, κατά την αντίδραση παραγωγής  $CO_2$  από το ανθρακικό οξύ (αντίδραση 1.1):



Ειδικά από τις τροφές τα λευκώματα αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή οξέων. Εκατό gr λευκώματος κατά το μεταβολισμό τους απελευθερώνουν 60 gr θειϊκής ρίζας (λόγω οξείδωσης του θείου) και 50 gr φωσφορικής ρίζας (λόγω οξείδωσης του φωσφόρου). Οι ποσότητες θειϊκού οξέος που παράγονται ενδογενώς καλύπτουν το 75% της ημερήσιας παραγωγής. Βέβαια η δίαιτα που είναι πλούσια σε οργανικά ανιόντα, όπως είναι τα κитρικά (δίαιτα πλούσια σε χορταρικά) αποδίδει αλκάλια, επειδή η οξείδωσή τους παράγει διττανθρακικά ή καταναλώνει πρωτόνια.

Η διάκριση των οξέων σε πτητικά και μη, γίνεται διότι υπάρχει: α) Σημαντική διαφορά στις ποσότητες που παράγονται καθημερινά από το καθένα (16000-22000 mEq πτητικών και 70-100 mEq μη πτητικών) και β) διαφορετική οδός αποβολής (πνεύμονες για τα πτητικά και νεφροί για τα μη πτητικά). Παράγονται δυσανάλογα μεγάλες ποσότητες πτητικών οξέων ( $H_2CO_3$ ), σε σχέση με τις πολύ μικρές των μη πτητικών, όμως η ημερήσια παραγωγή ανθρακικού οξέος είναι τεράστια, σε σύγκριση με την πυκνότητα των ιόντων υδρογόνου που υπάρχουν σταθερά στο αίμα (40 nEq/L).

Η μεγαλύτερη ποσότητα ιόντων υδρογόνου που παράγεται καθημερινά (90%), επαναχρησιμοποιείται σε διάφορες μεταβολικές αντιδράσεις, ενώ μόλις το 10% αποτελεί το ημερήσιο φορτίο οξέων του οργανισμού, το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί. Τα ιόντα αυτά εκκρίνονται στον εξωκυττάριο χώρο, όπου με την ενεργοποίηση ποικίλων διαδικασιών αδρανοποιούνται πολύ γρήγορα, με αποτέλεσμα να μη μένουν ελεύθερα, αφού το κύριο μέλημα του οργανισμού είναι η διατήρηση της οξεοβασικής ισορροπίας. Τελικά η συγκέντρωση των  $H^+$  των υγρών του σώματος διατηρείται φυσιολογικά σε αλκαλικά επίπεδα (pH=7,40), παρά την καθημερινή παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων οξέων, κατά τις διαδικασίες του φυσιολογικού μεταβολισμού.