

Jerzy CIOSEK  
Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa

## ASPEKT BEZPIECZEŃSTWA Z CZĄSTKAMI I ZWIĄZKAMI WĘGLA

### Abstract

Carbon pollution, most notably carbon dioxide, are part of a collection of particles that negatively influence the quality of our air and increase the greenhouse effect. Greenhouse gases have a direct influence on the environment, causing extreme weather changes, a global temperature increase, the loss of ecosystems and potentially hazardous health effects for people. Available research has demonstrated an association between exposure to ambient airborne particulates and nanoparticles and various adverse health effects including increased morbidity and mortality. It is also connected with the rapid expansion of nanotechnology that bring many potential benefits. Nanomaterial structures are more active than the same materials of conventional sized samples and can be inhaled more deeply into the lungs. The very small size distribution and large surface area of nanoparticles available to undergo reactions may play a significant role in nanotoxicity.

**Keywords:** carbon compounds, pollution, greenhouse effect, environment, energy, coal, carbon dioxide

### Streszczenie

Zanieczyszczenie związkami węgla, najczęściej wymienianym jest dwutlenkiem węgla, przyczynia się do negatywnych zmian wpływających na jakość powietrza oraz wzrostu efektu cieplarnianego. Gazy cieplarniane bezpośrednio wpływają na środowisko, wzrost średniej globalnej temperatury, zanik ekosystemów oraz stanowią o potencjalnych szkodliwych wpływach na zdrowie ludzi. Opublikowane wyniki badań wykazują związek pomiędzy występowaniem pyłów i nanocząstek znajdujących się w powietrzu a objawami pogarszenia stanu zdrowia, wykazując wzrost zachorowalności i śmiertelności. To jest również powiązane ze strukturą nanomateriałów, które wykazują zwiększoną aktywność w porównaniu do klasycznych próbek makro rozmiarów, co umożliwia im głębsze wnikanie do płuc. Występowanie nanocząstek o bardzo małych wymiarach i o dużej rozwiniętej powierzchni ułatwia zachodzeniu reakcji, które mogą wykazywać znamiona toksyczności w nanometrowej skali.

**Słowa kluczowe:** zanieczyszczenie, związki węgla, efekt cieplarniany, środowisko, energia, węgiel, dwutlenek węgla

## **1. WPROWADZENIE**

W obecnych czasach występującej nasilającej się ingerencji człowieka w środowisko naturalne powoduje ciągły wzrostu zanieczyszczeń, narastanie poczucia zagrożenia biologicznego i pojawienie się obawy o stan zdrowia całej populacji społeczeństwa. Jednym z powodów występowania chorób cywilizacyjnych jest chemiczne zanieczyszczenie powietrza. Powszechnie znanym faktem jest wzrost dwutlenku węgla w atmosferze, który jest czynnikiem wpływającym na globalne zmiany klimatyczne.

Węgiel jest powszechnie występującym pierwiastkiem paliw organicznych, które są używane do zasilania samochodów, ogrzewania domostw oraz produkcji energii elektrycznej. Wraz z rozwojem cywilizacji rośnie dobrobyt, ale również zużycie materiałów energetycznych potrzebnych do produkcji artykułów oraz zasilania sprzętu powszechnego użytku.

Masowe wykorzystywanie paliw węglowodnorodnych wymaga regulacji prawnych dla bezpiecznej produkcji, składowania oraz ich użytkowania. Producenci stosują szereg stosownych zabezpieczeń i mają świadomość przeprowadzania systematycznej kontroli stopnia zagrożenia. Znacznie gorzej przedstawia się świadomość zagrożenia cząstkami i związkami węgla u przeciętnego obywatela. O ile groźba zaccadzenia lub możliwości wybuchu ulatniającego się gazu ziemnego jest raczej znana i kontrolowana, to gorzej jest z wiedzą dotyczącą innych związków węgla [1].

## **2. ZWIĄZKI WĘGLA JAKO SUROWCE I ŹRÓDŁO ENERGII**

Węgiel jest podstawowym pierwiastkiem w składzie materii ożywionej. Dzięki własnościom węgla, a w szczególności produktu jego utlenienia w formie gazowej, mogły powstać zarówno świat roślinny jak i zwierzęcy, co dalszej kolejności przyczyniło się do ekspansji życia i olbrzymiej różnorodności form biologicznych. Rośliny wyposażone w chlorofil w komórkach wykorzystują do procesu fotosyntezy zaabsorbowane promieniowanie słoneczne, zaadsorbowany dwutlenku węgla z atmosfery oraz wodę czerpaną głównie z podłoża. W proces fotosyntezy wydzielany jest tlen, a głównym produktem są węglowodany stanowiąca budulec organizmów roślinnych. Geologiczne przetworzenie masy roślinnej doprowadziło do powstawania różnorodnych kopalin energetycznych masowo wykorzystywanych współcześnie.

Wartości opalowe najczęściej stosowanych paliw podane zostały w tabeli 1.

TABELA 1

*Porównanie wartości opałowych i wskaźników emisji CO<sub>2</sub> różnych rodzajów paliw [2]*

Rodzaj paliwa	Wartość opałowa [MJ/kg] lub [MJ/l]	Wskaźnik emisja CO <sub>2</sub> [kg/GJ]
węgiel kamienny	21,75	93,67
węgiel brunatny	8,77	109,51
brykiet drzewny (pellet)	18	109,76
ropa naftowa	42,3	72,50
benzyny silnikowe	44,80	68,61
olej napędowy	43,33	73,33
olej opałowy	40,19	76,59
gaz ziemny wysokometanowy [1 m <sup>3</sup> ]	36,13	55,82
gaz koksowniczy	38,7	47,43
biogaz	50,4	54,33
gaz ciekły	47,31	62,44
gaz wielkopiecowy	2,47	240,79

Jak można zauważyć, paliwa płynne oraz gazowe znacznie przewyższają wartością opałową paliwa stałe. Niestety wszystkie wymienione paliwa są pochodzenia organicznego i w wyniku spalania zwiększają ilość dwutlenku węgla wydzielonego do atmosfery. Ponadto można stwierdzić, że gorsze energetycznie paliwa wydzielają więcej CO<sub>2</sub> przy spalaniu niezależnie od rodzaju działalności produkcyjnej.

### 3. SZKODLIWE ZWIĄZKI WĘGLA

Silne powiązanie form życia z węglem stanowi, że wzrastająca ilość związków węgla w środowisku potencjalnie może wpływać i zagrażać bezpiecznemu funkcjonowaniu organizmów. Występuje olbrzymia różnorodność związków węgla, dlatego artykuł ogranicza się tylko do niektórych z nich, tak aby uświadomić rodzaj potencjalnego zagrożenia oraz sposoby z uchronienia się lub wczesnego ostrzegania o niebezpieczeństwie.

Dwutlenek węgla wydaje się mało szkodliwym gazem, gdyż wydychany jest z płuc i jest gazem niepalnym. Jednakże wzrost koncentracji CO<sub>2</sub> do poziomu kilku procent w składzie powietrza prowadzi na początku do bólu głowy i nierównej pracy serca. Po dłuższym przebywaniu w pomieszczeniu z podwyższoną zawartością CO<sub>2</sub> występują zawroty głowy, wymioty, utrata przytomności, z możliwym przypadkiem zgonu. Zmiana ciśnienia parcjalnego CO<sub>2</sub> z normalnego poziomu 45 mm Hg do powyżej granicznej wartości 75 mm Hg (100 hPa) prowadzi do niedotlenienia tkanek i wystąpienia objawów hipoksji. Fakty te znane są osobom uprawiającym nurkowanie. Jednakże w tych przypadkach nurkowie kontrolują stan zapasu tlenu lub mieszanki tlenowo - helowej stosowanej przy nurkowaniu głębinowym, by mieć czas na bezpieczne wynurzenie, włączając w to czas na odbycie ewentualnej dekompresji. Gorszy przypadkiem jest przebywanie na dużych wysokościach lub lot samolotem z uszkodzoną wentylacją i nieświadome doprowadzenie do hipoksji.

Znacznie mniej znany jest również fakt, że podwyższona ilość dwutlenku węgla w atmosferze wpływa na skład pierwiastków zawartych w ziarnach zbóż, którymi żywią się ludzie. Stwierdzono, że w ziarnach pszenicy oraz ryżu występują obniżone poziomy takich pierwiastków, jak cynk i żelazo [3 - 5], które są pierwiastkami niezbędnymi do prawidłowego funkcjonowania i wzrostu organizmów.

Tlenek węgla jest bardzo silną trucizną. Możliwość zatrucia CO najczęściej kojarzona jest z używaniem gazu w gospodarstwach domowych, spawaniem oraz spalinami samochodowymi. Mało uświadamiane są możliwości zatrucia tlenkiem węgla podczas cięcia, szlifowania i polerowania elementów betonowych i drewnianych. Również występują możliwości długotrwałego wydzielania się tlenku węgla z materiałów budowlanych i sztucznych elementów wykończeniowych. Ponieważ tlenek węgla jest gazem bezwonny, bezbarwnym oraz palnym wymaga szczególnej ostrożności przy możliwości jego występowania. Wdychanie powietrza w okresie 6 - 8 godzin zawierającego tlenek węgla na poziomie 35 ppm (0.0035%) prowadzi do bólu i zawrotów głowy. Poziom 100 ppm (0.01%) CO we wdychanym powietrzu przez okres 2 - 3 godzin prowadzi do bólu głowy, a dla poziomu 200 ppm CO w przeciągu tego samego czasu występuje utrata przytomności. Poziom powyżej 600 ppm stanowi wysokie ryzyko zgonu [6]. Długotrwałe oddziaływanie tlenku węgla, nawet w śladowych ilościach, może znacznie skrócić czas życia w wyniku uszkodzenia serca [7]. Wpływ na tolerowany poziom CO u ludzi ma wiele czynników, takich jak aktywny tryb życia, szybkość wentylacji, wcześniej przebyte choroby mózgu i układu krążenia, anemia, niedokrwistość oraz inne wady hematologiczne, poziom ciśnienia krwi oraz szybkość przemiany materii.

Metan jako źródło energii używane jest zwykle w postaci gazowej lub ciekłej. Metan jest gazem bezwonny i bezbarwny. Spala się do dwutlenku węgla lub tlenku węgla przy niedoborze tlenu lub technicznych wadach używanych konstrukcji. Dlatego też wymaga ostrożności podobnej jak dla występowania zagrożenia tlenku węgla. W przypadku używania metanu ciekłego należy uważać na możliwość odmrożenia części ciała, które doznałyby kontaktu z ciekłym metanem. W przypadku miejscowego kontaktu z ciekłym metanem, należy zastosować przemycie ciepłą wodą. Warunkiem bezpiecznego przechowywania metanu jest zapewnienie, by temperatura butli była utrzymana poniżej 52 °C oraz poziom metanu w powietrzu powinien nie przekraczać 1000 ppm.

Bardziej skomplikowane jest określenie, które ze stosowanych paliw wykorzystywanych w samochodach, jest mniej szkodliwe z punktu widzenia ryzyka zachorowalności [8, 9]. Niewątpliwym faktem jest, że stosowanie oleju napędowego o niskiej zawartości siarki w samochodach z katalizatorem dziesięciokrotnie zmniejsza emisję genetycznie toksycznych związków organicznych w porównaniu do samochodów bez katalizatora. Również występuje średnio pięciokrotne zmniejszenie emisji takich metali, jak kobalt, kadm i ołów w porównaniu do samochodów napędzanych uwodornionym olejem roślinnym, sprężonym gazem naturalnym czy olejem rzepakowym w różnych proporcjach do oleju napędowego [8]. Dodatkowo występuje kolejna forma zanieczyszczenia w postaci aerozolu czarnego węgla, który powstaje przy złym spalaniu w silnikach na olej napędowy. Aerozol czarnego węgla silnie absorbuje promieniowanie i przyczynia się do zwiększenia efektu cieplarnianego.

### **3. BIOMEDYCZNE NANOSTRUKTURY WĘGLA**

W okresie rozwoju nanotechnologii struktury węgla odgrywają priorytetową rolę. Wyjątkowe własności grafenu, nanorurek węglowych, fullerenów i nanocząstek krystalicznego diamentu przyczyniają się do projektowania mikroczipów oraz mikrouządzeń, które są super-czułe, energooszczędne oraz biologicznie przyswajalne [10, 11]. Fundamentalną rolę we własnościach tych materiałów odgrywa wielkość krystalitów, gdyż ona warunkuje zastosowanie zarówno w urządzeniach technicznych, jak i aplikacjach medycznych. Zarówno wielkość, jak i orientacja krystalitów może znacznie wpływać na uzyskiwane makroskopowo parametry. Rozmiar krystalitów wpływa na twardość i elastyczność materiałów, co skutkuje różnorodnością własności mechanicznych, termicznych i przewodnictwa. Rozmiar krystalitów wpływa również na absorpcję i emisyjność próbki oraz jej własności magnetyczne. Rozpoznanie i możliwości modelowania tych zależności są dobrze opanowane, co umożliwia poprawne przewidywanie własności materiałów przed próbami technologicznymi. W tym kontekście projektowane są próbki

dopasowane do optymalnego zakresu spektralnego właściwego dla rozpoznania medycznego.

Nanostruktury węgla, typu grafenu, nanorurek węglowych, fullereny są potwierdzonymi materiałami wykorzystywanymi w diagnostyce oraz leczeniu wielu chorób ludzi i zwierząt, włączając w to przypadki raka różnych organów wewnętrznych [11 – 16]. Zupełnie odrębnym przypadkiem jest toksyczność nanostruktur, w tym również nanostruktur węgla, które dostają się do płuc [17 – 22]. O toksyczności nanostruktur decyduje rozmiar i kształt nanocząstek [14, 23 - 25]. Przy porównaniu, można sumarycznie stwierdzić, że nanocząstki stanowią identyczne zagrożenie dla chorób płuc, jak pyły zanieczyszczeń środowiska [26, 27].

Analizując toksyczność nanostruktur węgla dla funkcjonowania organów wewnątrz ustrojowych oraz skóry, można stwierdzić wzrost stresu komórek związanego ze wzmożonym oddziaływaniem utleniającym aktywnych nanostruktur [28 – 30]. Jednakże własności nanostruktur węgla umożliwiają na unikalne ich zastosowanie w leczeniu miejscowym, specjalistycznym diagnozowaniu stanu zdrowia oraz aktywnym transporcie mikro dawek leku do chorych komórek [31 – 34]. Nie stwierdzono również zagrożenia przy wprowadzaniu nanostruktur poprzez układ pokarmowy. Zupełnie odrębnym zagadnieniem jest ochrona pracowników wytwarzających nanostruktury [35, 36]. W takiej sytuacji występuje szczególne zagrożenie dla płuc, skóry oraz oczu. Producenci nanostruktur stosują odpowiednie procedury bezpieczeństwa, wyposażają pracowników w ubiory ochronne oraz wprowadzają metody strefowej selekcji, filtracji i usuwania czynników zagrożenia.

#### **4. WNIOSKI**

Współcześnie występuje znaczny stopień zanieczyszczenia środowiska związkami węgla. Związane z tym jest poczucie wzrostu zagrożenia dla zdrowia społeczeństwa. Wiele niebezpiecznych związków węgla jest kontrolowana, nie tylko na poziomie produkcji, ale również u użytkownika. Występuje również wiele związków, które nie w pełni są właściwie kontrolowane w długim okresie oddziaływania. Również problem ten dotyczy związków węgla uważanych za bezpieczne w normalnych warunkach. Przykładem jest dwutlenek węgla, który wpływa na globalne zmiany klimatu oraz na zdrowie osób przebywających w nie wietrzonych pomieszczeniach.

Szczególny problem występuje przy wykorzystaniu nanostruktur węgla, które wykazują się cennymi własnościami dla wykorzystania w inżynierii materiałowej, technice pomiarowej, medycynie i wielu innych dziedzinach. Problem polega na specyfice własności uzależnionej od wymiarów, kształtu oraz wpływu modyfikacji [37, 38]. Tak subtelne

własności można wykorzystywać do selektywnej kontroli wybranych reakcji, materiałów czy aktywnego oddziaływania medycznego.

### Literatura

- [1]. I. Sykorova , M. Havelcova, A. Zeman, H. Trejtnarova, Carbon air pollution reflected in deposits on chosen building materials of Prague Castle, *Science of the Total Environment* 409, pp. 4606–4611 (2011).
- [2]. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories 2006.
- [3]. S. S. Myers, et al., Increasing CO<sub>2</sub> threatens human nutrition, *Nature* 509, 13179 (2014).
- [4]. P. Hogy, et al., Effects of elevated CO<sub>2</sub> on grain yield and quality of wheat: results from a 3-year free-air CO<sub>2</sub> enrichment experiment. *Plant Biol.* 11, pp. 60–69 (2009).
- [5]. B. D. Duval, et al., CO<sub>2</sub> effects on plant nutrient concentration depend on plant functional group and available nitrogen: a meta-analysis. *Plant Ecology* 213, pp. 505–521 (2012).
- [6] Toxicological Profile for Carbon Monoxide, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, June 2012.
- [7]. J.-Y. Min, D. Paek, S.-Il Cho, K.-B. Min, Exposure to environmental carbon monoxide may have a greater negative effect on cardiac autonomic function in people with metabolic syndrome, *Science of the Total Environment* 407, pp. 4807 – 4811 (2009).
- [8]. P. I. Jalava, et. al., Toxicological properties of emission particles from heavy duty engines powered by conventional and bio-based diesel fuels and compressed natural gas, *Particle and Fibre Toxicology* vol. 9, 37 (2012).
- [9]. J. C. Seagrave, et al., Composition, Toxicity, and Mutagenicity of Particulate and Semivolatile Emissions from Heavy-Duty Compressed Natural Gas-Powered Vehicles, *Toxicological Sciences* 87(1), pp. 232–241 (2005).
- [10] Helene Dumortier, et al., Functionalized Carbon Nanotubes Are Non-Cytotoxic and Preserve the Functionality of Primary Immune Cells, *Nano Letters* 8(7), pp. 1522 – 1528 (2006).
- [11]. R. Hirlekar, et al., Carbon nanotubes and its applications: a review, *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research* Vol. 2(4), pp. 17 – 27 (2009).
- [12]. J. H. Park, et al., Fabrication of a multi-walled carbon nanotube-deposited glass fiber air filter for the enhancement of nano and submicron aerosol particle filtration and additional antibacterial efficacy, *Science of the Total Environment* 409, pp. 4132–4138 (2011).
- [13] E. Rydman, et al., Evaluation of the health effects of carbon nanotubes, Final report on project number 109137 of the Finnish work

environment fund, Finnish Institute of Occupational Health, Helsinki 2013.

- [14] S.-J. Yu, et al., Bright Fluorescent Nanodiamonds: No Photobleaching and Low Cytotoxicity, *Journ. of the American Chem. Soc.* 127(50), 17604 (2005).
- [15] N. W. S. Kam, M. O'Connell, J. A. Wisdom,, and H. Dai, Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near-infrared agents for selective cancer cell destruction, *Proc. of the National American Science* 102(33), pp. 11600 – 11605 (2005).
- [16]. M. Il Kim, et al., A Highly Efficient Colorimetric Immunoassay Using a Nanocomposite Entrapping Magnetic and Platinum Nanoparticles in Ordered Mesoporous Carbon, *Advanced Healthcare Materials* 3, pp. 36 – 41 (2014).
- [17]. J. Kayat, V. Gajbhiye, R. K. Tekade, N. K. Jain, Pulmonary toxicity of carbon nanotubes: a systematic report, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 7, pp. 40-49 (2011).
- [18]. M. J. Osmond-McLeod, et.al., Durability and inflammogenic impact of carbon nanotubes compared with asbestos fibres, *Particle and Fibre Toxicol.*, vol. 8, 15 (2011).
- [19]. S. Hussain, et al., Inflammasome activation in airway epithelial cells after multi-walled carbon nanotube exposure mediates a profibrotic response in lung fibroblasts, *Particle and Fibre Toxicol.*, vol. 11, 28 (2014).
- [20]. E.-J. Park, et al., Carbon fullerenes (C60s) can induce inflammatory responses in the lung of mice, *Toxicology and Applied Pharmacology* 244, pp. 226–233 (2010).
- [21]. K. S. Hougaard, et al., Effects of lung exposure to carbon nanotubes on female fertility and pregnancy. A study in mice, *Reproductive Toxicology* 41, pp. 86–97 (2013).
- [22]. J. P. Ryman-Rasmussen, Inhaled carbon nanotubes reach the subpleural tissue in mice, *Nature Nanotechnology* 4(11), pp. 747 – 752 (2009).
- [23]. H. M. Braakhuis, at al., Physicochemical characteristics of nanomaterials that affect pulmonary inflammation, *Particle and Fibre Toxicol.*, vol. 8, 18 (2011).
- [24]. J. H. Sung, Subchronic inhalation toxicity of gold nanoparticles, *Particle and Fibre Toxicol.*, vol. 8, 16 (2011).
- [25]. J. Cheng, S. H. Cheng, Influence of carbon nanotube length on toxicity to zebrafish embryos, *Intern. Journ. of Nanomedicine* 7, pp. 3731–3739 (2012).
- [26]. S. J. Froggett, et al., A review and perspective of existing research on the release of nanomaterials from solid nanocomposites, *Particle and Fibre Toxicol.*, vol. 11, 17 (2014).



- [27]. Andre Mel, Air Pollution-Related Illness: Effects of Particles, *Science* 308, pp. 804 - 808 (2005).
- [28]. A. A. Hashim, editor, *The Delivery of Nanoparticles*, Publ. by InTech, Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia, Copyright © 2012 InTech.
- [29]. X. Hu, S. Cook, P. Wang, H. Hwang, X. Liu, Q. L. Williams, In vitro evaluation of cytotoxicity of engineered carbon nanotubes in selected human cell lines, *Science of the Total Environment* 408, pp. 1812–1817 (2010).
- [30]. S. Fiorito S, A. Serafino, F. Andreola, A. Togna, G. Togna, Toxicity and biocompatibility of carbon nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol* 6, pp. 591–599 (2006).
- [31]. S. Y. Madani, A. Mandel, and A. M. Seifalian, A concise review of carbon nanotube’s toxicology, *Nano Reviews* 4, 21521 (2013).
- [32]. Y. Chang, et al., In vitro toxicity evaluation of graphene oxide on A549 cells, *Toxicology Letters* 200, pp. 201–210 (2011).
- [33]. X. Zhang, et al., Surfactant-dispersed nanodiamond: biocompatibility evaluation and drug delivery applications, *Toxicol. Res.* 2, 335 (2013).
- [34]. M. I. Kim, Y. Ye, M.-A. Woo, J. Lee, and H. G. Park, A Highly Efficient Colorimetric Immunoassay Using a Nanocomposite Entrapping Magnetic and Platinum Nanoparticles in Ordered Mesoporous Carbon, *Advanced Healthcare Materials* 3(1), pp. 36 – 41 (2013).
- [35]. Morimoto, N. Kobayashi, N. Shinohara, T. Myojo, I. Tanaka, J. Nakanishi, Hazard Assessment of Manufactured Nanomaterials, *Journal of Occupational Health* 52, pp. 325-334 (2010).
- [36]. T. A. J. Kuhlbusch, et al., Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review, *Particle and Fibre Toxicol.*, vol. 8, 22 (2011).
- [37]. X. Zhang, W. Hu, J. Li, L. Tao, and Y. Wei, A comparative study of cellular uptake and cytotoxicity of multi-walled carbon nanotubes, graphene oxide, and nanodiamond, *Toxicol. Res.* 1, 62 (2012).
- [38]. X. Liu, R. H. Hurt, A. B. Kane, Biodurability of Single-Walled Carbon Nanotubes Depends on Surface Functionalization.” *Carbon* 48(7), pp. 1961-1969 (2010).