

NANOMATERIAŁY W PRZEMYSŁE MEBLARSKIM

W ramach europejskiego dialogu społecznego EFBWW (Europejska Federacja Pracowników Przemysłu Budowlanego i Drzewnego), EFEC (Europejska Federacja Przemysłu Meblarskiego) i UEA (Europejska Federacja Wytwórców Mebli) podjęta inicjatywę zlecenia IVEM UvA BV zbadania aktualnego poziomu świadomości wśród zainteresowanych stron oraz dokonania przeglądu dotyczącego zastosowań nanomateriałów na europejskim rynku meblarskim.

Niniejsze streszczenie stanowi podsumowanie wyników opisanych szczegółowo w raporcie „Nanomateriały w przemyśle meblarskim, stan wiedzy na rok 2012”. Główne pytania, na które odpowiedzi poszukiwano w raporcie, były następujące: Jakiego rodzaju nanomateriałów wykorzystuje się w wytwarzaniu produktów meblarskich? Jakie są perspektywy dotyczące najbliższej przyszłości stosowania nanomateriałów w produkcji mebli? Jakie kwestie związane ze zdrowiem i bezpieczeństwem pracy mogą mieć znaczenie dla pracowników w miejscu pracy? Jak powinno wyglądać zabezpieczone stanowisko pracy?

Pogłębione badanie europejskiego przemysłu meblarskiego oraz wywiady z firmami meblarskimi i dostawcami materiałów wskazują, że rynek nanomateriałów w przemyśle meblarskim jest nadal we wczesnej fazie rozwoju. Nanotechnologia może mieć istotne implikacje dla przyszłości produkcji mebli – zarówno w odniesieniu do jakości i funkcjonalności mebli, jak i pod względem parametrów produktów i procesów wytwarzania w odniesieniu do środowiska oraz zdrowia pracowników i zdrowia publicznego.

IVAM UvA BV

NANOMATERIAŁY W PRZEMYŚLE MEBLARSKIM

Stan wiedzy na rok 2012, streszczenie

Fleur van Broekhuizen
30-5-2012



IVAM UvA BV

NANOMATERIAŁY W PRZEMYSŁE MEBLARSKIM

Stan wiedzy na rok 2012, streszczenie

Fleur van Broekhuizen
30-5-2012

KOLOFON

TYTUŁ

Nanomateriały w przemyśle meblarskim – stan wiedzy na rok 2012 – streszczenie dla kierownictwa

AUTORZY

F. A. van Broekhuizen (IVAM UvA BV, NL)

GRUPA KOORDYNACYJNA

R. Gehring (EFBWW), C. Ravazzolo (EFIC), M. Eirup (EFIC), B. de Turck (UEA), R. Rodriguez (UEA), U. Spannow (BAT, DK), J. Waage (FNV Bouw, NL) i J. Moratalla (AIDIMA, ES)

NINIEJSZY RAPORT POWSTAŁ NA ZLECENIE

EFBWW (Europejskiej Federacji Pracowników Przemysłu Budowlanego i Drzewnego) i EFIC (Europejskiej Federacji Przemysłu Meblarskiego) oraz UEA (Europejskiej Federacji Producentów Mebli) w ramach europejskiego dialogu społecznego.



PODZIĘKOWANIA

Niniejsze studium otrzymało grant z Komisji Europejskiej, Dyrekcji Generalnej ds. Zatrudnienia na mocy umowy przyznania grantu nr VS/2011/0134 – SI2-596685 w ramach europejskiego dialogu społecznego w przemyśle meblarskim.

Autorzy pragną podziękować firmom (firmom meblarskim, producentom surowców, wytwórcom produktów), organizacjom branżowym, instytutom badawczo-rozwojowym i osobom indywidualnym za ich cenny wkład w przeprowadzenie badania, przekazane spostrzeżenia i otwarte komunikowanie swojego stanowiska.

WIĘCEJ INFORMACJI NT. RAPORTU MOŻNA UZYSKAĆ POD ADRESEM

IVAM UvA BV

Amsterdam-NL

Tel: +31 20 525 5080

www.ivam.uva.nl

E-mail: office@ivam.uva.nl

Projekt graficzny: Beryl Natalie Janssen/Cologne

Korzystanie z informacji zawartych w niniejszym raporcie jest możliwe pod warunkiem powołania się na właściwe źródło. IVAM UvA BV nie ponosi odpowiedzialności za jakiegokolwiek szkody lub straty poniesione w wyniku stosowania lub wykorzystania wyników niniejszego raportu.

SPIS TREŚCI

- 4 WPROWADZENIE

- 5 RYNEK I PERSPEKTYWY RYNKOWE
- 5 Potencjał rynkowy
- 8 Czynniki ograniczające przyszłe zastosowania nanomateriałów w meblarstwie
 - 8 Stosunek kosztów do korzyści
 - 8 Trwałość
 - 8 Kwestie dotyczące bezpieczeństwa materiałów

- 9 KWESTIE DOTYCZĄCE BEZPIECZEŃSTWA MATERIAŁÓW
- 9 Wprowadzenie
- 9 Niepożądany wpływ nanomateriałów na zdrowie ludzkie
 - 9 Niepożądane działania nano-TiO₂
 - 10 Niepożądane działania nano-SiO₂
 - 10 Niepożądane działania nano-Ag
 - 10 Limity narażenia w miejscu pracy
- 12 Drogi narażenia
 - 13 Narażenie poprzez inhalacje i typowe kwestie zdrowotne
 - 13 Narażenie przez skórę
 - 13 Narażenie przez potknięcie
- 13 Narażenie użytkownika końcowego

- 14 ORGANIZACJA BEZPIECZNEGO WARSZTATU PRACY
- 14 Scenariusze narażenia w miejscu pracy w przemyśle meblarskim
- 17 Przejrzystość informacji o zagrożeniach i śledzenie nanomateriałów
- 18 Inicjatywy regulujące stosowanie nanomateriałów i nanoproduktów

- 20 UWAGI KOŃCOWE

WPROWADZENIE

W RAMACH EUROPEJSKIEGO DIALOGU SPOŁECZNEGO EFBWW (Europejska Federacja Pracowników Przemysłu Budowlanego i Drzewnego), EFEC (Europejska Federacja Przemysłu Meblarskiego) i UEA (Europejska Federacja Wytwórców Mebli) podjęta inicjatywę zlecenia IVEM UvA BV zbadania aktualnego poziomu świadomości wśród zainteresowanych stron oraz dokonania przeglądu dotyczącego zastosowań nanomateriałów na europejskim rynku meblarskim. Niniejsze streszczenie stanowi podsumowanie wyników opisanych szczegółowo w raporcie „Nanomateriały w przemyśle meblarskim, stan wiedzy na rok 2012”. Główne pytania, na które odpowiedzi poszukiwano w raporcie, były następujące:

- Jakie rodzaje nanomateriałów wykorzystuje się w wytwarzaniu produktów meblarskich?
- Jakie są perspektywy dotyczące najbliższej przyszłości stosowania nanomateriałów w produkcji mebli?
- Jakie kwestie związane ze zdrowiem i bezpieczeństwem pracy mogą mieć znaczenie dla pracowników w miejscu pracy?
- Jak powinno wyglądać zabezpieczone stanowisko pracy?

Termin „nano” stanowi określenie rzędu wielkości. Nanotechnologia to po prostu zdolność obserwowania, monitorowania i oddziaływania na materiały (i ich zachowanie) do poziomu nanometrycznego (nm) (np. do wymiarów około 10000 razy mniejszych niż grubość włosa ludzkiego). Obejmuje ona zaawansowane techniki obrazowania pozwalające na badanie i ulepszenie

zachowania materiałów, a także projektowanie i produkcję bardzo drobnych proszków, cieczy lub substancji stałych zawierających cząsteczki o rozmiarach od 1 do 100 nm, czyli tzw. nanocząstki. Nanomateriał (ang. *manufactured nanomaterial*, MNM) to materiał zawierający co najmniej 50% nanocząstek¹. Firmy wykorzystują nanomateriały do nadania nowych lub ulepszonych właściwości swoim produktom (nanoproduktom). Przemysł meblarski nie wykorzystuje surowców nanomateriałowych na dużą skalę, jednak są one w nim wykorzystywane. Przykładowymi zastosowaniami są lakiery o wysokiej odporności na zarysowanie, powłoki antybakteryjne, samoczyszczące lub łatwe w czyszczeniu oraz ultramocne materiały betonowe do zastosowań w meblach kuchennych i obiektach małej architektury.

Jednocześnie istnieją poważne obawy dotyczące bezpieczeństwa stosowania MNM. Nanomateriały mogą okazać się groźniejsze dla zdrowia ludzi niż ich tradycyjne odpowiedniki w skali mikro, jako że nanomateriały:

- mają tak niewielkie rozmiary, że mogą łatwiej przenikać do organizmu człowieka (np. przez nos i układ nerwowy, płuća lub skórę);
- mają tak niewielkie rozmiary, że ich sproszkowane formy mogą zachowywać się jak gazy;
- mogą wywoływać specyficzne reakcje toksyczne z uwagi na swój kształt i dużą powierzchnię właściwą;
- mogą wykazywać inne właściwości chemiczne i fizyczne, na przykład przewodnictwo elektryczne.

Mechanizmy odpowiedzialne za toksyczność MNM są dopiero poznawane. Ponadto, dokładne mechanizmy działania toksycznego mogą być różne dla poszczególnych nanomateriałów; na razie istnieje w tym zakresie wiele niewiadomych. Można jednak spodziewać się, że profil toksyczności jest przynajmniej częściowo powiązany z unikalnym zachowaniem, które czyni te materiały interesującymi ze względu na wprowadzanie innowacji produkcyjnych. Zakres typowych obserwowanych działań niepożądanych obejmuje stany zapalne, choroby układu sercowo-naczyniowego, obumieranie komórek, bliznowacenie (na przykład w płucach), zaburzenia rozwoju płodu oraz rozwój komórek nowotworowych w narażonych tkankach. Obserwowane w przypadku MNM działania niepożądane zależą jednak w dużej mierze od dawki i czasu trwania narażenia. Działania niepożądane zależą również od formy narażenia na MNM. Na przykład wstępne badania sugerują, że MNM mogą być wysoce toksyczne w postaci czystej, ale niekoniecznie wykazują tę samą toksyczność w przypadku narażenia na przykład na MNM osadzone w macierzy.

W niniejszym streszczeniu podsumowano stan zastosowań nanomateriałów w przemyśle meblarskim na rok 2012, potencjał ich wykorzystania w najbliższej przyszłości, kwestie związane ze zdrowiem i bezpieczeństwem pracowników oraz dobre praktyki organizacji bezpiecznych stanowisk pracy w europejskim przemyśle meblarskim.

¹ Definicja nanomateriałów została przyjęta przez Komisję Europejską w dn. 18 października 2011 r. Szczegółowe informacje pod adresem: <http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=MEMO/11/704&format=HTML&aged=0&language=EN&guiLanguage=en>

RYNEK I PERSPEKTYWY RYNKOWE

NANOTECHNOLOGIA może mieć istotne implikacje dla przyszłości mebli i różnorodności ich zastosowań – zarówno pod względem jakości i funkcjonalności, jak i pod względem ich parametrów w odniesieniu do środowiska oraz zdrowia pracowników i zdrowia publicznego. Przyglądając się stanowi rynku na rok 2012 widać jednak, że wykorzystanie nanomateriałów (MNM) w produktach meblarskich znajduje się w bardzo wczesnym stadium zaawansowania. Pierwsze doświadczenia praktyczne wskazują na główne zastosowania nanotechnologii w dziedzinie powłok, tj. nanopowłok, przy czym wielkość rynku obejmuje prawdopodobnie mniej niż 1% pozostałych powłok. Na wykorzystanie MNM w przemyśle meblarskim rzutują czynniki takie jak niska możliwość śledzenia i identyfikowania materiałów, brak informacji na temat ich dostępności lub zastosowań, utrzymywanie działań badawczo-rozwojowych w tajemnicy i niechęć producentów mebli do ujawniania się jako użytkownicy MNM w związku z toczoną na świecie debatą spoleczną nad wątpliwościami związanymi z bezpieczeństwem zdrowotnym stosowania tych materiałów.

POTENCJAŁ RYNKOWY

W pierwszych latach XXI wieku MNM były uznawane za najistotniejszą innowację w badaniach prowadzonych nad możliwościami udoskonalenia w przemyśle meblarskim. Wiązano z nimi duże oczekiwania, jednak jak dotąd niewielka ilość badań przetożyła się na opracowania produktów odnoszących sukces rynkowy. W konsekwencji światowego kryzysu ekonomicznego, w ostatnich latach ograniczone zostały inwestycje w prace badawczo-rozwojowe, co spowodowało spowolnienie postępów.

Obszarem, w którym MNM są z powodzeniem stosowane w wielu produktach, jest poprawa jakości mebli mająca na celu ograniczenie potrzeb naprawy i konserwacji. Przykładami miejsc, w których tego rodzaju produkty mogą mieć wysoką wartość dodaną są szpitale i biura. Jednym z najczęściej wymienianych w tym kontekście materiałów jest nano-SiO₂, tzw. ciekłe szkło. Ciekłe szkło stosowane jest w łatwych do czyszczenia powłok wodoodpornych, olejoodpornych i powłok zabezpieczających przed graffiti. Ciekłe szkło stosowane jest również w lakierach o wysokiej odporności na zarysowania lub w powłokach chroniących metal, drewno lub kamień przed procesami erozji i niszczenia. Ciekłe szkło może chronić drewno przed rozwojem glonów i atakiem ze strony innych organizmów takich, jak korniki czy termity. Ponadto, nano-SiO₂ wykorzystuje się w produkcji betonu o ultrawysokiej wytrzymałości i wysokiej gęstości, doskonałego do stosowania w meblach kuchennych i obiektach małej architektury. Na podstawie bezpośrednich kontaktów z producentami mebli i ich dostawcami można stwierdzić, że rynek dla tych zastosowań stopniowo powiększa się.

Innym obszarem, w którym MNM są z powodzeniem stosowane, jest stosowanie powłok bakteriobójczych lub samoczyszczących. Dwoma najczęściej stosowanymi do tego celu nanomateriałami są nanosrebro i nano-TiO₂.

Oba te materiały są dość kosztowne i znajdują zastosowanie w powlekanii powierzchni mebli w placówkach medycznych lub innych miejscach, w których wymagane jest zapobieganie zakażeniom, na przykład w sektorze żywnościowym, basenach, saunach, a nawet w transporcie publicznym.

Ostatnim obszarem, do którego wprowadzane są MNM, jest zapobieganie odbarwieniom i degradacji materiałów pod wpływem promieniowania UV. Materiałami MNM wykorzystywanymi do stabilizacji pigmentów są nanoglinki. Materiałami MNM stosowanymi jako środki blokujące promieniowania UV, na przykład w powłokach chroniących drewno, są nano-TiO₂, nano-ZnO i nano-CeO₂.

W literaturze a także na rynku, można jednak znaleźć wiele innych zastosowań, na przykład „inteligentne” szkło, tkaniny nanocelulozowe i kleje. Szczegółowy przegląd różnych materiałów dostępnych w przemyśle meblarskim można znaleźć w pełnym raporcie „Nanomateriały w przemyśle meblarskim, stan wiedzy na rok 2012”. Według stanu na rok 2012, obszary te wydają się mniej lub bardziej niezagospodarowane. W niedalekiej przyszłości materiały MNM mogą odegrać rolę w dalszym zwiększaniu wytrzymałości mebli oraz w opracowywaniu rozwiązań na rzecz większego zrównowżenia ekologicznego przemysłu meblarskiego. Zastosowanie MNM może przyczynić się do:



Tkanina nylonowa pokryta wodoodporną, łatwą w czyszczeniu powłoką na bazie ciekłego szkła.

TABELA 1 Przegląd dostępnych do wykorzystania w przemyśle meblarskim w roku 2012 grup produktów, których funkcje są modyfikowane przy użyciu nanomateriałów

GRUPA PRODUKTÓW	OPIS	WZGLĘDNY STOPIEŃ ZASTOSOWANIA W PRZEMYSŁE MEBLARSKIM ²
Sztko	W ostatnich latach nanotechnologię wykorzystywano do opracowywania i produkcji różnych rodzajów szkła, np. szkła nieodbijającego światła, szkła inteligentnego (privacy glass), szkła o właściwościach izolacji termicznej (w oparciu o odbijanie lub absorpcję promieniowania podczerwonego) oraz szkła o działaniu biobójczym. Produkty te mogą znaleźć wiele zastosowań. Można wyobrazić sobie np. szklane gabloty, np. muzealne, lampy, stoly, meble biurowe czy szpitalne. Jednak według największych graczy rynkowych, stopień spenetrowania rynku meblarskiego jest niski.	Niski – niewykrywalny
Materiały kompozytowe	Na poziomie badań i rozwoju prowadzonych jest wiele działań w dziedzinie nanokompozytów. Dotyczy to zarówno kompozytów tworzyw sztucznych, jak i kompozytów drewna. W przypadku kompozytów drewna opisano potencjalne zastosowania wykorzystujące nanowłókna drewniane do optymalizacji wytrzymałości i innych parametrów materiałów kompozytowych. Pierwsze kontakty z przemysłem wytwórstwa kompozytów wskazują jednak, że zastosowania te nie zostały jeszcze wprowadzone na rynek. Przykładowe zastosowania obejmują: <ul style="list-style-type: none"> • nowe systemy gaśnicze, • zastosowanie nanocelulozy jako włókien wzmacniających, • zastosowanie nanokrzemionki do zwiększenia wytrzymałości. 	Niski – niewykrywalny
Drewno	W leśnictwie (na etapie produkcji drewna), nanotechnologia wykorzystywana jest do optymalizacji systemów biobójczych do konserwacji oraz bardziej zrównoważonej produkcji drewna. Zanim drewno zostanie zastosowane w charakterze produktu, nanotechnologia może znaleźć zastosowanie w bardziej szczegółowych badaniach parametrów drewna, pozwalając tym samym na pełniejsze wykorzystanie jego możliwości. W odniesieniu do fazy wykorzystywania drewna opracowywane są nowe techniki modyfikacji powierzchni drewnianych w celu poprawy trwałości drewna pod kątem jego funkcjonalności i odporności na promieniowanie ultrafioletowe.	Niski – niewykrywalny
Metal	Wykorzystujące nanotechnologię modyfikacje metali dokonywane są na poziomie struktury metali lub na poziomie jego powierzchni. Jednym z przykładów techniki wykorzystującej nanomateriały jest elektropowlekanie. Innym przykładem jest utwardzanie stali.	Niski – niewykrywalny
Tkaniny	Opisano wiele różnych potencjalnych zastosowań nanomateriałów w przemyśle tekstylnym; są one rzeczywiście wykorzystywane w różnych produktach. Jednak w przemyśle meblarskim stosowane są jedynie tkaniny plamoodporne, łatwe w czyszczeniu i antybakteryjne. Czwartym zastosowaniem o rosnącym udziale rynkowym są wysokochłonne tkaniny nanocelulozowe.	Mały, rosnący
Beton	Beton wykorzystywany jest przede wszystkim w otwartych przestrzeniach publicznych. Pył krzemionkowy (nanokrzemionka), stosowany w produkcji betonu wysokowartościowego (UHPC) oraz nano-TiO ₂ , wykorzystywany do nadawania betonowi „samoczyszczącej” powierzchni stanowią przykłady dwóch możliwych zastosowań nanomateriałów mogących stanowić wartość dodaną w omawianym sektorze przemysłu. Przykładem linii produktów wykorzystujących UHPC, znany niekiedy pod nazwą „ciekłego kamienia” są ławki i stoly uliczne Prima-Marina firmy Escofet®. Nanomateriałami badanymi obecnie pod kątem zwiększania wytrzymałości kompozytów betonu i bliskimi wprowadzenia do zastosowań praktycznych są nanorurki węglowe.	Średni, z rosnącą liczbą zastosowań
Substancje klejące	Nanomateriałowe substancje klejące opisywane w przemyśle meblarskim oparte są na związkach krzemionkowych lub silanowych o działaniu sieciującym strukturę polimeru klejącego lub stabilizującym wodne substancje klejące w celu doprowadzenia produktu do pożądanej lepkości. Przykładem drugiego z tych zastosowań jest klejąca zawieszina Dermocoll®S firmy Bayer, będąca zawiesziną krzemionkowo-poliuretanową. Inne prace rozwojowe dotyczą zwiększania szorstkości powierzchni. Powierzchnie o zwiększonej nanotechnologicznie szorstkości zwiększają siłę klejenia i zmniejszają ilość potrzebnych substancji klejących.	Niski – niewykrywalny
Powłoki wodo- lub olejo odporne	Odporność na wodę lub oleje można osiągnąć dzięki zastosowaniu różnych nanotechnik. Nanomateriały można wykorzystywać w tkaninach, drewnie lub metalach w celu zmniejszenia ich erozji i zużycia oraz ochrony przed plamami, odciskami palców itp. Można je jednak również wykorzystywać w kompozytach drewna do zapobiegania ich pęcznieniu w wyniku wchłaniania wody. Technologia ciekłego szkła pozwala na przykład na nanoszenie porowatych powłok wodoodpornych umożliwiających oddychanie powleczanego materiału.	Względnie wysoki, rosnący

² Ze względu na pionierski charakter i ograniczoną penetrację rynkową nanomateriałów stosowanych w przemyśle meblarskim niemożliwe było ilościowe określenie stopnia wykorzystania nanomateriałów w różnych grupach produktów. W związku z tym, częstość występowania i perspektywy rynkowe nanomateriałów w produktach wykorzystywanych w przemyśle meblarskim określono w sposób względny. Stopień „wysoki” należy interpretować jako względnie wysoki w porównaniu z wszystkimi dostępnymi na rynku grupami produktów wzbogacanych nanomateriałami. Stopień „niski” należy interpretować jako niewykrywalny, choć możliwe jest, że nanomateriał jest wykorzystywany bez informowania o jego zastosowaniu w charakterze nanomateriału. Stopień „mały” oznacza mały, ale obserwowany.

Powłoki odporne na zarysowania	Nowo otwierającym się na nanoprodukty rynkiem jest rynek farb i lakierów o wysokiej odporności na zarysowania. Mogą one być stosowane w układach drewnianych, na przykład stołach, krzesłach, drzwiach czy podłogach, ale również w układach z innych szeroko stosowanych „miękkich” materiałów takich jak tworzywa sztuczne czy płyty laminowane. Istnieją różne rodzaje układów powlekających charakteryzujących się tymi właściwościami, tworzonych na bazie wody lub innych rozpuszczalników.	Względnie wysoki, rosnący
Powłoki odporne na graffiti	Powłoki odporne na graffiti opisywane są dla ich zastosowań w przestrzeni publicznej, na przykład w przypadku obiektów małej architektury. Można je jednak również stosować w meblach przeznaczonych dla dzieci lub meblach kuchennych tak, aby mogły służyć zarówno jako meble, jak i ścieralne tablice do pisania.	Średni, rosnący
Powłoki łatwe w czyszczeniu	Jednym z opisywanych zastosowań nanomateriałów w poprawie właściwości powierzchni mebli jest nadawanie odporności na zabrudzenia. Technika ta często opiera się na zasadzie „liścia lotosu”. Liść lotosu zawiera cienkie włoski, które zmniejszają napięcie powierzchniowe i zapobiegają przyleganiu kropelek oleju lub wody. W rezultacie zabrudzenia łatwo odrywają się od powierzchni. W przypadku zastosowania tej zasady w materiałach wykorzystywanych w meblarstwie, powierzchnie materiałów stają się łatwe w czyszczeniu. Oznacza to na przykład konieczność zastosowania mniejszej ilości detergentów czyszczących, również w przypadku czyszczenia tkanin.	Względnie wysoki, rosnący
Powłoki chroniące przed promieniowaniem UV	Meble wykorzystywane w przestrzeniach otwartych są ciągle narażone na wszelkiego rodzaju warunki pogodowe, w tym na promieniowanie UV. Promieniowanie UV przyspiesza niszczenie materiałów i powłok; jednym ze sposobów opóźniania tego procesu jest dodawanie środków absorbujących promienie UV. Korzyści ze stosowania nanomateriałów w zwiększaniu takiej absorpcji opisano w szczególności w przypadku powierzchni drewnianych. Właściwości absorpcji UV wykorzystywane są również do zwiększania żywotności i trwałości kolorów farb lub powłok ulegających zniszczeniu w wyniku narażenia na promieniowanie ultrafioletowe.	Mały, rosnący
Powłoki samoczyszczące	Powłoki samoczyszczące aktywnie eliminują materiały pochodzenia organicznego (zanieczyszczenia i organizmy). Zastosowanie to może być szczególnie interesujące w kuchniach, gdzie codziennie dochodzi do odkładania się bardzo cienkich warstw olejów i innych zanieczyszczeń pochodzących z produktów żywnościowych (białek, węglowodanów). Możliwe jest również stosowanie tych powłok w takich miejscach jak szpitale, sauny, baseny itp., choć w takich przypadkach nie stanowią one alternatywy wobec normalnych procedur zachowania czystości.	Niski, rosnący w określonych obszarach
Powłoki antybakteryjne	Powłoki antybakteryjne zabijają bakterie i inne mikroorganizmy takie jak glony czy grzyby próbujące wegetować na powlekanej powierzchni. Może to stanowić ważną funkcjonalność w przypadku obiektów zlokalizowanych w miejscach publicznych, na przykład w kolejce podziemnej, pociągach, biurach, oddziałach opieki dziennej, szpitalach lub w przemyśle biologicznym, gdzie powłoki takie mogą zmniejszać ryzyko zakażeń między ludźmi lub zwierzętami, a także zapobiegać rozwojowi epidemii.	Niski, rosnący w określonych obszarach

TABELA 2 Nanomateriały najczęściej stosowane w przemyśle meblarskim w roku 2012

Właściwości nadawane produktowi →	Odporność na zarysowania	Łatwość czyszczenia	Odporność na graffiti	Trwałość pod działaniem promieniowania UV/światła	Właściwości samoczyszczące	Właściwości antybakteryjne
Nanomateriał						
SiO ₂	X	X	X			
TiO ₂ /ZnO				X	X	X
CeO ₂				X		
Ag						X
CuO						X

- produkcji lżejszych, mocniejszych i trwalszych materiałów;
- wprowadzenia nowych funkcjonalności materiałów;
- zastąpienia szkodliwych środków przeciwogniowych nowymi układami opartymi na MNM;
- zastosowania nowych technik kleje-

nia i formułacji nowych klejów na bazie MNM;

- opracowania „inteligentnych” mebli, na przykład szafek kuchennych wyczuwających, że kończy się makaron, czy krzesła zmieniających kolor w zależności od żywienia użytkownika w danym dniu.

W tabeli 1 przedstawiono przegląd różnych grup produktów dostępnych do wykorzystania i wykorzystywanych w produkcji mebli.

Według stanu wiedzy na rok 2012, do nanomateriałów najczęściej stosowanych w różnych grupach produktów w



Wypolerowana powierzchnia płyty MDF z bambusową warstwą wierzchnią powleconą odpornym na zarysowania lakierem na bazie nano-SiO₂.

przemysle meblarskim (Tabela 1) należą nano-SiO₂, nano-TiO₂ i nano-Ag. W Tabeli 2 przedstawiono 6 nanomateriałów najczęściej używanych w różnych nanoproduktach wykorzystywanych do produkcji mebli. Tabela zawiera również przegląd głównych funkcjonalności nadawanych produktom przez te materiały. Nanomateriały można zasadniczo dodawać do niemal każdego produktu bazowego. Na przykład jedynie względnie niewielkiej modyfikacji wymaga modyfikacja nanomateriału na bazie rozpuszczalnika w materiał na bazie wody czy powłoki do drewna w powłokę do metalu. Natomiast kwestia zmiany powłoki wodoodpornej na powłokę łatwą w czyszczeniu jest kwestią zastosowania różnych stężeń nanomateriałów.

Przykłady nanomateriałów lub nanoproduktów można znaleźć w różnych bazach danych dotyczących dostępnych na rynku produktów zawierających nanomateriały. Większość tego rodzaju baz danych skierowana jest do konsumentów (np. bazy danych Woodrow Wilson Institute³, Nanowerk⁴, Nanodaten⁵, Bund⁶ i Nanodatabase⁷). Żadna z ww. baz danych nie dotyczy w szczególności materiałów lub produktów dla przemysłu meblarskiego. Zanim jednak rynek będzie mógł na dużą skalę wykorzystać nanomateriały, konieczne jest pokonanie pewnej liczby przeszkód.

CZYNNIKI OGRANICZAJĄCE PRZYSZŁE ZASTOSOWANIA NANOMATERIAŁÓW W MEBLARSTWIE

Choć potencjalne zastosowania nanomateriałów w przemyśle meblarskim są obiecujące, ich zastosowanie na

dużą skalę w produktach meblarskich jest hamowane przez kilka barier. Poniżej omówiono najistotniejsze w obecnej chwili czynniki ograniczające stosowanie tych materiałów.

STOSUNEK KOSZTÓW DO KORZYŚCI

Większość nanomateriałów to substancje względnie nowe. Roczna wielkość ich produkcji jest nadal mała, co wiąże się z wysokimi kosztami. W konsekwencji, nanomateriały okazują się zazwyczaj zbyt drogie, by zastąpić istniejące materiały alternatywne. Sytuacja ta ulega jednak zmianom, jako że wielkości produkcji systematycznie rosną. Nano-TiO₂ jest przykładem nanomateriału, dla którego osiągnięto punkt opłacalności stosowania w charakterze blokera promieniowania UV w powłokach.

TRWAŁOŚĆ

Ze względu na niedawne wprowadzenie, długoletnia trwałość wielu nanomateriałów musi jeszcze zostać udowodniona. Może być konieczne dostosowanie konwencjonalnych procesów produkcyjnych, zaś wytwórcy i konsumenci muszą ufać parametrom otrzymywanych produktów, aby wytwórcy mogli inwestować w nowe techniki produkcji. W rezultacie, nanomateriały stosuje się głównie w produkcji powłok. Dzięki rosnącemu doświadczeniu i pewności w postępowaniu się nanomateriałami można jednak oczekiwać, że MNM znajdą zastosowanie w bardziej złożonych i wymagających materiałach. Przykładem MNM, który może w niedalekiej przyszłości posłużyć do zbrojenia zarówno powłok, jak i materiałów kompozytowych, są włókna nanocelulozowe.

KWESTIE DOTYCZĄCE BEZPIECZEŃSTWA MATERIAŁÓW

Nadal niewiele wiadomo o kwestiach związanych ze zdrowotnym bezpieczeństwem stosowania poszczególnych nanomateriałów. Istnieje jednak wystarczająco wiele powodów, by podejrzewać, że działania nanomateriałów – w związku z ich niewielkim rozmiarem i reaktywnością typową dla nanoskali – są poważniejsze niż w przypadku substancji bardziej gruboziarnistych. Wątpliwości dotyczące bezpieczeństwa MNM ograniczają stosowanie tych materiałów w produkcji meblarskiej. Wątpliwości te prowadzą do obaw o bezpieczeństwo pracowników, konsumentów i środowiska naturalnego. Prowadzą również do obaw dotyczących narażenia na MNM i odpowiednich środków kontrolnych podczas stosowania materiałów, użytkowania produktów oraz po zakończeniu eksploatacji. W związku z tym konieczne jest przekazywanie informacji na temat bezpiecznych zastosowań MNM wzdłuż łańcucha wartości produkcji meblarskiej. Rzetelna i wiarygodna informacja umożliwi producentowi mebli właściwe wypełnienie zobowiązań w zakresie ochrony pracowników przez zagrożeniami związanymi ze stosowaniem MNM. Dbając o przekazywanie informacji na temat bezpiecznych zastosowań MNM wzdłuż łańcucha wartości produkcji meblarskiej, przemysł meblarski będzie mógł bezpiecznie wykorzystywać MNM i czerpać korzyści z oferowanych przez nie właściwości.

³ <http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/>

⁴ www.nanowerk.com

⁵ www.nanodaten.de

⁶ <http://bund.net/nanodatenbank>

⁷ www.nano.taenk.dk

KWESTIE DOTYCZĄCE BEZPIECZEŃSTWA MATERIAŁÓW

WPROWADZENIE

Nanomateriały mogą okazać się groźniejsze dla zdrowia ludzi niż ich tradycyjne odpowiedniki w skali mikro, jako że nanomateriały:

- mogą łatwiej przenikać do tkanek organizmu człowieka,
- mają tak niewielkie rozmiary, że mogą zachowywać się jak gazy, co wpływa na ich migrację i profil narażenia,
- mogą być transportowane w układzie nerwowym i przenikać przez łożysko, a także przez skórę,
- mogą mieć kształt wywołujący specyficzne reakcje toksyczne takie, jak stan zapalny czy stres oksydacyjny,
- mają większy stosunek powierzchni do objętości (lub powierzchni do masy), co zwiększa ich reaktywność chemiczną,
- mogą wykazywać inne właściwości chemiczne, na przykład aktywność katalityczną,
- mogą wykazywać inne właściwości fizyczne, na przykład przewodnictwo elektryczne czy zwiększoną rozpuszczalność.

Choć aktualny stan wiedzy nie jest wystarczający, by pozwalać na przewidywanie toksyczności w oparciu o skład i morfologię nanomateriałów, można oczekiwać, że profil toksyczności jest co najmniej częściowo związany z ich wyjątkowymi właściwościami chemicznymi i fizycznymi, które jednocześnie czynią je interesującymi z punktu widzenia innowacyjności produktów. Jednak niezależnie od zagrożeń właściwych dla poszczególnych materiałów, zagadnieniem kluczowym dla zagrożeń zdrowotnych związanych z nanomateriałami jest prawdopodobieństwo kontaktu. W przypadku skutecznego zapobiegania styczności nie istnieje zagrożenie dla zdrowia.

NIEPOŻĄDANY WPŁYW NANOMATERIAŁÓW NA ZDROWIE LUDZKIE

Nie istnieje ogólny „wpływ nanomateriałów na zdrowie ludzkie”. Każdy nanomateriał charakteryzuje się własnym, niepowtarzalnym profilem niepożądanych wpływów na zdrowie. Spośród MNM dominujących w nano-produktach stosowanych obecnie w przemyśle meblarskim dość dobrze poznane są jedynie toksyczne działania nano-TiO₂. Z kolei znacznie gorzej poznano toksyczność nano-SiO₂ i nano-Ag (nanosrebra), czyli dwóch pozostałych najczęściej stosowanych MNM; podobnie jak w przypadku innych MNM, dane o toksyczności są ograniczone lub całkowicie niedostępne.

Z racji istnienia wielu niewiadomych w odniesieniu do niekorzystnego wpływu każdego rodzaju nanomateriałów na zdrowie, uzasadnione jest gromadzenie wszelkich dostępnych informacji i poszukiwanie trendów. Najczęściej obserwowanym wpływem nanomateriałów jest wywoływanie stanów zapalnych i stresu oksydacyjnego. Przy odpowiednio wysokich dawkach stan zapalny i stres oksydacyjny mogą prowadzić do obumierania komórek lub bliznowacenia tkanek, na przykład w płucach. Innymi mogącymi mieć miejsce skutkami są ponadnormatywny wzrost komórek, uszkodzenia DNA i zaburzenia hormonalne. Aschberger i wsp. [2011]⁸ dokonali wyczerpującego przeglądu dostępnej wiedzy na temat zdrowia i bezpieczeństwa nanomateriałów. Ogólny wpływ na zdrowie tych materiałów może objawiać się stanem zapalnym dróg oddechowych, zapaleniem oskrzeli, astmą, chorobami układu sercowo-naczyniowego, nowotworami lub wadami roz-

wojowymi potomstwa. Sugeruje się, że działaniem niepożądanym może być również alergiczna reakcja skórna, na przykład w przypadku reaktywnych powierzchniowo nanomateriałów biobójczych takich jak nano-TiO₂, nano-Ag czy nano-SiO₂ (patrz niżej). Jak dotąd, dostępne dane nie są wystarczające, by potwierdzić uczulające działanie nanomateriałów.

NIEPOŻĄDANE DZIAŁANIA NANO-TiO₂

W 2011 roku NIOSH (Narodowy Instytut ds. Bezpieczeństwa i Zdrowia w Miejscu Pracy USA) dokonał przeglądu wszystkich dostępnych danych naukowych dotyczących profilu bezpieczeństwa nano-TiO₂. Zgodnie z wnioskami z przeglądu NIOSH⁹, istnieje wystarczająca ilość dowodów, by skategoryzować nano-TiO₂ jako substancję o potencjalnie rakotwórczym działaniu w miejscu pracy. Co ciekawsze, według wniosków NIOSH, rakotwórcze działanie obserwowane w przypadku nano-TiO₂ wywołane jest przez mechanizm o charakterze wtórnym, co oznacza, że działanie to nie jest właściwe dla substancji chemicznej, a dla konkretnego rodzaju cząstek i wynika z faktu nierozpuszczalności i nanometrycznych rozmiarów nano-TiO₂. Można więc oczekiwać podobnych działań w przypadku innych nanomateriałów nierozpuszczalnych. Zgodnie z dalszymi wnioskami z przeglądu NIOSH, nanieśienie cienkiej powłoki wokół każdej cząstki nano-TiO₂ wydaje się zwiększać moc ich rakotwórczego działania; morfologia cząstek (ich amorficzność lub krystaliczność) nie wydaje się mieć istotnego wpływu na rakotwórczość.

⁸ Aschberger A, Micheletti C, Sokull-Kluttgen B & Christensen FM (2011) Analysis of currently available data for characterizing the risks of engineered nanomaterials to the environment and human health – Lessons learned from four case studies, *Environment International*, 37, 1143 – 1156

⁹ Occupational Exposure to Titanium Dioxide, NIOSH, Current Intelligence Bulletin 63, kwiecień 2011

NIEPOŻĄDANE DZIAŁANIA NANO-SiO₂

W porównaniu z nano-TiO₂, profil toksyczności drugiego najczęściej stosowanego nanomateriału, tj. nano-SiO₂, jest znacznie słabiej poznany. Nano-SiO₂ może być wytwarzany w postaci amorficznej lub krystalicznej oraz w cząstkach o różnorodnej postaci i morfologii. W zależności od faktycznej struktury cząstek różna jest ich fizyczna i chemiczna reaktywność, co może wiązać się również z różnymi profilami toksyczności. Napiersky i wsp. (2010)¹⁰ dokonali przeglądu różnych postaci i sposobów otrzymywania nano-SiO₂, a także opisali dostępny stan wiedzy na temat mających zastosowanie mechanizmów toksyczności. Zgodnie z wnioskami z prac, toksyczność nano-SiO₂ wydaje się być najsilniej powiązana z jego nanokrystaliczną strukturą. Stwierdzono, że krystaliczny nano-SiO₂ wywołuje stres oksydacyjny, a w konsekwencji uszkodzenia DNA i błony komórkowej. Natomiast do ulepszenia parametrów produktów w przemyśle najczęściej stosuje się amorficzną postać nano-SiO₂. Przykładowym zastosowaniem tego typu są lakiery odporne na zarysowania. Uważa się, że toksyczność amorficznego nano-SiO₂ jest znacznie niższa niż toksyczność krystalicznego nano-SiO₂; w związku z tym dokładny profil toksyczności tej postaci był przedmiotem niewielu badań. Ograniczone dostępne dane sugerują natomiast, że nano-SiO₂ nie ma udziału w postępującym zwłóknieniu płuc, mogąc jednak w wysokich dawkach prowadzić do ostrego stanu zapalnego płuc. Może jednak okazać się, że opisany powyżej obraz jest znacznie bardziej zniuansowany w zależności od konkretnego kształtu cząstek amorficznego nano-SiO₂. Aktualnie pojawia się rosnąca liczba badań nad silnymi interakcjami między nano-SiO₂ a peptydami, znaczącym wpływem pola powierzchni na reaktywność tego nanomateriału oraz zależnością toksyczności od modyfikacji powierzchni. Na przykład interakcje z peptydami mogą wskazywać na dzia-

łanie alergizujące (podobne jak w przypadku produktów epoksydowych); co również ważne, w różnych badaniach wykorzystujących różne oznaczenia stwierdzane są różne badania toksyczne.

Jednak Napiersky i wsp. (2010), a także autorzy cytowanych przez nich prac sugerują, że typowe dla nanomateriałów zagrożenia dla zdrowia i bezpieczeństwa pracowników mają miejsce głównie w przypadkach wytwarzania lub postugiwania się surowcami nanomateriałowymi w postaci proszków. Według autorów, nano-SiO₂ w zawiesinach lub na stałych matrycach jest osadzony w sposób trwały i oczekuje się, że narażenie przez inhalację jest bardzo niskie.

NIEPOŻĄDANE DZIAŁANIA NANO-AG

Toksyczność srebra była przedmiotem intensywnych badań w przeszłości. Wykazano, że srebro jest względnie nietoksyczne dla ludzi, jednak może być wysoce toksyczne dla organizmów występujących w środowisku. Profil toksyczności nano-Ag jest, w przeciwieństwie do srebra makroskopowego, stosunkowo słabo poznany. W obu przypadkach toksyczność wynika z emisji jonów srebra (Ag⁺). Jednak w przypadku nano-Ag, same nanocząstki mogą wywoływać wyższą toksyczność, ponieważ w przypadku narażenia mogą charakteryzować się inną dystrybucją w organizmie człowieka (lub środowisku) niż cząstki srebra o większych wymiarach. Na przykład w badaniach toksyczności środowiskowej nano-Ag zaobserwowano, że nanomateriał ten działa na mikroorganizmy jak „bomba” jonów srebrowych. W niedawno opublikowanym badaniu TNO (2011)¹¹ przedstawiono przegląd danych dotyczących profilu toksyczności nano-Ag.

Pomimo aktualnej niedostępności pełnego profilu toksyczności nano-Ag istnieją wyraźne sygnały sugerujące zachowanie ostrożności przy stosowaniu nano-Ag w produkcji mebli. Jednym

z podstawowych zastosowań nano-Ag jest leczenie wysoce wrażliwych ran, zakażeń bakteryjnych lub dezynfekcja uporczywych i/lub opornych na inne antybiotyki szczepów bakteryjnych. Nieprawidłowe stosowanie może jednak prowadzić do rozwoju bakteryjnej oporności na srebro (patrz TNO 2011 i prace tam cytowane), co może mieć olbrzymi wpływ na zdrowie ludzi.

LIMITY NARAŻENIA W MIEJSCU PRACY

W ocenie bezpieczeństwa w miejscu pracy często stosuje się wartości limitów narażenia w miejscu pracy (ang. *occupational exposure limits*, OEL). Aktualny stan wiedzy naukowej nie wystarcza, by zaproponować wartości OEL dla większości nanomateriałów. Firmy wytwarzające nanomateriały lub organizacje badawcze zaproponowały wartości OEL, zalecanych limitów narażenia (ang. *recommended exposure limits*, REL) oraz pochodnych poziomów niepowodujących zmian (ang. *derived no-effect level*, DNEL). Wybór tych wartości przedstawiono w Tabeli 3.

W charakterze alternatywnego rozwiązania do czasu opracowania wartości dla nanomateriałów stałych można używać tymczasowych wartości referencyjnych w charakterze pragmatycznych poziomów odniesienia. Możliwości opracowania schematu wyprowadzania rodzajowych wartości referencyjnych dla materiałów opracowywano w ramach różnych inicjatyw, na przykład niemieckiego IFA (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung) czy brytyjskiego BSI (British Standard Institute). W Holandii stowarzyszenia pracodawców i pracowników wspólnie zgodziły się na korzystanie z tego rodzaju poziomów odniesienia w ocenie narażenia w miejscu pracy: są to tak zwane wstępne wartości referencyjne dla nanomateriałów (ang. *nano-reference values*, NRV). W marcu 2012 roku Holenderska Rada Ekonomiczna (SER)¹² opubliko-

¹⁰ Napiersky D, Thomassen LCJ, Lison D, Martens JA & Hoet PH (2010) The Nanosilica Hazard: another variable entity, *Particle and Fibre Toxicology*, 7, 39

¹¹ van Manen - Vernooij B, le Feber M, van Broekhuizen FA, van Broekhuizen P (2011) Pilot "Kennisdelen Nano in de verfketen", TNO Report V20123 | 1

¹² SER Advies 12/01, March 2012, Voorlopige nanoreferentiewaarden voor synthetische nanomaterialen, Annex 1

TABELA 3 Proponowane wartości OEL, REL i DNEL dla określonych nanocząstek

SUBSTANCJA	OEL lub REL mg/m ³	DNEL mg/m ³	Źródło
MWCNT (Baytubes) *	8 h TWA **	0,05	Pauluhn, 2010
MWCNT (Nanocyl)	8 h TWA	0,0025	Nanocyl 2009
CNT (SWCNT i MWCNT) *	8 h TWA	0,007	NIOSH 2010
Fuleren		0,8	NEDO-2 2009
Ag (18-19 nm)	DNEL	0,098	Stone et al 2009
TiO ₂ (10 -100nm) (REL) **	10 h/dobę, 40 h/tydzień	0,3	NIOSH 2011

* CNT = nanorurka węglowa (ang. *carbon nanotube*); SWCNT = jednościenne nanorurka węglowa (ang. *single-wall CNT*); MWCNT = wielościenne nanorurka węglowa (ang. *multi-wall CNT*);

** REL = zalecany poziom narażenia (ang. *recommended exposure limit*); TWA = średnia ważona względem czasu (ang. *time-weighted average*)

TABELA 4 Holenderski schemat wstępnych wartości referencyjnych dla nanomateriałów (NRV) rekomendowanych przez SER w marcu 2012 r.

KLASA	OPIS	GĘSTOŚĆ (kg/m ³)	NRV (TWA 8h)	PRZYKŁADY
1	Szttywne, niebiodegradowalne nanorurki, nanowłókna i nanopręty, dla których nie można wykluczyć działań podobnych do działania azbestu.	-	0,01 włókien/cm ³ (= 10000 włókien/m ³)	SWCNT, MWCNT lub włókna tlenków metali, dla których wytwórca nie może wykluczyć działań podobnych do działania azbestu.
2	Niebiodegradowalne, granulowane nanomateriały o rozmiarach od 1 do 100 nm.	> 6.000	20 000 cząstek/cm ³	Ag, Au, CeO ₂ , CoO, Fe, Fe _x O _y , La, Pb, Sb ₂ O ₃ , SnO ₂
3	Niebiodegradowalne, granulowane nanomateriały o rozmiarach od 1 do 100 nm.	< 6.000	40 000 cząstek/cm ³	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiN, TiO ₂ , ZnO, nanoglinka Sadza, C ₆₀ , dendrymery, polistyren Nanorurki, nanowłókna i nanopręty, dla których nie można wykluczyć działań podobnych do działania azbestu.
4	Biodegradowalne, granulowane nanomateriały o rozmiarach od 1 do 100 nm.	-	Właściwy OEL	np. tłuszcze, siloksany, sól (= NaCl)

wała schemat NRV w charakterze oficjalnej rekomendacji dla holenderskiego Ministerstwa Spraw Społecznych i Zatrudnienia, co przedstawia Tabela 4.

Wyznaczone wartości NRV powinny być stosowane jako pragmatyczne poziomy odniesienia – nie ma gwarancji, że narażenie na nanomateriały poniżej tych wartości jest bezpieczne. Wartości NRV mogą być wykorzystywane do czasu, w którym UE lub poszczególne państwa członkowskie nie stabilizują wartości OEL dla nanomateriałów lub do momentu, w którym dostępne staną się wartości limitów narażenia w miejscu pracy zalecanych ze względu

zdrowotnych (ang. *health based nano-OELs*, HBR-OELs) lub pochodnych poziomów niepowodujących zmian (DNEL) w ramach dokumentacji rozporządzenia REACH. Wspólne działania holenderskich partnerów społecznych, które doprowadziły do powstania schematu NRV i jego uznania za oficjalną rekomendację SER są wyjątkowe wśród innych podejść do tego zagadnienia. Wyjątkowe jest również określenie miary: liczba nanocząstek na cm³, co odzwierciedla aktualny pogląd, że reaktywność nanomateriałów związana jest z ich powierzchnią, nie zaś z masą. Zastosowanie schematu NRV na poziomie europejskim zaleca Europejska Konfederacja Związków Zawodo-

wych (ETUC); aktualnie bada się potrzebę zastosowania tego schematu na poziomie Unii Europejskiej.

Jednak w przypadku zastosowania w produktach nanomateriały niekoniecznie pozostają cząstkami o niezmiennych właściwościach. W wielu produktach nanomateriały reagują lub wiążą się z matrycą produktu. Przykładami takich materiałów są nanokrzemionka w lakierach odpornych na zarysowania, nanosrebro w tekstyliach wysokiej jakości lub nanomateriały używane w nanopowłokach galwanicznych. W innych produktach nanomateriały są luźniej osadzone w matrycy produktu, jak to ma miejsce na przy-

kład w przypadku nano-dwutlenku tytanu w powłokach samoczyszczących. Los nanomateriałów w produkcji ma wpływ zarówno na jego niepożądany wpływ na zdrowie człowieka, jak i na prawdopodobieństwo narażenia. W związku z tym należy zdawać sobie sprawę, że toksyczność nanomateriałów może zmieniać się na różnych etapach życia produktów – od potencjalnych zagrożeń na etapie surowca poprzez nietoksyczny produkt konsumencki aż po niebezpieczne odpady na końcowym etapie życia produktu lub w przypadku przedostania się do środowiska. Tak więc kluczowe w debacie nad zdrowiem i bezpieczeństwem w kontekście nanomateriałów staje się pytanie o ich los:

Co dzieje się z nanomateriałem po jego zastosowaniu i co dzieje się z jego właściwościami wynikającymi z nanometrycznych rozmiarów?

DROGI NARAŻENIA

W przemyśle meblarskim pracownicy będą narażeni (niemal bez wyjątków) na nanoproducty (czy to w postaci, w której zostały one zakupione, czy też w postaciach, do których są doprowadzane w procesie przetwarzania), nie zaś na czyste nanomateriały. Oznacza to, że narażenie dotyczy głównie:

Produktów, w których nanocząstki (lub nanomateriały) są osadzone (w stałej matrycy, proszku, cieczy lub zawiesinie), oraz pyłów i aerozoli tych produktów wytwarzanych podczas obróbki maszynowej, polerowania lub innego stosowania w warsztacie pracy.

Nie przekłada się to na faktyczne narażenie pracownika na nanomateriał zawarty w produkcie. Jak wykazali Saber i wsp. (2011a¹³, b¹⁴), może istnieć istotna różnica między narażeniem na czyste nanomateriały a narażeniem na nanomateriały osadzone w powłoce. Autorzy badali różne powłoki (powłoki akrylowe i lakiery utwardzane promie-

niowaniem UV) z dodatkiem różnych nanomateriałów (nano-TiO₂, nano-SiO₂, nanoglinka i sadza) stwierdzając, że czyste nanomateriały wykazują specyficzne właściwości wywołujące stany zapalne i uszkodzające DNA, natomiast po osadzeniu w powłoce lub lakieryce profil toksyczności pyłu powstającego przy szlifowaniu nanoproductów był podobny do profilu toksyczności tych samych materiałów w postaci innej niż nanomateriały. Innymi słowy, pierwsze wstępne prace naukowe wykazują, że nanomateriały osadzone w matrycy niekoniecznie muszą wykazywać nanospecyficzny profil toksyczności, jaki wykazują w postaci czystej. Wyniki tych pierwszych prac są bardzo obiecujące i mają duże znaczenie dla oceny zagrożeń związanych z pracą z nanomateriałami i produktami w przemyśle meblarskim, zachęcając do dalszych badań w kierunku stwierdzenia, czy można zaobserwować podobne działania w przypadku innych materiałów i produktów.

Ogólnie rzecz biorąc, nanomateriał może stanowić część nanoproductu na trzy sposoby:

1. Nanomateriał może być obojętny chemicznie, ale zdolny do fizycznych interakcji. Prowadzi to do uzyskania matryc, w których nanomateriały są osadzone, ale nie wchodzi z nimi w reakcje. Wskutek tego nanomateriał pozostaje „luźno” osadzony i zasadniczo może dochodzić do jego wycieku.
2. Nanomateriał może być reaktywny chemicznie. Prowadzi to do wytworzenia wiązań chemicznych między nanomateriałem a matrycą, co czyni wyciek nanomateriału mało prawdopodobnym.
3. Nanomateriał może być reaktywny chemicznie i fizycznie i wiązać się chemicznie z powierzchnią matrycy. W takim przypadku wyciek materiału jest mało prawdopodobny, ale może dojść do narażenia w wyniku bezpośredniej styczności z powierzchnią. Przykładowym zastosowaniem są powierzchnie bakteriobójcze.

W kolejnych trzech podrozdziałach omówiono trzy różne drogi narażenia pracowników przemysłu meblarskiego na nanomateriały w produktach, z którymi pracują. Z samej natury codziennych czynności i produktów wykorzystywanych zazwyczaj w pracy wynika, że zagrożenia zdrowotne mogą być spowodowane głównie inhalacją pyłów zawierających materiały (pochodzącymi z cięcia, szlifowania, nawiercania, szycia lub obróbki mechanicznej) lub aerozoli z napyłania farb lub klejów. Pewną rolę (choć znacznie mniejszą) może odgrywać również penetracja skóry; można przewidzieć na przykład w zagrożenie dla zdrowia pracowników w przypadku substancji reaktywnych powierzchniowo takich, jak środki bakteriobójcze. Należy również spodziewać się przypadków narażenia przez potknięcie. Nanomateriały usuwane z płuc lub obszaru nosogardła mogą zostać potknięte ze śluzem; istnieje również na przykład prawdopodobieństwo spożycia pyłów lub farb zawierających nanomateriały w przerwie obiadowej lub przerwie na kawę w przypadku niewystarczającego domycia rąk i twarzy.

Oczekuje się, że narażenie na nanocząstki w drodze transportowania stałych elementów mebli takich, jak wzbogacane nanomateriałami wyroby ceramiczne, szklane, stalowe, z tworzyw sztucznych, kompozytów, materiały izolacyjne, beton, drewno czy powierzchnie z powłokami utwardzalnymi jest bardzo małe z uwagi na fakt, że w takich przypadkach nanocząstki są osadzone w stałej matrycy. Niemniej jednak zaleca się w takich przypadkach unikanie styczności ze skórą poprzez zakładanie rękawic w razie braku pewności odnośnie bezpieczeństwa.

¹³ Saber AT, Jensen KA, Jacobsen NR, Birkedal R, Mikkelsen L, Moller P, Loft S, Wallin H & Vogel U (2011a) Inflammatory and genotoxic effects of nanoparticles designed for inclusion in paints and lacquers, *Nanotoxicology, Early Online*, 1 – 9

¹⁴ Saber AT, Koponen IK, Jensen KA, Jacobsen NR, Mikkelsen L, Moller P, Loft S, Vogel U & Wallin H (2011b) Inflammatory and genotoxic effects of sanding dust generated from nanoparticle-containing paints and lacquers, *Nanotoxicology, Early Online*, 1 – 13

NARAŻENIE POPRZEZ INHALACJE I TYPOWE KWESTIE ZDROWOTNE

Do narażenia na nanomateriały na drodze inhalacji może dojść w przypadku wytwarzania w miejscu pracy lotnych cząstek, czy to w wyniku zastosowania procesów obejmujących wytwarzanie pyłów lub aerozoli, czy też w wyniku używania nanomateriałów w postaci proszków. W przemyśle meblarskim większość nanomateriałów dociera na stanowisko pracy jako część (składnik) nanoprodktu takiego jak powłoka czy tkanina poddana obróbce z wykorzystaniem nanomateriału. W opisywanej branży nie stwierdzono przypadków użycia surowych nanomateriałów. Stwierdzono przypadki dodawania środków matujących na bazie nanokrzemionki do powłok i lakierów oraz niektórych pigmentów (dostarczanych w postaci zawiesin).

W wielu badaniach wykazano, że nanocząstki są w stanie przenikać przez tkankę płuc i przedostawać się do krwiobiegu. Nanocząstki mogą również przedostawać się do mózgu poprzez układ nerwowy nosa. W mózgu nanocząstki mogą przekraczać barierę krew-mózg lub ulegać dalszemu transportowi w układzie nerwowym. Oba opisane mechanizmy mogą odgrywać istotną rolę w rozwoju niektórych chorób serca lub ośrodkowego układu nerwowego.

Grupą nanomateriałów, która zasługuje na szczególną uwagę są nanomateriały w formie rurek. Kilka lat temu nanorurki stały się przedmiotem ogólnoświatowej uwagi ze względu na podejrzenie ich wpływu na rozwój raka mezotelium (obszaru płuc i otrzewnej). Dalsze badania w tym obszarze wykazały jednak, że toksyczność nanorurek węglowych (i innych nanorurek) silnie zależy od dokładnego kształtu i funkcjonalności nanomateriału. Wyczerpujący przegląd aktualnego stanu wiedzy w tej dziedzinie zamieszczono w pracy Zhao i Liu (2012)¹⁵. Niemniej jednak w ramach wstępnego zachowania ostrożności

zaleca się unikanie wszelkiego narażenia na nanorurki, nanopręty lub nanowłókna, chyba że wytwórca nanomateriału wyraźnie wykluczy możliwość występowania działań podobnych do działania azbestu.

Nanomateriały w kształcie rurek (lub prętów) zasługują na szczególną uwagę w ramach oceny wpływu na zdrowie i bezpieczeństwo pracowników, konsumentów i środowiska naturalnego. Jak dotąd nie stwierdzono przypadków zastosowania nanorurek w przemyśle meblarskim. Jednak ze względu na ich wyjątkowe właściwości elektryczne i potencjalne działanie w charakterze włókien wzmacniających, alternatywnych środków ognioodpornych lub uniemożliwiających wzrost glonów można przewidzieć ich zastosowanie w przyszłości.

NARAŻENIE PRZEZ SKÓRĘ

Skóra jest tradycyjnie uznawana za dobrą barierę przed cząstkami stałymi. Nanocząstki mogą jednak przedostawać się przez skórę w przypadku jej osłabienia (np. jej przerwania lub uszkodzenia) lub w warunkach napięcia (na przykład nad stawami). Również mieszki włosowe i pory są miejscami, w których może dochodzić do przenikania nanocząstek przez skórę. Głębsze warstwy skóry i krwiobieg są pierwszymi obiektami docelowymi dla nanocząstek po przekroczeniu bariery skórnej. Nanocząstki mogą ulegać dalszemu transportowi wraz z krwią do innych narządów. Narządem docelowym może też być sama skóra. Jak dotąd nie badano intensywnie zjawiska alergicznej reakcji skórnej w wyniku narażenia na MNM. Ze względu na funkcjonalność niektórych nanomateriałów, opracowywanych na przykład w celu rozkładania materiałów organicznych lub wywierania działania biobójczego nie można wykluczyć z dalszych prac badań nad uczulającym potencjałem MNM. W przypadku nano-SiO₂, jego reakcja z peptydami wskazuje na możliwy potencjał uczulający, wymagający dalszego zbadania. W związku z powyższym, skóra jako potencjalna

droga narażenia w przemyśle meblarskim zasługuje na specjalną uwagę, na przykład w przypadkach prac związanych z generowaniem pyłów zawierających nanomateriały albo obecności pozostałości pyłów zawierających nanomateriały na stanowisku pracy.

NARAŻENIE PRZEZ POŁKNIĘCIE

Zagrożenie połknięciem nie dotyczy wyłącznie materiałów potykanych bezpośrednio (przez jamę ustną), ale może dotyczyć też nanocząstek przyjętych drogą inhalacji i usuniętych z płuc ze śluzem, a następnie przetkniętych (drogą połknięcia wtórnego). Nanocząstki mogą być wchłaniane w jelitach i przedostawać się do krwiobiegu tak, jak ma to miejsce w przypadku substancji odżywczych.

NARAŻENIE UŻYTKOWNIKA KOŃCOWEGO

Pomimo faktu, że użytkownik końcowy produktu meblarskiego prawdopodobnie nie będzie aktywnie przetwarzać (wytwarzać) produktu, można wyobrazić sobie jego narażenie na nanomateriały, zwłaszcza w związku z intensywnym kontaktem (skóry) z wierzchnią warstwą produktu (krzesła, stołu, itp.) Jednak do narażenia może dojść tylko w przypadku, gdy nanomateriał jest w jakiś sposób ruchomy, jak to ma miejsce na przykład w wypadku plastifikatorów, lub w przypadku, gdy znajduje się on na wierzchu matrycy, jak to ma miejsce w przypadku środków bakteriobójczych. Przy dokonywaniu oceny ryzyka narażenia na nanomateriały należy jednak mieć na uwadze, że są one często przeznaczone do związania lub osadzenia w matrycy materiałowej. Z tego względu narażenie użytkownika końcowego jest w przypadku wielu zastosowań niewielkie. Niemniej jednak, możliwe narażenie użytkowników końcowych powinno być brane pod uwagę na etapie projektowania produktu meblarskiego.

¹⁵ Zhao X & Liu R (2012) Recent progress and perspectives on the toxicity of carbon nanotubes at organism, organ, cell, and biomacromolecule levels, *Environment International*, 40, 244–256

ORGANIZACJA BEZPIECZNEGO WARSZTATU PRACY

WARUNKI ODPOWIEDZIALNEJ

pracy z nanomateriałami określa zasada ostrożności, zalecana przez Komisję Europejską i jej partnerów społecznych z branży meblarskiej. Zasada ta nie sprowadza się do regulacji, a raczej opisuje podejście do pracy składające się z pięciu elementów składowych:

dzia jest dokument opracowany przez holenderskich partnerów społecznych, zatytułowany *Wskazówki dotyczące bezpiecznej pracy z nanomateriałami i nanoproduktami*. Inne narzędzia koncentrują się na wyznaczaniu limitów narażenia w miejscu pracy (OEL). Oba wspomniane dokumenty – *Wskazówki* i schemat NRV – można uznać w ujęciu

SCENARIUSZE NARAŻENIA W MIEJSCU PRACY W PRZEMYSŁE MEBLARSKIM

W ostatnich latach publikowano stale rosnącą liczbę badań nad możliwością narażenia pracowników na nanomateriały w warunkach rzeczywistych. Badania te koncentrowały się głównie na możliwości narażenia podczas procedur szlifowania lub napyłania oraz pracy z nanomateriałami w postaci proszków. Wszystkie wstępne obserwacje wskazują w tym samym kierunku, tzn. sugerują, że narażenie na wolne nanomateriały da się zaobserwować jedynie w przypadku czystych nanomateriałów lub proszków zawierających nanomateriały. Po osadzeniu nanomateriału w matrycy nie obserwuje się już narażenia na czysty nanomateriał. Natomiast podczas procedur szlifowania lub napyłania obserwuje się narażenia na matryce produktu z osadzonym w niej nanomateriałem. Pomiary narażenia w miejscu pracy wykonane w kontekście niniejszego badania są zgodne w omówionych wyżej obserwacjami wstępnymi.

W ramach pierwszego podejścia, pracę z MNM w meblarstwie można podzielić na trzy „strefy” ryzyka:

NAJWYŻSZE RYZYKO dotyczy czynności w których pracuje się z proszkami czystych MNM. Pierwszymi działaniami obniżającymi jakiegokolwiek ryzyko narażenia powinny być:

- (1) zbadanie, czy możliwe jest zastąpienie danego MNM alternatywnym produktem o znanym profilu ryzyka dla zdrowia i bezpieczeństwa,
- (2) zwrócenie się do dostawcy o dostarczenie MNM w postaci cieczy lub pasty,
- (3) zapobieganie przypadkom narażenia (poprzez ostonę pracownika, wentylację, korzystnie przy użyciu wyciągu bądź przez stosowanie zautomatyzowanych ramion w cał-

TABELA 5 Elementy składowe zasady zachowania ostrożności przy pracy z nanomateriałami (MNM) w przemyśle meblarskim.

1. W przypadku braku odpowiednich danych pozwalających na określenie zagrożeń wynikających ze stosowania MNM, należy zapobiegać narażeniu pracowników w przemyśle meblarskim:
 - Unikać narażenia na MNM zgodnie z przyjętą strategią prewencyjną.
2. Z uwagi na wątpliwości dotyczące zagrożeń związanych ze stosowaniem MNM, wytwórcy i dostawcy powinni informować dalszych odbiorców w branży meblarskiej o zawartości MNM w dostarczanych surowcach lub produktach.
 - Informowanie o zawartości MNM i możliwości ich uwalniania z produktu lub materiału w tańcu produkcji.
 - Powiadomienie o zawartości MNM i możliwości ich uwalniania z produktu lub materiału w centralnym rejestrze.
3. Rejestracja narażenia w miejscu pracy pozwala na wczesne monitorowanie i retrospektywne badania niekorzystnego wpływu MNM na zdrowie pracowników w przemyśle meblarskim.
 - Jak w przypadku rejestracji karcynogenów: nanowłókna oraz karcynogenne, mutagenne, reprotoksydyczne lub uczulające MNM.
 - Jak w przypadku rejestracji substancji reprotoksydycznych: pozostałe nierozpuszczalne MNM.
4. Przejrzyste informowanie o zagrożeniach jest konieczne, aby pracownicy i pracodawcy mogli zorganizować bezpieczny warsztat pracy z wykorzystaniem MNM w przemyśle meblarskim:
 - Zawarte w kartach charakterystyki (MSDS) informacje o znanych zagrożeniach w skali nano, postępowaniu w przypadku ich wystąpienia oraz lukach w wiedzy.
 - Informacje o bezpiecznych zastosowaniach, na przykład w postaci instrukcji obsługi.
 - Wymóg przedstawienia raportu bezpieczeństwa chemicznego (CSR) dla substancji produkowanych w ilości >1 tona/rok/firmę (REACH).
5. W ocenie bezpieczeństwa miejsca pracy konieczne jest wyznaczenie limitów narażenia w miejscu pracy dla nanocząstek (nano-OEL) lub wartości referencyjnych dla nanocząstek:
 - Dla cząstek mogących ulegać uwalnianiu w miejscu pracy.

Wprowadzenie zasady ostrożności w życie jest skomplikowaną kwestią. Opracowano szereg narzędzi mających pomagać pracodawcom i pracownikom w tym procesie. Jeden z rodzajów narzędzi ma na celu pomoc pracownikom i pracodawcom w ocenie zagrożeń zdrowotnych w miejscu pracy podczas pracy z MNM i w zastosowaniu środków prewencyjnych mających umożliwić lub zmniejszyć narażenie do minimum. Przykładem takiego narzę-

łącznym za wytyczne dobrej praktyki przy organizowaniu zabezpieczonego warsztatu pracy. Podobne inicjatywy są obecnie realizowane na poziomie EU, w kilku innych państwach członkowskich oraz w USA.

RYCINA 1. Wysokociśnieniowe napyłanie w kabine lakierniczej. Przepływ powietrza w układzie wentylacyjnym zaznaczono strzałką; kolor zielony oznacza niską liczbę nanocząstek, zaś kolor czerwony oznacza wysoką liczbę nanocząstek.



kowicie zamkniętym i zautomatyzowanym procesie, lub też poprzez zastosowanie odpowiednich środków ochrony osobistej).

ŚREDNIM RYZYKIEM obarczone są czynności wykonywane z zastosowaniem surowców zawierających MNM (cieczy lub substancji stałych), np. farb, lakierów, klejów, kompozytów lub tkanin. Przykładami działań obciążonych wysokim zagrożeniem, do którego może dojść w przemyśle meblarskim jest napyłanie substancji, szlifowanie, polerowanie, cięcie lub inna obróbka maszynowa materiałów zawierających MNM. W takich przypadkach należy spodziewać się i unikać narażenia na pyły i aerozole zawierające MNM. Pierwszymi działaniami podejmowanymi w celu kontroli narażenia powinno być:

- (1) zapobieganie, w miarę możliwości, powstawaniu pyłów lub aerozoli poprzez odpowiednią technikę nanoszenia,
- (2) stosowanie skutecznego układu wentylacji oraz
- (3) stosowanie środków ochrony osobistej przed wdychaniem lub kontaktem ze skórą.

NISKIM RYZYKIEM obarczone są czynności takie jak praca z materiałami stałymi lub cieczami zawierającymi MNM bez generowania pyłów lub aerozoli. Przykładem takiej czynności jest przenoszenie płyty powleczonej MNM lub puszki farby zawierającej MNM z punktu A do punktu B. W takich przypadkach MNM osadzony jest w macierzy i nie ulega łatwej migracji pod wpływem dotyku. Niemniej jednak zaleca się unikanie styczności ze skórą poprzez noszenie rękawic, na przykład podczas transportu produktów meblarskich powleczonych reaktywnymi powierzchniowo powłokami bakterio-bójczymi.

W przypadku prac z MNM lub materiałami zawierającymi MNM stanowiących prace wysokiego lub średniego ryzyka zaleca się ponadto monitorowanie faktycznego narażenia pracownika(-ów) na nanocząstki. Monitorowanie należy korzystnie przeprowadzić przed i po zorganizowaniu dodatkowych środków ograniczających narażenie w celu stwierdzenia skuteczności podjętych środków i określenia konieczności zastosowania dalszych środków kontroli narażenia.

Poniżej przedstawiono główne obserwacje poczynione w ramach pomiarów narażenia w miejscu pracy prowadzonych w kontekście niniejszego badania. Pomiar narażenia w miejscu pracy prowadzono z użyciem dwóch liczników nanocząstek z rozdzielczością czasową (NanoTracer, Philips Aerasense), zliczających ilość nanocząstek w powietrzu wraz z ich średnią średnicą. Skład nanocząstek w obecnych w powietrzu analizowano pod elektronowym mikroskopem skaningowym sprzężonym ze spektrometrem dyspersji energii wtórnego promieniowania X (SEM/EDX¹⁶). Na rynku dostępne są różne techniki oceny narażenia na nanomateriały w miejscu pracy. W celu wykonania dokładnej oceny konieczne jest co najmniej:

1. ilościowe oznaczenie narażenia poprzez ilość nanocząstek wygenerowanych w wyniku pracy,
2. oznaczenie chemicznego składu tych nanocząstek.

Opisane poniżej przypadki wynikają z obserwacji prowadzonych przez krótkie okresy. Powinny one służyć jedynie jako inspiracja do opracowania środków zapobiegawczych podejmowanych w określonym miejscu pracy.

Napyłanie farb, lakierów i substancji klejących

W przypadku napyłania nanoproductu potencjalnie najistotniejsze zagrożenie związane jest z inhalacją aerozolu; z tego względu należy unikać napyłania aerozoli oraz pracy z materiałami pyłącymi. Ryzyko narażenia w przypadku stosowania pędzla lub wałka malarzkiego jest niższe niż w przypadku pistoletu natryskowego. Narażenie w miejscu pracy jest również mniejsze w przypadkach gdy proces napyłania odbywa się automatycznie w zamkniętym środowisku przy użyciu ramienia robota niż w przypadku napyłania ręcznego.

PRZYPADEK OBSERWACYJNY 1: Napyłanie pod wysokim ciśnieniem lakieru zawierającego MNM na płyty drewniane wykonywano w kabine lakierniczej przedstawionej na ryc. 1. Nie stosowano specjalnych środków zapobiegających narażeniu na MNM z wyjątkiem zwykłej ochrony przed kontaktem z lakierem o wysokiej zawartości rozpuszczalników. Obserwowano duży gradient narażenia na MNM, oznaczony strzałką na Ryc. 1. W pobliżu pracownika poziom MNM był bardzo niski. Stężenia mierzone w pobliżu ściany próżniowej były znacznie wyższe. Poczynione obserwacje wskazują, że dobrze zaprojektowany układ wentylacyjny jest skuteczny w usuwaniu MNM ze strefy oddechowej pracownika. Dla stosowanego MNM nie ustalono jednak zdrowotnego poziomu nano-OEL, pozwalającego ocenić narażenie pracownika. Porównanie opisywanej czynności z holenderskimi wartościami referencyjnymi dla nanomateriałów jako przykładowymi zasadami dobrej praktyki wskazuje, że nie są wymagane dalsze środki kontroli narażenia. Niemniej jednak, zaleca się korzystanie z odpowiednich środków ochrony osobistej. Niejasna pozostaje

¹⁶Analizy SEM/EDX wykonano w Uniwersytecie Utrechtckim (Holandia), w Wydziale Mikroskopii Elektronowej. Pomoc: JA Post i JW Geus.



kwestia długoterminowych działań niepożądanych wynikających z nagłych narażeń na wysokie stężenia lub przyjmowania niewielkich dawek; wątpliwości te wskazują na potrzebę unikania narażenia na MNM kiedy tylko jest to możliwe.

W przypadku ryzyka narażenia na aerozole lub pyły zawierające MNM, należy stosować układ wentylujący wyposażony w filtr HEPA, nosić maskę przeciwpyłową z filtrem FFP3 oraz okulary ochronne, rękawice nitrylowe (korzystnie dwie pary) i kombinezon Tyvek© (lub inny nietkany) w celu ochrony skóry.

PRZYPADKOWY OBSERWACYJNY 2:
Napylenie pod niskim ciśnieniem powłoki MNM wykonywano przy użyciu ręcznego rozpylacza. Czynność przed-

stawiono na ryc. 2. Aerozolem zwilżano ściereczkę, której używano następnie do obróbki powierzchni poduszki. Pomieszczenie nie było wentylowane. Rozpylenie odbywało się na wysokości bioder. Nie stwierdzono narażenia na MNM. Opisany przypadek wskazuje, że uważne, niskociśnieniowe napylenie może prowadzić do niskich, niewykrywalnych poziomów narażenia, w związku z czym nie są wymagane dodatkowe środki kontrolne mające zapobiec wdychaniu MNM. Należy stosować środki indywidualnej ochrony skóry.

Narażenie na MNM zależy między innymi od zachowania samego pracownika podczas pracy z MNM oraz od intensywności i czasu pracy. Zalecana jest stała ocena skuteczności środków kontroli narażenia, najlepiej metodami analizy ilościowej i jakościowej.

RYCINA 2. Powlekanie poduszki fotela dentystycznego przy użyciu rozpylacza i miękkiej ściereczki.



Szlifowanie i polerowanie farb i lakierów

PRZYPADKOWY OBSERWACYJNY 3:
SZLIFOWANIE PŁYT DREWNIANYCH POWLEKANYCH LAKIEREM O WYSOKIEJ ODPORNOŚCI NA ZARYSOWANIA.

Proces szlifowania powoduje generowanie nanocząstek, które stanowią część pyłów powstających w tym procesie. Ponadto, nanocząstki wytwarzane są też przez silnik szlifierki. Z dostępnych danych wiadomo, że niskoenergetyczny proces szlifowania generuje niewielką liczbę nanocząstek. Szlifowanie wysokoenergetyczne generuje większą liczbę nanocząstek. Z dostępnych danych wynika również, że emisja nanocząstek jest podobna zarówno w przypadku powłok zawierających, jak i niezawierających dodatki nanomateriałowe. Jak wykazali ponadto Saber i wsp. (2011), pył powstający przy szlifowaniu farb zawierających nanomateriały może być toksyczny w podobnym stopniu, co pył powstający z takich samych farb bez dodatku nanomateriałów. W oparciu o aktualny stan wiedzy można więc zakładać, brak *dodatkowego* ryzyka wynikającego z narażenia na nanocząstki powstałe podczas łamania/ścierania powierzchni traktowanych nanopowłokami. Jednak w zależności od zastosowanej matrycy i czasu, przez jaki przyjęte drogą inhalacji ultradrobne cząstki pozostają w płucach, istnieje możliwość, że matryca ulegnie rozpuszczeniu w płynie płucnym, uwalniając nanomateriały, które były w niej osadzone.

W przypadku gdy mamy do czynienia z nanoproductem w postaci stałej (niepyłacej), prawdopodobieństwo narażenia na zawarty w nim nanomateriał zależy od interakcji tegoż nanomateriału z matrycą w której (lub na której) jest osadzony. W przypadku, gdy MNM jest obojętny, ale zdolny do fizycznych interakcji, nanomateriał jest osadzony



RYCINA 3. Dwa przykłady środków kontroli narażenia mających zapobiec narażeniu na MNM podczas szlifowania lub polerowania materiałów zawierających MNM.

Po lewej: warsztat z wyciągową wentylacją próżniową;
po prawej: optymalna ochrona z użyciem rękawic nitrylowych,
kombinezonu Tyvek oraz maski przeciwpyłowej z filtrem FFP3.

w matrycy, ale nie jest z nią chemicznie związany. Wskutek tego nanomateriał pozostaje „luźno” osadzony i zasadniczo może dochodzić do jego wycieku, co zwiększa ryzyko narażenia przez dotyk. Można również wyobrazić sobie MNM związany chemicznie z podłożem i jednocześnie reaktywny, na przykład w przypadku powierzchni bakteriobójczych. Również w takim przypadku narażenie na MNM może prowadzić do działań niepożądanych. Tylko w przypadku, gdy MNM jest osadzony i związany z matrycą, narażenie jest mało prawdopodobne.

Szlifowanie płyt drewnianych w ramach przypadku obserwacyjnego 3 wykonywano przy niewentylowanym warsztacie. Szlifierka była wyposażona w miejscowy wyciąg. Narażenie na MNM obserwowano podczas szlifowania na sucho i polerowania. Po zaprzestaniu powyższych czynności narażenie szybko malało. Podczas szlifowania na mokro nie stwierdzano narażenia na MNM. Opisywane pomiary wskazują, że szlifowanie na sucho i polerowanie może prowadzić do narażenia na MNM w skali większej niż dopuszczalne zgodnie z holenderskim schematem NRV, zwłaszcza w przypadku gdy szlifowanie trwa przez cały dzień pracy. W takich przypadkach praca w niewentylowanych pomieszczeniach nie zapewnia kontroli narażenia i należy zainstalować dodatkowe środki kontroli narażenia. Na ryc. 3 przedstawiono przykłady warsztatu lub ściany z wyciągiem próżniowym oraz środków ochrony indywidualnej.

Również po zakończeniu pracy ważne jest unikanie kontaktu proszków, pyłów lub cieczy zawierających MNM ze skórą, na przykład w przypadkach gdy pył z MNM pozostaje na powierzchni szlifowanej płyty. Do usuwania takiego pyłu nie należy nigdy stosować sprężonego powietrza. W celu zapobiegania rozprzestrzenianiu nanocząstek, do oczyszczania miejsca pracy należy uży-

wać przemysłowego odkurzacza z filtrem HEPA i wilgotnych ściereczek. Należy unikać stosowania mioteł, szczotek lub odkurzaczy do użytku domowego. Rozsypane/rozlane materiały, opróżnione opakowania i pozostałości należy znakować i usuwać jako toksyczne odpady chemiczne.

Cięcie tkanin

PRZYPADKOWY OBSERWACYJNY 4: NYLONOWA TKANINA, na którą naniesiono nieprzemakalną nanopowłokę, jest cięta za pomocą zwykłych nożyczek. Nie stwierdzono jakiegokolwiek narażenia na nanocząstki. Należy podjąć specjalne środki ostrożności w celu uniknięcia możliwego narażenia na kontakt z nanowłóknami. Choć nie wykryto narażenia na włókna zawierające MNM, w przypadku ryzyka takiego narażenia zaleca się prowadzenie prac przed ścianą wyciągową lub na stole z wyciągiem próżniowym.

Faktyczne poziomy narażenia różnią się znacznie w zależności od czynników takich, jak konkretny produkt, konkretne warunki środowiskowe i konkretna sytuacja wykonywania pracy przez pracownika(-ów).

PRZEDSTAWIONE TUTAJ CZTERY PRZYKŁADY czynności wykonywanych w przemyśle meblarskim nie powinny być uogólniane na podobne praktyki podczas pracy. W każdym przypadku należy podjąć ocenę ryzyka, mającą na celu oszacowanie skuteczności stosowanych środków kontroli narażenia oraz wskazania środków zapobiegawczych wymagających zastosowania w celu ochrony zdrowia pracowników. Powyższe cztery przypadki obserwacyjne wskazują, że stosowane aktualnie środki kontroli narażenia przewidziane do stosowania w przemyśle meblarskim mogą skutecznie chro-

nić pracowników przed narażeniem na nanomateriały zastosowane w produktach, z którymi pracują.

PRZEJRZYSTOŚĆ INFORMACJI O ZAGROŻENIACH I ŚLEDZENIE NANOMATERIAŁÓW

Istnieje olbrzymi problem związany z udostępnianiem informacji nt. nanomateriałów w łańcuchach wartości produktów, w których są one stosowane – zarówno w przemyśle meblarskim, jak i w innych sektorach. Według stanu na rok 2012, przejrzystość dotycząca obecności MNM w surowcach i produktach do stosowania w przemyśle meblarskim jest bardzo ograniczona. Jest tak głównie dlatego, że europejskie prawodawstwo (dotychczas) nie wymaga przekazywania informacji na temat nanomateriałów wchodzących w skład surowców lub produktów poza zakres ustalony dla wszystkich substancji w rozporządzeniu REACH i dyrektywie CLP. Ewentualne podjęcie i sposób rozwiązania tej kwestii są obecnie przedmiotem dyskusji na poziomie europejskim.

Dobrowolne informowanie o zawartości MNM w surowcach lub produktach nie jest skuteczne. W niniejszym raporcie podsumowano najistotniejsze przyczyny braku takich informacji, podane przez różne zainteresowane strony w przemyśle meblarskim. Łańcuch komunikacji zazwyczaj rozpoczyna się od wytwórcy MNM, który informuje wytwórców surowców; ci informują dostawców, którzy z kolei informują producentów mebli. Producent mebli informuje o zastosowanych nanomateriałach swoich pracowników i dalszych użytkowników produkowanych mebli. Łańcuch dostaw surowców może być długi. Na przykład łańcuch dostaw tekstyliów może obejmować

wytwórcę włókna dostarczającego produkt do wytwórcy przędzy, który z kolei sprzedaje przędzę tkalni. Produkcja mebli może obejmować złożoną sieć podwykonawców uczestniczących w wytwarzaniu jednego produktu meblowego. Na każdym kolejnym etapie łańcucha dochodzi z reguły do utraty coraz większej ilości cennych informacji o materiale.

W przypadku przekazywania informacji od dostawcy do producenta mebli, brak możliwości śledzenia MNM w surowcach wynika z czterech głównych czynników. Pierwszym z nich jest konkurencja i prawa własności intelektualnej, prowadzące do konieczności zachowywania tajemnicy. Drugim są względy marketingowe. W przypadku niektórych materiałów termin „*nanotechnology*” napędza sprzedaż. Sugeruje się, że produkty takie zawierają MNM, choć może okazać się, że ich nie posiadają. W przypadku innych materiałów tego rodzaju argument jest mniej przekonujący. Takie produkty nie są więc „znakowane” jako zawierające nanomateriały. Tylko wąska liczba surowców i produktów jest poprawnie oznakowana i posiada konkretne informacje na temat zastosowanych nanomateriałów. Trzecim istotnym powodem ograniczającym zastosowanie MNM w surowcach jest społeczna debata na temat wątpliwości dotyczących bezpieczeństwa MNM. Zamiast jasno i wyraźnie formułować te wątpliwości, sam fakt ich istnienia jest często zachowywany w tajemnicy, aby „nie prowokować niepotrzebnych pytań”. Czwartym czynnikiem ograniczającym przepływ informacji jest niewiedza. Dostawcy materiałów często sami nie są dobrze poinformowani, w związku z czym mogą dostarczyć producentowi mebli bardzo niewiele informacji, lub wręcz nie dostarczyć ich wcale.

Wytwórca mebli jest odpowiedzialny za zdrowie i bezpieczeństwo pracowników. Ponadto, wytwórca powinien zagwarantować bezpieczeństwo stosowania swoich produktów. Z punktu widzenia przekazywania informacji dotyczących MNM, oznacza to:

1. uzyskiwanie informacji (przez dostawcę lub podwykonawcę);
2. zorganizowanie odpowiedniego zabezpieczenia warsztatu pracy i poinformowanie/przeszkolenie właściwych pracowników;
3. przekazywanie w odpowiedni sposób informacji dalszym użytkownikom.

Wytwórcy mebli wskazują, że wątpliwości dotyczące bezpieczeństwa są obecnie główną przyczyną ich rezygnacji ze stosowania MNM w wytwarzanych produktach. Dodatkowo, niewiedza co do adekwatnego sposobu reakcji na otrzymane informacje na temat MNM wpływa na chęć uzyskania takich informacji w odniesieniu do materiałów, które są już przez nich stosowane. Niektórzy producenci wolą nie posiadać odpowiedniej wiedzy, ponieważ nie wiedzą, co mieliby zrobić po jej uzyskaniu. Inni podjęli już działania prosząc dostawców i wykonawców o zgłaszanie ewentualnej obecności nanomateriałów w dostarczanych produktach.

Sytuacja ta wymaga dokładnej analizy. Zaleca się, aby producenci mebli pytali dostawców, czy dostarczane przez nich materiały zawierają MNM i byli informowani na temat odpowiedzialnych sposobów ich wykorzystywania. Jednocześnie producenci mebli muszą mieć pewność, że w przypadku pracy z nanomateriałami będą w stanie zorganizować odpowiednie zabezpieczenie warsztatu pracy. Dostępne są różne metody kontroli, na przykład określone systemy wentylacyjne i sprzęt ochrony

indywidualnej, które okazały się skuteczne również w zapobieganiu narażeniu na MNM. Ponadto, dostępnych jest szereg narzędzi pomagających pracodawcom i pracownikom w dokonaniu analizy i oceny ryzyka, w tym sporządzenia planu działania w kwestii bezpiecznej pracy z nanomateriałami. Oprócz tego, pracodawcy i pracownicy powinni być informowani, że specyficzna dla nanoskali toksyczność nanomateriałów zależy od ryzyka narażenia. Na przykład nanomateriały osadzone w matrycy mogą być stosowane bez zagrożeń. Jednak również w przypadku osadzenia nanomateriałów w matrycy narażenie poprzez bezpośredni kontakt z powierzchnią materiału może prowadzić do działań niepożądanych, jeśli nanomateriał wykazuje reaktywność powierzchniową, jak to ma miejsce na przykład w wypadku niektórych biopowłok. Przedstawiciele przemysłu meblarskiego powinni być zachęceni do badania warunków, w których możliwe jest odpowiedzialne czerpanie korzyści z możliwości oferowanych przez nanomateriały w innowacyjnych produktach meblarskich.

INICJATYWY REGULUJĄCE STOSOWANIE NANOMATERIAŁÓW I NANOPRODUKTÓW

Podobnie, jak ma to miejsce w przypadku innych substancji chemicznych, rejestracja, ocena, zezwolenia i ograniczenia dotyczące materiałów są zasadniczo regulowane w ramach rozporządzenia REACH¹⁷. Raport Komisji Europejskiej pt. *Nanomateriały w rozporządzeniu REACH* (2008) zawiera przegląd informacji na temat regulacji kwestii związanych z nanomateriałami w ramach rozporządzenia REACH¹⁸. Innym ważnym, obowiązującym rozporządzeniem dotyczącym nor-

¹⁷ http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index_en.htm

¹⁸ http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/reach/nanomaterials_en.pdf

malnych substancji i mieszanin jest rozporządzenie w sprawie etykietowania i pakowania substancji chemicznych CLP¹⁹. Nanomateriały spełniające kryteria klasyfikacyjne dla substancji niebezpiecznych w rozumieniu rozporządzenia CLP muszą zostać sklasyfikowane i oznakowane. Raport Komisji Europejskiej pt. *Regulacja, klasyfikacja, oznakowywanie i pakowanie nanomateriałów zgodnie z rozporządzeniami REACH i CLP (2009)* zawiera przegląd informacji na temat regulacji kwestii związanych z nanomateriałami w ramach rozporządzeń REACH i CLP²⁰. Aktualnie badana jest potrzeba dalszego sprecyzowania zapisów ww. rozporządzeń w odniesieniu do nanomateriałów oraz opracowania dodatkowych wytycznych.

Pierwszą konkretną inicjatywę w kierunku obowiązkowego raportowania zastosowań nanomateriałów w produktach podjęto we Francji w kontekście tamtejszej ustawy środowiskowej, tzw. *Loi Grenelle 21*. Ustawa ta ma obowiązywać od 1 stycznia 2013 roku i obejmować raportowanie wszystkich substancji wytwarzanych, importowanych lub dystrybuowanych od roku 2012. Opisywane prawo dotyczy produktów chemicznych, biobójczych oraz substancji o statusie nanocząstek (Artykuł 1) wytwarzanych, importowanych lub dystrybuowanych we Francji w ilości 100 g rocznie lub większych. Inne kraje, między innymi Włochy, Niemcy i Belgia, rozważają również opracowanie systemów powiadamiania o stosowaniu nanomateriałów w celu uzyskania lepszego wglądu w rynki poszczególnych krajów.

¹⁹ http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/classification/index_en.htm

²⁰ http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/reach/nanos_in_reach_and_clp_en.pdf

²¹ <http://www.nanonorma.org/>

UWAGI KOŃCOWE

POGŁĘBIONE BADANIE EUROPEJSKIEGO przemysłu meblarskiego oraz wywiady z firmami meblarskimi i dostawcami materiałów wskazują, że rynek nanomateriałów w przemyśle meblarskim jest nadal we wczesnej fazie rozwoju. Nanotechnologia może mieć istotne implikacje dla przyszłości produkcji mebli – zarówno w odniesieniu do jakości i funkcjonalności mebli, jak i pod względem parametrów produktów i procesów wytwarzania w odniesieniu do środowiska oraz zdrowia pracowników i zdrowia publicznego. Przykładami zastosowań są powłoki bakteriobójcze, wodoodporne, odporne na zarysowania i chroniące przed działaniem promieni UV. Pomimo wielu potencjalnie innowacyjnych zastosowań w meblarstwie, stosowanie nanomateriałów napotyka na wiele barier związanych z kosztami, parametrami jakościowymi (długoterminowymi), brakiem pewności w zakresie zdrowia i bezpieczeństwa stosowania oraz akceptacją stosowania nanomateriałów ze strony klientów. Obserwuje się jednak również pewną liczbę udanych rynkowych zastosowań nanomateriałów. Przykłady obejmują powłoki na bazie ciekłego szkła, pozwalające na uzyskanie wysokiej odporności na zarysowania, odporności na wodę, działań antibakteryjnych czy łatwości czyszczenia, powłok chroniących przed promieniowaniem UV, bakteriobójczych i łatwych w czyszczeniu tkanin oraz betonu wysokowartościowego (UHPC).

Ponadto, badanie europejskiego przemysłu meblarskiego wskazuje na wysoki poziom niewiedzy. Wytwórcy mebli nie są zazwyczaj dobrze poinformowani o nanomateriałach, których mogą używać, a przekazywane informacje są często trudne do zinterpretowania. Sytuacja ta wymaga dalszej analizy. Zaleca się, aby producenci mebli pytali dostawców, czy dostarczane przez nich materiały zawierają MNM i byli informowani na temat odpowiedzialnych sposobów wykorzystywania tych materiałów.

Nanomateriały mogą być bardziej toksyczne niż ich odpowiedniki w skali mikrometrycznej a także mogą wykazywać nieoczekiwany niekorzystny wpływ na zdrowie właściwy ich nanometrycznym rozmiarom, w tym wpływ na rozwój chorób układu sercowo-naczyniowego, stanów zapalnych płuc, negatywny wpływ na ośrodkowy układ nerwowy, obumieranie komórek, bliznowacenie tkanek (na przykład w płucach), zaburzenia rozwojowe płodu oraz rozwój komórek rakowych w narażonych na działanie materiałów tkankach. Równocześnie, producenci mebli są zobowiązani do zorganizowania odpowiednio zabezpieczonych stanowisk pracy z nanomateriałami. Dostępnych jest szereg narzędzi pomagających pracodawcom i pracownikom w dokonaniu oceny ryzyka, w tym planu działania w kwestii bezpiecznej pracy z nanomateriałami. Z reguły należy oczekiwać ryzyka nara-

żenia w przypadku generowania zawierających nanomateriały pyłów lub aerozoli. Przykładowymi czynnościami, w których może do tego dojść są rozpylanie farb i substancji klejących, szlifowanie powlekanych powierzchni i polerowanie lub piłowanie materiałów stałych. Dostępne są różne metody kontroli, na przykład określone systemy wentylacyjne i sprzęt ochrony indywidualnej, które okazały się skuteczne również w zapobieganiu narażeniu na MNM. Inną metodą unikania narażenia pracowników jest automatyzacja procesów produkcji z zastosowaniem robotycznych ramion w środowiskach zamkniętych. Ponadto, wstępne obserwacje wskazują, że nanomateriały osadzone w pyłach mogą nie wykazywać toksyczności właściwej dla nanoskali. Należy oczekiwać niskiego poziomu narażenia w przypadku dotykowego kontaktu pracowników z tymi materiałami, gdy są one osadzone i związane z matrycą.

W ramach badań potencjalnych zastosowań MNM producenci mebli powinni zastosować odpowiednie środki ostrożności w celu ochrony zdrowia pracowników w oparciu o informacje dostarczone przez dostawcę MNM, ocenę ryzyka oraz ogólne zasady zapobiegania dotyczące samych substancji chemicznych.