

IVAM UvA BV

НАНО В МЕБЕЛНАТА ИНДУСТРИЯ

шедъовър 2012 г. – цялостно обобщение

Fleur van Broekhuizen
30-5-2012



IVAM UvA BV

НАНО В МЕБЕЛНАТА ИНДУСТРИЯ

шедъовър 2012 г. – цялостно обобщение

Fleur van Broekhuizen
30-5-2012

БИБЛИОГРАФСКО КАРЕ

ЗАГЛАВИЕ

Нано в мебелната индустрия – шедьовър 2012 г. – цялостно обобщение

АВТОРИ

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

УПРАВИТЕЛНО РЪКОВОДСТВО

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) и J. Moratalla (AIDIMA, ES)

ТОЗИ ДОКЛАД Е ПОРЪЧАН ОТ

EFBWW (Европейска федерация на строителните и мебелните работници), EFIC (Конфедерация на европейските мебелни индустрии) и UEA (Федерация на европейските производители на мебели), в контекста на Европейския социален диалог



БЛАГОДАРНОСТИ

Проучването беше поръчано от Европейската комисия, Генерална дирекция по заетостта по споразумение No. VS/2011/0134 – SI2-596685 в рамките на контекста на Европейския социален диалог в Мебелната индустрия.

Авторите биха желали да благодарят на компаниите (мебелни компании, производители на сурови материали, производители на продукти), браншовите организации, институти по проучване и развитие и индивидите за техния ценен принос към проучването, осигуреното разбиране и тяхната отвореност в дискусиите.

ПОВЕЧЕ ИНФОРМАЦИЯ ЗА ДОКЛАДА МОЖЕ ДА БЪДЕ ПОЛУЧЕНА ОТ

IVAM UvA BV
Amsterdam - NL
Tel.: +31 20 525 5080
www.ivam.uva.nl
Email: office@ivam.uva.nl

Подробности от този доклад могат да бъдат използвани, при условие, че източникът е подходящо посочен. IVAM UvA BV не поема никаква отговорност за вреди или щети, възникнали от използването или приложението на резултатите от този доклад.

СЪДЪРЖАНИЕ

- 4 ВЪВЕДЕНИЕ

- 5 ПАЗАР И ПЕРСПЕКТИВИ

 - 5 Пазарен потенциал
 - 8 Фактори, ограничаващи използването на наноматериалите в мебелната индустрия

 - 8 Разходи спрямо ползи
 - 8 Дългосрочна производителност
 - 8 Въпроси, свързани със здравето и безопасността

- 9 СЪОБРАЖЕНИЯ, СВЪРЗАНИ СЪС ЗДРАВЕТО И БЕЗОПАСНОСТТА

 - 9 Въведение

 - 9 Нежелани ефекти върху здравето от наноматериалите

 - 9 Нежелани ефекти от nanop-TiO_2
 - 9 Нежелани ефекти от nanop-SiO_2

 - 10 Нежелани ефекти от nanop-Ag
 - 10 Граници на трудово излагане

 - 12 Пътища на излагане

 - 12 Излагане чрез вдишване и типични здравни съображения
 - 13 Излагане чрез кожата
 - 13 Излагане чрез поглъщане

 - 13 Излагане на крайния потребител

- 14 ОРГАНИЗИРАНЕ НА БЕЗОПАСНО РАБОТНО МЯСТО

 - 14 Сценарии за излагане на работното място за мебелната индустрия
 - 17 Прозрачна информация за риска и проследимост
 - 19 Инициативи за регулиране на наноматериалите и нанопродуктите

- 20 ЗАКЛЮЧИТЕЛНИ БЕЛЕЖКИ

ВЪВЕДЕНИЕ

В РАМКИТЕ НА ЕВРОПЕЙСКИЯ СОЦИАЛЕН ДИАЛОГ EFBWW (Европейската федерация на строителните и мебелните работници), EFIC (Конфедерацията на европейските мебелни индустрии) и UEA (Федерацията на европейските мебелни производители) поеха инициативата да възложат на IVAM UvA BV да проучи текущата информираност сред акционерите и да направи преглед на актуалните нанопродукти на европейския мебелен пазар. Това цялостно обобщение дава накратко резултатите, описани подробно в доклада "Нано в мебелната индустрия, шедевър 2012 г.". Разгледани са следните централни въпроси:

- Какви видове наноматериали се използват при производството на мебелни продукти?
- Какви са перспективите в близко бъдеще за използването на наноматериали при производството на мебели?
- Какви въпроси, свързани с безопасността и здравето, могат да играят роля по отношение към работниците на работното място?
- Как би изглеждало едно безопасно с предпазни мерки работно място?

"Нано" посочва и ред на важност. Нанотехнологията означава просто възможността за наблюдаване, мониторинг и повлияване на материалите (и тяхното поведение) на нанометърно ниво (nm) (напр. диапазон на размер с около 10 000 пъти по-малък от дебелината на човешки косъм). Това включва модерни техники на изобразяване за проучване и подобряване на поведението на материалите, а също и разработването и про-

изводството на много фини прахове, течности и твърди материали, съдържащи частици с размер между 1 и 100 nm, тъй наречените наночастици. Наноматериалът (MNM) е материал, който се състои от най-малко 50% наночастици¹. Компаниите се възползват от наноматериалите, за да придадат на продуктите си нови или подобри характеристики (нанопродукти). Мебелната индустрия не е голям потребител на сурови наноматериали, но използва нанопродукти. Примери за това са високоустойчиви на надраскване лакове, антибактериални, самопочистващи се или лесни за почистване покрития и свръхздрави бетонни материали за приложения в кухни и улични съоръжения.

В същото време има сериозни притеснения за възможните аспекти на MNM, свързани със здравето и безопасността. MNM могат да бъдат опасни за хората от техните традиционни миниатюрни еквиваленти, защото MNM:

- са толкова малки, че лесно могат да проникнат в човешкото тяло (т.е. през назалната нервна система, белите дробове или кожата);
- са толкова малки че тяхното прахообразно състояние може да демонстрира поведение на газ;
- могат да предизвикат специфични токсични реакции поради своята форма и голямата площ на специфичната повърхност;
- могат да демонстрират различни химически и физични свойства, т.е. електрическа проводимост.

Механизмите на токсичност на MNM тепърва започват да бъдат разбирани. В същото време точните меха-

низми могат да варират според конкретния MNM, а много остават неизвестни към днешна дата. Но може да се очаква, че профилът на токсичност поне отчасти е свързан с уникалното поведение, което ги прави интересни по отношение на иновативност на продуктите на първо място. Типичните неблагоприятни ефекти варират от възпаление, сърдечно-съдови заболявания, клетъчна смърт, формиране на фиброза тъкан (например в белите дробове) и нарушения на функциите при ембрионите по отношение на развиване на ракови клетки в засегнатите тъкани. Обаче неблагоприятните ефекти, наблюдавани за MNM, зависят силно от дозата и продължителността на излагане. Неблагоприятните ефекти зависят също и от вида на излагането на MNM. Например, предварителните открития наистина намекват, че MNM могат да бъдат силно токсични в чистата си форма, но не е задължително да демонстрират тази токсичност при наличие на излагане, когато MNM е вложен в матрица.

Това цялостно обобщение дава на кратко състоянието на използване на наноматериали в мебелите през 2012 г., потенциалните възможности в близко бъдеще, въпроси, свързани със здравето и безопасността и добри практики за организиране на безопасно работно място в европейската мебелна индустрия.

¹ Беше прието определение от Европейската комисия на 18ти октомври 2011 г. За повече подробности: <http://europa.eu/rapid/pressReleasesAction.do?reference=MEMO/11/704&format=HTML&aged=0&language=EN&guiLanguage=en>

ПАЗАР И ПЕРСПЕКТИВИ

НАНОТЕХНОЛОГИЯТА може да има огромно значение за бъдещето на мебелните продукти и разнообразието от приложения; за качеството и функционалността, но също и за производителността по отношение на околната среда, заетостта и общественото здраве. Но, поглеждейки пазара през 2012 г., използването на наноматериали (MNM) в мебелното производство и продуктите все още е в ранен етап на развитие. Първите опити в тази насока предполагат основни сфери на приложение в областта на покритията, нанопокритията, с пазарен дял, който вероятно е по-малко от 1% от всички други прилагани "не-нано" покрития. MNM пазарът в мебелната индустрия е белязан от липсата на *проследимост*, невежество по отношение на наличността или употребата, тайнственост, обграждаща дейностите по проучването и развитието и нежелание на производителите на мебели да покажат себе си като MNM-потребители, в следствие на световния социален дебат по отношение на проблеми, свързани със здравето и безопасността, както и други подобни съмнения.

ПАЗАРЕН ПОТЕНЦИАЛ

В ранните дни на хилядолетието MNM бяха обявени за най-важното нововъведение което да бележи бъдещето на проучването и развитието в областта на мебелната индустрия. Бяха възложени големи очаквания, но до момента малка част от проучването и развитието е довела да успешни пазарни продукти. В следствие на световната икономическа криза през последните години инвестициите в проучването и развитието са прекратени и по-нататъшното развитие е забавено.

Една област, в която използването на MNM в продуктите бележи успехи, е

подобряването на качеството на мебелите с цел намаляване на необходимостта от обслужване и поддръжка. Болници и (жилищни) помещения представляват пример за места, където тези продукти могат да бъдат с висока добавена стойност. Nano-SiO₂, течното стъкло, е един от най-споменаваните MNM в този контекст. Течното стъкло се използва при лесни за почистване, водоустойчиви, маслоустойчиви покрития и такива срещу графити. Течното стъкло се прилага също и при лакове с висока устойчивост на надраскване или при покрития за защита на метал, дърво или камък от процеси на ерозия и износване. То може да предпази дървото от развитие на водорасли и атаки от други организми като дървесни червеи или термити. Освен това nano-SiO₂ се използва за постигане на свръхвисокоякостен и високоплътностен бетон, който е отличен за използване при кухненски и улични съоръжения. Директният контакт с мебелни производители и техните доставчици предполага, че пазарът за тези приложения постепенно се увеличава.

Друга сфера на успех на MNM е тази на антибактериалните и самопочистващи се покрития. Наносреброто и nano-TiO₂ са два от най-наблюдаваните MNM поради тази своя функция. И двата MNM са относително скъпи и намират своето приложение в обра-

ботката на повърхности на мебели в медицински центрове и други места, където трябва да се предотвратят инфекции, напр. в хранителния сектор, басейни, сауни или дори обществения транспорт.

Една последна сфера, където са въведени MNM, предотвратяването на обезцветяването и UV повреждането на материалите. Наносмолите представляват MNM, които се използват за стабилизиране на пигментите. Nano-TiO₂, nano-ZnO и nano-CeO₂ са MNM, които се използват като UV блокиращи агенти, например при защитни покрития за дърво.

Все пак в литературата са описани много повече приложения на материалите или са налични на пазара, т.е. умно стъкло, наноцелулозен текстил и лепила. Вижте също и пълния доклад "Нано в мебелната индустрия, шедевър 2012 г." за подробно изложение на различните наноматериали, налични за мебелната индустрия. През 2012 г. тези приложения изглеждат до известна степен неизползвани. В близко бъдеще MNM могат да играят роля в по-нататъшното развитие на мебелната производителност и проектирането на поустойчива мебелна индустрия. MNM могат да улеснят:

- производството на по-леки, здрави и устойчиви материали;
- въвеждането на нови функционалности на материалите;



Найлонова тъкан, обработена с водоустойчиво, лесно за почистване покритие, на основата на течното стъкло.

ТАБЛИЦА 1 Преглед на продуктите групи с наноматериални функционалности, налични за употреба при мебелите през 2012 г.

ПРОДУКТОВА ГРУПА	ОПИСАНИЕ	ОТНОСИТЕЛНА УПОТРЕБА В МЕБЕЛИТЕ ²
Съкло	През последните години нанотехнологията се прилага, за да се разработят и произведат различни видове съкло, т.е. неотразяващо съкло, скриващо съкло, термоизолиращо съкло (базирано на отразяването или поглъщането на инфрачервената светлина) и биоцидно съкло. Много приложения могат да се възползват от тях. Помислете за съклени шкафове, т.е. в музейни приложения, лампи, маси, офис мебели или медицински мебели. Обаче според големите играчи на пазара, тяхното проникване на пазара в мебелите е ниско.	Ниска – невъзможна за отчитане
Композитни материали	На ниво проучване и развитие има силна активност в сферата на нанокompозитите. Както при пластмасовите композити, така и при дървените композити. При дървените композити са описани потенциални приложения, които използват нано дървесни влакна за оптимизиране на силата и производителността на композитните материали. Но първите контакти с композитната индустрия предполагат, че това приложение все още не е стигнало до пазара. Някои примери са: <ul style="list-style-type: none"> • нови системи за възпрепятстване на огън • наноцелулоза като подсилващи влакна • нано-силиций за подобряване на здравината 	Ниска – невъзможна за отчитане
Дърво	В дървесната индустрия (фазата на производство на дървен материал) нанотехнологията се използва за оптимизиране на биоцидни системи за защита на дървото и производство на по-устойчиво дърво. Преди дървото да се използва в даден продукт, нанотехнологията може да се използва за по-подробно проучване на производителността на дървото и следователно за по-добро използване на потенциалните възможности на дървото. Във фазата на използване на дървото се разработват нови техники за модифициране на дървесната повърхност с цел подобряване издръжливостта на дървото във функциите му и UV-устойчивост.	Ниска – невъзможна за отчитане
Метал	Подобренията на металите чрез използване на нанотехнологиите се извършват на ниво модифициране на структурата на метала или на ниво модифициране на повърхността. Електролитното покритие е един от примерите за техника, използваща наноматериалите. Закаляване на стоманата е друг пример.	Ниска – невъзможна за отчитане
Текстил	Много различни потенциални приложения на наноматериалите в текстила са описани и се откриват в разнообразни продукти. Но в мебелния сектор се открива употреба само на устойчив на петна, лесен за почистване и антибактериален текстил. Високоабсорбиращите текстили, направени от нано-целулоза, са четвъртото приложение, което печели пазарен дял.	Малка, но се увеличава
Бетон	Бетонът се използва предимно в открити обществени пространства. Микросилициев прах (нано-силиций), използван при производството на Свърхвисокоякостен бетон (UHPC) и TiO_2 , използван за осигуряване на бетона на "самопочистваща се" повърхност са две възможни приложения на наноматериалите, които могат да имат допълнителна стойност в сектора. Prima-Marina от Escofet® е един пример за продуктова линия за външни пейки и маси, които използват UHPC, известен също и като течен камък. Карбоновите нанотръби са MNM, които в момента се проучват заради функцията им да подобряват силата на бетонните композити и може би ще се прилагат скоро.	Средна и все по-голяма и по-голяма употреба
Лепило	Лепилата с наноматериали, които са описани за мебелите, са базирани на силициеви или силанови съединения, които служат като свързващи агенти в полимерната структура или като стабилизатор на лепила на водна основа за фино регулиране на вискозитета на продукта. Разтворимата добавка Dermocoll@S на Bayer е пример за това и се състои от силицево-полимерна дисперсия. Друг вид разработки действат на ниво загрубване на повърхността. Нанозагрубената повърхност подобрява силата на лепилото и намалява необходимото количество лепила.	Ниска – невъзможна за отчитане
Покритие; водо или маслоустойчиво	Водната или маслената устойчивост може да се постигне с използване на различни нанотехники. Може да се използва при текстили, дърво или метали за намаляване на ерозията и износването и защита от петна, отпечатъци от пръсти и т.н. Но може да се използва също и при дървени композити за предотвратяване на подуването с абсорбиране на вода. Например технологията на течното съкло прилага поресто водоустойчиво покритие, което все пак позволява на материала отдолу да диша.	Относително висока и се повишава

² Поради новия характер и ограниченото проникване на използваните в мебелите MNM на пазара, не беше възможно да се определи количествената употреба на MNM в различните продуктови групи. Затова наличието и пазарните перспективи на MNM в продуктите за мебели са посочени относително. "Висока" трябва да се разбира като *относително висока по отношение на всички MNM подобрени продуктови групи, които са налични и наблюдавани на пазара*. "Ниска" трябва да се разбира като *невъзможна за отчитане*, въпреки че е възможно да се използва без употребата на нано да е посочена. "Малка" означава *малка, но се наблюдава*.

Покритие; устойчиво на надраскване	Един настъпващ пазар на нанопродуктите са високоустойчивите на надраскване бои и лакове. Може да се използва за дървени системи като маси, столове, врати или подове, но може да се използва също и върху всеки друг "мек" материал при мебелите, който се използва интензивно, като пластмаси или ламинирани плотове. С тази типична характеристика има различни видове покрития, които могат да бъдат на водна или не на водна основа.	Относително висока и се повишава
Покритие; против графити	Противографитните покрития са описани заради техните външни приложения като улични съоръжения. Но могат също и да се използват при мебели за деца или в кухни, за да обслужват множеството приложения на мебелите и бяла дъска.	Средна и се увеличава
Покритие; лесно за почистване	Устойчивостта на замърсявания е едно от описаните приложения, при което материалите се използват за подобряване на повърхността на материалите за мебели. Тази техника често се базира на принципа "листо от лотус". Листото от лотус се състои от миниатюрни влакна, които намаляват повърхностното напрежение и предотвратяват абсорбирането на масло и вода. В резултат на това "мръсотията" се плъзга лесно. Когато този принцип бъде приложен на мебелни материали, повърхността на този материал става "лесна за почистване". Това предполага, например, че са необходими по-малко почистващи препарати за дейности по почистване, също и при почистване на текстил.	Относително висока и се повишава
Покритие; UV защита	Мебелите, които се използват на открито, постоянно са изложени на всякакви метеорологични условия, включително UV радиация. UV радиацията засилва повреждането на материалите и покритията и един начин за забавяне на този процес е чрез добавяне на UV абсорбиращи агенти. Особено при дървените повърхности ползите от нано-добавките с цел улесняване на това абсорбиране са описани. UV абсорбиращите добавки се използват и за удължаване на живота и задържането на цвета на боите или покритията, които влошават качествата си в следствие на излагането на UV.	Малка, но се увеличава
Покритие; самопочистващо се	Самопочистващите се покрития активно изпичат органичните материали (замърсители и организми). Те могат да представляват интерес за проучване по отношение на кухненските мебели, където ежедневно се откриват натрупвания от много тънки слоеве от масла за печене и други свързани с храна замърсители (протеини, въглеhidрати). Освен това в райони като болници, сауни, плувни басейни и т.н. те могат да представляват интерес, въпреки че не са алтернатива на нормалните операции по почистване.	Ниска, увеличава се в конкретни области
Покритие; бактерицидно	Бактерицидните покрития убиват бактериите и други микроорганизми, като например водорасли или гъбички, които се опитват да оцелеят върху покритата повърхност. Това може да бъде важна функционалност за мебелите на големи обществени места като метро, влакове, офиси, дневни центрове, болници или биоиндустрията, където покритието може да спомогне за намаляването на риска от инфекция от един човек или животно към друго и така да предотврати разпространението на зарази.	Ниска, увеличава се в конкретни области

ТАБЛИЦА 2 Наноматериали, доминиращи след нанопродуктите, използвани в мебелната индустрия през 2012 г.

Принос към продукта →	Устойчивост на надраскване	Лесно за почистване	Антиграфити	Стабилност на UV/светлина	Самопочистващи свойства	Анти-микробно
Наноматериал						
SiO ₂	X	X	X			
TiO ₂ /ZnO				X	X	X
CeO ₂				X		
Ag						X
CuO						X

- заместването на опасни пожароустойчиви материали с нови системи, базирани на MNM;
- използването на нови техники на лепене и формирането на MNM-базирани лепила;
- проектирането на интелигентни мебели, като кухненски шкафове,

които усещат че ви свършват спалните или стол, който променя цвета си според ежедневното желание на клиента.

Преглед на различните продуктови групи, които са налични и се използват, е даден в таблицата по-долу.

През 2012 г. сред наноматериалите, използвани в различните продуктови групи за мебели (Таблица 1), преобладават nano-SiO₂, nano-TiO₂ и nano-Ag. Таблица 2 обобщава главните 6 наноматериала, които се срещат най-често в различните нанопродукти за мебели. Таблица 2 осигурява също и



Полирна повърхност на MDF плоскост с бамбуков горен слой, обработен с високоустойчив на надраскване лак, базиран на Nano-SiO₂.

преглед на главните функционалности, които въвеждат в продукта. Тези наноматериали по принцип могат да бъдат добавени към почти всеки базов продукт. Например, необходима е само относително малка модификация на наноматериала, за да се промени от покритие на разредителна основа към такова на водна основа или от покритие за дърво към покритие за метал. И е въпрос на концентрация да се промени едно водоустойчиво покритие към лесно за почистване покритие.

Примери за наноматериали или продукти могат да бъдат открити в разнообразни бази данни или продукти, съдържащи наноматериали, налични на пазара. Повечето от тези бази данни са насочени към публика от потребители (т.е. институт Woodrow Wilson³, Nanowerk⁴, Nanodaten⁵, Bund⁶ и Nanodatenbank⁷). Никоя от тях не съдържа материали или продукти конкретно за мебели. Очевидно все още трябва да се преодолеят множество бариери преди пазарът да може да се възползва в широк мащаб от MNM.

ФАКТОРИ, ОГРАНИЧАВАЩИ ИЗПОЛЗВАНЕТО НА НАНОМАТЕРИАЛИТЕ В МЕБЕЛНАТА ИНДУСТРИЯ

Въпреки че потенциалните възможности на MNM за мебелната индустрия може да са обещаващи, широкомащабното въвеждане на наноматериали в мебелните продукти се възпрепятства от множество пречки. Най-важните фактори, които ограничават приложението към настоящия момент, са обобщени по-долу.

РАЗХОДИ СПРЯМО ПОЛЗИ

Повечето MNM са относително нови вещества. Обемите на годишното производство са все още малки, а в следствие на това разходите са високи. В резултат на това MNM често биват считани за твърде скъпи като заместител на съществуващите алтернативи. Но това положение се променя с постепенното нарастване на обемите. Nano-TiO₂ е пример за MNM, който е достигнал точката на ценова ефективност като UV блокиращ агент при покритията.

ДЪЛГОСРОЧНА ПРОИЗВОДИТЕЛНОСТ

Поради това, че са нови много MNM все още трябва да докажат своята дългосрочна издръжливост. Конвенционалните производствени процеси може да трябва да бъдат адаптирани, а производителите и потребителите трябва да вярват на тяхната производителност за да могат производителите да вложат инвестиции в тази нова техника. В резултат на това MNM се използват предимно в покритията. Обаче с нарастването на опита и увереността, може да се очаква, че MNM ще намерят пътя си към по-сложни, по-взискателни материали. Наноцелулозните влакна са пример за MNM, който може да се използва в близко бъдеще за подсилване както на покритията, така и на композитните материали.

ВЪПРОСИ, СВЪРЗАНИ СЪС ЗДРАВЕТО И БЕЗОПАСНОСТТА

За аспектите, свързани със здравето и безопасността на отделните MNM се знае малко. Но има достатъчно основания да се подозират по-кри-

тични вредни ефекти в сравнение с по-грубите материали като следствие на малкия размер и наноспецифичната реактивност на MNM. Несигурността по отношение на аспектите, свързани със здравето и безопасността на MNM ограничава мебелните производители при употребата на MNM в производството на мебели. Несигурността води до загриженост за здравето и безопасността на техните работници, потребители и околната среда. Това води също и до загриженост по отношение на риска от излагане на MNM и съответните мерки за контрол по време на приложението и употребата, както и в края на фазата. Затова е от съществена важност информация за безопасното приложение и употреба на MNM да бъде предадена по цялата верига на мебелния продукт: от производителя на груб материал, до мебелния производител, до крайния(те) потребител(и) на мебелния продукт. Неопровержимата и надеждна информация от доставчика дава възможност на мебелния работодател да изпълни своите задължения да защити работниците от рискове, свързани с MNM. Когато информацията за приложението и употребата бъде предадена между участниците в стойностната верига на мебелите, мебелната индустрия ще може да използва MNM по безопасен начин и да се облагодетелства от потенциалните възможности, осигурявани от MNM.

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

СЪОБРАЖЕНИЯ, СВЪРЗАНИ СЪС ЗДРАВЕТО И БЕЗОПАСНОСТТА

ВЪВЕДЕНИЕ

Наноматериалите могат да бъдат опасни за хората от техните традиционни миниатюрни еквиваленти:

- Защото могат да проникнат в човешките тъкани по-лесно;
- Защото техните прахове могат да демонстрират характеристики на газове, което влияе на миграцията им и профила на излагане;
- Защото могат да бъдат транспортирани през нервната система, през плацентата или да проникнат в кожата
- Защото тяхната форма може да предизвика специфични реакции на токсичност като възпаление и оксидативен стрес;
- Защото имат по-голямо съотношение повърхност към обем (или повърхност към маса), завишавайки тяхната химическа реактивност;
- Защото могат да демонстрират различни химически свойства, като например да станат каталитично активни;
- Защото могат да демонстрират различни физични свойства, като например електрическа проводимост или завишена разтворимост.

Въпреки че настоящите познания са недостатъчни за прогнозиране на токсичността въз основа на състава и морфологията на наноматериалите, може да се очаква, че профилът им на токсичност е поне отчасти свързан с уникалното химическо и физично поведение, което ги прави интересни за иновации при продуктите на първо място. Но, независимо от свойствените им опасности, ключът към всеки здравен риск, възникващ от наноматериалите или продуктите, е вероятността за излагане. Когато излагането бъде ефективно предотвратено, няма да съществува риск за здравето.

НЕЖЕЛАНИ ЕФЕКТИ ВЪРХУ ЗДРАВЕТО ОТ НАНОМАТЕРИАЛИТЕ

Няма цялостен "ефект върху здравето от наноматериалите". Всеки наноматериал ще има свои собствени уникални нежелани ефекти върху здравето. От онези MNM, които доминират в нанопродуктите, използвани в момента в мебелите, само токсичността на TiO_2 е относително добре разбрана. За разлика от това токсичността на TiO_2 и Ag (нано-сребро), другите два най-често използвани MNM, е много по-слабо разбрана, а за всички други MNM данните за токсичност са оскъдни или не съществуват.

Поради многото неизвестни по отношение на нежеланите ефекти върху здравето на всеки отделен наноматериал е разумно да се събере всички известно и да се потърсят общи тенденции. Здравните ефекти от наноматериалите, които се наблюдават най-често, са възпаление и оксидативен стрес. При достатъчна доза възпалението и оксидативният стрес могат да доведат до клетъчна смърт или формиране на белезна тъкан, например в белите дробове. Неестествен клетъчен растеж, ДНК увреждания и хормонални разстройства са другите ефекти, които могат да се получат от тях. Задълбочено проучване на наличните познания за проблемите, свързани със здравето и безопасността от наноматериалите, е осигурено от Aschberger и колектив. (2011)⁸. Тези общи здравословни ефекти могат накрая да се проявят като възпаление на дихателните пътища, бронхит, астма, сърдечно-съдови заболявания, рак или ефекти върху развитието на поколението. Сензитивитация на изложената кожа също се споменава като възможен

нежелан ефект, например в случай на реактивни биоцидни MNM като TiO_2 , Ag или SiO_2 (вж. по-късно). Все пак настоящите данни са недостатъчни за потвърждаване на ефектите на сензитивитация от MNM.

НЕЖЕЛАНИ ЕФЕКТИ ОТ TiO_2

През 2011 г. NIOSH (Национален институт за трудова заетост и здраве) прегледа всички налични научни данни за профила за здраве и безопасност на TiO_2 . NIOSH⁹ стигна до заключението, че няма достатъчно свидетелства за категоризиране на TiO_2 като потенциално канцерогенна на трудовото място субстанция. Но, още по-интересното е, че NIOSH стига до заключението, че наблюдаваният канцерогенен ефект за TiO_2 е предизвикан чрез вторичен механизъм, което означава, че този ефект не е "химически специфичен", а "специфичен за частиците", предизвикан от факта, че TiO_2 не е разтворимо и с нано размер. Затова подобен ефект може да се очаква за други неразтворими MNM. Освен това NIOSH стига до заключението, че прилагането на тънко покритие около всяка TiO_2 частица явно увеличава канцерогенната й потенциалност, и че морфологията (тъй като е аморфна и кристална) явно няма значителен ефект върху канцерогенността.

НЕЖЕЛАНИ ЕФЕКТИ ОТ SiO_2

В сравнение с TiO_2 профилът на токсичност на втория наноматериал, SiO_2 , е още по-малко разбран. SiO_2 може да се произвежда в аморфна или кристална форма и в голямо разнообразие от форми и

⁸ Aschberger A, Micheletti C, Sokull-Kluttgen B and 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, April 2011

морфологии. В зависимост от точната структура тяхната физична и химическа реактивност е различна, а техният профил на токсичност също може да бъде различен. Napiersky и колектив (2010)¹⁰ са прегледали различните форми и начини за синтез, описали наличните познания за действието на механизмите на токсичност. Те стигат до заключението, че токсичността на папо-SiO_2 изглежда най-силно свързана с кристалната му структура. Открито е, че кристалният папо-SiO_2 причинява оксидативен стрес и в следствие ДНК и мембранни увреждания. За разлика от това, аморфната форма на папо-SiO_2 е тази която се използва най-често от индустрията за подобряване на производителността на продуктите. Употребата в устойчиви на над-раскване лакове е пример за това. Токсичността на аморфния папо-SiO_2 се счита за много по-ниска от тази на кристалния папо-SiO_2 и в следствие на това само ограничен брой проучвания са изследвали допълнително точния му профил. Ограничените налични разработки предполагат, че папо-SiO_2 няма отношение към прогресивната фиброза на белите дробове, но може да доведе до остро белодробно възпаление във високи дози. Все пак може да се окаже, че тази картинка трябва да се промени в зависимост от точния дизайн на аморфния папо-SiO_2 . Стават налични все повече и повече проучвания, които посочват силното взаимодействие между папо-SiO_2 и пептидите, големия ефект от площта на повърхността върху реактивността на този наноматериал и зависимостта на токсичността от всяка модификация на повърхността. Взаимодействието с пептидите, например, може да предположи алергенна възможност (сходна с епоксидните продукти), а е важно също и, че различните проучвания считат токсичността за резултат от използването на различни тестове.

Но Napiersky и колектив (2010 г.) и включената справочната литература предполагат, че нано-типичните рискове, свързани със здравето и без-

опасността, за работниците възникват най-вече, когато праховете на суровите наноматериали се произвеждат и се борави с тях. В суспензията или в твърда матрица, те заявяват, че папо-SiO_2 е фиксирано и излагането чрез вдишване може да бъде очаквано като много ниско.

НЕЖЕЛАНИ ЕФЕКТИ ОТ NANO-AG

Токсичността на среброто е проучена много интензивно в миналото, демонстрирайки, че среброто е относително нетоксично за хората, но може да бъде изключително токсично за организмите от околната среда. За разлика от това микроскопично сребро, профилът на токсичност на папо-Ag е по-малко добре разбран. И в двата случая токсичността се определя от емисиите на сребърни йони (Ag^+). Но при папо-Ag самата наночастица може да причини повишена токсичност, тъй като при излагане може да демонстрира различно разпространение в човешкото тяло (или в околната среда) в сравнение със сребърните частици с по-голям размер. Например в проучванията за токсичност в околната среда е било наблюдавано, че папо-Ag действа като Ag^+ -бомба на микроорганизмите. Преглед на наличните данни, които описват профила на токсичност на папо-Ag са дадени в скорошно проучване от TNO (2011)¹¹.

Но, въпреки настоящата липса на цялостен профил на токсичност на папо-Ag , съществуват ясни признаци, че е необходимо благоразумие при прилагането на папо-Ag в мебелните продукти. Едно от съществените приложения на папо-Ag е за медицинско третиране на високочувствителни рани, бактериални инфекции или като дезинфектант за бактериални щамове, които са много персistentни и/или са станали резistentни към другите антибиотици. Все пак погрешната употреба може да допринесе за развитието на бактериална устойчивост към среброто (вж. TNO 2011), а когато това стане, може да има огромен ефект върху здравето на човека.

ГРАНИЦИ НА ТРУДОВО ИЗЛАГАНЕ

За оценка на безопасността на работното място често се използват границите на трудово излагане (OEL). Настоящите научни познания са твърде ограничени, за да предложат здравни OEL за повечето наноматериали. Само за ограничен брой наноматериали се предлагат здравните OEL препоръчителна граница на излагане (REL) или извлечено ниво без ефект (DNEL) от компаниите за техните произведени наноматериали или от изследователски организации. Таблица 3 обобщава този подбор.

Като алтернатива, докато не бъдат разработени стабилни здравни наностойности, като прагматични изходни нива могат да се използват временни нано-референтни стойности. Различни инициативи се заеха с възможностите за изготвяне на схема за извличане на общи референтни стойности за MNM, като например немския German IFA (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung) и британския BSI (British Standard Institute). В Холандия асоциациите на работодателите и на работниците стигнаха до взаимно споразумение да използват такива изходни нива за трудовото излагане: така наречените временни нано референтни стойности (NRV). През март 2012 г. беше публикувана NRV схема от Холандския икономически съвет (SER)¹² като официален съвет към Холандското министерство по социалните въпроси и заетостта, показана в Таблица 4.

Извлечените NRV трябва да се използват като прагматични изходни нива – те не гарантират, че излагането на наноматериали под тези стойности е безопасно. NRV могат да се използват, при условие че ЕС или индивидуалните страни членки не са изготвили таблица на здравните нано-OEL, или при условие че не са налични специфични Здравни граници на трудово излагане (HBR-OEL) или Извлечени нива без ефект

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

¹¹ van Manen - Vernooij B, le Feber F, van Broekhuizen FA, van Broekhuizen P (2011) Pilot »Kennisdelen Nano in de verketen«, TNO Report V20123.

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

ТАБЛИЦА 3 Предложения за OEL, REL и DNEL за конкретни наночастици

ВЕЩЕСТВО		OEL или REL mg/m ³	DNEL mg/m ³	Справка
MWCNT (Baytubes) *	8 ч TWA**	0,05		Pauluhn, 2010
MWCNT (Nanocyl)	8 ч TWA	0,0025		Nanocyl 2009
CNT (SWCNT и MWCNT) *	8 ч TWA	0,007		NIOSH 2010
Fullerene		0,8		NEDO-2 2009
Ag (18-19 nm)	DNEL		0.098	Stone et al 2009
TiO ₂ (10 -100 nm) (REL) **	10 ч/ден, 40 ч/седмица	0,3		NIOSH 2011

* CNT = Карбонова нанотръба; SWCNT = едностранна CNT; MWCNT = многостенна CNT

** REL = Препоръчителна граница на излагане; TWA = Времево претеглено средно

ТАБЛИЦА 4 Холандската схема за Предварителни нано референтни стойности (NRV) според препоръката на SER през март 2012 г.

КЛАС	ОПИСАНИЕ	ПЛЪТНОСТ (кг/м ³)	NRV (TWA 8 ч)	ПРИМЕРИ
1	Твърди, биостойчиви нанотръби, нановлакна и нанопръти, за които ефекти, подобни на азбеста, не се изключват	-	0,01 влакна/см ³ (= 10 000 влакна/м ³)	SWCNT, MWCNT или метално-оксидни влакна, за които не се изключват подобни на азбеста ефекти от производителя.
2	Биостойчиви наноматериали на гранули в диапазона от 1 до 100 nm	> 6 000	20 000 частици/см ³	Ag, Au, CeO ₂ , CoO, Fe, Fe _x O _y , La, Pb, Sb ₂ O ₅ , SnO ₂
3	Биостойчиви наноматериали на гранули в диапазона от 1 до 100 nm	< 6 000	40 000 частици/см ³	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiN, TiO ₂ , ZnO, наноглина Технически въглерод, C ₆₀ , дендримери, полистирен нанотръби, нановлакна и нанопръти, за които ефекти, подобни на азбеста, изрично се изключват
4	Не-биостойчиви наноматериали на гранули в диапазона от 1 до 100 nm	-	Приложими OEL	напр. мазнини, силоксани, сол (=NaCl)

(DNEL) налични от документацията на REACH. Действията в сътрудничество между холандските социални партньори, които доведоха до NRV схемата и официалният ѝ статут като SER съвет я правят уникална сред другите подходи. Уникална е и определбената мярка: брой наночастици на см³, което изразява настоящото разбиране, че реактивността на наноматериалите е свързана с площта на повърхността вместо масата. Приложението на NRV схемата на европейско ниво се насърчава от Конфедерацията на европейския професионален съюз (ETUC) а желанието за нейното приложение на ниво Европейски съюз в момента се проучва.

Обаче, когато се използва в даден продукт, наноматериалът не е задължително "непроменлива" частица. при много продукти наноматериалът ще реагира или ще се свърже с матрицата на продукта. Примери за това са нано-силиция при устойчивите на надраскване лакове, нано-среброто във висококачествените текстили или наноматериала, използван при електролизата. В други продукти наноматериалът остава по-хлававо вложен в матрицата на продукта, като нано-титаниевия диоксид в самопочистващите се покрития. Съдбата на наноматериала в даден продукт влияе върху нежеланите здравни ефекти и вероятността за излагане. Затова е важно да се

разбере, че токсичността може да се промени през различните етапи на живот: от патенциално опасен като суров материал до нетоксичен потребителски продукт по време на употребата и отново до опасен отпадък при окончателния етап, или когато бъде излят в околната среда. Затова централен в дебата относно здравето и безопасността при наноматериалите е въпросът за съдбата:

Какво се случва с наноматериала, след като бъде приложен и какво се случва с неговия нано-специфичен характер?

ПЪТИЩА НА ИЗЛАГАНЕ

В мебелната индустрия работниците ще бъдат изложени (почти без изключение) на нанопродукти (или под формата, под която се закупуват, или под формата, под която се разрабват, поради употреба или обработка), а не на чисти наноматериали, което означава, че излагането е предимно на:

Продукти, в които са вложени (в твърда матрица, в прах, в течност или в суспензия) наночастици (или наноматериали) и на праха или аерозолите, произведени от тези продукти, когато бъдат обработвани машинно, пръскани или прилагани по друг начин на работното място.

Това не влияе на действителното излагане на работника на наноматериали в продукта. Работата на Saber и колектив (2011a¹³,b¹⁴) не показва, че може да има значителна разлика между излагането на чисти наноматериали и наноматериали, вложени в дадено покритие. Те са проучили различни покрития (акрилни покрития и UV-третиран лак) с добавени наноматериали (nano-TiO₂, nano-SiO₂, наноглина и Технически въглерод) и са открили, че наноматериалите са демонстрирали нано-специфични възпалителни и ДНК-увреждащи ефекти, докато след влагането им в покритието или лака, профилът на токсичност на ошлайфания прах от тези нанопродукти е бил сходен с токсичността на същите продукти без наноматериали. С други думи, първата и предварителна научна работа показва, че наноматериалите, които са вложени в матрица, не е задължително да демонстрират нано-специфичен профил на токсичност, както демонстрират в чистата си форма. Това е многообещаващ първи резултат, който е от висока важност за оценката на риска от работата с наноматериали и продукти в мебелната индустрия и насърчава по-нататъшно проучване в тези насоки, за да

се определи дали се наблюдава подобен ефект при други материали и продукти.

Генерализирането на начина, по който MNM може да бъде част от нанопродукта се дели на три:

1. MNM може да бъде химически инертен, но да може да взаимодейства физически. Това води до матрица, в която се влага MNM, но не реагира химически с матрицата на продукта. По този начин наноматериалът остава "хлабав" и принципно може да излезе навън.
2. MNM може да бъде химически реактивен. Това води до химическо свързване между MNM и матрицата, което прави малко вероятно наноматериалът да излезе навън.
3. MNM може да бъде химически или физично реактивен и да се свърже химически при повърхността на матрицата. По този начин наноматериалът не е вероятно да излезе, но може да настъпи излагане при директен контакт с повърхността. Бактерицидните повърхности са пример за това.

В следните три подчасти се хвърля светлина върху трите различни начина, по които работниците в мебелната индустрия могат бъдат изложени на наноматериали от продуктите, с които работят. Поради самата природа на техните ежедневни дейности и продуктите, с които обикновено работят, излагането чрез вдишване на прах с наноматериали (от рязане, шлайфане, пробиване, съшиване или машинна обработка) или аерозоли от боя или пръскане на лепило са най-вероятно доминиращите сред рисковете за здравето. Проникването през кожата също може да играе роля (въпреки че е по-малка), например при повърхностно реактивни вещества като бактерициди могат да се предвидят трудови здравни проблеми. Може да се очаква също и излагане чрез поглъщане. Наноматериалите, които се отстраняват от белите дробове или

областта на носа, ще бъдат поглънати със секретите и има шансове за поглъщане на прах или боя, съдържащи наноматериали, на обяд или с кафето, когато ръцете и лицето не са добре измити.

Излагането на наночастици при транспортирането на твърди мебелни части като нано-подобни керамика, стъкло, стомана, пластмаса, композити, изолационни материали, бетон, дърво или повърхности, обработени със закалени покрития, се очаква да бъде много малко поради факта, че в тези случаи наноматериалите би трябвало да се съдържат в твърда матрица. Все пак е препоръчително, в случай на несигурност, да се избягва контакт и в тези ситуации като се носят предпазни ръкавици.

ИЗЛАГАНЕ ЧРЕЗ ВДИШВАНЕ И ТИПИЧНИ ЗДРАВНИ СЪОБРАЖЕНИЯ

Излагането на наноматериали чрез вдишване може да настъпи, когато на работното място се получат наночастици във въздуха, или заради това, че процесите произвеждат прах или аерозоли, или защото се борави с прахове с наноматериали. В мебелната индустрия повечето наноматериали влизат на работното място като част (съставка) от даден нанопродукт, като например покритие или обработен текстил. В този конкретен проект не е наблюдавано боравене със сурови наноматериали. В индустрията са наблюдавани добавяне на матиращи агенти за покрития и лакове и определени пигменти (доставяни в суспензия), базирани на нано-силиций.

Разнообразни проучвания показват, че наночастиците могат да проникнат в белодробната тъкан и да достигнат кръвния поток. Наночастиците могат също и да достигнат мозъка през нервната система на носа. Там те могат да пресекат бариерата кръв-мозък или да бъдат транспортирани по-нататък през нервната система.

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

Тези два механизма могат да играят главна роля при развитието на определени сърдечни заболявания или такива на централната нервна система.

Една група наноматериали, която заслужава специално внимание, са тръбните наноматериали. Преди няколко години карбоновите нанотръби получиха внимание в световен мащаб заради подозренията за техния мезотелиомален ефект (рак на конкретна част от белите дробове или перитонеума). Но по-нататъшно проучване по въпроса разкрива, че токсичността на карбоновите нанотръби (и други нанотръби) не е силно зависима от точната форма и функционалност на наноматериала. Щателен преглед на настоящите познания по темата е осигурено от Zhao и Liu (2012 г.)¹⁵. Като първи предпазен подход все пак е препоръчително да се избягва излагането на нанотръби, пръти, влакна, освен ако подобните на азбеста ефекти не са изрично изключени от производителя на наноматериала.

Тръбните (или подобни на пръти) наноматериали заслужават специално внимание при оценката на здравето и безопасността на работниците, потребителите и околната среда. Използването на карбоновите нанотръби не е наблюдавано в мебелната индустрия към настоящия момент. Но на фона на техните уникални електрически свойства и потенциалът им да действат като подсилващи нишки, алтернатива за пожароустойчивост и за устойчивост на растеж на водорасли, използването им в бъдеще може да се предвиди.

ИЗЛАГАНЕ ЧРЕЗ КОЖАТА

Традиционно кожата се счита за добра бариера срещу частици. Обаче, когато кожата е нарушена (напр. разкъсана, повредена) или под стрес (например при ставите), наночастиците могат да проникнат в кожата. Освен това фоликулите на главата и порите представляват места по

кожата, където може да настъпи проникване на наночастици. След като наночастицата пресече кожната граница, трябва да е ясно, че кожната тъкан отдолу и кръвният поток са първите ѝ две цели. Посредством кръвта наночастицата може да бъде транспортирана по-нататък към други органи. Самата кожа също може да бъде целеви орган. Към днешна дата развитието на сензитивизация на кожата в следствие на MNM излагане не е добре проучено. На фона на функционалността на някои MNM, предназначени например за разрушаване на органичен материал или действащи като биоцид, ефектът на сензитивизиране не може просто да бъде изключен без по-нататъшно проучване. За nanop-SiO_2 неговата реакция с пептиди предполага възможен потенциал за сензитивизация, който трябва да бъде допълнително проучен. Затова кожата, като начин на излагане, заслужава специално внимание в мебелната индустрия, например, когато работата включва генериране на наноматериал, съдържащ прах, или когато отлагания от съдържащ наноматериал прах останат на работното място.

ИЗЛАГАНЕ ЧРЕЗ ПОГЛЪЩАНЕ

Поглъщането не включва само наноматериали, които се поглъщат директно (през устата), а може да се отнася и до наночастици, които са били вдъшани и отстранени от белодробната система със секрета и погълнати след това (наричано вторично поглъщане). Наночастиците могат да бъдат абсорбирани в червата и да навлязат в кръвния поток както се случва обикновено с хранителните вещества.

ИЗЛАГАНЕ НА КРАЙНИЯ ПОТРЕБИТЕЛ

Въпреки че крайният потребител на мебелния продукт няма да обработва (произвежда) активно продукта, може да се наблюдава излагане на нано-

материали. Особено понеже може да има интензивен (кожен) контакт с горния слой на продукта (стол, маса...). Но излагане ще настъпи, само ако наноматериалът е по някакъв начин "мобилен", например какъвто е случаят с пластификаторите, или ако наноматериалът се намира в горната част на матрицата, какъвто е случаят за бактерицидите. Но при оценката на тези рискове от излагане на наноматериали трябва да се осъзнае, че наноматериалите често са предназначени да се обвързват или влагат в матрицата на материала. Поради тази причина излагането на крайния потребител ще бъде ниско за много приложения. Все пак възможното излагане на крайния потребител трябва да бъде сериозна тема за размисъл при проектиране на крайния мебелен продукт.

¹⁵ Zhao X and 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

ОРГАНИЗИРАНЕ НА БЕЗОПАСНО РАБОТНО МЯСТО

РАБОТАТА С НАНОМАТЕРИАЛИ

по отговорен начин е очертана от предохранителния принцип, обявен от Европейската комисия и социалните партньори на мебелната индустрия. Принципът не е регулаторен, а по-скоро принцип на работа, състоящ се от 5 градивни блока:

тивни мерки за избягване или намаляване на излагането до минимум. *Ръководството за безопасна работа с наноматериали и нанопродукти*, разработено от Холандските социални партньори представлява пример за такъв инструмент. Други инструменти се концентрират върху извличането

СЦЕНАРИИ ЗА ИЗЛАГАНЕ НА РАБОТНОТО МЯСТО ЗА МЕБЕЛНАТА ИНДУСТРИЯ

През последните години се публикуват все повече и повече проучвания изучаващи възможното излагане на работниците на наноматериали в реални условия. Главна централна точка на тези проучвания е възможното излагане по време на дейности по шлайфане или пръскане и при работа с прахове с наноматериали. Всички предварителни открития сочат в една посока, заключавайки, че излагането на свободни наноматериали се наблюдава само при работа с чисти наноматериали или прахове с наноматериали. След като един наноматериал бъде вложен в матрица, вече не се наблюдава излагане на чистия наноматериал. Вместо това излагането, наблюдавано при дейности по шлайфане или пръскане, обикновено се състои от продуктова матрица с наноматериалът, вложен в тази матрица. Извършените в контекста на настоящото проучване замервания на излагането на работното място с в съгласие с тези предварителни открития.

При първия подход работата с MNM в мебелното производство може да бъде категоризирана в три рискови "зони":

С НАЙ-ВИСОК РИСК са онези дейности, при които се борави с чисти MNM на прах. Първите действия за намаляване на излагането трябва да бъдат:

- (1) да се проучи дали има възможност за заместване с алтернативен продукт с известни здравни рискове и такива за безопасността;
- (2) да се поиска от доставчика да осигури MNM под формата на течност или паста;

ТАБЛИЦА 5 Градивни блокове за предохранителния подход при работата с наноматериали (MNM) в мебелната индустрия

1. Когато има достатъчно налични данни за определяне на рисковете за здравето и безопасността на MNM, излагането на работниците в мебелната индустрия трябва да бъде предотвратено.
 - Избягвайте излагането на MNM в съответствие с превантивната стратегия.
2. Поради несигурността по отношение на рисковете за здравето и безопасността на MNM, производителите и доставчиците трябва да уведомяват потребителите си надолу по веригата в мебелната индустрия относно MNM в своите материали или продукти.
 - Декларация за MNM съдържанието и възможното освобождаване от продукта или материала през производствената верига.
 - Уведомление за MNM съдържанието и възможното освобождаване от продукта или материала в централен регистър.
3. Регистрирането на излагането на работното място позволява ранни мониторинг и ретроспективно изследване на неблагоприятни ефекти върху здравето на MNM при работниците в мебелната индустрия.
 - Еквивалент на регистрацията на канцерогенни елементи: нано-влакна и канцерогенни, мутагенни, репротоксични или сензитивизиращи MNM
 - Еквивалент на регистрацията на репротоксични вещества: всички други неразтворими MNM.
4. Прозрачността на комуникацията относно риска е от съществена важност за служителите и работодателите с цел осигуряване на безопасно работно място при работа с MNM в мебелната индустрия.
 - Информация за MSDS (Информационен лист за безопасност на материалите) относно известните нано-рискове, боравенето и липсата на познания
 - Информация за безопасното приложение и употреба, например под формата на ръководство с инструкции
 - Изискване на Доклад за химическата безопасност (REACH) за веществата >1 тон/годишно/компания
5. За оценката на безопасността на работното място е необходимо получаване на нано-OEL (Граници на излагане при работа) или използването на нано референтни стойности.
 - За наночастиците, които могат да бъдат освободени на работното място.

Прилагането на предохранителният подход на практика е сложно. Разработени са разнообразни инструменти в подкрепа на работодателите и работниците относно този процес. Един инструмент цели подпомагането на работниците и работодателите в оценката на здравния риск на работното място при работа с MNM и да им помогне да заложат преван-

на Граници на трудово излагане (OEL). Заедно *Ръководството* и NRV-схемата могат да бъдат считани за добре практика за организирането на предохранително работно място. На ниво ЕС, в няколко други държави-членки на ЕС са в процес подобни инициативи.

ФИГУРА 1. Пръскане с високо налягане в кабината за пръскане. Въздушният поток на вентилационната система е представен от стрелката: зелената показва нисък брой наночастици, червената показва висок брой наночастици.



- (3) да се предотврати всякакво излагане (чрез екран за работника, чрез вентилация, за предпочитане е да се използва затворена клетка или чрез използване на роботизирани ръце при напълно затворен и автоматизиран процес, или чрез лични защитни мерки).

СЪС СРЕДЕН РИСК са дейностите, извършвани с материали, съдържащи MNM (течни или твърди), напр. бои, лакове, лепила, композити или текстил. Пръскане, шлайфане, полиране, рязане или друг вид машинна обработка на съдържащи MNM материали представляват примери за дейности с висок риск на излагане, които могат лесно да настъпят в мебелната индустрия. При тези случаи излагането на MNM-съдържащи прах или аерозоли може да бъде очаквано и трябва да бъде избягвано. Първите действия за контролиране на всякакъв риск от излагане трябва да бъдат:

- (1) да се предотврати образуването на прах и аерозоли възможно най-много от техниката на приложението,
- (2) да се приложи ефективна вентилационна система и
- (3) да се прилагат мерки за лична защита срещу вдишване и контакт с кожата.

С НИСЪК РИСК са дейности като боравенето с твърди или течни материали съдържащи MNM, без образуване на никакъв прах или аерозоли. Пренасянето на дървена плоскост с MNM покритие или кутия с MNM боя от място А до място Б е пример за такава дейност. MNM се съдържа в матрицата и не може да се пренесе лесно при докосване. Все пак е препоръчително да се избягва контакт с

кожата като се носят предпазни ръкавици, например при транспортиране на мебелни продукти, обработени с бактерицидни покрития, които са повърхностно реактивни.

В случай на дейности с висок и среден риск с MNM или съдържащи MNM материали, допълнително се препоръчва да се наблюдава действителното излагане на наночастици на съответния(те) работник(ци). За предпочитане е това да се извършва преди и след организиране на допълнителни мерки за намаляване на излагането, за да се провери ефективността на предприетите мерки и необходимостта от допълнителни мерки за контрол на излагането.

По-долу са описани основните открития по отношение на мерките за излагане на работното място в контекста на настоящото проучване. Бяха предприети мерки на работното място с използване на времевы броячи на наночастиците (NanoTracer, Philips Aerasense), които измерваха наночастиците, налични във въздуха и техният среден диаметър. Съставът на наночастиците, налични във въздуха бе анализиран с използване на Сканиращ електронен микроскоп, комбиниран с Енергийно дисперсивна рентгенова спектроскопия (SEM/EDX¹⁶). На пазара са налични различни аналитични техники за оценяване на излагането на наноматериали на работното място. За цялостна оценка е важно най-малко:

1. да се определи количествено излагането в количество наночастици в резултат на работната дейност
2. да се определи химическото съдържание на тези наночастици

Следните случаи са базирани на краткосрочни наблюдения. Те служат само като вдъхновение за създаване на превантивни мерки, които да бъдат предприети на конкретното работно място.

Пръскане с бои, лакове или лепила

при пръскането с нанопроduct вдишването на аерозоли е потенциално най-важният риск от излагане и поради тази причина пръскането и работата с прахови материали трябва да се избягва, когато това е възможно. Рисковете от излагане са по-малки, когато се използва четка или ваялак, отколкото когато се използва пистолет за пръскане. Трудовите излагания са по-малки също, когато процесът на пръскане се извършва автоматично в затворена среда от роботизирана ръка, отколкото когато пръскането се извършва ръчно.

НАБЛЮДАВАН СЛУЧАЙ 1: ПРЪСКАНЕ С ВИСОКО НАЛЯГАНЕ на съдържащ MNM лак върху дървени плоскости бе извършено в камера за пръскане, показана на Фиг. 1. Не взети никакви специални мерки за предотвратяване на излагането на MNM с изключение на нормалната защита срещу високоразтворим лак. Беше наблюдаван голям градиент на излагане, указан от стрелката на Фиг. 1. При работника излагането на MNM беше много ниско. До вакуумната стена измерените концентрации бяха много по-високи. Това наблюдение предполага, че една добре проектирана вентилационна система е ефективна за отстраняването на MNM от зоната на дишане на работника. Все пак не са установени базирани на здравето нано-OEL за този MNM, за да се

¹⁶ SEM/EDX анализите бяха извършени от Университета в Утрехт (NL), Отдел по електронна микроскопия, със съдействието на JA Post и JW Geus.



оцени излагането на работника. При сравнени на тази работна дейност с NRV като пример за добра практика, не се изискват задължителни допълнителни мерки за контрол на излагането. Въпреки това е препоръчително да се носи подходяща лична защита. Все още съществува несигурност по отношение на дългосрочните неблагоприятни ефекти от внезапни пикови излагания или ниски дози, която обосновава избягването на излагане на MNM винаги, когато това е възможно.

Когато съществува риск от излагане на MNM аерозоли или прах, е важно вентилационната система да бъде оборудвана с HEPA филтър, да се носи респираторна маска, изработена с FFP3 филтър и очила, нитрилни ръкавици (за предпочитане два чифта) и Тувек© (или подобен нетъкан) костюм за защита на кожата.

ФИГУРА 2. Покриване на възглавница на зъболекарски стол със спрей с помпа и мек парцал.



НАБЛЮДАВАН СЛУЧАЙ 2: ПРЪСКАНЕ С НИСКО НАЛЯГАНЕ НА MNM ПОКРИТИЕ бе извършено с ръчен спрей с помпа. Дейността е показана на Фиг. 2. Спреят беше използван за навлажняване на кърпа, с която бе обработена повърхността на възглавницата. Стаята не беше вентилирана. Пръскането бе извършено на височина на хълбока. Не бе отчетено MNM излагане. Този случай предполага, че внимателното пръскане със спрей с ниско налягане може да доведе до ниско, невъзможно за отчитане излагане, а в следствие на това и, че не се изискват допълнителни мерки за контрол на излагането за предотвратяване на вдишването на MNM. Трябва да бъде приложена защита за кожата.

Сред другите фактори излагането на MNM зависи от действителното поведение на работника по време на дей-

ността с MNM и интензивността и продължителността на работата. Препоръчва се винаги да се оценява ефективността на мерките за контрол на излагането, за предпочитане чрез количествен и качествен анализ.

Шкурене и полиране на бои и лакове

НАБЛЮДАВАН СЛУЧАЙ 3: ШКУРЕНЕ НА ДЪРВЕНИ ПЛОСКОСТИ, ОБРАБОТЕНИ С ВИСОКОУСТОЙЧИВ НА АДАРСКВАНЕ ЛАК.

При шлайфане се образуват наночастици като част от общия образуван от шлайфането прах. Наночастиците допълнително се образуват от двигателя на машината за шлайфане. Наличните данни показват, че нискоенергийното шлайфане произвежда малко наночастици. Високоенергийното шлайфане произвежда повече наночастици. Наличните данни предполагат и сходни емисии на наночастици от покрития съдържащи и покрития несъдържащи добавки с наноматериали. Работата на Saber и колектив (2011 г.) допълнително предполага, че прахът от шлайфането на съдържащи наноматериал бои може да бъде сходен токсичен като праха от шлайфане на същата не нанобоя. Затова на фона на настоящите познания не може да се приема, че има *допълнителен* риск от излагане на наночастици, причинен от разчупване/абразия на повърхности, обработени с нанопокрития. Но, в зависимост от матрицата и времето, за което вдишаните свръхфини частици остават в белите дробове, остава възможността матрицата да се разтвори в белодробната течност, излагайки наноматериалите, които са били вложени в матрицата.

Когато човек работи с твърд (не прахов) нанопроduct, вероятността от излагане на наноматериалната със-



ФИГУРА 3. Два примера за мерки за контрол на излагането за предотвратяване на излагането на MNM при шлайфане или полиране на съдържащи MNM материали. Вляво: цех с вакуумна вентилация; вдясно: оптимална защита с нитрилни ръкавици, костюм Tyvek и респираторна маска с FFP3 филтър.

тавка зависи от взаимодействието ѝ с матрицата, в която (или върху която) се съдържа тя. Когато MNM е инертен, но с възможност за физическо взаимодействие, това води до матрица, в която наноматериалът е вложен, но не химически свързан с матрицата. По този начин MNM остава "хлабав" и принципно може да излезе, повишавайки риска от излагане при докосване. Може също да се предположи, че MNM е химически свързан към повърхността и реактивен, например бектирицидна повърхност. В този случай излагането на MNM също може да доведе до нежелани ефекти. Само когато MNM е вложен и фиксиран в матрицата, излагането е малко вероятно.

Шкурено на дървени плоскости от наблюдаван случай 3 бе извършено в невентилирана работилница. Машината за шлайфане беше оборудвана със собствена изходна вентилация. Беше наблюдавано излагане на MNM при сухо шлайфане и при полиране. Когато тези дейности бяха преустановени, излагането намаля бързо. При дейности по мокро шлайфане не бе измерено излагане на MNM. Настоящото замерване предполага, че сухото шлайфане и полиране водят до MNM излагане, което може да бъде по-високо от препоръчителното според холандската NRV схема, особено когато шлайфането отнема цял работен ден. В този случай работата в не вентилирана среда не е ефективна за контролирането на излагането и трябва да бъдат инсталирани допълнителни мерки за контрол на излагането. Примери за вакуумно-вентилирана работна маса или стена и мерки за лична защита са показани на Фиг. 3.

Освен това, когато работата бъде завършена, все пак е важно да се избягва контакт с кожата на MNM пудри, прах или течности. Например, когато върху шлайфаната плоскост

все още има прах, съдържащ MNM. Никога не използвайте въздух под налягане за почистване на този прах. При почистване на работното място трябва да се използват индустриална прахосмукачка с HEPA филтър и мокри кърпички, за да се предотврати разпространението на наночастици. Трябва да се избягва употребата на метла, четка или домакинска прахосмукачка. Разливите, празните опаковки или остатъците трябва да се етикетират и отстраняват като токсични химически отпадъци.

Рязане на текстил

НАБЛЮДАВАН СЛУЧАЙ 4: НАЙЛОНОВ ТЕКСТИЛ, обработен с водонепропускливо нанопокритие се реже с обикновени ножици. Не беше отчетено никакво излагане на наночастици. Трябва да се отдели специално внимание на това да се избегне възможното излагане на нановлакна. Въпреки че не беше отчетено излагане на влакна, съдържащи MNM, се препоръчва да се работи пред вакуумна стена или върху вакуумно вентилирана маса, когато съществува риск от излагане на влакна, съдържащи MNM.

Действителните нива на излагане варират сериозно в зависимост от фактори като специфичния продукт, точните условия на средата и конкретната работна ситуация на участващия(те) работник(ци).

ЧЕТИРИТЕ ПРИМЕРА за дейности в мебелната индустрия, посочени тук, не трябва да бъдат генерализирани по отношение на други подобни работни практики. За всеки отделен случай трябва да се направи оценка на риска, за да се прецени ефективността на мерките за контрол на

излагането на място и да се определи кои превантивни мерки да бъдат предприети, за да се защити здравето на работниците. Обаче тези четири наблюдавани случая не предполагат, че настоящите мерки за контрол на излагането, предписани за мебелната индустрия, могат да бъдат също толкова ефективни при защитата на работниците срещу излагането на MNM в продуктите с които работят.

ПРОЗРАЧНА ИНФОРМАЦИЯ ЗА РИСКА И ПРОСЛЕДИМОСТ

Има огромен проблем със "споделянето на информация за наноматериали" по цялата верига на продукта, в който те се използват, в мебелната индустрия, а и в много други сектори. През 2012 г. има малко прозрачност по отношение на присъствието на MNM в материали и продукти, налични за употреба в мебелната индустрия. Причината за това е най-вече, че европейското законодателство не изисква (все още) каквото и да било наноспецифична комуникация относно MNM, налични в материалите или продуктите, различна от изискванията, заложили за всички вещества в разпоредбата REACH (Регулиране, оценка, оторизация и ограничаване на химическите вещества) и директивата CLP (Класифициране, етиктиране и опаковане). В момента на европейско ниво се обсъжда дали и как ще бъде организирано това в близко бъдеще.

Комуникацията основно MNM в материалите или продуктите на доброволен принцип има само малък успех. Най-важните причини за липсата на комуникация, подчертани от различните акционери на мебелната индустрия, са обобщени в този доклад.

Веригата на комуникация обикновено започва от производителя на MNM, който информира производител(ите) на материала, който информира доставчика, който информира мебелния производител. Мебелният производител информира своите работници за използваните MNM и потребителите на произвежданите мебели надолу по веригата. Веригата от производители на материали може да бъде дълга. Веригата за текстилни материали например може да се състои от производител на влакна, който доставя на производител на прежда, който продава преждата на производител на тъкани материали. Обаче мебелното производство може да бъде комбинация от различни подизпълнители, помагачи при сглобяването на мебелния продукт. Има тенденция при всяка стъпка все по-надолу по веригата да се губи все повече и повече ценна MNM информация.

В комуникацията от доставчика към мебелния производител преобладават четири фактора относно липсата на проследимост на MNM в материалите. На първо място са конкуренцията и интелектуалната собственост, което води до пазене на тайна. На второ място е маркетингът. За някои материали *"нанотехнологията"* продава. За тях се твърди, че съдържат MNM, но може да няма никакви. За други материали този аргумент е по-малко убедителен. Затова те често не се *"етикират"* като нано. Само избран брой материали или продукти са правилно етикирани и съдържат конкретна информация за MNM. Трета важна причина за ограничаване не проследимостта на MNM в материалите е социалната дискусия по отношение на дадени несигурни аспекти на MNM, касаещи здравето и безопасността. Вместо да се говори за тази несигурност, тази несигурност е станала причина за конфиденциалност, за да *"не се повдигат излишни*

въпроси". Четвъртият фактор, който ограничава комуникацията, е невежеството. Доставчиците на материали често самите доставчици на материали не са информирани достатъчно и в следствие на това могат да осигурят само малко или никаква информация на мебелния производител.

Мебелният производител носи отговорността за здравето и безопасността на работниците. Освен това мебелният производител трябва да се увери, че продуктите са безопасни за употреба. Относно комуникацията, касаеща MNM, това предполага:

1. информираност (т.е. от доставчика или подизпълнителя);
2. организиране на безопасно работно място и информиране/инструктиране на участващите работници;
3. информиране на потребителите надолу по веригата по подходящ начин.

Мебелните производители наистина дават сигнал, че несигурността по отношение на здравето и безопасността често ги спира да използват MNM за продуктите си. Освен това въпросът *как да се действа в съответствие с получената информация за MNM* влияе на желанието им да знаят и да се информират за MNM, които може би вече използват. Някои мебелни производители предпочитат да не знаят, защото, когато научиш, какво трябва да направиш? Други вече са предприели мерки, като са поискали от своите доставчици и изпълнители да им докладват обратно за възможността от наличие на MNM в техните продукти.

Тази ситуация заслужава сериозно внимание. Съветът към мебелните производители е да попитат доставчиците си дали техните материали съдържат MNM и да се информират как да ги прилагат отговорно. В същото време мебелните производи-

тели трябва да бъдат уверени, че когато работят с MNM, ще могат да организират безопасна работна среда. Налични са разнообразни мерки за контрол на излагането, като специални вентилационни системи и лично защитно оборудване, които са доказали ефективността си за предотванване и при излагане на MNM. Освен това има и най-разнообразни инструменти в подкрепа на работодателите и работниците за анализ на риска, оценяване на риска, включително и план за действие за безопасната работа с MNM. Работодателите и служителите трябва да бъдат допълнително информирани, че наноспецифичната токсичност на MNM зависи от риска от излагане. Вложени и обезопасени в матрица, например, MNM могат да бъдат използвани безопасно. Обаче и когато MNM са фиксирани, излагането чрез директен контакт с повърхността на материала може да засили неблагоприятните ефекти, когато MNM демонстрира повърхностни реактивни свойства, като например някои биоцидни покрития. Мебелната индустрия трябва да бъде насърчвана да проучва условията, при които може да се облагодетелства от потенциала на MNM за мебелни иновации и то по отговорен начин.

ИНИЦИАТИВИ ЗА РЕГУЛИРАНЕ НА НАНОМАТЕРИАЛИТЕ И НАНОПРОДУКТИТЕ

Като всяко друго химическо вещество, регистрацията, оценката и ограничението на наноматериалите по принцип се регулират от REACH¹⁷. Докладът на Европейската комисия *Наноматериали в REACH* (2008 г.) осигурява преглед на това как REACH влияе върху регулирането на наноматериалите¹⁸. Другата важна регулация за нормалните вещества и смеси е разпоредбата за Химическото етиктиране и опаковане CLP¹⁹. Наноматериалите, които отговарят на критериите за класифициране като опасни според разпоредбата CLP трябва да бъдат класифицирани и етиктирани. Докладът на Европейската комисия *Регулиране, класифициране, етиктиране и опаковане на наноматериали в съответствие с REACH и CLP* (2009 г.) осигурява преглед на влиянието на REACH и CLP върху наноматериалите²⁰. Необходимостта от допълнително допълни-

телно уточнение на тези нормативни разпоредби за наноматериалите и разработването на допълнителни насоки в момента се изготвя.

Първата конкретна инициатива от Франция да направи отчитането на употребата на наноматериали в продуктите задължителна е иницирана в рамките на контекста на френското законодателство за околната среда *Loi Grenelle*²¹. Тя е предназначена да влезе в сила от 1 януари 2013 г., с докладване на всички вещества произведени, внасяни или разпространявани от 2012 г. нататък. Разпоредбата се прилага за химически продукти, биоциди и вещества със статут на наночастици (Точка 1), когато се произвеждат, внасят или разпространяват във Франция за 100 или повече грама годишно. Други страни, като например Италия, Германия и Белгия също обмислят разработването на някакъв вид уведомителна схема за наноматериали за по-добра осведоменост на техния национален пазар.

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

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/>

ЗАКЛЮЧИТЕЛНИ БЕЛЕЖКИ

ЗАДЪЛБОЧЕНО ПРОУЧВАНЕ

на европейската мебелна индустрия и интервюта с мебелни компании и доставчици на материал показват, че пазарът за употребата на наноматериали в мебелните продукти през 2012 г. все още е в ранен стадий на развитие. Нанотехнологията може да има огромно значение за бъдещето на мебелното производство; или качеството и функционалностите на мебелите, а също и производителността по отношение на околната среда, трудовото и общественото здраве, свързана с производството и крайните продукти. Бактерицидните, водоустойчивите, високоустойчивите на надраскване и UV защитните покрития са примери за това. Въпреки многото потенциални възможности за мебелни иновации, се срещат много бариери по отношение на разходи, (дългосрочна) качествена производителност, несигурност по отношение на здравето и безопасността и приемане от потребителите. Но са наблюдавани и множество успешни пазарни приложения на наноматериалите. Пример за такива са покритията, базирани на течно стъкло за постигане на висока устойчивост на надраскване, водоустойчивост, анти-микробни и лесни за почистване ефекти, UV защитни покрития, бактерициден и лесен за почистване текстил и свърхвисокоякостен бетон.

Прочуването на европейската мебелна индустрия показва също и висока степен на невежество. Мебел-

ните производители обикновено не са добре информирани за наноматериалите, които може би използват, а информацията, която се дава, често е трудна за разбиране. Тази ситуация заслужава сериозно внимание. Съветът към мебелните производители е да попитат доставчиците си дали техните материали съдържат наноматериали и да се информират как да ги прилагат отговорно.

Наноматериалите могат да бъдат токсични отколкото техните еквиваленти с размери в микрони и могат да демонстрират неочаквани нежелани здравни ефекти поради своя нано-специфичен характер, включително сърдечно-съдови заболявания, възпаление на белите дробове, ефекти върху централната нервна система, клетъчна смърт, формиране на белезна тъкан (например в дробовете), малфункции при ембрионите и развитие на ракови клетки в засегнати тъкани. В същото време мебелните производители трябва да организират безопасно работно място, когато работят с наноматериали. Има и най-разнообразни инструменти в подкрепа на работодателите и работниците за изготвяне на оценка на риска, включително и план за действие за безопасната работа с наноматериали. Рискове от излагане обикновено могат да се очакват, когато се формират прах или аерозоли, съдържащи наноматериали. Пръскането на бои или лепила, шлайфането на повърхности с покри-

тие и полирането или съшиването на твърди материали са примери за работни дейности, където това може да се случи. Наличните разнообразни мерки за контрол на излагането, като специални вентилационни системи и лично защитно оборудване, са демонстрирали ефективността си и за предотвратяване на излагането на наноматериали. Автоматизирането на производствения процес с използване на роботизирани ръце в затворена среда е още един метод за избягване на излагането на работниците. Предварителните открития загатват също и, че наноматериалите, влагани в прах може да не продължават да демонстрират своята нано-специфична токсичност. Очаква се нисък риск от излагане на наноматериали, когато работниците докосват тези материали, вложени във фиксирана матрица.

При изследването на потенциалните възможности на MNM мебелните производители ще предприемат предпазителни превантивни мерки за защита на здравето на работниците – базирани на информацията, осигурена от доставчика на MNM, оценка на риска и общите принципи за превенция, свързани с действителните химически вещества.