

O titanovem dioksidu

Kaj je titanov dioksid?

- Titanov dioksid (TiO_2) je bela trdna anorganska snov, ki je termalno stabilna, nevnetljiva, slabo topna, v skladu s Svetovnim poenotenim sistemom za razvrščanje in označevanje kemikalij Združenih narodov pa ni označena kot škodljiva.
- TiO_2 , oksid kovinskega titana, se v naravi pojavlja v več različnih kamnitih in mineralnih peskih. Titan je deveti najpogostejši element v zemeljski skorji. TiO_2 se ponavadi šteje kot kemijsko inertna snov.

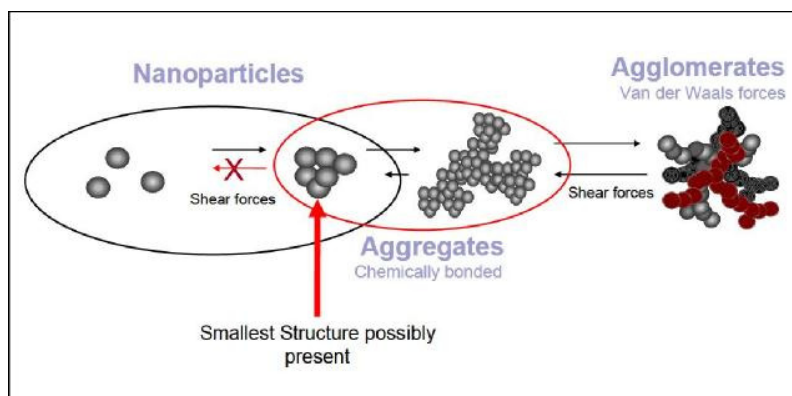
Kateri proizvodi vsebujejo TiO_2 ?

- Titanov dioksid se vrsto let (prib. 90 let) uporablja v najrazličnejših industrijskih in potrošniških izdelkih, med drugim v barvah, premazih, lepilih, papirju in lepenkah, plastiki in gumi, tiskarskih barvah, premazanih vrstah blaga in tekstila, katalizatorskih sistemih, keramiki, talnih oblogah, kritinah, kozmetiki in farmacevtskih izdelkih, sredstvih za čiščenje vode, barvilih za hrano, avtomobilskih izdelkih, itd.

Kakšne so razlike med TiO_2 , ki se uporablja kot pigment in TiO_2 , ki se uporablja kot nano material (ultrafini)?

- Pigmentni TiO_2 se proizvaja za optimizacijo razpršitve vidne svetlobe in posledične neprosojnosti (opacitete), ki povzroča belo barvo. Da se to doseže, je potrebna primarna velikost delcev, ki je približno pol manjša od valovne dolžine svetlobe, ki bo razpršena, torej v primeru vidne svetlobe je to polovica od 400 - 700nm.

- Pigmentni TiO₂ ima največje možno število primarnih delcev te velikosti (prib. 200-350 nm). Podobno kot pri vseh procesih proizvodnje praškastih snovi, se porazdelitev velikosti primarnih delcev giblje okoli povprečne vrednosti, manjši del vsebovanih primarnih delcev pa lahko ima velikost tudi pod 100 nm, kar po teoriji že sodi med nano materiale. V praksi se vsi ti delci ponavadi aglomerirajo v večje delce velikost mikrometra (μm).
- TiO₂ je bil kot nano material inženirsko oblikovan tako, da so njegovi primarni delci manjši od 100 nm.
- TiO₂ se kot nano material ne uporablja kot barvilo, saj se funkcionalno razlikuje od delcev pigmentne velikosti in zato proizvodu ne daje barve ali opacitete.
- Primarni delci so močno povezani ali zlit skupaj s kemijskimi vezmi in tako tvorijo agregate. Ti agregati se nato še naprej aglomerirajo s pomočjo vandervalsovih privlačnih sil in tako tvorijo delce, ki dosegajo okvirno velikost mikrometra (μm).



- Nanomateriali iz ultrafinega TiO₂ so transparentni in se uporabljajo kot UV-absorberji ali fotokatalizatorji. Zaradi transparentnosti in absorbance UV-žarkov se uporabljajo tudi kot zaščitna sestavina krem za sončenje.
- Zaradi majhne velikosti primarnih delcev in večje površine se lahko TiO₂ v nano obliki uporablja pri proizvodnji različnih katalizatorjev za izboljšanje aktivnosti.

Kakšne so koristi TiO₂?

- Pigmentni TiO₂ ima odlične lastnosti za **razpršitev svetlobe** in se uporablja za najrazličnejše aplikacije, za katere sta potrebni **belina in svetlost**.
- Absorbira **UV-žarke**. Pigmentni TiO₂ v polimeru minimalizira razpad sistema, kar preprečuje pojav krhkosti, bledenja in razpokanosti. Površinska obdelava TiO₂ lahko še dodatno izboljša to lastnost.
- Ko se uporablja pri barvanju ali kot sredstvo za površinsko zaščito, ta učinek zagotavlja obstojnost barve in neprestano zaščito sloja.
- Uporaba svetlejših barv za notranje aplikacije ustvarja učinek odprtosti in »prostora«. Močan »sijaj«, ki je značilen za svetlejše barve, prav tako zmanjšuje energijo, ki je potrebna za osvetlitev notranjosti stavb v primerjavi s temnejšimi barvami.
- Pri zunanjih aplikacijah hladnost, ki jo omogočajo površine, obarvane s TiO₂, povzroča znaten prihranek energije v toplih in tropskih krajih, saj se zaradi odbojnosti svetlobe zmanjšuje potreba po klimatizaciji.
- TiO₂ se kot (ultrafini) **nano material** pojavlja v **transparentni obliki**, pri čemer pa še vedno omogoča absorpcijo UV-žarkov.
- Površinske obdelave omogočajo disperzijo v različnih medijih in učinkovito absorpcijo UV-energije (npr. v sredstvih, kot so kreme za sončenje; ter pri stabilizaciji svetlobe za premaze za les).
- Ko ni obdelan, se lahko uporablja za razgradnjo onesnaževalcev okolja s pomočjo fotokatalize.
- TiO₂ se kot (ultrafini) nano material uporablja denimo kot katalizator pri denitrifikaciji (DeNOX) v izpušnih sistemih avtomobilov, tovornjakov in elektrarn, s čimer se minimalizira učinek na okolje.

Ali TiO₂ na kakršen koli način škoduje človeškemu zdravju?

- TiO₂ se v naši družbi uporablja vsepovsod. Večina belih površin vsebuje TiO₂. Obkroženi smo z materiali, ki vsebujejo TiO₂, in sicer v naših domovih, na naših delovnih mestih ter na javnih krajih. Odkar je bil TiO₂ prvič uporabljen kot komercialni proizvod leta 1923, ni bilo ugotovljenih nikakršnih škodljivih učinkov za zdravje, povezanih z izpostavljenostjo uporabnikov ali splošnega prebivalstva.
- Ta dejstva so podprta z rezultati štirih večjih epidemioloških raziskav, v katerih je bilo vključenih več kot 40.000 delavcev v proizvodnji titanovega dioksida v Severni Ameriki in Evropi. Rezultati so pokazali, da ni nikakršne povezave med TiO₂ in povečanim tveganjem za obolenje z rakom oziroma kakršnimi koli drugimi škodljivimi učinki na pljuča ^(1,2,3,4,6,10). Te raziskave niso razlikovale med ultrafinim in pigmentnim TiO₂.
- Leta 2006 je Mednarodna agencija za raziskovanje raka (IARC) ocenila, da je TiO₂ »morda rakotvoren za ljudi« (skupina 2B), ta ugotovitev pa je temeljila predvsem na raziskavah, ki so jih opravili na podganah. Vdihavajo ekstremno velikih koncentracij TiO₂ se je odrazilo v nastanku tumorjev na pljučih.
- Na splošno velja, da so ravno podgane občutljive na »preobremenjenost pljuč«, kar pa ni moč opaziti pri drugih živih bitjih, med drugim pri ljudeh.

(8 + TDMA IARC izjava, julij 2011)

Morebitna izpostavljenost

- z vdihavanjem

- Delavci, ki so zaposleni v obratih, kjer se proizvaja titanov dioksid, so lahko izpostavljeni prašnim delcem TiO₂. Za nadzorovanje izpostavljenosti in blažitev tveganja za delavce se v skladu z veljavnimi predpisi uporabljajo zaščitni ukrepi, vključno s tehnično-tehnološkim nadzorom in osebno zaščitno opremo.
- Uporabniki na nižji stopnji v dobavni verigi so lahko prav tako izpostavljeni prahu TiO₂. Informacije o ustreznem varnem ravnanju ter uporabi so vključene v dokumentaciji o proizvodu, npr. v varnostnem listu.

- Izpostavljenost prahu TiO₂ je pri končni uporabi neznatna, saj je TiO₂ vključen v strukturo proizvoda tako, da je močno vezan, npr. v barvah ali plastiki. Zato se izpostavljenost z vdihavanjem ne šteje kot relevantno tveganje za širšo javnost.

- s peroralnim uživanjem

- Pigmentni TiO₂, ki dosega ustrezne standarde čistosti, je odobren kot barvilo za hrano (E171 – npr. bonboni, keksi, sladkarije, smetana za kavo (v prahu), zobna pasta, itd.) in zdravila.

- s stikom s kožo

- Pigmentni in ultrafini TiO₂ se uporabljata v kozmetičnih proizvodih (npr. v ličilih za ustnice, drugih ličilih in kremah za sončenje). Dokazano je bilo, da se lahko TiO₂ varno uporablja v kremah za sončenje, ki kožo ščitijo pred škodljivimi učinki sončnega ultravijoličnega sevanja. Opravljene so bile obsežne raziskave penetracije v kožo (in vivo ter in vitro).
- Raziskave so pokazale, da delci TiO₂ (pigmentnega ali ultrafinega) ne prodirajo ne v nepoškodovano ne v poškodovano kožo^(5, 9). Tudi ko sonce opeče kožo, se penetracija nano delcev TiO₂ ob uporabi tovrstnih krem za sončenje ne poveča⁽⁷⁾.
- Nekdanja Evropska znanstvena komisija za kozmetične in neživilske izdelke (SCCNFP) je leta 2000 pregledala podatke o TiO₂. Na podlagi rezultatov je SCCNFP prišla do zaključka, da je TiO₂ »varen za uporabo v kozmetičnih izdelkih v največji možni koncentraciji, ki znaša 25%, saj se tako koža zaščiti pred škodljivimi učinki ultravijoličnega sevanja. To mnenje se nanaša na kristalinični titanov dioksid (anatas in/ali rutil), ne glede na to, ali je bil kakor koli obdelan (oplaščen, prevlečen, itd.) in ne glede na velikost delcev; edini pogoj je, da tovrstne obdelave ne zmanjšujejo varnosti izdelka«⁽¹¹⁾.

Ali obstajajo določene nevarnosti, povezane z izpostavljenostjo ultrafinemu TiO₂?

- Na podlagi obstoječih varnostnih podatkov se lahko zaključi, da pri uporabi titanovega dioksida kot ultrafinega nano materiala v kozmetičnih kremah za sončenje s koncentracijo do največ 25% ni nikakršnega tveganja za človeško zdravje (^{12, 13}).
- Nove informacije, ki se pridobijo s pomočjo raziskovalnih pristopov, se morajo postaviti v pravo luč tako, da se upoštevajo ustreznost uporabljenega pristopa ter preverjene količine in koncentracije, ki morda niso reprezentančne za običajno situacijo, kateri bi bil uporabnik izpostavljen.

Upoštevanje življenjskega cikla

- Vrednost, ki jo TiO₂ dodaja k proizvodom, ima lahko pogosto očitne koristi za okolje. TiO₂ je denimo močno sredstvo za motnenje in zato omogoča tanjše prevleke in s tem učinkovitejšo rabo tega vira ter manj odpadkov. Pri analizah ekoloških sledi proizvodov (od zibelke do groba), ki vsebujejo TiO₂, se morajo upoštevati tako začetne sledi, ki jih pušča proizvodnja TiO₂, kot tudi končne prednosti okoljske uspešnosti, ki jih povzroča TiO₂.
- Da bi podprli razvoj natančnega in doslednega določanja ogljikovega odtisa, Združenje proizvajalcev titanovega dioksida (TDMA) razvija standardno metodologijo za izračun ogljikovega odtisa TiO₂ od zibelke do groba. Pridobljeni podatki bodo javno objavljeni predvidoma v letu 2012.

Zakonodajni okvir

- Zagotavljati se morajo različne zakonsko določene čistosti surovin, odvisno od uporabe proizvodov s titanovim dioksidom.
- V nadaljevanju sledi seznam ključnih aplikacij ter zakonov in določil, ki zanje veljajo (odvisno od države, kjer se titanov dioksid uporablja).

Uporaba kot barvilo

- **Avtomobilska industrija:** Direktiva Sveta 2000/53/EC (izrabljena motorna vozila)
- **Kontaktne leče:** FDA 21 CFR § 73.3126
- **Kozmetika:** Direktiva Sveta 76/768/EEC • FDA 21 CFR § 73.2575

- **Elektronska oprema:** Direktivi Sveta 2002/95/EC in 2002/96/EC (omejevanje uporabe nekaterih nevarnih snovi v električni in elektronski opremi)
- **Hrana:** E171 v Evropski direktivi 2008/128/EC, ki zamenjuje 95/45/EC • FDA 21 CFR § 73.575 • Pravilnik o kemikalijah v hrani (Food Chemical Codex – FCC) • CODEX Alimentarius • monografije FAO JECFA
- **Izdelki, namenjeni za stik z živili:** Uredba EU 10/2011 • Direktiva Sveta 2004/19/EEC • FDA 21 CFR § 178.3297 (barvila za polimere) • FDA 21 CFR § 175.300 (smolnati in polimerski premazi) • FDA 21 CFR § 176.170 & 176.180 (Papir in lepenka) • Zvezni inštitut za ocenjevanje tveganja, razdelek IX, LII, XXXVI, XXXVI-1, XXXVI-2
- **Embalaza:** Direktiva Sveta 94/62/EC • zakonodaja CONEG (ZDA)
- **Barve:** hlapne organske spojine, skladne z opredelitvijo Evropske direktive 2004/42/EC »decopaint direktiva«
- **Zdravila:** Farmakopeja ZDA (United States Pharmacopoeia) • Evropska farmakopeja • Japonska farmakopeja • Ameriški urad za živila in zdravila (Food and Drugs Administration (FDA)) 21 CFR § 73.1575
- **Igrače:** DIN EN 71-3 (varnost igrač) • ASTM F963 – 11 Standard Consumer Safety specification for Toy Safety (Standardne specifikacije glede varnosti uporabnikov v zvezi z uporabo igračam)

Uporaba brez barvnega učinka

- **Kozmetika:** Direktiva sveta 76/768/EEC • FDA 21 CFR § 352.10 (aktivne sestavine krem za sončenje)
- Dokaže se lahko še dodatna skladnost s Pravilnikom o dobri proizvodni praksi (Good Manufacturing Practice – GMP) ter različnimi ISO ali drugimi standardi. Doseže se lahko celo proizvodnja košer proizvodov s titanovim dioksidom oz. proizvodov s titanovim dioksidom, ki so skladni z islamskimi zakoni (halal).

Zaključek

Titanov dioksid je svetovni proizvod z mnogimi različnimi pomembnimi aplikacijami, za katere je bilo dokazano, da so varne, ko se uporabljajo na predvidenih področjih v večdesetletnem obdobju.

Viri in literatura

1. Boffetta P, Gaborieau V, Nadon L, Parent M-E, Weiderpass E, Siemiatycki J. (2001). Exposure to titanium dioxide and risk of lung cancer in a population-based study from Montreal. *Scand. J. Work Environ. Health* 27:227-232.
2. Boffetta P., Soutar A., Cherrie J., Granath F., Andersen A., Anttila A., Blettner M., Gaborieau V., Klug S., Langard S., Luce D., Merletti F., Miller B., Mirabelli D., Pukkala E., Adami H-O., and Weiderpass E. (2004). Mortality among workers employed in the titanium dioxide industry in Europe. *Cancer Causes and Control* 15(7):697-706.
3. Chen J, and Fayerweather W. (1988). Epidemiologic study of workers exposed to titanium dioxide. *J. Occup. Med.* 30(12):937-42.
4. Fryzek J, Chadda B, Marano D, White K, Schweitzer S, McLaughlin J, and Blot W. (2003). A cohort mortality study among titanium dioxide manufacturing workers in the United States. *J. Occup. Environ. Med.* 45(4):400-09.
5. Gamer, A. O.; et al. (2006). The in vitro absorption of microfine zinc oxide and titanium dioxide through porcine skin. *Toxicology in Vitro* 20, 301-307.
6. Garabrant D.H., Fine L.J., Oliver C., Bernstein L., and Peters J.M. (1987). Abnormalities of pulmonary function and pleural disease among titanium metal production workers. *Scand. J. Work Environ. Health* 13(1):47-51.
7. Monteiro-Riviere NA.; et al (2011). Safety evaluation of sunscreen formulations containing Titanium Dioxide and Zinc Oxide nanoparticles in UV-B sunburned skin: An in vitro and in vivo study. *Toxicological Sciences*, 123, 264-280.
8. Levy L. S. (1994). Squamous Lung Lesions Associated with Chronic Exposure by Inhalation of Rats to p-Aramid Fibrils (Fine Fiber Dust) and to Titanium Dioxide: Findings of a Pathology Workshop. In: Mohr, U (Ed), Toxic and carcinogenic effects of solid particles in the respiratory tract, ILSI Press, 473-478.
9. Mavon, A.; et al. (2007). In vitro percutaneous absorption and in vivo stratum corneum distribution of an organic and a mineral sunscreen. *Skin Pharmacol. Physiol.* 20, 10-20.
10. Ramanakumar AV, Parent ME, Latreille B, Siemiatycki J. (2008). Risk of lung cancer following exposure to carbon black, titanium dioxide and talc: results from two case-control studies in Montreal. *Int J Cancer* 122:183-9.
11. SCCNFP (2000). Opinion of the scientific committee on cosmetic products and non-food products intended for consumer concerning titanium dioxide, Colipa No. S75, adapted by the SCCNFP during the 14th plenary meeting of 24 October 2000.
12. Personal communication COLIPA unpublished dossier on the Safety of TiO₂ nanomaterial, submitted in January 2012 to SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety).
13. Schilling, K.; et al. (2010). Human safety review of "nano" titanium dioxide and zinc oxide. *Photochem. Photobiol. Sci.* 9:495-509.