

# JE NANO-OXID TITANIČITÝ ŠKODLIVĚJŠÍ NEŽ „BĚŽNÝ“ OXID TITANIČITÝ?

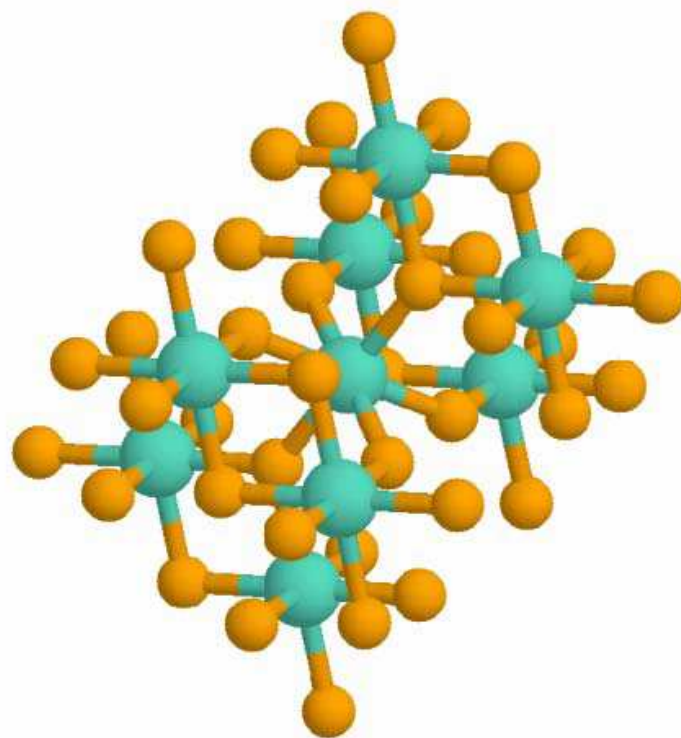


**Jaroslav Mráz**

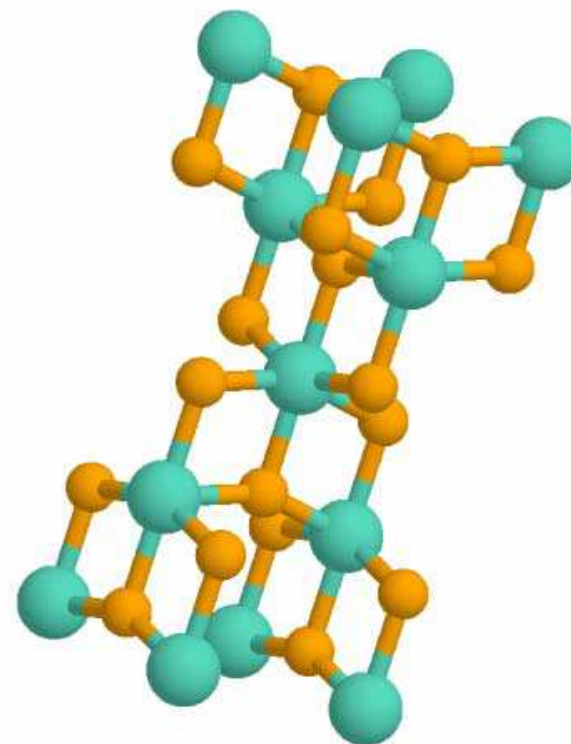
**Státní zdravotní ústav  
Praha**

## Vlastnosti TiO<sub>2</sub>

- nerozpustný, inertní, netoxický bílý prášek
- krystalické formy: rutil, anatas, brookit
- bod tání > 1800 °C
- hustota: rutil 4.26 g/cm<sup>3</sup>, anatas 3.84 g/cm<sup>3</sup>
- vysoká světelná odrazivost a index lomu (rutil 2.75, anatas 2.55) →
  - zneprůhledňování matrice (opacita)
  - ochrana před účinky UV záření



**rutil**



**anatas**

## Využití TiO<sub>2</sub>

**TiO<sub>2</sub> - tradiční bílý pigment, titanová běloba**

- **výroba nátěrových hmot, emailů, papíru, inkoustů**
- **plnidlo do plastických hmot, gumy, porcelánu, skla**
- **kosmetika, zubní pasty, opalovací krémy, léčiva**
- **potraviný (barvivo E171)**

# Vlastnosti a využití nano-TiO<sub>2</sub> (částice <100 nm)

- **fotokatalytická aktivita**

nano-TiO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + voda + UV záření: záchyt energie a její přenos na okolní org. molekuly

→ čisticí, antibakteriální a dezodorizační účinky

- **fotokatalyticky indukovaná superhydrofilita**

povrch anatasu je hydrofobní, ale působením UV záření se stává silně hydrofilním: vodní kapičky se spojí a vytvoří na něm molekulární film, po kterém další voda snadno stéká

# Výroba $\text{TiO}_2$

- výroba z titanových rud (ilmenit, leukoxen) chloridovou nebo síranovou technologií

- světová produkce ca. 5 mil t/rok

- produkce ČR ca. 50 tis t/rok

- „běžný“  $\text{TiO}_2$ : 200-300 nm, často tvorba agregátů a aglomerátů

četné produkty vyráběny s anorg. nebo org. povrchovou úpravou pro potlačení agregace, zlepšení smáčivosti, potlačení fotokatalytického jevu

- nano- $\text{TiO}_2$ : <100 nm

# Výroba a vývoj $\text{TiO}_2$ v ČR



- **Precheza a.s., Přerov**

*výroba pigmentů PRETIOX®, většina produktů s povrchovou úpravou*



- **Precolor, odštěpný závod Agrofert Holding, a.s.**

*obchodní činnost*



- **České technologické centrum pro anorganické pigmenty, a.s.**

*výzkum a vývoj*

# Hygienické limity pro $\text{TiO}_2$

**ČR:**

**Nař. vlády 361/2007 Sb.**

**Příl.2 Chemické látky PEL ---**

**Příl.3 Prach PEL ---**

**Návrh hodnocení expozice**

**Příl.3, Tab.č.3 – Prachy s převážně nespecifickým účinkem, PEL = 10 mg/m<sup>3</sup>**



# Hygienické limity pro $\text{TiO}_2$

## Německo

### List of MAK and BAT Values 2009

Chemické látky      MAK ---

Aerosoly              MAK ---

### Hodnocení expozice jako nespecifický aerosol,

- vdechnutelná frakce (~celkový prach)  $4 \text{ mg/m}^3$
- respirabilní frakce  $1.5 \text{ mg/m}^3$   
(neplatí pro „ultrafine particles“)

Karcinogenita: 3A (2008)

# Hygienické limity pro $\text{TiO}_2$

## USA

**ACGIH: TLV's and BEI's (2000)**

**TLV-TWA  $10 \text{ mg/m}^3$**

**„Insoluble particulates not otherwise classified“**

- **vdechnutelná frakce  $10 \text{ mg/m}^3$**
- **respirabilní frakce  $3 \text{ mg/m}^3$**

**Karcinogenita: A4 (Not classifiable as a human carcinogen)**

## OSHA

**PEL  $15 \text{ mg/m}^3$**

## Karcinogenita $\text{TiO}_2$

**IARC Monograph 93 (2006): Carcinogenicity of carbon black, titanium dioxide, and talc**

$\text{TiO}_2$ : possible human carcinogen (Group 2B)

### Podklady

- 4 studie na exp. dělnících (Evropa, USA, Kanada), z toho 1x mírné ale signifikantní zvýšení rizika vzniku rakoviny plic (vztah mezi velikostí expozice a rizikem nepotvrzen)
- Studie na potkanech: podání inhalační, orální, instilace: po vysoké inhalační a instilační expozici v některých případech zvýšení incidence nádorů plic

## Biologické účinky TiO<sub>2</sub>

- TiO<sub>2</sub> tradičně považován za netoxický (vysoké hodnoty LD<sub>50</sub>), používán např. jako inertní kontrola při instilaci jiných prachů

*ale...*

- Biologické účinky nanomateriálů jsou úměrné nikoli jejich hmotnostní dávce, ale spíše specifickému povrchu
- Nanomateriály mají často odlišné vlastnosti od identických materiálů s „běžnou“ velikostí částic

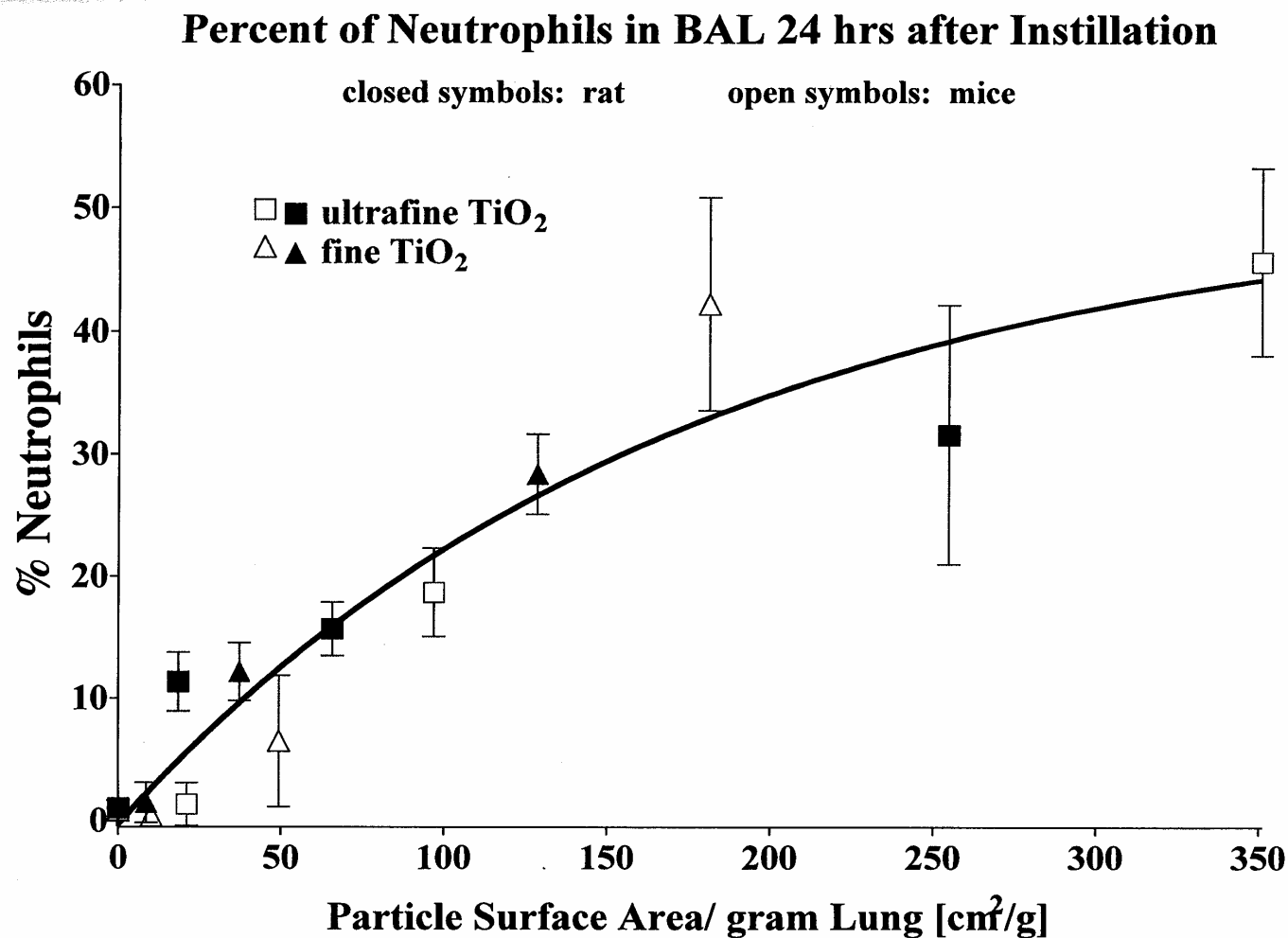
# Inhalační expozice potkanů

Ferin et al. 1992

- potkani exponováni aerosolům  $\text{TiO}_2$ , 20 nm a 250 nm, vždy  $23 \text{ mg/m}^3$ , 7 h/d, 5 d/týden, 12 týdnů
- výrazná zánětlivá odpověď u  $\text{TiO}_2$ -20 nm, slabá odpověď u  $\text{TiO}_2$ -250 nm (analýza BAL)
- $\text{TiO}_2$ -20 nm: větší akumulace v plicích i plicních lymfatických uzlinách, delší poločas retence
- výrazný rozdíl v odezvě možná způsoben saturací fagocytární kapacity makrofágů

# Instilační expozice potkanů $\text{TiO}_2$ (20 nm vs. 250 nm)

Oberdörster et al. 2000



# Studium biologických účinků $\text{TiO}_2$

## A) Parametry testovaného materiálu

- složení a krystalová struktura
- velikost částic
- povrchová úprava
- dávka - měrný povrch
- způsob aplikace

## B) Testovací systém

## C) Typ testu

## D) Interpretace testu

# Snížení hyg. limitů pro nano-TiO<sub>2</sub>?

**Draft: NIOSH Current Intelligence Bulletin  
Evaluation of Health Hazard and Recommendations for  
Occupational Exposure to Titanium Dioxide (2005)**

## **Návrh TLV-TWA pro expozice 40 h/týden**

- „for fine TiO<sub>2</sub>“                      1.5 mg/m<sup>3</sup>
- „for ultrafine TiO<sub>2</sub>“                0.1 mg/m<sup>3</sup>



# **JE NANO-OXID TITANIČITÝ ŠKODLIVĚJŠÍ NEŽ „BĚŽNÝ“ OXID TITANIČITÝ?**

**JE NANO-OXID TITANIČITÝ ŠKODLIVĚJŠÍ  
NEŽ „BĚŽNÝ“ OXID TITANIČITÝ?**

**TĚŽKÁ OTÁZKA!**