

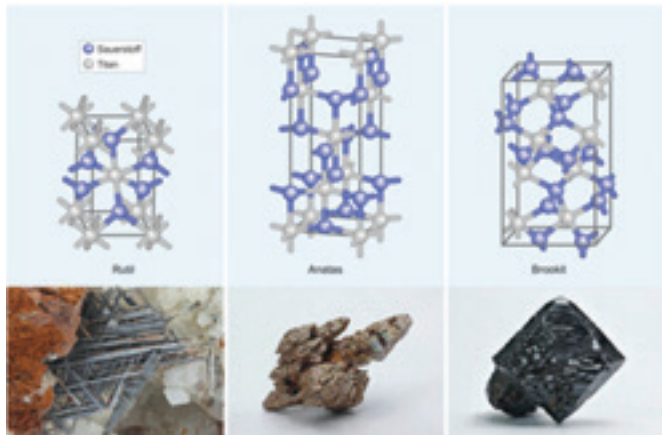
Izpostavljenost titanovemu dioksidu na delovnem mestu – mejne vrednosti

1. del

Avtorica:
mag. Alja Livio Torkhani

1. KAKŠNA SNOV JE TITANOV DIOKSID?

Titanov dioksid ali titanov (IV) oksid je anorganska spojina s kemijsko formulo TiO_2 . Čisti titanov dioksid je bela trdna snov, ki je v vodi netopna. V mednarodnem indeksu barv (CI, Colour Index International) ga najdemo pod imenom Pigment White 6 (PW 6), številka CI 77891.¹ V prehrabeni industriji ga najdemo pod označbo E171. Pri pigmentni obliki je velikost delcev med 200 in 350 nm. Titanov dioksid se proizvaja tudi v ultrafini (nano) obliki. Pri ultrafini obliki je velikost delcev < 100 nm. Vrednost svetovnega trga titanovega dioksida je 17,82 milijard po podatkih iz leta 1922. Največji porabnik je Kitajska s 40 %. Največ se ga porabi za proizvodnjo barv in premazov, in sicer 56 % oziroma 3,6 milijonov ton. V naravi se nahaja kot mineral rutil ali anatas. Manj pogost pa je brookit. Barvni odtenki mineralov titanovega dioksida segajo od rumene do črne, odvisno kateri elementi so vgrajeni v kristalno mrežo.



Slika 1: Oblike titanovega dioksida.³

V spodnji tabeli so predstavljene nekatere lastnosti titanovega dioksida ter mineralnih oblik rutila in anatasa.

Titanov dioksid se najpogosteje pridobiva iz minerala ilmenita.

CAS številka	13463-67-7
molska masa	79.866 g/mol
barva	bela
agregatno stanje	trdno
vonj	brez vonja
gostota	Rutil 4,23 g cm ⁻³ , Anatas 3,78 g cm ⁻³
tališče	1.843 °C
vrelišče	2.972 °C
topnost v vodi	netopen

Tabela 1: Lastnosti titanovega dioksida ter rutila in anatasa.⁴

2. UPORABA

- Barve, premazi in plastika
- Prehrabeni izdelki.

Od 7. 8. 2022 se titanov dioksid kot aditiv v prehrabeni izdelkih ne sme več uporabljati. Od tega datuma se lahko izdelki, ki vsebujejo omenjeni aditiv in so bili dani na trg pred 7. 8. 2022, uporabljajo do izteka roka »porabiti do«.⁵

- Kozmetika in nega kože
- Proizvodnja papirja
- V nano obliki za fotokatalizo
- Pri proizvodnji zdravil
- Tekstil
- Gradbena industrija

3. ZAKONODAJA

3.1 Uredbi REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals in CLP (Classification, Labeling and Packaging of substances/mixtures))

3.1.1 Razvrščanje TiO_2 po 14. ATP Uredbe CLP
Indeks številka: 022-006-002

Kemijsko ime: titanov dioksid v obliki prahu, ki vsebuje < 1 % delcev aerodinamičnega premera $\leq 10 \mu m$

EC številka: 236 - 675 -5

CAS številka: 13463- 67-7

Razvrstitev:

- Razred in kategorija nevarnosti: rakotvoren kategorije 2
- Stavek o nevarnosti: H351 (vdihavanje)

Označevanje:

- Piktogram:



Pozor!

- Stavek o nevarnosti: H351 (vdihavanje)
- Opombe:

¹<https://colour-index.com/login>

²<https://www.european-coatings.com/articles/2022/03/recent-and-current-developments-in-the-titanium-dioxide-market>

³<https://www.deutsche-apotheker-zeitung.de/daz-az/2020/daz-7-2020/tio-2-zu-unrecht-verdaechtig>

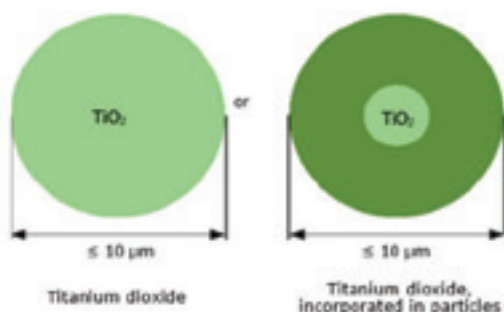
⁴https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide

⁵<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32022R0063&from=EN>

10: Razvrstitev med rakotvorne snovi pri vdihavanju se uporablja samo za zmesi v obliki prahu, ki vsebujejo 1 % ali več titanovega dioksida, ki je v obliki ali vključen v delce z aerodinamičnim premerom $\leq 10 \mu\text{m}$.

V: Če je snov namenjena dajanju v promet kot vlakna (s premerom $< 3 \mu\text{m}$ in dolžino $> 5 \mu\text{m}$) in razmerjem stranic $\geq 3 : 1$ ali delcev snovi, ki izpolnjujejo merila WHO za vlakna ali kot delce s spremenjeno kemijsko sestavo površine, je treba nevarne lastnosti oceniti v skladu z naslovom II te uredbe, da se ugotovi, ali je potrebno snovi razvrstiti v višjo kategorijo (rakotvoren 1B ali 1A) in navesti dodatne načine izpostavljenosti (z zaužitjem ali preko kože).

W: Ugotovljeno je bilo, da je snov rakotvorna pri vdihavanju alveolarne frakcije prahu v količinah, ki povzročajo znatno poslabšanje izločanja delcev v pljučih. Namen tega pojasnila je opisati posebne strupenosti snovi, ne vsebuje pa merila za razvrstitev v skladu z Uredbo CLP.



Slika 2: Delci titanovega dioksida s premerom $\leq 10 \mu\text{m}$ in titanov dioksid, ki je vključen v delec premer $\leq 10 \mu\text{m}$.⁶

3.1.2 Razvrščanje in označevanje zmesi, ki vsebujejo titanov dioksid

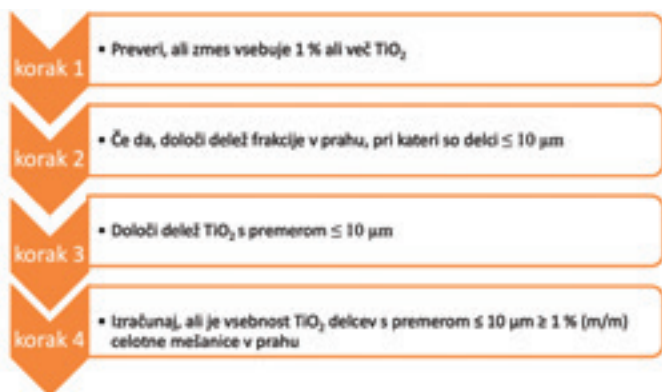


Diagram 1: Koraki za razvrščanje zmesi, ki vsebujejo TiO_2 .

Več primerov najdemo v Vodniku Evropske agencije za kemikalije o razvrščanju in označevanju titanovega dioksida.⁷

3.1.3 Označevanje s stavki EUH 211 in EUH 212

Trdne zmesi:

Razvrščene zmesi: v obliki prahu, ki jih je zaradi vsebnosti delcev titanovega dioksida v prosti obliki ali vključenega v delce treba razvrstiti kot rakotvorne kategorije 2, H351 (vdihavanje), izpolnjujejo tudi zahteve iz oddelka 2.12 Priloge II in morajo biti dodatno označene s stavkom EUH212.

Nerazvrščene zmesi: druge trdne zmesi je potrebno označiti s stavkom o nevarnosti EUH212, če vsebujejo vsaj 1 % (m/m)

titanovega dioksida, v skladu z Uredbo CLP, oddelkom 2.12, del 2 Priloga II.

EUH 212: Pozor! Pri uporabi lahko nastane nevaren vdihljiv prah. Prah ne vdihavajte.

Tekoče zmesi: ni treba razvrstiti kot rakotvorne kategorije 2, H351 (pri vdihavanju). Označijo se s stavkom za nevarnost EUH211, če vsebujejo vsaj 1 % (m/m) delcev titanovega dioksida z aerodinamičnim premerom $10 \mu\text{m}$ ali manj.

EUH211: Pozor! Pri pršenju lahko nastanejo nevarne vdihljive kapljice. Ne vdihavajte pršila ali meglice.

Zmesi, ki vsebujejo titanov dioksid in niso namenjene za splošno uporabo, je potrebno označiti s stavkom EUH 210: Varnostni list na voljo na zahtevo.

3.2 Zakonodaja na področju kozmetičnih izdelkov 8

- Priloga III Uredbe o kozmetičnih proizvodih, velja od 1. 10. 2021

Številka vpisa	Vrsta izdelka	Mejna koncentracija	Omejitve	Kvalifikator
321	Izdelki za obraz v obliki prahu v razsutem stanju	25 %	Samo v pigmentni obliki	Titanov dioksid v obliki prahu, ki vsebuje 1 % ali več delcev z aerodinamičnim premerom $\leq 10 \mu\text{m}$.
321	Izdelki za lase v obliki aerosola	1,4 % za splošno uporabo in 1,1 % za poklicno uporabo	Samo v pigmentni obliki za splošno uporabo	Titanov dioksid v obliki prahu, ki vsebuje 1 % ali več delcev z aerodinamičnim premerom $\leq 10 \mu\text{m}$.
321	Drugi kozmetični izdelki	Ni za uporabo na način, ki bi lahko pri končnem uporabniku povzročil izpostavljenost pljuč ob vdihavanju		Titanov dioksid v obliki prahu, ki vsebuje 1 % ali več delcev z aerodinamičnim premerom $\leq 10 \mu\text{m}$.

Tabela 2: Seznam snovi, ki jih ne smejo vsebovati kozmetični izdelki, razen tistih, za katere veljajo omejitve.

⁶<https://www.siam-it.com/en/news/doubts-about-the-classification-and-labelling-of-titanium-dioxide-tio2-following-regulation-eu-2020-2017-new-help-guide-published>

⁷https://echa.europa.eu/documents/10162/17240/guide_cnl_titanium_dioxide_en.pdf/d00695e4-e341-0a33-b0ac-bee35cb13867?t=1630666801979

⁸<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009R1223&from=CS>

- Priloga IV Uredbe o kozmetičnih proizvodih.

Številka vpisa	Številka barvnega indeksa (CI)	Barva	Vrsta izdelka	Omejitve	Namen
143	77891	Bela	Vsi kozmetični izdelki	1. merila čistosti, kot so določena v Direktivi Komisije 95/45/ES (E 171) 2. titanov dioksid v obliki prahu, ki vsebuje 1 % ali več delcev z aerodinamičnim premerom $\leq 10 \mu\text{m}$, za uporabo v skladu s Prilogo III, št. 321	Barvilo

Tabela 3: Seznam dovoljenih barvil v kozmetičnih proizvodih.

- Priloga VI Uredbe o kozmetičnih proizvodih

Številka vpisa	Oblika	Vrsta izdelka	Namen	Mejna koncentracija	Omejitve	Opozorilna nalepka	Opombe
27		Vsi kozmetični izdelki	UV filter	25 %	Titanov dioksid v obliki prahu, ki vsebuje 1 % ali več delcev z aerodinamičnim premerom $\leq 10 \mu\text{m}$, za uporabo v skladu s Prilogo III, št. 321. Za vrste proizvodov iz točke (c) stolpca (f) v Prilogi III, št. 321, se uporablja najvišja koncentracija v izdelku, pripravljenem za uporabo, iz stolpca (g) tega vnosa.		Če se uporablja tudi kot barvilo, glej prilogo IV Uredbe o kozmetičnih izdelkih. Vsota ne sme preseči vrednosti navedene v stolpcu g Priloge IV.
27a	nano	Vsi kozmetični izdelki	UV filter	25 %	Ni za uporabo na način, ki bi lahko pri končnem uporabniku povzročil izpostavljenost pljuč ob vdihavanju. Dovoljeni so samo nanomateriali z naslednjimi značilnostmi: — čistost $\geq 99 \%$; — oblika rutila ali rutil z do 5 % anatasa s kristalno strukturo, na pogled skupki krogelne, iglaste ali suličaste oblike; — mediana velikosti delcev glede na porazdelitev delcev po velikosti $\geq 30 \text{ nm}$; — razmerje med širino in višino od 1 do 4,5 in specifično površino glede na prostornino $\leq 460 \text{ m}^2/\text{cm}^3$; - prevlečeni s snovmi silicijev dioksid, hidrogeniran silicijev dioksid, aluminijev dioksid, aluminijev hidroksid, aluminijev stearat, stearinska kislina, trimetoksi-kapril-silan, glicerol, dimetikon, vodikov dimetikon, simetikon; ali prevlečeni z eno od naslednjih kombinacij: - s silicijevim dioksidom v najvišji koncentraciji 16 % in cetil fosfatom v najvišji koncentraciji 6 %; - aluminijevim oksidom v najvišji koncentraciji 7 % in manganovim dioksidom v najvišji koncentraciji 0,7 % (ni za uporabo v izdelkih za ustnice); - aluminijevim oksidom v najvišji koncentraciji 3 % in trietoksikaprilil-silanom v najvišji koncentraciji 9 %; - fotokatalitska aktivnost $\leq 10 \%$ v primerjavi z ustreznimi neprevlečenimi ali nedopiranimi referenčnimi vzorci; - nanodelci so fotostabilni v končni sestavi.	Za izdelke za obraz, ki vsebujejo titanov dioksid (nano), prevlečen s kombinacijo aluminijevega oksida in manganovega dioksida: se ne uporablja na ustnicah.	Če se uporablja tudi kot barvilo, glej prilogo IV Uredbe o kozmetičnih izdelkih. Vsota ne sme preseči vrednosti navedene v stolpcu g Priloge IV.

Tabela 4: Seznam dovoljenih UV filtrov v kozmetičnih proizvodih.

3.3 Direktiva o izrabljenih vozilih 2000/53/EU

Člen 2, točka 11:

Nevarna snov pomeni vsako snov, ki izpolnjuje kriterije za katerega koli od naslednjih razredov ali kategorij nevarnosti iz Priloge I k Uredbi (ES) št. 1272/2008 Evropskega parlamenta in Sveta z dne 16. decembra 2008 o razvrščanju, označevanju in pakiranju snovi ter zmesi;

a) razredi nevarnosti 2.1 do 2.4, 2.6 in 2.7, 2.8 vrsti A in B, 2.9, 2.10, 2.12, 2.13 kategoriji 1 in 2, 2.14 kategoriji 1 in 2, 2.15 vrste A do F;

b) razredi nevarnosti 3.1 do 3.6 (titanov dioksid), 3.7 (škodljivi učinki na spolno delovanje in plodnost ali razvoj), 3.8 (učinki, ki niso narkotični učinki), 3.9 in 3.10;

c) razred nevarnosti 4.1;

d) razred nevarnosti 5.1.⁹

3.4 EU Eko znak za okolje, Uredba 66/2010/EU

Člen 6, točka 6:

Znaka EU za okolje ni mogoče podeliti proizvodom, ki vsebujejo snovi ali pripravke/zmesi, ki so v skladu z Uredbo (ES) št. 1272/2008 o razvrščanju, označevanju in pakiranju snovi ter zmesi razvrščene med strupene, nevarne za okolje, rakotvorne, mutagene ali strupene za razmnoževanje, ali proizvodom, ki vsebujejo snovi iz člena 57 Uredbe (ES) št. 1907/2006 o registraciji, evalvaciji, avtorizaciji in omejevanju kemikalij (REACH).¹⁰

3.5 Uredba 450/2009/EU o aktivnih in inteligentnih materialih in izdelkih, namenjenih za stik z živili

Člen 5, točka 2c(i):

snovi, ki se uporabljajo v sestavinah, ki niso neposredno v stiku z živili ali z okoljem, ki jih obdaja, ter se od živil ločijo s funkcionalno pregrado, če izpolnjujejo pogoje iz člena 10 omenjene uredbe in ki so opredeljene kot strupene za zarodne celice, rakotvorne ali strupene za razmnoževanje v skladu z merili iz oddelkov 3.5, 3.6 in 3.7 Priloge I k Uredbi (ES) št. 1272/2008.

Ime	Oblika	Omejitve	Razvrstitev
titanov dioksid v obliki prahu, ki vsebuje 1 % delcev premera < 10 µm	prah	vsebuje 1 % ali več delcev premera < 10 µm	rakotvoren kategorija 2

Tabela 5: Omejitve pri uporabi titanovega dioksida v aktivnih in inteligentnih materialih, namenjenih za stik z živili.¹¹

3.6 Uredba Komisije 10/2011/EU o polimernih materialih in izdelkih, namenjenih za stik z živili¹²

Številka FCM (food contact material, materiali namenjeni za stik z živili)	Referenčna številka EGS embalažnega materiala	Uporabljen kot aditiv ali pomožno sredstvo za polimerizacijo	Uporaba kot monomer	Faktor redukcije maščob se uporablja (FRF, fat reduction factor)
610	93440	da	ne	ne

Tabela 6: Seznam Unije za odobrene monomere, druge izhodne snovi, makromolekule, pridobljene z mikrobnno fermentacijo, aditive in pomožna sredstva za polimerizacijo.

3.7 Direktiva 2001/95/EU (zadnja različica 1. 1. 2010) o splošni varnosti proizvodov

Člen 3: Proizvajalci so dolžni dati na trg le varne proizvode. Snovi, ki spadajo pod opredelitve nevarnih snovi Evropske unije, kot je določeno v: (1)

- preglednici 3 Priloge VI k Uredbi CLP 1272/2008/ES;
- kandidatnem seznamu SVHC (Substances of Very High Concern, snovi, ki vzbujajo visoko zaskrbljenost);
- ter prilogah XIV in XVII k uredbi REACH (sezname za avtorizacijo in omejitve) se za namene Direktive o splošni varnosti proizvodov lahko štejejo za nevarne.¹³

3.8 Uredba (EU) 2017/746 o in vitro diagnostičnih medicinskih pripomočkih (zadnja različica 28/01/2022)

Priloga 1, poglavje 2, točka 10.3: Pripomočki so zasnovani in izdelani tako, da se tveganja zaradi snovi ali delcev, vključno z obrabnimi delci, razgradnimi produkti in ostanki iz proizvodnje, ki se lahko sprostijo iz pripomočka, zmanjšajo na smiselno izvedljivo raven. Posebna pozornost se nameni snovem, ki so rakotvorne, mutagene ali strupene za razmnoževanje, v skladu z delom 3 Priloge VI k Uredbi (ES) št. 1272/2008 Evropskega parlamenta in Sveta (1), in snovem, ki so po svojih lastnostih endokrini motilci, za katere ni znanstvenih dokazov o verjetnih resnih posledicah za zdravje ljudi in ki so opredeljeni v skladu s postopkom iz člena 59 Uredbe (ES) št. 1907/2006 Evropskega parlamenta in Sveta.¹⁴

3.9 Direktiva 2008/56/EU o določitvi okvira za ukrepe Skupnosti na področju politike morskega okolja (Okvirna direktiva o morskem strategiji)

Člen 3, točka 8:

Onesnaževanje pomeni neposredno ali posredno vnašanje snovi ali energije v morsko okolje, kot posledica človekove dejavnosti, vključno z morskim podvodnim hrupom, ki ga povzroča človek in ki povzroči ali bi lahko povzročil škodljive učinke na žive vire in morske ekosisteme, vključno z izgubljanjem biotske raznovrstnosti, **nevarnost za zdravje ljudi**, ovire za pomorske dejavnosti, vključno z ribolovom, turizmom in rekreacijo ter drugimi zakonitimi uporabami morja, poslabšanje kakovosti morske vode glede njene uporabnosti ter zmanjšanje možnosti, ki jih ponuja morje, ali na splošno poslabšanje trajnostne uporabe morskega blaga in storitev.¹⁵

3.10 Uredba 2017/745/EU o medicinskih pripomočkih (zadnja različica 24/04/2020)

Poglavje 2, točka 10.4: Pripomočki, ali tisti deli pripomočkov ali tisti materiali, uporabljeni v pripomočkih, ki so:

- invazivni in prihajajo v neposreden stik s človeškim telesom, ali
- namenjeni (ponovnemu) dajanju zdravil in vnašanju telesnih tekočin ali drugih snovi, vključno s plini, na/v telo oz. odvajanju iz njega, ali
- namenjeni prevozu ali skladiščenju takih zdravil, telesnih tekočin ali snovi, vključno s plini, ki naj bi bili (ponovno) dani na/v telo, smejo vsebovati naslednje snovi v koncentraciji, ki presega 0,1 mas. %, le če je to utemeljeno v skladu z oddelkom 10.4.2.: snovi kategorije 1A ali 1B, ki so rakotvorne, mutagene ali strupene za razmnoževanje (v nadaljnjem besedilu: snovi CMR), v skladu z delom 3 Priloge VI k Uredbi (ES) št. 1272/2008.¹⁶

Članek se nadaljuje v naslednjem izvodu revije.

⁹<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32000L0053>

¹⁰<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32010R0066>

¹¹<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32009R0450>

¹²<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32011R0010>

¹³<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32001L0095>

¹⁴<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SL/TXT/PDF/?uri=CELEX:02017R0746-20220128&from=EN>

¹⁵<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32008L0056>

¹⁶<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32017R0745>