

Nanočástice v pigmentu titanové běloby a metody měření

Elena Rozsypalová¹ (elena.rozsypalova@pr.khsolc.cz), Lenka Pešáková¹,
Karel Lach², Eduard Ježo², Vladimír Mička²

¹Krajská hygienická stanice Olomouckého kraje se sídlem v Olomouci,
Wolkerova 74/6, 779 00 Olomouc

²Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě, Partyzánské náměstí 7, 702 00 Ostrava

Souhrn

Titanová běloba patří díky svým vlastnostem (stabilita, inertnost, vysoká kryvost) mezi nejpoužívanější anorganický pigment. Vzhledem k tomu, že nanočástice mohou představovat potencionální riziko pro lidské zdraví byla práce zaměřena na získání informací o parametrech pracovního ovzduší na vytipovaném místě výroby titanové běloby s cílem objektivizovat částice v nanorozměrech. Zejména šlo o stanovení početní koncentrace a distribuce částic v rozmezí 1 – 560 nm, stanovení početní koncentrace částic v rozmezí 0,3 – 20 µm, stanovení měrného povrchu alveolární a tracheobronchiální frakce v rozmezí velikosti částic 1 – 1000 nm, stanovení hmotnostní koncentrace Ti v 12 frakcích polétavého aerosolu v rozmezí 0,0015 µm – 35 µm.

Klíčová slova: nanočástice, aglomeráty, titanová běloba, pracovní ovzduší

Úvod

Oxid titaničitý je vyráběn tak, aby byla maximalizována velikost částic přibližně na polovině vlnové délky viditelného světla, tzn. cca 200-300 nm, čímž je dosažen optimální rozptyl viditelného světla a krycí schopnost pigmentu. Nicméně reálným výsledkem každého výrobního procesu není ostré rozmezí, ale distribuce částic okolo průměrné hodnoty, přičemž určitý podíl distribuce primárních částic (cca 10-30%) má velikost pod 100 nm. V hmotnostním vyjádření je tento podíl do cca 5%. Tento bílý pigment má rozsáhlé využití např. v průmyslu nátěrových a plastických hmot, papírenském, kožedělném a gumárenském průmyslu, v potravinářství, kosmetice, farmacii.

V hygienické praxi se v pracovním ovzduší nejčastěji posuzuje expozice inhalovatelným, respirabilním prachovým částicím, nebo různým chemickým škodlivinám. Polétavé pevné prachové částice (polétavý aerosol) v pracovním prostředí mohou být svými rozměry v řádech od jednotek nanometrů až po desítky mikrometrů. Dle četných studií je známo, že při dlouhodobé expozici polétavým prachovým částicím může docházet ke zvýšení celkové mortality či morbidity. Nejčastěji popisovaná jsou onemocnění kardiovaskulárního a dýchacího systému. Ze závěrů z různých experimentálních studií na zvířecích modelech vyplývá, že nanočástice mohou díky svým malým rozměrům proniknout do všech částí lidského těla, kde mohou vyvolávat různá poškození a jsou tedy potencionálním nebezpečím pro lidské zdraví.

V současné době je již dostupná měřicí technika umožňující objektivizovat částice nejen mikrometrických rozměrů, ale také částice polétavého aerosolu velikosti řádu nanorozměrů. Soudobé přístrojové techniky lze využít k měření profesionální expozice nanočásticím, které mohou unikát v průběhu celého výrobního procesu do okolního pracovního prostředí. Naší prací bychom chtěli poukázat na problematiku výskytu aerosolových částic v mikro i nanorozměrech v pracovním ovzduší při výrobě titanové běloby, které by mohly mít potencionální zdravotní dopad na zdraví pracovníků při práci.

Metody měření

V rámci výroby titanové běloby bylo pro měření vytipováno jedno měřící místo, konkrétně na pracovišti kalcinace v blízkosti kalcinačních pecí. Jednalo se o stacionární odběry ovzduší. Cílem bylo získání informací o parametrech pracovního ovzduší na vybraném místě, zejména pak stanovení početní koncentrace a distribuce částic v rozmezí 1 – 560 nm, stanovení početní koncentrace částic v rozmezí 0,3 – 20 μm , stanovení měrného povrchu alveolární a tracheobronchiální frakce v rozmezí velikosti částic 1 – 1000 nm, stanovení hmotnostní koncentrace Ti v 12 frakcích polévatého aerosolu v rozmezí 0,0015 μm – 35 μm .

Nejdříve bylo provedeno měření celkové a respirabilní frakce polévatého prachu pomocí standardních přístrojů pro odběr prašnosti v pracovním ovzduší (přístroj CIP 10). Dále bylo použito několik měřících zařízení pracujících na různém principu. Vzorovačem Nano ID Select Sampler (Naneum Ltd., UK) byla provedena separace částic polévatého aerosolu do 12 frakcí v určitém velikostním rozmezí. Zařízení FMPS 3091 Fast mobility particle sizer spektrometr (FMPS 3091, TSI, USA) v reálném čase na základě hybnosti částic v elektrickém poli vyhodnocuje velikost částic ve velikostním rozmezí 5,6 – 560 nm a celkovou početní koncentraci v uvedeném rozsahu. Aerotrak 9000 Nanoparticle aerosol monitor je zařízením vyhodnocujícím koncentrace alveolární nebo tracheobronchiální depoziční frakce na základě početní koncentrace částic a jejich elektrické mobility v rozsahu velikosti částic 10 až 1000 nm, podle depozičního modelu pro A a TB depozici v příslušné části dýchacího traktu. DustTrak DRX je optický čítač částic poskytující průběh hmotnostní koncentrace v reálném čase pro frakce polévatého aerosolu PM₁₀, PM_{2,5}, PM₁, respirabilní a celkovou frakci aerosolu. Morfologie částic byla vyhodnocena na skenovacím elektronovém mikroskopu QUANTA FEG 450.

Výsledky

Aerotrak 9000 - koncentrace měrného povrchu frakce v rozmezí 1 – 1000 nm byly po celou dobu měření konstantní, průměrné hodnoty pro alveolární frakci se pohybovaly v rozmezí 101 – 128 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ a pro tracheobronchiální v rozmezí 19 – 32 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$.

Výsledky měření FMPS 3091 vykazují 2 převážně se vyskytující vrcholy v distribuci částic, bimodální se dvěma mody v oblasti 20 nm a 200 nm, trimodální, se třemi mody v oblasti 11, 19 a 165 nm. Celková početní koncentrace částic v měřeném velikostním rozsahu se pohybuje v rozmezí cca 45 000 – 60 000 částic/ cm^3 .

Měření přístrojem DustTrak bylo provedeno jako doplňkové pro získání přehledu frakcí větších rozměrů. Vzhledem ke stejné době měření byly výsledky porovnány s výsledky získané pomocí přístroje DustTrak. Získané výsledky lze považovat za srovnatelné.

Oxid titaničitý se nachází v ovzduší po kalcinaci ve formě aglomerátů tvořených převážně z primárních částic velikosti 100 až 150 nm. Takto vzniklé aglomeráty je možné pozorovat na stupních vzorkovače Nano ID ve velikostní frakci 1 až 35 μm , liší se pouze svou velikostí a počtem. S vyšším stupněm vzorkovacího patra Nano ID stoupá počet aglomerátů složených z menších primárních částí.

V analyzovaném odebraném aerosolu byly kromě dominantně zastoupeného TiO₂ zaznamenány i látky běžně se vyskytující v polévatém prachu jako např. částice na bázi silikátů, převážně hliníkokřemičitan draselný.

Hygienické limity pro nanočástice v pracovním ovzduší dosud stanoveny v národní legislativě nejsou. Samotný průkaz nanočástic oxidu titaničitého v pigmentu titanové běloby nestačí pro zhodnocení rizika poškození zdraví v důsledku expozice nanočásticím. Je nutné se zabývat jejich toxicitou, která je závislá na jejich velikosti, tvaru, chemickém složení, rozpustnosti v kapalinách, jejich schopnosti proniknout do organismu a následná translokace k orgánům.

Dle současných legislativních opatření a znalostí o možném potenciaálním dopadu nanočástic na lidské zdraví se nabízí možnost přijmout princip předběžné opatrnosti a dle výsledných hodnot doporučit zaměstnavateli navrhnout taková technická a organizační opatření, která by vedla ke snížení expozice nanočásticím na nejnižší možnou úroveň.

Závěr

Ve vzorcích odebraného polétavého prachu z ovzduší na pracovišti kalcinace byla prokázána přítomnost nanočástic oxidu titaničitého o velikosti 100 až 150 nm, převážně ve formě aglomerátů. Takto vzniklé aglomeráty se liší pouze svou velikostí a počtem primárních částic. Výsledky práce prokázaly, že je nutné se touto problematikou i nadále zabývat a soustavně sledovat veškeré technologie a pracovní operace, u nichž je předpoklad vysoké a opakující se emise nanočástic, aby bylo možno do budoucna vliv nanočástic objektivně posoudit vyhodnocením konkrétního dopadu na lidské zdraví.