

## VYJÁDRĚNÍ A STANOVISKO ČSAF ke článku publikovaném na TZB Info portálu: „Využití fotokatalytického jevu TiO<sub>2</sub>.“

*Datum: 23.11.2015 | Autor: RNDr. Bohumil Kotlík, Ph.D., Mgr. Lenka Škrabalová, Státní zdravotní ústav Praha, Centrum hygieny práce a pracovního lékařství, Mgr. Lenka Šubčíková, Státní zdravotní ústav Praha, Centrum zdraví a životního prostředí | Recenzent: MUDr. Ivana Holcátová, CSc.*

### ÚVOD

Předsednictvo ČSAF bylo požádáno svoji Valnou Hromadou o vyjádření k nahoře zmíněnému článku se zdůvodněním, že se VH jeví jako neobjektivní, neodborný a poškozuje jak uvádění fotokatalýzy do praxe, i konkrétní členy ČSAF. Bylo poukázáno na množství chybných informací, které jsou v článku obsaženy a nesprávně interpretovány. Kromě neodbornosti bylo též poukázáno na zavádějící charakter článku, který vyznívá jako argumentace proti používání fotokatalýzy v praxi. Valná hromada vnímá tento článek o to závažněji na základě zjištění, že jeden z autorů se z pozice vedoucího Oddělení hygieny ovzduší a odpadů Státního zdravotního ústavu aktivně angažuje proti praktickému využívání fotokatalytických materiálů využívajících TiO<sub>2</sub> a to bohužel nikoli jenom na odborných forech, ale i soustavnou snahou ovlivňovat rozhodování orgánů státu i místní samosprávy **za rámcem platné legislativy.**

Článek se primárně soustředí na fotokatalýzu a její případná rizika. ČSAF provedla důkladný rozbor uveřejněného textu i všech citovaných referencí. Detailní rozbor referencí, čítající několik tisíc stran nejenom různých shrnutí (reviews), ale i podrobnou analýzu konkrétních citovaných prací, trval díky jejich značné šíři téměř rok.

Článek a různá tvrzení jeho autorů byly posuzovány v několika rovinách – technické, legislativní, věcné a formální, se snahou ohodnotit kvalitu této práce a její praktické dopady. Pro všechna tvrzení autorů, které vybočovaly z platných předpisů a současného vědeckého poznání, byly analyzovány zdroje, na něž se autoři odkazují. Zároveň byla hodnověrnost uváděných citací (referencí) hodnocena podle Klimishových kritérií, používaných v metodologii REACH.

### KRÁTKÉ SHRUTÍ VÝSLEDKŮ ROZBORU:

1. Z formálního hlediska je úroveň článku znehodnocena faktem, že žádný z uvedených autorů ani recenzent není kvalifikovaný odborník na syntézu TiO<sub>2</sub> ani fotokatalýzu. Tato skutečnost se bohužel negativně promítla do schopnosti autorů kriticky hodnotit odkazované zdroje.
2. V textu zcela chybí otázka **platných hygienických norem** a legislativní regulace používání fotokatalytických produktů v praxi a případně vědecky podložená argumentace návrhů na úpravy v této oblasti. Místo toho se autoři pouštějí na tenký led pseudoodborných spekulací v oblasti k jejímuž odbornému posouzení nemají, na rozdíl od problematiky hygienických norem, dostatečnou odbornou kompetenci, jak jednoznačně prokazuje přiložený odborný

komentář. Místo seriózní odborně fundované publikace vytvořili pouze laciný zavádějící propagandisticky laděný článek s vyzněním blízkým poplašné zprávě.

3. Článek se jednostranně a odborně nekvalifikovaně orientuje na diskutovaná potenciální rizika využívání nanoformy  $\text{TiO}_2$  a jen okrajově a velmi obecně zmiňuje potenciál přínosu fotokatalýzy. Prakticky vůbec nehodnotí situaci z úhlu srovnání velmi pozitivních dopadů využití této technologie na životní prostředí, nebo pro ochranu zdraví obyvatelstva s hypotetickými riziky využívání oxidu titaničitého.
4. Jako naprosto nepřijatelné jak z odborného tak i formálního hlediska ČSAF hodnotí překrucování faktů a fabrikování neexistujících údajů pro podložení některých zcela absurdních tvrzení autorů, týkajících se toxicity oxidu titaničitého ve formě anatasu. Pokud toto autoři dělají jako soukromé osoby, pak se jedná o jejich osobní diskreditaci, ale pokud vystupují za státní organizaci, zpochybňuje to i její důvěryhodnost a kompetentnost.
5. Ve světle skutečnosti, že oxidu titaničitého bylo vyrobeno v minulém století přes čtvrt miliardy tun, se kterými přišly do každodenního styku ve výrobě, zpracovatelském průmyslu i při praktickém využívání v barvách, plastech, papíru, potravinách i kosmetice miliardy lidí, aniž byl prokázán jediný případ negativního dopadu expozice  $\text{TiO}_2$  na lidské zdraví, se jako odborně nejabsurdnější jeví tvrzení autorů, že  $\text{TiO}_2$  (neklasifikovaná sloučenina) je toxický a mohl by patřit do bezprahově působících látek! Tedy do stejné kategorie jako arsen a další nebezpečné látky. To je při předpokládané kvalifikaci autorů i recenzenta zcela šokující názor, který zpochybňuje jak jejich odbornou úroveň, tak i objektivitu článku.
6. Další zásadní, nikoli jen formální, nedostatek článku spočívá v tom, že se jeho autoři ani ve stručnosti nepokusili charakterizovat základní druhy fotokatalytických nátěrových hmot, které jsou v současnosti na českém trhu nabízeny. Pod jejich rozlišovacím prahem zcela zůstaly rozdíly v jejich složení, vlastnostech nátěrové vrstvy i způsobu aplikace.
7. Z kontextu článku vyplývá, že se autoři fakticky zaměřili pouze na jediný výrobek, který z hlediska dostupných informací dominuje na českém trhu a který byl vyvinut a je vyráběn domácím výrobcem. Výrobce, na kterého se článek zaměřuje, je členem ČSAF. Byl proto vyzván, aby se k obsahu textu vyjádřil. Výrobce konstatoval, že jeho výrobky i způsob jejich propagace a prodeje odpovídají platným právním normám vztahujícím se jak ochraně přírody, tak i zdraví obyvatelstva a odpovědnému chování firem ve vztahu ke spotřebitelům. (Tuto skutečnost ostatně potvrdily i kontroly, které u tohoto výrobce v minulosti provedly Hygienická stanice Středočeského kraje a Česká inspekce životního prostředí.) Výrobce dále uvedl, že v minulosti jím byl jeden z autorů, Dr. Kotlík, několikrát pozván do firmy a vyzván k otevřené diskusi a vyjasnění problémů souvisejících s použitím fotokatalytického jevu i konkrétních produktů. Dr. Kotlík však, bohužel, toto pozvání nikdy nevyužil. (Je opravdu škoda, že se nikdo z autorů článku, ani jiný zástupce SZÚ nezúčastnil významné panelové diskuze International Scientific Symposium for Titanium Dioxide v Paříži, jejíž jednání se zabývalo prakticky všemi aspekty, týkajícími se hypotetických rizik využívání  $\text{TiO}_2$ . Na tomto jednání bylo možno získat zcela dokonalý přehled o tom, kde se opravdu nachází současná úroveň vědeckého poznání vlivů  $\text{TiO}_2$  na člověka)

8. Je zarážející, že autoři, pracovníci státního orgánu ochrany zdraví obyvatelstva opominuli ve svém článku zmínit legislativní stav v ČR a EU a ani se nezabývají přístupem který k problematice využívání nanoformy  $\text{TiO}_2$  zaujmají ostatní vyspělé státy jako jsou USA, kde například Code of Federal Regulations [Title 21, Volume 1] 21CFR73.575 (e), aktualizovaný poměrně nedávno (1.4.2015) a se znalostí všech autory uváděných informací, nevidí žádný důvod pro extra opatření: „*Exemption from certification. Certification of this color additive is not necessary for the protection of the public health and therefore batches thereof are exempt from the certification requirements of section 721(c) of the act.*“

### OFICIÁLNÍ STANOVISKO ČSAF:

Na základě odborných komentářů Vědecké rady ČSAF, vedení dospělo po důkladné analýze článku a uváděných citací k následujícímu stanovisku:

Článek obsahuje nejenom zásadní metodologická a formální pochybení ale také řadu chybných a zavádějících údajů a nesprávných interpretací dokumentů a odborných materiálů, na něž se odvolává. Nedostatečná odborná úroveň autorů v oboru fotokatalýzy, materiálové chemie absence praktických zkušeností vedla k tomu, že vytvořili odborně nekompetentní, ideologický text s charakterem poplašné zprávy před reálně neexistujícím nebezpečím zdravotních rizik oxidu titaničitého pro člověka.

Vědecká rada je přesvědčena, že pracovníci státních orgánů by neměli šířit svoje subjektivní názory bez předcházející široké odborné diskuse, ze které by vznikl kvalifikovaný konsenzus.

Uplatňovaným parametrem SZÚ pro akceptovatelné zdravotní riziko je jeden případ z milionu ( $>1 : 1.000.000$ ). V případě  $\text{TiO}_2$  ještě nebyl zaznamenán ani jediný případ poškození zdraví člověka za celou historii jeho masového používání, což odborným odhadem znamená riziko menší než jeden případ z deseti miliard ( $< 1 : 10.000.000.000$ ). Z uvedeného je zřejmá absurdita a vědecká nepodloženost aktivistických snah o zamezení využívání nátěrových hmot obsahujících fotoaktivní  $\text{TiO}_2$  na základě zdůvodnění, že se jedná o uplatnění principu předběžné opatrnosti.

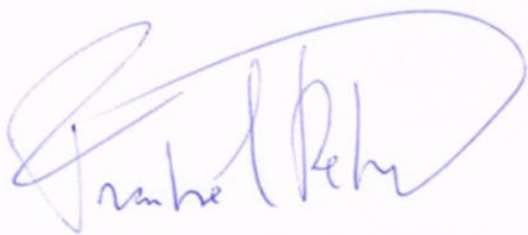
Z diskuze, která v této souvislosti probíhala v rámci ČSAF, vyplynulo, že použití principu předběžné opatrnosti nemůže vycházet ze subjektivního dojmu jednoho člověka a nemůže sloužit jako dlouhodobé opatření. Proto nelze považovat za princip předběžné opatrnosti dlouholeté aktivity jednotlivců zaměřené selektivně proti jednotlivým firmám a produktům na trhu, které navíc nemají oporu v platných normách. V této souvislosti je neakceptovatelné, aby vedoucí pracovníci Státního zdravotního ústavu kontaktovali zákazníky a odrazovali je od využití konkrétních výrobků.

ČSAF se hlásí k závěrům International Scientific Symposium for Titanium Dioxide 2016, že je zcela nezbytné zevrubně analyzovat, chápat a posuzovat velmi důkladně všechny zveřejňované informace

o  $\text{TiO}_2$  s ohledem na platnou legislativu a kontrolovat spolehlivost výsledků studií a dalších zdrojů informací!!!

Jedním z prioritních cílů ČSAF je bezpečné využívání fotokatalytické technologie, včetně stanovení odborně podložených limitů ve formě hygienických a technických norem. Stanovení takových norem a vytvoření odborných postupů posuzování konkrétních výrobků z hlediska jejich funkčnosti a bezpečnosti je vysoce odbornou záležitostí, která vyžaduje multioborovou spolupráci odborníků, výměnu informací a kvalifikovanou odbornou diskusi. ČSAF se proto rozhodla iniciovat, ve spolupráci s dalšími odbornými pracovišti v ČR, blok odborných panelových diskusí, které by vnesly realné světlo do uvedené problematiky a posunuly na vyšší úroveň povědomí širší odborné veřejnosti o možnostech praktického využití fotokatalytické technologie, včetně otázek její bezpečnosti. Pracovníci SZÚ i dalších orgánů státní správy budou na těchto diskusích vítáni.

Konkrétní rozbor jednotlivých odborných nedostatků článku je uveden v komentáři, který tvoří přílohu tohoto stanoviska.



Ing. František Peterka, Ph.D.

Předseda ČSAF



Ing. Jiří Rathouský

Předseda VR ČSAF

Přílohy:

Příloha 1 - Odborný komentář k článku

## Příloha 1 - Odborný komentář k článku

Kompletně uvedený text

TEXT ČLÁNKU (černě), ROZBOR A KOMENTÁŘE ČSAF (červeně vsunuté poznámky):

### AKTUÁLNÍ STAV ZNALOSTÍ FOTOKATALÝZY

Článek představuje souhrn aktuálních znalostí o fotokatalytickém jevu na povrchu nanočástic  $\text{TiO}_2$ , review publikovaných sdělení o jejich známých a potenciálních zdravotních účincích, o biocidním působení i o možném využití v oblasti zlepšení kvality životního prostředí. Součástí je i přehledná diskuze reklamních tvrzení producentů nátěrů obsahujících nanočástice  $\text{TiO}_2$ .

Cílem článku je udělat (si) trochu pořádek v mírně nepřehledném rozvoji využívání nanotechnologií ve formě komerčně dostupných aplikací. Aktuálním případem jsou nátěrové hmoty s obsahem nanočástic  $\text{TiO}_2$ , jejichž použitím, podle dostupných reklamních textů, má být dosažení v podstatě udivujících zdravotně příznivých efektů bez jakýchkoli rizik. Porovnání dohledaných reklamních sdělení s dostupnými údaji z odborné literatury je zde, podle našeho názoru, veskrze poučné.

**ČSAF: Vezmeme-li v úvahu jednostranný obsah článku a existenci desítek jiných článků s  $\text{TiO}_2$  problematikou a odlišnými závěry než které nabízejí autoři, je neobjektivní tvrdit, že článek představuje souhrn aktuálních znalostí. Jak bude diskutováno dále na konkrétních příkladech, autoři si selektivně vybírali publikované informace k podložení svých vlastních spekulací.**

Začněme citacemi. Podobných té první existuje mnohem více, ale ta, kterou zde použijeme je hodně typická, můžeme říct až charakteristická. Koneckonců znáte to sami, když se někde v médiích či na webovém portálu objeví seriózně se tvářící článek či úvaha zabývající se problematikou znečištění vnitřního prostředí, je ve více než v 95 % případů na konci doporučení nějakého typu komerčně dostupného prostředku, přístroje či zásahu, které samozřejmě problém definitivně vyřeší – čemuž se v civilizovaném světě říká skrytá reklama.

První citace je tedy z médií respektive z jedné internetové prezentace (nebudeme zde uvádět ani zdroj ani dotčenou firmu, i nadále zde chceme ctít její „know-how“):

„Nabízíme službu pro lidi, kteří touží po zdravém a moderním bydlení pro svou rodinu, po čistém prostředí v hotelu, u svého doktora nebo ve svém oblíbeném fitness centru. Je to čistý prostor bez alergenů, bakterií a plísní. Je to bezpečný a zdravý domov, v kterém chcete, aby vyrůstaly vaše děti. Řešení, které navrhne dle vašich potřeb. Snížíme spotřebu chemie při uklízení a ušetříme Váš čas, který musíte uklízení věnovat. Vyřešíme problémy s nepříjemnými zápachy. Vzduch v prostředí ošetřeném naší technologií je stále čerstvý a svěží bez nutnosti drahých čističek, používání chemie a neustálého větrání. Ošetříme Vám zdi a stropy fotokatalytickými nátěry, které Vám vyčistí vzduch od všech mikroorganismů. U nanonátěru  $\text{TiO}_2$  byla prokázána fotokatalytická účinnost  $\geq 98\%$  teoretického maxima. Nanonátěry  $\text{TiO}_2$  reagují se světlem a dochází k fotokatalýze. Vznikají silné reaktanty, ty rozkládají veškeré nežádoucí organické látky, které se nacházejí v místnosti. Mikroorganismy jsou nejenom zabity, ale jejich mrtvá těla jsou následně dokonale spálena, navíc si nedokážou proti nátěru vytvořit odolnost. Povrchová vrstva vytvořená funkčním nátěrem s nanočásticemi  $\text{TiO}_2$  neobsahuje žádné volné nanočástice. Nanočástice jsou pevně ukotveny ve struktuře speciálního pojiva. Pokud dojde k otěru povrchové vrstvy, odlamují se z ní relativně velké částičky kompaktního materiálu v rozměrech přesahujících značně 100 nanometrů. Neexistuje, navíc, žádná seriózní vědecká studie, která by

prokázala negativní vliv nanočástic TiO<sub>2</sub> v koncentracích s nimiž je možno přijít do kontaktu, na zdravotní stav lidí, živočichů nebo rostlin. S nanočásticemi TiO<sub>2</sub> přitom lidé masově přicházejí do kontaktu již více než sto let. Prachové částice TiO<sub>2</sub> o velikosti menší než 100 nm totiž tvoří přirozenou součást pigmentu titanové běloby, který je masivně využíván nejenom do barev a laků, ale také jako potravinářské barvivo, které je přidáváno do mnoha potravinářských výrobků. Lidé tedy masově konzumují i dýchají již více než 100 let TiO<sub>2</sub>, včetně nanočástic, a za tu dobu nebyl dokumentován jediný případ jeho negativního vlivu na lidské zdraví a životní prostředí. (Text nebyl nijak upravován).

ČSAF: Autorům článku v této pasáži uniklo, že nejde pouze o fotokatalýzu, ale jedná se o čtyři různé technologie použité v rámci projektu PureSpace, které zabezpečují uvedenou službu.

Autoři neuvádějí jmenovitě zdroj, ale z jejich referencí (12) i kontextu článku jasně vyplývá o jaký subjekt a či výrobek se jedná. Prošli jsme s tímto členem ČSAF všechny dostupné údaje k jeho výrobkům a nezávislá měření a ověřili oprávněnost jeho tvrzení.

*Je dobré zmínit, že tento výrobce již v r. 2013 doložil všechny údaje o bezpečnosti použití a účinnosti uváděných produktů ČIŽP a komisi Krajské hygienické stanice Středočeského kraje.*

Druhá citace má již víceméně poučný respektive návodný charakter a pochází z knihy (kterou lze opravdu doporučit k přečtení) Vzpouza deprivantů od Františka Koukolíka a Jany Drtilové [1], kde na straně 109 nalezneme analýzu jevu zvaného propaganda. Ta je považována za druh sociálního ovlivňování a mezi její součásti patří reklama. Reklamu podle autorů charakterizuje instruování a manipulace. Reklama vybírá užitečné informace a bývá v nějaké míře klamavá, například v tom, o čem nemluví. Reklama se vemlouvá a přemlouvá; jejím cílem bývá prodat zboží. Na straně 259 téže publikace lze nalézt, v části nazvané velmi výmluvně „Obrana“, analýzu kritického myšlení jako nástroje chránícího proti manipulaci. Citujme tedy z textu, který i po více než 100 letech je ve svém obsahu stále aktuální [2]: „Kritika je zkoumání a ověřování všech tvrzení, která jsou nám předkládána k přijetí. Smyslem kritiky je zjistit, zda odpovídají nebo neodpovídají skutečnosti. Kritické myšlení je jedinou zárukou, která nás chrání před klamy, podvody, pověrami a mylným chápáním jak sebe samých, tak světa kolem nás.“ Přesněji řečeno lze nebo **je nutné zkoumat/ověřovat každý výrok pomocí určitých kritérií, mezi které patří jasnost, přesnost, určitost, věcnost či nakonec i logika zkoumaného výroku.**

První věcí, kterou je nutno při použití kritického přístupu zachovat, je komplexní, neselektivní sběr existujících informací a podkladů.

ČSAF: Vzhledem k odborné povaze článku by se dalo namítnout, že se podobný úvod jeví poněkud populisticky a nepatří do technických časopisů. Autoři staví prakticky veškeré obchodní aktivity do špatného světla, s čímž se velmi těžko lze ztotožnit. Máme za to, že naprostá většina obchodních aktivit je dělána v dobrém úmyslu a o korektnost výrobců a prodejců vůči zákazníkovi se kromě dobrého úmyslu starají KHS a Česká obchodní inspekce.

Analýza článku se držela autory zmiňovaného ověřování každého výroku pomocí kritérií, mezi které patří jasnost, přesnost, určitost, věcnost či nakonec i logika zkoumaného výroku, a komplexního neselektivního sběru informací.

- Článek se z množství využívaných fotokatalyzátorů zaměřuje pouze proti jediné a to neklasifikované látce-TiO<sub>2</sub>, která navíc nepodléhá žádnému legislativnímu omezení použití.
- Proti pouze jedinému výrobcí fotokatalytických produktů.  
*(Je potřeba uvést fakt, že článek vůbec nezmiňuje značné množství asijských fotokatalytických výrobků na českém trhu, z nichž většina nemá naprosto žádná osvědčení a certifikace na rozdíl od diskutovaného domácího výrobce!)*
- SZÚ nemá syntetické chemiky ani odborníky na fotokatalytický jev, proto nás mrzí, že se autoři článku neobrátili se žádostí o recenzi nebo konzultaci na ČSAF, která tyto odborníky sdružuje a ani RNDr. Kotlík nevyužil pozvání a nabídku spolupráce našeho člena, jehož výrobky se primárně ve svém článku zabývají (reference [12]).

Pro úplnost jsme si od našeho člena vyžádali podklady o pravdivosti jeho tvrzení v jeho marketingových materiálech. Uvádíme výňatky z reportu o zjištění inspekce Krajské hygienické stanice Středočeského kraje, jehož výsledky byly jako příklad z praxe prezentovány KHS Středočeského kraje na konferenci Středočeské dny hygieny práce 20. - 22. května 2014, ve Šlovicích a dalších konferencích (Slezské dny preventivní medicíny 2014 proběhly dokonce za přítomnosti RNDr. Kotlíka, jednoho z autorů článku).

Citujeme:

#### ***Šetření KHS se zabývalo:***

*Zda jsou kontrolované nátěry uváděny na trh a používány v souladu s platnou legislativou:*

- *předpisy upravující biocidní přípravky (BP) (povolení BP, oznámení BP, účinná látka);*
- *předpisy upravující chemické látky a směsi (registrace a BL dle REACH; klasifikace, označení a balení směsi dle chemického zákona - DSD/DPD příp. CLP);*
- *předpisy týkající se ochrany spotřebitele (zda jsou deklarované vlastnosti nátěrů v souladu s jejich reálnými vlastnostmi).*

***Zjištění:***

#### **Šetření KHS – biocidní legislativa**

*Vzhledem ke složení směsi (vodná suspenze TiO<sub>2</sub>) a principu účinku nátěrů (fotokatalytické vlastnosti TiO<sub>2</sub>) bylo zřejmé, že se nejedná o BP ve smyslu biocidní legislativy (směrnice 98/8/ES příp. zákona č. 120/2002 Sb.) viz MANUAL OF DECISIONS FOR IMPLEMENTATION OF DIRECTIVE 98/8/EC CONCERNING THE PLACING ON THE MARKET OF BIOCIDAL PRODUCTS (21.12.2011), s tím, že citované nařízení BPR od 01.09.2013 ruší a nahrazuje v plném rozsahu směrnici BPD, která byla do právního systému ČR implementována zákonem o biocidech a jeho prováděcími předpisy.*

#### **Chemická legislativa – REACH**

*TiO<sub>2</sub> (nano) užívaný do kontrolovaných nátěrů (Evonik P25) je registrovaný dle REACH (nařízení (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek)*

*Z výsledků souboru zkoušek fyzikálně-chemických, toxikologických a ekotoxikologických vlastností TiO<sub>2</sub> (nano) vyplývá, že TiO<sub>2</sub>(nano) není klasifikován jako nebezpečný pro Výrobce nátěrů je s ohledem na složení (vodná*

suspenze TiO<sub>2</sub>) klasifikoval v souladu s chemickým zákonem (350/2011 Sb.) jako směsi, které nemají nebezpečné vlastnosti.

Pro TiO<sub>2</sub> (nano) - Evonik P25 i kontrolované nátěry byly předloženy bezpečnostní listy vypracované dle příl. II REACH zdraví člověka a pro životní prostředí.

ČSAF pozn. k aktualizaci zákonů: Dosavadní zákon č. 120/2002 Sb., o podmínkách uvádění biocidních přípravků na trh nebyl zrušen, neboť obsahuje novely jiných předpisů, ale neřeší již nakládání s biocidy. Vyhláška č. 343/2011 Sb. o seznamu účinných látek byla zrušena. Nabývá účinnosti nový zákon č. 324/2016 Sb., o biocidních přípravcích a účinných látkách a o změně některých souvisejících zákonů (zákon o biocidech) a současně vyhláška č. 333/2016 Sb., o úhradě nákladů na provedení odborných úkonů podle zákona o biocidech.

### **Šetření KHS z hlediska zákona o ochraně spotřebitele**

#### **§ 23 odst. 5 zákona o ochraně spotřebitele:**

Dozor nad dodržováním povinností stanovených v § 3 odst. 1 písm. b), § 4 až 5a, § 9, § 10 odst. 1 a 3, § 14a a 17, pokud jde o prodej výrobků a poskytování služeb, které jsou upraveny zákonem o ochraně veřejného zdraví, provádějí krajské hygienické stanice. Patří sem i dozor nad dodržováním zákazu nekalých obchodních praktik. V tomto případě šlo o kontrolu v oblasti zákazu klamavých praktik.

#### **§ 4 odst. 3 zákona o ochraně spotřebitele:**

Užívání nekalých obchodních praktik při nabízení nebo prodeji výrobků, při nabízení nebo poskytování služeb či práv se zakazuje. Nekalé jsou zejména klamavé a agresivní obchodní praktiky.

#### **§ 5 odst. 1 písm. a) zákona o ochraně spotřebitele:**

Obchodní praktika je klamavá, je-li při ní užit nepravdivý údaj. Cílem kontroly je ověřit, zda podnikatel při uvádění výrobků na trh zejména neuvádí nepodložené či zjevně nepravdivé informace o výrobku, nepřisuzuje nabízeným výrobkům vlastnosti, které nemají či ani mít nemohou.

#### **(§ 4 odst.3 a § 5 odst. 1 písm. a) zákona č. 634/1992 Sb.)**

Výrobce kontrolovaných nátěrů předložil certifikát výrobku a výsledky zkoušek provedených na odborných pracovištích, kterými doložil:

- fungicidní, baktericidní a virucidní účinnost
- samočisticí schopnost.

Kromě toho jsou tyto vlastnosti tenkých vrstev TiO<sub>2</sub> popsány v odborné literatuře

### **Závěr šetření**

**Bylo prokázáno, že deklarované vlastnosti nátěrů odpovídají jejich skutečným vlastnostem.**

**Závěrem provedeného šetření bylo tedy možné konstatovat, že kontrolované nátěry s obsahem nanokrystalického TiO<sub>2</sub> jsou uváděny na trh a používány v souladu s platnými právními předpisy, které se na ně vztahují, včetně příslušných ustanovení zákona o ochraně spotřebitele.**



**Poznámka k nanoformě TiO<sub>2</sub>:** Výbor SCENHIR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks) ve svém stanovisku zdůrazňuje, že nanomateriál nemusí představovat zvláštní riziko, ani nemusí mít nové nebezpečné vlastnosti ve srovnání s totožným materiálem v makro rozměru.

**Co k tomu říká zákon č. 258/2000 Sb.**

**§ 84 odst. 1 písm. p) a q)**

p) KHS může uložit určení a měření faktorů životních a pracovních podmínek ke zjištění, zda není ohroženo veřejné zdraví nebo určení příčiny poškození zdraví,

q) KHS může uložit zajištění zpracování hodnocení zdravotních rizik osobě, jejíž činnost je nebo může být zdrojem takového rizika.

Pokud není znám úplný rozsah rizika, ale obavy jsou tak velké, že se považuje za nutné přijmout opatření k řízení rizik, což je v současnosti případ nanomateriálů, opatření musí vycházet ze zásady předběžné opatrnosti.

**Opatření přijatá v rámci zásady předběžné opatrnosti musí být založena jednak na obecných zásadách řízení rizik, a proto musí být mimo jiné přiměřená, nediskriminační a důsledná, a dále na srovnání přínosů a nákladů plynoucích z činnosti nebo nečinnosti a na zkoumání výsledků vědeckého vývoje.**

**Pozn: Naopak princip předběžné opatrnosti nesmí být použit, pokud je založen na obavě nebo dojmu!!!**

## 1. FOTOKATALYTICKÝ JEV

Protože uváděným mechanismem účinku je fotokatalytický jev, začněme u něj. Rozvoj fotokatalýzy je spojen zejména se jménem japonského profesora Fujishimy [3], který ho poprvé popsal v roce 1967. Tento jev, označený jako „Honda – Fujishimův jev“ (H-F jev) byl zprvu přijat s nedůvěrou, kterou částečně podporovala i malá účinnost energetické konverze (0,3 %). V posledních dvaceti až třiceti letech se možností využití fotokatalytického jevu zabývají vědecké týmy po celém světě. Pojem fotokatalytický jev vychází ze spojení slov „foto“ (světlo) a „katalýza“ (urychlení chemické reakce pomocí katalyzátoru) respektive „katalyzátor“ (látko, která urychluje nebo umožňuje chemickou reakci, ale sama se reakcí nemění). Potom fotokatalýza může být definována jako urychlení fotoreakce v přítomnosti katalyzátoru. V závislosti na konkrétní fotoreakci může katalyzátor ovlivňovat její rychlost prostřednictvím interakce jak se substrátem (v základním nebo excitovaném stavu), tak s primárním meziproduktem reakce. Po absorpci záření katalyzátorem může dojít ke dvěma dějům. V prvním případě dochází k transportu energie. Světelná energie je primárně absorbována katalyzátorem, který ji předá substrátu a uvede ho tak do excitovaného stavu, v němž je substrát snáze oxidovatelný [4].

C C\* (rovnice 1)

C\* + S → S\* + C (rovnice 2)

V druhém případě dochází k transportu elektronu katalyzátorem za vzniku iontu substrátu. Katalyzátor může

sloužit jako akceptor i donor.

C C\* (rovnice 3)

C\* + S → S- + C+ (rovnice 4)

**Doplnění ČSAF: Excitovaný TiO<sub>2</sub> je schopen elektron přijmout nebo vydat, čímž dojde k rozbití chemické vazby v molekule, se kterou přišel do přímého styku, ale TiO<sub>2</sub> sám žádné ionty nevytváří ani nevstupuje do chemické reakce.**

Při ozáření fotokatalytického materiálu světlem o příslušné vlnové délce, jehož kvanta mají energii vyšší, než je šířka zakázaného pásu energií (rozdíl valenční a vodivostní vrstvy polovodiče) dojde k uvolnění elektronu (e<sup>-</sup>) z valenční vrstvy do vodivostní vrstvy a vzniku „díry“ (h<sup>+</sup>) ve valenční vrstvě polovodiče – vzniká pár díra - elektron. Tento pár (e<sup>-</sup> ; h<sup>+</sup>) je zodpovědný za oxidačně – redukční vlastnosti ozářeného materiálu. Pokud nedojde během velmi krátké doby k reakci s naadsorbovanou látkou, tento reaktivní pár rekombinací zaniká (tento děj je u TiO<sub>2</sub> relativně pomalý v porovnání s rekombinační rychlostí u kovů). Na povrchu polovodiče může tedy docházet ke dvěma druhům reakcí, jichž se mohou adsorbované látky účastnit.

V případě reakce respektive oxidační reakce s organickými molekulami je redoxní potenciál potřebný k oxidaci organických sloučenin dán pozicí valenční vrstvy a redoxním potenciálem organické látky vzhledem ke standardní elektrodě. Pokud má organická látka vyšší redoxní potenciál než fotogenerovaná h<sup>+</sup>, může dojít k redukcí h<sup>+</sup> a vzniku kation-radikálu organické látky, S<sup>•+</sup>. Následná reakce S<sup>•+</sup> vede ke vzniku fotokatalytického produktu. V případě, že h<sup>+</sup> je redukována vodou nebo adsorbovanými OH<sup>-</sup> ionty, dochází ke vzniku hydroxylových, případně peroxidových radikálů, které jsou dále schopny oxidovat další organické látky. Konkrétně při použití TiO<sub>2</sub> jako fotokatalytického materiálu lze celý děj vyjádřit rovnicemi [4]:

TiO<sub>2</sub> + hν → h<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> (rovnice 5)

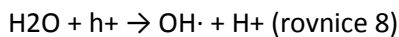
Fotolyticky indukovaná h<sup>+</sup> může oxidovat donorovou molekulu (D) adsorbovanou na povrchu s obsahem TiO<sub>2</sub>. (valenční vrstva – oxidace)

D + h<sup>+</sup> → D<sup>•+</sup> (rovnice 6)

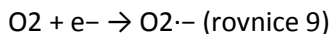
Uvolněný elektron naopak může redukovat akceptorovou molekulu (A). (vodivostní vrstva – redukce)

A + e<sup>-</sup> → A<sup>•-</sup> (rovnice 7)

Poměrně silná oxidační schopnost h<sup>+</sup> dovoluje oxidaci vody na hydroxylový radikál procesem „one-electron oxidation step“.



Kyslík může hrát roli elektronového akceptoru a redukovat se na superoxidový ion  $\text{O}_2^{\cdot-}$



Superoxidový ion je jako vysoce reaktivní částice schopen oxidovat organické materiály.

Z různých elementárních polovodičů a jiných látek s polovodivými vlastnostmi se pro fotokatalýzu nejlépe hodí oxid titaničitý  $\text{TiO}_2$ . Ten se v přírodě nachází ve třech modifikacích jako anatas, rutil a brookit. Anatas má strukturu tetragonální za nízkých teplot, rutil má tutéž strukturu za vysokých teplot. Brookit má strukturu ortorombickou.

Obrázky:

Anatas

Brookit

Rutil

Zdroj: <http://www.mineralien-prock.de/>

Nejvhodnější fotokatalytické vlastnosti má  $\text{TiO}_2$  ve struktuře anatasu. Je tomu tak proto, že šířka pásu zakázaných energií je pro anatas 3,23 eV, což odpovídá UV záření o vlnové délce 388 nm, zatímco pro rutil je šířka zakázaného pásu energií 3,02 eV a tomu odpovídající vlnová délka UV záření je 413 nm. Elektrony vzniklé v anatasu mají tedy větší redukční schopnost než elektrony v rutilu (mají vyšší energii). Co se týká formy, užívá se pro fotokatalytické účely oxid titaničitý ve dvou formách – ve formě suspenze bílého prášku a ve formě tenké vrstvy, nanesené na substrátu (např. na skle). Efektivita fotokatalýzy na tenké vrstvě je sice nižší, ale má lepší praktické využití [5].

**ČSAF: Z praktického hlediska mají anatas, rutil a brookit prakticky stejně vysokou aktivační energii v rozmezí 3-3.2eV. Názory a měření na šířku zakázaného pásu  $\text{TiO}_2$  forem se mírně liší a závisejí na syntéze jednotlivých měřených materiálů. Historicky výrobci barev věřili, že rutil je fotokatalytický a anatas nikoli, zatímco odborné práce soustředěné na kinetiku fotokatalytického rozkladu organických látek udávají, že anatas je mírně účinnější. Názory, že brookit není fotokatalytický, jsou též zcela mylné, jeho rozdíl mezi valenčním a vodivostním pásem (band gap) je taktéž přes 3eV.**

*Pozn. Autoři v této pasáži uvádějí pouze redukční schopnost, nicméně se jedná ve stejné míře o oxidační vlastnosti, správně tedy oxidačně-redukční.*

### 3. Biocidní vlastnosti

Nanočástice anatasové formy  $\text{TiO}_2$  jsou často přidávány do nátěrových hmot jako antimikrobiální aditivum (někdy je do suspenze doplněno i koloidní stříbro – u kterého ale jsou biocidní vlastnosti jednoznačně prokázány a v dané souvislosti je mezi biocidy řazeno).

ČSAF: Zde se v článku nachází zásadní omyl. Přídavek zcela intertního nano anatasu do nátěrových hmot jako antimikrobiální aditivum není a ani z principu nemůže být používán. Je známa informace, že výrobce barev Behr, používá v některých typech barev nano anatas pro zlepšení reologie produktů (Behr's Premium Plus Ultra paint. Pigment spacing - US 7482054 B2), ale žádná forma  $TiO_2$  není schopna v matrici běžných nátěrů zprostředkovat funkci zabíjení mikrobů! Jako antimikrobiální přídavky se používají se především organické sloučeniny např. nejnověji Sherwin Williams (největší světový výrobce barev) v barvách pro nemocnice Alkyl Dimethyl Benzyl Ammonium Chloride nebo organometalické sloučeniny zinku, například Zinc pyrithione, který se také přidává do šamponů a dalších běžných prostředků.

Inertní  $TiO_2$  v suspenzi nátěru, ani v přímém kontaktu s mikroorganismem, jej není schopen zabít, protože není toxický, na rozdíl od biocidních přípravků a chemikálií, které vykazují chemickou toxicitu a mohou tedy chemickou cestou otrávit bakterie a další mikroorganismy.

*Pozn: Jinou otázkou je vytvoření fotoaktivního povrchu z čistého  $TiO_2$  nebo  $TiO_2$  nátěrových hmot s dostatečnou účinností (přístupným  $TiO_2$  povrchem) při jejich aktivaci UV světlem, kde se v nízkých koncentracích díky oxidačnímu efektu rychle redukuje populace bakterií. Je to energie světla a vybuzený elektron, který zprostředkovává tento efekt. Zde lze hovořit o cytotoxickém účinku (účinek na buňky, které přijdou do přímého kontaktu s nasvíceným povrchem  $TiO_2$ ). **Cytotoxicita, fototoxicita atd. však nesmí v žádném případě být zaměňovány s toxicitou látky (chemická jedovatost)! Tomuto rozdílu se budeme věnovat dále v pasážích, kde nám autoři podsouvají tuto záměnu.***

Výrobci udávají, že antibakteriální nátěry s  $TiO_2$  použité ve vnitřním prostředí výrazně omezí vznik a růst plísní, bakterií a virů na stěnách. Schopnost odstraňovat mikroorganismy a škodlivé látky z ovzduší je dána fotokatalytickými účinky anatasové formy nanočástic  $TiO_2$ , při kterých vznikají peroxidové nebo hydroxylové radikály. Tyto radikály při styku s mikroorganismy způsobují poškození buněčné stěny nebo po absorbování nanočástice  $TiO_2$  přímo v buňce poškozují DNA a enzymy, což vede k narušení metabolických cyklů a úhynu buněk [13].

ČSAF: Pro doplnění je dobré uvést, že bez UV světla fotokatalytický jev nefunguje a že na trhu jsou různé výrobky s fotokatalytickým efektem, jak na bázi anatasu, tak rutilu, s uvedenými schopnostmi. Uvedený mechanismus přes peroxidové nebo hydroxylové radikály je nejčastěji zmiňován, ale je prokázáno, že **čistý povrch  $TiO_2$  (všech forem) je schopen přímého rozbíjení vazeb v naprosté většině organických látek. Tento fyzikální efekt je přibližně desetkrát účinnější než zprostředkovaná antibakteriální funkce přes tvorbu radikálů. Uváděná reference [15] správně zmiňuje kombinaci těchto dvou faktorů jako mechanismus zabíjení bakterií-přímý účinek elektronu i vliv radikálů.**

Bylo ovšem prokázáno, že antimikrobiální účinnost  $TiO_2$  je silně ovlivněna druhem bakterií [14], neboť některé druhy si dokázaly vytvořit resistenci vůči fotokatalytickým účinkům  $TiO_2$  [15].

ČSAF: Ve studii [14] byl použit tvrdý krátkovlnný germicidní zdroj UVC Philips Germicidal Lamp, TUV 8W/G8 T5. Výsledky ukazují na daleko rychlejší odbourávání bakterií na  $TiO_2$  straně filtru (více než 500x) a tudíž výhodu použití této kombinace lze uplatnit např. ve zdravotnictví. Autoři reference kromě velikosti ok filtru neuvádějí žádnou informaci o charakteru  $TiO_2$  na povrchu filtru, ale jasně deklarují, že kontakt s  $TiO_2$  je zcela nutný a že airborne bakterie jsou likvidovány až po jejich ulpění na povrchu filtru. Dále autoři reference [14] diskutují rozdíl rychlosti úbytku bakterií ve vzduchu a ve vodě a zmiňují daleko nižší koncentraci

hydroxylových radikálů na povrchu  $\text{TiO}_2$  ve vzduchu než ve vodě. Úbytek bakterií uváděný ve studii byl dostatečný pro využití takového systému v praxi.

*Pozn. Rychlost likvidace jednotlivých druhů bakterií na povrchu  $\text{TiO}_2$  se liší podle mnoha parametrů.  $\text{TiO}_2$  musí mít co nejvyšší a nejpřístupnější povrch, ale zároveň i co nejdokonaleji vyvinutou krystalovou mřížku. Dále rychlost likvidace bakterií ovlivňuje jejich koncentrace, doba vystavení oxidačnímu účinku povrchu, jejich druh (každá bakterie je jinak odolná), cyklus metabolismu, vlhkost vzduchu apod. Neméně důležitá je čistota povrchu, kdy výrazný vliv má například pojivový systém nátěrů.*

*Podstatné pro praxi je, že tento  $\text{TiO}_2$  efekt je schopen dostatečně rychle a účinně redukovat populaci bakterií na aktivovaném povrchu nátěrů, například na stěnách a snižovat tak riziko přenosu infekčních nákaz.*

*Je nutné zmínit, že na rozdíl od čistého  $\text{TiO}_2$ , biocidní efekt fotokatalytických nátěrů velmi záleží na jejich fotokatalytické účinnosti. Pokud je tato účinnost nízká, jsou limitované i biocidní účinky. Pokud je povrch  $\text{TiO}_2$  pokryt pojivou nebo nějakou jinou látkou, celý antibakteriální efekt probíhá zprostředkovaně přes hydroxylové a peroxylové radikály.*

**Údaje o vytváření resistance bakterií v referenci [15]** nebyly ve článku autory ze SZÚ správně pochopeny a jejich interpretace je zavádějící. Autoři reference v žádném případě neuvádějí, že si jakákoli bakterie, virus, či mikroorganismus dokáže vytvořit resistenci vůči fyzikální povaze fotokatalytického efektu, který se dá srovnat s horkou plotýnkou. Podobně jako na spáleniny, na tento fyzikální jev si nemůže nikdy bakterie zvyknout a zmutovat.

Autoři reference [15] srovnávají základní kmeny bakterií a porovnávají jejich úhyn na osvětleném  $\text{TiO}_2$  s druhy resistantními na antibiotika a dále ve své práci říkají, že odolnost jednotlivých druhů bakterií proti antibiotikům nesouvisí s jejich citlivostí na fotokatalytickou degradaci (resistivity to  $\text{TiO}_2$ ). Naopak, srovnání rychlosti deaktivace bakterií resistantních na antibiotika ukazuje na jejich mnohem snadnější fotokatalytickou eliminaci než u neresistentních druhů: „values indicated the following order of resistance to  $\text{TiO}_2$  photocatalysis: MS2 > MDSAB > VRE > E. coli > MRSA > MSSA > MDRAB > VSE“.

**V uvedené studii lze prakticky do hodiny kompletně eliminovat na fotokatalytickém povrchu všechny uvedené bakterie a závěr studie jasně deklaruje vysokou účinnost fotokatalýzy. Ze závěru vyplývá vynikající použitelnost fotokatalytického jevu proti kmenům bakterií resistentním proti desinfekcím, chemickým látkám a antibiotikům (super bugs)!** Autoři této velmi zajímavé reference dále potvrzují, že kombinovaný fyzikální přímý účinek elektronových děr na  $\text{TiO}_2$  povrchu na membránu bakterie, společně s aktivním kyslíkem (radikály) je hlavní příčinou pro smrt bakterií:

*„Previous studies have suggested that  $\text{TiO}_2$  photocatalysis on the surface of microbes may generate extremely active electron holes and ROS that attack the outer layer of the bacterium.<sup>11,37</sup> The oxidation of the outer membrane of bacteria, which contains lipids, peptidoglycans and teichoic acid might result in subsequent cell death. Therefore, the extent of bacterial killing may be inversely proportional to the thickness and complexity of the cell wall and membrane.<sup>35</sup>“*

Pozn. ČSAF: **Z odborného hlediska je nutno důsledně činit rozdíl mezi toxicitou, biotoxicitou a fototoxicitou!** To že oxidativní povrch  $\text{TiO}_2$  při nasvícení dokáže redukovat malé mikroorganismy je vlastnost, kterou lze využít pro zkvalitnění nemocničního prostředí a naprosto neznamená, že by byl jakkoli nebezpečný pro vyšší organismy nebo pro člověka! Směšování těchto pojmů autory článku je přinejmenším zavádějící.

Použití nanočástic  $\text{TiO}_2$  pro odstranění mikroorganismů je také omezeno pouze na použití v prostředí, kde je dostatečná intenzita UV-A záření, které vyvolává fotokatalytické reakce [16].

ČSAF: Intenzita aktivačního světla je při využití fotokatalýzy naprosto kritická! K aktivaci  $\text{TiO}_2$  jsou však zapotřebí relativně nízké intenzity světla. Na vynikající využitelnost fotokatalytického nátěru FN2 (o kterém autoři hovoří v tomto článku i v mnoha dalších veřejně dostupných prezentacích SZÚ) v nemocničním prostředí jako technologie pro dlouhodobou ochranu a desinfekci za normálních nemocničních podmínek a denního světla, bez jakéhokoliv přídavného nasvícení prostředí, ukázal ve svém příspěvku na konferenci Slezské dny preventivní medicíny 2014, přední odborník na hygienu i metody zkoumání a použití  $\text{TiO}_2$ , RNDr. E. Pazdziora ze Zdravotního ústavu v Ostravě (ZUOVA). Dr. Pazdziora zároveň poukazuje na důležitý fakt, že dnes kromě fotokatalýzy neexistuje žádná jiná dlouhodobá ochrana před bakteriemi a doporučuje využití  $\text{TiO}_2$  fotokatalýzy jako doplněk k desinfekčním přípravkům pro zajištění další úrovně sterility prostředí: “Za zcela zásadní pokládáme cílené využívání antivirových účinků fotokatalýzy při epidemiích nebo pandemiích v prostorech se zvýšenou kumulací lidí”.

Závěry tohoto, ve svém oboru uznávaného, odborníka se opírají o mnohaleté zkušenosti, měření v reálném prostředí a zcela prokazatelně ukazují, jak, kde a proč by fotokatalýza  $\text{TiO}_2$  měla být zavedena do zdravotnických zařízení a veřejných budov. Autoři článku se podle našeho názoru měli obrátit s recenzí článku na podobného odborníka, aby se vyvarovali mnoha excesů, které lze v jejich textu nalézt!

Stojí za to uvést některé výňatky ze zmíněné práce RNDr. Pazdziora právě kvůli celkovému nadhledu na věc a praktickým zkušenostem, které zahrnují jak využití pozitivních vlastností  $\text{TiO}_2$  v praxi, tak se zabývají i bezpečností aplikace nátěrů apod.

#### **Abstrakt:**

##### ***Antimikrobiální účinky nanočástic oxidu titaničitého a úskalí jejich účelného využívání***

*Pazdziora E. (Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě, Centrum klinických laboratoří)*

*Oxid titaničitý ve formě nanočástic má fotokatalytické účinky, které nacházejí široké uplatnění při samočištění ošetřených povrchů, čištění vzduchu, čištění vody, deodorizaci a dekontaminaci.*

*Každý nový materiál a nová technologie však vytváří nová rizika, která vyžadují uplatňování principu předběžné opatrnosti s cílem zabránit škodě předtím, než k ní dojde.*

*Nesmí se vztahovat jen na výrobu a pracovní prostředí.*

*Oxid titaničitý vyvolává zájem řady firem aplikujících nátěry s obsahem nanočástic do prostředí. I pro ně musí platit stejný princip zahrnující používání účinných osobních ochranných prostředků, respirační ochranu, monitorování zdravotního stavu exponovaných pracovníků a minimalizaci rizik při aplikaci. Autor upozorňuje na manipulační řády používané při aplikaci nátěrů v zemích EU, stejně jako na společnosti nabízející nezávadnou likvidaci odpadních materiálů s obsahem nanočástic.*

*ZÚ testuje nátěry oxidu titaničitého a sleduje antimikrobiální účinky metodou přímých otisků z ploch a podle normy ISO 27447:2009.*

Velkou pozornost vyžaduje znalost vlastností používaných nátěrových materiálů. V poslední době firmy nabízejí výrobky I. a II. generace, které se liší svou účinností. ZÚ může nabídnout zákazníkům spolehlivé posouzení deklarované antimikrobiální účinnosti.

Výsledky testů hynutí testovacích bakterií v nátěrech obou typů ukazují zřetelný vliv přítomnosti  $TiO_2$  v nátěru a působení fotokatalýzy.

U nátěrů první generace docházelo k úplnému uhybnutí bakterií v suspenzi po uplynutí 5 dní. V nátěrech II. generace přežívá *Staphylococcus aureus* 8 hodin a prokazatelně hyne za 24 hodin.

*Escherichia coli* začíná hynutí dokonce již po 30 minutách. Fotokatalytický účinek se projevuje redukcí počtu bakterií o 4 log řády; při testech za dobrých světelných podmínek v čase čtyřnásobně kratším nežli při sníženém osvětlení.

Poněkud stranou zájmu naší odborné veřejnosti zůstávají prokázané antivirové účinky fotokatalýzy. Řada publikovaných studií dokládá její účinnost proti virům chřipky A/H1N1 nebo A/H5N1.

Úskalí využívání antimikrobiálních účinků autor spatřuje v aplikaci nátěrů s nanočásticemi  $TiO_2$  do prostředí, v němž se nedá objektivně prokázat kauzální souvislost mezi záměrem a výsledkem.

Účelné využívání produktů s nanočásticemi spatřujeme v aplikaci všude tam, kde hrozí reálné riziko šíření patogenních nebo rezistentních bakteriálních kmenů ve zdravotnických zařízeních, v zařízeních dlouhodobě pečujících o osoby se sníženou imunitou nebo např. při manipulaci s použitým zdravotnickým prádlem.

Za zcela zásadní pokládáme cílené využívání antivirových účinků fotokatalýzy při epidemiích nebo pandemiích v prostorách se zvýšenou kumulací lidí.

**Údaje o vlivu světla na úhyn bakterií na fotokatalytickém nátěru FN2 z presentace RNDr. Pazdziory: 1) zamračeno, 2) slunečno.**

**Funkční nátěr 2 s  $TiO_2$ : 1 vrstva, denzita suspenze  $10^6$  CFU/ml, objem suspenze 100  $\mu$ l na plochu 25  $cm^2$ , světelné podmínky: zamračeno**

Expozice světlu v minutách a hodinách	Testovací bakteriální kmeny	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
0	NM	NM
30	NM	185
60	NM	108
120	NM	18
240	NM	4
360	NM	2
480	NM	0
24	0	0
48	0	0
72	0	0
96	0	0

**Funkční nátěr 2 s TiO<sub>2</sub>:** 1 vrstva, denzita suspenze 10<sup>5</sup> CFU/ml,  
objem suspenze 100 µl na plochu 25 cm<sup>2</sup>, světelné podmínky: slunečno

Expozice světlu v minutách a hodinách	Testovací bakteriální kmeny	
	Staphylococcus aureus	Escherichia coli
0	NM	NM
30	NM	1
60	290	1
120	73	0
240	34	0
360	13	0
480	0	0
24	0	0
48	0	0
72	0	0
96	0	0

Z tabulek měření RNDr. Pazdiory je naprosto patrný vliv intenzity světla na rychlost ubývání bakterií a jeho závěry jsou následující:

- 1. Byl potvrzen antibakteriální účinek nátěrů s obsahem nanočástic oxidu titaničitého na silně kontaminovaných plochách.**
- 2. Fotokatalytické nátěry na stěnách a stropěch působí dlouhodobě. Infekční agens hyne po přímém styku s nátěry vlivem cirkulace vzduchu v místnostech. Měřením podle vyhlášky 6/2003 Sb. lze prokazovat jejich podíl na celkovém snížení počtu mikroorganismů v prostředí definované čistoty.**
- 3. Nátěry s obsahem nanočástic TiO<sub>2</sub> jsou z hlediska bezpečnosti podle dostupných legislativních pramenů platných v EU akceptovaným postupem doplňujícím dezinfekční opatření v lůžkových částech zdravotnických zařízení a v pobytových zařízeních osob dlouhodobě hospitalizovaných.**

Některé další závěry této studie:

- **Testované funkční nátěry FN2 mají antibakteriální účinnost za dobrých i zhoršených světelných podmínek, která se projevuje poklesem počtu bakterií o 5 logaritmických řádů.**
- Pro praktické využití v prostředí se zvýšeným rizikem přenosu bakteriálních původců nález je rozhodující zjištění, že testovací patogenní bakterie nanosené na desky v suspenzi s počtem 10<sup>5</sup> CFU/ml prokazatelně zcela uhynuly po 24 hodinové expozici.
- **Za zcela zásadní pokládáme cílené využívání antivirových účinků fotokatalýzy při epidemiích nebo pandemiích v prostorách se zvýšenou kumulací lidí.**
- **Nátěry TiO<sub>2</sub> působí dlouhodobě**
- Nanočástice TiO<sub>2</sub> spolu se vzdušnou vlhkostí a O<sub>2</sub> za přítomnosti UVA záření mají v nátěru vysoký oxidační efekt 3,2 eV převyšující fluor, ozón, kyselinu peroxyoctovou, peroxid vodíku i chlorové přípravky
- **Antimikrobiální fotokatalytické účinky jsou možným doplňkem dezinfekce u nález šířených vzdušnou cestou**



*Pozn: Na pracovišti Centra klinických laboratoří Zdravotního ústavu v Ostravě jsou zavedeny pro výrobce a klienty dvě metody určené pro kvantitativní zhodnocení účinnosti produktů s obsahem TiO<sub>2</sub>:*

*a) Metoda podle ISO 27447:2009 – Testovací metoda antibakteriální aktivity polovodičových fotokatalytických materiálů. Metoda adhezivního filmu: dávka UVA záření 0,25 mW/cm<sup>2</sup> po dobu 8 hodin. Je používána k testování nových materiálů připravovaných do výroby.*

*b) Metoda přímých otisků na plotnu s agarem: dávka UVA záření 0,25 mW/cm<sup>2</sup>, expozice 30 – 480 min a 24 až 96 h: Používáme ji k ověřování účinnosti antimikrobiální aktivity nátěrů v prostředí s rizikem infekcí.*

Naprostá většina studií, která prokázala dobrou antimikrobiální účinnost TiO<sub>2</sub>, byla zaměřena na odstranění mikroorganismů z pitné nebo užitkové vody [13]. Naproti tomu studie, která se zabývala zjištěním antimikrobiálního působení silikátového nátěru obsahujícího nanočástice TiO<sub>2</sub> uvádí, že antimikrobiální účinnost se za přítomnosti různých druhů bakterií a plísní neprojevila vůbec nebo jen omezeně a není tak ve shodě s výsledky hodnocení fotokatalytického účinku TiO<sub>2</sub>.

**ČSAF:** Je známo, že fotokatalytická účinnost silikátových fotokatalytických nátěrů je díky vrstvičce silikátu na povrchu fotokatalyzátoru nízká. Podle měření prováděných na VŠCHT a Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AVČR se typicky pohybuje do úrovně 1% účinnosti čistého fotokatalyzátoru.

Ukázalo se, že velkou roli při účinnosti TiO<sub>2</sub> antimikrobiálních nátěrových hmot hraje pojivový systém, celková objemová koncentrace nátěrové hmoty, obsah TiO<sub>2</sub> a jeho rozptýlení v nátěru, morfologie povrchu nátěru a také jeho nasákavost [17]. Bylo tak prokázáno, že pouhá aplikace nátěru s obsahem TiO<sub>2</sub> bez zohlednění výše uvedených parametrů nezaručí jeho antimikrobiální účinnost. Také použití filtrů s obsahem TiO<sub>2</sub> pro odstranění bioaerosolu prokázalo zanedbatelnou účinnost [18] a proto jsou nevhodné pro odstranění mikroorganismů z ovzduší ve vnitřním prostředí.

**ČSAF:** Intenzita fotokatalytického jevu je velmi vysoká u čistého TiO<sub>2</sub> s vysokým a dobře přístupným povrchem, vysokou porositou a dobře vyvinutou krystalovou mřížkou. Protože však TiO<sub>2</sub> je zcela inertní a nerozpustný a nelze jej samotný k ničemu přilepit, musí se do výrobků přidávat pojiva. Syntéza TiO<sub>2</sub> i pojivové systémy radikálně ovlivňují parametry výrobků a je běžné, že se úroveň fotokatalytického efektu v některých výrobcích projevuje vzhledem k vlivu pojiv nebo špatné pravidelnosti krystalové mřížky pouze v jednotkách procent nebo dokonce na hranici měřitelnosti.

Před testováním je tudíž nutné se seznámit s technickým listem a zamýšleným použitím produktu. Pokud testované materiály byly např. silikátové kompozice, kde se fotokatalýza vyskytuje řekněme v dostatečné míře pro vytváření samočisticích fasád, ale není určena pro antibakteriální použití nebo čištění vzduchu a výrobce to takto deklaruje, nemá smysl zkoumat antibakteriální vlastnosti takového nátěru. Stejně tak nemá smysl zkoumat fotokatalytické antibakteriální vlastnosti u výrobků, pokud není funkce výrobku založena převážně na fotokatalytickém jevu a kdy ve výrobku jsou přítomny chemické látky jako je nanostříbro nebo má kompozice příliš nízké nebo příliš vysoké pH, nebo obsahuje chemické látky, které buď zabíjejí mikroorganismy, nebo si naopak vůči jejich působení mohou vytvořit odolnost.

**Pro informaci: ČSAF navrhla testovací procedury a v nejbližší době začne provádět certifikace jednotlivých výrobků na trhu a to podle jejich deklarovaného použití. Součástí hodnocení je i snaha o odhalení vedlejších efektů, pokud nejsou založeny na fotokatalýze.**

*Pozn.: ČSAF prověřila účinnosti týkající se antibakteriálních vlastností nátěrů FN, uváděných ve článku. Tyto byly testovány na mnoha domácích i zahraničních pracovištích (v Norsku, Finsku, Švédsku, Británii, Irsku, Německu, Španělsku, Polsku, USA, Číně, Vietnamu, Malaysii a mnoha dalších zemích). Na základě objednávky výrobce byla na SZÚ také provedena poměrně rozsáhlá studie na běžné zástupce virů a bakterií a dalších mikroorganismů s prokazatelnou antibakteriální funkcí za přítomnosti dostatku světla. Protokoly ukazují i systematické stanovení antibakteriální účinnosti nátěrů na *Staphylococcus aureus* s vysokou účinností.*

Co se týká reference (18), ČSAF nemůže souhlasit s autory článku, že se fotokatalýza nehodí pro čištění vzduchu od mikroorganismů a ani autoři reference to tak nepaušalizují, nýbrž závěry vztahují pouze ke své studii a použitým podmínkám: *“It was recommended that TiO<sub>2</sub> filter media used in this study did not perform as a good germicidal capability for airborne microorganisms”.*

Naopak fotokatalytický efekt TiO<sub>2</sub> v kombinaci s baktericidním zářením násobí účinky čističek vzduchu a poskytuje **až pětisetkrát silnější ochranný účinek**, jak se uvádí ve studii [14].

***Pozn.: Různých velmi efektivních řešení fotokatalytických čističek vzduchu je mnoho a ČSAF navrhla certifikovaný způsob, jak tyto přístroje testovat a zajistit, že neúčinné konstrukce nedostanou od ČSAF certifikát při uvádění na trh.***

Dohledat lze na druhou stranu aplikaci v nemocnicích, kde se mohou rozmnožovat patogenní bakterie, odolné proti většině běžných antibiotik (např. *Staphylococcus aureus*) a napadají zejména méně odolné a přestárlé pacienty. Zde je dokumentováno použití oxidem titaničitým pokrytých antimikrobiálních dlaždic [16, 19].

V této souvislosti nelze neuvést, že v materiálu/draftu „59th meeting of representatives of Members States Competent Authorities for the implementation of Regulation 528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products, Management of in situ generated active substances in the context of the BPR“ vydaném EUROPEAN COMMISSION HEALTH AND FOOD SAFETY DIRECTORATE GENERAL, Safety of the food chain, Pesticides and Biocides [20] v březnu 2015 byly v bodu 3. 3. uvedeny hydroxyradikály generované fotokatalytickým jevem s TiO<sub>2</sub> mezi biocidy a v případě schvalování by tak podléhaly nepoměrně komplexnějším testům zdravotní nezávadnosti v rámci příslušné směrnice EU o biocidech. To, že tento bod v konečné verzi předkládaného materiálu v červnu téhož roku již nebyl, svědčí minimálně o tom, že se o celé věci na odborné úrovni stále široce diskutuje a že závěry nejsou ani zdaleka jednoznačné.

ČSAF zastává jednoznačný názor, že využití fotokatalytického jevu pro dlouhodobou ochranu pacientů i personálu před MRSA a vzduchem šířenými infekčními chorobami, společně se zlepšením kvality vzduchu a odstraňováním par desinfekcí v nemocničních a dalších zařízeních, je dokonalý doplněk existujícího aseptického systému a v některých případech jeho úplná náhrada.

Jít chemickou cestou, např. Dimethyl Benzyl Ammonium Chloridem (<http://www.swpaintshield.com/why-paint-shield>) pro zajištění dlouhodobé antibakteriální ochrany, znamená kontaminaci prostředí dalšími toxickými sloučeninami, což nutně zvyšuje nápor na imunitní systém a zdraví osob.

**Naproti tomu fotokatalýza nabízí zprostředkování stejné funkce bez dalšího zatěžování životního prostředí a naopak snižuje tuto zátěž odstraňováním přebytečných par desinfekcí, bez mutace bakterií apod.**

**Takový systém je šetrnější, ekologičtější, dlouhodobý a ušetří nebo nahradí část chemických prostředků a celosvětově zachrání statisíce životů ztracených kvůli nosokomiálním infekcím. Dnes neexistuje šetrnější a komplexnější řešení než fotokatalýza.**

Uvedme několik důvodů, proč je tento fyzikální systém velmi využitelný a šetrný:

- 1) Místo jedů jejich odstraňování -  $\text{TiO}_2$  fotokatalýza je nejenom vynikající ochrana proti bakteriím, ale zároveň odstraňuje ze vzduchu desinfekce a toxické látky.
- 2) Na rozdíl od desinfekcí a biocidů je čistý  $\text{TiO}_2$  zcela inertní, dokonale prozkoumaná látka, u které za celé století masivního používání miliardami lidí nebyl zaznamenán ani jediný případ negativní dopadu na lidské zdraví (od dvacátých let minulého století bylo vyrobeno, zpracováno a použito přes čtvrt miliardy tun této látky a vynaloženy miliardy dolarů na prozkoumání jejich účinků na lidský organismus).
- 3) **Použití  $\text{TiO}_2$  je za všech běžných okolností bezpečné**, zatímco biocidní přípravky jsou toxické látky užívané pro zabíjení mikroorganismů za účelem ochrany prostředí před mikroby.
- 4)  $\text{TiO}_2$  efekt je ryze fyzikálního charakteru. Z odborného hlediska antibakteriální efekt na bázi fotokatalýzy funguje obdobně jako použití vysoké teploty nebo ohně a plasmu.
- 5) Biocidní funkce  $\text{TiO}_2$  je často spojována s tvorbou  $\text{OH}^*$  radikálů na povrchu  $\text{TiO}_2$ . Životnost a mobilita  $\text{OH}^*$  radikálu je prakticky nulová a  $\text{OH}^*$  koncentrace na povrchu velmi nízká, takže nemůže nijak ohrozit lidské zdraví, ani životní prostředí, jak je uvedeno i v citované referenci [19] na straně 131.  $\text{OH}^*$  radikály mají poločas rozpadu v nanosekundách, nelze je izolovat, ani jednoduchým praktickým způsobem určit jejich koncentraci na povrchu  $\text{TiO}_2$ . Hlavní fotokatalytický rozklad molekul a bakterií na povrchu  $\text{TiO}_2$  však probíhá napřímo fyzikálním způsobem, kdy v excitovaném stavu molekulová vazba buď přijme nebo ztratí elektron, rozbije se, a na její místo se naváže kyslík. Jak ukazují práce (14) nebo jak popisují prof. Krýsa s Dr. Jirkovským v Applied Catalysis B: Environmental 64 (2006) 290–301, kde z rozdílu kinetických reakcí kyseliny mravenčí a kyseliny šťavelové, ve vodném prostředí, kde existuje maximální tvorba  $\text{OH}^*$  radikálů na povrchu  $\text{TiO}_2$ , vyplývá, že pouze přibližně desetina fotokatalytického účinku je zprostředkována  $\text{OH}^*$  radikálem a zbytek se děje rozdělením vazeb přímým přenosem elektronů. Jinými slovy, pouze marginální část antibakteriální funkce u  $\text{TiO}_2$  je zprostředkována  $\text{OH}^*$  radikálem, proto lze považovat tento efekt za fyzikální a nechemický.
- 6) Nevýhoda, že děj existuje pouze za přítomnosti ultrafialového světla, nikoli v noci nebo za přístupu viditelného světla lze velmi dobře překlenout vhodným nasvícením a dokonce je můžeme využít jako nouzové osvětlení.

**Pro srovnání uvedme příklad tvorby  $\text{OH}^*$  radikálů v reálných podmínkách** - masivní zdroj  $\text{OH}^*$  radikálů je rozklad peroxidů například u holiče při barvení vlasů, kdy při jediné běžné trvalé získáme rozpadem peroxidu vodíku během necelé půlhodiny více  $\text{OH}^*$  radikálů, než je schopna vyprodukovat tuna plně ozářených nanočástic  $\text{TiO}_2$  ve vodném prostředí za celý měsíc-přibližně 50g (v suchém vzduchu pochopitelně  $\text{OH}^*$  radikál vůbec nevzniká). Podobně Fentonův rozklad peroxidu je velmi využívaný proces pro dekontaminaci vody a půdy a masivní zdroj  $\text{OH}^*$  radikálů.

Článek v TZB info se velmi zabývá obavami použití  $\text{TiO}_2$ , ale v reálných proporcích zjistíme, že neexistují naprosto žádné důvody pro obavy z nebezpečnosti  $\text{TiO}_2$ .

Zároveň je zřejmé, proč si tolik subjektů po celém světě dělá ze strašení nanočásticemi  $\text{TiO}_2$  velmi dobrou živnost a pro pořádek opět uvádíme, že je nutno důsledně činit rozdíl mezi toxicitou a biotoxicitou! To že oxidativní povrch  $\text{TiO}_2$  při nasvícení fyzikálním způsobem dokáže redukovat malé mikroorganismy naprosto neznamená, že by byl jakkoli nebezpečný pro člověka, naopak mu v některých situacích může zachránit život nebo ušetřit zdravotní problémy!

#### 4. ZDRAVOTNÍ ÚČINKY

Rešerši zdravotních účinků jsme cíleně orientovali na potenciální či diskutovaný vliv nanoformy TiO<sub>2</sub>, podle údajů výrobců nátěrů se velikost používaných částic TiO<sub>2</sub> pohybuje mezi 2 až 50 nm. TiO<sub>2</sub> se vyskytuje ve 3 formách – anatas, brookit a rutil a výsledné vlastnosti těchto forem jsou určeny především morfologickými parametry (tvar a velikost částic).

Zatímco běžně používaný pigment titanová běloba (prášková forma rutilu) je chemicky inertní a zdravotně nezávadný, anatasová forma TiO<sub>2</sub> má fotokatalytické vlastnosti a často se používá ve formě nanočástic (velikost ≤ 100 nm).

Anatasová forma nanočástic TiO<sub>2</sub> byla v roce 2006 Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny [21] překvalifikována do skupiny 2B: potencionálně karcinogenní pro člověka. Důvodem pro novou klasifikaci byl především poznatek, že u krys je dlouhodobá expozice částicím TiO<sub>2</sub> v koncentracích vedoucích k chronickému zánětu plic spojena se zvýšeným výskytem nádorů v dýchacím traktu [22, 23].

ČSAF: Reference [21] zřetelně hned na začátku deklaruje, že se nejedná o žádný oficiální názor žádné z legislativních institucí, proto by se autoři měli naprosto vyhnout formulacím a slovním spojení, které takovýto dojem mohou vzbuzovat.

*“The contents of this volume are solely the responsibility of the Working Group and do not necessarily represent the official views of the U.S. National Cancer Institute, the U.S. National Institute of Environmental Health Sciences, the U.S. Department of Health and Human Services, or the European Commission Directorate-General for Employment, Social Affairs and Equal Opportunities.”*

**!!! Pro různá uváděná tvrzení autorů v této sekci článku ohledně údajné škodlivosti krystalové formy anatasu a neškodnosti rutilu a neexistuje žádná opora ani v tomto review, ani v uváděných referencích!!!**

ČSAF považuje za velmi závažné, pokud by SZÚ nebo další organizace a individuální osoby tuto smyšlenku od autorů článku přejali a začali s tímto vyfabrikovaným údajem argumentovat a pracovat, jako by se jednalo o skutečnost. Zde by mohlo dojít svévolnému a dlouhodobému ovlivnění a poškození volné hospodářské soutěže. Pokud by na základě takového odborně nepodloženého a nekompetentního stanoviska při rozhodování státních orgánů došlo ke vzniku hospodářských škod, byla by odpovědnost plně na straně příslušných úřadů.

**V publikaci (21) je zřetelně uvedeno, že anatasová forma TiO<sub>2</sub> je také zcela chemicky inertní a zdravotně nezávadná!**

Je to především anatas, který se používá v potravinářském průmyslu jako barvivo s povolenou koncentrací 1 hmot % v potravinách (jogurtu, chlebu, šlehačce atd). Tato 466 stránková reference obsahuje mnoho užitečných informací, například uvádí typické složení a vlastnosti povrchu TiO<sub>2</sub> pigmentů, zabývá se povrchovými úpravami a dalšími vlivy, které se mohou projevit jako vedlejší vlivy při toxikologických studiích. Je těžké věřit, že autoři a recenzent toto review studovali, protože jinak by nebylo možné, aby se následně účelově soustředili pouze na hledání argumentů pro svoje předem vytvořené postoje. Pokud by text pročetli a porozuměli jeho obsahu, pak by následně chápali povahu zpracování TiO<sub>2</sub>, vlivu syntézy a příměsí a byli schopni pochytit vyplývající nedostatky a metodické chyby v citovaných toxikologických studiích. Při pozorném studiu by pak museli vidět, že naprostá převaha toxikologických studií s čistým TiO<sub>2</sub> prokazuje nulové dopady na zdraví pokusných zvířat za běžných podmínek.

[https://books.google.cz/books?id=U23eBgAAQBAJ&pg=PA75&lpg=PA75&dq=Dankovic,+D.,+Kuempel,+E.,+Wheeler,+M.:+%E2%80%9EAn+approach+to+risk+assessment+for+TiO2&source=bl&ots=MfhtgV5zZ-&sig=N4J4FybUFZJ7QtmxScsoNVCnwyM&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwjbu6W3utXMAhXBBYwKHT6\\_DBQQ6AEIKjAD#v=onepage&q=Dankovic%2C%20D.%2C%20Kuempel%2C%20E.%2C%20Wheeler%2C%20M.%3A%20%E2%80%9EAn%20approach%20to%20risk%20assessment%20for%20TiO2&f=false](https://books.google.cz/books?id=U23eBgAAQBAJ&pg=PA75&lpg=PA75&dq=Dankovic,+D.,+Kuempel,+E.,+Wheeler,+M.:+%E2%80%9EAn+approach+to+risk+assessment+for+TiO2&source=bl&ots=MfhtgV5zZ-&sig=N4J4FybUFZJ7QtmxScsoNVCnwyM&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwjbu6W3utXMAhXBBYwKHT6_DBQQ6AEIKjAD#v=onepage&q=Dankovic%2C%20D.%2C%20Kuempel%2C%20E.%2C%20Wheeler%2C%20M.%3A%20%E2%80%9EAn%20approach%20to%20risk%20assessment%20for%20TiO2&f=false)

**!!!Vzhledem k závažnosti této dezinformace, opakujeme, že ani při velmi detailním a několikerém čtení se v referencích nepodařilo najít žádnou zmínku o autory deklarované překvalifikaci anatasové formy TiO<sub>2</sub> a sami si nejsme vědomi že by něco takového proběhlo i přes každodenní informovanost v oboru!!!**

Jediné přímé srovnání rutilu a anatasu v referenci [21] uvádí:

*„Rutile pigment is more resistant to UV light than anatase, and is preferred for paints, plastics, especially those exposed to outdoor conditions, and inks.“*

*„Titanium dioxide is an ultraviolet (UV)-activated catalyst, and organic polymers that are in contact with it degrade under UV radiation. Anatase is 10 times more active than rutile and responds to slightly different wavelengths (Braun JH, 1997).“*

Jiný výklad uvedené reference v jiném review „Materials Sciences and Applications, 2014, 5, 441-458“ je stejná pasáž vykládána poněkud jinak a týká se optických vlastností pigmentů a jejich fotodegradace.

Analyzovali jsme obě review, ale ve zdrojové publikaci (Braun JH, 1997) jsme našli zcela odlišný text a jeho obsah: „TiO<sub>2</sub> is a UV-energized oxidation catalyst of organic polymer. Anatase surface is about 10 times more reactive than rutile surface.“

Informace se vztahuje k faktu, že nepřekrystalovaná část anatasu může způsobit při testu rychlejší degradaci nátěrové vrstvy. Uváděný vztah mezi rutilem a anatasem v nátěru je dán hmotnostním poměrem, nikoli poměrem velikosti povrchů a pouze tak reflektuje typicky menší velikost částic anatasu než má rutil. Tím je míněno, že v tomto konkrétním případě hmotnostní frakce anatasu má v důsledku menší velikosti částic významně vyšší povrch, než stejná hmotnostní část rutilu a v důsledku toho je degradační účinek anatasu na polymer proporcionálně vyšší. U materiálů anatasu a rutilu se stejně velikým měrným povrchem, se nebudou výsledky prakticky lišit. Autoři jdou ve zkrácení výkladů v uvedených review o úroveň dále, přičemž nejsou schopni rozklíčovat ani takto jednoduchý problém.

**Navíc Braun na stejné straně dokumentu zároveň uvádí**, že TiO<sub>2</sub> jako chemikálie je ze zdravotního hlediska naprosto neškodná, její toxicita velmi nízká a manipulace s ní, konečné použití i odpad jsou bezpečné: *“TiO<sub>2</sub> is benign as a chemical. Its toxicity is very low, the pigment is safe in handling in the end use, and as an waste.”*

Další reference dávají obě krystalové formy přibližně na stejnou úroveň a rozdíly přičítají např. odlišnému měrnému povrchu a přetížení plic kryš prachem. Špatná reakce na zátěž plic jakýmkoli prachem je u kryš dlouhodobě známa.

*“Muhle et al. (1990, 1991) reported a series of studies that involved exposure of rats and hamsters to rutile and anatase titanium dioxide (5–30 mg/m<sup>3</sup>) and described overload and mild inflammation in both species, although the condition appeared to be more severe (based on pathology) in rats. **The anatase form was somewhat more potent in rats than the rutile form, which may reflect the 10-fold smaller size of the anatase (0.02–0.04 μm versus 0.2–0.7 μm).** Pathological evidence of fibrogenesis was reported in rats.”*

*Pozn: Uvedený rozbor ukazuje, že analýza a interpretace zdrojů byla zjevně nad rámec odborných schopností autorů článku, vyloučíme-li zlý úmysl.*

Závěry komise jsou zřetelně jasné a deklarují, že není dostatečně podloženo se domnívat, že TiO<sub>2</sub> způsobuje člověku rakovinu: “Overall, these results led the Working Group to conclude that there was inadequate evidence from epidemiological studies to assess whether titanium dioxide causes cancer in humans.”

Citované reference navíc nesčíslněkrát uvádějí závěry, že TiO<sub>2</sub> nikdy nezpůsobil žádné změny v organismu: “Histopathological analyses of lung tissues showed no significant adverse effects of titanium dioxide (both types) (Warheit et al., 2005).

*Henderson et al. (1995) exposed female Fischer 344 rats to 0, 0.1, 1.0 and 10 mg/m<sup>3</sup> fine commercial-grade titanium dioxide by inhalation for 4 weeks (6 hours per day on 5 days per week). Lung burdens ranged from 4.4 to 440 µg after 1 week. Other groups of rats received instillations of 50, 200 and 750 µg to parallel these groups; higher doses were used due to the lack of apparent effects of the titanium dioxide. **Measurement of cells, enzyme and cytokine markers and pathological lesions showed no effect of titanium throughout the study (1, 8 and 24 weeks after exposure) for either inhalation or instillation exposures.***

Krátce shrnuto, 466 stránková publikace-rešerže (21) obsahuje mnohonásobně větší množství důležitých studií a informací k uvedené problematice, prokazující přesný opak toho, co se autoři snaží tvrdit, na které však nebrali vůbec žádný zřetel.

**Co vlastně “hodnocení IARC skupiny 2B-možná karcinogenní pro člověka”, v kontextu referencí 21, 22 a 23 znamená.**

ČSAF souhlasí s tím, že zařazení TiO<sub>2</sub> do IARC skupiny 2B bylo nedostatečně zdůvodněné, je nutné doložit věrohodnými fakty a je stále otevřené z následujících příčin:

- Za více než sto let průmyslové výroby pigmentu titanové běloby nebyl zaznamenán ani jediný případ souvislosti mezi expozicí TiO<sub>2</sub> a vznikem rakoviny u člověka.
- Evidence u karcinogenity TiO<sub>2</sub> pro vznik rakoviny u experimentálních zvířat je nedostačující.
- Nedostatečný popis podmínek experimentů a materiálů.

*Poznámka: Důvodem našeho stanoviska jsou zásadní nedostatky zjištěné při procesu klasifikace látky, kterou experimentátoři označili jako TiO<sub>2</sub>. V experimentech jsou zcela opominuty vlivy dalších látek, které jsou v testovacím materiálu, označovaném jako TiO<sub>2</sub>, přítomny a přirozeně ovlivňují výsledky testů. V testech navíc byly využity extrémně vysoké koncentrace TiO<sub>2</sub> prachu, které mnohonásobně překračují jakoukoli reálnou expoziční situaci. Karcinogenní efekt byl navíc prokazován na krysách, které vykazují mimořádnou citlivost na inhalační expozici prakticky všech prachových částic a díky rozměrům alveol špatnou funkci čištění plic. Kombinace vlivů všech zmíněných faktorů činí závěry použité pro klasifikaci 2B zcela neprůkazné. Studie (Lee et al. 1985), která byla podkladem pro tuto klasifikaci navíc sama jasně ukazuje, že i přes všechny zmíněné nedostatky a použití nedostatečně definovaného materiálu s Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na povrchu, pokusné krysy nejeví ŽÁDNÉ potíže nebo vliv zmíněného prachu ani při úrovni 50mg/m<sup>3</sup>. Teprve při dvaceti pětkrát vyšší koncentraci, než je stanovený limit prašnosti pro TiO<sub>2</sub> v ČR, byly u několika krys pozorovány tumory. Autoři sami uvádějí, že tumory vznikly až při přetížení plic (za hranicí, kdy se plíce přestanou čistit (zastaví se funkce řasinkového epitelu), a že tumory jsou odlišného typu než u člověka a proto tyto nálezy u krys nejsou použitelné v souvislosti s plicními problémy nebo tumorovým onemocněním u člověka:*

*"Toxicol Appl Pharmacol. 1985 Jun 30;79(2):179-92.*

*Pulmonary response of rats exposed to titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) by inhalation for two years.*

*Lee KP, Trochimowicz HJ, Reinhardt CF.*

*Abstract*

*Rats were exposed to TiO<sub>2</sub> by inhalation exposure to concentrations of 0, 10, 50, and 250 mg/m<sup>3</sup> for 6 hr/day, 5 days/week for 2 years. There were no abnormal clinical signs, body weight changes, or excess mortality in any exposed group. Exposed groups showed slight increases in the incidence of pneumonia, tracheitis, and rhinitis with squamous metaplasia in the anterior nasal cavity. The pulmonary response at 10 mg/m<sup>3</sup> satisfied the biological criteria for a "nuisance dust." The lung reaction was characterized by dust-laden macrophage (dust cell) infiltration in the alveolar ducts and adjoining alveoli with hyperplasia of Type II pneumocytes. Rats at 50 and 250 mg/m<sup>3</sup> exposure concentrations revealed a dose-dependent dust cell accumulation, a foamy macrophage response, Type II pneumocyte hyperplasia, alveolar proteinosis, alveolar bronchiolarization, cholesterol granulomas, focal pleurisy, and dust deposition in the tracheobronchial lymph nodes. Minute collagenized fibrosis occurred in the alveolar walls enclosing large dust cell aggregates. The pulmonary lesions with massive dust accumulation appeared to be the result of an overwhelmed lung clearance mechanism at 250 mg/m<sup>3</sup> exposure. Bronchioloalveolar adenomas and cystic keratinizing squamous cell carcinomas occurred at 250 mg/m<sup>3</sup> exposure, while no compound-related lung tumors were found in rats exposed to either 10 or 50 mg/m<sup>3</sup>. In addition to excessive dust loading in the lungs of rats exposed chronically at 250 mg/m<sup>3</sup>, the lung tumors were different from common human lung cancers in terms of tumor type, anatomic location, tumorigenesis, and were devoid of tumor metastasis. **Therefore, the biological relevance of these lung tumors and other pulmonary lesions for man is negligible.**"*

Pro informaci:

Jaké další látky se v této skupině nacházejí? Ginko Biloba, Aloe Vera, káva a další.

<https://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>

[http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/List\\_of\\_Classifications.pdf](http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/List_of_Classifications.pdf)

Co je nejhorší kategorie hodnocení podle IARC (skupina 1)? Prokázaný karcinogen u člověka jako je maso!!!

Pro zajímavost uvádíme článek:

[http://www.tyden.cz/rubriky/zdravi/uzeniny-a-cervene-maso-zpusobuji-rakovinu-vedla-who\\_360270.html](http://www.tyden.cz/rubriky/zdravi/uzeniny-a-cervene-maso-zpusobuji-rakovinu-vedla-who_360270.html)

IARC pojmem "zpracované maso" nazývá nejen uzeniny, ale i jakékoli jiné masné výrobky, kde původní surovina kvůli zvýraznění chuti či delší trvanlivosti prošla nějakou úpravou, ať už je to uzení, solení, fermentace či konzervace. Jde tedy kromě salámů, klobás a uzenek třeba také o masové konzervy či sušené maso.

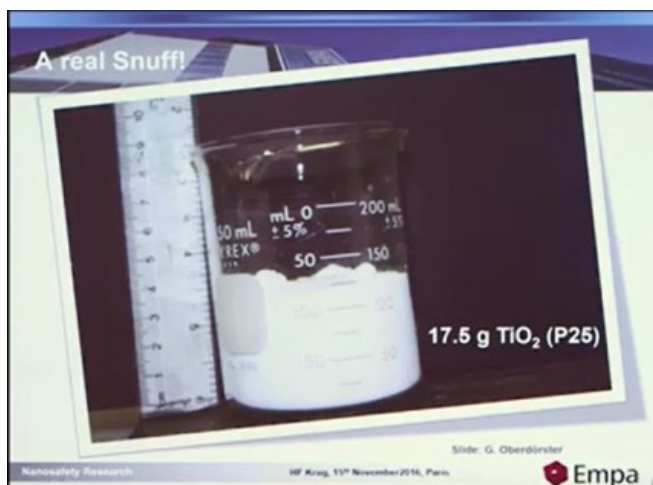
**Zpracované maso se ocitlo ve skupině "prokázaných" karcinogenů, takzvané skupině jedna. Na tomto seznamu jsou látky nebo směsi látek, u nichž je podle odborníků prokázáno, že styk s nimi, jejich vdechnutí či konzumace výrazně zvyšuje riziko onemocnění rakovinou. V této skupině je například formaldehyd, radon, kadmium, uhelný dehet, azbest či gama záření.**

**Červené nebo zpracované maso je tedy v hodnocení karcinogenity podle IARC o dvě třídy výše než TiO<sub>2</sub>!!! Vzniká otázka, zda by autoři neměli v rámci objektivního a proporcionálního pohledu na věc uvést také tato fakta.**

K uváděné překlasifikaci  $\text{TiO}_2$  do skupiny 2B lze ještě doplnit. Citujeme: “Důvodem pro novou klasifikaci byl především poznatek, že u krysy je dlouhodobá expozice částicím  $\text{TiO}_2$  v koncentracích vedoucích k chronickému zánětu plic spojena se zvýšeným výskytem nádorů v dýchacím traktu [22, 23]”.

**Provedli jsme přepočty podle údajů dostupných v těchto citacích a na základě obdržených výsledků považujeme za nutné si upřesnit pojmy v těchto pracích -**

dlouhodobá expozice částicím  $\text{TiO}_2$  v koncentracích vedoucích k chronickému zánětu plic znamená v těchto studiích, že **krysa v některých případech nadýchá za měsíc tolik  $\text{TiO}_2$ , kolik je její vlastní váha.** Velmi často uváděná koncentrace u krysy je  $7.5\text{mg TiO}_2/\text{den}$ . Převáděno, člověk by musel denně nadýchat například  $17,5\text{g TiO}_2$ , což je dávka, na obrázku vpravo, kterou přirozenou cestou prakticky nelze dostat do plic a na žádném obyvatelném místě se nevyskytuje.



**Při těchto pokusech, je hlava krysy doslova uvázána do otvoru, kde se proti ní fouká extrémní množství prachu. Je logické, že při těchto vysokých koncentracích musí existovat minimálně reakce plic na enormní množství prachu a lze najít další efekty spojené s dlouhodobým stresem vlivem turbulentního prostředí.**

**Pozn: ČSAF zastává názor, že uvedené pokusy s extrémní zátěží plic naopak prokázaly faktickou neškodnost  $\text{TiO}_2$  pro organismus, protože pokusné krysy by při takto vysoké nadýchané koncentraci jakékoli jiné látky nutně musely uhynout!**

Předávkováním plic prachem o nejrůznějším složení se zabývá review (22). Review se zabývá reakcí různých hlodavců na předávkování plic a jeho závěrem je, že bychom si z předávkovacích studií v žádném případě neměli dělat závěry, že  $\text{TiO}_2$  je karcinogenní.

Neodpustitelným nedostatkem této a dalších studií je, že přesné složení použitého  $\text{TiO}_2$  pro tuto studii není známo. Jelikož se jednalo o pigment, lze očekávat, že v materiálu  $\text{TiO}_2$  bylo přítomno až 20% nečistot organického a anorganického charakteru (povrchová úprava a disperzní agenty) Braun JH (1997). Titanium dioxide—A review. J Coatings Technol, 69:59–72.

**Poznámka ČSAF: V drtivé většině případů jsou publikace zcela bez informací o původu  $\text{TiO}_2$  a dokonce autoři považují a deklarují použité materiály za  $\text{TiO}_2$  bez ohledu na to, že často obsahují přes 50% nečistot!!!!**

Autor reference [22], P. Borm ze Zuyd University, uvedl na konferenci ISSTD v Paříži, že pro svoje experimenty na pokusných krysách použil Degussu P25 (dnes Evonik P25), tedy  $\text{TiO}_2$  s obsahem až několik procent volné kyseliny chlorovodíkové na povrchu (kyselost pH 3 a ztráta žíháním až 6%). Krysy musely dýchat enormní, v praxi nikde neexistující množství tohoto velmi kyselého produktu, kde se prakticky již po prvním nádechu, díky přítomnosti kyseliny, zastaví činnost řasinkového epitelu, plíce se okamžitě začnou zanášet a kyselina způsobovat jejich poleptání (při dýchání prachu se pohyb epitelu pouze zpomaluje a plíce



se dále čistí). Borm však uvedl, že žádná z krys nezahynula během 2 let, kdy trval dlouhodobý pokus, přičemž průměrný věk tohoto druhu krys jsou 2 roky. To v praxi znamená, že i když nevyhnutelně muselo dojít k chronickému podráždění plic kyselinou a odpovídající reakci organismu, žádná z krys nezemřela předčasně!

***Kvalita dat pro registraci REACH se posuzuje obvykle podle metodiky Klimische (čtyři stupně kvality dat)***

***1 –použitelné bez omezení, obvykle pouze GLP studie***

***2 –reporty studií bez GLP, literární data, obecně vědecky přijatelná data***

***3 –data, kde jsou nedostatky v metodě, odchylky, celkově data nejsou příliš spolehlivá***

***4 –data, pro která nejsou dostupné podrobnosti o experimentu, krátké abstrakty, sekundární zdroje***

Nedostatečný popis čistoty a původu TiO<sub>2</sub>, detailní popis pokusů nebo sekundární zdroj (rešerže/review) tedy řadí hodnověrnost informace na nejnižší stupeň, jenž je například pro registraci REACH obvykle nedostatečný. Právě tyto nedostatky jsou charakteristické pro většinu zdrojů, na než se autoři článku odvolávají.

Typické příklady dalších nedostatečných popisů TiO<sub>2</sub> ze seznamu referencí článku (kategorie hodnověrnosti 4):

- *(Lambert et al., 2003). The ability of ultrafine and fine particles to induce inflammation, cause epithelial injury and affect alveolar macrophage clearance (phagocytosis, chemotaxis) was studied in Wistar rats instilled with 125 or 500 µg fine titanium dioxide (mean diameter, 250 nm; 6.6 m<sup>2</sup>/g), ultrafine titanium dioxide (mean diameter, 29 nm; 49.8 m<sup>2</sup>/g), Ultrafine titanium dioxide particles (nanoparticles) range in size from 1 to 150 nm*
- *(Linak et al., 2002), with a modal primary particle size of 10–50 nm. They are generated by sol-gel synthesis and the wide variation in their morphology and size is controlled by the pH of the gel.*

**Proč je dobrý popis syntézy a vlastností TiO<sub>2</sub> tak důležitý? Protože studie jinak chybně reportují toxicitu disperzních agentů, povrchových úprav, rozpouštědel, vliv pH, aromatických sloučenin, amínů, pojiv, biocidních přísad apod, a vydávají ji naprosto nesprávně za toxicitu TiO<sub>2</sub>.**

**Studie, které použily skutečně čistý TiO<sub>2</sub> nikdy nezaznamenaly zdravotní dopady na vyšší organismy!**

**Co všechno je nazýváno TiO<sub>2</sub>, zatímco obsahuje desítky procent příměsí (a to především na povrchu, kde mají největší vliv)?**

Bílý pigment typicky obsahuje až 20% příměsí:

*196 IARC MONOGRAPHS VOLUME 93*

*Type IV (80% titanium dioxide min.) is another titanium dioxide-rutile pigment that has a high resistance to chalking; it is used in exterior paints and has excellent durability and gloss retention.*

*The Japanese grading system, the JIS K5116–1973, specifies four grades of titanium dioxide-rutile, three of which contain at least 92% titanium dioxide and the fourth contains a minimum of 82%. The type of coating in each grade is also specified (Fisher & Egerton, 2001).*

*(c) Extenders, impurities and coatings*

Na základě dostupných údajů a to včetně publikovaných prací v této rešerži uváděné autory nelze než souhlasit s European Photocatalytic Federation (How does PHOTOCATALYSIS change our lives?), že TiO<sub>2</sub> je zcela inertní, dokonale bezpečná a biokompatibilní látka a její využití může odstranit velké množství civilizačních problémů.

Stejný názor zastává i European Chemical Industry Council nebo Titanium Dioxide Manufacturers Association (TDMA), a je nutno zdůraznit, že výrobci zažádali o revizi rozhodnutí zařazení TiO<sub>2</sub> do 2b skupiny „možná“ karcinogenů.

K pochopení přístupu IRAC uvádíme, že, tato organizace považuje v zásadě každou látku za potenciální karcinogen, který buď již byl prokázán, nebo ještě nebyl! Z jejího hlediska neexistuje nekarcinogenní látka! Další důležitý fakt je, že stupeň karcinogenity, toxicity atd je dnes kalkulován, nikoli exaktně měřen (v mnoha případech se dokonce ani měřit na pokusných zvířatech nesmí!!!).

Z tohoto důvodu se provádějí rozsáhlé kalkulace na určení karcinogenity a negativních dopadů látek na zdraví a životní prostředí jako např. Risk assesment, Life Cycle Assesment a další.

*Pozn. Uváděný výrobce fotokatalytických nátěrů FN předložil „Risk Assesment“ jeho nátěrů vypracovaný Universitou v Ulsteru a „Life Cycle Assesment“ zpracovaný ČVUT.*

*Podobně, určení karcinogenity IARC je prováděno jako matematický model a nezakládá se na reálných testech na člověku.*

Uvádíme údaje bezpečnostního listu nejběžnějšího TiO<sub>2</sub> nanoproduktu P25 od firmy Evonik, kde se v sekci karcinogenita uvádí:

**orální krysa, myš: 103 weeks**

*žádné informace o rakovinu vytvářejícím účinku, literatura studie krmení*

**inhalační krysa: 2 years**

*Metoda: literatura*

*zvýšená incidence tumoru plic.*

*Vědecká diskuze tumorového účinku anorganických, těžce rozpustných částic (jemných prachů) - jako kysličníku titanového - není ještě uzavřena. Podle mínění inhalačních toxikologů vyplývají pozorovaná vytváření tumorů v pokusech s krysami ze specifického mechanismu tohoto druhu zvířat při přetížení plic krys (overload-fenomén). Odpovídající*

*nálezy se doposud při expozici s lidmi neobjevily. Ale International Agency for Research on Cancer (IARC) ohodnotila v únoru 2006 předložené studie o krysách jako dostatečný důkaz karcinogenity kysličníku titanového v pokusech se zvířaty. Pro člověka neexistují podle IARC žádné dostatečné důkazy o karcinogenním účinku kysličníku titanového. Ze schématu*

*ohodnocení IARC vyplývá ale pro celkové ohodnocení kysličníku titanového, že je "možná karcinogenita pro člověka# (skupina 2B).*

**inhalační (myš): 2 years**

*žádné informace o rakovinu vytvářejícím účinku, literatura*

**Zkušenosti u člověka:** *V epidemiologických studiích nebyly doposud - kromě všeobecných prachových efektů - zjištěné žádné informace ohledně vztahu mezi expozicí kysličníku titanového a onemocněním dýchacích cest.*

Klasifikace karcinogenity TiO<sub>2</sub> je rozporována výrobcí TiO<sub>2</sub> a je znovu v šetření. Chtěli bychom citovat ing. Kokaisla, bývalého ředitele Prechezy, jenž uvedl, že prakticky za padesát let existence výroby TiO<sub>2</sub> v Precheze

vzniklo pouze dvakrát podezření na nemoc z povolání vlivem expozice  $\text{TiO}_2$  prachu, ale ani jedno se nepotvrdilo. Precheza vyrábí téměř 1,5% světové produkce  $\text{TiO}_2$ !

Jak jsme již zmiňovali, naprosto výjimečně je v referencích uvedena čistota a charakter použitého  $\text{TiO}_2$ . Pokud ano, tak se téměř vždy jedná o povrchově upravované materiály, obsahující organické a anorganické látky nebo zbytkové sloučeniny z reakce s úplně jinými vlastostmi než  $\text{TiO}_2$  (hydráty s obsahem kyselin, organických sloučenin nebo alkálií apod.).

**ČSAF k podobným studiím zaujímá jednoznačné stanovisko – tyto studie nerepresentují toxicitu  $\text{TiO}_2$ , ale účinky těchto cizích látek a nelze je tudíž interpretovat jako výsledky získané na  $\text{TiO}_2$ .**

**ČSAF požaduje, aby studie, které nesplní požadavek chemické čistoty  $\text{TiO}_2$  přes 99% a souběžně úbytek váhy při žihání  $\text{TiO}_2$  na 800°C po dvě hodiny také pod jedno procento, byly diskvalifikovány z jakýchkoli úvah o  $\text{TiO}_2$  jako látce! Popis jedovatosti cizích látek a jejich interpretace coby toxicita  $\text{TiO}_2$  je neobjektivní a zcela nepřípustná! Všechny studie, které nepoužily zcela čistý  $\text{TiO}_2$  jsou specifické pouze pro konkrétní materiál, s nímž pracovaly, a nemohou být zobecňovány na  $\text{TiO}_2$ !**

Následující příklady  $\text{TiO}_2$  pigmentů v uváděných v referenci (21) ukazují na produkty s nedostatečnou čistotou, nevhodné pro pokusy na živých organismech, pokud jsou interpretovány ve vztahu k vlivu  $\text{TiO}_2$ :  
196 IARC MONOGRAPHS VOLUME 93

*Type IV (80% titanium dioxide min.) is another titanium dioxide-rutile pigment that has a high resistance to chalking; it is used in exterior paints and has excellent durability and gloss retention.*

*The Japanese grading system, the JIS K5116–1973, specifies four grades of titanium dioxide-rutile, three of which contain at least 92% titanium dioxide and the fourth contains a minimum of 82%. The type of coating in each grade is also specified (Fisher & Egerton, 2001).*

*(c) Extenders, impurities and coatings*

*Titanium dioxide extenders were used in commercial pigments in the past, but are not generally employed now. Calcium sulfate (Braun, 1997) and barium sulfate (Fisher & Egerton, 2001) were commonly used during the early years of production, and **other materials that may have been used as extenders for white pigment include calcium carbonate, alumina, silica and kaolin** (Linak et al., 2002).*

*Titanium dioxide-anatase pigments may contain titanium dioxide-rutile. Before coating, titanium dioxide-anatase produced by the sulfate process contains both phosphorous and sulfate that are concentrated at the particle surface. In addition, uncoated titanium dioxide-anatase pigments retain about 0.3% niobium pentoxide and 0.3% phosphorus pentoxide from the ore and up to 0.2% alumina that is added during manufacture (Braun, 1997).*

*Prior to coating, titanium dioxide-rutile pigments that are produced by chlorination contain about **1% alumina, which is concentrated at the surface of the particles** (Braun 1997), **but not titanium dioxide-anatase** (podobný materiál byl použit pro první studii použitou pro zpochybnění inertnosti  $\text{TiO}_2$  (Lee et al. 1985)).*

*With the exception of non-pigmentary titanium dioxide such as ground rutile and titanium dioxide-anatase that are used as food additives, all commercially produced titanium dioxide is coated by a variety of oxides and oxyhydrates by aqueous precipitation techniques. These coatings improve dispersibility, dispersion stability, opacity, durability and gloss. They form a barrier between the titanium dioxide and organic substances, such as those found in paints, and prevent contact catalysis. **In some cases, organic or silicone treatments may be added after initial coating.** Titanium dioxide rutile pigments generally contain **1–15% of***

*coatings and titanium dioxide-anatase pigments contain 1–5% of coatings. The most common coatings are composed of oxyhydrates and oxides of aluminium and silicone. Oxides and oxyhydrates of zirconium, tin, zinc, phosphorous, cerium and boron are also used (Linak et al., 2002). Table 1.1 (American Chemistry Council, 2005) gives the types of coating that are used in decreasing order of importance.*

*The thickness of these coatings is variable but may be only a few atom layers. They are generally coherent over the surface of the titanium dioxide particle (American Chemistry Council, 2005), but some titanium oxide and titanium hydroxide may also be present on the surfaces (Braun, 1997).*

**Podobně, abstrakt citovaného článku (23), který se zabývá pouze kalkulačními metodami:**

*Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is a poorly soluble, low-toxicity (PSLT) particle. Fine TiO<sub>2</sub> (<2.5 μm) has been shown to produce lung tumors in rats exposed to 250 mg/m<sup>3</sup>, and ultrafine TiO<sub>2</sub> (< 0.1 μm diameter) has been shown to produce lung tumors in rats at 10 mg/m<sup>3</sup>. We have evaluated the rat dose-response data and conducted a quantitative risk assessment for TiO<sub>2</sub>. Preliminary conclusions are: (1) Fine and ultrafine TiO<sub>2</sub> and other PSLT particles show a consistent dose-response relationship when dose is expressed as particle surface area; (2) the mechanism of TiO<sub>2</sub> tumor induction in rats appears to be a secondary genotoxic mechanism associated with persistent inflammation; and (3) the inflammatory response shows evidence of a nonzero threshold. Risk estimates for TiO<sub>2</sub> depend on both the dosimetric approach and the statistical model that is used. Using 7 different dose-response models in the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) benchmark dose software, the maximum likelihood estimate (MLE) rat lung dose associated with a 1 per 1000 excess risk ranges from 0.0076 to 0.28 m<sup>2</sup>/g-lung of particle surface area, with 95% lower confidence limits (LCL) of 0.0059 and 0.042, respectively. Using the ICRP particle deposition and clearance model, estimated human occupational exposures yielding equivalent lung burdens range from approximately 1 to 40 mg/m<sup>3</sup> (MLE) for fine TiO<sub>2</sub>, with 95% LCL approximately 0.7–6 mg/m<sup>3</sup>. Estimates using an interstitial sequestration lung model are about one-half as large. Bayesian model averaging techniques are now being explored as a method for combining the various estimates into a single estimate, with a confidence interval expressing model uncertainty.*

*Use of acute inhalation toxicity information for workplace assessment is compromised by the very high concentrations that have been used in the experiments. At such concentrations the **expected** lung inflammation and cytotoxic responses are observed.*

ČSAF: Extrémně vysoké expozice do plic (zacementované plíce bez funkce řasinkového epitelu - overload), nedostatečný popis použitého TiO<sub>2</sub> pro pokusy a následně toxikologické závěry pro člověka, vytvořené na bázi matematického modelu, nemohou nahradit mnohaleté studie a statistiky výrobců přímo s lidským vzorkem, ani miliardy vynaložené na toxikologické studie nutné k schválení použití TiO<sub>2</sub> ve stavebním, potravinářském, kosmetickém a farmaceutickém průmyslu, které v široké míře proběhly ve všech zemích světa, včetně České republiky.

Stejný postup zvolil v roce 2011 NIOSH (Národní institut pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci) [24], který následně stanovil pro ultrajemné (< 100 nm) částice TiO<sub>2</sub> limit pro pracovní prostředí – 0,3 mg/m<sup>3</sup>; limit je stanoven jako časově vážený průměr koncentrací při expozici do 10 hodin denně, při 40hodinovém pracovním týdnu. Přitom pro jemné částice TiO<sub>2</sub> NIOSH stanovil limit ve výši 2,4 mg/m<sup>3</sup>. Epidemiologické studie však dosud u člověka neprokázaly souvislost mezi expozicí TiO<sub>2</sub> v pracovním prostředí a zvýšeným výskytem nebo úmrtností na nádory plic, nenádorová plicní onemocnění a srdeční onemocnění [25, 26]. Byl však prokázán zvýšený výskyt markerů oxidativního stresu na základě analýzy kondenzátu vydechaného vzduchu u pracovníků vystavených TiO<sub>2</sub> v prostředí, kde ultrajemné částice představovaly 70 % veškeré

početní koncentrace aerosolu [27]. Bylo prokázáno, že nanočástice TiO<sub>2</sub> jsou toxičtější v porovnání s většími částicemi TiO<sub>2</sub> [28, 29].

ČSAF: V této sekci musíme důrazně odmítnout zavádějící terminologii autorů. Přestože může být pozorován různý efekt chování malých a velkých částic, kde díky vysokému povrchu malé částice mají vyšší adsorpční schopnost a mohou vysušovat tkáně, ale ani hrubá ani jemná forma TiO<sub>2</sub> **nemohou být označovány za toxické**. Tento výraz je pro neklasifikovanou sloučeninu nepřipustný a to obzvláště od odborníků, kteří by na dodržování předpisů, včetně správné terminologie, měli dohlížet. Všechny povinné oficiální dokumenty k TiO<sub>2</sub>, jako jsou bezpečnostní listy, uvádějí poznámku (disclaimer), že nebyl prokázán ani jediný případ negativního dopadu TiO<sub>2</sub> na lidské zdraví. To je formulace, kterou nastavili tvůrci legislativy, nikoli výrobci, vědci nebo amatéři!

Za snížení expozičních limitů navržené NIOSH se zatím ani po pěti letech žádný stát nepostavil!

Také krystalová struktura má zásadní vliv na toxicitu TiO<sub>2</sub> nanočástic – odborné podklady uvádí, že anatasy je přibližně stokrát toxičtější ve srovnání s rutilem [30]. Při posuzování vlivu TiO<sub>2</sub> na zdraví je proto nutné vzít v úvahu jak velikost částic, tak i jeho krystalovou strukturu.

ČSAF pozn: Označení nijak neklasifikované sloučeniny za toxickou je při dnešních přísných pravidlech zcela scestné. Jenom v ČR je ročně vynaloženo okolo 10 mld korun na REACH registrace, které zahrnují především doložení bezpečnosti látek. To znamená, že ČR utratí 1000 Kč/osobu na zajištění bezpečnosti svých občanů formou registrace látek. ECHA si přitom velmi často vyžaduje důkazy formou provedených toxikologických studií. Všechny uváděné formy TiO<sub>2</sub> jsou v REACH registrovány a problém bezpečnosti obyvatel a zajištění klasifikace látek v ČR naprosto není podceňován, jak se nám autoři ze SZÚ snaží podsunout.

K použité literatuře v této pasáži:

(27) review se nezabývá čistotou TiO<sub>2</sub> v použitých pokusech a ani v něm uváděná reference Dr. Pelclové nevěnuje vlastnostem použitého TiO<sub>2</sub> žádnou pozornost.

(28) se zabývá nebezpečností azbestu i tvorbou radikálů při dráždivosti plicních sklípků (určitou velikostí vláken 3-5µm shodnou s průměrem plicních sklípků). Velikost nanočástic je o mnoho řádů nižší a tudíž nemůže plicní sklípky fyzikálním způsobem dráždit (pod 0,5 µm).

Toto review uvádí mnohokrát opakované informace, včetně hlavního zdroje, kde byl nano TiO<sub>2</sub> vzorek obdržen od prof. Obersdorstera a žádné další jeho specifikace, kromě velikosti 20nm nejsou známy: „(UFTiO<sub>2</sub>, kindly provided by Dr. Gunter Oberdorster) of 0.02 µm diameter“.

Pozn: Profesor Oberdoester nám osobně sdělil, že použil ve svých studiích Evonik P25, protože lepší nanomateriál na trhu nenašel, zároveň souhlasil s tím, že nelze dělat závěry o karcinogenitě a účincích TiO<sub>2</sub>, když je v testovacím materiálu vysoké množství kyseliny jako v P25 a slíbil udělat erratum svých publikovaných článků.

Pouze malá část toxikologických studií se dosud zabývá nanoformou TiO<sub>2</sub>. Expozice těmto částicím je především inhalační nebo orální; dermální expozice se považuje za zanedbatelnou, neboť nanočástice TiO<sub>2</sub> pronikají pokožkou jen velmi omezeně [31, 32].

Doplnění ČSAF: Mudr. Jírová na SZÚ již přes 15 let rutinně provádí tyto testy a statisticky nikdy nanočástice nepronikly do hlubších vrstev kůže. ČSAF si je vědoma všech desetitisíců studií a enormních finančních

prostředků, které musely výrobci kosmetiky provést, než mohli uvést svoje výrobky na trh a je přesvědčena o vynikající použitelnosti TiO<sub>2</sub> nanočástic TiO<sub>2</sub> s povrchovou úpravou pro ochranu pokožky před slunečním zářením a zanedbatelných negativních vlivů TiO<sub>2</sub> na zdraví kůže (např. Intl. Journal of Pharmaceutics (2015) 91-96).

V kontextu ostatního nekompromisně laděného obsahu článku stojí však za povšimnutí, že si zde možná skupina autorů dělá alibi na vlastní půdě, protože dobře ví, že také existují publikace, které uvádí pravý opak. Například publikace Titanium Dioxide Nanoparticle Penetration into the Skin and Effects on HaCaT Cells od Matteo Crosera si nezadá s rétorikou článku autorů a podobně militantním způsobem uvádí, že TiO<sub>2</sub> nanočástice nejenom, že penetrují do kůže, ale po 60 dnech způsobují závažné patologické změny hlavních orgánů: „Wu et al. [21] found that TiO<sub>2</sub>NPs can penetrate into the deep layer of the viable epidermis in pig ears after 30 days of exposure and into the hairless skin mouse, inducing pathological changes in major organs after 60 days.“

ČSAF má dostatečné zkušenosti a samozřejmě se s podobně přitaženými závěry nemůže ztotožnit, ale chce na tomto případě demonstrovat nebezpečnost podobných nepodložených údajů a prohlášení, protože jakkoli je v review dále uváděno, že studie obsahuje metodologické chyby: „However, these results were contested by Jonaitis et al. [22] who reported methodological deficiencies“, a jakkoli drtivá většina prací uvádí neškodnost TiO<sub>2</sub> pro kůži: „Our study demonstrated that TiO<sub>2</sub>NPs cannot permeate intact and damaged skin and can be found only in the stratum corneum and epidermis. Moreover, the low cytotoxic effect observed on human HaCaT keratinocytes suggests that these nano-compounds have a potential toxic effect at the skin level only after long-term exposure“, zůstává faktem, že **výrobci kosmetiky po mediálních útocích na oxid titaničitý raději udělali krok zpět a vrátili se k organickým UV filtrům, které reagují s kůží, jsou prokázané karcinogeny a neposkytují konstantní SPF ochranu.**

**ČSAF chce upozornit na uvedený článek a aktivity jednoho z autorů právě z tohoto úhlu. Pár demagogických, nepodložených bludů a pokrok je zastaven, nikoli legislativně, ale psychologicky!**

*Pro pořádek uvádíme, že SZÚ u výrobků našeho zmíněného člena provedl testy na fototoxicitu nátěrů FN a ty dopadly negativně se závěrem, že pokud má materiál potenciál fototoxity, tak tato je velmi nízká.....)*

Bylo zjištěno, že nanočástice TiO<sub>2</sub> jsou schopné produkovat radikálové skupiny i bez přítomnosti UV záření a tím poškozovat buňky [33].

ČSAF: Uvedená práce [33] je zcela šokující svojí rétorikou, ale rozhodně však stojí za přečtení. Je to úplně fantastický příkladem blábolu, kdy podjatý amatér dokáže strukturou jazyka a kombinací nesouvisejících odborných pojmů a nesouvisejících faktických vazeb evokovat vlnu strachu a paniky, přičemž ovšem naprosto ignoruje základní vstupní chemické parametry použitého materiálu, jako je jeho vysoká kyselost! Vliv červené autofluorescence TiO<sub>2</sub> a vysokého obsahu kyseliny chlorovodíkové na barvivo MitoTracker Red s dopadem na tuto měřící metodu je zde chybně interpretován jako patologická aktivita TiO<sub>2</sub> za tmy, kdy tento nemá absolutně žádné aktivní vlastnosti povrchu (je zcela inertní a neaktivován)! Reference je prošpikována paradoxními a nesmyslnými formulacemi jako: „Certain physical characteristics (e.g., surface charge, size, and surface area) of “incidental” nanosize particles such as airborne particulate matter (PM) are known to influence their toxicity.“

Přičemž fyzikální vlastnosti NIKDY nelze spojovat s toxicitou (jedovatostí), která má ryze chemický charakter! Autorům této práce se jistě podařilo upoutat pozornost, což byl nejspíš jejich akademický cíl, ale podobné práce by se nikdy neměly dostat přes recenzenta!

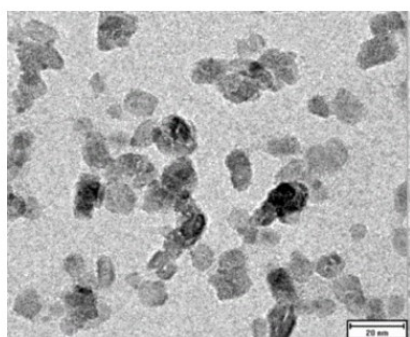
Bylo prokázáno [34], že inhalační expozice nanočásticím TiO<sub>2</sub> u myši vyvolává zánět v plicích a zvýšený výskyt laktátdehydrogenázy a alaninaminotransferázy, indikující tkáňové poškození a poškození jater.

ČSAF: práce uvádí následující popis TiO<sub>2</sub> nanočástic- nTiO<sub>2</sub> (anatase, nominal size of 5 nm) with a specific area of 200–220 m<sup>2</sup>/g and a near spherical morphology was purchased from Nanostructured and Amorphous Materials Inc. (Texas, USA).

<http://nanoamor.com/>

Výrobce uváděná kyselost pH 2,1 u tohoto materiálu je velmi silná a samozřejmě pochází od příměsí (chemikálií), nikoli od TiO<sub>2</sub>, jehož pH 7 je neutrální.

Přestože to není u materiálu uvedeno, lze očekávat odborným odhadem z TEM obrázků tohoto částečně konvertovaného hydrátu ukázaných v článku, že obsah těžkých látek v usušeném produktu činí mezi 10% a 25% (u daleko vyzrálejšího 10nm anatasu od stejné firmy je uváděna hmotnostní ztráta při sušení a zahřívání 7%).



**Titanium Oxide, (TiO<sub>2</sub>, anatase, 5 nm)**

\$109/100g

\$369/500g

\$639/1kg

Please [contact us](#) for quotes on larger quantities.

**Stock #:** 5421ZH

Purity: 99.8%

SSA: 150-300 m<sup>2</sup>/g

Color: white

Bulk density: 0.25-0.3 g/cm<sup>3</sup>

[Click to ask a technical question](#)

[XRD](#)

[Certificate of analysis](#)

[MSDS](#)

[Applications](#)

Order(weight-price): 100g (add \$109)

Quantity:

1

[back](#)

[add to cart](#)

### Certificate of Analysis

#### Titanium Oxide, TiO<sub>2</sub>, anatase, 5 nm (SEM)

Stock #: 5420ZH	Standard	Test Results
Inspection		
Appearance	White powder	White powder
<b>pH value</b>	<b>2-5</b>	<b>2.1</b>
Dry basis content	99.9%	99.9%
Crystal	Anatase	Anatase
Particle size, nm	5	Conform
Hg, ppm	≤3	Conform
As, ppm	≤1	Conform
Pb, ppm	≤10	1

Tento materiál opravdu není něco, co může jakýkoli savec jen tak dýchat, aniž by mu sliznice, plíce a další orgány nepodráždila silně kyselá reakce tohoto produktu pocházející z nezreagovaných zbytků kyseliny po neutralizaci. Uvedené pH způsobuje peptizaci proteinů a rozhodně ovlivňuje jakékoli pokusy s nimi, tudíž i s jakýmkoli živým materiálem.

Dělat z tohoto experimentu závěr, že jsou nanočástice TiO<sub>2</sub> toxické je naprosto stejně amatérské jako závěry, že větší agregáty mají horší dopad na reakci plic. Ve skutečnosti u čistého TiO<sub>2</sub> je tento dopad založen pouze

na vlivu inertního prachu, ale v této studii její autoři nepochopili z charakteru použitého materiálu, že velké agregáty obsahují více kyseliny, jejíž dopady na poleptání plic a reakci organismu zcela mylně zaměňují za vlastnosti TiO<sub>2</sub>.

ČSAF bude prosazovat, aby VŠECHNY TOXIKOLOGICKÉ PRÁCE NA TÉMA TiO<sub>2</sub> TOXICITY BYLY OKAMŽITĚ DISKVALIFIKOVÁNY, NEUVÁDÍ-LI PŘESNÉ ÚDAJE O PŮVODU, PŘÍPRAVĚ, CHEMICKÉM SLOŽENÍ A FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTECH POUŽITÝCH MATERIÁLŮ/ TiO<sub>2</sub>!!!

BEZ ROZDÍLU BY MĚLA BÝT UVÁDĚNA:

- 1) Chemická čistota materiálu (kvalifikační parameter >99%)
- 2) pH (kyselost/ zásaditost) (kvalifikační parameter 6-8 s vysvětlením odkud odchylky od 7 pochází)
- 3) Použitá syntéza materiálu (např. neutralizace s následným sušením a kalcinací s uvedením teplot, sol-gel s uvedením prekursorů apod)
- 4) Ztráta váhy žiháním po dobu dvě hodiny při 800°C (kvalifikační parameter <1%)**
- 5) Krystalová struktura (XRD s jasně viditelnými jednotkami a měřítkem na osách (uvádět pouze arbitrary jednotky není akceptovatelné)
- 6) Morfologie produktu (aglomerát, agregát, porézní struktura apod)
- 7) Velikost měrného povrchu (BET)
- 8) Povrchové úpravy (silanové úpravy, silikátové povrchové vrstvy, disperse s .....uvést konkrétní látky)
- 9) Přesné podmínky aplikace / expozice buněk
- 10) Přesné podmínky pokusu
- 11) Přesný popis měření, měřicí techniky a vyhodnocovacích metod
- 12) Pokud byly pokusy prováděny na zvířatech, musí být jasně uveden počet zvířat, který zemřel nebo měl zdravotní potíže protože začal odmítat potravu (zcela běžné u krys).
- 13) Váha zvířat musí být uvedena ve vztahu k celkovému množství a době exponované látky.

Pozn. V uváděných referencích existují studie, kdy v laboratoři donutili zvířata dlouhodobě dýchat materiál, který si sami nazvali TiO<sub>2</sub>, a po měsíci tak například pokusné myši nadýchaly svoji vlastní váhu ve formě kyselého prachu. Náběh na fibrózu plic interpretovali pak autoři jako jedovatost TiO<sub>2</sub>, ale samotný fakt, že tyto kruté podmínky myši přežily je zázrak a potvrzuje dokonalou inertnost, biokompatibilitu a neškodnost TiO<sub>2</sub>. Na ISSTD konferenci uváděl několikrát prof. Fryzek, že je zcela proti tomuto zbytečnému trápení krys.

**Pokud se jakákoli práce nekvalifikuje podle těchto bodů, neměla by v žádném případě být brána jako důvěryhodný zdroj informací a musí být diskvalifikována (nebrána v úvahu)!!! Jenom tak je možno docílit profesionálního stavu, kdy studie dosáhnou minimální odborné úrovně, budou transparentně srovnávat relevantní parametry a vzroste jejich důvěryhodnost.**

Německo-švýcarský projekt DANA jde v přísnosti kritérií posuzování spolehlivosti toxikologických studií ještě dále než ČSAF: „*The literature that provides the basis of the "Knowledge Base Nanomaterials" has been selected in accordance with quality criteria that have been acknowledged worldwide within the scientific community. Particularly with respect to toxicological publications (human and eco toxicology) all described experiments and results were extensively assessed by the DaNa experts using the "Literature Criteria Checklist", a customised methodology to evaluate scientific literature prior to admission to the knowledge base.*“

Poškození plic, oxidativní stres a apoptózu buněk po inhalaci nanočástic TiO<sub>2</sub> u hlodavců prokázali také další studie [35, 36, 37].

ČSAF: Závěry studie (35) jsou založeny na následujícím popisu použitého TiO<sub>2</sub> prášku: *Ultrafine TiO<sub>2</sub> of particle size, 30 nm was obtained as a gift from Professor G. Oberdorster, University of Rochester, Rochester, New York, USA*, bez jakékoli další informace o tomto materiálu. Na to jak podrobný popis je věnovám všemu



ostatnímu je takový nedostatek na nedostatečnou a ČSAF se zastavuje nad faktem, že oponenti dovolili tvořit autorům jakékoli závěry na tak tenkém ledě.

Reference (36) obdobně uvádí o  $TiO_2$  pouze jediný údaj a to velikost částic: „*Ultrafine particles of  $TiO_2$  (20nm) a Pigment grade  $TiO_2$  (250nm)*“. Z diskutované počáteční reakce plic a jejím následném utišení lze předpokládat počáteční kyselost nebo zásaditost použitého nanomateriálu. Studie navíc ukazuje, že naprosto nejvýraznější a permanentní efekt má  $SiO_2$  (křemen) s mnohonásobně větší velikosti částic!

Podobně reference (37) také neuvádí o charakteru použitého  $TiO_2$  také nic víc, než že je to dárek prof. Oberdostera: *UF- $TiO_2$  and fine  $TiO_2$  were a gift from G. Oberdorster, University of Rochester (Rochester, New York, USA). The particle size was  $\leq 20$  nm for UF- $TiO_2$  and  $> 200$  nm for  $TiO_2$ .* Podobné nedostatky nemohou opravňovat autory k děláni jakýchkoli závěrů a hodnota takových dat je v hodnocení kvality dat podle Klimishe zcela jednoznačně nedostatečná.

Akutní toxicita nanočástic  $TiO_2$  při požití hlodavci sice prokázána nebyla, ale orální expozice nanočásticím  $TiO_2$  u myši vyvolala poškození ledvin a jater a genotoxicitu, oxidativní poškození DNA a poškození chromozomů. Orální expozice nanočásticím  $TiO_2$  má také za následek hromadění těchto částic v orgánech, především v játrech, ledvinách a slezině [38, 39].

ČSAF: [38] Hangzhou Dayang Nanotechnology Co. Ltd. The nominal purity of  $TiO_2$  powder is  $>92\%$ . The sodium and chlorine contents are both below 0.001%. Velikost částic 25 a 80 nm a fine.

Z popisu XRF analýz ani z údajů v článku není naprosto odhadnutelné, jaké látky mohou reprezentovat zbývajících 8% v materiálu a jak se chemicky podepisují na vlastnostech použitého materiálu, jako je jeho kyselost, obsah rozpouštědel, vliv aromatických disperzantů apod. Suspenze 5g  $TiO_2$ /kg živé váhy krysy (v přepočtu 0,4 kg pro 80kg člověka) v neznámém množství vodného roztoku hydroxypropylcelulózy byla aplikována injekční stříkačkou do traktu během 1 minuty.

Jak sami autoři uvádějí, sedm myší zemřelo během prvních dvou dnů nikoli kvůli  $TiO_2$ , ale vlivem zavedení vzorku a protržených tkání a orgánů. Lze tudíž předpokládat, že vliv bolesti v hltanu po drastické implikaci vzorků a stres ovlivnili tuto studii a kardiovaskulární reakce u myší. Další závěry ukládání  $TiO_2$  v organismu jsou problematické, jak sami autoři studie zmiňují, vlivem zánětlivé reakce po poškození tkání při zavádění vzorků a navíc proti předpokladům autorů 25 nm částice neměly skoro žádný vliv:

*In addition, there are no abnormal pathology changes in the heart, lung, testicle (ovary), and spleen tissues. To our surprise, no significant histopathological change was observed in any tissues of mice exposed to the 25 nm  $TiO_2$  particles compared with the control mice.*

V závěru se uvádí, že akutní toxicita nemohla být určena ani při velmi vysokých koncentracích (*No obvious acute toxicity was observed after a single oral exposure to 5 g/kg  $TiO_2$  particles*).

Akutní toxicita je tedy s jistotou pro dospělého člověka daleko vyšší než půl kilogramu  $TiO_2$  a nejspíš se pro orální expozici blíží dnes uváděným 4kg při požití. Ve studii byly použity koncentrace 5g  $TiO_2$ /kg živé váhy bez zjištění akutní toxicity.

**Pro srovnání se podívejme na měřítko akutních limitů toxicity.**

**HODNOCENÍ AKUTNÍ TOXICITY ÚČINNÝCH LÁTEK A PŘÍPRAVKŮ**

Marek Jeřicha-Státní zdravotní ústav

CLP – kategorie (orální)

1 (0-5 mg/kg těl. hm.)

2 (5-50 mg/kg těl. hm.)

3 (50-300 mg/kg těl. hm.)

4 (300-2000 mg/kg těl. hm.)

**neklasifikováno (nad 2000 mg/kg těl. hm)**

**Použitá koncentrace ve studii 5000 mg TiO<sub>2</sub>/kg těl. hm. jasně spadá do bezpečné oblasti neklasifikované látky a nemůže tudíž u autorů z SZÚ ani nikoho jiného budit žádné obavy nebo být podkladem či důvodem pro autory stále zdůrazňovanou předběžnou opatrnost.**

Oceňujeme snahu autorů této práce (38) o objektivnost, ale domníváme se, že touto studií skutečně nelze dokládat jakékoli negativní dopady TiO<sub>2</sub> na organismus.

Poznámka ČSAF: Je známo a doloženo, že ve velmi zatíženém prostředí dochází ke zvýšení TiO<sub>2</sub> v organismu, ale od doby zavedení TiO<sub>2</sub> do masové produkce až doposud se nepodařilo prokázat **ani jediný** případ, že by zvýšený obsah TiO<sub>2</sub> v organismu škodil lidskému zdraví!

Požítí nebo nitrožilní injekce nanočástic TiO<sub>2</sub> vyvolává u březích hlodavců hromadění TiO<sub>2</sub> v orgánech plodu, především v játrech a mozku, zpomaluje růst plodu [40] a způsobuje poškození fetální DNA [39]. Mechanismus genotoxického účinku nanočástic TiO<sub>2</sub> není ještě zcela zřejmý. Nanočástice TiO<sub>2</sub> mohou poškodit DNA působením oxidativního stresu nebo vyvoláním zánětlivých procesů.

Poznámka ČSAF: studie (39) používá P25 Aeroxide:

*" P25 TiO<sub>2</sub> (Degussa, now Evonik) nanoparticles were chosen for this study. The crystal structure is a mixture of 75% anatase and 25% rutile TiO<sub>2</sub>, purity was at least 99.5% TiO<sub>2</sub>, and primary particle size was 21 nm with a specific surface area of 50 ± 15 m<sup>2</sup>/g. These nanoparticles have been used in many of the previous mammalian studies (13, 14, 22, 25–28). Using dynamic light scattering in water revealed that the size of TiO<sub>2</sub> nanoparticles agglomerates ranged from 21 to 1,446 nm and the mean size was 160 ± 5 nm. About 70% of particles have a size of 160 nm. Solutions of dispersed TiO<sub>2</sub> nanoparticles were prepared by ultrasonication (Solid State/Ultrasonic FS-14; Fisher Scientific) for 15 min in drinking water at 60, 120, 300, and 600 µg/mL concentrations just before use. We measured TiO<sub>2</sub> nanoparticles-supplemented water intake at the end of experiments in each cage, which housed 2 to 3 mice, and calculated an average daily water intake per mouse. Daily TiO<sub>2</sub> nanoparticles-supplemented water intake ranged from 3 to 7 mL/mouse, consistent with normal daily water intake. Doses were calculated using a 30 g average weight per mouse, and an average of 5 mL water intake per day. The exposure was 5 days in adult males. For in utero exposure, pregnant dams were given nanoparticles-supplemented drinking water for 10 days from 8.5 to 18.5 days post-coitum at a concentration of 300 µg/mL. Water was used as negative control."*

Přestože nejsme odborníky na zmíněné testy, použitý materiál P25 má úbytek váhy při žihání často i 6% a je silně kyselý (pH 3,5 obsahující na povrchu zbytkovou HCL ze syntézy). Nízké pH zcela jistě ovlivňovalo jednak příjem takto kyselého a hustého suspenze pokusnými myšmi a mohlo ovlivnit i zmíněné testy při vysokých koncentracích, kde povrch TiO<sub>2</sub> nutně zůstává značně kyselý.

*„This result showed that, **at high dose**, TiO<sub>2</sub> nanoparticles induced detectable clastogenicity in mice peripheral blood."*

*Reference (40) uvádí jako použitý nano TiO<sub>2</sub> rutil o velikosti částic 35nm od firmy Tayca bez typu a jakýchkoli dalších specifikací: " Rutile-type TiO<sub>2</sub> particles with a diameter of 35 nm (designated nano-TiO<sub>2</sub>, Tayca Corporation)".*

*Bohužel, v dostupných TiO<sub>2</sub> produktech na webu Tayca žádný podobný materiál neexistuje. Jednalo se nejspíše o experimentální vzorek a nelze tedy říci, zda v tomto materiálu byly disperzní agenty organického nebo anorganického charakteru ani usuzovat na jeho čistotu a vlastnosti povrchu. Takováto studie je bohužel povrchní a dokonale bezcenná.*

Nedávno byla potvrzena přímá chemická interakce mezi nano- TiO<sub>2</sub> a DNA[41].

Reference (41) neuvádí žádné fyzikální nbo chemické informace o použitém TiO<sub>2</sub> materiálu kromě toho, že to byly poskytnuty QIAN Su-Ping: „TiO<sub>2</sub> nanoparticles were kindly provided by QIAN Su-Ping (the Academy of Sciences of China, Shanghai branch, Nanometer craft technical monopoly inventor). The size of TiO<sub>2</sub> was about 10 nm in diameter. The sample was diluted to be 800 µg/mL by ultra-pure distilled water. The TiO<sub>2</sub> particles were ultrasonically dispersed prior to each experiment.“

Z chemického hlediska lze při uváděné velikosti částic usuzovat na nevyzrálý anatas s vysokou porcí hydrátu nebo nezreagovaných materiálů. K pokusům ve studii lze na základě jejich údajů komentovat jejich výsledky ve smyslu, že rozpustné soli TiO<sub>2</sub> mají afinitu k fosforu, se kterým tvoří nerozpustný fosfát. Tato afinita neexistuje, pokud je TiO<sub>2</sub> mřížka dokonale zformována a materiál prost rozpustných nebo nedoreagovaných složek (prošel dostatečně vysokou teplotou). Protože tato afinita je v práci popisována, s největší pravděpodobností se jednalo o hydrát s částečně vyvinutou krystalovou mřížkou.

Další práce diskutují vliv zánětlivých procesů nebo tvorbou peroxidových nebo hydroxylových radikálů na nepřímé poškození DNA [42, 43, 44, 45, 46].

5. Analýza některých tvrzení/podkladů distributorů a výrobců dohledatelná v materiálech na jejich webových stránkách, v letáčích či v PR aktivitách (rozhovory a sdělení pro média)

Zkusme formulace o uváděné v médiích a reklamách na výše uvedený prostředek nechat projít sítím kritického myšlení. Neboli ať nám tento postup umožní odhalit to, co je uvedeno nebo přesněji řečeno skrýváno. Dostupné presentované informace zde porovnáme s podklady publikovanými v odborné literatuře a ponecháme na čtenáři, do které kategorie si které tvrzení zařadí. Hledejme či identifikujme instruování a manipulaci, účelový klam či selekci informací. (Podklady stažené z reklamních stránek či letáků jsou dále uvedeny kurzivou, náš komentář je připojen.)

V textech je často uváděno: „nanočástice oxidu titaničitého jsou zdravotně zcela nezávadné. Lidstvo s nimi žije téměř 100 let a je vystaveno jejich vlivu všude v okolí. Jsou součástí pigmentu titanové běloby, tedy například bílých i řady dalších interiérových a exteriérových barev či plastů.“

**ČSAF:** To je zcela pravdivé tvrzení, miliony lidí ve výrobě a zpracovatelském průmyslu jsou každodenně vystaveny vysokým koncentracím TiO<sub>2</sub> a miliardy lidí s ním denně přicházejí do styku v potravinách, lécích, jogurtech, másle, bílém pečivu apod. Nejvíce jsou exponované děti především kvůli konzumaci bombonů, které bývají dobarvovány pomocí TiO<sub>2</sub>.

To bývá doprovázeno tvrzením, že: „Nařízení Evropského parlamentu a Rady o registraci, vyhodnocování, schvalování a omezování chemických látek (REACH) řadí TiO<sub>2</sub> mezi inertní látky.“

ČSAF: To je zcela pravdivé tvrzení doložené a presentované přímo kontrolním orgánem KHS na konferenci „Slezské dny preventivní medicíny 2014, Nátěry na bázi nanokrystalického TiO<sub>2</sub>- příklad z praxe, Alice Klingerová“:

*TiO<sub>2</sub> (nano) užívaný do kontrolovaných nátěrů (Evonik P25) je registrovaný dle REACH (nařízení (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek). Z výsledků souboru zkoušek fyzikálně-chemických, toxikologických a ekotoxikologických vlastností TiO<sub>2</sub>(nano) vyplývá, že TiO<sub>2</sub>(nano) není klasifikován jako nebezpečný pro zdraví člověka a pro životní prostředí <http://echa.europa.eu>*

Zvláštní je i konstatace, že: „neexistuje, navíc, žádná seriózní vědecká studie, která by prokázala negativní vliv nanočástic TiO<sub>2</sub> v koncentracích s nimiž je možno přijít do kontaktu, na zdravotní stav lidí, živočichů nebo rostlin.“ Běžně používaný pigment (titanová běloba, což je prášková forma rutilu) nebo tzv. „bulk“ forma TiO<sub>2</sub> jsou opravdu hodnoceny jako chemicky inertní a zdravotně nezávadné. Ale anatasová nanoforma TiO<sub>2</sub> byla už v roce 2006 Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny překvalifikována do skupiny 2B jako potenciální karcinogen pro člověka. **Může se tedy jednat o bezprahově působící látku.**

ČSAF: Zde zašli autoři ze SZÚ opravdu příliš daleko! **Od této zavádějící informace a extrémně nebezpečné manipulace se experti ČSAF naprosto distancují! Z hlediska epidemiologických studií ani jiných statistik nebyl za sto let zaznamenán ani jediný případ karcinogenního účinku, proto je tato spekulace dokonale scestná (na nulové evidenci nelze nic takového stavět!!!).**

Autoři si nejspíš sami vyfabrikovali nebo zcela scestně operují s nepodloženou, neověřenou a nikde v udávaných referencích neuváděnou informací, že anatasová forma byla překlasifikována IARC do třídy 2b (možný karcinogen = ve stejné kategorii jako ginko biloba, přičemž zpracované maso je karcinogen o dvě třídy výše=prokázaný karcinogen!). Spočítaná klasifikace 2b naprosto neopravňuje pracovníky SZÚ, aby podobným a nepřijatelným způsobem **šířili podobné poplašné zprávy a dělali z neškodné látky bezprahově působící karcinogenní jed!!!**

**Za vrchol nekorektnosti v této práci považujeme právě tuto účelovou spekulaci, že se u TiO<sub>2</sub> v anatasové formě může jednat o bezprahově působící látku. Autoři i recenzent jsou odborníky v této oblasti a dobře musí vědět, že modelově matematicky byla spočítaná třída 2b neznamená ani to, že TiO<sub>2</sub> je karcinogenní, natož bezprahově a pokud říkají A, měli by říci i B a takovou kalkulaci podle udávaného matematického klíče poskytnout!**

Podívejme se, jak SZÚ popisuje tento jev beprahového účinku ve své publikaci „ODHAD ZDRAVOTNÍCH RIZIK ZE ZNEČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ“

*Při hodnocení karcinogenů se vychází z teorie bezprahového působení. Ta předpokládá, že neexistuje žádná koncentrace, pod kterou by působení dané látky bylo nulové, jakákoliv expozice znamená určité riziko a velikost tohoto rizika se zvyšuje se zvyšující se expozicí. Míru karcinogenního potenciálu dané látky vyjadřuje směrnice rakovinového rizika. Metody rizikové analýzy používají pro oblast velmi nízkých dávek extrapolace a předpokládají vztah lineární regrese mezi zvyšující se expozicí a celoživotním rizikem vzniku rakoviny. Proto je východiskem pro hodnocení celoživotní průměrná denní dávka a faktor směrnice rizika daný vztahem mezi dávkou a účinkem. Výsledkem je pak individuální celoživotní riziko. Reálné riziko je pravděpodobně nižší, protože směrnice rizika vychází z lineárního vícefázového modelu a je považována za horní hranici odhadu. Pokud předpokládáme celoživotní působení*

*a odhadujeme navýšení rizika, můžeme karcinogenní riziko vypočítat také z koncentrace látky a jednotky rakovinného rizika. Dostaneme teoretické navýšení pravděpodobnosti vzniku nádorového onemocnění pro jednotlivce, které může způsobit daná úroveň expozice hodnocené látky nad výskyt v neovlivněné populaci.*

*Ukazatel karcinogenního potenciálu se nazývá směrnice rakovinového rizika (Cancer Slope Factor – CSF, nebo Cancer Potency Slope – CPS). Jde o směrnici lineární závislosti vztahu mezi dávkou a účinkem, získanou matematickou extrapolací z vysokých dávek experimentálních, nebo vyskytujících se v pracovním prostředí, na nízké dávky reálné v životním prostředí.*

*Při hodnocení rizik z ovzduší se pro zjednodušení používá jednotka karcinogenního rizika (UCR), která je vztahována přímo ke koncentraci látky v ovzduší. V případě možného karcinogenního účinku je míra rizika vyjadřovaná jako celoživotní vzestup pravděpodobnosti vzniku nádorového onemocnění (Individual Lifetime Cancer Risk – ILCR) u jedince z exponované populace, tedy teoretický počet statisticky předpokládaných případů nádorového onemocnění na počet exponovaných osob nad výskyt v neovlivněné populaci. Za tzv. společensky únosnou míru karcinogenního rizika je v USA a zemích Evropské Unie obvykle považována hodnota  $1 \times 10^{-6}$ , což znamená zvýšení individuálního celoživotního rizika onemocněním rakovinou o 1 případ na 1 000 000 exponovaných osob. Vzhledem k nejistotám ve výpočtu lze však považovat za akceptovatelnou řádovou úroveň rizika  $10^{-6}$ .*

*Z individuálního rizika a počtu osob v hodnocené populaci je možno odvodit populační riziko, které je vyjadřováno pro 1 rok*

**Podle našeho názoru právě zde autoři článku odkrývají dvě věci a to svoji naprostou nekvalifikovanost cokoli z oboru  $\text{TiO}_2$  fotokatalýzy a její bezpečnosti posuzovat a zároveň alarmující účelovou snahu o svévolné a opět zcela nepodložené zpochybnění bezpečnosti nijak neklasifikované látky, jejíž dokonalá bezpečnost pro člověka byla ověřena stoletou praxí a desetitisíci studií a testů s dokonale ověřenými dopady na lidské zdraví.**

**Z nahoře zmíněné publikace Odhadu zdravotních rizik vyplývá, že akceptovatelná úroveň nebezpečnosti v EU je jeden případ rakoviny z milionu.**

**V případě  $\text{TiO}_2$  však ještě nebyl nalezen ani jediný případ z desítek miliard!!**

**Pokud zde není špatný úmysl, pak se musí jednat o nedostatek kvalifikace ve svém vlastním oboru, jestliže se autoři s podobnou nehorázností nebojí vyrukovat. Jako velmi škodlivé ČSAF vnímá i fakt, že článek vyšel v recenzovaném časopise a je fakticky vydáván za stanovisko SZÚ. Čtenáři článku se budou o názory, které jsou v něm publikovány opírat, jako o kvalifikované stanovisko státní instituce opírat, budou jej citovat a tyto nesmysly dále šířit.**

**ČSAF dále poukazuje na skutečnost, že autoři se snaží čtenáři podsunout, že  $\text{TiO}_2$  je například tak nebezpečný jako arsen a další známé nejnebezpečnější látky!**

**Je opravdu s podivem, že legislativně vzdělaní zaměstnanci SZÚ dokáží podobnou absurditu vypustit na veřejnost - z masově používané látky s dokonale ověřenou toxicologií, nezařazené a nelimitované jakoukoli legislativou udělat nebezpečného vraha, který již při doteku má bezprahové účinky na lidský organismus. Podobné prohlášení je alarmující speciálně z pohledu, že se takové manipulace s veřejným míněním dopouštějí právě pracovníci, kteří jsou zodpovědní za dodržování legislativy a norem a dohledem nad nimi!**

**Opakujeme pro autory článku, že TiO<sub>2</sub> je neklasifikovaná látka, na níž se vztahuje legální limit na prašnost 10mg/m<sup>3</sup>. Tento limit je mantinel, který musí všichni respektovat po dobu jeho platnosti a pokud někdo dovolí svým zaměstnancům schovávat se za silnou státní organizaci a vyhlášovat uvedené absurdity, musí počítat s tím, že jeho důvěryhodnost tím utrpí zásadním způsobem!**

A v roce 2011 Národní institut pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci (NIOSH) stanovil pro anatasovou nanoformu TiO<sub>2</sub> limit pro pracovní prostředí, kde se mimochodem předpokládá používání osobních ochranných prostředků. A REACH nehodnotí nanoformu TiO<sub>2</sub>.

A lze dohledat již poměrně rozsáhlý soubor publikací, které se problematikou potenciálních negativních dopadů či konkrétními identifikovanými účinky nanoformy TiO<sub>2</sub> zabývají. (Ale možná se, dle autorů výše uvedeného textu, nejedná o seriózní práce, byť pochází z celého světa).

ČSAF: NIOSH na bázi značně pochybných podkladů (dvě studie na krysách při nerealistické situaci extrémně přetížených plic) navrhl snížení expozičních limitů pro TiO<sub>2</sub>, ale tyto nově doporučené limity ani po pěti letech nikde nebyly legislativně nikde implementovány a vzhledem k pokračující diskuzi a nedostatečným podložením asi ani nikdy nebudou. Viz například stanovisko TDSC **“Titanium Dioxide and NIOSH Current Intelligence Bulletin”**, které naopak uvádí, že návrhy NIOSH jsou neopodstatněné, provedené za extrémních podmínek a jako protiváhu uvádějí například studii na lidském organismu u 20000 lidí vystavenými koncentracím TiO<sub>2</sub> po dobu až 40 let a které neukazují žádnou možnost vzniku rakoviny plic při vystavení organismu TiO<sub>2</sub> prachu.

TDSC závěry jsou naprosto jednoznačné:

- TiO<sub>2</sub> je bezpečný pro lidi ve výrobě
- TiO<sub>2</sub> je bezpečný pro lidi, kteří pracují s TiO<sub>2</sub> v rámci zamýšleného použití jako nátěry, papír nebo plasty
- TiO<sub>2</sub> je bezpečný pro lidi, kteří používají výrobky, jenž TiO<sub>2</sub> obsahují
- Neexistuje žádný důkaz, který by ukazoval na možnost, že by TiO<sub>2</sub> v jakékoli formě mohl být karcinogenní pro člověka.

NIOSH návrh není ani povinnou součástí bezpečnostních listů, na rozdíl od závazných OSHA, PEL TLV, ACGIH a REL, autoři ze SZÚ však záměrně podsouvají tuto informaci tak, jako by se u návrhu NIOSH jednalo o nějaké legislativně platné normy.

*“The newly recommended NIOSH RELs, as well as the conclusion that ultrafine TiO<sub>2</sub> is a potential inhalation carcinogen, are based primarily upon two studies in which rats were exposed to excessive concentrations of TiO<sub>2</sub> in a closed chamber for extended periods of time. According to NIOSH, the higher mass-based potency of ultrafine TiO<sub>2</sub> compared to pigmentary TiO<sub>2</sub> is associated with the greater surface area of ultrafine particles for a given mass -- and the NIOSH RELs reflect this mass-based difference in potency.*

*The NIOSH classification of ultrafine TiO<sub>2</sub> as a carcinogen is based on a single inhalation study at a single concentration in rats (a uniquely sensitive species to lung overload effects; a view shared by many of the world's toxicologists). Multiple real-world epidemiological studies in the highest-exposed workers have found no association between TiO<sub>2</sub> exposures and lung cancer or non-cancer related lung effects in humans. Therefore, it is our position that the NIOSH RELs rely upon selective interpretation of experimental animal data and are inconsistent with the more relevant human results.*

*The Titanium Dioxide Stewardship Council's (TDSC) position on this issue is:*

- *Titanium dioxide is safe for the people who manufacture it.*
- *Titanium dioxide is safe for the people who work with it in its intended uses as an ingredient in coatings, paper, and plastics.*
- *Titanium dioxide is safe for the people who use finished products containing it.*

- *There is no human evidence to suggest that titanium dioxide, in any form, is an occupational carcinogen.*

*As stated above, our position is based on real-world epidemiological studies done in our own industry. The researchers who conducted these studies followed some 20,000 people who worked in both European and U.S. TiO<sub>2</sub> manufacturing plants over a period of more than 40 years. These epidemiology studies did not show an increase in lung cancer in the TiO<sub>2</sub> workforce as a result of exposure to TiO<sub>2</sub> dust. Per Occupational Safety and Health Administration (OSHA) Hazcom (29 C.F.R. Section 1910.1200), the OSHA Permissible Exposure Limit (PEL), American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) Threshold Limit Value (TLV), and manufacturer REL are required to be noted in the Material Safety Data Sheet (MSDS). The NIOSH REL is not required to be listed on an MSDS."*

ČSAF: K poznámce autorů SZÚ v uvozovkách uvádíme, že o velmi nízké odbornosti všech zatím vydaných publikací je přesvědčeno mnoho odborníků, jako v např. celkem nedávno publikované "Critical Review of Public Health Regulations of Titanium Dioxide, a Human Food Additive" Titanium Dioxide in Human Food—Integr Environ Assess Manag 11, 2015,

Boris Jovanov, Chair for Fish Diseases and Fisheries Biology, Faculty of Veterinary Medicine, Ludwig Maximilian University of Munich, Munich, Germany and Center for Nanoscience, Ludwig Maximilian University of Munich, Munich, Germany

S tímto názorem se ČSAF zcela ztotožňuje. Citujeme:

***„Interestingly, not a single published scientific study satisfied all designated criteria, indicating a deficiency of good laboratory practice in the current literature regarding toxicity of TiO<sub>2</sub>.”***

Stejně tak se ztotožňujeme s prací prof. Haralda F Kruga (International Research Cooperation Manager, Empa - Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology), který poukazuje na velmi mizernou úroveň desítek studií publikovaných po roce 2000 (H.F. Krug, Angew Chem Int Ed 53, 12304 (2014)).

"Aktivní nátěr rozkládá beze zbytku viry, bakterie (spálí je beze zbytku)."

Podle odborné literatury je biocidní vlastnost anatasové formy nanočástic TiO<sub>2</sub> skutečně způsobován peroxy či hydroxy radikály vznikajícími fotokatalytickou reakcí.

Mírně diskutabilní už je tvrzení o spálení beze zbytku. Dlužno dodat, že se vždy jedná o prvek pasivní ochrany, který může doplnit existující systém ochrany a že evropská komise zvažuje zařazení těchto fotokatalytickým jevem vznikajících radikálů mezi sledované biocidy. Ale některé publikace uvádí, že použití nanočástic TiO<sub>2</sub> pro odstranění mikroorganismů je omezeno pouze na prostředí, kde je dostatečná intenzita UV záření, které vyvolává fotokatalytické reakce; některé práce udávají, že mikrobiální účinnost se za přítomnosti různých druhů bakterií a plísní neprojevila vůbec nebo jen omezeně. Ukazuje se, že velkou roli při účinnosti TiO<sub>2</sub> antimikrobiálních nátěrových hmot hraje mimo mikroklimatických faktorů, kde zásadní roli má vlhkost a teplota (ovlivňuje transportní procesy), také použitý pojivový systém, celková objemová koncentrace nátěrové hmoty, obsah TiO<sub>2</sub> a jeho rozptýlení v nátěru, morfologie povrchu nátěru a také jeho nasákavost.

Texty uvádí: "aktivní nátěr rozkládá všechny organické částice (karcinogeny, molekuly pachu, viry, bakterie, výpary z umělých hmot apod.) primárně na vodu a oxid uhličitý. „Je prokázáno, že pouhý jeden metr čtverečný povrchu ošetřeného tímto funkčním nátěrem je schopen odstranit ze vzduchu až desítky kilogramů organických škodlivin ročně."

ČSAF: Kapacita fotokatalytického povrchu pro rozklad organických a odstranění některých anorganických sloučenin ze vzduchu je ve vysokých koncentracích znečištění skutečně v desítkách kilogramů na metr čtvereční ročně. V podmínkách běžného znečištění se jedná spíše o stovky gramů. Vždy záleží na tom, jaké množství imisí je rozptýleno ve vzduchu. Uvést maximální kapacitu výrobcem může být užitečné pro představu zákazníka o využitelnosti fotokatalytického efektu například v chemických výrobcích apod. Citovaný výrobce zmíněné hodnoty doložil testy nezávislých institucí.

Pomiňme nyní skutečnost, že v tomto kontextu by vlastně docházelo k obohacování vnitřního prostředí o oxid uhličitý a zvyšování vlhkosti (a to rovněž až v řádu kilogramů ročně) a zastavme se u uváděného rozkladu organických „částic“ – zde mírně váháme nad tím, co měl autor tímto pojmem na mysli – o SOA (secondary organic aerosol) se asi nejedná. A opravdu, v literatuře lze dohledat, že nátěrové hmoty s obsahem TiO<sub>2</sub> mohou fotokatalytickou oxidací odstraňovat různé chemické látky (VOCs, PAHs, NOx atd) z ovzduší ve vnitřním prostředí. Ale pravdou je i to, že tato oxidace nemusí být úplná a ve vysokých koncentracích mohou vznikat meziprodukty, např. formaldehyd, acetaldehyd, kyselina octová nebo organické kyseliny [47, 11] a že z oxidů dusíku či síry mohou oxidací vznikat slabé roztoky kyseliny sírové či dusičné, naopak z amoniaku oxid dusičitý – v dikci výše uvedené argumentace a při platnosti zákona o zachování hmoty by se opět mohlo jednat až o desítky kilogramů ročně.

ČSAF: Tohle není zcela seriózní argumentace. Autoři dobře vědí, že v běžných podmínkách se pohybujeme ve velmi malých koncentracích na úrovni jednotek ppm nebo spíše ppb a že chemické procesy spojené s oxidací NOx a SOx v přírodním prostředí vedou i bez fotokatalýzy ke vzniku kyselin a dalších produktů a že i tady platí zákon zachování hmoty, tzn například, že každá molekula NO nakonec skončí jako NO<sub>2</sub> a následně jako kyselina dusičná, pokud se nenaváže na krevní oběh (NO způsobuje vnitřní udušení, podobně jako CO) nebo rostliny, pro které je jeho účinek zcela zničující. NO i NO<sub>2</sub> jsou navíc velmi agresivní radikály. Podobně se to dá říci o SO<sub>2</sub>. Pro pozitivní účinek fotokatalýzy je zásadní, že tyto látky odstraňuje na svém povrchu a rychlou oxidací, která proběhne právě na povrchu fotokatalyzátoru zajišťuje, že k této oxidaci neprobíhá rozptýleně ve vzduchu a výsledkem je tudíž zlepšení kvality ovzduší, které dýcháme.

Při zamyšlení se nad uváděnou schopností „aktivních“ (to slovo se nám v dané souvislosti vlastně nelíbí) nátěrů čistit prostor vychází najevo další věci. Transport látek/škodlivin k povrchu stěny totiž zajišťují dva procesy – pohyb vzduchu (cirkulace) a v poslední části difuze. Jedná se vlastně o uplatnění druhého termodynamického zákona, tj. termodynamický systém vždy zvyšuje svou entropii neboli míru neuspořádanosti, aby dospěl ke stavu s nejnižší vnitřní energií. Rychlost difuze pak závisí na gradientu koncentrací a na teplotě. Znamená to ve svém důsledku, že čím nižší je teplota a koncentrace látky v prostředí, tím pomaleji vše probíhá.

ČSAF: Fotokatalýza je kontaktní záležitost s velmi malou teplotní závislostí, uvedené závěry nejsou relevantní.

"Světlem aktivovaný povrch velmi účinně likviduje mikroskopické prachové částice."

Jak, to již zde specifikováno není, a to považujeme za škodu. Pouhý záchyt na povrchu asi není tím optimálním řešením (je zde možnost resuspenze či uvolnění) a uváděné spálení může u aerosolových částic, které tvoří velmi různorodou směs, vést doslova ke vzniku všeho možného, ovšem včetně uváděné vody a oxidu uhličitého.



ČSAF: To je důležitá věcná poznámka. Zatímco PM10 jsou částice prachu a fotokatalýza je není schopna rozložit, PM2,5 a menší jsou obvykle především složeny z dehtů a organických sloučenin a ty při kontaktu s povrchem fotokatalyzátoru rychle degradují. Jelikož tímto způsobem lze odstranit pyrény, včetně sledovaného benzo(a)pyrénu, lze tento účinek považovat za velice prospěšný jak pro čistotu ovzduší, tak pro čistotu vody, kde normálně tyto zplodiny skončí.

"Dlouhodobé sledování zdravotního stavu dětí v třídách, kde je technologie uplatněna, potvrzuje, že v obdobích zvýšeného výskytu nákaz respiračních chorob je v těchto třídách nemocnost dětí o 30–50 % nižší než ve třídách, kde tato technologie není. Efekt je výsledkem jak snížení koncentrací látek, které zatěžují a oslabují imunitní systém, tak i snížení množství patogenních mikroorganismů v prostoru, kde je technologie využívána. Lze využívat v ordinacích, školách, mateřských školkách..."

Bez seriózně realizované epidemiologické studie se jedná v nejlepším případě o pouhý odhad, na druhou stranu se uvedené efekty skutečně mohou pozitivně projevit, kvantifikovat reálný účinek prvku pasivní ochrany na kvalitu prostředí je ovšem poměrně obtížné. V případech, kdy zdrojem mikrobiální zátěže je pacient (ordinace) či děti/osoby (škola, školka) užívající daný prostor, je nutno vzít v úvahu, že zdrojem mikrobiální zátěže prostředí jsou právě tyto osoby.

ČSAF: Výrobce zmiňovaného nátěru uvádí - Závěr je výsledkem dlouhodobého a systematického sledování nemocnosti dětí v mateřských školách, kde je FN aplikováno. Je jenom škoda, že lidé jako je RNDr. Bohumil Kotlík, který má kontakty na naši firmu, neprojevil nejmenší zájem sám účinnost našich nátěrů ověřit například tím, že takovou epidemiologickou studii sám vypracuje... Z naší strany by měl plnou podporu.

"Aktivní nanostěna tak může pomoci například v období chřipkových epidemií – s funkčním nátěrem jsme doma, za zamčenými dveřmi, opravdu v bezpečí."

Pravdivá informace tedy může vzniknout i nechtěně; vzhledem k majoritnímu typu přenosu nákazy chřipkového viru je izolace účinná vždy, aktivní nanostěna je pak ale víceméně nadbytečná.

V podkladech se skví i tyto informace: „Expertů U.S. EPA, což je Agentura pro ochranu životního prostředí Federální vlády USA, dokonce doporučují, aby se tento ryze český vynález využíval proti světové hrozbě epidemií různých druhů chřipky.“ Jinde je autor konkrétnější: „EPA DOPORUČUJE OXID TITANIČITÝ JAKO PREVENCI EPIDEMIE CHŘIPKY.“ Slovenští kolegové se zase mohou dočíst, že: „U.S. EPA dokonce doporučila tzv. fotokatalytické nátěry jako ochranu proti zhubnej prasacej chrípke.“

Dohledat lze [48], že US EPA takový materiál na úrovni doporučení využití nanoformy TiO<sub>2</sub> v roce 2009 sice vydala, ale pravděpodobně se jednalo pouze o možné zvýšení ochrany pracovníků impregnací filtrů vzduchotechniky ve zdravotnických zařízeních. Nejednalo se tedy v žádném případě o nátěry. A původní zdroj navíc už není dohledatelný.

ČSAF: Kromě Japonska neexistuje v žádné zemi systém technické normalizace a zkušebnictví pro využití materiálů s fotokatalytickým efektem. To má negativní vliv na situaci na trhu s těmito produkty, poškozují to nejen spotřebitele, ale také vytváří překážky pro širší využití fotokatalytické technologie. ČSAF pracuje již druhým rokem na vytvoření hodnotících systémů a certifikaci, zajišťující ochranu zákazníka i výrobců a distributorů fotokatalytických výrobků.

"Připravuje se testování účinků nátěru v reálných podmínkách."

Podle informací na webech se průběžně připravuje již několik let (mění se pouze instituce, která testování zajistí), ale zatím k němu v ČR nedošlo. Uváděnou reálnou účinnost tak zatím nelze považovat za prokázanou.

ČSAF: Toto tvrzení o neprokázané reálné účinnosti fotokatalytických nátěrů je nepravdivé. Reálnou účinnost je možno poměrně přesně odhadnout na základě laboratorního testování. Jde o volbu odpovídajících postupů testování a jejich interpretaci. Při testování ve vnějším prostředí totiž narazíme na obdobný problém. Testy účinnosti FN nátěrů při odstraňování NO<sub>x</sub>, které provedl nedávno ve své studii ÚFCH JH ČAV představují v této oblasti průlom. Výrobce těchto nátěrů doložil testování v reálných podmínkách a to jak v interiérech pro snížení nemocnosti úbytkem mikroorganismů, tak monitorování účinnosti nátěrů v exteriérech ze silně vytížené a kontaminované křižovatky na Barrandově, kde bylo ošetřeno 350 metrů čtverečních betonové zvukové bariéry. Úbytky škodlivin na povrchu bariér jsou zcela markantní. ISO test nátěru FN na úbytek NO<sub>x</sub> činí okolo 50% a po dvou letech se účinnost prakticky nesnížila.

V dalším prezentovaném textu se sice správně uvádí, že: ..."se jedná směs nanočástic anatasu a rutilu v poměru 3:1", ale pak se již hovoří pouze o 100krát méně toxické rutilové formě, jejíž fotokatalytická účinnost je mimo jiné významně nižší.

ČSAF: Zde se opět objevuje nepravdivá a zavádějící informace o údajné toxicitě a rozdílu v fotokatalytické účinnosti anatasu, nehledě na to, že zmiňovaný výrobce a člen ČSAF nikde tuto směs nerozlišuje a věnuje se vlastnostem výrobku, tedy směsi. Podobná rétorika, slovní skladba ani kontext nejsou ze strany autorů ze SZÚ ani objektivní, ani korektní.

Na závěr jsme si vybrali tuto informaci: „Vzduch v prostředí ošetřeném naší technologií je stále čerstvý a svěží bez nutnosti drahých čističek, používání chemie a neustálého větrání.“

Pokud se následně v takovém prostoru nebude pohybovat živý tvor dýchající kyslík, produkující vodní páru a oxid uhličitý (dospělý člověk ho vyprodukuje až 16 litrů za hodinu), lze o pravdivosti tohoto sdělení chvíli přemýšlet. Jinak uživatel, který dané doporučení uposlechne a nebude větrat, velmi rychle zjistí, že zvýšené koncentrace oxidu uhličitého (více než 0,15 %) s sebou přináší poměrně nepříjemné zdravotní problémy. Situaci nevylepší ani průběžně probíhající destrukce přirozené rovnováhy kladných a záporných iontů.

ČSAF: Vypadá to, že si autoři věci vždy trochu modifikují po svém. Jelikož v dalších pasážích se již o výrobci hovoří v jednotném čísle, ČSAF předpokládá, že se stále jedná o stejný subjekt a ten na svých stránkách doporučuje při smogových situacích krátké větrání právě pro výměnu vzduchu a následně uzavření oken, aby se vzduch zbavil na fotokatalytickém povrchu nečistot. Velmi přínosná je proporce, kterou zde autoři uvádí, tj. že dospělý člověk vyprodukuje 16 litrů CO<sub>2</sub> za hodinu (což odpovídá 320 gramům za deset hodin). Pokud je tedy tento fakt autorům znám, není jasné, proč se tak v textu pozastavují nad marginální koncentrací molekul CO<sub>2</sub> vzniklých fotokatalytickým rozkladem jako by snad významně přispívaly zvýšení koncentrace CO<sub>2</sub> ve vzduchu. ČSAF podtrhuje, že relativně neškodný CO<sub>2</sub> a voda jsou výsledné produkty fotokatalytického rozkladu velmi nebezpečných látek jako je benzo(a)pyrén. Srovnáme povolené koncentrační limity ve vzduchu benzo(a)pyren 1 ng.m<sup>-3</sup>s neškodnou vodou a CO<sub>2</sub>, kde při jeho koncentraci ve vzduchu 1000 ppmv je kvalita vzduchu považována za dobrou (milionkrát více než maximální povolený limit u benzo(a)pyrenu) Pro zajímavost, [https://cs.wikipedia.org/wiki/Benzo\(a\)pyren](https://cs.wikipedia.org/wiki/Benzo(a)pyren) uvádí: „Podle Státního zdravotního ústavu byly v roce 2005 v České republice měřeny koncentrace polycyklických uhlovodíků včetně benzo[a]pyrenu na 21 monitorovacích stanicích. Cílový imisní limit pro benzo[a]pyren v zevním ovzduší činí 1 ng.m<sup>-3</sup> a v roce 2005 byl překročen na 80 % měřicích stanic - v Praze, Brně, Olomouci, Hradci Králové, Plzni, Ústí nad Labem, Liberci, Mostě, Teplicích a Kladně. Pozadřová hodnota benzo[a]pyrenu byla 0,6 ng.m<sup>-3</sup>.“!

Autoři článku bohužel zcela ignorují fakt, že fotokatalýza je úžasným nástrojem pro čištění kontaminovaného životního prostředí od velmi nebezpečných látek a patologických mikroorganismů. Místo prosazování této užitečné technologie do praxe, autoři vytvářejí bariéry a prefabrikují nepravdivé a zavádějící informace ohledně vlastností  $\text{TiO}_2$  na lidský organismus!

Kapitolu samu o sobě tvoří velmi častá záštita odbornými institucemi a prezentované certifikáty zdravotní nezávadnosti a účinnosti produkovaného výrobku. Při detailnějším průzkumu těchto materiálů (probíhal v období září až říjen 2015) a po kontrolních dotazech ale můžeme s překvapením zjistit, že: Bezpečnostní listy neřeší anatasovou nanoformu  $\text{TiO}_2$ .

ČSAF: Zákon přesně ukládá, jaké informace musí bezpečnostní list obsahovat. Není to slohová práce, do které je možno napsat, co si kdo umane. Již jsme se tomuto problému věnovali výše a neznalosti autorů v jejich vlastním oboru se dále nehodláme věnovat.

Na stránkách lze nalézt neoprávněně umístěna loga různých odborných institucí.

ČSAF: Výrobce byl vyzván k odstranění log, pokud by byly v nesprávném kontextu

Některé certifikáty si firma vystavila sama sobě.

Formulace „instituce XY garantuje zdravotní nezávadnost a účinnost výrobku (nanonátěru s  $\text{TiO}_2$ )“ může znamenat i to, že se daná instituce vyjádřila například pouze k sensorickým vlastnostem dlaždic s povrchem s  $\text{TiO}_2$ , že byla hodnocena expozice z používaného pojiva či součásti suspenze v pracovním prostředí tj. při aplikaci/nanášení nátěru...

A zde se již může opravdu jednat o věci, které porušují jak „dobré mravy“, tak existující právní předpisy.

ČSAF: S touto sekcí lze obecně souhlasit. Takovými prohlášeními však náš konkrétní člen neoperuje a ani si žádné certifikáty sám nevystavil, nýbrž poskytuje některé vlastní písemné garance svým zákazníkům. Certifikáty jeho výrobků provedené akreditovanými organizacemi byly prověřeny a nejsou nikde uváděny v jiném kontextu, než je jejich samotný rozsah.

## 6. Závěr a shrnutí

Co říct závěrem?

Máme trochu pocit zmaru z toho, že je významný vědecký objev fotokatalýzy následovaný dobrým aplikačním nápadem víceméně překrýván jednoznačnou komercí a reklamou. Přitom si umíme představit nemalé možnosti využití těchto produktů, pokud budou založeny na seriózním přístupu včetně zajištění kontroly dopadů na životní prostředí po celou dobu jejich využívání, tj. od výroby až po likvidaci.

Zdravotní riziko jakékoliv látky se totiž vždy odvíjí od její nebezpečnosti a od úrovně expozice. Přestože informace o možných expozičních úrovních nejsou zatím k dispozici, tak samotné odborné studie zabývající se potenciální nebezpečností nano částic  $\text{TiO}_2$  už rozhodně stačí k tomu, aby zde byl uplatněn princip předběžné opatrnosti – což je víceméně přístup, který zastávají i okolní státy.

ČSAF: Z technického hlediska zde lze pouze poukázat na to, že **údaje k dispozici jsou**. Doporučujeme jít do hloubky citovaných prací a třeba i přijmout pozvání našeho člena ČSAF, který má kompletně zpracovanou LCA v přesně uváděném rozsahu.

Tato pasáž je trochu demagogická - nesme schopni prokázat škodlivost TiO<sub>2</sub> tak ho raději zakážeme! Ospravedlňovat své smyšlenky a schovávat se za přístup okolních států je nepřesvědčivé, protože přístup celé EU je víceméně unifikován a platné koncentrační limity pro TiO<sub>2</sub> jasně stanoveny. Jako zaměstnanci SZÚ autoři tyto limity znají, ale zřejmě pouze nechtějí vzít navědomí a tak je nikde v článku ani nezmiňují.

ČSAF má názor, že u TiO<sub>2</sub> neexistuje důvod po letech praxe a extenzivních toxikologických **studii předběžný princip uplatňovat jinak, než tak, jak je již zabudován do legislativních norem a nařízení.**

**Pro použití principu předběžné opatrnosti krátkodobě v mimořádných situacích je dobré si zopakovat pravidla:**

*„Opatření přijatá v rámci zásady předběžné opatrnosti musí být založena jednak na obecných zásadách řízení rizik, a proto musí být mimo jiné přiměřená, nediskriminační a důsledná, a dále na srovnání přínosů a nákladů plynoucích z činnosti nebo nečinnosti a na zkoumání výsledků vědeckého vývoje.*

*Naopak princip předběžné opatrnosti nesmí být použit, pokud je založen na obavě nebo dojmu!!!“*

Odvolávání se autorů článku na předběžnou opatrnost ignoruje uplatňování výše uvedených zásad předběžné opatrnosti. Při legislativně stanovených limitech pro TiO<sub>2</sub> a ve světle skutečnosti, že není zaznamenán ani jediný případ dopadu expozice TiO<sub>2</sub> na lidské zdraví a že výrobci TiO<sub>2</sub> jako Dupont zavedli rozsáhlé kriticky hodnotící programy, se jeví presentované obavy jako nepřiměřené a diskriminační vůči jedinému výrobcí. Článku chybí důslednost při vyhodnocování informací a citací a ani neuvažuje srovnání pozitivních přínosů fotokatalýzy ve srovnání s hypotetickými dopady jejího použití a obecně ignoruje potenciál zachráněných životů a zdraví lidí, zlepšení životního prostředí a ekonomický efekt pro Českou republiku.

Naším cílem nebylo v žádném případě tuto technologii zavrhnout, chtěli jsme pouze, aby budoucí uživatelé/spotřebitelé měli v plné míře možnost zvážit existující respektive v současnosti uváděné výhody a nevýhody dané technologie. Konečné rozhodnutí ale ponecháváme na uživatelích.

ČSAF: K tomuto pokryteckému závěru není co dodat, obzvláště protože se jeden z autorů osobně a dlouhodobě angažuje proti praktickému využívání fotokatalytické technologie jako takové, což je však nad rámec odborné diskuze.

ČSAF konstruktivně tvoří standardizovaný systém hodnocení fotokatalytických výrobků a jejich certifikace, který pomůže zabezpečit objektivitu a ochranu zákazníka lépe než jak se „snaží“ autoři tohoto článku.

## 7. Literární odkazy

[1] Koukolík, F., Drtinová, J.: „Vzpouora deprivantů, Nestvůry, nástroje, obrana“, ISBN 978-80-7492-120-9, Galén 2006

[2] Summer, W. G.: „Folkways: a study of the sociological importance of usages, manners, customs, mores and morals“, Boston: Ginn 1907

[3] Fujishima, A. and Honda, K.: „Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode“, Nature, 1972, vol. 238, issue 5358, 37–38, 1972

- [4] Yoshihiko, O., Van Gemert, D.: „Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP“, Springer Science & Business Media, 12. 5. 2011
- [5] Navrátil, V., Svobodová, J. a Pawera, L.: „Návrhy pro projektovou výuku fyziky a chemie II.“ In Ing. Eva Hájková, CSc., Mgr. Rita Vémolová. XXXII International Colloquium on the Management of Educational Process: Proceedings of abstracts and electronic version of reviewed contributions on CD-ROM. I. Brno: University of Defence, s. nestránkováno, 7 s. ISBN 978-80-7231-958-9, 2014
- [6] Hodgson, A. T., Destailats, H., Sullivan, D. P. and Fisk J. W.: „Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air cleaning applications Indoor Air“, 17, 305–3, 2007
- [7] Maggos, T., Bartzis, J. G., Liakou, M. and Gobin, C.: „Photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>-containing paint: a real scale study“, J. Hazard Mater, 146, 668–673, 2007
- [8] Yu, K. P., Lee, G. W., Huang, H., Wu, C. and Yang, S.: „The correlation between photocatalytic oxidation performance and chemical/ physical properties of indoor volatile organic compounds“. Atmos Environ, 40, 375–385), 2006
- [9] Wolkoff, P. A., Clausen, B., Jensen, G. D. and Nielsen, C. K.: „Are we measuring the relevant indoor pollutants? Indoor Air“, 7, 92–106, 1997
- [10] Kaiser, J. P., Zuin, S., Wick, P.: „Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion“. Sci. Total Environ. 442, 282–289, 2013
- [11] Auvinen, J. and Wirtanen, L.: „The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality“. Atmospheric Environment, Volume 42, Issue 18, 4101–4112, 2008
- [12] FOTOKATALÝZA – TECHNOLOGIE XXI. STOLETÍ PRO ČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ prezentace (konference ochrana ovzduší ve státní správě, Hrotovice) zde publikovaného Pavlem Šeflem, Advanced Materials-JTJ s.r.o., Kamenné Žehrovice 23, 273 01), 2014
- [13] Markowska-Szczupak, A., Ulfig, K. and Morawski, A. W.: „The application of titanium dioxide for deactivation of bioparticulates: An overview“. Catalysis Today, 169, 249–257, 2011
- [14] Lin, C. Y. and Li, C. S.: „Activation of microorganisms on the photocatalytic surfaces in air“. Aerosol Sci Technol 37 :939–946, 2003
- [15] Tsai, T. M., Chang, H. H., Chang, K. CH., Liu, Y. L. and Tseng, CH. CH.: „A comparative study of the bactericidal effect of photocatalytic oxidation by TiO<sub>2</sub> on antibiotic-resistant and antibiotic-sensitive bacteria“. J. Chem Technol Biotechnol; 85: 1642–1, 2010
- [16] Fujishima, A., Rao T. N. and Tryk, D. A.: „Titanium dioxide photocatalysis“. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1, 1–21, 2000
- [17] Hochmannová, L. and Vyřasová, J.: „Vliv nanočástic TiO<sub>2</sub> a ZnO na fotokatalytické a antimikrobiální účinky silikátových nátěrů“. Chem. Listy, 104, 940–944, 2010
- [18] Lin, C. Y. and Li, C. S.: „Effectiveness of Titanium Dioxide Photocatalyst Filters for Controlling Bioaerosols“. Aerosol Science and Technology, 37:2, 162-170, 2003
- [19] Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T.: „TiO<sub>2</sub> fotokatalýza: základy a aplikace“. Praha: Silikátový svaz, 2002
- [20] „59th meeting of representatives of Members States Competent Authorities for the implementation of Regulation 528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products, Management of in situ generated active substances in the context of the BPR“ vydaného EUROPEAN COMMISSION HEALTH AND FOOD SAFETY DIRECTORATE GENERAL, Safety of the food chain, Pesticides and Biocides
- [21] IARC. „Carbon black, titanium dioxide and Non-Asbestiform Talc“. Volume 93. International Agency for Research on Cancer (IARC); Lyon, France: „Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans“,

2006

- [22] Borm, P. J., Schins, R. P., Albrecht, C.: „Inhaled particles and lung cancer, part B: paradigms and risk assessment“. *Int J Cancer*. 2004;110:3–14
- [23] Dankovic, D., Kuempel, E., Wheeler, M.: „An approach to risk assessment for TiO<sub>2</sub>“. *Inhal Toxicol.*; 19(Suppl 1):205–12, 2007
- [24] DHHS (NIOSH) Publication No. 2011–160
- [25] Boffetta, P., Soutar, A., Cherrie, J. W., et al.: „Mortality among workers employed in the titanium dioxide production industry in Europe“. *Cancer Causes Control.*; 15:697–706, 2004
- [26] Fryzek, J. P., Chadda, B., Marano, D., et al.: „A Cohort Mortality Study among Titanium Dioxide Manufacturing Workers in the United States“. *Journal of Occupational and Environmental Medicine.*; 45: 400–9, 2003
- [27] Pelclova, D., Fenclova, Z., Navratil, T., Vlckova, S., Syslova, K., Kuzma, M., Zdimal, V., Schwarz, J., Pusman, J., Zikova, N., Zakharov, S. and Kacer, P.: „Markers of oxidative stress in exhaled breath condensate are significantly increased in workers exposed to aerosol containing TiO<sub>2</sub> nanoparticles“, *Toxicology Letters* 229S, S4–S21), 2014
- [28] Donaldson, K., Beswick, P. H., Gilmour, P. S.: „Free radical activity associated with the surface of particles: a unifying factor in determining biological activity?“ *Toxicol Lett.*; 88: 293–8, 1996
- [29] Oberdorster, G., Ferin, J., Lehnert, B. E.: „Correlation between particle size, in vivo particle persistence, and lung injury“. *Environ Health Perspect.*; 102 (Suppl 5): 173–9, 1994
- [30] Sayes, C. M., Wahí, R., Kurian, P. A., et al.: „Correlating nanoscale titania structure with toxicity: a cytotoxicity and inflammatory response study with human dermal fibroblasts and human lung epithelial cells“. *Toxicol Sci.*; 92: 174–85, 2006
- [31] Filipe, P., Silva, J. N., Silva, R., Cirne de Castro, J. L., Marques Gomes, M., Alves, L. C., Santus, R. and Pinheiro, T.: „Stratum corneum is an effective barrier to TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticle percutaneous absorption“. *Skin Pharmacol. Physiol.* 22, 266–275, 2009
- [32] Sadrieh, N., Wokovich, A. M., Gopee, N. V., Zheng, J., Haines, D., Parmiter, D., Siitonen, P. H., Cozart, C. R., Patry, A. K., McNeil, S. E., Howard, P. C., Doub, W. H. and Buhse, L. F.: „Lack of significant dermal penetration of titanium dioxide from sunscreen formulations containing nano- and submicron-size TiO<sub>2</sub> particles“. *Toxicol. Sci.* 115, 156–166, 2010
- [33] Long, T. C., Saleh, N., Tilton, R. D., Lowry, G. R and Veronesi, B.: „Titanium Dioxide (P25) Produces Reactive Oxygen Species in Immortalized Brain Microglia (BV2): Implications for Nanoparticle Neurotoxicity“. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (14), 4346–4352, 2006
- [34] He, P., Tao, J., Zhang, Y., Tang, Y. and Wang, Y.: „Effect of inhaled nano-TiO<sub>2</sub> on lungs and serum biochemical indexes of mice“. *Transactions of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics*, 27 (4), 338–344, 2010
- [35] Afaq, F., Abidi, P., Matin, R. and Rahman, Q.: „Cytotoxicity, pro-oxidant effects and antioxidant depletion in rat lung alveolar macrophages exposed to ultrafine titanium dioxide“, *J. Appl. Toxicol.*, 18, 307–312, 1998
- [36] Baggs, R. B., Ferin, J. and Oberdorster, G.: „Regression of pulmonary lesions produced by inhaled titanium dioxide in rat“. *Vet. Pathol.*, 34, pp. 592–597, 1997
- [37] Rahman, Q., Lohani, M., Dopp, E., Pemsel, H., Jonas, L., Weiss, D. G. and Schiffmann, G.: „Evidence that ultrafine titanium dioxide induces micronuclei and apoptosis in Syrian hamster embryo fibroblasts“, *Environ. Health Perspect.*, 110, 797–800, 2002
- [38] Wang, J., Zhou, G., Chen, CH., Yu, H., Wang, T., Ma, Y., Jia, G., Gao, Y., Li, B., Sun, Y., Li, Y., Jiao, F., Zhao, Y. and Chai, Z.: „Acute toxicity and biodistribution of different sized titanium dioxide particles in mice

after oral administration". *Toxicology Letters* 168, 176–185, 2007

[39] Trouiller, B., Reliene, R., Westbrook, A., Solaimani, P. and Schiestl, R. H.: „Titanium dioxide nanoparticles induce DNA damage and genetic instability in vivo in mice“. *Cancer Res.*; 69(22), 2009

[40] Yamashita, K., Yoshioka, Y., Higashisaka, K., Mimura, K., Morishita, Y., Nozaki, M., Yoshida, T., Ogura, T., Nabeshi, H., Nagano, K., Abe, Y., Kamada, H., Monobe, Y., Imazawa, T., Aoshima, H., Shishido, K., Kawai, Y., Mayumi, T., Tsunoda, S., Itoh, N., Yoshikawa, T., Yanagihara, T., Saito, S., and Tsutsumi, S.: „Silica and titanium dioxide nanoparticles cause pregnancy complications in mice“. *Nature Nanotechnology* 6, 321–328, 2011

[41] Zhu, R. R., Wang, S. L., Zhang, R., Sun, X. Y. and Yao, S. D.: „A Novel Toxicological Evaluation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on DNA Structure“. *Chinese Journal of Chemistry.*; 25: 958–61, 2007

[42] Gurr, J. R., Wang, A. S., Chen, C. H. and Jan, K. Y.: „Ultrafine titanium dioxide particles in the absence of photoactivation can induce oxidative damage to human bronchial epithelial cells“. *Toxicology.*; 213: 66–73, 2005

[43] Kang, S. J., Kim, B. M., Lee, Y. J. and Chung, H. W.: „Titanium dioxide nanoparticles trigger p53-mediated damage response in peripheral blood lymphocytes“. *Environ Mol Mutagen.*; 49: 399–405, 2008

[44] Chen, H. W., Su, S. F., Chien, C. T. et al.: „Titanium dioxide nanoparticles induce emphysema-like lung injury in mice“. *Faseb J.*; 20: 2393–5, 2006

[45] de Haar, C., Hassing, I., Bol, M., Bleumink, R. and Pieters, R.: „Ultrafine but not fine particulate matter causes airway inflammation and allergic airway sensitization to co-administered antigen in mice“. *Clin Exp Allergy.*; 36: 1469–79, 2006

[46] Grassian, V. H., O’Shaughnessy, P. T., Adamcukova-Dodd, A., Pettibone, J. M. and Thorne, P. S.: „Inhalation exposure study of titanium dioxide nanoparticles with a primary particle size of 2 to 5 nm“. *Environ Health Perspect.*; 115:397–402, 2007

[47] Gunschera, J., Andersen, J. R., Schulz, N. and Salthammer, T.: „Surface-catalysed reactions on pollutant-removing building products for indoor use“, *Chemosphere*, Volume 75, Issue 4, 476–482; 2009

[48] H1N1 Influenza A: „Transmission of Viruses in Indoor Air HVAC System Protection Options“, 2009

### Komentář recenzenta

MUDr. Ivana Holcátová, CSc.

Článek Využití fotokatalytického jevu TiO<sub>2</sub> autorů B. Kotlíka, L. Škrabalové a L. Šubčíkové se snaží kriticky zhodnotit masivní reklamu na používání materiálů s TiO<sub>2</sub> k úpravám interiérů. Ke zhodnocení používají analýzu publikovaných reklamních textů, které porovnávají s odbornými texty, které jsou volně dostupné.

Autoři používají odborné argumenty, které částečně potvrzují tvrzení v reklamních materiálech, částečně ovšem vyjadřují nesouhlas či korigují uvedená tvrzení na základě vlastních odborných znalostí a zkušeností, včetně odkazů na odborné publikace časopisecké i internetové. Seznam odborné literatury je dostatečně obsáhlý a opravňuje k vyjádření předběžné opatrnosti zvláště v souvislosti s některými doporučovanými způsoby použití, u kterých si nemůžeme být dostatečně jisti zdravotní nezávadností. Z hlediska vlivu na zdraví zvláště dětské populace bohužel nelze přijmout stanovisko „co tě nezabije, to tě posílí“, protože v tomto případě je podezření na dlouhodobé působení respektive na působení látky s pozdním účinkem, který je možné počítat na roky až desetiletí, tedy pokud necháme exponovat dětskou populaci v předškolních a školních zařízeních, účinky se mohou projevit až v době, kdy tato generace dosáhne produktivního věku. Podobný scénář známe z nedávné historie (použití azbestu v budovách).

Je tedy velmi potřebné varovat jak uživatele koncové (obyvatele/uživatele budov), tak uživatele z řad

profesionálů (vnitřní úpravy interiérových stěn) před přílišným optimizmem, na druhou stranu v dobře zvolených a ověřených indikacích může být tato technologie velmi prospěšná. Bylo by ovšem žádoucí tlačit na výrobce, aby byla technologie v interiérech podrobena skutečně seriózním testům a odbornému zhodnocení v epidemiologických studiích.

Článek hodnotím jako velmi přínosný, jen doporučuji k opravě drobné „překlepy“ v textu.

#### English Synopsis

##### The use of TiO<sub>2</sub> photocatalytic effect

The use of photocatalytic effect of TiO<sub>2</sub> The article presents a summary of current knowledge about the photocatalytic effect on the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, review of published information and documents about the potential health effects, about their biocidal activity and about possible use of photocatalysis in improving the quality of the environment. It also includes a transparent discussion advertising claims producers of paints containing nanoforms TiO<sub>2</sub>.

Datum: 23.11.2015

Autor: RNDr. Bohumil Kotlík, Ph.D., Státní zdravotní ústav Praha, Centrum zdraví a životního prostředí

Mgr. Lenka Škrabalová, Státní zdravotní ústav Praha, Centrum hygieny práce a pracovního lékařství

Mgr. Lenka Šubčíková, Státní zdravotní ústav Praha, Centrum zdraví a životního prostředí

Recenzent: MUDr. Ivana Holcátová, CSc.

Zdroj: <http://vetrani.tzb-info.cz/vnitri-prostredi/13481-vyuziti-fotokatalytickeho-jevu-tio2>