

# MOŽNOSTI A POTENCIÁLNÍ RIZIKA MATERIÁLŮ VYUŽÍVAJÍCÍCH FOTOKATALYTICKÝ JEV $\text{TiO}_2$

## THE OPTIONS AND POTENTIAL RISKS OF MATERIALS USING THE PHOTOCATALYTIC PHENOMENON OF $\text{TiO}_2$

BOHUMIL KOTLÍK<sup>1</sup>, LENKA ŠKRABALOVÁ<sup>2</sup>, LENKA ŠUBČÍKOVÁ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Státní zdravotní ústav, Centrum zdraví a životního prostředí, Praha*

<sup>2</sup>*Státní zdravotní ústav, Centrum hygieny práce a pracovního lékařství, Praha*

### SOUHRN

Sdělení představuje souhrn aktuálních znalostí o fotokatalytickém jevu na povrchu nanočástic  $\text{TiO}_2$ , přehled 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  $\text{TiO}_2$ .

*Klíčová slova:* nanočástice, ovzduší vnitřní – kvalita, oxid titaničitý

### SUMMARY

Presented is a summary of current knowledge about the photocatalytic effect on the surface of  $\text{TiO}_2$  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 on advertising claims of producers of paints containing nanoforms  $\text{TiO}_2$ .

*Key words:* nanoparticle, indoor air quality, titanium dioxide

<http://dx.doi.org/10.21101/hygiena.a1435>

### Úvod

Cílem sdělení je zajistit podklady pro orientaci v mírně nepřehledném rozvoji využívání některých 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. Závěrečné porovnání dohledaných reklamních sdělení s dostupnými údaji z odborné literatury je pak, podle našeho názoru, veskrze poučné.

Začneme 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 navrhneme 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 čistítek, 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 nanočásti-

ce. Nanočástice jsou pevně ukotveny ve struktuře speciálního pojiva. Pokud dojde k otevírání 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  $\text{TiO}_2$  v koncentracích s nimiž je možno přijít do kontaktu, na zdravotní stav lidí, živočichů nebo rostlin. S nanočásticemi  $\text{TiO}_2$  přitom lidé masově přicházejí do kontaktu již více než sto let. Prachové částice  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$ , včetně nanočástic, a za tu dobu nebyl dokumentován jediný případ jeho negativního vlivu na lidské zdraví a životní prostředí.“ (Text nebyl nijak upravován).

Druhá citace má již víceméně poučný, respektive návodný charakter a pochází z knihy (kterou lze opravdu doporučit k přečtení) Vzpousta depravantů 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 též publikace lze nalézt, v části nazvané velmi výmluvně „Obrať“, analýzu kritického myšlení jako nástroje chránícího proti manipulaci. Uveďme tedy citaci 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, pochybami 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.

### Teorie fotokatalytického jevu

Protože uváděným mechanismem účinku je fotokatalytický jev, začneme 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 sub-

strátem (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 (v rovnicích dále C), který ji předá substrátu (v rovnicích dále S) a uvede ho tak do excitovaného stavu, v němž je substrát snáze oxidovatelný (4).



V druhém případě dochází k transportu elektronu katalyzátorem za vzniku iontu substrátu. Katalyzátor může sloužit jako akceptor i donor.



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 ( $e^-$ ) z valenční vrstvy do vodivostní vrstvy a vzniku „díry“ ( $h^+$ ) ve valenční vrstvě polovodiče – vzniká pár díra – elektron. Tento pár ( $e^-$ ;  $h^+$ ) je zodpovědný za oxidačně-redukční vlastnosti ozářeného materiálu. Pokud nedojde během velmi krátké doby k reakci s adsorbovanou látkou, tento reaktivní pár rekombinací zaniká (tento děj je u  $\text{TiO}_2$  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 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  $h^+$ , může dojít k redukci  $h^+$  a vzniku kation-radikálu organické látky,  $S^+$ . Následná reakce  $S^+$  vede ke vzniku fotokatalytického produktu. V případě, že  $h^+$  je redukována vodou nebo adsorbovanými  $\text{OH}^-$  ionty, dochází ke vzniku hydroxylových, případně peroxidových radikálů, které jsou dále schopny oxidovat další organické látky. Konkrétně při použití  $\text{TiO}_2$  jako fotokatalytického materiálu lze celý děj vyjádřit rovnicemi (4):



Fotolyticky indukovaná  $h^+$  může oxidovat donorovou molekulu (D) adsorbovanou na povrchu s obsahem  $\text{TiO}_2$ .



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



Poměrně silná oxidační schopnost  $h^+$  dovoluje oxidaci vody na hydroxylový radikál procesem „one-electron oxidation step“.



Kyslík může hrát roli elektronového akceptoru a redukovat se na superoxidový ion  $O_2^{\cdot-}$ .



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

Z různých polovodičů a jiných látek s polovodivými vlastnostmi se pro fotokatalýzu nejlépe hodí oxid titaničitý  $TiO_2$ . 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.

Nejvhodnější fotokatalytické vlastnosti má  $TiO_2$  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. Elektron, 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).

#### Možné využití v oblasti zlepšení kvality životního prostředí

V obecné rovině lze dohledat, že nátěrové hmoty s obsahem  $TiO_2$  mohou odstraňovat různé chemické látky (VOCs, PAHs,  $NO_x$  atd.) z ovzduší ve vnitřním prostředí prostřednictvím fotooxidace (6, 7). Bylo ovšem prokázáno, že tato oxidace nemusí být úplná a ve vysokých koncentracích mohou vznikat meziprodukty, např. formaldehyd, acetaldehyd nebo organické kyseliny (8), které patří mezi typické škodliviny ve vnitřním prostředí s negativními účinky na lidské zdraví (9). Problematická může být také nízká rychlost oxidace při nízkých koncentracích odstraňovaných škodlivin, což vede následně ke snížení účinnosti tohoto procesu a vliv má také vzdušná vlhkost, která ovlivňuje adsorpci škodlivin na povrch nátěru (10). Také degradace organických složek obsažených v nátěru vlivem fotooxidace může být zdrojem toxických produktů (11).

Pokud přejdeme na úroveň citování v ČR publikovaných sdělení, tak tady opravdu bohužel není moc možností se „opřít“ o seriózní materiály, atesty či certifikáty. Relativně vágní popis nalezneme v (5): „Je obecně známou pravdou, že vzduch ve velkoměstech bývá zatížen velkým množstvím škodlivých plynů, jako je např.  $SO_2$ ,  $NO_2$ , NO, apod., pocházejících zejména z automobilových motorů, elektráren a tepeláren. Tyto plyny mohou být rozloženy pomocí  $TiO_2$  umístěného např. na stěnách budov ve městech. Při takovém rozkladu však vznikají některé škodlivé produkty, jako je slabá kyselina sírová a dusičná“. V případě domovních fasád je pak, podle publikovaných údajů, řešení „jednoduché“ – platí ale pouze pro fotokatalyticky působící plochy umístěné na stěnách a střechách budov, kdy se u vzniklých produktů předpokládá oplach deštěm v podstatě volně do životního prostředí ..... Podle (12) „nejvíce sledované anorganické polutanty – oxidy dusíku ( $NO_x$ ) a síry ( $SO_x$ ) jsou fotokatalyticky

oxidovány a následně vázány s vodou v podobě kyselin ( $H_2SO_4$  a  $HNO_3$ ). Kyseliny pak reagují s dalšími látkami, se kterými přicházejí do kontaktu. Například v omítce reagují s uhličitánem vápenatým ( $CaCO_3$ ). Výsledkem jsou molekuly  $CaSO_4$  (sádra) a  $Ca(NO_3)_2$  (vápenatý ledek) plus voda a oxid uhličitý. Zrychlení procesu, při němž jsou ze vzduchu odstraňovány oxidy dusíku, je důležité proto, že tato látka reaguje ve vzduchu za přítomnosti slunečního záření s těkavými aromatickými uhlovodíky (VOC). Vedlejším produktem této reakce je vznik molekul agresivního přízemního ozónu ( $CO_3$ ). Redukce koncentrací  $NO_x$  a VOC vede ve svém důsledku i ke snížení množství přízemního ozónu.“ (Citace nebyla nijak upravena.).

#### Hodnocení biocidních vlastností fotokatalytického jevu $TiO_2$

Nanočástice anatasové formy  $TiO_2$  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). 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). Bylo ovšem prokázáno, že antimikrobiální účinnost  $TiO_2$  je silně ovlivněna druhem bakterií (14), neboť některé druhy si dokázaly vytvořit rezistenci vůči fotokatalytickým účinkům  $TiO_2$  (15). Použití nanočástic  $TiO_2$  pro odstranění mikroorganismů je také omezeno pouze na použití v prostředí, kde je dostatečná intenzita UV-A záření, které vyvolává fotokatalytické reakce (16). Naprostá většina studií, která prokázala dobrou antimikrobiální účinnost  $TiO_2$ , byla zaměřena na odstranění mikroorganismů z pitné nebo užitkové vody (13). Naproti tomu studie, která se zabývala zjištěním antimikrobiálního působení silikátového nátěru obsahujícího nanočástice  $TiO_2$  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  $TiO_2$ . Ukázalo se, že velkou roli při účinnosti  $TiO_2$  antimikrobiálních nátěrových hmot hraje pojivový systém, celková objemová koncentrace nátěrové hmoty, obsah  $TiO_2$  a jeho rozptýlení v nátěru, morfologie povrchu nátěru a také jeho nasákavost (17). Bylo tak prokázáno, že pouhá aplikace nátěru s obsahem  $TiO_2$  bez zohlednění výše uvedených parametrů nezaručí jeho antimikrobiální účinnost. Také použití filtrů s obsahem  $TiO_2$  pro odstranění bioaerosolu prokázalo zanedbatelnou účinnost (18), a proto jsou nevhodné pro odstranění mikroorganismů z ovzduší ve vnitřním prostředí. Dohledat lze na druhou stranu aplikaci v nemocnicích, kde se mohou rozmnožovat patogenní bakterie, odolné proti většině běžných antibiotik (např. Methicilin-rezistentní *Staphylococcus aureus*, MRSA) a mohou napadat zejména méně odolné 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 Member 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 (20), z března 2015, byly v bodu 3. 3. „Hydroxylové radikály generované fotokatalytickým jevem  $\text{TiO}_2$ “ uvedeny mezi biocidy a v případě schvalování by tak podléhaly nepoměrně komplexnějším testům zdravotní nezávadnosti v dikci 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.

### Zdravotní účinky nanoformy $\text{TiO}_2$

Rešerši zdravotních účinků jsme cíleně orientovali na potenciální či diskutovaný vliv nanoformy  $\text{TiO}_2$ . Podle údajů výrobců nátěrů se velikost používaných částic  $\text{TiO}_2$  pohybuje mezi 2 až 50 nm.  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  má fotokatalytické vlastnosti a často se používá ve formě nanočástic (velikost  $\leq 100$  nm). Anatasová forma nanočástic  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  v koncentracích vedoucích k chronickému zánětu plic spojena se zvýšeným výskytem nádorů v dýchacím traktu (22, 23). 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  $\text{TiO}_2$  limit pro pracovní prostředí v hodnotě  $0,3 \text{ mg/m}^3$ ; limit je stanoven jako časově vážený průměr koncentrací při expozici do 10 hodin denně, při 40hodinovém pracovním týdnu. Přitom pro jemné částice  $\text{TiO}_2$  NIOSH stanovil limit ve výši  $2,4 \text{ mg/m}^3$ . Epidemiologické studie však dosud u člověka neprokázaly souvislost mezi expozicí  $\text{TiO}_2$  v pracovním prostředí a zvýšeným výskytem nádorů plic nebo úmrtností na nádorová i nenádorová plicní onemocnění a srdeční onemocnění (25, 26). Byl však prokázán zvýšený výskyt ukazatelů oxidativního stresu na základě analýzy kondenzátu vydechaného vzduchu u pracovníků vystavených  $\text{TiO}_2$  v prostředí, kde ultrajemné částice představovaly 70 % veškeré početní koncentrace aerosolu (27). Bylo prokázáno, že nanočástice  $\text{TiO}_2$  jsou toxičtější v porovnání s většími částicemi  $\text{TiO}_2$  (28, 29). Také krystalová struktura má zásadní vliv na toxicitu nanočástic  $\text{TiO}_2$ . Literární podklady uvádějí, že anatas je přibližně stokrát fototoxičtější ve srovnání s rutilem (30). Při posuzování vlivu  $\text{TiO}_2$  na zdraví je proto nutné vzít v úvahu jak velikost částic, tak i krystalovou strukturu.

Pouze malá část toxikologických studií se dosud zabývá nanoformou  $\text{TiO}_2$ . Expozice těmto částicím je především inhalační nebo orální; dermální expozice se považuje za zanedbatelnou, neboť nanočástice  $\text{TiO}_2$  pronikají pokožkou jen velmi omezeně (31, 32). Bylo zjištěno, že nanočástice  $\text{TiO}_2$  jsou schopné produkovat radikálové skupiny i bez přítomnosti UV záření a tím poškozovat buňky (33). Bylo prokázáno (34), že inhalační expozice nanočásticím  $\text{TiO}_2$  u myši vyvolává zánět v plicích a zvýšený výskyt laktátdehydrogenázy a alaninaminotransferázy, indikující tkáňové poškození a poškození jater. Poškození plic, oxidativní stres a apoptózu buněk po inhalaci nanočástic  $\text{TiO}_2$  u hlodavců prokázaly také další studie (35–37). Akutní toxicita nanočástic  $\text{TiO}_2$  při požití hlodavci sice prokázána nebyla, ale orální expozice nanočásticím  $\text{TiO}_2$  u myši vyvolala poškození ledvin a jater a genotoxicitu, oxidativní poškození DNA a poškození chromozomů. Orální expozice nanočásticím  $\text{TiO}_2$  má také za následek hromadění těchto částic v orgánech, především v játrech, ledvinách a slezině (38, 39). Požití nebo nitrožilní injekce nanočástic  $\text{TiO}_2$  vyvolává u březích hlodavců hromadění  $\text{TiO}_2$  v orgánech plodu, především v játrech a mozku, zpomaluje růst plodu (40) a způsobuje poškození fetální DNA (39). Mechanismus genotoxického účinku nanočástic  $\text{TiO}_2$  není ještě zcela zřejmý. Nanočástice  $\text{TiO}_2$  mohou poškodit DNA působením oxidativního stresu nebo vyvoláním zánětlivých procesů. Nedávno byla potvrzena přímá chemická interakce mezi nano  $\text{TiO}_2$  a DNA (41). Další práce diskutují vliv zánětlivých procesů nebo tvorby peroxidových nebo hydroxylových radikálů na nepřímé poškození DNA (42–46).

### Srovnání dohledatelných komerčních informací s objektivním hodnocením zdravotních dopadů

Zkusme formulace uváděné v médiích a reklamách na výše uvedený prostředek nechat projít sítím kritického myšlení. Tento postup by nám měl odhalit to, co je prezentováno, nebo přesněji řečeno, skrýváno. Dostupné 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*“. To bývá doprovázeno tvrzením, že: „*Narřízení Evropského parlamentu a Rady o registraci, vyhodnocování, schvalování a omezování chemických látek (REACH) řadí  $\text{TiO}_2$  mezi inertní látky*“. Zvláštní je i konstatace, že: „*neexistuje, navíc, žádná seriózní vědecká studie, která by prokázala negativní vliv nanočástic  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  jsou opravdu hodnoceny jako chemicky inertní a zdravotně nezávadné. Ale anatasová nanoforma  $\text{TiO}_2$  byla už v roce 2006 Mezinárodní agenturou pro výzkum

rakoviny překvalifikována do skupiny 2B jako potenciální karcinogen pro člověka. Může se tedy jednat o bezprahové působící látku. A v roce 2011 Národní institut pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci (NIOSH) stanovil pro anatasovou nanoformu  $\text{TiO}_2$  limit pro pracovní prostředí, kde se mimochodem předpokládá používání osobních ochranných prostředků. A REACH nehodnotí nanoformu  $\text{TiO}_2$ . A lze dohledat již poměrně rozsáhlý soubor publikací, které se problematikou potenciálních negativních dopadů či konkrétními identifikovanými účinky nanoformy  $\text{TiO}_2$  zabývají. (Ale možná se, dle autorů výše uvedeného textu, nejedná o seriózní práce, byť pocházejí z celého světa).

- „Aktivní nátěr rozkládá beze zbytku viry, bakterie (spálí je beze zbytku)“

Podle odborné literatury je biocidní vlastnost anatasové formy nanočástic  $\text{TiO}_2$  skutečně způsobena peroxy či hydroxy radikály vznikajícími fotokatalytickou reakcí. Mírně diskutabilní už je tvrzení o spálení beze zbytku. Dlužno dodat, že Evropská komise zvažuje zařazení těchto fotokatalytickým jevem vznikajících radikálů mezi sledované biocidy. Ale některé publikace uvádějí, že použití nanočástic  $\text{TiO}_2$  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 neprojeví vůbec nebo jen omezeně. Ukazuje se, že velkou roli při účinnosti  $\text{TiO}_2$  antimikrobiálních nátěrových hmot hraje mimo mikroklimatických faktorů, kde zásadní roli má vlhkost, také použitý pojivový systém, celková objemová koncentrace nátěrové hmoty, obsah  $\text{TiO}_2$  a jeho rozptýlení v nátěru, morfologie povrchu nátěru a také jeho nasákavost.

- Texty uvádějí: „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“.

Pomíňme 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  $\text{TiO}_2$  mohou fotokatalytickou oxidací odstraňovat různé chemické látky (VOCs, PAHs,  $\text{NO}_x$  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.

Při zamyšlení se nad uváděnou schopností „aktivních“ (to slovo se nám v dané souvislosti vlastně nelíbí) ná-

těrů čistit prostor je zřejmé, že transport látek/škodlivin k povrchu stěny zajišťuje pouze pohyb vzduchu (proudění/cirkulace). To v mikroměřítku doplňuje Brownův pohyb, což je náhodný pohyb mikroskopických částic v kapalném nebo plynném médiu. S přibývajícím časem, na základě stochastické pravděpodobnosti, jsou tak molekuly plynu a submikroskopické částice neustálým nahodilým pohybem rozptylovány z místa s nejvyšší koncentrací. Molekuly se v důsledku náhodného pohybu rozptýlí – difundují do okolí a celková entropie systému se zvýší. Vždy se tedy může maximálně jednat o prvek pasivní ochrany, jehož účinnost je tímto faktorem nejvíce limitována.

- „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.

- „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 patogeních 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 projevovat; 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.

- „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: „*Experti U. S. EPA, což je Agentura pro ochranu životního prostředí Federální vlády USA, dokonce doporučují, aby se tento ryze český vynález využíval proti světové brožbě epidemií různých druhů chřipky. Jinde je autor konkrétnější: „EPA DOPORUČUJE OXID TITANIČITÝ JAKO PREVENCII EPIDEMIE CHŘIPKY“. Slovenští kolegové se zase mohou dočíst, že: „U.S. EPA dokonce doporučila tzv. fotokatalytické nátěry jako ochranu proti zhubnej prasacej chřipke“.*

Dohledat lze (48), že US EPA takový materiál na úrovni doporučení využití nanoformy  $\text{TiO}_2$  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.



- „Připravuje se testování účinků nátěru v reálných podmínkách“ Podle dostupných informací 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.
- V dalším prezentovaném textu se sice správně uvádí, že: „... se jedná o směs nanočástic anatasu a rutilu v poměru 3:1“, ale pak se již hovoří pouze o méně toxické rutilové formě, jejíž fotokatalytická účinnost je mimo jiné významně nižší.
- Na závěr jsme si vybrali tuto informaci: „Vzduch v prostředí ošetřeném naší technologií je stále čerstvý a svěží bez nutnosti drabých 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 chvilku přemýšlet. Jinak uživatel, který dané doporučení uposlechne a nebude větrat, velmi rychle zjistí, že zvýšené koncentrace oxidu uhličitého (více jak 0,15 %) s sebou přinášejí poměrně nepříjemné zdravotní problémy. Situaci nevylepší ani průběžně probíhající destrukce přirozené rovnováhy kladných a záporných iontů.

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  $\text{TiO}_2$ .
- Na stránkách lze nalézt neoprávněně umístěna loga různých odborných institucí.
- 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 senzorickým 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 ....

### Závěr

Máme trochu pocit zmaru z toho, že významný vědecký objev fotokatalýzy, následovaný dobrým aplikačním nápadem, je víceméně překrýván jednoznačnou komercí a reklamou, kterou ještě pravděpodobně jeden autor „opisuje“ od druhého. 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 nanočástic  $\text{TiO}_2$  už rozhodně stačí k tomu, aby zde byl uplatněn princip předběžné opatrnosti doporučovaný WHO.

Naším cílem nebylo v žádném případě tuto technologii zavrhnout, chtěli jsme pouze, aby budoucí uživa-

telé/spotřebitelé měli v plné míře možnost zvážit existující, respektive v současnosti uváděné výhody a nevýhody dané technologie. Konečné rozhodnutí ale ponecháváme na uživatelích.

*Text příspěvku byl současně zveřejněn na internetovém portálu TZB Info a v časopisu Hygiena je publikován se souhlasem provozovatele tohoto portálu.*

### LITERATURA

1. Koukolík F, Drtinová J. Vzpoura depravantů, Nestvůry, nástroje, obrana. Praha: Galén; 2006.
2. Summer WG. Folkways: a study of the sociological importance of usages, manners, customs, mores and morals. Boston: Ginn; 1907.
3. Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature. 1972 Jul 7;238(5358):37-8.
4. Yoshihiko O, Van Gemert D, editors. Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP. Dordrecht: Springer; 2011.
5. Navrátil V, Svobodová J, Pawera L. Návrhy pro projektovou výuku fyziky a chemie II. In: Hájková E, Vémolová R, editors. XXXII International colloquium on the management of educational process aimed at current issues in science, education and creative thinking development: proceedings of abstracts and electronic version of reviewed contributions on CD-ROM. Brno: Univerzita obrany; 2014.
6. Hodgson AT, Destailats H, Sullivan DP, Fisk JW. Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air cleaning applications. Indoor Air. 2007 Aug;17(4):305-16.
7. Maggos T, Bartzis JG, Liakou M, Gobin C. Photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>-containing paint: a real scale study. J Hazard Mater. 2007 Jul 31;146(3):668-73.
8. Yu KP, Lee GW, Huang H, Wu C, Yang S. The correlation between photocatalytic oxidation performance and chemical/physical properties of indoor volatile organic compounds. Atmos Environ (1994). 2006;40(2):375-85.
9. Wolkoff P, Clausen PA, Jensen B, Nielsen GD, Wilkins CK. Are we measuring the relevant indoor pollutants? Indoor Air. 1997;7(2):92-106.
10. Kaiser JP, Zuin S, Wick P. Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion. Sci Total Environ. 2013 Jan 1;442:282-9.
11. Auvinen J, Wirtanen L. The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality. Atmos Environ (1994). 2008;42(18):4101-12.
12. Šefl P. Fotokatalýza - technologie XXI. století pro čištění ovzduší. In: Ochrana ovzduší ve státní správě IX; 22-24. října 2014; Hrotovice [CD-ROM]. Chrudim: Ekomonitor; 2014.
13. Markowska-Szczupak A, Ulfik K, Morawski, AW. The application of titanium dioxide for deactivation of bioparticulates: an overview. Catalysis Today. 2011 Jul 1;169(1):249-57.
14. Lin CY, Li CS. Activation of microorganisms on the photocatalytic surfaces in air. Aerosol Sci Technol. 2003;37(12):939-46.
15. Tsai TM, Chang HH, Chang KC, Liu YL, Tseng CC. 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. 2010 Nov 9;85(12):1642-53.
16. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. J Photochem Photobiol C Photochem Rev. 2000;1(1):1-21.
17. Hochmannová L, Vytrásová J. Vliv nanočástic TiO<sub>2</sub> a ZnO na fotokatalytické a antimikrobiální účinky silikátových nátěrů. Chem Listy. 2010;104(10):940-4.

18. Lin CY, Li CS. Effectiveness of titanium dioxide photocatalyst filters for controlling bioaerosols. *Aerosol Sci Technol*. 2003;37(2):162-70.
19. Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T.  $\text{TiO}_2$  fotokatalýza: základy a aplikace. Praha: Silikátový svaz; 2002.
20. European Commission. Directorate General for Health and Food Safety. 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. Brussels: European Commission; 2015.
21. International Agency for Research on Cancer (IARC). Carbon black, titanium dioxide and Non-Asbestiform Talc. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 93. Lyon: IARC; 2006.
22. Borm PJ, Schins RP, Albrecht C. Inhaled particles and lung cancer, part B: paradigms and risk assessment. *Int J Cancer*. 2004 May 20;110(1):3-14.
23. Dankovic D, Kuempel E, Wheeler M. An approach to risk assessment for  $\text{TiO}_2$ . *Inhal Toxicol*. 2007;19 Suppl 1:205-12.
24. Occupational exposure to titanium dioxide. Current Intelligence Bulletin 63. DHHS (NIOSH) Publication No. 2011-160. Cincinnati: Department of health and human services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health; 2011.
25. Boffetta P, Soutar A, Cherrie JW, Granath F, Andersen A, Anttila A, et al. Mortality among workers employed in the titanium dioxide production industry in Europe. *Cancer Causes Control*. 2004 Sep;15(7):697-706.
26. Fryzek JP, Chadda B, Marano D, White K, Schweitzer S, McLaughlin JK, et al. A cohort mortality study among titanium dioxide manufacturing workers in the United States. *J Occup Environ Med*. 2003 Apr;45(4):400-9.
27. Pelclova D, Fenclova Z, Navratil T, Vlckova S, Syslova K, Kuzma M, et al. Markers of oxidative stress in exhaled breath condensate are significantly increased in workers exposed to aerosol containing  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. *Toxicol Lett*. 2014;229 Suppl:S12.
28. Donaldson K, Beswick PH, Gilmour PS. Free radical activity associated with the surface of particles: a unifying factor in determining biological activity? *Toxicol Lett*. 1996 Nov;88(1-3):293-8.
29. Oberdörster G, Ferin J, Lehnert BE. Correlation between particle size, in vivo particle persistence, and lung injury. *Environ Health Perspect*. 1994 Oct; 102(Suppl 5): 173-9.
30. Sayes CM, Wahi R, Kurian PA, Liu Y, West JL, Ausman KD, 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*. 2006 Jul;92(1):174-85.
31. Filipe P, Silva JN, Silva R, Cirne de Castro JL, Marques Gomes M, Alves LC, et al. Stratum corneum is an effective barrier to  $\text{TiO}_2$  and ZnO nanoparticle percutaneous absorption. *Skin Pharmacol Physiol*. 2009;22(5):266-75.
32. Sadrieh N, Wokovich AM, Gopee NV, Zheng J, Haines D, Parmiter D, et al. Lack of significant dermal penetration of titanium dioxide from sunscreen formulations containing nano- and submicron-size  $\text{TiO}_2$  particles. *Toxicol Sci*. 2010 May;115(1):156-66.
33. Long TC, Saleh N, Tilton RD, Lowry GR, Veronesi B. Titanium dioxide (P25) produces reactive oxygen species in immortalized brain microglia (BV2): implications for nanoparticle neurotoxicity. *Environ Sci Technol*. 2006 Jul 15;40(14):4346-52.
34. He P, Tao J, Zhang Y, Tang Y, Wang Y. Effect of inhaled nano- $\text{TiO}_2$  on lung and serum biochemical indexes of mice. *Trans Nanjing Univ Aeronaut Astronaut*. 2010;27:338-43.
35. Afaq F, Abidi P, Matin R, Rahman Q. Cytotoxicity, pro-oxidant effects and antioxidant depletion in rat lung alveolar macrophages exposed to ultrafine titanium dioxide. *J Appl Toxicol*. 1998 Sep-Oct;18(5):307-12.
36. Baggs RB, Ferin J, Oberdörster G. Regression of pulmonary lesions produced by inhaled titanium dioxide in rats. *Vet Pathol*. 1997 Nov;34(6):592-7.
37. Rahman Q, Lohani M, Dopp E, Pemsel H, Jonas L, Weiss DG, et al. Evidence that ultrafine titanium dioxide induces micronuclei and apoptosis in Syrian hamster embryo fibroblasts. *Environ Health Perspect*. 2002 Aug;110(8):797-800.
38. Wang J, Zhou G, Chen C, Yu H, Wang T, Ma Y, et al. Acute toxicity and biodistribution of different sized titanium dioxide particles in mice after oral administration. *Toxicol Lett*. 2007 Jan 30;168(2):176-85.
39. Trouiller B, Reliene R, Westbrook A, Solaimani P, Schiestl RH. Titanium dioxide nanoparticles induce DNA damage and genetic instability in vivo in mice. *Cancer Res*. 2009 Nov 15;69(22):8784-9.
40. Yamashita K, Yoshioka Y, Higashisaka K, Mimura K, Morishita Y, Nozaki M, et al. Silica and titanium dioxide nanoparticles cause pregnancy complications in mice. *Nat Nanotechnol*. 2011 May;6(5):321-8.
41. Zhu RR, Wang SL, Zhang R, Sun XY, Yao SD. A novel toxicological evaluation of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles on DNA structure. *Chin J Chem*. 2007;25(7):958-61.
42. Gurr JR, Wang AS, Chen CH, Jan KY. Ultrafine titanium dioxide particles in the absence of photoactivation can induce oxidative damage to human bronchial epithelial cells. *Toxicology*. 2005;213(1-2):66-73.
43. Kang SJ, Kim BM, Lee YJ, Chung HW. Titanium dioxide nanoparticles trigger p53-mediated damage response in peripheral blood lymphocytes. *Environ Mol Mutagen*. 2008 Jun;49(5):399-405.
44. Chen HW, Su SF, Chien CT, Lin WH, Yu SL, Chou CC, et al. Titanium dioxide nanoparticles induce emphysema-like lung injury in mice. *FASEB J*. 2006 Nov;20(13):2393-5.
45. de Haar C, Hassing I, Bol M, Bleumink R, Pieters R. Ultrafine but not fine particulate matter causes airway inflammation and allergic airway sensitization to co-administered antigen in mice. *Clin Exp Allergy*. 2006 Nov;36(11):1469-79.
46. Grassian VH, O'Shaughnessy PT, Adamcakova-Dodd A, Pettibone JM, Thorne PS. Inhalation exposure study of titanium dioxide nanoparticles with a primary particle size of 2 to 5 nm. *Environ Health Perspect*. 2007 Mar;115(3):397-402.
47. Gunschera J, Andersen JR, Schulz N, Salthammer T. Surface-catalysed reactions on pollutant-removing building products for indoor use. *Chemosphere*. 2009 Apr;75(4):476-82.
48. Welly S. Swine H1N1 influenza A: transmission of viruses in indoor air: HVAC system protection options. Washington: EPA; 2009.

*Došlo do redakce: 23. 11. 2015*

*Přijato k tisku: 11. 2. 2016*

*RNDr. Bohumil Kotlík, Ph.D.*

*Státní zdravotní ústav Praha*

*Šrobárova 48*

*100 42 Praha 10*

*Česká republika*

*E-mail: bohumil.kotlik@szu.cz*