



Nanosafety

B. Kotlík, NRC pro venkovní a vnitřní ovzduší, Státní zdravotní ústav

Nová technologie – ale kdepak



Lykurgův pohár z dichroického skla. Někdy ve 4. století našeho letopočtu vytvářejí římsští řemeslníci dechberoucí mistrovské dílo

Je to zvláštní druh skla, při jehož výrobě jsou na sebe pokládány ultratenké vrstvy skla a poté zataveny k sobě. Využití této techniky nachází/nacházela například v architektuře při výrobě vitráží. Analýza odlomených fragmentů skla z Lykurgova poháru, která proběhla v roce 1990 pomocí elektronového mikroskopu, ovšem odhalila, že sklo bylo impregnováno částicemi stříbra a zlata. Částice mají průměr asi 50–70 nanometrů, což je méně než vlnové délky viditelného světla.

Předpona „nano-“ má svůj původ v řeckém výrazu „trpaslík“ a ve vědě a v technice označuje velikost 10^{-9} metru

Termínem „nanotechnologie“ je označován výzkum a technologický vývoj na atomové, molekulární nebo makromolekulární úrovni, obvykle ve velikostním rozsahu využívaných funkčních struktur 1 – 100 nm. Je to vytváření a používání struktur, zařízení a systémů, které mají díky svým malým rozměrům nové vlastnosti a funkce. Je to rovněž dovednost manipulovat s objekty na úrovni odpovídající velikosti jednoho nebo malého počtu atomů.

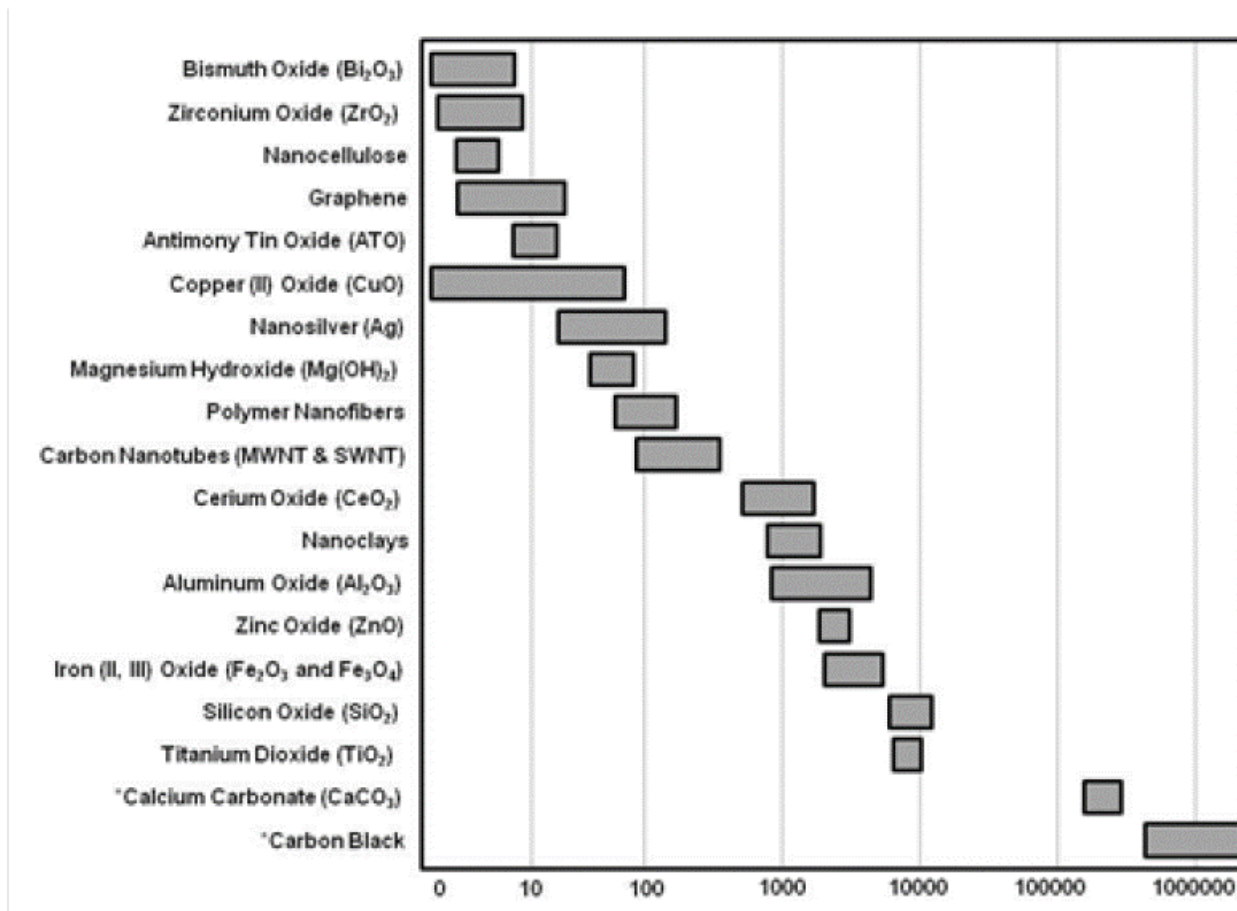
Do oblasti nanotechnologií spadají nanočástice, nanopovlaky, nanodrátky či nanotrubicе i struktury, které jsou jako celek větší než odpovídá nanorozměrům (tj. rozpětí velikosti přibližně od 1 nm do 100 nm), avšak jejich zásadní funkční části jsou v nano-rozměrech; příkladem mohou být kompozity s nanočásticemi nebo s nanovláknky.

- Definice v doporučení EU (2011/696/EU/18.10.2011):

Nanomateriál (MNM) je přírodním materiálem, materiálem vzniklým jako vedlejší produkt nebo cíleně vyrobeným materiálem obsahujícím částice. Tyto částice jsou ve formě izolovaných částic nebo jejich agregátů/ aglomerátů a 50 % nebo více částic materiálu má jeden nebo více vnějších rozměrů ve velikostním rozmezí 1–100 nm. Definice zahrnuje také fullereny, grafenové vločky a jednotěnné uhlíkové nanotrubic, které často existují v rozměrech pod 1 nm minimálně v 1D.

- Celkové množství nanomateriálů, které jsou každý rok dodány na světové trhy, se odhaduje na přibližně 11 milionů tun a jejich tržní hodnota dosahuje zhruba 20 miliard EUR.

Výroba (v tunách) podle NIOSH



Významné je, že v oblasti nanorozměrů již **přestávají platit zákony klasické fyziky** ve své podobě pro makrosvět a začínají se projevovat také kvantové vlastnosti atomárního mikrosvěta, takže nanomateriály mají jiné vlastnosti než stejné chemické sloučeniny v kompaktní podobě nebo jako makro- a mikročástice.

Tak například obvykle bílý oxid titaničitý je v nanorozměrech průhledný, uhlíkaté nanotrubičky mají mechanickou pevnost až stonásobně převyšující ocel, některé fullerény jsou tvrdší než diamant, objevuje se supravodivost nebo další nové vlastnosti jako superparamagnetičnost.

Vývoj v oblasti nanotechnologií s sebou přináší, mimo zmiňované přínosy, také obavy související s jejich bezpečností. Několik studií poukázalo na potenciální nepříznivé účinky cíleně vyráběných nanomateriálů a současné strategické dokumenty Evropské unie (KOM(2004) 338 v konečném znění; KOM(2005) 243 v konečném znění; COM(2012) 572 final) podtrhují **nezbytnost zajištění bezpečnosti nanotechnologií.**

Poradní vědecký výbor presidenta USA dokonce ve své hodnotící zprávě k US Národní nanotechnologické iniciativě v roce 2010 konstatuje, že potenciál nanotechnologií může být ohrožen, jestliže nebudou bezpečnostní aspekty brány jako prioritní a že by nejistoty a spekulace kolem bezpečnosti nanotechnologií mohly podlomit důvěru výrobců a uživatelů v nanotechnologie.

COM(2012) 572 final. Sdělení Komise Evropskému parlamentu a Evropskému hospodářskému výboru – Druhý regulační přezkum týkající se nanomateriálů. Brusel, 3.10.2012

KOM(2004) 338 v konečném znění. Sdělení Komise – Na cestě k evropské strategii pro nanotechnologie. Brusel, 12.5.2004.

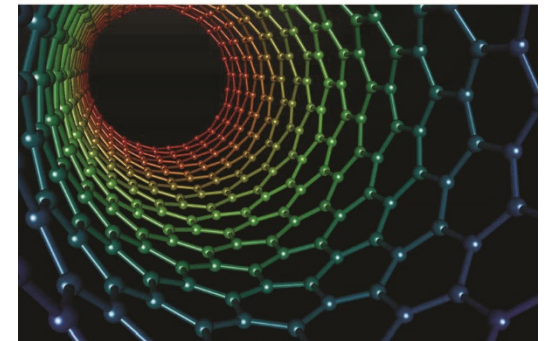
KOM(2005) 243 v konečném znění. Sdělení Komise Radě, Evropskému parlamentu a Hospodářskému a sociálnímu Výboru – Nanověda a nanotechnologie: Akční plán pro Evropu 2005-2009. Brusel, 7.6.2005.

WHO GUIDELINES FROM POTENTIAL RISKS ON PROTECTING WORKERS OF MANUFACTURED NANOMATERIALS (2017)

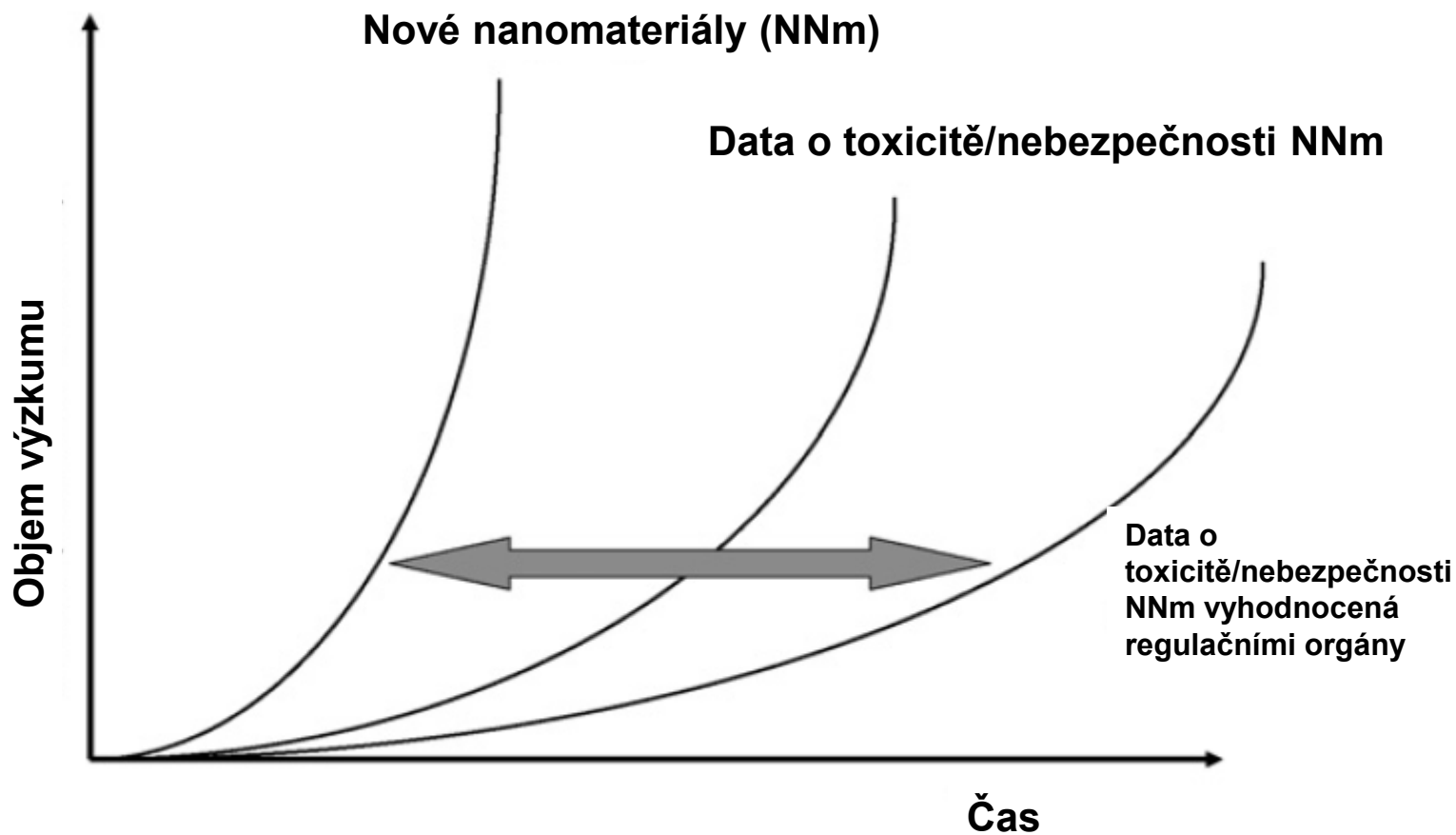
Toxicita MNM může do značné míry záviset na mnoha fyzikálně-chemických vlastnostech, včetně velikosti, tvaru (tj. velikost v určitém rozměru), složení, vlastnosti povrchu, náboji a rychlosti rozpouštění (biologické dostupnosti).

V současné době existuje málo přesných informací o expozičních cestách MNM, o jejich osudu v lidském těle, o jejich schopnosti vyvolat nežádoucí biologické účinky, jako je tvorba oxidativního stresu. Údaje z in vitro, nebo inhalační studie MNM pro zvířecí a lidskou populaci jsou k dispozici pouze pro několik MNM. Pravdou je, že zatím žádné dlouhodobé nepříznivé účinky na lidské zdraví nejsou doloženy. To by mohlo být způsobeno také nedávným rozvojem MNM. To znamená, že s výjimkou několika materiálů, pro které jsou dostupné studie o lidském zdraví, musí naše doporučení vycházet z extrapolace důkazů in vitro, ze studií na zvířatech nebo z jiných studií – příkladem jsou studie, které zahrnují vystavení nano (ultra-fine = UFPs) částicím, ze znečištěného ovzduší.

WHO GUIDELINES
ON PROTECTING WORKERS
FROM POTENTIAL RISKS
OF MANUFACTURED NANOMATERIALS



Současná úroveň poznání o toxicitě nanomateriálů

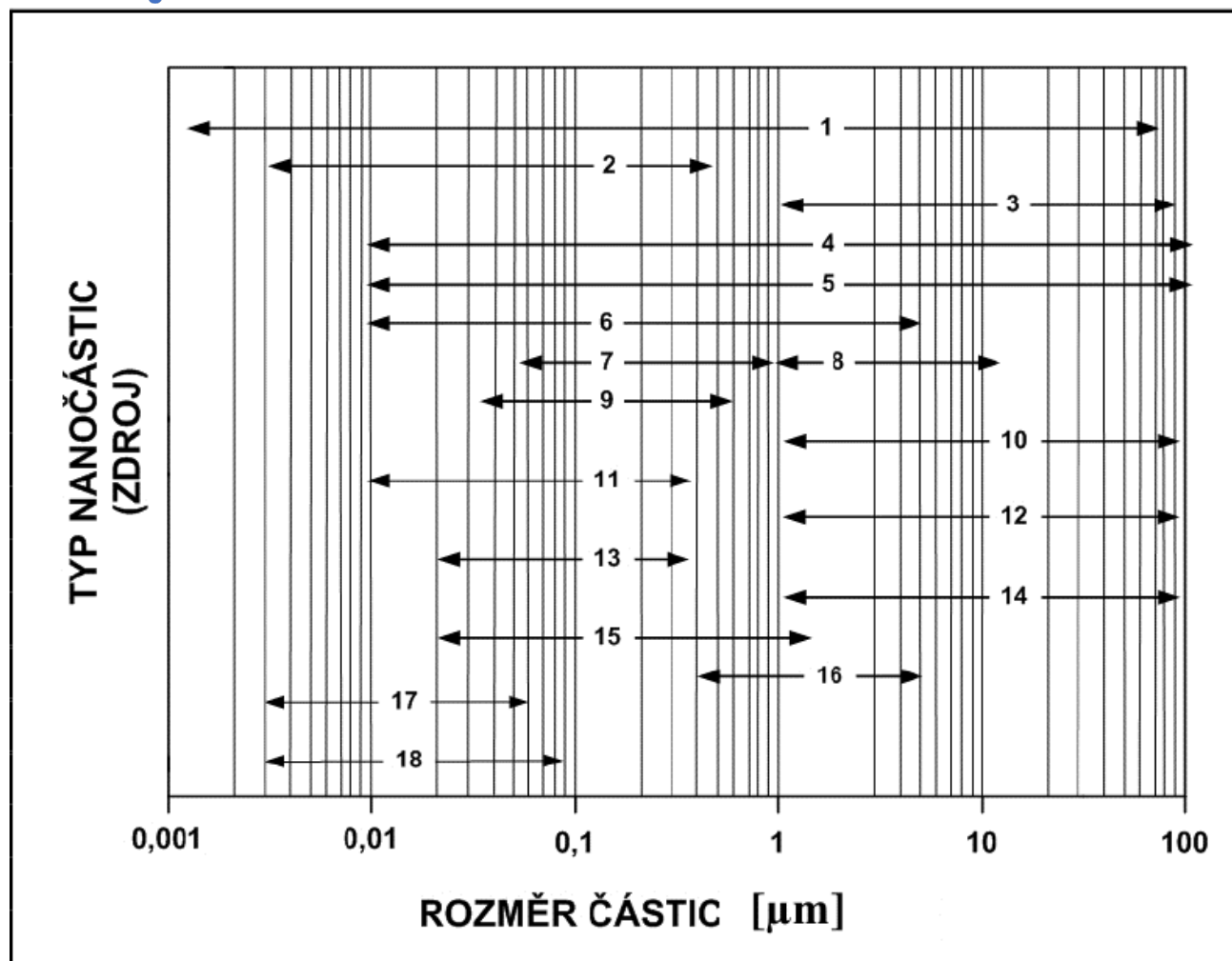


Jaká jsou skutečná (potenciální) rizika používání nanočástic ?

- Možnost nekontrolovatelného průniku buněčnými stěnami, či přímo do krevního řečiště
- Vstup do buněčných struktur - organel
- Nekontrolovaný průnik sliznicemi a kožní bariérou
- Obtížnost vytvoření expozičního scénáře
- Katalytické schopnosti (elektrokinetický potenciál, velikost povrchu)
- Nekontrolovatelný vstup do organismu cestou komodit (léčiva, kosmetika, potravinové doplňky, aerosoly...)
- Kumulace v organismu (cílové orgány, CNS ?)
- Uvolňování do životního prostředí i při „běžných“ činnostech (odpadové hospodářství, běžné technologie, emise do ovzduší...)

Dominantní expoziční cesta - inhalační expozice

1	Dýmy ze svařování
2	Saze z dieselových motorů
3	Resuspendované částice prachu
4	Popílek
5	Sopečné emise
6	Mořské aerosoly
7	Dým z požáru ropy
8	Pylová zrna
9	Mořská sůl
10	Částice prachu po vysávání
11	Uhelné saze
12	Částice ze stavební činnosti
13	Saze
14	Důlní prach
15	Částice v tabákovém kouři
16	Bakteriální buňky
17	Virové částice
18	Nukleární jádra v atmosféře



Publikací a informací přibývá

<https://www.cosmeticsdesign-europe.com/Article/2020/02/19/European-Commission-publishes-titanium-dioxide-classification>

RELATED TAGS: Titanium dioxide, Titanium dioxide nanoparticles, European commission, Carcinogen

After almost a decade of work, the European Commission has published its final decision to classify titanium dioxide as a category 2 carcinogen.

Publication of the legislation in the [Official Journal of the European Union](#) comes after a lengthy and highly contested process which saw several unusual obstacles – including Member States reportedly tabling rare last minute objections during the two month scrutiny period.

The delegated regulation classifies titanium dioxide (TiO₂) as a category 2 suspected carcinogen by inhalation under EU Regulation (EC) No 1272/2008. No changes to the regulation have been made since its initial adoption on 4 October.

Classification followed an [opinion](#) published by the Risk Assessment Committee (RAC) of the European Chemicals Agency (ECHA) in 2017. The regulation will enter into force after 20 days, with harmonised classifications applying from 9 September 2021.

New requirements that titanium dioxide-containing products to carry cancer warnings on the label will apply only to mixtures in powder form containing 1% or more of the substance with aerodynamic diameter of 10µm or less. For other forms and mixtures, the classification suggests specific notes to inform the users of the precautionary measures that need to be taken to minimise hazard.

<https://www.efsa.europa.eu/en/news/titanium-dioxide-e171-no-longer-considered-safe-when-used-food-additive>

Received: 8 January 2021 | Revised: 16 January 2021 | Accepted: 22 January 2021
DOI: 10.1002/jat.4145

Journal of Applied Toxicology WILEY

REVIEW ARTICLE

Research progress on the carcinogenicity of metal nanomaterials

Lin Liu | Lu Kong

Key Laboratory of Environment Medicine Engineering, Ministry of Education, School of Public Health, Southeast University, Nanjing, China

Correspondence
Lu Kong, Key Laboratory of Environment Medicine Engineering, Ministry of Education, School of Public Health, Southeast University, Nanjing, 210009, China.
Email: konglu_yoyou@126.com

Funding information
National Natural Science Foundation of China, Grant/Award Numbers: Nos. 81502783, 81502783

Abstract
With the rapid development of nanotechnology, new nanomaterials with enormous potentials continue to emerge, especially metal nanomaterials. Metal nanomaterials possess the characteristics of metals and nanomaterials, so they are widely used in many fields. But at the same time, whether the use or release of metal nanomaterials into the environment is toxic to human beings and animals has now attracted widespread attention at home and abroad. Currently, it is an indisputable fact that cancer ranks among the top causes of death among residents worldwide. The properties of causing DNA damage and mutations possessed by these metal nanomaterials make them unpredictable influences in the body, subsequently leading to genotoxicity and carcinogenicity. Due to the increasing evidence of their roles in carcinogenicity, this article reviews the toxicological and carcinogenic effects of metal nanomaterials, including nano-metal elements (nickel nanoparticles, silver nanoparticles, and cobalt nanoparticles) and nano-metal oxides (titanium dioxide nanoparticles, silica nanoparticles, zinc oxide nanoparticles, and alumina nanoparticles). This article provides a reference for the researchers and policymakers to use metal nanomaterials rationally in modern industries and biomedicine.

KEYWORDS
carcinogenicity, metal nanomaterials, nano-metal elements, nano-metal oxides, toxicity

1 | INTRODUCTION

In recent years, with the advancement and innovation of science and technology, many new technologies have emerged and developed continuously, which broaden the application of nanotechnology. As we know, nanotechnology, biotechnology, and information technology, these nanomaterials usually have typical physical, chemical, and biological properties (Keçiğil et al., 2020; Shi et al., 2013). Unlike ordinary materials, the size of NPs is small, and the specific surface area of NPs is large, which endow the NPs with special quantum size effects, macro-quantum tunneling effects, light effects, electrical effects, thermal effects, and excellent performance.

English Search

ABOUT NEWSROOM TOPICS RESOURCES PUBLICATIONS APPLICATIONS ENGAGE CALENDAR

Home / Newsroom / Titanium dioxide: E171 no longer considered safe when used as a food additive

Titanium dioxide: E171 no longer considered safe when used as a food additive

Published: 6 May 2021



Contents

- FAQ – EFSA 2021 safety assessment of titanium dioxide (E171)
- How to contact us
- Related topic(s)

... pokud nevíš (a my většinou opravdu nevíme), buď opatrný nebo alespoň dej na stůl mimo plusů i možné mínusy ... už jsme tu měli například azbest

Dosud platné bezpečnostní standardy zatím vycházejí z limitních hodnot pro látky z nichž se nanomateriály skládají, avšak **neberou v úvahu experimentálně ověřený fakt, že na rozdíl od větších částic mohou nanočástice v lidském těle pronikat do řady orgánů a tkání a vyvolávat tam nežádoucí toxické účinky.**

Podle definice Evropské komise z 2. února 2000 je třeba užít principu předběžné opatrnosti vždy, „**když existuje alespoň předběžný vědecký názor, že je opodstatněný důvod k obavám před riziky poškození životního prostředí či zdraví lidí, živočichů a rostlin, která by mohla narušit základní princip vysoké úrovně ochrany životního prostředí**“.



Tento princip je potřeba vnímat jako přechodné opatření pouze po dobu, dokud nebudou získány všechny klíčové poznatky, které umožní přijmout ekonomicky, technicky i společensky nejlepší opatření pro zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví (potenciálně) exponovaných osob.

Malá vsuvka

... komerce

reklama

Reklamu charakterizuje instruování a **manipulace**.

Reklama vybírá užitečné informace a bývá v nějaké míře klamavá, například v tom, **o čem nemluví**.

Reklama se vmlouvá a přemlouvá; **jejím cílem bývá prodat zboží**.

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

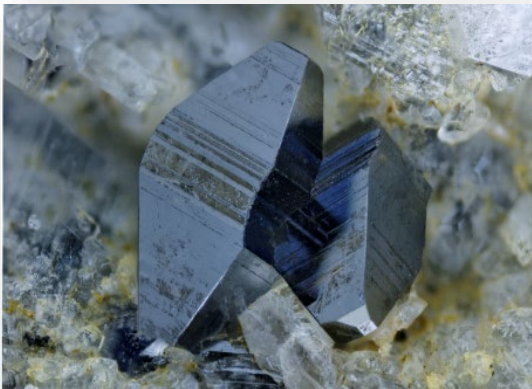
... je zkoumání a ověřování všech tvrzení, která jsou nám předkládána k přijetí. Smyslem kritiky je zjistit, zda odpovídají nebo neodpovídají skutečnosti. Kritické myšlení je jedinou zárukou, která nás chrání před klamy, podvody, pověrami a mylným chápáním jak sebe samých, tak světa kolem nás.“.

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**.

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

TiO₂ – případ s mnoha otazníky

- TiO₂ se používá hlavně při výrobě barev, laků, papíru, plastů, keramiky, pryže a pod.
- TiO₂ je také používán při svařování, pro nátěry konstrukcí, při výrobě podlahových krytin, katalyzátorů, potažených tkanin a textilií, kosmetiky, potravinových barviv, skla, farmaceutických výrobků, střešních granulí, při výrobě pneumatik a ve výrobě elektronických součástek – jedna z nejvíce používaných látek ve formě pigmentu a v nanoformě.



Anatas



Rutil



Brookit

Reklama (bylo možno dohledat na webových stránkách v roce 2015)

Nanočástice TiO_2 jsou zdravotně zcela nezávadné.

- **Nařízení Evropského parlamentu a Rady o registraci, vyhodnocování, schvalování a omezování chemických látek (REACH) řadí TiO_2 mezi inertní látky.**
- **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.**
- Neexistuje, navíc, žádná seriózní vědecká studie, která by prokázala negativní vliv nanočástic TiO_2 v koncentracích s nimiž je možno přijít do kontaktu, na zdravotní stav lidí, živočichů nebo rostlin.
- Světlem aktivovaný povrch velmi účinně likviduje mikroskopické prachové částice.
- Aktivní nanostěna tak může pomoci například v období chřipkových epidemií – s funkčním nátěrem jsme doma, za zamčenými dveřmi, opravdu v bezpečí.
- Připravuje se testování účinků nátěru v reálných podmínkách.
- Vzduch v prostředí ošetřeném naší technologií je stále čerstvý a svěží bez nutnosti drahých čističek, používání chemie a neustálého větrání.
- 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.
- EPA doporučuje TiO_2 jako prevenci epidemie chřipky.

Z tisku (2015)

- Hotel xxxxxxxxxxxx nabízí hostům vzduch, **který se čistí sám**, postel, ze které se nepráší i koupelnu čistou bez úklidu. Jako první Evropě se totiž může pochlubit hypoalergenním pokojem ošetřeným nanotechnologiemi.
- Stěny pokoje jsou upraveny nanonátěrem TiO_2 , postel je vybavena antialergickými lůžkovinami s nanotkaninou. Křesla a celá koupelna jsou ošetřeny hydrofobním nástřikem. **„Vzduch v pokoji je svěží i bez větrání, i když se zrovna odstěhovali hosté po několika dnech. Rozdíl oproti jiným pokojům je diametrální,“** tvrdí manažerka hotelu. **Koupelna se stále leskne, křesla odpuzují špínu a z přikrývek se nepráší. „Myslím, že užití nanotechnologií je budoucnost v hotelnictví,“** říká manažerka a dodává, že letos plánuje nechat ošetřit i další pokoje.

*Citujme výrobce: „Nanonátěry TiO_2 aplikované na stropěch reagují se světlem a dochází zde tak k fotokatalýze. Vznikají silné reaktanty, ty rozkládají veškeré nežádoucí organické látky, které jsou v místnosti. **Mikroorganismy jsou nejen zabity, ale jejich mrtvá těla se díky reaktantům následně dokonale spálí.** U nanonátěru TiO_2 byla potvrzena fotokatalytická účinnost $\geq 98\%$ teoretického maxima a byl shledán jako vysoce účinný proti plísním. Potvrdil se i samočisticí efekt od bakterií, virů, pachů a alergenů.“*

MINULOST



SOUČASNOST

Aplikace nanonástříků TiO_2 v potravinářském průmyslu

[Zdroj – reklamní materiály na webu firem]



Aplikace nanonástříků TiO_2 v nemocnici

[Zdroj – reklamní materiály na webu firem]



Použití nanonástříků TiO_2 v automobilu

[Zdroj – reklamní materiály na webu firem]



Aplikace nanonástříků TiO_2 ve školce

[Zdroj – reklamní materiály na webu firem]

V období 2020 a dále

- Desinfekční účinky na plochy i na ovzduší
- Odstraňuje Covid (free covid zone v Pardubicích)
- Virucidní
- Nástřiky roušek (zevnitř)
- Čističky vzduchu



Z různých elementárních polovodičů a jiných látek s polovodivými vlastnostmi se pro fotokatalýzu nejlépe hodí oxid titaničitý TiO_2 . V přírodě se nachází ve třech modifikacích - anatas, rutil a brookit; nejvhodnější fotokatalytické vlastnosti má TiO_2 ve struktuře anatasu.

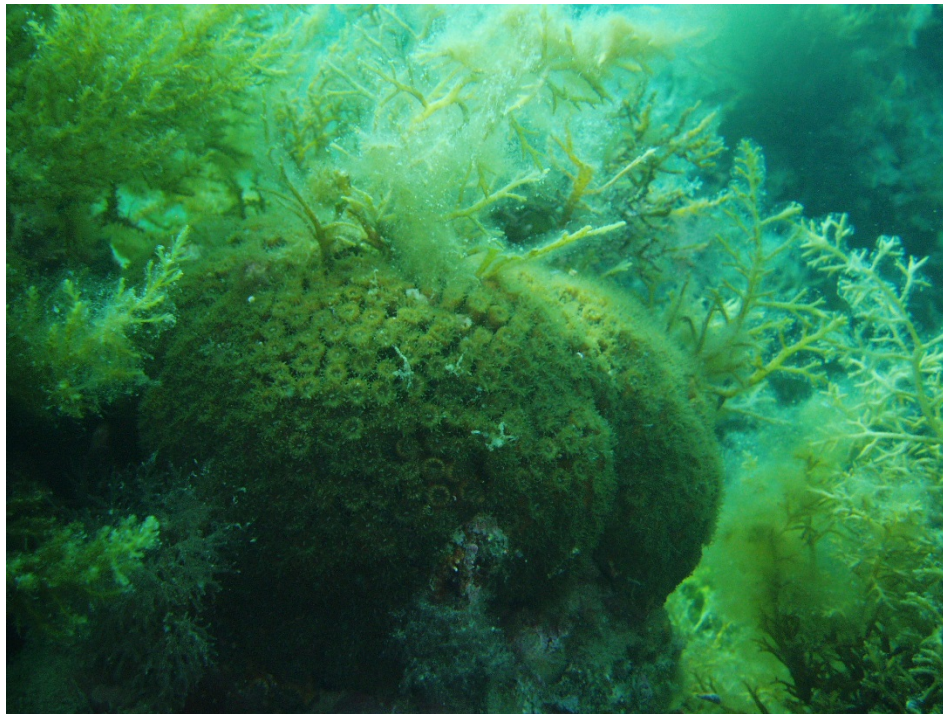
- V odborné literatuře je biocidní vlastnost fotokatalytickou reakcí anatasové formy TiO_2 vznikajících in-situ peroxy či hydroxy radikálů vcelku potvrzena. (Diskutuje se ale jejich zařazení mezi biocidy).
- Lze dohledat, že nátěrové hmoty s obsahem nanoformy TiO_2 mohou odstraňovat (VOCs, PAHs, NO_x atd.) z ovzduší. **Tato oxidace ale nemusí být úplná a ve vysokých koncentracích mohou vznikat meziprodukty, např. formaldehyd, acetaldehyd nebo organické kyseliny.**
- SO_2 , NO_2 , NO , NH_3 mohou být rozloženy pomocí TiO_2 , umístěného např. na stěnách budov ve městech. Při takovém rozkladu však vzniká např. slabá kyselina sírová a či dusičná, pikantní je možný vznik NO_2 z amoniaku.
- Kyseliny pak reagují s dalšími látkami, se kterými přicházejí do kontaktu. Například v omítce reagují s uhličitanem vápenatým (CaCO_3). Výsledkem jsou molekuly CaSO_4 (sádra) a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (vápenatý ledek) plus voda a oxid uhličitý. Případně mohou být opláchnuty deštěm.
- Anatasová nanoforma TiO_2 byla v roce 2010 IARC překvalifikována do skupiny 2B: potencionálně karcinogenní pro člověka. A byla vyhlášena ECHA k 9 září 2021.
- V roce 2011 NIOSH stanovil pro ultrajemné (< 100 nm) částice TiO_2 limit pro pracovní prostředí - $0,3 \text{ mg/m}^3$.
- V roce 2021 vydala EFSA (Evropský úřad pro bezpečnost potravin) stanovisko k aditivu E 171 (oxid titaničitý), kdy nedoporučuje jeho používání (<https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/6585>)

skončím otázkou

.... přijde mi zajímavé, že pokud hodnotíme vliv „směsného“ nesespecifického prachu v emisích, ve venkovním a vnitřním ovzduší, považujeme samozřejmě frakci tzv. ultra-fine particles (cca 20 až 100 nm) za významnou škodlivinu a snažíme se snížit úroveň expozice v životním prostředí.

Tak proč by tomu tak vlastně nemělo být u všech takových částic, včetně průmyslově vyráběných a emitovaných?

Musíme si uvědomit, že matička příroda
má na některé věci svůj názor



děkuji za pozornost