

Sloučeniny organocínu (jako celkové Sn)

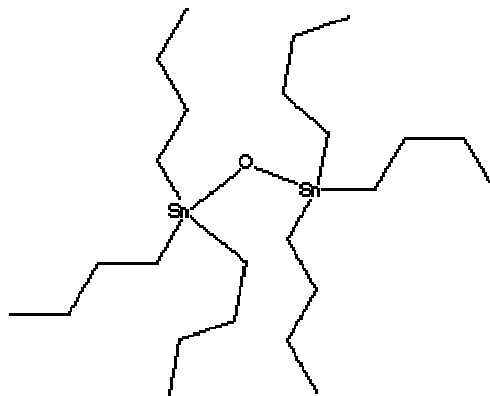
další názvy	organocínicité sloučeniny
číslo CAS*	56-35-9 (oxid tri-n-butylcínicítý) (TBT) 683-18-1 (dibutylchlorid cínicítý) (DBT) 639-58-7 (chlortrifenyl cínicítý) (TPT) 597-64-8 (tetraethylcín)
chemický vzorec*	C ₂₄ H ₅₄ OSn ₂ (oxid tri-n-butylcínicítý)
prahová hodnota pro úniky	
do ovzduší (kg/rok)	-
do vody (kg/rok)	50
do půdy (kg/rok)	50
prahová hodnota pro přenosy	
v odpadních vodách (kg/rok)	50
v odpadech (kg/rok)	50
rizikové složky životního prostředí	voda, půda
věty R* (oxid tri-n-butylcínicítý, CAS: 56-35-9)	
R21	Zdraví škodlivý při styku s kůží
R25	Toxický při požití
R36/38	Dráždí oči a kůži.
R48/23/25	Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním a požíváním
R50/53	Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí.
věty S* (oxid tri-n-butylcínicítý, CAS: 56-35-9)	
S35	Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněny bezpečným způsobem.
S36/37/39	Používejte vhodný ochranný oděv, ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít.
S45	V případě úrazu, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).
S60	Tento materiál nebo jeho obal musí být zneškodněn jako nebezpečný odpad.
S61	Zabraňte uvolnění do životního prostředí. Viz speciální pokyny nebo bezpečnostní listy.

*- R a S věty a chemický vzorec jsou uvedeny pro oxid tri-n-butylcínicítý jako zástupce skupiny látek. Čísla CAS jsou uvedena pro nejběžnější konkrétní látky této skupiny.

Základní charakteristika

Skupina látek „sloučeniny organocínu“ obsahuje relativně širokou skupinu chemických látek, které se mohou lišit svými vlastnostmi, vzhledem i vlivy na životní prostředí. Jedná se o sloučeniny vyráběné a užívané člověkem. Jednotlivé následující texty budou tedy převážně věnovány vždy konkrétní specifikované látce z této skupiny.

Trifenylcínové sloučeniny jsou bezbarvé pevné látky s nízkým tlakem par a nízkou rozpustností ve vodě (jednotky mg.l^{-1}). **Oxid tri-n-butylcínčitý** (Obr. 1) je bezbarvá kapalina o hustotě 1170 kg.m^{-3} (teplota varu $475 \text{ }^\circ\text{C}$), která je jen minimálně rozpustná ve vodě ($19,5 \text{ mg.l}^{-1}$). **Dibutylchlorid cínčitý** je bílá pevná látka, která se rozpouští v horké vodě. **Tetraethylcín** je bezbarvá kapalina s teplotou tání -112°C , varu 181°C a hustotou 1187 kg.m^{-3} . Je velmi málo rozpustný ve vodě (desetiny mg.l^{-1}), ale rozpouští se v organických rozpouštědlech a tucích.



Obr. 1. Struktura oxidu tri-n-butylcínčitého

Použití

Organocínčitá sloučeniny mají **vykající baktericidní a fungicidní účinky**. Jsou součástí protihnilobných nátěrů na trupech lodí a slouží k preventivní ochraně dřeva. Používají se jako **fungicidy, přípravky proti roztočům, desinfekční prostředky, baktericidní přísady do chladicí vody a v protinánosových nátěrech**. Fungicidní účinek mají především alkylderiváty se třemi až čtyřmi atomy uhlíku. Fungitoxicity stoupá s rostoucím počtem alkylů od 1 do 3 v molekule. Velmi účinné jsou tributylcínčitá sloučeniny $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnX}]$, kde X jsou různé anionty (Cl^- , OH^- , CH_3COO^-). Používá se též oxid tri-n-butylcínčitý a chlortrifenylní cínčitý. Trifenylcínčitá sloučeniny se používaly jako **fungicidy na zemědělských plodinách jako jsou brambory a cukrová řepa**. Vzhledem k vysoké toxicitě těchto látek se aplikace postupně omezuje.

Organocínčitá sloučeniny se používají také **pro stabilizaci plastů před fotochemickými a tepelnými změnami** (PVC potrubí pro rozvod vody).

Zdroje emisí

Organocínčitá sloučeniny byly díky svým vlastnostem zejména v minulosti hojně užívány a k jejich únikům do životního prostředí mohlo docházet téměř ve všech místech jejich výskytu. Mezi **hlavní zdroje emisí můžeme zařadit:**

- úniky při výrobě organocínčitých sloučenin;
- úniky z chemického průmyslu při užívání a aplikaci organocínčitých sloučenin do různých produktů (např. PVC);
- kontaminace mořské vody z nátěrů lodí;
- kontaminace pitné vody z ošetřených PVC trubek;
- kontaminace při užívání v zemědělství;
- kontaminace vznikající při nekontrolovaném skládkování odpadů obsahujících sloučeniny této skupiny.

Dopady na životní prostředí

Organocínicí sloučeniny jsou **toxické látky**. Inhibují funkci některých enzymů v živých organismech a **ovlivňují tvorbu steroidních hormonů**. Toxicita závisí na druhu a počtu alkylů či arylů v molekule. **Tributylcín patří pravděpodobně mezi nejtoxičtější látky pro vodní organismy. Je velmi toxický vůči řasám, měkkýšům, korýšům a rybám a jsou předpokládány účinky i na mořské savce.** Nejméně toxické jsou tetraalkylderiváty (např. tetraethylcín) a anorganické cínicí sloučeniny. Pro některé druhy vodních organismů (dafnie, ryby) jsou chronicky toxické již koncentrace v řádech jednotek ng.l^{-1} . Organocínicí sloučeniny se díky své rozpustnosti v tucích **vyznačují vysokou bioakumulativností**. Podléhají pomalé degradaci biologicky i chemicky (fotolýza), avšak díky velmi pomalé rychlosti těchto rozkladných procesů (zejména v sedimentech) se zahrnují do skupiny perzistentních organických polutantů. Zadržují se v tukových tkáních vodních organismů a dále se mohou šířit potravním řetězcem k vyšším mořským tvorům a v důsledku rybolovu i k člověku.

Dopady na zdraví člověka, rizika

Jak již bylo zmíněno, jsou organocínicí sloučeniny toxické. Vezměme za příklad nejprve **tetraethylcín**. Tato látka může být vdechnuta, ale prostupuje i pokožkou. U exponované osoby může dojít k následujícím jevům:

- dráždění očí a pokožky;
- vyschnutí a popraskání pokožky;
- dráždění nosu, dýchacích cest a plic s následným kašlem a dušností;
- nevolnost, zvracení, průjem a bolesti v krajině břišní;
- bolest hlavy, závrať, svalovou slabost, zmatení a třes.

Vysoké expoziční dávky mohou způsobit bezvědomí, celkový kolaps organismu a smrt. Poškozuje centrální nervovou soustavu. **Nebylo prokázáno, že by tetraethylcín měl karcinogenní nebo teratogenní vlivy. Oxid tri-n-butylcínicí vykazují podobné dopady a zdravotní rizika, avšak uvádí se u něho i riziko vzniku plicního edému.** Ovlivňuje navíc funkci brzlíku a **snižuje imunitu**, přičemž z tohoto působení je **podezřelý i dibutylchlorid cínicí**. **Chlortrifenylocínicí je podezřelý z poškozování funkce reprodukčních orgánů u mužů i žen.**

Je nutné zdůraznit, že běžně se vyskytující koncentrace tetraethylcínu v životním prostředí jsou tak nízké, že nehrozí bezprostřední akutní ohrožení lidského zdraví.

V České republice platí pro koncentrace sloučenin organocínu následující limity v ovzduší pracovišť: PEL – $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$, NPK - P – $0,2 \text{ mg.m}^{-3}$.

Celkové zhodnocení nebezpečnosti z hlediska životního prostředí

Organocínicí sloučeniny jsou látky **extrémně toxické pro vodní organismy**, a to od malých živočichů planktonu až po vyšší ryby. Je tedy nutné vzít v úvahu možné komplexní ohrožení vodních ekosystémů.

Důvody zařazení do registru

- nařízení o E-PRTR
- rozhodnutí o EPER
- Stockholmská úmluva

- zákon č. 254/2001 Sb. (příloha č. 1)
- vyhláška č. 221/2004 Sb. (příloha č. 2)
- vyhláška č. 232/2004 Sb. (příloha č. 1)

Způsoby zjišťování a měření

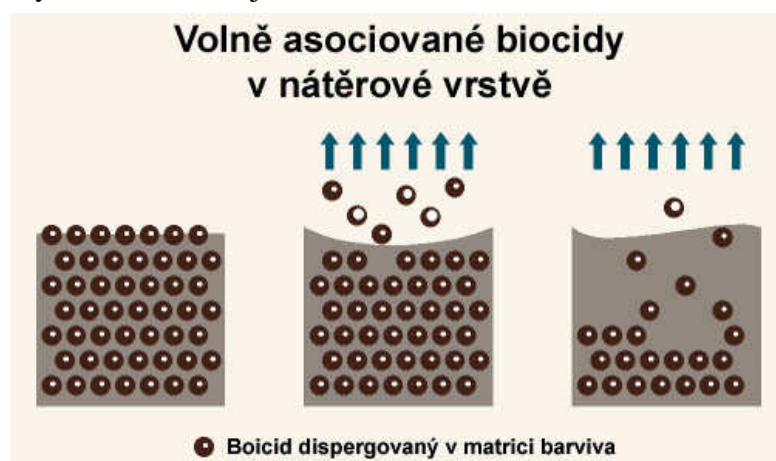
Hrubou představu o únicích těchto sloučenin, například v průmyslových procesech, je možné učinit ze spotřeby látky či bilance procesu (vstup x výstup).

Sloučeniny organocínů se obvykle v životním prostředí vyskytují ve velmi malých koncentracích, proto metody pro jejich stanovení musí být velmi citlivé. Můžeme využít například následující postup: sloučeniny cínů jsou z homogenizovaného vzorku extrahovány ethyletherem obsahujícím 1% kyseliny octové. Produkt je separován skrze kolonu naplněnou silikagelem a analyzován na atomovém absorpčním spektrofotometru vybaveném grafitovým elektrotermickým atomizátorem. Měření a veškeré služby s tím spojené nabízejí dostupné komerční laboratoře nebo specializovaná pracoviště.

Vezměme v úvahu únik oxidu tri-n-butylcínitého o hustotě $1170 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Jeden kilogram této látky má objem $0,86 \text{ l}$. Bude-li z provozu vypouštěna voda kontaminovaná tributylcínem o koncentraci $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, představuje emisní práh $50\,000 \text{ m}^3$ vypuštěné vody ročně.

Další informace, zajímavosti

V minulosti byl tributylcín využíván ve speciálních barvivech, kde byl volně asociován. Tato látka byla volně dispergována v matrici užívané barvy tak, aby se po její aplikaci mohla pozvolně uvolňovat. Tento princip byl základem mnoha ochranných barev a laků, které byly v dřívějších dobách hojně užívány. Bylo ovšem obtížné kontrolovat míru vymývání organocínicích biocidů do životního prostředí. Proto v některých případech docházelo k nebezpečně vysokým kontaminacím, a tím k ohrožení životního prostředí. Princip těchto ochranných nátěrů ukazuje Obr. 2.



Obr. 2. Princip uvolňování biocidů z nátěrové vrstvy

Informační zdroje

- Environmental Agency, <http://www.environment-agency.gov.uk/>
<http://www.environment-agency.gov.uk/business/topics/pollution/463.aspx>

- Hazardous Substance Fact Sheet, New Jersey Department of Health and Senior Services, <http://web.doh.state.nj.us/rtkhsfs/indexfs.aspx?lan=english>, bezpečnostní list tetraethylcín <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/2803.pdf>, trifenylocín <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1953.pdf>
- Scorecard, The Pollution Information Site, <http://www.scorecard.org/chemical-profiles/index.tcl>, http://www.scorecard.org/chemical-profiles/summary.tcl?edf_substance_id=EDF-176
- The Chemical Database, University of Akron <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/Chemicals/2000/1404.html>
- Databáze Eurochem, <http://www.eurochem.cz>
- Pitter P: Hydrochemie, Vydavatelství VŠCHT Praha, 1999
- Encyklopedie Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Organotin>
- National Pollutant Inventory, Australian Government, <http://www.npi.gov.au/substances/organo-tin/index.html>