

Tributylcín a sloučeniny

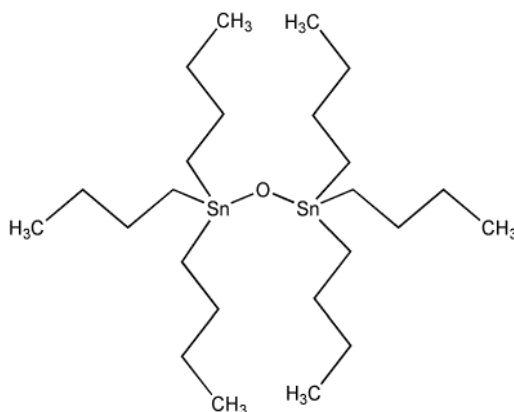
další názvy	Tributylstannylum; AW 75-D; Bio-Met TBTO; Biomet; Biomet 75; BTO; Butinox; C-SN-9; Hexabutyldistannoxane; Hexabutylditin; Alumacoat, Bioclean; FloTin; Fungitrol; TinSan; Ultrafresh; Vikol
číslo CAS*	36643-28-4 (tributylcíničitý kation) 688-73-3 (tributylcín-hydrid) 1067-97-6 (tributylcín-hydroxid) 56-35-9 (tributylcín-oxid)
chemický vzorec*	$C_{12}H_{27}Sn^+$ (tributylcíničitý kation) $C_{12}H_{28}Sn$ (tributylcín-hydrid) $C_{12}H_{28}OSn$ (tributylcín-hydroxid) $C_{24}H_{54}OSn_2$ (tributylcín-oxid)
prahová hodnota pro úniky	
do ovzduší (kg/rok)	-
do vody (kg/rok)	1
do půdy (kg/rok)	1
prahová hodnota pro přenosy	
v odpadních vodách (kg/rok)	1
v odpadech (kg/rok)	5
rizikové složky životního prostředí	voda
věty R** (tributylcín-hydrid, CAS: 688-73-3; tributylcín-oxid, 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** (tributylcín-hydrid, CAS: 688-73-3; tributylcín-oxid, CAS: 56-35-9)	
S1/2	Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.
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.

* - Číslo CAS a chemický vzorec jsou uvedeny pro několik zástupců skupiny látek

** - R a S věty jsou uvedeny pro dvě látky, které jsou typickými zástupci skupiny

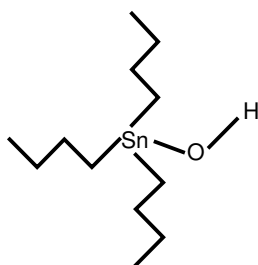
Základní charakteristika

Tributylcínové sloučeniny patří mezi organické deriváty cínu. Charakteristickými vlastnostmi jsou kovalentní vazba mezi atomy uhlíku a atomem cínu a obecný vzorec $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnX}$, kde X je anion. Jako anion může být přítomna celá řada iontů, např. chloridový, bromidový, fluoridový, jodidový, hydroxylový, kyanidový, hydridový a další. Mohou se vyskytovat i organické anionty, např. benzoát, linoleát, octan nebo metakrylát. Tributylcín-oxid představuje dva tributylcínové kationty spojené kyslíkovým atomem (viz Obr. 1.).



Obr. 1. Struktura tributylcín-oxidu (oxid tri-n-butylcínový)

Jedná se o poměrně širokou skupinu látek. Jako příklad vlastností těchto látek jsou zde uvedeny vlastnosti tributylcín-oxidu. Tato látka je za normálních podmínek bezbarvá kapalina s charakteristickým zápachem, teplotou tání -45°C a varu 180°C . Rozpustnost ve vodě je poměrně nízká a pohybuje se v řádu jednotek až stovek mg.l^{-1} v závislosti na pH, teplotě a přítomnosti dalších iontů v roztoku. Je rozpustný v tucích a dobře se rozpouští také v organických rozpouštědlech (ethanol, ether, halogenované uhlovodíky). Je hořlavý, se vzduchem však nevytváří explozivní směs. Komerčně dosažitelný produkt dosahuje obvykle čistoty $> 96\%$. Běžné nečistoty zahrnují deriváty dibutylcínu a v menší míře tetra-butylcín a další sloučeniny trialkylcínu. Struktura dalšího zástupce skupiny, tributylcín-hydroxidu, je znázorněna na Obr. 2.



Obr. 2. Struktura tributylcín-hydroxidu

Použití

Tributylcínové sloučeniny jsou **účinnou složkou biocidů** používaných pro kontrolu širokého spektra organismů. Používají se např. jako **protiplísňové přípravky v chladících**

systemech a věžích (např. v elektrárnách), v papírnách a celulózkách, pivovarech, v textilním a kožedělném průmyslu. Dále slouží jako stabilizátory PVC, antioxidanty, inhibitory koroze a vytvrzovací činidla. Jsou také součástí prostředků pro ochranu dřeva, přípravků pro hubení plžů a hlemýžďů, prostředků pro odpuzování hlodavců, dezinfekcí v kombinaci s gram negativními bakteriemi (např. nemocniční chodby nebo haly sportovišť), nesmáčivých nátěrů a prostředků a nátěrů proti usazeninám (na lodích, přístavních hrázích, bójích a sítích). Tyto usazeniny jsou tvořeny nánosy vodních organismů, např. vlejšů, bakterií nebo řas. Z důvodu vysoké fytotoxicity se **nepoužívá v zemědělství**. Vzhledem k jeho toxicitě a schopnosti kumulovat se v sedimentech vydala International Maritime Organisation (Mezinárodní námořní organizace) zákaz používání nátěrů s obsahem tributylcínu, tento zákaz bude platit od roku 2008, použití těchto nátěrů je omezeno od roku 2003.

Zdroje úniků

Sloučeniny tributylcínu se mohou do prostředí uvolňovat **při jejich výrobě, dopravě, distribuci a následném používání**. Nejvýznamnější zdroj představuje nakládání s těmito sloučeninami. Důležitým zdrojem úniků je použití jako **složky lodních nátěrů**, ze kterých se mohou uvolňovat do vodních ekosystémů. Dalším zdrojem může být **aplikace biocidů** (proti měkkýšům), desinfekčních prostředků, fungicidů v chladících vodách, v textilním, kožedělném a papírenském průmyslu a použití jako prostředku na ochranu dřeva.

Mezi významné zdroje úniků patří zejména:

- nátěry lodí a uvolňování do vod z ošetřených PVC trubek;
- aplikace biocidů a desinfekčních prostředků;
- aplikace prostředků na ochranu dřeva;
- kontaminace vznikající při nekontrolovaném skládkování odpadů obsahujících sloučeniny této skupiny.

Dopady na životní prostředí

V půdě se deriváty tributylcínu rozkládají **za aerobních podmínek 1 – 3 měsíce**. **V anaerobním prostředí se doba potřebná k rozkladu prodlouží až na 2 roky**. Přesto, že rozkladné procesy jsou poměrně pomalé, nelze tyto sloučeniny považovat za významně perzistentní. Organocítnité sloučeniny jako celek se však mezi látky perzistentní obvykle řadí. Sloučeniny tributylcínu jsou špatně rozpustné ve vodě a mají **lipofilní charakter**, z těchto vlastností vyplývá jejich schopnost vázat se na suspendované částice a sedimenty. Stupeň adsorpce závisí na salinitě, velikosti, množství a charakteru částic, teplotě a přítomnosti rozpuštěné organické hmoty. Vzhledem k velkému množství látek této skupiny, jsou degradační procesy uvedeny pouze pro tributylcín-oxid. Lze však předpokládat, že budou tyto reakce podobné i u ostatních zástupců. Degradace tributylcín-oxidu probíhá prostřednictvím rozštěpení vazby uhlík – cín. Toto štěpení může probíhat pomocí jak fyzikálně-chemických (hydrolyza, fotolyza) tak biologických (mikrobiální rozklad, metabolismus vyšších organismů) mechanismů. Za normálních hodnot pH však hydrolyza prakticky neprobíhá a fotolyza je omezena pouze na vrstvu vody, kam proniká sluneční záření. Biodegradace silně závisí na okolních podmínkách (teplota, okysličení, pH, koncentrace minerálních prvků, přítomnost snadno biodegradovatelných organických látek a charakter mikroflóry a kapacita její adaptace). Je také nezbytné, aby koncentrace tributylcín-oxidu nepřesáhla letální hodnotu. Z organismů schopných rozkládat tributylcín-oxid lze jmenovat např. bakterie, řasy a dřevokazné houby. Dochází také k anaerobnímu rozkladu, jeho význam však dosud není dostatečně objasněn. Degradními produkty všech reakcí jsou

deriváty dibutylcínu, které se dále rozkládají na monoderiváty. Tyto monoderiváty se mineralizují pomalu. Všechny produkty rozkladu jsou méně toxické než původní produkt.

Vzhledem k vysoké rozpustnosti v tucích se mohou sloučeniny tributylcínu **akumulovat v tukových tkáních organismů (bioakumulace) a šířit se potravním řetězcem**. Příjem potravou je pro akumulaci důležitější než příjem přímo z kontaminované vody.

Tributylcíny patří mezi silně toxické sloučeniny. Jsou toxické **pro mikroorganismy (bakterie, řasy) i vodní krytosemenné rostliny**. Toxicita pro ryby je silně variabilní (LC_{50} mořských ryb se pohybuje mezi 1,5 – 36 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, LC_{50} sladkovodních ryb kolísá od 13 do 240 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). Obecně platí, že larvální stádia jsou více ohrožena než dospělci. Pro některé druhy vodních organismů (dafnie, ryby) jsou chronicky toxické již koncentrace v řádech jednotek $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$. **Toxicita pro mořské měkkýše (ústřice, škeble) a koryše (buchanky) je vysoká, pro ptáky jsou sloučeniny tributylcínu středně toxické.** Mohou ohrozit i hmyz a savce. U některých měkkýšů (např. jantarka obecná) způsobují tributylcíny **vývoj samčích znaků u samičích jedinců (ovlivňují tvorbu steroidních hormonů)**.

Dopady na zdraví člověka, rizika

Sloučeniny tributylcínu mohou vstupovat do těla inhalačně, orálně nebo kontaktem s kůží. K otravám u lidí dochází hlavně **při profesní expozici**. Hlavními příznaky jsou **dráždění horních dýchacích cest, krvácení nosní přepážky, podráždění kůže a očí, může docházet až k zánětům kůže**. Vzhledem k nedostatku informací ohledně působení tributylcínu na lidské zdraví je nutné vycházet ze studií na zvířatech. Příznaky akutní expozice zahrnují **změnu hladiny krevních tuků, snížení počtu červených krvinek, ovlivnění endokrinního systému (hlavně štítné žlázy a podvěsku mozkového), jater, sleziny, brzlíku, žlučodů a mozku**. Může poškozovat nervový a imunitní systém. Dlouhodobá expozice nízkým dávkám zpomaluje růst.

Celkové zhodnocení nebezpečnosti z hlediska životního prostředí

Sloučeniny tributylcínu **patří mezi nejvíce toxické látky ohrožující hlavně vodní ekosystémy**. Ve vodě se sice rozkládají na méně toxické produkty poměrně rychle, problémem je však jejich akumulace v sedimentech, kde je doba potřebná k degradaci mnohem delší.

Důvody zařazení do registru

- Nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 166/2006 ze dne 18. ledna 2006, kterým se zřizuje evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek a kterým se mění směrnice Rady 91/689/EHS a 96/61/ES, příloha II

Způsoby zjišťování a měření

Odhad úniků sloučenin tributylcínu při výrobě je možné provést pomocí bilance, tedy pomocí rozdílu množství tributylcínu v surovině a v produktu. Při aplikaci přípravků s jejich obsahem lze vyjít ze složení, které by mělo být uvedeno v bezpečnostním listu přípravku. Pokud je nutné znát emitované množství přesně, je nutné přistoupit k měření.

Pro stanovení sloučenin tributylcínu (včetně degradačních produktů – di- a monobutyl derivátů) se používá několik různých metod. Nejběžnější je atomová absorpční spektrometrie (AAS). Při použití atomizace plamenem je detekční limit na úrovni 0,1 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, použití elektrotermické atomizace tento limit ještě snižuje. Další možnosti stanovení představují

různé extrakce (např. hexanem, toluenem, methanolem nebo chloroformem), převedení sloučenin na těkavé deriváty (reakcí s Grignardovými činidly nebo reakcí s NaBH₄ za vzniku těkavých hydridů) a separace plynovou chromatografií. Je možné také použít kapalinovou chromatografii s hmotnostním spektrometrem v kombinaci s ICP (indukčně vázaná plazma).

Pokud je do životního prostředí vypouštěna odpadní voda o koncentraci například 10 µg.l⁻¹ tributylcínité sloučeniny, je ohlašovací práh pro úniky a přenosy do vody dosažen při vypouštění 100 000 m³ odpadní vody ročně.

Další informace, zajímavosti

Organocínité sloučeniny jsou používány pro nátěry lodí. Přesto, že hovořit o námořní plavbě (v podmínkách České republiky) se může zdát poněkud neaktuální, otázka ochrany lodí je zajímavá, a proto jí věnujeme pár slov. Používání protiúsadových nátěrů je nutné. Uvádí se, že nešetřená loď může za 6 měsíců na moři „nasbírat“ až 150 kg/m² nejrůznějších úsad a nárůstů. Pro loď o ponořené ploše například 40 000 m² se tedy jedná o navýšení hmotnosti o 6 000 tun.

V letech 1999 – 2003 bylo vědeckým výborem pro potraviny (založen na základě usnesení vlády ČR č. 1320/2001) provedeno hodnocení expozice člověka organickým sloučeninám cínu z ryb a rybích výrobků v ČR. Vědecký výbor konstatoval že:

- Úroveň koncentrace sloučenin organocínu v rybách a rybích výrobcích uvedených na trh potravin v ČR nedosáhla v průměru hodnot, které by představovaly závažné zdravotní riziko pro spotřebitele.
- Úroveň koncentrace sloučenin organocínu v kaprovi nevyvolává potřebu prohloubené kontroly ze strany státu.
- Úroveň expozice organickým sloučeninám cínu ani u extrémních spotřebitelů nepřesáhla navržený skupinový tolerovatelný denní příjem.
- Organické sloučeniny cínu proto není nutné zařazovat do rutinních monitoringů. Náhodná kontrola u dovozů mořských produktů však může být užitečná.
- Výše řečené pro sladkovodní ryby nemusí být pravdivé pro situace, kdy došlo k silnému lokálnímu znečištění (hot spots). Taková místa v ČR však nejsou v současnosti známá.

Informační zdroje

- Agency for toxic substances and disease registry, <http://www.atsdr.cdc.gov/http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp55-a.pdf>
- IPCS INCHEM, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc116.htm>
- E.P.A.: Pollutants and toxics, <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/tributyltin/fs-final.htm>
<http://www.epa.gov/ncea/iris/subst/0349.htm> ,
<http://www.epa.gov/waterscience/criteria/tributyltin/tbt-final.pdf>
- Encyklopedie Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Tributyltin_oxide,
<http://en.wikipedia.org/wiki/Tributyltin>
- Hazardous Substance Fact Sheet, New Jersey Department of Health and Senior Services, <http://www.state.nj.us/dep/dsr/njcrp/tin.pdf>
- Exonet Extension Toxicology Network, <http://extoxnet.orst.edu/pips/tributyl.htm>

- Cornell University, Pesticide Management Education Program,
<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/pyrethrins-ziram/tributyltin-ext.html>
- Environment Canada,
http://www.ec.gc.ca/CEPARRegistry/documents/subs_list/organotin/final/organotins_TOC.cfm
- Greenfacts, Fact on Health and the Environment,
<http://www.greenfacts.org/glossary/tuv/tributyltin-tbt.htm>
- U.S. Geological Survey,
<http://toxics.usgs.gov/regional/emc/biotransformation.html>
- Environment Agency, UK, <http://www.environment-agency.gov.uk/business/topics/pollution/39167.aspx>
- Environment Writer, Metcalf Institute for Marine and Environmental Reporting, University of Rhode Island
<http://environmentwriter.org/resources/backissues/chemicals/tributyltin.htm>
- WCAS, West Coast Analytical Service, <http://www.wcas.com/tech/butin.htm>
- ORTEP, Organotin Environmental Programme,
<http://www.ortepa.org/pages/b1pt5.htm>
- Fremantle Ports,
<http://www.fremantleports.com.au/EnvironmentSafety/Caring/ManagementTAF.asp>
- Office of the Auditor General of Canada,
http://www.oag-bvg.gc.ca/internet/English/att_c20031001xe13_e_12867.html
- Strategie bezpečnosti potravin, Vědecký výbor pro potraviny,
http://www.chpr.szu.cz/vedvybor/dokumenty/stanoviska/stan_2005_13_deklas_OTC.pdf
- International Maritime Organisation,
http://www.imo.org/includes/blastDataOnly.asp/data_id%3D7986/FOULING2003.pdf
- Greenwood A.A., Earnshaw A.: Chemie prvků, Informatorium, 1993
- United Nations Environment Programme,
<http://www.pic.int/INCs/CRC1/z27/English/CRC%20-27%20rev.1%20tributyl%20tin.pdf>