

Trifenylcín a sloučeniny

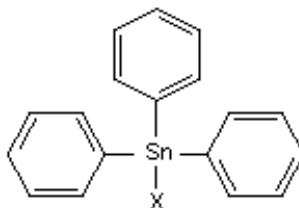
další názvy	trifenyl(hydroxy)stannan; fentinhydroxid; acetoxo(trifenyl)stannan; fentinacetát; trifenylcín-chlorid; fentin-chlorid; Brestanid; Dowco 186; Du-Ter; ENT 28009; Flo-Tin 4L; Haitin; K 19; NCI-C00260; OMS 1017; Phenostat-H; TPTH; Batasan; Brestan; ENT 25208; Lirostanol; OMS 1020; Phenostat A; TPTA; Aquatin; Brestanol; TPTC; Tinmate; GC 8993 a další
číslo CAS*	76-87-9 (trifenylcín-hydroxid) 900-95-8 (trifenylcín-acetát) 639-58-7 (trifenylcín-chlorid)
chemický vzorec *	C ₁₈ H ₁₆ OSn (trifenylcín-hydroxid) C ₂₀ H ₁₈ O ₂ Sn (trifenylcín-acetát) C ₁₈ H ₁₅ ClSn (trifenylcín-chlorid)
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*	
R23/24/25 (trifenylcín-chlorid)	Toxický při vdechování, styku s kůží a při požití.
R24/25 (trifenylcín-hydroxid, trifenylcín-acetát)	Toxický při styku s kůží a při požití.
R26 (trifenylcín-hydroxid, trifenylcín-acetát)	Vysoce toxický při vdechování.
R37/38 (trifenylcín-hydroxid, trifenylcín-acetát)	Dráždí dýchací orgány a kůži.
R40 (trifenylcín-hydroxid, trifenylcín-acetát)	Možné nebezpečí nevratných účinků.
R41 (trifenylcín-hydroxid, trifenylcín-acetát)	Nebezpečí vážného poškození očí.
R48/23 (trifenylcín-hydroxid, trifenylcín-acetát)	Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním.
R50/53 (trifenylcín-hydroxid, trifenylcín-acetát, trifenylcín-chlorid)	Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí.
R63 (trifenylcín-hydroxid, trifenylcín-acetát)	Možné nebezpečí poškození plodu v těle matky.

věty S*	
S1/2 (trifenylocín-hydroxid, trifenylocín-acetát, trifenylocín-chlorid)	Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.
S26 (trifenylocín-hydroxid, trifenylocín-acetát, trifenylocín-chlorid)	Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.
S27 (trifenylocín-chlorid)	Okamžitě odložte veškeré kontaminované oblečení.
S28 (trifenylocín-hydroxid, trifenylocín-acetát, trifenylocín-chlorid)	Při styku s kůží okamžitě omyjte velkým množstvím (vhodnou kapalinu specifikuje výrobce).
S36/37/39 (trifenylocín-hydroxid, trifenylocín-acetát)	Používejte vhodný ochranný oděv, ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít.
S45 (trifenylocín-hydroxid, trifenylocín-acetát, trifenylocín-chlorid)	V případě úrazu, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).
S60 (trifenylocín-hydroxid, trifenylocín-acetát, trifenylocín-chlorid)	Tento materiál nebo jeho obal musí být zneškodněn jako nebezpečný odpad.
S61 (trifenylocín-hydroxid, trifenylocín-acetát, trifenylocín-chlorid)	Zabraňte uvolnění do životního prostředí. Viz speciální pokyny nebo bezpečnostní listy.

* - Číslo CAS, chemický vzorec a R a S věty jsou uvedeny pro několik zástupců skupiny látek.

Základní charakteristika

Sloučeniny trifenylocínu jsou trifenylové deriváty čtyřmocného cínu. Obecně to jsou bezbarvé pevné látky s nízkou tenzí par. Jsou lipofilní a špatně rozpustné ve vodě (jednotky mg.l⁻¹). Jejich struktura odpovídá chemickému vzorci (C₆H₅)₃Sn-X (viz Obr. 1.), kde X představuje anion (nejčastěji se vyskytují chloridový, octanový nebo hydroxidový).



Obr. 1. Struktura sloučenin trifenylocínu (X-anion)

Jedná se o poměrně širokou skupinu látek. Fyzikální a chemické vlastnosti těchto sloučenin závisí na charakteru aniontu. Základní vlastnosti některých zástupců skupiny jsou uvedeny v Tab. 1.

Tab. 1.: Vlastnosti některých sloučenin trifenylcínu

	trifenylcín-hydroxid	trifenylcín-acetát	trifenylcín-chlorid
teplota tání (°C)	122 – 123,5	122 – 124	106
rozpustnost ve vodě při 20 °C (mg.l ⁻¹)	1	9	40
rozpustnost v ethanolu	10	22	mírně rozpustný
rozpustnost v dichlormethanu (g.l ⁻¹)	171	460	mírně rozpustný
čistota technického produktu (%)	95	94	94

Použití

Sloučeniny trifenylcínu mají **biocidní účinky** (hlavně proti řasám a měkkýšům). Již od 60. let 20. století se ve značné míře používaly jako aktivní složka protiúsadových přípravků a nátěrů (aplikace hlavně na lodě, dále pak na sítě, bóje, pobřežní hráze). Vzhledem k jejich toxickému vlivu na vodní ekosystémy (ústřice) bylo použití triorganocínů v protiúsadových nátěrech v mnoha zemích zakázáno. **Trifenylcín-acetát a trifenylcín-chlorid se také aplikují jako fungicid na brambory, cukrovou řepu, chmel a celer.** Aplikují se také na rýži, kde kromě ochrany před plísněmi vykazují také algicidní a moluscicidní účinky. Sloučeniny trifenylcínu se také mohou aplikovat **na okrasné a skleníkové rostliny**, je však nutná zvýšená opatrnost vzhledem k možné fyto toxicitě trifenylcín-acetátu. Trifenylcín je obsažen v **přípravku na ochranu rostlin Brestanid**. Tento přípravek je povolen do vyčerpání zásob. Je to přípravek **k ochraně brambor proti plísni bramborové**. Má velmi silný sporicidní účinek. Současně tlumí i skvrnitost brambor a napadení hlíz plísní bramborovou.

Zdroje úniků

Úniky do prostředí mohou vznikat **při výrobě a nakládání s přípravky** s obsahem sloučenin trifenylcínu. V prostředí České republiky však výroba není realizována. K nejvýznamnějším zdrojům znečištění patří konkrétně používání protiúsadových nátěrů. V mnoha zemích bylo již používání nátěrů s obsahem triorganocínu zakázáno, avšak v některých zemích se stále používají. Uvolňují se také při aplikaci jako biocidů a rizikové mohou být i skládky odpadů, případně bývalé sklady agrochemikálií s potenciální kontaminací.

Hlavní zdroje úniků mohou být shrnuty následovně:

- nátěry lodí;
- aplikace biocidů;
- kontaminace vznikající při nekontrolovaném skládkování odpadů obsahujících sloučeniny této skupiny a redepozice z možných kontaminovaných míst.

Dopady na životní prostředí

Rozklad trifenylcínu probíhá prostřednictvím postupné defenylace. Rozpad vazby cín – uhlík může být způsoben UV zářením, biologickými, chemickými i termickými vlivy. Nejvýznamnějšími procesy jsou biodegradace a rozklad pomocí UV záření. Abiotické faktory jako zvýšená teplota, intenzita slunečního záření a další aerobní podmínky mohou proces

degradace urychlit. **Odhad poločasu rozkladu se pohybuje od několika dnů (v létě) po 2 – 3 týdny (v listopadu).** V anaerobních podmínkách probíhá degradace podstatně pomaleji. Proto je nutné na tyto látky nahlížet jako na perzistentní. Trifenylcíny se **silně adsorbují na částice půdy a sedimenty**, desorpce prakticky neprobíhá. Proto se nepředpokládá výrazný příjem rostlinami. **Jsou extrémně toxické pro vodní organismy**, toxické koncentrace se však u různých druhů organismů liší. U některých měkkýšů mohou vyvolávat **vývin samčích pohlavních znaků u samic skrze ovlivnění tvorby steroidních hormonů**. Trifenylcín-acetát může působit fyto toxicky na vinou révu, chmel a okrasné a skleníkové rostliny. **Nebezpečí sloučenin trifenylcínu spočívá ve schopnosti bioakumulace v tělech organismů, ohrožené jsou zvláště ryby a měkkýši.**

Dopady na zdraví člověka, rizika

Znalosti ohledně účinků sloučenin trifenylcínu na lidské zdraví jsou omezené. K expozici dochází hlavně požitím kontaminované potravy, hlavně mořských živočichů. Otrava může být také vyvolána profesní expozicí. **Sloučeniny trifenylcínu se mohou vstřebávat orálně, inhalačně nebo kontaktem s kůží.** K příznakům otravy patří **neurotoxické efekty.**

Z důvodu nedostatku informací je nutné vycházet z výsledků testů na zvířatech. Absorbovaný trifenylcín se kumuluje v játrech a ledvinách, v menší míře i v dalších orgánech. Trifenylcín silně inhibuje oxidativní fosforylaci. Zvyšuje permeabilitu mitochondriálních membrán pro některé ionty. **Expozice vyvolává široké spektrum poruch u celé řady organismů, včetně ovlivnění imunitního a lymfatického systému, vaječnicků a varlat a otoku páteře a mozku.** Cílovým orgánem je pravděpodobně nervový systém. Příznaky zahrnují **průjmy, zvracení, třes, ospalost a poruchy koordinace pohybů.** Dlouhodobé vystavení nízkým dávkám může způsobit **rakovinu jater, podvěsku mozkového a varlat.**

Celkové zhodnocení nebezpečnosti z hlediska životního prostředí

Sloučeniny trifenylcínu jsou silně toxické, ohrožené jsou hlavně vodní ekosystémy. Ve vodě se sice rozkládají poměrně rychle, silně se však sorbují na částice sedimentů, kde se mohou kumulovat. Nebezpečnost je zdůrazněna jejich karcinogenitou při chronické expozici.

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

Hrubý odhad ohledně úniků sloučenin trifenylcínu je možné učinit na základě bilance, tzn. z rozdílu mezi vstupy a výstupy do systému například při výrobě nebo jakémkoli nakládání. Při aplikaci přípravků s jejich obsahem lze vyjít ze složení, které by mělo být uvedeno v bezpečnostním listu přípravku. Pokud je nutné znát přesné emitovaného množství, je nutné přistoupit k měření.

V závislosti na matici vzorku a požadované citlivosti se pro stanovení sloučenin trifenylcínu používají různé metody. Většinou jsou však založeny na extrakci kapalinou nebo adsorpci na pevnou matici s následnou reextrakcí a/nebo zakoncentrováním. Vlastní stanovení probíhá pomocí atomové absorpční spektrometrie, plynové chromatografie s plameno-ionizačním detektorem nebo hmotnostním spektrometrem, případně pomocí kapalinové chromatografie s UV nebo fluorescenční detekcí. Před stanovením pomocí

plynové chromatografie je možné sloučeniny trifenylcínu převést na těkavé deriváty reakcí s Grignardovými činidly.

Pro přiblížení množství odpovídajícího ohlašovacímu prahu slouží následující příklad. Při aplikaci prostředku na ochranu rostlin Brestanid s obsahem 502 g.l⁻¹ trifenylcín-hydroxidu je ohlašovací práh pro úniky a přenosy do vody nebo úniky do půdy dosažen při použití přibližně 2 litrů tohoto prostředku.

Informační zdroje

- Agency for toxic substances and disease registry, <http://www.atsdr.cdc.gov/http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp55-c2.pdf>
- IPCS INCHEM, <http://www.inchem.org/> , <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad13.htm>
- Databáze Eurochem, <http://www.eurochem.cz>
- E.P.A.: Pollutants and toxics, <http://www.epa.gov/pesticides/reregistration/REDS/factsheets/0099fact.pdf>
- The Chemical Database, University of Acron, <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/Chemicals/8000/7199.html> (hydroxid), <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/Chemicals/16000/15041.html> (oxid)
- Encyklopedie Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Organotin>
- Hazardous Substance Fact Sheet, New Jersey Department of Health and Senior Services, <http://web.doh.state.nj.us/rtkhsfs/indexfs.aspx> , bezpečnostní list (chlorid) <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1952.pdf>, bezpečnostní list (hydroxid) <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1953.pdf>
- Ministerstvo životního prostředí ČR, Program na snížení znečištění vod nebezpečnými látkami, http://www.mzp.cz/cz/program_pro_nebezpecne_latky
- Světová zdravotnická organizace, http://www.who.int/ipcs/publications/en/ch_3c.pdf <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad13.pdf>
- U.S. Department of Labor, Occupational Health & Safety, <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/id225sg/id225sg.html>
- Riken, New Trends in Bio-Trace Elements Research, http://www.riken.go.jp/lab-www/library/publication/review/pdf/No_35/35_009.pdf
- Slovenská agentúra životného prostredia, http://www.sazp.sk/slovak/struktura/COH/pchb/projekt_2004_01/informacne_listy/75.pdf
- Strategie bezpečnosti potravin, Vědecký výbor pro potraviny, http://www.chpr.szu.cz/vedvybor/dokumenty/stanoviska/stan_2005_13_deklas_OTC.pdf
- Agronavigátor, Ústav zemědělských a potravinářských informací, <http://www.agronavigator.cz/az/vis.aspx?id=76799>