

[Základní informace](#)[Ohlašovací prahy pro úniky a přenosy pro ohlašování do IRZ/E-PRTR](#)[H- a P-věty](#)[Základní charakteristika](#)[Použití](#)[Zdroje úniků](#)[Dopady na životní prostředí](#)[Dopady na zdraví člověka, rizika](#)[Celkové zhodnocení nebezpečnosti z hlediska životního prostředí](#)[Způsoby zjišťování a měření](#)[Další informace, zajímavosti](#)[Informační zdroje](#)[Vývoj ohlašovaného množství za posledních 5 let \(kg/rok\)](#)[Vývoj počtu ohlašovatelů za posledních 5 let](#)

Základní informace

| | |
|-----------------------------------|---|
| Pořadové číslo látky v IRZ/E-PRTR | 74 |
| 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) |
|--|--|

Ohlašovací prahy pro úniky a přenosy pro ohlašování do IRZ/E-PRTR

| | |
|-------------------------------------|------|
| Úniky do ovzduší (kg/rok) | - |
| Úniky do vody (kg/rok) | 1 |
| Úniky do půdy (kg/rok) | 1 |
| Přenosy v odpadních vodách (kg/rok) | 1 |
| Přenosy v odpadech (kg/rok) | - |
| Rizikové složky životního prostředí | voda |

H- a P-věty*

Číslo CAS 688-73-3; Indexové číslo 56-35-9*

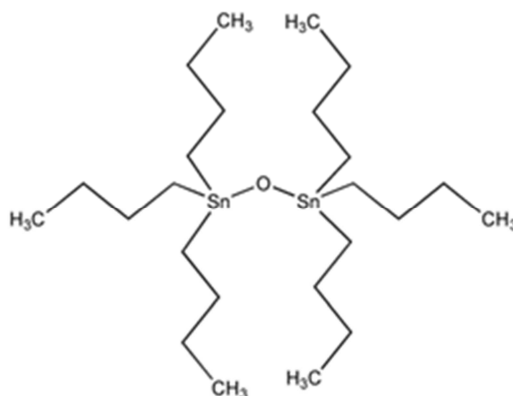
| Standardní věty o nebezpečnosti | Pokyny pro bezpečné zacházení |
|--|--|
| <p>H312 Zdraví škodlivý při styku s kůží</p> <p>H301 Toxický při požití</p> <p>H319 Způsobuje vážné podráždění očí</p> <p>H315 Dráždí kůží</p> <p>H372 Způsobuje poškození orgánů při prodloužené nebo opakované expozici</p> <p>H400 Vysoce toxický pro vodní organismy</p> <p>H410 Vysoce toxický pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky</p> | <p>P280 Používejte ochranné rukavice/ochranný oděv/ochranné brýle/obličejový štít.</p> <p>P302+P352 PŘI STYKU S KŮŽÍ: Omyjte velkým množstvím vody/</p> <p>P312 Necítíte-li se dobře, volejte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÍ STŘEDISKO /lékaře/...</p> <p>P362+P364 Kontaminovaný oděv svlékněte a před opětovným použitím vyperte.</p> <p>P270 Při používání tohoto výrobku nejezte, nepijte ani nekuřte.</p> <p>P301+P310 PŘI POŽITÍ: Okamžitě volejte TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÍ STŘEDISKO/ lékaře /...</p> <p>P330 Vypláchněte ústa.</p> <p>P305+P351+P338 PŘI ZASAŽENÍ OČÍ: Několik minut opatrně vyplachujte vodou. Vyjměte kontaktní čočky, jsou-li nasazeny, a pokud je lze vyjmout snadno. Pokračujte ve vyplachování.</p> <p>P337+P313 Přetrvává-li podráždění očí: Vyhledejte lékařskou pomoc/ošetření.</p> |

| | |
|--|---|
| | <p>P280 Používejte ochranné rukavice/ochranný oděv/ochranné brýle/obličejový štít.</p> <p>P302+P352 PŘI STYKU S KŮŽÍ: Omyjte velkým množstvím vody</p> <p>P332+P313 Při podráždění kůže: Vyhledejte lékařskou pomoc/ošetření.</p> <p>P260 Nevdechujte prach/dým/plyn/ mlhu/páry/ aerosoly.</p> <p>P314 Necítíte-li se dobře, vyhledejte lékařskou pomoc/ošetření.</p> <p>P273 Zabraňte uvolnění do životního prostředí.</p> <p>P391 Uniklý produkt seberte.</p> |
|--|---|

* Indexové číslo, harmonizovaná klasifikace dle přílohy VI, nařízení (ES) č. 1272/2008, ve znění pozdějších předpisů.

Základní charakteristika

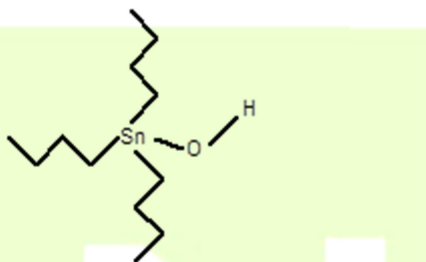
Tributylcínové sloučeniny patří mezi organické deriváty cínu. Charakteristickými vlastnostmi jsou kovalentní vazba mezi atomy uhlíku a atomem cínu a obecný vzorec $(n-C_4H_9)_3 SnX$, kde X je anion. Jako anion může být přítomna celá řada iontů, např. chloridový, bromidový, fluoridový, jodidový, hydroxylový, 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 obrázek 1).



Obrázek 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 $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ a varu $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 obrázku 2.



Obrázek 2: Struktura tributylcín-hydroxidu

Použití

Tributylcínové sloučeniny jsou účinnou složkou biocidů používaných pro kontrolu širokého spektra organismů. Používají se např. jako protiplísňové přípravky v chladicích systémech 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 plíží 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. vilejšů, bakterií nebo řas. Z důvodu vysoké fytoxicity 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 emisí 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 chladicích vodách, v textilním, kožedělném a papírenském průmyslu a použití jako prostředku na ochranu dřeva.

Mezi významné zdroje emisí 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. Organocínité 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 (hydrolýza, fotolýza) tak biologických (mikrobiální rozklad, metabolismus vyšších organismů) mechanismů. Za normálních hodnot pH však hydrolýza prakticky neprobíhá a fotolýza 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 potravy 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 (LC₅₀ mořských ryb se pohybuje mezi 1,5 – 36 µg.l⁻¹, LC₅₀ sladkovodních ryb kolísá od 13 do 240 µg.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 ng.l⁻¹. Toxicita pro mořské měkkýše (ústřice, škeble) a korýše (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, žlučovodů 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.

Způsoby zjišťování a měření

Odhad emisí 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 emitovaného 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 $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$, 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 NaBH_4 za vzniku těkavých hydridů) a separace plynovou chromatografií. Je možné také použít kapalinovou chromatografii s hmotnostním spektrometrem v kombinaci s ICP (indukčně vázaná plasma).

Pokud je do životního prostředí vypouštěna odpadní voda o koncentraci například $10 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ tributylcínité sloučeniny, je ohlašovací práh pro emise a přenosy do vody dosažen při vypouštění $100\,000 \text{ m}^3$ 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 ji věnujeme pár slov. Používání protiúsadových nátěrů je nutné. Uvádí se, že neošetřená loď může za 6 měsíců na moři „nasbírat“ až 150 kg/m^2 nejrůznějších úsad a nárůstů. Pro loď o ponořené ploše například $40\,000 \text{ m}^2$ 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.

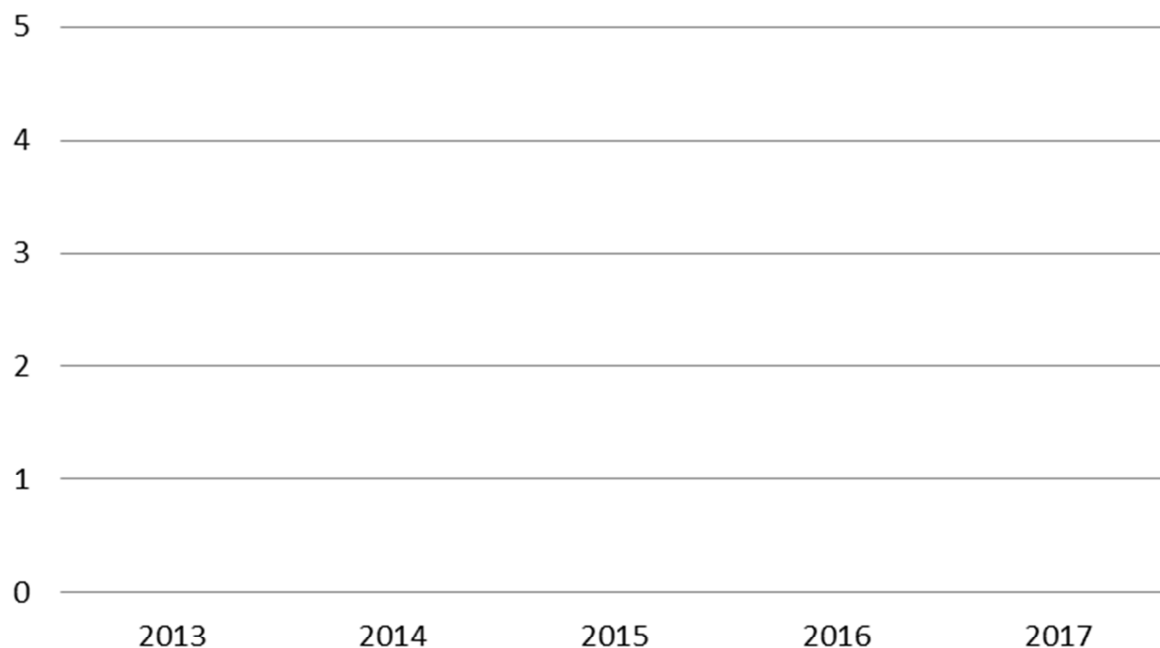
- Úroveň expozice organickým sloučeninám cínu ani u extrémních spotřebitelů nepřesáhla navržený skupinový tolerovatelný denní příjem.
- Organické sloučeniny cínu proto není nutné zařazovat do rutinních monitoringů. Náhodná kontrola u dovozů mořských produktů však může být užitečná.
- Výše řečené pro 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

- Encyklopedie Wikipedia, <https://cs.wikipedia.org/wiki/Tributylc%C3%ADn>
<https://en.wikipedia.org/wiki/Tributyltin>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, <https://www.atsdr.cdc.gov>
- Hazardous Substance Fact Sheets, State of New Jersey Department of Health, <http://www.state.nj.us/>
- Ekotoxikologická databáze, www.piskac.cz/ETD
- Environment Agency, <https://www.gov.uk/government/organisations/environment-agency>
- IPCS Intox Databank, <http://www.intox.org/shutdown.html>
- National Safety Council, <http://www.nsc.org/Pages/home-old.aspx>
- Scorecard, The Pollution Information Site, http://scorecard.goodguide.com/chemical-profiles/summary.tcl?edf_substance_id=+688-73-3
- PubChem, Open Chemistry Database, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tributyltin_chloride
- Toxicological Data Network, <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~4iwPDW:1>
- Centers for Disease Control and Prevention, <https://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng1282.html>
- E.P.A. IRIS, https://cfpub.epa.gov/ncea/iris2/chemicalLanding.cfm?substance_nمبر=349
- Exonet Extension Toxicology Network, <http://extoxnet.orst.edu/pips/tributyl.htm>
- Cornell University, Pesticide Management Education Program <http://pmp.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/pyrethrins-ziram/tributyltin-ext.html>
- 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>
- ORTEP, Organotin Environmental Programme, <http://www.ortepa.org/pages/b1pt5.htm>

- Greenwood A.A., Earnshaw A.: Chemie prvků, Informatorium, 1993



Vývoj ohlašovaného množství za posledních 5 let (kg/rok)**Vývoj počtu ohlašovatelů za posledních 5 let**