



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

CÍN A JEHO SLOUČENINY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

TIN AND HIS SPECIES IN THE ENVIRONMENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MARKÉTA BUŠINOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. HELENA DOLEŽALOVÁ
WEISSMANNOVÁ, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0387/2009** Akademický rok: **2009/2010**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Markéta Bušinová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)
Vedoucí práce **Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Cín a jeho sloučeniny v životním prostředí

Zadání bakalářské práce:

Rešerše k tématu cín a jeho sloučeniny v životním prostředí: vlastnosti cínu a jeho sloučenin, vstup cínu do ŽP, koloběh mezi jednotlivými složkami ŽP, analytické metody ke stanovení cínu a jeho specií v ŽP

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Markéta Bušinová
Student(ka)

Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.
Vedoucí práce

Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Předložená bakalářská práce je rešeršního charakteru na téma Cín a jeho sloučeniny v životním prostředí. Zabývá se především dopady anorganických a organických sloučenin cínu na složky životní prostředí. Shrnuje dostupné informace o vlastnostech cínu a jeho sloučenin, vstupu cínu a jeho sloučenin do složek životního prostředí, koloběhem a výskytem specií ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech.

ABSTRACT

Presented bachelor thesis is background research on tin and his species in the environment. Mainly deals with the effects of inorganic and organic compounds of tin on elements of environment. The work resumes accessible information about properties of tin and his compounds, entry of tin and his compounds into the elements of environment, cycle and occurrence of tin speciation in water, soils, sediments and biological materials.

Klíčová slova

Cín, specie, voda, půda, sedimenty, biotické matrice

KEYWORDS

Tin, specie, water, soil, sediments, biotic matrices

BUŠINOVÁ, M. *Cín a jeho sloučeniny v životním prostředí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 32 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí bakalářské práce Mgr. Heleně Doležalové Weissmannové, Ph.D. za vedení a konzultace.

Ráda bych poděkovala vedoucímu oddělení anorganických analýz Ing. Zdeňku Ježkovi ze Zdravotního ústavu se sídlem v Jihlavě, který mi poskytl materiál k toxikologickým vlastnostem cínu a jeho sloučenin.

1	OBSAH	
2	ÚVOD	6
3	CÍN A JEHO SLOUČENINY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ	7
3.1	ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA	7
3.2	FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI	8
3.3	ANORGANICKÉ SLOUČENINY CÍNU	9
3.3.1	HYDRIDY	9
3.3.2	HALOGENIDY	10
3.3.3	OXIDY, HYDROXIDY A SULFIDY	10
3.3.4	SOLI OXOKYSELIN	11
3.3.5	SLOUČENINY S VAZBOU KOV-KOV	11
3.4	ORGANICKÉ SLOUČENINY CÍNU	11
3.4.1	MONOORGANOCÍNIČITÉ A DIORGANOCÍNIČITÉ SLOUČENINY	12
3.4.1.1	<i>Dialkylcín</i>	12
3.4.2	TRIORGANOCÍNIČITÉ SLOUČENINY	13
3.4.2.1	<i>Tributylcín</i>	13
3.4.2.2	<i>Trifenylcín</i>	14
3.4.2.3	<i>Trimethylcín a triethylcín</i>	14
3.4.3	TETRAORGANOCÍNIČITÉ SLOUČENINY	15
3.5	CÍN V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ A JEHO SPECIACE	15
3.5.1	CÍN VE VODÁCH	16
3.5.2	CÍN V PŮDĚ A SEDIMENTU	19
3.5.2.1	<i>Interakce s půdními komponenty a sedimenty</i>	20
3.5.3	CÍN V OVZDUŠÍ	21
3.5.4	CÍN V BIOLOGICKÝCH MATERIÁLECH	21
3.5.5	CÍN V POTRAVINÁCH	22
3.6	KOLOBĚH CÍNU V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ	23
3.6.1	DEGRADACE	25
3.6.1.1	<i>Fotolytická degradace</i>	25
3.6.1.2	<i>Biologická degradace</i>	25
3.6.1.3	<i>Chemická degradace</i>	25
3.6.2	BIOAKUMULACE	26
3.6.3	METHYLACE A BIOMETHYLACE	26
4	ZÁVĚR	29
5	SEZNAM LITERATURY	30
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	32

2 ÚVOD

Cín se v přírodě vyskytuje pouze ve sloučeninách. Některé studie naznačují, že cín je pro člověka nezbytný stopový prvek. V životním prostředí se cín vyskytuje v anorganických i organických formách a to jak přirozeně, tak vlivem antropogenní činnosti. Mezi anorganické sloučeniny, které se v přírodě vyskytují přirozeně, patří různé minerály, z nichž nejvýznamnější je cínovec. Přirozeně se v životním prostředí vyskytují i organické sloučeniny cínu, jsou produktem procesu metylace, kdy se anorganický cín přeměňuje na cín organický. Vlivem lidské činnosti se sloučeniny cínu dostávají do prostředí svou výrobou, distribucí a použitím. Zejména vodní prostředí a sedimenty byly znečištěny organickými sloučeninami cínu díky jejich širokému využití především jako biocidních přípravků.

Z toxikologického hlediska jsou významné především organické sloučeniny cínu. Jejich toxikologické vlastnosti záleží na charakteru skupin, které jsou vázány na atom cínu a bylo proto třeba vyvinout analytické metody, které by rozlišily formu, ve které se daná sloučenina ve vzorku vyskytuje. Obecně roste toxicita od monoorganocíničitých sloučenin přes diorganocíničité sloučeniny až k triorganocíničítým sloučeninám.

Sloučeniny cínu lze nalézt ve všech složkách životního prostředí. Tyto sloučeniny se snadno akumulují v tělech vodních živočichů, což je jedna z cest vstupu cínu do člověka. Zároveň dochází k výrazné adsorpci organocíničitých sloučenin z vody do sedimentů, odkud se tyto perzistentní škodliviny mohou po čase opět desorbovat. Důležitým procesem v koloběhu cínu a jejich sloučenin je již zmíněná metylace. K degradaci organocíničitých sloučenin může docházet abiotickou i biotickou cestou. Hlavními cestami je odbourávání za pomoci UV záření, které ztrácí význam v hlubších vrstvách materiálu, biologická degradace, ve které hrají důležitou roli různé bakterie a některé druhy řas, a degradace chemická.

3 CÍN A JEHO SLOUČENINY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

3.1 Základní charakteristika

Cín patří k nejstarším kovům, které lidstvo zná. Toto tvrzení je doloženo nálezem cínu ve středověkých bronzových nástrojích či zmínkách o cínu, které lze nalézt v prvních knihách Starého zákona. Výroba cínu se datuje do let 3 500 až 3 200 př. Kr. V sumerském městě Ur byly nalezeny bronzové nástroje obsahující 10 až 15 % Sn ve slitině s mědí a pájka jako slitina Sn a Pb byla popsána v roce 79 po Kr. [1].

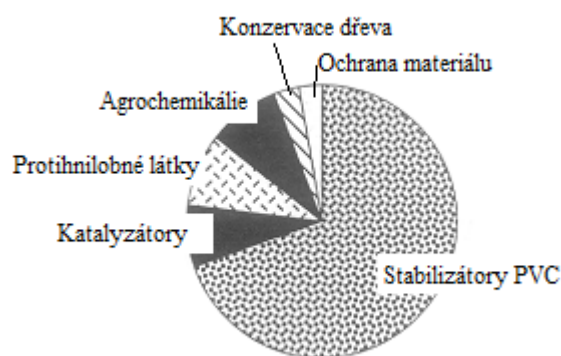
V přírodě se cín vyskytuje pouze ve sloučeninách, nejčastěji ve formě SnO_2 , který je znám také pod názvem cínovec neboli kasiterit. Cínovec se vyskytuje v těžitelném množství jen na málo místech zemského povrchu, a to buď v primárních nalezištích, nebo v sekundárních náplavách v podobě jemných zrn či šupinek. Světové zásoby cínu se odhadují na 5 milionů tun kovu. Celosvětová produkce čerpá z 98% z nalezišť v Peru, Indonésii, Nigérii, území bývalého Sovětského svazu, v Bolívii a na Malajském poloostrově. V poslední době byla významná ložiska cínových rud objevena v Austrálii [2, 3].

Cín se z SnO_2 získává redukcí uhlíkem (koksem):



Pro výrobu cínu se využívají plamenové pece vyhřívané na 1 200 až 1 300 °C. Technologie výroby cínu zohledňuje fakt, že v rudě je přítomno Fe, které dává výslednému produktu nepřijatelné vlastnosti. Výroba je proto dvojestupňová. Roztavený znečištěný cín se po redukcí uhlíkem intenzivně míchá v kontaktu s atmosférickým kyslíkem, aby se železo zoxidovalo [1, 2, 4].

Pro svou malou pevnost se cín málokdy používá jako čistý kov. Využití nachází spíše ve slitinách, jako ochranná vrstva jiných kovů (pocínování) nebo v obalové technice. Využívají se různé druhy slitin, které mají vlastnosti závislé na obsahu různých prvků. Například pájka (slitina cínu a olova) může obsahovat Cd, Ga, In či Bi pro lepší tavitelnost, cínová slitina (slitina cínu, antimonu a mědi) může být tvarována do libovolného tvaru. V obalové technice se dnes používá výhradně pro povrchovou ochranu ocelových konzervových plechů před korozi. Od ostatních aplikací (fólie, staniolu atd.) se kvůli celosvětovému deficitu cínu upustilo. Dále se používá v keramickém průmyslu jako kalivo glazur nebo jako základ žlutých, modrošedých a růžových pigmentů. SnCl_4 a oxidy cínu se využívají jako heterogenní katalyzátory. V medicíně a farmacii se používal jemný práškový cín ve směsi s oxidem cínatým jako prostředek proti střevním parazitům. SnCl_4 v podobě par slouží při tvrzení čerstvě vyrobených skleněných lahví, kdy na povrchu vytvoří neviditelný transparentní film SnO_2 , který je inkorporován do povrchu skla. Tím se dosáhne větší pevnosti skla a zlepší jeho odolnost proti oděru. Silnější vrstvy filmu jsou elektricky vodivé a po vhodném dopování ionty Sb a F je lze využít jako elektrody, jako součásti elektroluminiscenčních záření. Cín co do rozmanitosti použití svých organokovových sloučenin stojí na prvním místě před ostatními kovy. Organocínité sloučeniny nacházejí uplatnění jako stabilizátory pro PVC, vytvrzovací činidla pro vulkanizaci silikonů za normálních teplot nebo jako zemědělské biocidy [1,2, 4, 5].



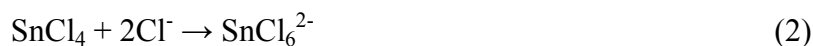
Obrázek 1: Odhadovaná roční spotřeba 35 000 tun organických sloučenin cínu v r. 1985 před zavedením předpisů o antifoulingových barvách [6].

3.2 Fyzikální a chemické vlastnosti

Cín je prvkem 14. skupiny periodické soustavy prvků s chemickou značkou Sn, která je odvozená od jeho latinského názvu *stannum*. Jde o měkký stříbřitý kov, který je v pořadí 48. nejzastoupenějším prvkem na Zemi. Jeho obsah v zemské kůře činí $2,1 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ [1, 7].

V závislosti na teplotě se cín vyskytuje ve třech krystalických modifikacích jako šedý cín, bílý cín a křehký cín. Bílý (β) cín existuje při teplotách mezi $13,2 \text{ }^\circ\text{C}$ a $161 \text{ }^\circ\text{C}$. Jde o měkký stříbrolesklý kov, který na vzduchu postupně ztrácí lesk díky tvorbě ochranné vrstvičky oxidu cíničitého. Jeho zahřátím nad $161 \text{ }^\circ\text{C}$ vzniká křehký (γ) cín. Šedý (α) cín vzniká skladováním bílého cínu při teplotách pod $13,2 \text{ }^\circ\text{C}$, vznikají krystalky šedého cínu, které způsobují rozpad cínu na prášek. Tento jev se označuje jako cínový mor [1].

Cín má elektronovou konfiguraci valenční vrstvy $ns^2 np^2$, přičemž na tvorbě σ vazeb se podílí především elektrony umístěné v np orbitalech, protože se stoupajícím protonovým číslem prvků 14. skupiny stoupá jejich kovový charakter a klesá schopnost elektronových párů umístěných v ns orbitalech podílet se na tvorbě vazeb. Cín může tvořit 4 kovalentní vazby s nekovy (například SnCl_4) a tyto sloučeniny mohou reagovat s Lewisovými zásadami za vzniku dvou dalších kovalentních vazeb. Například:



Vůči elektropozitivním partnerům vykazuje cín záporné oxidační stupně až do (-4), vůči elektronegativním partnerům kladné oxidační stupně (+2) a (+4) [4, 7].

Ve vodných roztocích ještě cín vykazuje amfoterní vlastnosti. Sloučeniny cínaté se řadí mezi oxidační činidla, protože snadno oxidují na sloučeniny cíničitě. Cín je při obvyklé teplotě odolný vůči působení vzduchu, vody a zředěným roztokům kyselin a zásad. S vodní parou však reaguje za vzniku SnO_2 a vodíku. Silné kyseliny a hydroxidy ho rozpouštějí za uvolnění vodíku. Cín snadno reaguje s chlorem a bromem za chladu a s fluorem a jodem při zahřátí za vzniku SnX_4 . Při zahřátí se sírou či selenem reaguje za vzniku chalkogenidů Sn^{II} a Sn^{IV} dle poměru použitých složek. S telurem reaguje za vzniku SnTe [1, 4].

Tabulka 1: Některé atomové a fyzikální vlastnosti cínu [1].

Atomové číslo	50
Počet přirozených izotopů	10
Atomová hmotnost	118,69 g mol ⁻¹
Ionizační energie	I 708,4 kJ mol ⁻¹ II 1 411,4 kJ mol ⁻¹ III 2 942,2 kJ mol ⁻¹ IV 3 929,3 kJ mol ⁻¹
t_t	232 °C
t_v	2 623 °C
Elektronegativita	1,8
ΔH_t	7,07 kJ mol ⁻¹
ΔH_{vyp}	296 kJ mol ⁻¹
ΔH_{sl} (jednoatomový plyn)	300,7 kJ mol ⁻¹
ρ (20 °C)	α 5,769 g cm ⁻³ β 7,265 g cm ⁻³

3.3 Anorganické sloučeniny cínu

Cín tvoří větší množství sloučenin, z nichž některé vykazují toxické vlastnosti. Samotný cín není nijak nebezpečný, pouze požití velkého množství cínu vede ke zvracení. Cínové nebo pocínované nádoby a obaly potravin z pocínovaného plechu jsou hygienicky nezávadné. Kromě níže uvedených sloučenin patří mezi sloučeniny cínu pseudohalogenidy Sn^{IV} (kyanidy, azidy, isokyanatany, isoselenokyanatany a alkoxydy). Je známo všech 9 sloučenin chalkogenidů. Existují také monomerní sloučeniny, ve kterých atom cínu uplatňuje koordinační číslo 2. Obecně jsou cínaté sloučeniny toxičtější než sloučeniny cíničité, přičemž přítomnost huminových kyselin jejich toxicitu snižuje [1, 8, 9].

Z cínových materiálů se může uvolnit pouze malé množství cínu a lze tedy předpokládat, že biologická dostupnost anorganického cínu je touto cestou malá. Malé množství cínu však může být rozpuštěno v potravinách. Světová zdravotnická organizace stanovila nejvyšší přípustné množství cínu v potravinách na 250 mg·kg⁻¹, ale v České republice je pro poživatiny stanoveno nejvyšší přípustné množství 25 mg·kg⁻¹. Avšak cínové i cíničité soli jsou organismy špatně absorbovány a později se vyloučí močí. V experimentech bylo zjištěno, že cínu (II) se absorbuje 2,85% a cínu (IV) 0,64% [9, 10].

3.3.1 Hydridy

Mezi hydridy cínu patří stannan SnH₄ a distannan Sn₂H₆. Vyšší homology než distannan nebyly připraveny [1].

Stannan je plyn zvláštního organického zápachu. Převládá názor, že jde o látku velmi nebezpečnou, která působí na ústřední nervstvo. Stannan lze získat redukcí SnCl₄ etherickým roztokem LiAlH₄ nebo reakcí SnCl₂ s vodným roztokem NaBH₄. Stannan se za normální teploty pomalu rozkládá na Sn a H₂; je netečný vůči zředěným kyselinám a alkalickým

roztokům, koncentrovanějšími roztoky se však rozkládá, distannan je ještě méně stálý než stannan [1, 8].

3.3.2 Halogenidy

Cín s halogeny tvoří sloučeniny obecného vzorce SnX_2 a SnX_4 , přičemž struktury halogenidů cíničitých jsou ve srovnání se strukturami halogenidů cínatých mnohem jednodušší. Pro oba oxidační stavy jsou známy i komplexní halogenidy. Existuje také sloučenina Sn_3F_8 se smíšeným oxidačním číslem atomů Sn, který vzniká při oxidaci SnF_2 . Fluorid a chlorid cínatý mají dráždivé účinky zvláště na poškozenou kůži. Chlorid cíničitý je dýmající tuhá látka, bezvodý chlorid cíničitý je kapalina. Hydrolyzou chloridu cíničitého vzniká chlorovodík, který je příčinou dráždění kůže, očí a dýchacích cest [1, 8].

Účinky obou chloridů cínu byly sledovány na fytoplanktonu. Ukázalo se, že tyto sloučeniny mají značný vliv na růst a fotosyntézu fytoplanktonu sinice *Synechocystis aquatilis*. Oba chloridy způsobují v závislosti na koncentraci, pH a obsahu huminových kyselin inhibici růstu a způsobují snížení obsahu chlorofylu. Toxické účinky obou chloridů rostly s rostoucí hodnotou pH, naopak přítomnost huminových kyselin zmírňuje dopad chloridů cínu na tuto sinici. Výsledky studie zároveň ukázaly, že chlorid cíničitý je pro *Synechocystis aquatilis* méně toxický než chlorid cínatý [11].

3.3.3 Oxidy, hydroxidy a sulfidy

Cín tvoří oxid cínatý SnO , oxid cíničitý SnO_2 , oxidy se smíšeným oxidačním číslem a hydroxid cínatý $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Ze sulfidů lze připravit SnS a SnS_2 [1, 4].

SnO existuje v několika modifikacích (například modročerná, červená), jejichž struktury sestávají z pyramidálních jednotek $\{\text{SnO}_4\}$. Při teplotě nad $300\text{ }^\circ\text{C}$ se oxidují na SnO_2 . Oxid cínatý je amfoterní a snadno se rozpouští ve zředěných kyselinách za vzniku solí Sn^{II} nebo jeho komplexů. Rozpouštěním SnO v hydroxidech získáváme anionty $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ a při středních hodnotách pH oxo-hydroxo-formy jako například $[(\text{OH})_2\text{SnOSn}(\text{OH})_2]_2$ [1].

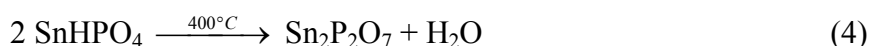
SnO_2 je sloučenina, která se vyskytuje v přírodě, a redukcí uhlíkem z ní získáváme cín. Oxid cíničitý je nerozpustný ve zředěných kyselinách a hydroxidech, rozpouští se však v roztavených hydroxidech alkalických kovů za vzniku $\text{M}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$. Tepelnou dehydratací lze posléze získat K_2SnO_3 , v němž Sn^{IV} neuplatňuje koordinační číslo 6, ale koordinační číslo 5 řetězením jednotek $\{\text{SnO}_3\}$. Různými chemickými úpravami SnO_2 lze dále získat také sloučeniny $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_4SnO_4 a $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{O}_7$. U lidí léta vystavených inhalaci jeho prachu či kouře jsou rentgenologicky patrné změny na plicích. Tento jev se označuje jako stannosa a neznamená prakticky žádné zdravotní poškození. [1, 4, 8].

Nejlépe charakterizovaný oxid se smíšeným oxidačním číslem je Sn_3O_4 s oxidačními čísly cínu (+2) a (+4) [4].

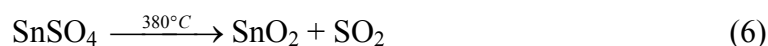
3.3.4 Soli oxokyselin

Dusičnany u cínu nejsou známy. Stálou sloučeninou je síran cínatý (SnSO_4) a existuje také mnoho solí s oxokyselinami fosforu, například $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ a $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ u Sn (+2), $\text{Sn}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ a SnP_2O_7 u Sn (+4) [4].

Produkty tepelného rozkladu cínatých solí jsou obecně závislé na pevnosti koordinace aniontu kyslíkaté kyseliny. V případě silných ligandů vznikají jiné cínaté sloučeniny, nedochází tedy k oxidaci Sn (+2) [1, 4]:



a v případě slabých ligandů dochází k vnitřní oxidaci na SnO_2 :



3.3.5 Sloučeniny s vazbou kov-kov

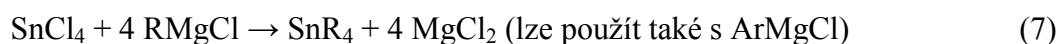
Důležitou vlastností cínu je jeho schopnost řetězení, ale není tak rozsáhlé jako u uhlíku a křemíku [1].

Redukcí sodíkem v kapalném amoniaku vznikají polyatomové anionty cínu s nezvyklými koordinačními polyedry. Lze je izolovat jako krystalické soli. Jsou to například $[\text{Sn}_5]^{2-}$ a $[\text{Sn}_9]^{4-}$ [4].

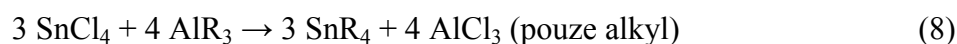
3.4 Organické sloučeniny cínu

Většinu organocínitých sloučenin lze považovat za deriváty $\text{R}_n\text{Sn}^{\text{IV}}\text{X}_{4-n}$, kde $n = 1$ až 4, sloučeniny SnR_2 nebo SnAr_2 jsou cyklické oligomery $(\text{Sn}^{\text{IV}}\text{R}_2)_x$. Alkyl nebo aryl skupiny jsou kovalentně vázány s centrálním atomem cínu. Organocínité sloučeniny připravujeme standardními metodami, z nichž jsou typické:

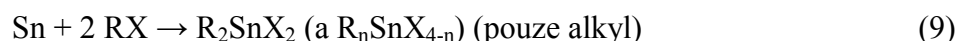
reakce Grignardova činidla:



reakce organohlinité sloučeniny:



přímé reakce:



Všechny výše uvedené způsoby přípravy organocínitých sloučenin se využívají v průmyslovém měřítku, v laboratorních podmínkách je běžná příprava pomocí Grignardova činidla [1, 4, 9].

Organické sloučeniny cínu jsou látky lipofilní, přičemž jejich lipofilita závisí na stupni alkylace či arylace na centrálním atomu cínu. Tyto sloučeniny mají pestrý účinek, který závisí na povaze a počtu organické skupiny vázané na kation Sn. Inhibují cholinesterázu, inhibují fosforylaci a deprimují dýchání, kumulují se v játrech. Předpokládá se, že organocínité sloučeniny jsou schopny reagovat s buněčnými membránami, což nakonec vede k jejich rozkladu. Tím se inhibují oxidační a fotochemické procesy. Organocínité sloučeniny mají vliv i na jiné biologické procesy (například na oxidaci lipidů v buňkách). Studie naznačují, že způsob vylučování značně závisí na typu sloučeniny. Organické sloučeniny cínu částečně přecházejí na anorganické [9, 12, 13, 14, 15].

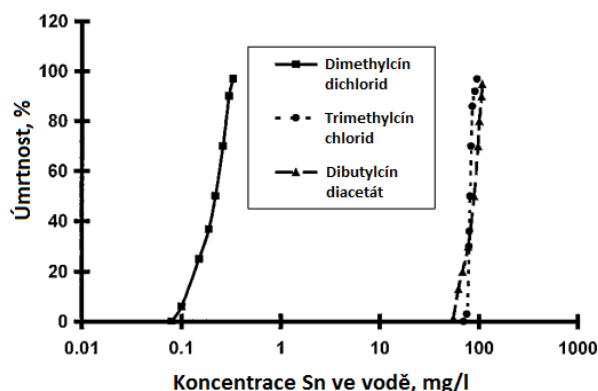
Většina účinků organických sloučenin cínu na člověka byla pozorována při náhodných otravách na pracovišti. Značná část organických sloučenin cínu je dráždivá pro oči, kůži a dýchací trakt. Kontakt s pokožkou může způsobit akutní popáleniny. Trifenylcín acetát, trimethylcín chlorid a triethylcín mají podobné účinky, patří mezi ně například bolest hlavy či ospalost. V roce 1954 ve Francii došlo k hromadné medicíně otravě Stalinonem (přípravek obsahující především diethylstanniumjodid), která si vyžádala přes sto obětí na životech. Těžké případy intoxikace byly popsány ztrátou vědomí, po kterém následuje koma, smrt nastala po komatu, srdečním selhání či křečích. Tato událost dala podnět k výzkumu toxikologie organických sloučenin cínu [13, 14].

3.4.1 Monoorganocínité a diorganocínité sloučeniny

Jen ve zcela výjimečných případech byly prokázány skutečně monomerní organokovové sloučeniny Sn^{II}. Diorganocínité a v menší míře monoorganocínité sloučeniny se používají jako stabilizátory a katalyzátory v plastikářském průmyslu. Monoalkylderiváty jsou nejméně toxické organické sloučeniny cínu. Dialkylderiváty vyvolávají při jednorázové aplikaci vyšších dávek šok a vedou ke smrti [1, 13, 14].

3.4.1.1 Dialkylcín

Zvýšená kontaminace mořských ekosystémů těžkými kovy se stala velkým problémem. Cín je jedním z kovů, který se v mořské vodě běžně vyskytuje, protože se jeho sloučenin často používalo do antifoulingových nátěrů lodí. Shopnost bioakumulace a schopnost usmrtit vodní organismus trimethylcín chloridem, dimethylcín dichloridem a dibutylcín diacetátem byla studována na mořském bezobratlém korýši *Artemia franciscana*. *Artemia franciscana* byly použity jako bioindikátory k posouzení výše uvedených účinků na vodní organismy. Z uvedeného grafu (obrázek 2) je patrné, že toxicita obou dialkylsloučenin je podobná a výrazně menší než trimethylcín chloridu [16].



Obrázek 2: Toxicita tří organických sloučenin sledována na *Artemia franciscana* [16].

3.4.2 Triorganocíníčitá sloučeniny

Triorganocíníčitá sloučeniny se používají jako moluskocidy (přípravky proti plžům), fungicidy (přípravky proti houbám) a akaricidy (přípravky proti roztočům) v zemědělství a jako konzervační činidla pro barvy, dřevo, textil, papír, kůže a sklářský průmysl. Tyto sloučeniny způsobují edém mozku (zvláště bílé hmoty) a jsou jedovatější než diorganocíníčitá sloučeniny. Působí narkoticky, vyvolávají rychle pokračující slabost a smrt. Triorganocíníčitá sloučeniny inhibují mitochondriální funkce, nejvýznamnějším procesem je inhibice oxidační fosforylace nebo hydrolýzy ATP [13, 14, 15].

3.4.2.1 Tributylcín

Tributylcínové sloučeniny představují poměrně širokou skupinu látek, které jsou organickými deriváty cínu. Jejich charakteristickým rysem je kovalentní vazba mezi atomy uhlíku a atomem cínu. Obecným vzorcem je $(n-C_4H_9)_3SnX$, kde X je anion (například ion: chloridový, hydroxylový, kyanidový, hydridový a další) [17].

Sloučeniny tributylcínu se dostávají do životního prostředí zejména z nátěrů lodí, uvolňováním z PVC trubek, z aplikace biocidů a prostředků na ochranu dřeva a díky kontaminaci vznikající při nedovoleném skladování odpadů obsahující tuto látku. Tato sloučenina je jednou z nejtoxičtějších antropogenních sloučenin, která byla zavedena do vodního prostředí. V roce 1950 se významně zvýšila jeho výroba, což mělo za následek zvýšení úrovně tributylcínu v životním prostředí. Vzhledem ke své schopnosti v prostředí přetrvat a bioakumulativním vlastnostem byl tributylcín klasifikován jako perzistentní organický polutant, který má vysokou toxicitu. Přibližně 95% tributylcínu ve vodním sloupci je vázáno na suspendované částice, včetně planktonu, zbytek je z velké části spojen s organickou hmotou a s organickými a anorganickými ligandy. Nicméně koncentrace tributylcínu v sedimentu je přibližně o tři řády vyšší než koncentrace ve vodním sloupci. V půdě se deriváty tributylcínu rozkládají v závislosti na přístupu vzduchu, za aerobních podmínek trvá rozklad 1 – 3 měsíce, za anaerobních podmínek až dva roky. Po doporučení Mezinárodní námořní organizace v roce 2002, bylo ve většině zemí omezeno jeho použití

jako antifoulingových nátěrů. Z nařízení Evropského parlamentu byl tributylcín zařazen do Integrovaného registru znečišťování. Prahová hodnota úniků do vody, do půdy a v odpadních vodách je $1 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1}$ [6, 28, 35].

Expozice lidské kůže tributylcínem vyvolává dráždivý účinek. Tributylcín vykazuje vysoký toxický efekt dokonce i při nízkých koncentracích, způsobuje chronické a akutní otravy nejcitlivějších vodních organismů, jako jsou řasy, zooplankton, měkkýši a larvy. Organismům, jako jsou hlemýždi, poškozují sloučeniny tributylcínu reprodukční soustavu, což vede až k neplodnosti. Smrtící koncentrace jsou v závislosti na vodním druhu v rozmezí $0,04 \pm 16 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ [12, 16, 20].

3.4.2.2 Trifenylcín

Sloučeniny trifenylcínu jsou trifenylové deriváty čtyřmocného cínu s obecným chemickým vzorcem $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$, kde X představuje anion (nejčastěji chloridový, octanový či hydroxidový). Fyzikální a chemické vlastnosti těchto sloučenin závisí druhu aniontu [21].

Deriváty trifenylcínu jsou používány po celém světě jako zemědělské fungicidy, herbicidy, repelenty na hmyz a hlodavce apod. U ryb byla pozorována značná bioakumulace lipofilních sloučenin trifenylcínu. Odstranění těchto sloučenin je pomalým procesem, proto jsou sloučeniny trifenylcínu považovány za pomalu působící toxické sloučeniny s dlouhodobým účinkem. Mnohé studie ukazují, že trifenylcínité sloučeniny mají selektivní toxické účinky na imunitní systém kuřat, potkanů, morčat a myší. Dochází k poklesu počtu lymfocytů a leukocytů spolu s atrofií sleziny a brzlíku. Bylo prokázáno, že trifenylcín a tributylcín mohou výrazně reagovat s jaterním mikrosomálním cytochromem P450 v mořských a sladkovodních rybách, což vede k ničení přirozených enzymů a inhibici enzymové aktivity [22, 23].

Rozklad trifenylcínu probíhá prostřednictvím postupné defenylace a to zejména pomocí biodegradace a rozkladu UV zářením. Poločas rozkladu této sloučeniny se odhaduje na několik dnů až týdnů v závislosti na teplotě, intenzitě slunečního záření a aerobních podmínkách. Z nařízení Evropského parlamentu byl trifenylcín zařazen do Integrovaného registru znečišťování. Prahová hodnota úniků do vody, do půdy a v odpadních vodách je $1 \text{ kg} \cdot \text{rok}^{-1}$ [21].

3.4.2.3 Trimethylcín a triethylcín

Trimethyl- a triethylcín poškozují zejména nervový systém, ale jejich toxické projevy jsou velmi odlišné. Zatímco trimethylcín způsobuje léze v určitých regionech velkého mozku, triethylcín působí uvnitř míchy. Triethylcín acetát je pro savce nejtoxičtější sloučenina organocínu. Ovlivňuje myelinové pochvy, což způsobuje rozsáhlý otok v bílé hmotě mozkové a dochází k postižení neuromotorické funkce. Intoxikace lidí vedla k nevolnosti, závratím, poruchám vidění a křečím. Trimethylcín je ve vodě nejvíce rozpustná organická sloučenina cínu, která je toxická pro buňky ledvin a poškozuje imunitní funkce. Trimethylcín dále způsobuje atrofii a degeneraci neuronů, rovněž způsobuje otok neuronů v mozkovém kmeni a míše. To se projevuje u savců třesem a záchvaty, u lidí jsou příznaky ústního a inhalačního požití poruchy paměti, agrese, záchvaty a porucha koordinace pohybů [12, 15, 24, 25, 26].

Tabulka 2: Letální dávky některých organických sloučenin cínu pro kysu, podané perorálně [13].

Sloučenina	Vzorec	Letální dávka (g · kg ⁻¹)
Dimethylcínchlorid	C ₄ H ₁₀ Cl ₂ Sn	0,1600
Dibutylcínchlorid	C ₈ H ₁₈ Cl ₂ Sn	0,1500
Dibutylcínoxid	C ₈ H ₁₈ OSn	0,0449
Triethylcínacetát	C ₈ H ₁₈ O ₂ Sn	0,0040
Triethylcínhydrogensulfát	C ₆ H ₁₆ SSn	0,0100
Trimethylcínacetát	C ₅ H ₁₂ O ₂ Sn	0,0091
Tripropylcínacetát	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Sn	0,1183
Tributylcínacetát	C ₁₄ H ₃₀ O ₂ Sn	0,3802
Tributylcínchlorid	C ₁₂ H ₂₇ ClSn	0,1290
Trifenylcínhydroxid	C ₁₈ H ₁₆ OSn	0,0460
Tribenzylcínformát	C ₂₂ H ₂₂ O ₂ Sn	0,3120
Tribenzylcínchlorid	C ₂₁ H ₂₁ ClSn	0,1750
Tetraethylcín	C ₈ H ₂₀ Sn	0,0159

3.4.3 Tetraorganocínité sloučeniny

Tetraorganocínité sloučeniny se používají jako meziprodukty při výrobě jiných derivátů. Tyto sloučeniny připomínají svými fyzikálními vlastnostmi odpovídající uhlovodíky, ale mají větší hustotu, index lomu apod. Jde o bezbarvé, monomerní, těkavé kapaliny či pevné látky. Za normálních podmínek vzdorují hydrolyze i oxidaci, ale po zapálení shoří na oxid cínitý. Snadnost štěpení vazby Sn—C halogeny nebo jinými činidly závisí na povaze organické skupiny. V organismu se tetraalkylderiváty mění na trialkylderiváty, čímž se vysvětluje jejich pozdější toxický efekt [1, 12, 13, 14].

3.5 Cín v životním prostředí a jeho speciace

Díky svému širokému využití se může cín dostávat do životního prostředí při své výrobě, dopravě, distribuci a následném používání. Proto se cín v životním prostředí vyskytuje vlivem antropogenní činnosti a to ve všech složkách životního prostředí (hlavně ve vodním prostředí). Koncentrace anorganického cínu v ovzduší, půdě a vodě jsou obvykle nízké, výjimku tvoří pouze oblasti s minerály obsahujícími cín a průmyslové oblasti, kde dochází ke zpracování cínu. Organocínité sloučeniny se však v životním prostředí vyskytují i přirozeně a to především vlivem metylačních procesů. Sloučeniny cínu mají lipofilní charakter, který je příčinou jejich hromadění v sedimentech a vodní floře a fauně. Sloučeniny cínu sice mohou podléhat biochemickým transformacím, z nichž některé mají detoxikační charakter, ale zároveň jsou tím často negativně ovlivněny dané organismy. Obzvláště důležitá je akumulace tributylcínu v sedimentech. Přístavní sedimenty mohou být znečištěny biocidy až několika mg · kg⁻¹. Toto znečištění představuje nebezpečí především pro zdraví zvířat a rostlin, které žijí poblíž země či v sedimentu [6, 9, 12, 27, 28].

V pitné vodě se cín nachází ojediněle, v mořské vodě je obsaženo asi 0,003 mg cínu na litr. V ovzduší se cín nachází ve velmi nízkých koncentracích, v průměru kolem $0,01 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ a interakce z tohoto zdroje jsou tedy zanedbatelné. Naopak v lišejnících byl zjištěn vysoký obsah cínu. Většina potravin přirozeného původu obsahuje stopová množství cínu, přičemž existují výrazné regionální rozdíly [10, 12].

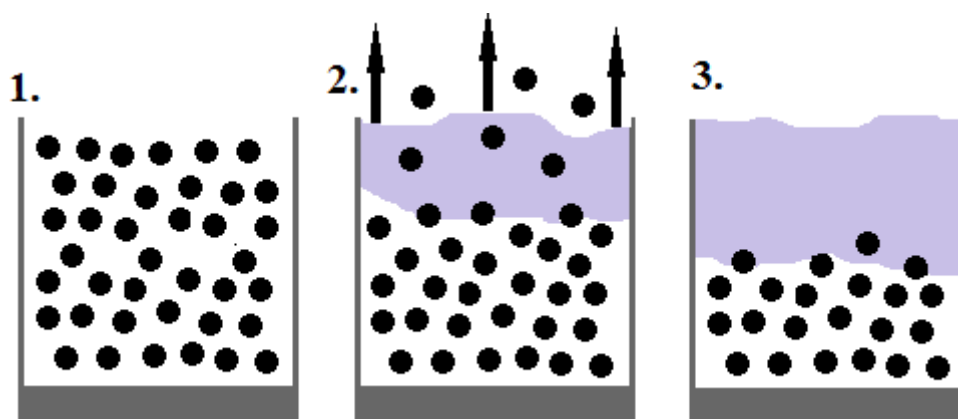
Různé toxikologické účinky a vlivy jednotlivých sloučenin těžkých kovů a metaloidů na živé organismy vedly ke snahám o analytické rozlišení (speciaci) různých forem vazby prvků ve vzorcích životního prostředí. Termín speciace má dnes dva významy. Používá se jako synonymum k výrazu speciální analýza, označuje tedy postup, který vede k rozlišení či stanovení jednotlivých forem prvků ve studovaném vzorku. Druhým významem slova speciace je fyzikálně-chemický stav prvku, tedy forma či formy prvku, v kterých se prvek ve vzorku vyskytuje. Pro selektivní analýzu cínu se používají techniky založené na kombinaci chromatografické separační techniky s citlivou selektivní detekční technikou jako je atomová absorpční spektrometrie, hmotnostní spektrometrie, atomová emisní spektrometrie či plamenový fotometrický detektor [12, 29].

Stopová množství cínu se nejčastěji stanovují absorpční spektrofotometrií. V konzervovaných poživatinách, ovocných šťávách a dalších vzorcích biologického materiálu byla dosažena plamenovou technikou citlivost $0,5 \text{ mg Sn} \cdot \text{kg}^{-1}$. Stanovovat cín současně s dalšími kovy umožňuje emisní spektrometrie, která se využívá pro stanovení obsahu cínu v ovzduší, ve vodě, potravinách, ovoci a zelenině a v biologických vzorcích. Pro stanovení cínu v geologických vzorcích se nejvíce používá neutronová aktivační analýza. Dalšími metodami pro stanovení cínu v různých materiálech jsou rentgenová fluorescence, polarografie, anodová rozpouštěcí volumetrie a další elektrochemické metody. Bylo rovněž vypracováno mnoho spektrofotometrických metod [10].

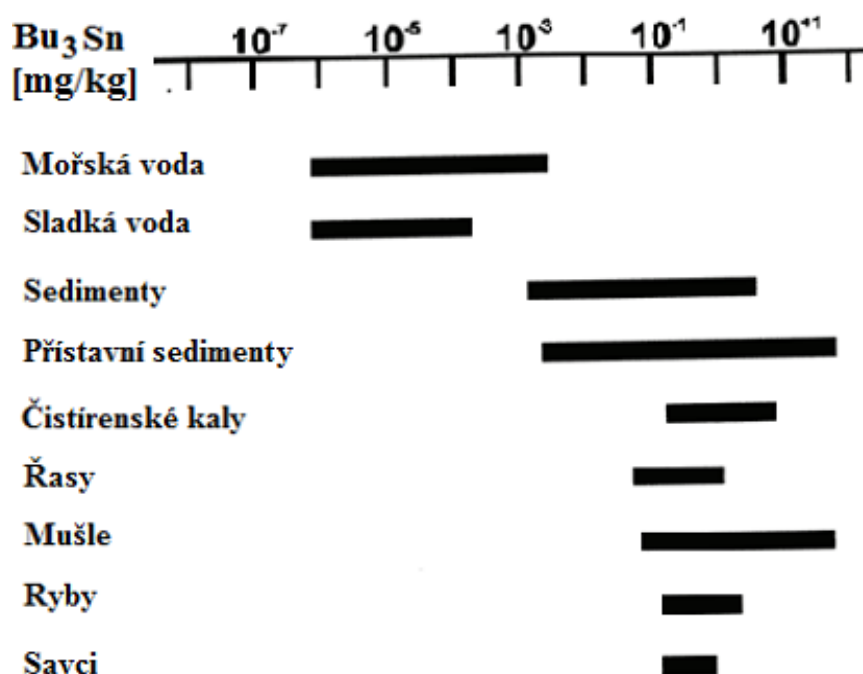
3.5.1 Cín ve vodách

Obsah kovů ve vodách je ovlivněn chemickými a především fyzikálně-chemickými procesy. Díky svému lipofilnímu charakteru mají sloučeniny cínu schopnost hromadit se sedimentu a ve vodní flóře a fauně. Při bioakumulaci se buňka obohacuje proti koncentračnímu gradientu, tento aktivní přestup je ireverzibilní. Například úroveň tributylcínu může v měkkých tělech mořských *Prosobranchiata* dosáhnout až 300 000 krát větší úroveň než okolní mořská voda (některé orgány mají bioakumulační faktory až $1,8 \times 10^6$) [27, 28].

Díky intenzitě používání organických sloučenin cínu jako tepelných a světelných stabilizátorů pro PVC, pesticidů, fungicidů a antifoulingových barev, došlo ke znečištění vod. Přestože bylo používání tributylcíničitých sloučenin v antifoulingových barvách v několika zemích omezeno, jsou butylcíničité sloučeniny stále přítomny ve vodních ekosystémech a to zejména v oblastech s intenzivní lodní dopravou. Biocidy v antifoulingových nátěrech jsou smíšené s matricí barvy a do vodního prostředí se uvolňují pomocí difuze. Po aplikaci dochází k vysoké rychlosti uvolňování, která s časem klesá, ale je stále nekontrolovatelná. Mikrokanálový povrch barvy může být ucpaný, to inhibuje další uvolňování toxických komponent (obrázek 3). Obecně pak platí, že biologická dostupnost kovů v přírodních vodách a sedimentech je ovlivněna tvrdostí vody, alkalitou, pH, teplotou, složením a koncentrací dalších iontů a obsahem organického uhlíku v příslušném prostoru [9, 12, 30].



Obrázek 3: Vyplavování molekul biocidu z antifoulingových nátěrů lodí [12].



Obrázek 4: Rozsah koncentrace tributylcínu v různých environmentálních vzorcích [12].

Byla provedena studie, která zjišťovala obsah organických sloučenin cínu u německého pobřeží Severního moře a v řece Labe. Výsledky shrnuté v tabulce 3 ukazují přítomnost několika druhů organocínitých sloučenin ve vzorcích této vody.

Tabulka 3: Distribuce organocínicích sloučenin ve vodných a prašných vzorcích z Labe a pobřeží Severního moře (v $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) [30].

Místo	MMT ¹	DMT ²	TMT ³	MBT ⁴	DBT ⁵	TBT ⁶
Eckwarderhörne	$3,2 \pm 0,7$	$8,5 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,8$	$35,7 \pm 6,0$	$15,7 \pm 3,0$	$4,3 \pm 1,0$
Cuxhaven	$3,7 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,2$	$5,6 \pm 1,0$	$33,0 \pm 16,0$	$51,0 \pm 8,0$	-
Cumlosen	-	$3,6 \pm 0,3$	$11,0 \pm 2,0$	$16,3 \pm 2,0$	$12,0 \pm 0,3$	-
Barby	-	$4,4 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$19,0 \pm 2,4$	$4,6 \pm 0,2$	-
Zehren	-	-	-	$16,0 \pm 0,5$	$15,8 \pm 1,4$	-
Prossen	-	-	-	$15,0 \pm 3,0$	$23,0 \pm 2,0$	$3,0 \pm 1,0$

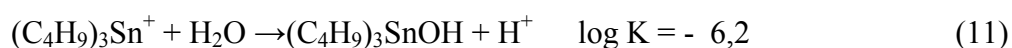
- obsah organocínicích sloučenin nebyl zaznamenán



Obrázek 5: Mapa s místy odběru organocínicích sloučenin ve vodných a prašných vzorcích z Labe a pobřeží Severního moře

-
- ¹ monomethylcín
 - ² dimethylcín
 - ³ trimethylcín
 - ⁴ monobutylcín
 - ⁵ dibutylcín
 - ⁶ tributylcín

Speciace organocínitých sloučenin ve vodách závisí na hodnotě pH a na koncentraci chloridů. Z níže uvedených rovnic a hodnot je zřejmé, že v kyselém prostředí budou převládat formy kationové a v prostředí alkalickém budou převládat molekuly bez náboje:



Při pH 8 (normální pH mořské vody) jsou převládajícími sloučeninami tributylcín hydroxid a tributylcín uhličitán [12, 27].

3.5.2 Cín v půdě a sedimentu

Ke kontaminaci půd přispívá používání agrochemikálií a atmosférická depozice tuhých částic. Speciační analýza organických i anorganických forem cínu v půdě a sedimentu využívá po úpravě vzorku instrumentálních metod, jako jsou atomová absorpční spektrometrie, hmotnostní spektrometrie a pod. Jako extrakční činidla se používají buď roztoky neutrálních solí (CaCl_2 nebo MgCl_2), acetátové či oxalátové tlumivé roztoky chelatačních činidel (EDTA nebo DTPA), redukčních činidel ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), silné kyseliny a oxidační činidla (HCl , HNO_3 , HClO_4 , HF , H_2O_2) nebo roztoky alkálií (NaOH , Na_2CO_3). Pro speciační analýzu lze použít buď sekvenční extrakci řadou extrakčních činidel o rostoucí účinnosti, nebo paralelní extrakci původního vzorku jednotlivými činidly. Nejčastější postup sekvenční extrakce je dle Tessiera (tabulka 4) [29].

Tabulka 4: Sekvenční extrakce stopových prvků ze vzorků půd a sedimentů podle Tessiera [29].

Krok	Izolovaná frakce	Extrakční činidlo
1	Iontově výměnný podíl	$1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ MgCl}_2$, pH = 7
2	Podíl vázaný na uhličitany	$1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaOAc} + \text{HOAc}$, pH = 5
3	Podíl vázaný na oxidy Mn a Fe	$0,04 \text{ l mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ v 25 % HOAc
4	Podíl vázaný na organické látky a sulfidy	30 % $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$, pH = 2 / NH_4OAc
5	Zbytkový podíl (vázaný v silikátové matici)	rozklad $\text{HF} + \text{HClO}_4$ (2:1)

Tabulka 5: Porovnání koncentrací butylcíničných sloučenin v sedimentech
($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ suché váhy) [12].

Místo	Hloubka (cm)	MBT ⁴	DBT ⁵	TBT ⁶
Řeka San Pedro, Španělsko	0 - 10	$1,9 \cdot 10^{-3}$ - $6,1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$ - $8,7 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$ - $11,1 \cdot 10^{-3}$
Řeka Guadalete, Španělsko	0 - 10	$1,6 \cdot 10^{-2}$ -129	$20,5 \cdot 10^{-3}$ -0,51	$26,5 \cdot 10^{-3}$ - $60,1 \cdot 10^{-2}$
Záliv Cadiz, Španělsko	0 - 10	$1,2 \cdot 10^{-3}$ - $3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$ - $5,2 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$ - $22,5 \cdot 10^{-2}$
Záliv Arcachon, Francie	0 - 51	$0,6 \cdot 10^{-2}$ - $15,6 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$ - $41,4 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$ - $16,1 \cdot 10^{-2}$
Záliv San Diego, Kalifornie	0 - 6	$0,2 \cdot 10^{-2}$ - $18,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$ - $26,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$ - $24,2 \cdot 10^{-2}$
Pearl Harbor, Hawai	0 - 6	$0,5 \cdot 10^{-2}$ - $53,3 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$ - $36,7 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$ -2,83
Westeinder, Nizozemsko		$6 \cdot 10^{-3}$ -0,1	$6 \cdot 10^{-3}$ - $9,6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$ -0,52
Jezero Lemán, Švýcarsko		$18,6 \cdot 10^{-2}$	$29,5 \cdot 10^{-2}$	$62,7 \cdot 10^{-2}$
Hamburg, Německo		0,43	0,61	5,20
Toronto, Kanada		0,58	0,25	0,54
Vancouver, Kanada		3,36	8,51	10,78

3.5.2.1 Interakce s půdními komponenty a sedimenty

Bylo zjištěno, že velká část kontaminujících látek obsahujících cín je asociována s částicemi půdy. Tento fakt naznačuje, že adsorpce na tuto frakci je důležitým kontrolním mechanismem distribuce a osudu organocíničných sloučenin v životním prostředí. Proto mohou půdy a sedimenty sloužit jako pasti pro tyto toxické látky. Výsledky experimentálních studií ukázaly, že jíly minerálů a oxidů kovů se záporným nábojem jsou vhodnými sorbenty pro několik organocíničných sloučenin. Důležitými parametry pro adsopční chování organických sloučenin cínu jsou typy výměnných kationtů, hodnota pH, slanost a mineralogické a chemické složení prostředí. Laboratorní studie, které simulovaly podmínky ústí řek, ukazují, že na adsopční chování organocíničných sloučenin má vliv také jejich molekulární struktura. Tyto studie naznačují, že monobutylcín pravděpodobně zůstane v sedimentu, zatímco dibutylcín zůstává v roztoku. Silně toxický tributylcín pak bude přítomen ve vodním sloupci i v sedimentu a tak by mohl být dostupný i pro pelagické a bentické organismy. Výpočty ukázaly, že 10 až 70 % organických sloučenin cínu ve vodě je vázáno na rozpuštěný organický materiál v závislosti na hodnotě pH a charakteru organického materiálu [12].

⁴ monobutylcín

⁵ dibutylcín

⁶ tributylcín

Přestože používání tributylcínů a trifenylcínů jako antifoulingových látek v nátěrech lodí je nyní v mnoha zemích omezeno, zůstává otázkou, do jaké míry jsou tyto sloučeniny akumulovány v sedimentech a mohou v budoucnosti kontaminovat vodu svou desorpceí [12].

3.5.3 Cín v ovzduší

Studie ukázaly, že se organické sloučeniny cínu mohou biotransformací z iontových druhů na těkavé druhy sloučenin dostávat z mořského prostředí do ovzduší. Tak se ovzduší stává zdrojem organických sloučenin cínu pro suchozemské ekosystémy [31].

V Německu proběhla studie, která porovnávala znečištění organokovovými sloučeninami ve městě Bayreuth a vesnici Waldstein (Bavorsko). Koncentrace organokovových sloučenin ve městě a vesnické lokalitě jsou zaznamenány v tabulce 6 [31].

Tabulka 6: Týdenní depozice organocínitých sloučenin na Waldstein a Bayreuth ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{týden}^{-1}$) [31].

Místo	MMT ¹	DMT ²	TMT ³	MBT ⁴	DBT ⁵	TBT ⁶
Waldstein	30,40	36,00	2,28	231,00	37,10	11,60
Bayreuth	13,00	15,30	2,14	107,00	21,70	3,87

3.5.4 Cín v biologických materiálech

Stopové prvky v biologických maticích interagují s přítomnými biomolekulami a ostatními složkami biologického materiálu. Stopové prvky v biologických materiálech se vyznačují velkou různorodostí vazebných forem, malou stabilitou těchto forem a nutností detegovat až ultrastopová množství v připravené frakci. Z těchto důvodů je speciace stopových prvků v biologických materiálech obtížná. Stanovovaná látka není v biologickém vzorku distribuována rovnoměrně a je obsažena v různých nadmolekulárních strukturách, buněčných stěnách či buněčných kompartmentech. K separaci se tedy používá diferenciální centrifugace. Speciační postupy se při analýze liší podle charakteru vzorku, ke stanovení se používají zejména citlivé spektrometrické metody [29].

Vzhledem ke kontaminaci vody a sedimentů organocínitými sloučeninami a jejich schopnosti akumulovat se v tucích je zvýšený obsah těchto látek především ve vodních živočiších. Butylcínitě sloučeniny mají tendenci soustředit se v játrech, tuku a mušlích zvířat. Do člověka mohou organocínitě sloučeniny přejít požitím kontaminované potravy (například mořských živočichů) nebo nepřímou expozicí u domácností obsahujících organocínitě sloučeniny [12].

¹ monomethylcín

² dimethylcín

³ trimethylcín

⁴ monobutylcín

⁵ dibutylcín

⁶ tributylcín

Tabulka 7: Porovnání koncentrací butylcínicích látek v těle a tkáních různých organismů ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ suché váhy) [12].

Organismus	Místo	Tkáň	MBT ⁴	DBT ⁵	TBT ⁶
<i>Tursiops truncatus</i>	Italské pobřežní vody	Tuk	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$
		Játra	$15 \cdot 10^{-2}$	$80 \cdot 10^{-2}$	$25 \cdot 10^{-2}$
<i>Thunnus thynnus</i>	Italské pobřežní vody	Játra	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$12,5 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$
		Sval	0,015	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
<i>Prionace glauca</i>	Italské pobřežní vody	Játra	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
		Ledvina	$0,9 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$10,5 \cdot 10^{-2}$
<i>Phocoena phocoena</i>	Černé moře	Játra	$0,8 \cdot 10^{-2}$ - $3,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$ - $16,4 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$ - $4,2 \cdot 10^{-2}$
<i>Enhydra lutris</i>	Kalifornské pobřežní vody	Játra	$< 0,7 \cdot 10^{-2}$ - $36 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$ -5,82	$1,9 \cdot 10^{-2}$ - 3,02
		Ledvina	$< 0,7 \cdot 10^{-2}$ - $6,1 \cdot 10^{-2}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$ -0,2	$0,4 \cdot 10^{-2}$ - $21 \cdot 10^{-2}$
		Mozek	$< 0,2 \cdot 10^{-2}$ - $2,4 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$ - $10,5 \cdot 10^{-2}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$ - $14 \cdot 10^{-2}$
<i>Dreissena polymorpha</i>	Westeinder, Nizozemsko	Tělo	$2,1 \cdot 10^{-2}$ - $12 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$ - $16 \cdot 10^{-2}$	$18 \cdot 10^{-2}$ - 2,5
<i>Anguilla</i>		Tělo	$1,3 \cdot 10^{-2}$ - $6,3 \cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$ - $4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$ - $39 \cdot 10^{-2}$
<i>Rutilus</i>		Tělo	$0,7 \cdot 10^{-2}$ - $3,4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$ - $21 \cdot 10^{-2}$	$16 \cdot 10^{-2}$ - 2,5

3.5.5 Cín v potravinách

Cín se používá k pocínování materiálů, které slouží pro balení potravin nebo k výrobě plechovek pro nápoje. V důsledku tohoto použití cínu je zřejmé, že se část cínu rozpustí a přejde do potravin či nápoje. Ovšem anorganický cín není v těchto obalech vystaven podmínkám, které by vedly k jeho přeměně na cín organický. Klinické studie ukazují, že požití potravin, ve kterých se vyskytne větší množství cínu, mají gastrointestinální účinky (byla zaznamenána nevolnost a průjem). Mechanismus těchto účinků se jeví jako lokální a ne systémový v důsledku místního podráždění sliznice gastrointestinálního traktu. Světová zdravotnická organizace stanovila nejvyšší přípustné množství cínu v poživatinách na $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [10, 32].

Tabulka 8: Hlášené koncentrace celkového cínu v kyselých zavařeninách [32].

Potravina	Koncentrace ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
Guava	49,8 - 59,4
Liči	43,9 - 45,7
Rajče	59,7 - 69,7
Mango	64,3 - 77,4
Ananas	57,8 - 69,1

⁴ monobutylcín

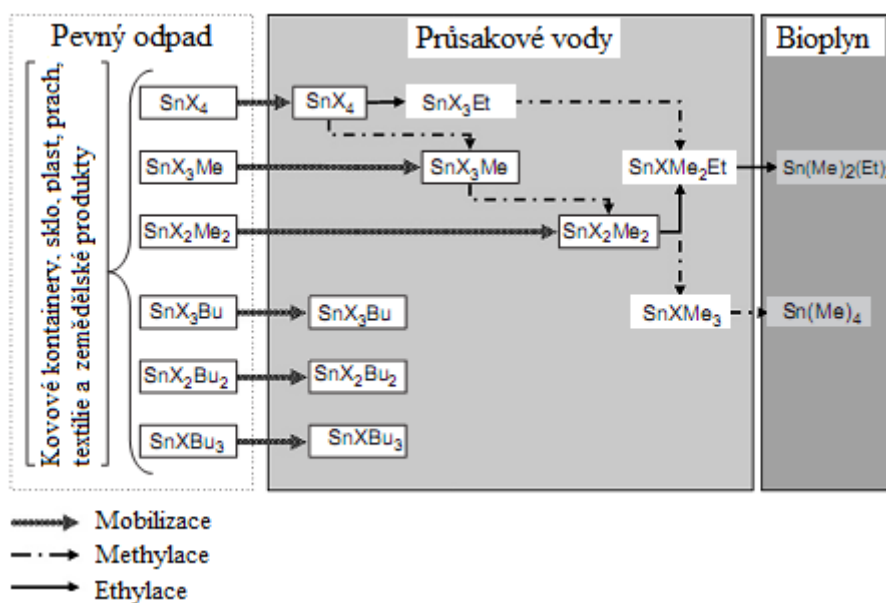
⁵ dibutylcín

⁶ tributylcín

3.6 Koloběh cínu v životním prostředí

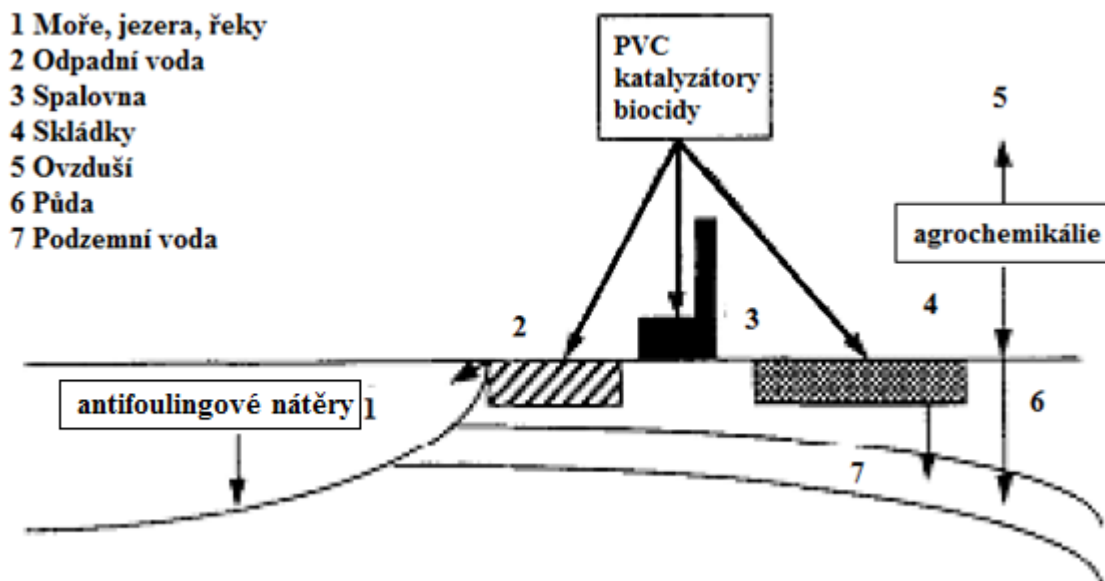
Díky široké průmyslové aplikaci sloučenin cínu došlo ke kontaminaci různých ekosystémů. Především průmyslové použití tributylcínových a trifenylocínových sloučenin jako biocidů má za následek kontaminaci životního prostředí, dalším důležitým zdrojem znečištění jsou městské a průmyslové odpadní vody, odpadní vody kalů a výluhy [12].

Nedávné studie ukázaly zaznamenané hladiny organocínových sloučenin, které byly uloženy v prachu v domech několika evropských zemí, to naznačuje přítomnost trisubstituovaných organocínových sloučenin ve výrobcích pro domácnost (fungicidy, pesticidy, ošetření proti roztoči apod.). Běžnou cestou pro nakládání s odpady je uložení na skládky, a tak se tyto výrobky stávají zdrojem znečištění při uvolnění ze skládek do vodních ekosystémů či ovzduší. Pokud se cínový odpad spaluje, jsou atmosférické emisní faktory v rozmezí 1,0 až 10 g cínu na tunu spáleného komunálního pevného odpadu. Skládka shromažďuje podmínky pro zvýšenou chemickou a biologickou transformaci cínu. Průsakem vody skrz odpadní vrstvy nebo přechod těžavějších složek do plynné fáze umožňuje mobilitu organocínových sloučenin a jejich přeměnu na nové sloučeniny (hydratací, metylací, ethylací, dealkylací či transalkylací) [33].

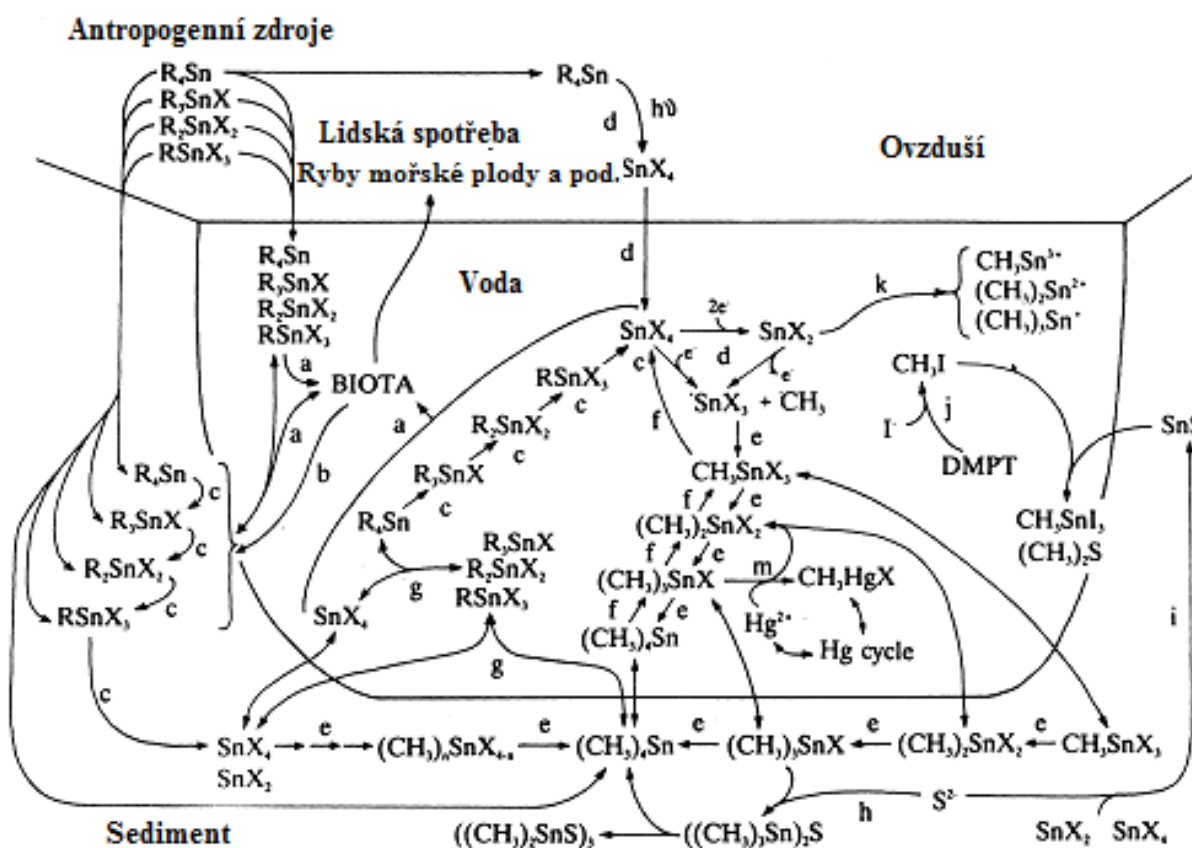


Obrázek 6: Možné cesty organocínových sloučenin ve skládce [33].

Vzhledem k nezanedbatelnému znečištění vodních ekosystémů organocínovými sloučeninami, byl obsah těchto sloučenin ve vodních ekosystémech dobře zdokumentován. Toxické sloučeniny se mohou pohybovat napříč potravním řetězcem až k člověku díky bioakumulaci organocínových sloučenin v tucích. Použití biomonitoringu pro sledování vodního prostředí brání nadměrnému vystavení člověka tributylcínem. Důležitým ukazatelem je biologická dostupnost organických sloučenin cínu pro člověka z ryb. Více lipofilní forma (a tedy biologicky dostupná) organocínových sloučenin je forma neutrální, která se vyskytuje při pH větším než 7 [38].



Obrázek 7: Vstupy cínu do životního prostředí [6].



- (a) bioakumulace; (b) depozice; (c) degradace; (d) fotolytický rozklad; (e) biomethylace; (f) demethylace; (g) disproportionační reakce; (h) disproportionační reakce zprostředkované sulfidy; (i) SnS formace; (j) vznik methyl jodidu; (k) CH_3I methylace SnX_2 ; (m) transmethylační reakce mezi organozincem a rtuť

Obrázek 8: Model biogeochemického oběhu organocínu [19]

3.6.1 Degradace

Při degradaci organocínitých sloučenin dochází ke ztrátě organických skupin vázaných na kation cínu:



Odstranění těchto organických skupin může být způsobeno různými procesy, které zahrnují ultrafialové záření (fotolýza), biologické štěpení a chemické štěpení [24].

Rychlost degradace organocínitých sloučenin v sedimentu je podstatně nižší než ve vodě, proto je sediment trvalým rizikem pro vodu. Organické sloučeniny cínu se z něj mohou desorbovat nebo mohou být konzumovány mlži [12].

3.6.1.1 Fotolytická degradace

Fotolýza slunečním svitem se zdá být nejrychlejším způsobem rozkladu organocínitých sloučenin ve vodě. Disociační energie vazby Sn—C je v rozmezí 190-220 kJ · mol⁻¹, přičemž UV záření o vlnové délce 290 nm odpovídá energii přibližně 300 kJ · mol⁻¹. Vzhledem k tomu, že se vzrůstající hloubkou dochází k útlumu záření, nebude fotolytická degradace významná ve větších hloubkách, půdě či sedimentu. U trifenylocínitých a tricyklohexylocínitých sloučenin dochází k rychlému štěpení vazeb mezi Sn a uhlíkem organické skupiny pomocí UV záření, degradace touto cestou u tributylcínu však vykazuje mnohem menší stupeň degradace [12].

3.6.1.2 Biologická degradace

Důležitou roli v degradaci organocínitých sloučenin hrají bakterie (*Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas putida* C a *Alcaligenes faecalis*) a některé druhy řas (*Skeletonem costatum*), které jsou schopny za určitých podmínek napomoci biodegradaci. Nicméně, biologická aktivita je omezena toxickou koncentrací organocínitých sloučenin, dostupností živin, teplotou a světlem [12].

3.6.1.3 Chemická degradace

Vazba Sn—C může být napadena nukleofilními i elektrofilními činidly jako jsou například minerální kyseliny, karboxylové kyseliny nebo alkalické kovy [12].

3.6.2 Bioakumulace

Sloučeniny cínu se do organismu mohou dostávat bioakumulací, tedy příjmem přes povrch těla z vody či sedimentu. Další cestou je příjem přes potravní řetězec, tento proces se nazývá hromadění. Výsledkem obou cest je akumulace, která je často přímo úměrná koncentraci sloučeniny v životním prostředí [9].

Rozsah bioakumulace je ovlivněn biologickým rozkladem a vylučovacím mechanismem příslušného organismu. Bioakumulační faktory organocínicích sloučenin se značně liší v důsledku různých podmínek prostředí a v závislosti na klasifikační úrovni organismu. Vysoké bioakumulační faktory byly pozorovány při nízkých koncentracích tributylcínu, di- a monobutylcín vykazují nižší tendenci k bioakumulaci [9].

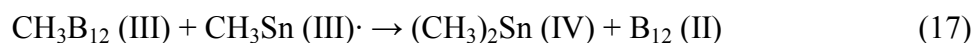
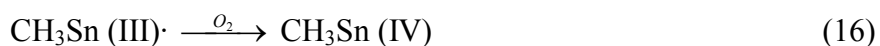
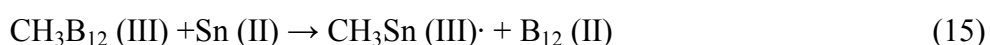
Díky svému lipofilnímu charakteru jsou organocínicí sloučeniny schopné setrvat v prostředí. Většina studií se zabývá především bioakumulací tributylcínu, protože je extrémně toxický pro více organismů. Při zkoumání vodního ptactva (nejvyšších predátorů) byly zjištěny nižší koncentrace tributyl- a trifenylcínu než u druhů na nižších úrovních potravního systému (ryby, mušle, korýši). Obecně se biologická dostupnost organických sloučenin cínu prostřednictvím potravního řetězce ukazuje méně významná než biologická dostupnost vychytáváním přes vodní fázi. [9, 12].

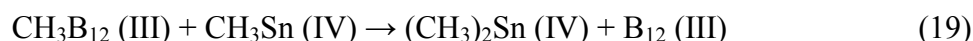
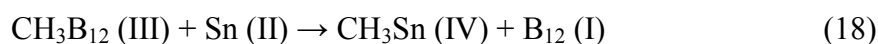
3.6.3 Methylace a biomethylace

Sloučeniny methylcínu byly nalezeny na celém světě v různých environmentálních matricích, jako jsou mořské vody, vody v ústí řek, pitné vody, jezerní vody, odpadní vody, sedimenty. Stejně tak byly tyto sloučeniny nalezeny v různých biologických vzorcích, jako jsou ryby, ústřice, mušle, slepičí vejce a řasy. Vedle antropogenních zdrojů se methylcín dostává do životního prostředí i biomethylačními procesy, pokud jsou přítomni vhodní dárci methylových skupin [12, 34].

Je známo několik biotických i abiotických činidel, například methylcobalamin (tedy methyl co-enzym vitamínu B12) je schopen přeměnit anorganický Sn (IV) na několik druhů methylcínu. Methylcobalamin byl demethylován pomocí SnCl_2 ve vodném roztoku HCl za přítomnosti oxidačního činidla. Výsledkem byl vznik monomethylcínu. Některé řasy produkují methyljodid, který může být příčinou metylace anorganických solí dvojmocného cínu ve vodném prostředí. Některé *Pseudomonas* bakterie jsou schopné tvořit různé sloučeniny methylcínu. Důležitou reakcí je transmethylace methylcínu s jinými těžkými kovy. Tento proces má velký ekologický význam, protože některé methylované kovy mají vyšší toxicitu pro vodní organismy než anorganické kovy [12].

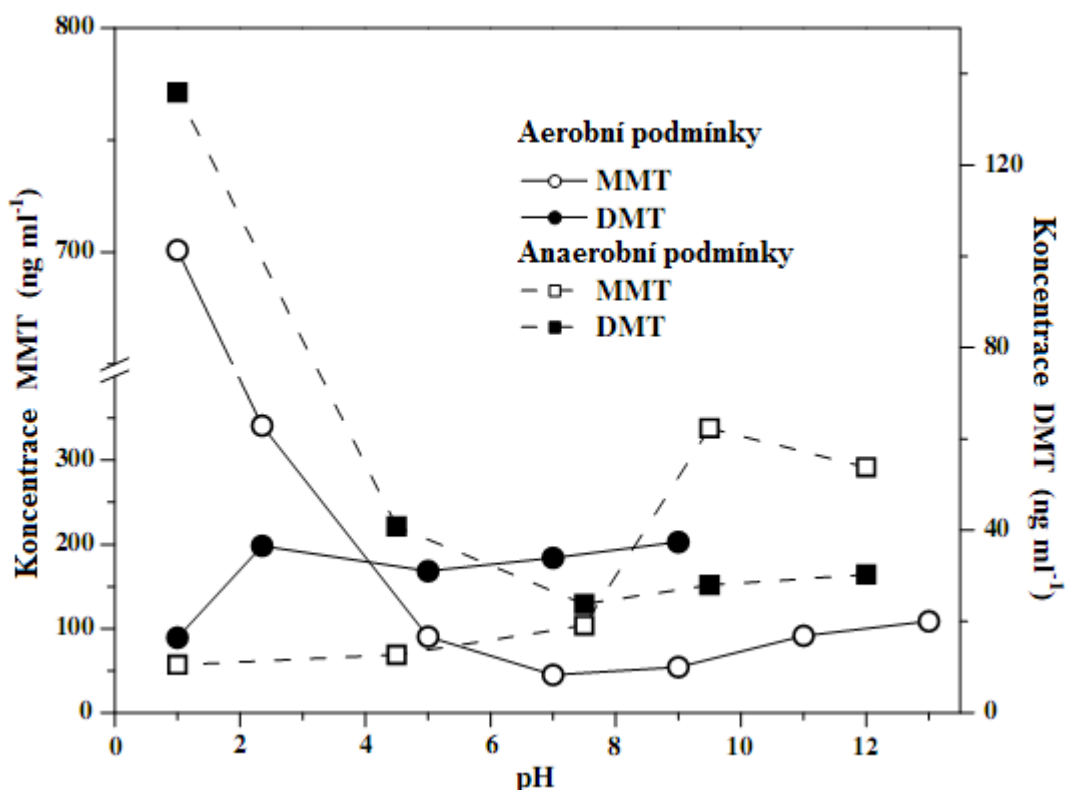
Pomocí methylcobalaminu (CH_3B_{12}) mohou vznikat sloučeniny methylcínu několika způsoby, které jsou popsány v následujících rovnicích (v závorkách jsou zaznamenány oxidační stavy):



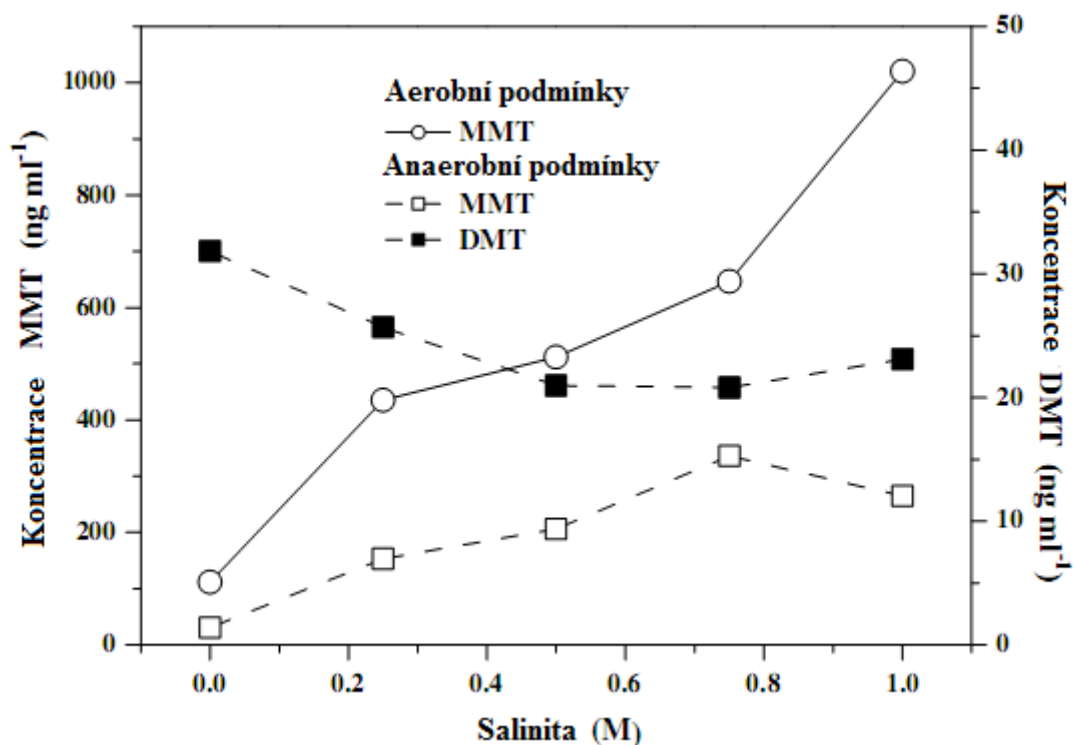


V případě reakcí (15) a (16) bylo v systému přítomno oxidační činidlo a vzniklou látkou byl monomethylcín. Monomethylcín a dimethylcín však lze vyrábět podle hodnoty pH bez ohledu na aerobní či anaerobní podmínky - reakce (15), (16) a (17). Reakce (18) popisuje průběh metylace v základním a slabě kyselém roztoku. Reakce (19) popisuje transfer CH_3 skupiny z methylcobalaminu na monomethylcín za vzniku dimethylcínu [31].

Na metylaci má vliv kromě přítomnosti dárce methylové skupiny také hodnota pH, salinita a přístup vzduchu. Vliv pH na metylační reakce cínu (II) byl pozorován při metylaci pomocí methylcobalaminu za aerobních i anaerobních podmínek (obrázek 9). Vliv slanosti na metylační reakce byl sledován v rozmezí, které je obvyklé pro vodní prostředí (obrázek 10).



Obrázek 9: Efekt pH na metylaci cínu (II) při aerobních a anaerobních podmínkách (MMT – monomethylcín, DMT – dimethylcín) [34].



Obrázek 10: Vliv salinity na metylační proces (MMT – monomethylcín, DMT – dimethylcín) [34].

Za aerobních podmínek dosáhla výroba monomethylcínu vrcholu při pH 1,0 a poté s rostoucí hodnotou pH klesala. Při pH 1,0 bylo zaznamenáno i malé množství dimethylcínu, které dosáhlo svého maxima při pH 2,0, ale jeho množství bylo mnohem menší, než množství monomethylcínu. Naopak při podmínkách anaerobních převažovalo množství dimethylcínu při pH 1,0 nad monomethylcínem, ale se vzrůstajícím pH dimethylcínu ubývalo. Množství monomethylcínu se vzrůstajícím pH přibývalo. Výsledky ukázaly různé vlivy salinity v závislosti na přístupu vzduchu. Za aerobních podmínek vzrůstal obsah vzniklého monomethylcínu se vzrůstající salinitou [34].

4 ZÁVĚR

Cín je měkký stříbřitý kov, 48. nejzastoupenější prvek na Zemi. Sloučeniny cínu se vyskytují ve všech složkách životního prostředí. Anorganický cín se obvykle vyskytuje v nízkých koncentracích, ovšem cín organický se v životním prostředí vyskytuje hojněji díky metylačním procesům a především díky činnosti člověka.

Přestože čistý cín není nebezpečný a dokonce se používá k balení potravin, jako hygienicky nezávadný, vykazují některé jeho anorganické sloučeniny toxické vlastnosti. Obecně jsou cínaté sloučeniny toxičtější než cíničité a přítomnost huminových kyselin toxicitu snižuje.

Organický cín se dostal do životního prostředí a především do vodních ekosystémů díky svému širokému využití jako zemědělských biocidů, stabilizátorů pro PVC a antifoulingových nátěrů lodí. Organocíničité sloučeniny mají různý účinek v závislosti na povaze a počtu organických skupin, které jsou vázány na kationt Sn. Inhibují cholinesterázu, inhibují fosforylaci a deprimují dýchání, díky svému lipofilnímu charakteru se kumulují v játrech. Jedna z nejtoxičtějších látek, která byla zavedena do vodního prostředí je tributylcín, který některým organismům poškozuje reprodukční soustavu, nejcitlivějším vodním organismům způsobuje chronické a akutní otravy. Smrtící koncentrace tributylcínu jsou v závislosti na vodním druhu v rozmezí $0,04 \pm 16 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Deriváty tributylcínu v půdě se rozkládají v závislosti na přístupu vzduchu jeden měsíc až dva roky. Pro savce je nejtoxičtější organickou sloučeninou cínu triethylcín acetát, který způsobuje u lidí poruchy paměti, agresi, záchvaty a poruchy koordinace pohybů.

Cín může v životním prostředí podléhat několika procesům, patří sem: degradace, bioakumulace, adsorpce a metylace. Při degradačních procesech dochází k štěpení vazby mezi centrálním atomem cínu a organických uhlíkem. Tento proces je zajištěn slunečním svitem, bakteriemi a řasami či chemickými činidly. Díky svému lipofilnímu charakteru mají organocíničité sloučeniny schopnost vázat se v tucích organismů a tak se dostávat napříč potravním řetězcem k vyšším živočichům. Jíly minerálů a oxidů kovů jsou se záporným nábojem vhodnými sorbenty pro některé organocíničité sloučeniny. Ve vodních ekosystémech obsahují sedimenty větší množství těchto sloučenin než vodní sloupec. Při methyloaci dochází k přeměně anorganického cínu na cín organický pomocí vhodných dárců methylových skupin. Těmito dárci mohou být methylcobalamin, některé řasy a některé *Pseudomonas* bakterie.

Organocíničité sloučeniny se do životního prostředí dostávají z mnoha zdrojů a představují environmentální nebezpečí. Sloučeniny cínu podléhají v životním prostředí mnohým procesům, které mohou jejich toxicitu snížit i zvýšit. Přestože byla v některých zemích vydána opatření, která omezila kontaminaci životního prostředí především z antifoulingových nátěrů, zůstává otázkou, do jaké míry jsou tyto sloučeniny akumulovány v sedimentech a mohly by v budoucnu kontaminovat vodu svou desorpcí.

5 SEZNAM LITERATURY

- [1] GREENWOOD, Norman Neill; EARNSHAW, Alan. *Chemie prvků*. 1. Praha: Informatorium, 1993. 793 s. ISBN 80-85427-38-9.
- [2] KRÄTSMÁR-ŠMORGOVIČ, Juraj, et al. *Všeobecná a anorganická chemia: učebnica pre farmaceutické fakulty*. 2. Martin: Osveta, 2007. 399 s. ISBN 978-80-8063-245-8.
- [3] STRŽIBRNÝ, Michal. *Sbírka cínu Uměleckoprůmyslového musea v Praze*. Brno, 2007. 78 s. Bakalářská práce. MU.
- [4] MUCK, Alexander. *Základy strukturní anorganické chemie*. 1. Praha: Academia, 2006. 508 s. ISBN 80-200-1326-1.
- [5] KADLEC, Pavel, et al. *Technologie potravin I*. 1. Praha: VŠCHT, 2002. 300 s. ISBN 80-7080-509-9.
- [6] FENT, K. Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. *The Science of the Total Environment*. 1996, 185, 1-3, s. 151-159. ISSN 0048-9697.
- [7] ZUMDAHL, Steven; ZUMDAHL, Suzan. *Chemistry*. 6. ed. Boston : Houghton Mifflin, 2003. 1102 s. ISBN 0-618-22156-5.
- [8] MARHOLD, Josef. *Přehled průmyslové toxikologie: Anorganické látky*. 2. Praha: Avicenum, 1980. 522 s.
- [9] RÜDEL, H. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2003, 56, 1, s. 180-189. ISSN 0147-6513.
- [10] BENCKO, Vladimír. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. 2. Praha: Grada Publishing, 1995. 282 s. ISBN 80-7169-150-X.
- [11] PAWLIK-SKOWROŃSKA, B.; KACZOROWSKA, R.; SKOWROŃSKI, T. The impact of inorganic tin on the planktonic cyanobacterium *Synechocystis aquatilis*: The effect of pH and humic acid. *Environmental Pollution*. 1997, 97, 1-2, s. 65-69. ISSN 0269-7491.
- [12] HOCH, M. Organotin compounds in the environmental – an overview. *Applied Geochemistry*. 2001, 16, 7-8, s. 719-743. ISSN 0883-2927.
- [13] MARHOLD, Josef. *Přehled průmyslové toxikologie: Organické látky*. 1. Praha: Avicenum, 1986. 1700 s.
- [14] FAIT, A.; FERIOLI, A.; BARBIERI, F. Organotin compounds. *Toxicology*. 1994, 91, 1, s. 77-82. ISSN 0300-483X.
- [15] PELLERITO, C., et al. Biological activity studies on organotin (IV)ⁿ⁺ complexes and parent compounds. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2006, 691, 8, s. 1733-1747. ISSN 0022-328X.
- [16] HADJISPYROU, S.; KUNGOLOS, A.; ANAGNOSTOPOULOS, A. Toxicity, Bioaccumulation, and Interactive Effects of Organotin, Cadmium, and Chromium on *Artemia franciscana*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2001, 49, 2, s. 179-186. ISSN 0147-6513.
- [17] *Integrovaný registr znečišťování životního prostředí* [online]. ©2005-2008 [cit.-2010-04-28]. Ohlašované látky - Tributylcín a sloučeniny. Dostupné z WWW: <http://www.irz.cz/latky/tributylcin_a_slouceniny>.

- [18] BANGKEDPHOL, S., et al. The partition behavior of tributyltin and prediction of environmental fate, persistence and toxicity in aquatic environments. *Chemosphere*. 2009, 77, 10, s. 1326-1332. ISSN 0045-6535.
- [19] GADD, G. Microbial interactions with tributyltin compounds: detoxification, accumulation, and environmental fate. *The Science of the Total Environment*. 2000, 258, 1-2, s. 119-127. ISSN 0048-9697.
- [20] MENG, P. J., et al. Toxicity and bioaccumulation of tributyltin and triphenyltin on oysters and rock shells collected from Taiwan mariculture area. *Science of the Total Environment*. 2005, 349, 1-3, s. 140-149. ISSN 0048-9697.
- [21] *Integrovaný registr znečišťování životního prostředí* [online]. ©2005-2008 [cit. 2010-04-28]. Ohlašované látky - Trifenylcín a sloučeniny . Dostupné z WWW: <http://www.irz.cz/latky/trifenylcin_a_slouceniny>.
- [22] CIMA, F., et al. Triphenyltin pesticides in sea water as immunotoxins for tunicates. *Marine Chemistry*. 1997, 58, 3-4, s. 267-273. ISSN 0304-4203.
- [23] FENT, K.; WOODIN, B.; STEGEMAN, J. Effects of triphenyltin and other organotins on hepatic monooxygenase system in fish. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology*. 1988, 121, 1-3, s. 277-288.
- [24] DUFFUS, John H.; WORTH, Howard G. J. *Fundamental Toxicology for Chemists*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1996. 327 s. ISBN 0-85404-529-5.
- [25] CRISTÓFOL, R. M., et al. Neurotoxic effects of trimethyltin and triethyltin on human fetal neuron and astrocyte cultures: A comparative study with rat neuronal cultures and human cell lines. *Toxicology Letters*. 2004, 152, 1, s. 35-46. ISSN 0378-4274.
- [26] DEJNEKA, N. S., et al. Localization and characterization of stannin: relationship to cellular sensitivity to organotin compounds. *Neurochemistry International*. 1997, 31, 6, s. 801-815. ISSN 0197-0186.
- [27] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 3. Praha: VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 8070803401.
- [28] SCHÜÜRMAN, Gerrit; MARKERT, Bernd. *Ecotoxicology: Ecological Fundamentals, Chemical Exposure, and Biological Effects*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1998. 900 s. ISBN 0-471-17644-3.
- [29] KOPLÍK, R.; ČURDOVÁ, E.; MESTEK, O. Speciace stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech. *Chemické listy*. 1997, 91, 38, s. 38-47. ISSN 1213-7103.
- [30] SHAWKY, S.; EMONS, H. Distribution pattern of organotin compounds at different trophic levels of aquatic ecosystems. *Chemosphere*. 1998, 36, 3, s. 523-535. ISSN 0045-6535.
- [31] HUANG, J.; KLEMM, O. Atmospheric speciation of ionic organotin, organolead and organomercury compounds in NE Bavaria (Germany). *Atmospheric Environment*. 2004, 38, 30, s. 5013-5023. ISSN 1352-2310.
- [32] BLUNDEN, S.; WALLACE, T. Tin in canned food: a review and understanding of occurrence and effect. *Food and Chemical Toxicology*. 2003, 41, 12, s. 1651-1662. ISSN 0278-6915.
- [33] PINEL-RAFFAITIN, P., et al. Occurrence and distribution of organotin compounds in leachates and biogases from municipal landfills. *Water research*. 2008, 42, 4-5, s. 987-996. ISSN 0043-1354.
- [34] CHEN, B., et al. Methylation mechanism of tin (II) by methylcobalamin in aquatic systems. *Chemosphere*. 2007, 68, 3, s. 414-419. ISSN 0045-6535.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ATP	adenosintrifosfát
DBT	dibutylcín
DMT	dimethylcín
MBT	monobutylcín
MMT	monomethylcín
PVC	poly(vinylchlorid)
TBT	tributylcín
TMT	trimethylcín
K	rovnovážná konstanta (termodynamická)
t_t	teplota tání (°C)
t_v	teplota varu (°C)
ΔH_{sl}	molové skupenské teplo sublimační (kJ mol ⁻¹)
ΔH_t	molové skupenské teplo tání (kJ mol ⁻¹)
ΔH_{vyp}	molové skupenské teplo výparné (kJ mol ⁻¹)
ρ	hustota (g cm ⁻³)