



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

ORGANICKÉ SLOUČENINY CÍNU V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ A MOŽNOSTI JEJICH STANOVENÍ.

ORGANIC TIN COMPOUNDS IN THE ENVIRONMENT AND THE POSSIBILITIES OF THEIR
DETERMINATION.

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jakub Fojt

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.

BRNO 2016



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: FCH-BAK0921/2015 Akademický rok: 2015/2016
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Jakub Fojt**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)
Vedoucí práce: **Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Organické sloučeniny cínu v životním prostředí a možnosti jejich stanovení.

Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše na téma výskytu a vlastností organických sloučenin cínu v životním prostředí.
2. Shrnutí analytických metod využitelných pro stanovení organických sloučenin cínu.
3. Experimentální stanovení cínu, případně jeho organických sloučenin vybranou metodou.
4. Přehledné zpracování a zhodnocení získaných výsledků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Jakub Fojt
Student(ka)

Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem této práce je vypracovat aktuální literární rešerše, týkající se problematiky organocínčitých sloučenin v životním prostředí. Zabývá se především využitím, vlastnostmi a výskytem organocínčitých sloučenin v životním prostředí a analytickými metodami využitelnými k jejich stanovení. Obsahuje také popis optimalizované metody stanovení trimethylcín chloridu pomocí kapilární elektroforézy.

ABSTRACT

The aim of this thesis is elaboration literature search concerning the issue of organotin compounds in the environment. It mainly deals with use, properties and occurrence of organotin in the environment and possible analytical ways to determine them. It also includes description of optimized method to determination of trimethyltin chloride by capillary electrophoresis.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organocínčité sloučeniny, životní prostředí, endokrinní disruptor, kapilární elektroforéza

Keywords

Organotin compounds, environment, endocrine disruptor, capillary electrophoresis

FOJT, J. *Organické sloučeniny cínu v životním prostředí a možnosti jejich stanovení*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 38 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. 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 rád poděkoval vedoucí bakalářské práce Ing. Veronice Řezáčové Ph.D. za trpělivost, ochotu a rady při psaní této bakalářské práce.

Dále bych rád poděkoval své rodině za vytvoření podmínek vhodných ke studiu a své kočce za pomoc při zvládnání stresových situací.

OBSAH

Obsah	5
Úvod	7
Teoretická část	8
1. Cín.....	8
1.1. Historie cínu	8
1.2. Výskyt cínu v přírodě, jeho těžba a zpracování	8
1.3. Průmyslové využití cínu.....	8
2. Historie organocíničitých sloučenin	9
3. Průmyslová výroba a zpracování organocíničitých sloučenin	10
4. Fyzikálně chemické vlastnosti.....	10
5. Průmyslové využití organocíničitých sloučenin.....	11
5.1. Antifoulingové nátěry	11
5.2. Ochranné nátěry dřeva	13
5.3. Další biocidní přípravky.....	13
5.4. Využití v průmyslu polymerů.....	13
6. Výskyt organocíničitých sloučenin v životním prostředí a potravinách.....	13
6.1. Výskyt organocíničitých sloučenin ve vodních ekosystémech	14
6.2. Výskyt organocíničitých sloučenin v půdě	15
6.3. Výskyt organocíničitých sloučenin v atmosféře.....	15
6.4. Organocíničité sloučeniny v potravinách a pitné vodě.....	16
7. Osud organocíničitých sloučenin v životním prostředí.....	17
7.1. Degradace.....	17
7.1.1. Fotolytická degradace	17
7.1.2. Chemická degradace	18
7.1.3. Biologická degradace.....	18
7.2. Bioakumulace	19
7.3. Biomethylace.....	20
8. Toxické účinky organocíničitých sloučenin.....	20
8.1. Ekotoxikologie organocíničitých sloučenin	20
8.2. Toxické účinky organocíničitých sloučenin na lidský organismus	21
9. Analytické metody vhodné ke stanovení organocíničitých sloučenin	22
9.1. Plynová chromatografie	22

9.1.1.	Princip plynové chromatografie a instrumentace	22
9.2.	Vysoce účinná kapalinová chromatografie (HPLC)	22
9.2.1.	Princip HPLC a instrumentace	23
9.3.	Hmotnostní spektrometrie	23
9.3.1.	Princip hmotnostní spektrometrie a instrumentace	23
9.4.	Kapilární elektroforéza	24
9.4.1.	Princip elektroforézy.....	24
9.4.2.	Instrumentace	25
9.4.3.	Dávkování vzorku.....	25
9.4.4.	Detekce.....	26
Experimentální část		27
10.	Používané přístroje a zařízení	27
11.	Software použitý pro zpracování a prezentaci dat	27
12.	Použité chemikálie a standardy	27
13.	Stanovované analyty a jejich vlastnosti.....	27
13.1.	Trimethylcín chlorid.....	27
14.	Pracovní postupy	27
14.1.	Příprava roztoků.....	27
14.2.	Optimalizace vlnové délky pro detekci analytu	28
14.3.	Prekondicionace kapiláry.....	28
14.4.	Optimalizace parametrů metody	29
14.4.1.	Optimalizace vkládaného napětí	29
14.4.2.	Optimalizace způsobu a parametrů dávkování	29
14.5.	Výsledné parametry použité pro stanovení trimethylcín chloridu	30
14.6.	Elektroforegram	30
15.	Kalibrační křivky.....	31
Závěr		32
Seznam použité literatury		33
Seznam použitých zkratk		38

ÚVOD

Cín je 50. prvek periodického systému. V přírodě se nachází v minerálu kassiteritu. Má větší množství organokovových derivátů v komerční sféře než kterýkoliv jiný prvek. V důsledku toho každoročně vzrůstá produkce těchto sloučenin již po 50 let. Kvůli celosvětovému industriálnímu rozvoji se cín dostal do různých ekosystémů [1].

Zatímco anorganický cín je považován za netoxický prvek, toxicita jeho organických sloučenin je komplexní. V závislosti na povaze a množství organických skupin vykazují organocíníčitě sloučeniny toxické účinky pro některé organismy, a to i při velmi nízkých koncentracích. Mimo své toxické vlastnosti mohou organocíníčitě sloučeniny negativně ovlivňovat i žlázy s vnitřní sekrecí. Z tohoto důvodu je organocíníčitým sloučeninám od 70. a 80. let 20. století věnována zvýšená pozornost. Ta vyústila v omezení jejich používání v rizikových oblastech lidské činnosti, čímž se snížily koncentrace těchto sloučenin mnohdy i o několik řádů [1] [2].

TEORETICKÁ ČÁST

1. Cín

1.1. Historie cínu

Cín patří ke kovům, které lidstvo zná a používá dlouhou dobu. První důkazy o využití cínu lidmi pochází z období 3500 až 3200 před Kristem. V té době byl cín využíván s mědí pro výrobu bronzových nástrojů. První písemné doklady o cínu pochází ze Starého zákona a ze spisů římského válečníka a filosofa Plinia, který popisoval výrobu slitiny pájka (slitina olova a cínu). V antice se začal cín využívat i k výrobě cínového nádobí. Toto bylo velmi oblíbené, ale z důvodu vysoké ceny cínu došlo k většímu rozmachu používání až v době středověku. V pozdější době byly vyvinuty speciální druhy bronzu se zvýšeným obsahem cínu. Uplatnění našla především dělovina při výrobě těžkých palných zbraní a zvonovina při odlévání kostelních zvonů [3].

1.2. Výskyt cínu v přírodě, jeho těžba a zpracování

Cín je v zemské kůře zastoupen v koncentraci 2 až 4 mg·kg⁻¹. Nejčastější rudou obsahující cín je minerál cínovec (kassiterit), jež je tvořen oxidem cíničitým. Největší středověké naleziště cínovce bylo v okolí anglického Cornwallu. Zdejší těžba dokázala pokrýt většinu tehdejší poptávky po cínu. Za zmínku stojí i rozvoj těžby cínu na území Českého království (Slavkovský les) mezi lety 1400 až 1550. V současné době je těžba cínovce soustředěna především do Barmy, Malajsie, Indonésie, Bolívie, Ruska a Thajska [3] [4].

Cín se z vytěžené rudy získává redukcí SnO₂ rozžhaveným uhlím v plamenných pecích. Surová ruda obsahuje i oxidy železa, proto je nutné provádět redukcí za vysokého tlaku kyslíku, aby se redukoval pouze cín. Obsah železa v takto vyrobeném cínu negativně ovlivňuje jeho vlastnosti, především jeho tvrdost [3].

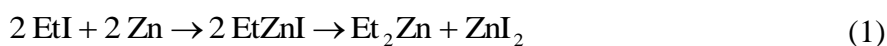
1.3. Průmyslové využití cínu

Cín je měkký kov, proto nalézá své uplatnění v průmyslu hlavně ve formě sloučenin nebo slitin (pájka, bronz). V čistém stavu se používal jako fólie (staniol). Díky celosvětovému deficitu cínu se z ekonomických důvodů muselo od tohoto využití upustit, a tak se cín uplatňuje v obalové technice pouze při pocínování konzervových plechů. Dalším odvětvím, kde se využívá cín, je keramický průmysl. Přidává se do glazur jako kalivo anebo funguje jako základ barevných pigmentů. Jemný práškový cín smíchaný s oxidem cínatým se aplikoval v medicíně jako účinná látka proti střevním parazitům. Páry chloridu cíničitého slouží k tvrzení čerstvě vyrobených skleněných lahví. SnCl₄ vytvoří na povrchu skla transparentní film SnO₂. Tímto je následně inkorporován do struktury skla, čímž je dosaženo větší pevnosti a odolnosti proti oděru. Dále SnCl₄ slouží společně s oxidy cínu jako heterogenní katalyzátor. Od poloviny 20. století se začaly prosazovat organické sloučeniny cínu. Tyto sloučeniny se používají v lodním, dřevozpracujícím průmyslu, v průmyslu polymerů a v zemědělství [1] [3] [5] [6].

2. Historie organocíníčitých sloučenin

Organocíníčité sloučeniny byly objeveny sirem Edwardem Franklandem, který experimentoval v roce 1849 s reakcí ethyljodidu se zinkem. Zahřátím směsi ethyljodidu a cínu na podobnou teplotu, jakou používal při reakci se zinkem, získal nažloutlou olejovitou tekutinu, která po ochlazení vytvářela krystaly. Další analýzou zjistil, že se jedná o dijodid diethylcínu. Nezávisle na Franklandovi objevil německý chemik Carl Jacob Löwig přípravu diethylcínu reakcí ethyljodidu se slitinou cínu a sodíku. Takto vzniklý diethylcín nechal reagovat se vzduchem na oxid diethylcínu anebo s dalšími halovými prvky za vzniku dalších halogenidů diethylcínu [1] [7].

Další organocíníčitá sloučenina byla připravena omylem, když se snažili John Norman Collie a Edmund Albert Letts připravit z ethyljodidu diethylzinek. Místo toho připravili tetraethylcín viz Rovnice (1) a (2), kde cín pocházel z nečistot v zinku. Tento postup popsal George Buckton v roce 1859 a ověřil ho pokusem, kdy zahříval chlorid cíničitý s Franklandovým diethylzinkem za vzniku tetraethylcínu [7].



V roce 1900 byla objevena Grignardova reakce, která způsobila revoluci v přípravě organokovových sloučenin, což se dotklo i organocíníčitých sloučenin. Díky menší reaktivnosti Grignardových činidel se vzduchem než Franklandův postup s organozinkem bylo možné organické sloučeniny cínu připravovat snadněji. V roce 1903 William Jackson Pope se svým asistentem Peachym popsali ve své práci přípravu mnoha jednoduchých tetraalkylcíničitých sloučenin a tetrafenylcínu z Grignardova činidla a chloridu cíničitého nebo halogenidů alkylcíničitých sloučenin [7].

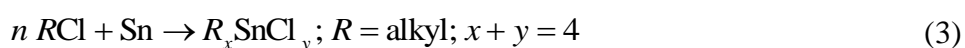
Do 40. let 20. století neměly organocíníčité sloučeniny praktický význam. V té době probíhal rozvoj průmyslu s polymery, kde našly tyto sloučeniny využití především jako stabilizátory. V 60. letech byly objeveny jejich biocidní účinky, čehož bylo využito především v ochranných nátěrech. Od té doby produkce organocíníčitých rapidně rostla. Přehled průmyslových aplikací, ve kterých se v současné době využívá organocíníčitých sloučenin, shrnuje Tabulka 1 [8].

Tabulka 1: Přehled využití organocínitých sloučenin v průmyslu [1]

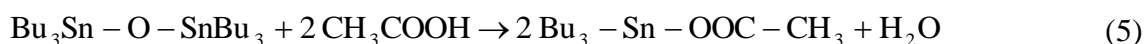
Průmyslová aplikace	Funkce	Vzorec používaných sloučenin
PVC stabilizátory	Stabilizace proti tepelné a světelné dekompozici	R_2SnX_2 , R_3SnX ; $R=Me$, Bu , Oct
Antifoulingové barvy	Biocid	R_3SnX ; $R=Bu$, Ph
Agrochemikálie	Fungicid, insekticid, protipožerové postřiky	R_3SnX ; $R=Bu$, Ph , Cy
Konzervace dřeva	Fungicid, insekticid	Bu_3SnX
Úprava skla	Prekurzor oxidu cínitého pro filmy na skle	Me_2SnX_2 , R_3SnX ; $R=Me$, Bu
Ochrana materiálů (kámen, kůže, papír)	Fungicid, baktericid, algicid	Bu_3SnX
Impregnace textilií	Insekticid, protipožerové postřiky	Ph_3SnX
Drůbeží farmy	Odčervovač	Bu_2SnX_2

3. Průmyslová výroba a zpracování organocínitých sloučenin

V současné době se organocínité sloučeniny vyrábí reakcí alkylhalogenidu (nejčastěji levného chloridu) s práškovým cínem za teploty 180 °C a tlaku 0,7 až 2,6 MPa a za katalýzy trialkylaminy v roztoku bezvodého etheru. Při tom vzniká směs alkylcínhalogenidů (Rovnice (3)). Dalším způsobem je použití Grignardova činidla, které reaguje s chloridem cínitým v toluenu (ether nelze použít, neboť reagují s chloridy kovů) viz Rovnice (4) [9].



U takto připravených sloučenin se může pro dosažení požadovaných vlastností substituovat halogenidová aniontová část, která nakonec podléhá kondenzaci. Těchto úprav se například využívá u tributylcínchloridu, ten reaguje s vodným roztokem amoniaku za vzniku hydroxidu, z něž se destilací za vakua při teplotě 180 °C a tlaku 800 Pa získá bistributylcín oxid (TBTO). V důsledku své vysoké toxicity a těkavosti se takto připravený TBTO dále nepoužívá a nechává se kondenzovat s karboxylovými kyselinami anebo jejich alkalickými solemi (Rovnice (5)) [9].



4. Fyzikálně chemické vlastnosti

Organocínité sloučeniny patří do skupiny organokovových sloučenin. Jsou charakterizovány atomem cínu kovalentně vázaným na jeden až čtyři organické substituenty

(například methyl, ethyl, butyl, fenyl). Chemicky jsou tyto sloučeniny popsány obecným vzorcem $R_n\text{Sn}X_{n-4}$, kde R je alkylová anebo arylová skupina, X představuje aniontovou část sloučeniny (například chloridový, oxidový nebo hydroxidový anion) a n nabývá hodnot 1 až 4. Ve většině případů se cín ve svých organických sloučeninách vyskytuje v oxidačním stavu Sn^{4+} . Sloučeniny s cínem v oxidačním stavu Sn^{2+} nemají praktické využití, proto je jejich výroba a výskyt v životním prostředí zanedbatelný [1] [8].

Vazba mezi uhlíkem a cínem je stabilní v přítomnosti vody, atmosférického kyslíku a tepla. Proto jsou organocínité sloučeniny chemicky stabilní až do teploty 200 °C. Tepelná dekompozice nemá v přírodních podmínkách žádný význam a organické sloučeniny jsou degradovány biochemickou cestou. UV záření, silné kyseliny a elektrofilní činidla mohou snadno narušit vazbu mezi uhlíkem a cínem [1].

Povaha aniontové části sloučeniny ovlivňuje fyzikálně chemické vlastnosti, především rozpustnost ve vodě a nepolárních rozpouštědlech a tlak nasycených par. Rozpustnost ve vodě dále ovlivňuje množství a délka řetězce organických substituentů. Rozpustnost organocínité sloučeniny klesá s rostoucím počtem organických substituentů a s rostoucí délkou jejich řetězce. Rozpustnost ve vodě se pohybuje v rozmezí méně než 1 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (fenyl-, cyklohexyl- a oktylcínité sloučeniny) až po 20 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Me_2SnCl_2). Fyzikální vlastnosti vybraných sloučenin jsou uvedeny v Tabulce 2 [1] [12].

Tabulka 2: Fyzikální vlastnosti vybraných organocínitých sloučenin¹

Sloučenina	Teplota tání (°C)	Teplota varu (°C)	Hustota ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Rozpustnost ve vodě ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)
Bu_4Sn	-97	145/1,3 kPa	1,06	–
Bu_3SnCl	-16	172/3,3 kPa	1,21	50 ^m ; 5–17 ^d
Bu_2SnCl_2	39–41	135/1,3 kPa	–	4–50 ^m ; 92 ^d
BuSnCl_3	–	93/1,3 kPa	1,69	–
Me_3SnCl	37–39	154	–	–
Me_2SnCl_2	106–108	188–190	–	20 000 ^m
MeSnCl_3	48–51	171	–	–

¹ Hodnoty označené ^m platí pro mořskou vodu, hodnoty označené ^d platí pro destilovanou vodu.

5. Průmyslové využití organocínitých sloučenin

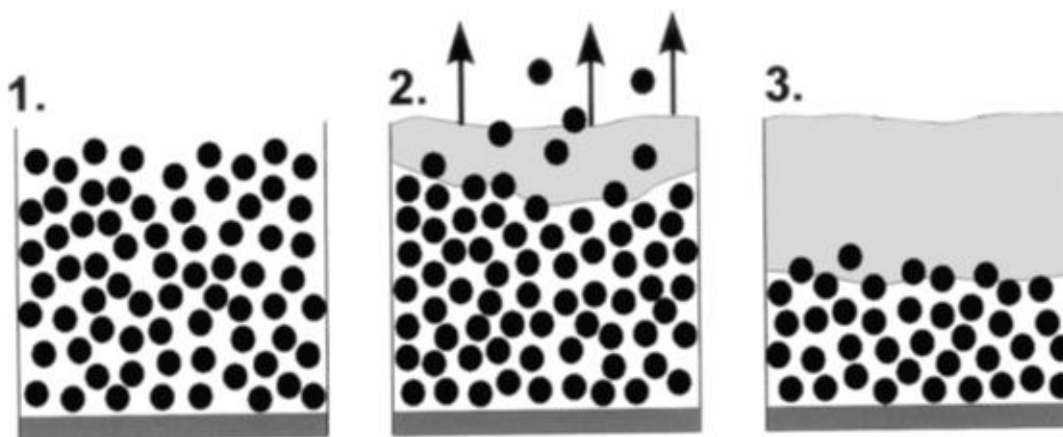
5.1. Antifoulingové nátěry

Antifoulingové barvy slouží k ochraně povrchu před vodními organismy při jeho styku s vodou. Největší využití mají v loďařském průmyslu, kde se využívají především k ochraně trupů lodí, u nichž napadení vodními organismy způsobuje větší odpor vody, a proto i větší spotřebu paliva. Velmi častou účinnou látkou v těchto nátěrech byl tributylcín (TBT), u kterého se ale po letech zjistila velmi vysoká toxicita pro vodní organismy.

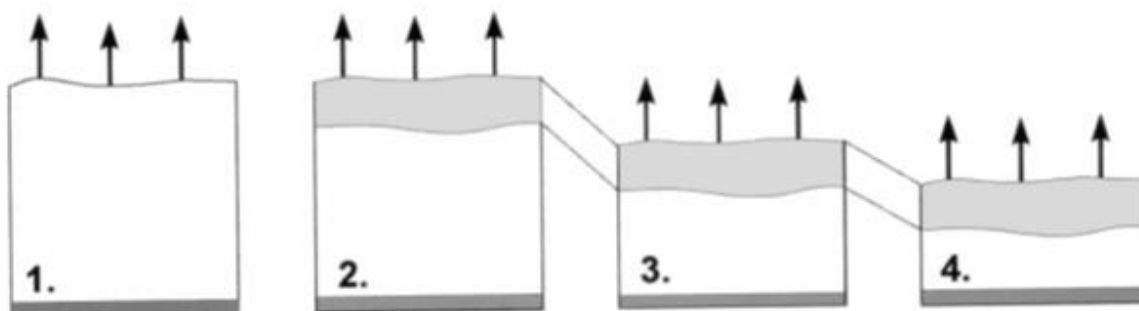
V přístavních oblastech byly obvyklé koncentrace TBT ve stovkách $\text{ng} \cdot \text{dm}^{-3}$. Z tohoto důvodu je používání těchto nátěrů v současné době omezeno anebo zakázáno ve většině zemí, a to i těch, které nemají přímý přístup k moři (např. Rakousko, Švýcarsko). Výsledkem těchto restrikcí je snížení koncentrace TBT na jednotky, maximálně desítky $\text{ng} \cdot \text{dm}^{-3}$ [2] [10].

Existují dva typy antifoulingových nátěrů. První typ obsahuje biocidní složku fyzicky smíchanou se samotnou barvou, tudíž při uvolňování do vodního ekosystému převládá difuze (Obrázek 1). Toxické komponenty unikají exponenciálně s časem. Hned po čerstvém ošetření povrchu lodi je kontaminace nekontrolovatelně vysoká a s časem postupně klesá. Jedním z důvodů klesání rychlosti vyplavování je postupné ucpávání mikrokanálek na povrchu barvy (například aragonitem), což inhibuje další uvolňování toxických látek [1].

V druhém typu barvy je toxická komponenta chemicky vázána na polymer způsobující pomalejší uvolňování TBT do životního prostředí. Z nátěru se potom dostává biocid do vody chemickou reakcí s mořskou vodou. Nová vrstva TBT je vystavena účinkům mořské vody postupnou erozí (Obrázek 2). Protože k uvolňování do vody dochází pouze z povrchu nátěru, dochází ke snížení rychlosti uvolňování účinné látky do vody, a tím se zvyšuje životnost barvy z 2 let na 5 až 7 let [1].



Obrázek 1: Schéma uvolňování biocidu do životního prostředí z prvního typu antifoulingového nátěru [1].



Obrázek 2: Schéma uvolňování biocidu do životního prostředí z druhého typu antifoulingového nátěru [1].

5.2. Ochranné nátěry dřeva

Dřevo může být napadnuto hmyzem, houbami a bakteriemi, což způsobuje rozpad celulózy a dalších látek obsažených ve dřevě. Jako fungicid na ochranu dřeva se používá 1 až 3% roztok TBT oxidu, TBT naftenátu a TBT fosfátu v organickém rozpouštědle. K těmto roztokům je možné přidat přísady, jako je třeba ethylenglykol nebo 1,2-propylenglykol, které zlepšují průnik účinné látky do dřeva. K aplikaci přípravků se používá máčení, sprejování, otírání a dvojitá vakuová impregnace ve speciálně navržených vakuových komorách. Uvolňování TBT ze dřeva ošetřeného dvojitou vakuovou impregnací je zanedbatelné, protože kvůli svému nízkému tlaku nasycených par zůstávají polutanty po odpaření rozpouštědla bezpečně uvnitř dřeva [1] [9].

5.3. Další biocidní přípravky

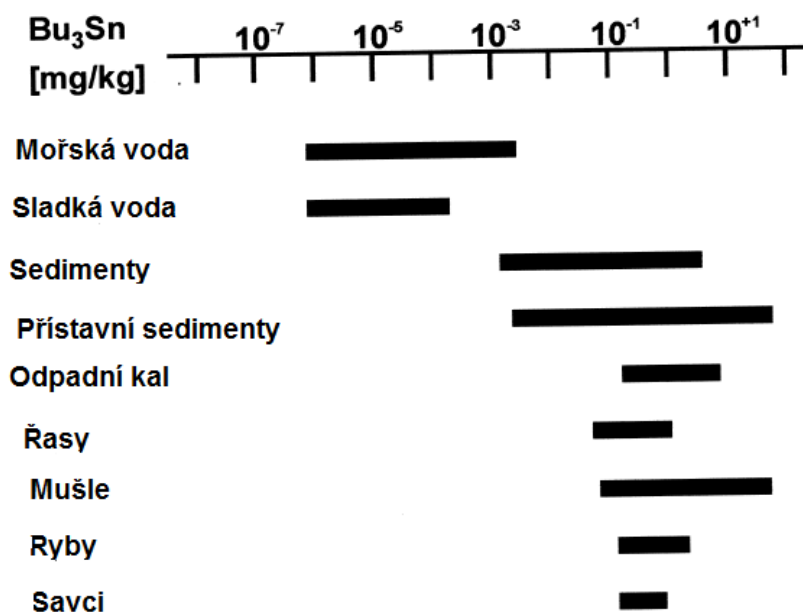
Organocínicí sloučeniny jsou používány také jako fungicidy, algicidy, pesticidy anebo dezinfekční prostředky. Biocidní účinky mimo vodní ekosystémy nejsou tak silné. Přesto organocínicí sloučeniny našly svoje uplatnění například v zemědělství nebo ve formě lihových roztoků trialkylcínu jako širokoplošná dezinfekce účinná i proti zlatému streptokoku. V zemědělství se využívají především k ochraně brambor proti plísni bramborové při dlouhém skladování a také proti skvrnitosti a rzi celeru. Díky adsorbovatelnosti do půdy je používání organocínicích sloučenin v postřicích zakázáno anebo silně omezováno [9] [11] [12].

5.4. Využití v průmyslu polymerů

Zhruba 70 % celkové roční produkce organocínicích sloučenin je využito na tepelnou stabilizaci PVC a jako katalyzátory pro polyurethanové pěny nebo silikon. PVC se při vyšších teplotách anebo při vystavení slunečnímu záření snadno rozkládá v důsledku uvolňování HCl. Výsledkem je křehnutí a odbarvování polymeru. Aby se tomuto zabránilo, používají se organocínicí sloučeniny, především jejich monoalkyl a dialkyl deriváty v množství 5 až 20 g·kg⁻¹. Takto stabilizovaný PVC má široké využití jako například: obalové materiály, fólie, potrubí pro pitnou, odpadní a užitkovou vodu. Z těchto materiálů se mohou organocínicí sloučeniny uvolňovat do pitné vody, potravin a dalších nápojů a dostávat se do lidského organismu. Díky tepelné stabilitě není možné eliminovat organocínicí sloučeniny v potravinách tepelnou úpravou. [12].

6. Výskyt organocínicích sloučenin v životním prostředí a potravinách

Díky rozsáhlému využívání v mnohých oblastech lidské činnosti se organocínicí sloučeniny dostaly do rozmanitých ekosystémů. Byly detekovány významné koncentrace těchto polutantů a jejich metabolitů ve všech součástech životního prostředí. K nejvýznamnějšímu znečištění došlo především ve vodních ekosystémech - ve vodách, suspendovaných částicích, sedimentech a biomase (Obrázek 3). Množství organocínicích sloučenin v atmosféře je zanedbatelné [1].



Obrázek 3: Výskyt tributylcínu ve vodním ekosystému [1]

6.1. Výskyt organocínicích sloučenin ve vodních ekosystémech

Hlavním zdrojem triorganocínicích sloučenin ve vodních ekosystémech jsou antifoulingové barvy. Tributylcín je použit v kopolymerových nátěrech, odkud se kontinuálně uvolňuje. Z tohoto důvodu jsou nejvíce kontaminované přístavní oblasti. Přístavní sedimenty obsahují vločky antifoulingových barev odpadnutých ze starých lodních nátěrů. Tyto částice zde potom působí jako zdroje znečištění způsobující lokální vysoké koncentrace tributylcínu. Zdrojem trifenylocínu jsou také pesticidy ze zemědělství. Voda může být rovněž kontaminována odpadní vodou z produkce průmyslových plodin. Dalším původcem znečištění jsou uvolněná aditiva z PVC. V tomto případě se jedná především o kontaminaci monoorganocínicími a diorganocínicími sloučeninami. Také výluh ze skládek může obsahovat rezidua organocínicích sloučenin stejně jako komunální odpadní vody a odpadní kal [8] [13].

Environmentální studie provedené v různých lokalitách ukázaly, že tributylcín je přítomen v povrchových vodách, ve vodním sloupci, v sedimentech a ve vodní biotě. Distribuce jeho forem (například neutrálního tributylcín hydroxidu anebo kationtového tributylcínstannia) závisí na druzích a populaci vodních organismů, rozpuštěném a suspendovaném organickém materiálu, pH, salinitě, teplotě a rozpustnosti ve vodě. Kationtové formy jsou stabilní při hodnotách pH menších než pK_A dané organocínicí sloučeniny [8].

Obsah organocínicích sloučenin v sedimentech je závislý na adsorpčním chování sedimentu a dané látky. To ovlivňuje především typ výměnných kationtů, pH, salinita a mineralogické a chemické složení prostředí. Vliv molekulární struktury organocínicích sloučenin byl dokázán laboratorním pokusem simulujícím sedimenty v ústí řek. Bylo dokázáno, že monobutylcín se přednostně adsorbuje v sedimentu, dibutylcín zůstává především ve vodě. Tributylcín byl detekován v sedimentu i ve vodě, což jej činí dostupným pro pelagické i bentické organismy [1] [14].

Výskyt tributylcínu ve vodě a následně v rybách zvyšuje důležitost znalosti vlivu na lidský organismus. Koncentrace organocínicích sloučenin v abiotickém prostředí nevypovídá mnoho o biologické aktivitě, která závisí především na biodostupnosti. Při kyselém pH je tributylcín přítomen v kationtové formě jako tributylstannium, zatímco při $\text{pH} > 7$ tvoří neutrální tributylcín hydroxid. Na základě K_{ow} je tributylcín hydroxid mnohem lipofilnější než kationtová forma, což znamená, že se bude vázat lépe v tukových tkáních vodních živočichů. Tabulka 3 obsahuje koncentrace organocínicích sloučenin v rybích tkáních z ryb vylovených ze Severního moře a Labe při pH mezi 7 až 8. Tyto podmínky jsou považovány za optimální pro inkorporaci organocínicích sloučenin do rybích tkání [14].

Tabulka 3: Výskyt organocínicích sloučenin ($\text{ng}[\text{Sn}] \cdot \text{g}^{-1}$ živé tkáně) v rybích vzorcích z Labe a Severního moře [14].

Matrice	MMT	DMT	TMT	MBT	DBT	TBT	OT
Úhoř - svaly	17 ± 1	13 ± 4	20 ± 3	13 ± 1	12 ± 2	27 ± 4	102 ± 10
Cejn - svaly	-	-	-	60 ± 1	28 ± 1	202 ± 17	293 ± 21
Cejn - játra	-	-	-	16 ± 2	79 ± 8	128 ± 9	223 ± 14

6.2. Výskyt organocínicích sloučenin v půdě

Mobilita cínu a jeho sloučenin v půdě může být ovlivněna soprcí na půdní částice. Rychlost jejich degradace v půdě je tedy závislá na fyzikálních a chemických vlastnostech jako je například polarita anebo chemická kompozice. Některé sloučeniny (například tributylcín) jsou za stejných podmínek stabilnější než ostatní (například trifenylcín). Pierrotonská výzkumná skupina provedla studii s cílem objasnit kinetiku degradace butylcínicích a fenylcínicích sloučenin v písčité půdě. Bylo zjištěno, že míra persistivity v půdě roste od trifenylcínu až po nejstabilnější monobutylcín: $\text{TPhT} < \text{DPhT} < \text{TBT} < \text{MPhT} < \text{DBT} < \text{MBT}$. Podle autorů této studie je míra stability perzistentních organocínicích sloučenin nepřímo úměrná množství substituentů a je závislá i na povaze organických skupin přítomných v dané organocínicí sloučenině. Z toho vyplývá, že nejstabilnější jsou monosubstituované sloučeniny. Střední doba života se pohybovala od 24 dnů (trifenylcín) až po 220 dnů (monobutylcín). Na setrvání organocínicích sloučenin v půdě mají vliv také například pH, obsah organické hmoty, mineralogická skladba, redoxní potenciál a přítomnost mikroorganismů [8].

6.3. Výskyt organocínicích sloučenin v atmosféře

Současné výzkumy poukazují na možnost přechodu organocínicích sloučenin z mořských ekosystému do atmosféry transformací na volatilní deriváty a následným vypařením. Dálkový atmosférický transport a mokrá depozice jsou potom zdrojem znečištění ekosystémů vzdálených od zdrojů znečištění [15].

Při výzkumu pro studii zabývající se přítomností organokovových sloučenin v atmosféře zemědělské krajiny poblíž Waldsteinu a městského prostředí v Bayreuthu (Německo) byla zkoumána tamější plynná složka atmosféry, částice aerosolu a srážky. Bylo zjištěno, že v obou lokalitách jsou koncentrace butylcínu, methylcínu a oktylínu v plynné fázi menší než

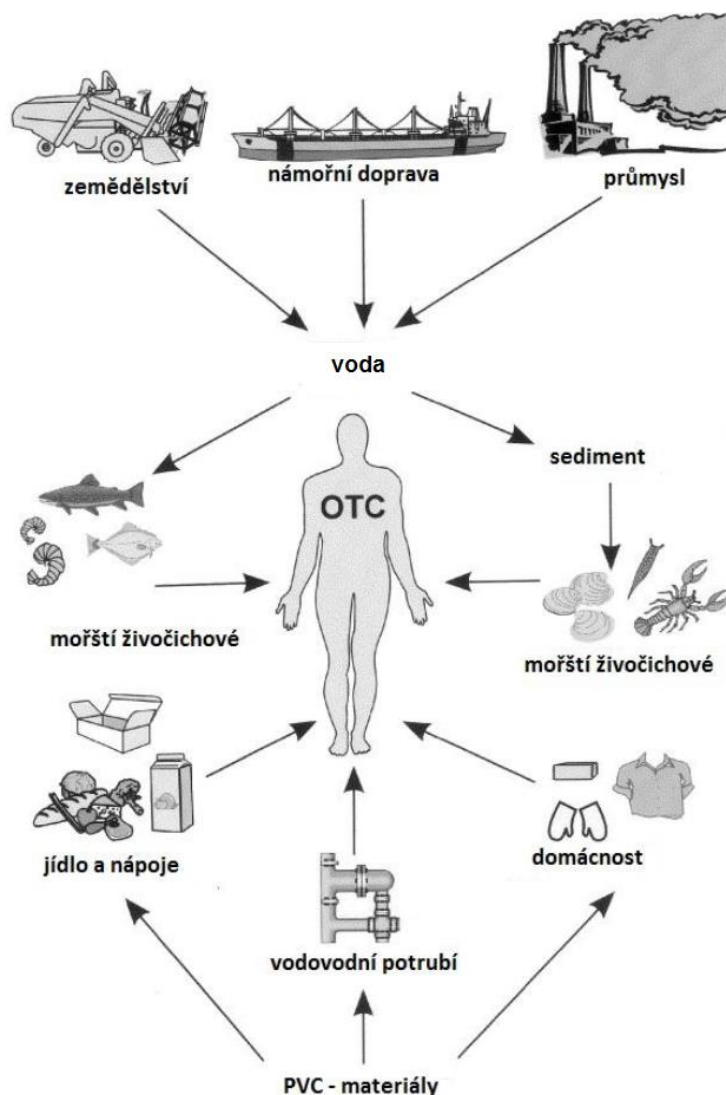
100 pg·m⁻³ (vztaženo na hmotnost cínu) s převahou trisubstituovaných a disubstituovaných derivátů. Stejně formy byly nalezeny i ve srážkách v koncentracích menších než 25 ng·dm⁻³ (vztaženo na hmotnost cínu), zde převládaly monosubstituované deriváty. V aerosolech převažovaly pouze monosubstituované deriváty methylcínu, butylcínu a dimethyl cín v koncentracích nepřevyšujících 500 pg·m⁻³ (vztaženo na hmotnost cínu) [15].

6.4. Organocíničitě sloučeniny v potravinách a pitné vodě

Přestože se cín hojně používá v obalových materiálech a je uvolňován do potravin zabalených v těchto obalech, není možné, aby zreagoval na organocín. Tvorba vazby mezi uhlíkem a cínem vyžaduje náročné reakční podmínky zahrnující vysokou teplotu a specifické reaktanty, jako jsou například alkyhlhnik anebo Grignardova činidla. Vzhledem k tomu, že konzervované potraviny nemohou být vystaveny těmto podmínkám, výskyt organocíničitých sloučenin vzniklých tímto způsobem je možné vyloučit. Biomethylační procesy způsobeny speciálními druhy bakterií je možné také zanedbat, protože vznik organocíničitých sloučenin touto cestou je velmi pomalý ve srovnání s dobou, kdy je daná potravina v kontaktu s cínem [16].

Hlavním zdrojem kontaminace potravin a vody organocíničitými sloučeninami je PVC potrubí a polymerní potravinářské obaly obsahující organocíničitě sloučeniny jako aditiva. Voda, která proteče PVC potrubím o délce 46 m může být kontaminována organocíničitými sloučeninami až do koncentrace 35 mg·m⁻³ (vztaženo na hmotnost cínu) po prvním použití a po delším používání klesne koncentrace polutantů na 1 mg·m⁻³ (vztaženo na hmotnost cínu). Množství uvolněných organocíničitých sloučenin do vody závisí na pH, na délce organických řetězců použitého aditiva a především na typu PVC. Takto znečištěná voda vede ke kontaminaci potravin, nápojů, ale také i odpadních vod a čistírenských kalů. Protože jsou organocíničitě sloučeniny odolné vůči vyšším teplotám, tak tepelná úprava potravin nevede k jejich degradaci. Původ organocíničitých sloučenin v potravinách z obalových materiálů byl například dokázán detekcí monobutylcínu, dibutylcínu a tributylcínu v sušenkách pečených na pečícím papíře obsahujícím organocíničitě sloučeniny jako aditivum [1] [12].

Významným zdrojem organocíničitých sloučenin v lidské stravě jsou organismy vyskytující se v prostředí obsahujícím tyto polutanty. Především se jedná o vodní živočichy. Koncentrace organocíničitých sloučenin v těchto organismech může být několikanásobně vyšší než v jejich ekosystémech z důvodu bioakumulace. Možné cesty kontaminace potravin a pitné vody organocíničitými sloučeninami a následná expozice lidského organismu jsou schematicky znázorněny na Obrázku 4 [14].



Obrázek 4: Zdroje organocínitých sloučenin v potravě a pitné vodě a následná expozice lidského organismu [1].

7. Osud organocínitých sloučenin v životním prostředí

7.1. Degradace

Degradace organocínitých sloučenin zahrnuje postupné odstraňování alkylových skupin (dealkylace) od atomu cínu, čímž se výrazně snižuje toxicita těchto sloučenin. Toho lze dosáhnout biotickou i abiotickou cestou, kdy fotolýza UV zářením a chemické štěpení patří mezi nejčastější způsoby degradace ve vodních a suchozemských ekosystémech. Za biotický rozklad organocínitých sloučenin jsou zodpovědné speciální druhy bakterií [17] [18].

7.1.1. Fotolytická degradace

Fotolytická degradace je nejučinnějším z abiotických procesů. Vyžaduje ale dostatečnou intenzitu záření, proto k ní dochází jen ve svrchní vrstvě oceánů a moří. Naopak se fotolýza neuplatňuje ve vodním sloupci a sedimentech, kde k degradaci organocínitých sloučenin dochází dalšími pomalejšími procesy. Disociační energie vazby mezi uhlíkem a cínem se

pohybuje v rozmezí 190 až 220 kJ·mol⁻¹. Na rozštěpení této vazby plně dostačuje blízké UV záření. Trifenylcíníčitě a tricyklohexylcíníčitě sloučeniny podléhají UV fotolýze rychle, naopak tributylcíníčitě sloučeniny degradují pomalu. Nejvhodnějším zářením vedoucím k fotolytické degradaci je gamma záření. To se ale běžně v životním prostředí nevyskytuje v dostatečné intenzitě, proto je jeho účinek zanedbatelný [1] [17] [18].

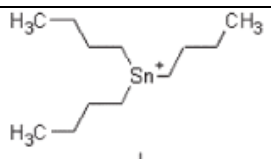
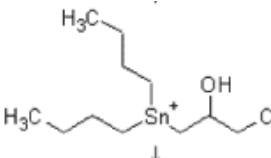
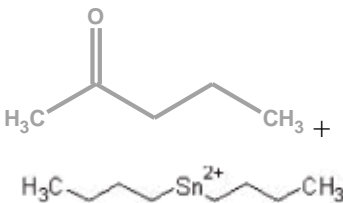
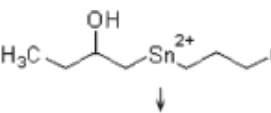
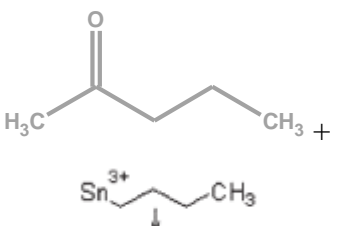
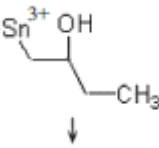
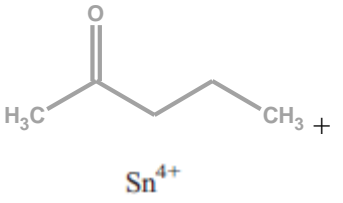
7.1.2. Chemická degradace

Vazbu mezi uhlíkem a cínem mohou heterolyticky rozštěpit různá nukleofilní a elektrofilní činidla. Mezi sloučeniny, které takto dokáží reagovat s organocíníčitými sloučeninami, patří minerální kyseliny, karboxylové kyseliny a alkalické kovy [1].

7.1.3. Biologická degradace

Výzkumy objevily v půdě, mořských ekosystémech a braktické vodě bakterie odolné vůči organocíníčitým sloučeninám (především odolné silně toxickému tributylcínu). Prvním takto objeveným mikroorganismem byla bakterie *Alteromonas*. Ta odolávala biocidním účinkům tributylcínu jeho rozkladem na méně toxické metabolity, jako jsou dibutylcín, monobutylcín, případně dealkylovala tributylcín až na cíníčitý ion. Schéma mechanismu tohoto procesu je uvedeno v Tabulce 4. Tyto metabolity potom vylučuje z buňek membránovými proteiny případně je pomocí enzymů dále metabolizuje a využívá je jako zdroj uhlíku. Mezi další bakterie potencionálně schopné se vypořádat s vysokým obsahem tributylcínu patří gramnegativní *E. coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus mirabilis*, *Serratia marcescens* a *Alcaligenes faecalis* a grampozitivní *Staphylococcus epidemidis*, *Bacillus subtilis* a *Mycobacterium phlei*. Biodegradaci organocíníčitých sloučenin dokáží za specifických podmínek i mikroskopické řasy jako například rozsivka *Skeletonem costatum* anebo řasa *Chlorella vulgaris* [1] [18].

Tabulka 4: Schématické zobrazení biologické degradace tributylcínu [19].

Název sloučenin	Vzorec	Enzym
Tributylcín		
β -hydroxybutyl-dibutylcín		Tributylcín dioxygenáza
Methylethylketon + dibutylcín		Dibutylcín dioxygenáza
β -hydroxybutyl-butylcín		
Methylethylketon + monobutylcín		Monobutylcín dioxygenáza
β -hydroxybutylcín		
Methylethylketon + kation cíničitý		

7.2. Bioakumulace

Jedním z kritérií ovlivňujícím setrvání organocíničitých sloučenin v životním prostředí je jejich lipofilita. Mnoho studií se zabývalo bioakumulací tributylcínu kvůli jeho silné toxicitě a kvůli jeho vysoké koncentraci ve vodních ekosystémech. Ukázalo se, že některé mořské bakterie disponují schopností akumulovat tento kontaminant ve svém těle. Výzkumy

bioakumulace organocínicích sloučenin v bezobratlých živočiších se zaměřily především na měkkýše (konkrétně na mlže) a na korýše (konkrétně desetinožci), protože jsou zdrojem lidské potravy, a hrozí expozice lidského organismu škodlivými polutanty. Bylo dokázáno, že mlži dokáží akumulovat ve svém těle významné množství tributylcínu (více než 5 µg na gram živé tkáně). U dalších bezobratlých a ryb nebyly koncentrace tak vysoké, protože tyto organismy dokáží tributylcín částečně štěpit pomocí enzymů. V organismech postavených výše v potravním řetězci (například draví ptáci) jsou koncentrace organocínicích sloučenin vyšší než u ryb a vodních bezobratlých, protože tito predátoři přijímají již kontaminovanou potravu v podobě vodních živočichů. [1] [11].

7.3. Biomethylace

Přestože většina organocínicích sloučenin v životním prostředí je antropogenního původu, u methylcínicích sloučenin může být zdrojem přírodní proces biomethylace, při kterém reaguje anorganický cín na organický. Právě tímto procesem se začínají čím dál více zabývat vědci, protože rostou obavy z toxických účinků methylcínicích sloučenin na člověka [20].

S biomethylací je možné se setkat v mořské vodě, v braktické vodě, sladké vodě, jezerech, odpadní vodě a v sedimentech, stejně jako v různých živých organismech, jako jsou například ryby, ústřice, mlži, vejce ptáků a řasy. Anorganický cín je v životním prostředí methylován v přítomnosti vhodného donoru methylové skupiny. Existují čtyři hlavní zdroje methylové skupiny, které jsou *S*-adenosylmethionin, methyljodid, methylkobalamin (methyl koenzym vitamínu B12, CH₃B₁₂) a *N*⁵-methyltetrahydrocylmethionin. K přenosu methylové skupiny z CH₃B₁₂ na atom cínu dochází v kyselém prostředí a přítomnosti aquakobalaminu a oxidačního činidla (kation železitý nebo kyslík) [20].

8. Toxické účinky organocínicích sloučenin

8.1. Ekotoxikologie organocínicích sloučenin

V porovnání s anorganickými sloučeninami cínu jsou některé organocínicí sloučeniny vysoce toxické. Toxicita různých organocínicích sloučenin závisí na koncentraci a délce expozice, biodostupnosti a náchylnosti organismu na danou látku. V současné době nejvíce vzbuzují obavy trifenylcín a tributylcín, které ve vodních ekosystémech negativně ovlivňují žlázy s vnitřní sekrecí a hormony. Mezi pozorované endokrinní účinky patří patomorfologické transformace genitálií. Negativní účinky tributylcínu byly pozorovány již při koncentraci pohybující se kolem 1 ng·dm⁻³, přičemž se předpokládá, že trifenylcín bude škodlivý při podobných koncentracích [21].

Přesný mechanismus endokrinní disrupce není zatím zcela objasněn. Objevují se však důkazy podporující teorii kompetitivní inhibice cytochromu P450, který je zapojen do konverze testosteronu na 17β-estradiol. Další teorie říkají, že tributylcín může také inhibovat vznik sirných konjugátů testosteronu a jeho metabolitů, čímž negativně ovlivňuje i jeho exkreci [23].

Chronická toxicita tributylcínu je také vysoká. Německá spolková agentura pro životní prostředí uvádí pro posouzení vlivu tributylcínu a trifenylcínu následující data: při 90 denním testu na živorodce duhové byla stanovena hodnota NOEC (no observed effect concentration)

na $10 \text{ ng} \cdot \text{dm}^{-3}$. Při 28 denních testech se pstruhem duhovým byla stanovena hodnota NOEC na 2 až $4 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Toxicita trifenylcínů je podobná jako u tributylcínů. Letální dávky pro krysu vybranými organocínčitými sloučeninami jsou shrnuty v Tabulce 5 [21].

Tabulka 5: Letální dávky vybraných organocínčitých sloučenin pro krysu, podané perorálně [22].

Sloučenina	Vzorec	Letální dávka ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Dimethylcín dichlorid	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Sn}$	0,1600
Dibutylcín dichlorid	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Sn}$	0,1500
Dibutylcín oxid	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{OSn}$	0,0449
Triethylcín acetát	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Sn}$	0,0040
Triethylcín hydrogensulfát	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{SSn}$	0,0100
Trimethylcín acetát	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Sn}$	0,0091
Tripropylcín acetát	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Sn}$	0,1183
Tributylcín chlorid	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Sn}$	0,3802
Trifenylcín chlorid	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{ClSn}$	0,1290
Trifenylcín hydroxid	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{OSn}$	0,0460
Tribenzylcín formát	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Sn}$	0,3120
Tribenzylcín chlorid	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ClSn}$	0,1750
Tetraethylcín	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Sn}$	0,0159

8.2. Toxické účinky organocínčitých sloučenin na lidský organismus

Data o účincích organocínčitých sloučenin na lidský organismus jsou dostupná z nehod, při kterých došlo k náhodné expozici lidí. Methylcínité sloučeniny jsou mimořádně toxické. Ve zprávě o nedávné čínské smrtelné otravě jídlem kontaminovaným methylcínem existují data z analýzy vnitřních orgánů jedné z obětí. Nejvíce byly zasaženy játra, ledviny, břicho a srdce [21].

Organocínčité sloučeniny jsou podezřelé z ovlivňování žláz s vnitřní sekrecí u lidí. Zdroj organocínčitých sloučenin pro lidský organismus je konzumace kontaminovaných mořských živočichů a pití kontaminované vody. In vitro expozice lidských choriokarcinomických buněk tributylcínem nebo trifenylcínem vede ke snížení syntézy DNA a proteinů. Trifenylcín také inhibuje lidskou aromtázu a další steroidogenní enzymy. Tributylcín je také silný agonistický ligand v jaderných receptorech, retinoid X receptorech a PPAR γ (peroxisome proliferator activated receptor-gamma, peroxizomatické proliferačně aktivované receptory gamma). Fyziologické důsledky receptorové aktivity byly demonstrovány na experimentálním modelu adipogeneze. Výsledkem bylo zjištění, že tributylcín ovlivňuje metabolickou a tukovou homeostázi, vyvolává diferenciaci adipocytů a snižuje množství adipozy v živé hmotě [24].

9. Analytické metody vhodné ke stanovení organocínicích sloučenin

9.1. Plynová chromatografie

Stanovení butylcínů, oktylcínů, fenylcínu a cyklohexylcínu v půdě pomocí plynové chromatografie je obsaženo v normě ČSN EN ISO 23161. Moscoso-Pérez a jeho kolektiv používají ve svém článku plynovou chromatografii v tandemu s hmotnostním spektrometrem ke stanovení butylcínů ve vodě. Qi se svými spolupracovníky popsali ve svém článku využití plynové chromatografie v tandemu s hmotnostním spektrometrem při stanovení organocínicích sloučenin v dřevě [25] [26] [27].

9.1.1. Princip plynové chromatografie a instrumentace

Plynová chromatografie využívá opakovaného ustanovení rovnovážného poměru koncentrace analytu mezi stacionární a mobilní fází. Vzorek je dávkován do proudu plynu tvořící mobilní fází. Tento nosný plyn vyvolává migraci analytu, což má hlavní vliv na jeho pohyb v koloně. Kromě migrace se při pohybu analytu kolonou uplatňuje i difuze. Na rozdíl od migrace, jejíž směr odpovídá tlakovému spádu, difuze probíhá ve všech směrech. Tím dochází k rozšíření zóny analytu v separačním systému. Z tohoto důvodu mají píky elučních zón vycházejícího analytu ze separačního systému konečnou šířku vzrůstající s retenčním časem. Aby mohlo dojít k transportu, musí být vzorek před vstupem do kolony v plynné fázi. V koloně dochází k separaci na základě různé afinity složek ke stacionární fázi. Složky po opuštění kolony prochází detektorem, který zaznamenává intenzitu signálu v závislosti na čase. Pro plynovou chromatografii jsou vhodné látky s dostatečným tlakem syté páry a tepelně stabilní sloučeniny s relativní atomovou hmotností menší než 1000. Plynovou chromatografií mohou být separovány plyny, většina nedisociovaných kapalin, pevné organické molekuly a velké množství organokovových sloučenin. Analyty nevhodné k separaci v plynové chromatografii mohou být převedené na deriváty, které už lze snadno analyzovat [28] [29].

Jako nosný plyn je nejčastěji používán vodík, dusík, helium nebo argon, které jsou uchovávány v tlakových lahvích. V plynové chromatografii se používají dva typy kolon. Náplňové kolony tvoří do spirály stočená kovová nebo skleněná trubice o vnitřním průměru 2 až 4 mm a délce 2 až 6 m. Jsou plněny částicemi stacionární fáze s průměrem 30 až 350 μm . Kapilární kolony jsou křemenné kapiláry s vnitřním průměrem 50 až 350 μm . Pro zvýšení odolnosti je jejich povrch potažen vrstvou polyimidu. Vnitřní stěna obsahuje zakotvenou (nanesenou nebo chemicky navázanou) netěkavou kapalinu sloužící jako stacionární fáze. K detekci je možné použít tepelně vodivostní detektor, plamenově ionizační detektor, detektor elektronového záchytu anebo hmotnostní spektrometr [30].

9.2. Vysoce účinná kapalinová chromatografie (HPLC)

Stanovení organocínicích pesticidů ve sladkovodních sedimentech pomocí HPLC popsal ve své práci Gui se svými spolupracovníky. Liu se svými kolegy použil HPLC ve svém článku ke stanovení pěti různých organocínicích sloučenin ve víně. Li a jeho kolektiv stanovil pomocí HPLC množství butylcínů a fenylcínů v mořských sedimentech. U všech těchto prací byl použit k detekci hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) [31] [32] [33].

9.2.1. Princip HPLC a instrumentace

Jako mobilní fáze při HPLC slouží kapalina. Kapalinová chromatografie se liší od plynové tím, že na rozdíl od plynové chromatografie nerozhoduje o separaci složek vzorku pouze interakce se stacionární fází, ale i použitá mobilní fáze. Při separaci se analyt rozděluje mezi mobilní a stacionární fázi. Době, kterou stráví daná složka vzorku v jedné z těchto fází, závisí na afinitě k těmto fázím. K separaci jsou využívány adsorpce, rozdělení na základě různé rozpustnosti a molekulově síťový efekt. Kapalinová chromatografie se také liší od plynové chromatografie v tom, že není potřeba převádět vzorek do plynné fáze, a tak lze pracovat i při laboratorní teplotě. Díky tomu lze kapalinovou chromatografii použít i pro stanovení termolabilních nebo netěkavých sloučenin [30].

Kolony jsou plněny stacionární fází o malé a definované velikosti částic (průměr 3 až 10 μm). Nejčastěji se k plnění kolony používá oxid křemičitý o definované zrnitosti, který lze v závislosti na požadovaných vlastnostech chemicky upravit vhodnými substituenty. Jednotlivá zrníčka sorbentu kladou postupující kapalině značný odpor. Proto je potřeba pracovat při vysokém tlaku, který zajišťuje pístové nebo membránové čerpadlo. Mobilní fáze se vzorkem by měl potom dosahovat průtoků v jednotkách mikrolitrů až desítek mililitrů za sekundu s kolísáním maximálně do 1 % průtoku při tlaku do 35 MPa. Kolony se v HPLC používají pouze náplňové, které musí být schopny odolat tlaku mobilní fáze. Kolony jsou vyrobeny z nerezové oceli nebo tlustostěnného skla s vnitřním průměrem 2 až 5 mm a délce 30 až 300 mm [30] [34].

9.3. Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie se při analýze organocínicích sloučenin používá v naprosté většině případů v tandemu s některou z chromatografických metod. Dalším možným využitím hmotnostního spektrometru je při hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem.

9.3.1. Princip hmotnostní spektrometrie a instrumentace

Hmotnostní spektrometrie využívá pohybu urychlených iontů v elektrickém a magnetickém poli ve vysokém vakuu. V iontovém zdroji vznikají ze vzorku nenabitě fragmenty neutrálních částic, molekulární ionty a ionty prvků. Takto vzniklé částice se v iontově optickém systému fokusují na úzký svazek, který se urychlí a vstoupí do analyzátoru. Ionty jsou v analyzátoru separovány podle poměru hmotnosti a náboje (m/z) a dopadají na detektor, čímž vyvolají signál [35] [36].

K ionizaci vzorku je možné použít indukčně vázané plazma, chemickou ionizaci, elektronovou ionizaci, ionizaci laserem za účasti matrice, termosprej a nebo elektrosprej. Z iontového zdroje vychází směs iontů o různých hmotnostech a nábojích, proto je důležité je před vstupem do detektoru použít analyzátor. Jako analyzátor se používá například magnetický analyzátor, elektrostatický analyzátor, kvadrupólový hmotnostní analyzátor nebo sférická iontová past. Separované ionty poté dopadají na detektor, což může být například faradayova klec, elektronásobič nebo detektor s konverzní dynodou a fotonásobičem [35] [36].

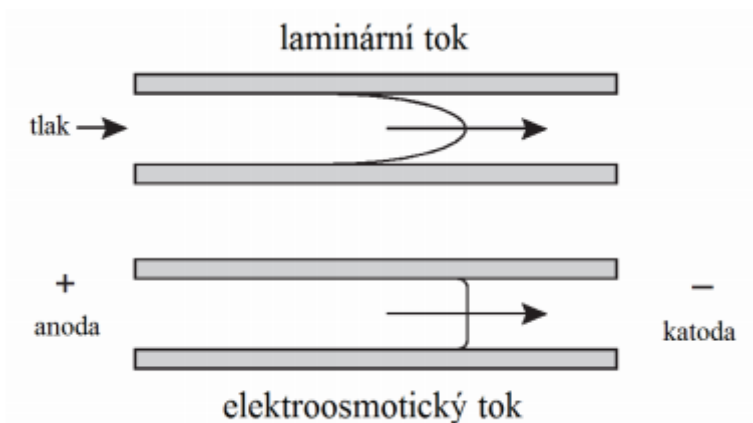
9.4. Kapilární elektroforéza

Lee a Whang popsali ve svém článku stanovení pěti různých triorganocíníčitých sloučenin pomocí kapilární elektroforézy s nepřímou fluorescenční detekcí. Popis stanovení triorganocíníčitých sloučenin kapilární elektroforézou nepřímou UV detekcí obsahuje i článek Ewy Pobožy a jejích spolupracovníků, při kterém je použita extrakce na tuhé fázi. Kapilární elektroforézou s nepřímou UV detekcí použili ve svém článku ke stanovení dimethylcínu, dibutylcínu a tributylcínu i Feng Hang se svými kolegy [37] [38] [39].

9.4.1. Princip elektroforézy

Principem elektroforézy je orientovaný pohyb iontů v roztoku, který vyvolává vnější elektrické pole. K separaci složek vzorku dochází vlivem rozdílných rychlostí částic v elektrickém poli. Kapilára je na obou koncích zanořena společně s elektrodami z inertního materiálu do základního elektrolytu. Mezi elektrody je vloženo vysoké napětí (5 až 30 kV). Malý objem vzorku je nadávkován do jednoho konce kapiláry. Vzorek poté migruje kapilárou až k detektoru. Závislost intenzity vzniklého signálu na čase se nazývá elektroforegram. Poloha píku je závislá na struktuře složky vzorku a výška nebo plocha píku je závislá na množství vzorku. Analýza kapilární elektroforézou probíhá rychle, protože je možné použít vysoké napětí, jelikož je vznikající jouleovo teplo účinně odváděno stěnou kapiláry. Dalším zrychlujícím aspektem kapilární elektroforézy je průchod kapiláry detektorem, a tím je možná on-line detekce. Analýza je urychlena i tím, že kromě elektroforézy dochází v kapiláře i k elektroosmóze [40].

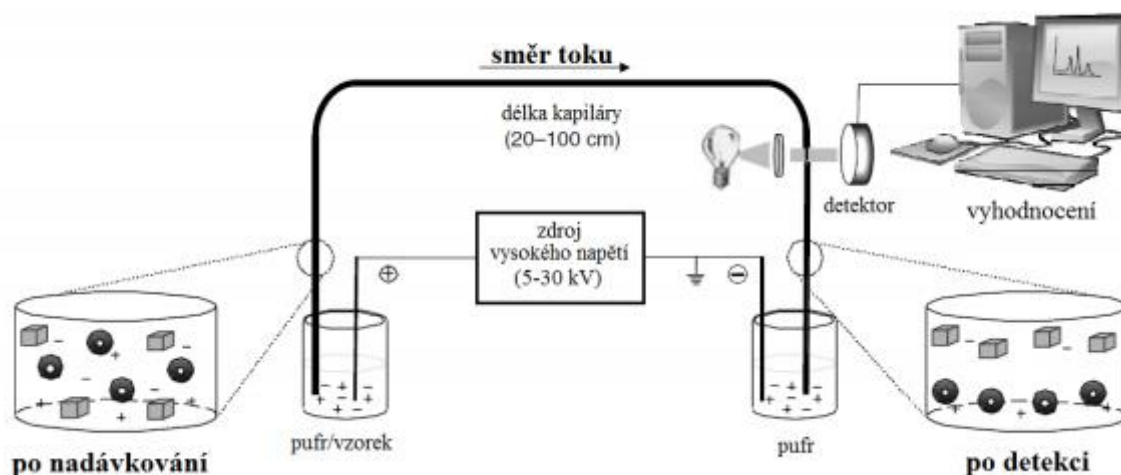
K elektroosmóze dochází v křemenných kapilárách o malých vnitřních průměrech (20 až 200 μm). Na vnitřním povrchu této kapiláry jsou v důsledku smáčení vodou vytvořeny silanolové skupiny, které po disociaci nesou záporný náboj. Kvůli tomu dochází při povrchu stěny kapiláry k tvorbě elektrické dvojvrstvy, jejíž statická část je tvořena kationty. Elektrické pole dostává do pohybu také kationty z difúzní části dvojvrstvy. Tyto kationty strhávají svým jednosměrným pohybem celou vrstvu roztoku s přebytkem kladného náboje. V důsledku viskozity vody se přenáší pohyb této vrstvy na celý roztok, a tak se dostávají k detektoru u katody i neutrální a záporně nabitě částice. Rychlost elektroosmotického toku vzrůstá až ke konci difúzní dvojvrstvy, dále je jeho rychlost konstantní. Tím vzniká charakteristický profil elektroosmotického toku (viz Obrázek 5) lišící se od laminárního toku, ke kterému dochází například u HPLC. Tupý tvar elektroosmotického toku tedy poskytuje ostřejší rozhraní píku než u metod využívající laminárního toku. Použitím vhodné povrchově aktivní látky je možné modifikovat silanolové skupiny na vnitřní stěně kapiláry, a tím obrátit směr elektroosmotického toku [41].



Obrázek 5: Schématické zobrazení rozdílu mezi laminárním a elektroosmotickým tokem [41].

9.4.2. Instrumentace

Kapilární elektroforéza se skládá ze zdroje vysokého napětí, separační kapiláry, dávkovacího zařízení a detektoru. Schéma instrumentace kapilární elektroforézy je zachyceno na Obrázku 6 [42].

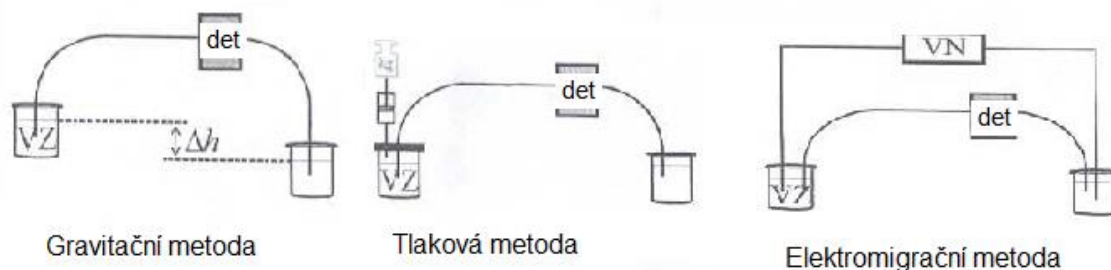


Obrázek 6: Schématické zobrazení instrumentace kapilární elektroforézy [42].

9.4.3. Dávkování vzorku

Dávkování vzorku do kapiláry lze dosáhnout několika způsoby. Nejjednodušší z nich je hydrodynamické dávkování, při kterém se nemění složení vzorku. Objem nasátého vzorku je závislý na jeho viskozitě, na vlastnostech kapiláry a na rozdílu tlaku na vstupu a výstupu kapiláry. Hydrodynamická metoda dávkování je založena na rozdílu tlaků na obou koncích kapiláry způsobeným hydrostatickým tlakem. Toho lze snadno dosáhnout umístěním vstupního konce kapiláry do větší výšky (gravitační metoda). Tento způsob poskytuje dobrou reprodukovatelnost, ale klade omezující nároky na držák vzorků a kazetu s kapilárou, proto výrobci preferují dávkování pomocí přetlaku na začátku kapiláry anebo podtlaku na jejím konci (tlaková metoda). Přetlak způsobuje přivedený vzduch nebo inertní plyn. Poslední metodou dávkování používanou v praxi je elektromigrační dávkování. Po ponoření kapiláry do roztoku je na elektrody přivedeno vysoké napětí. Tato metoda není vždy použitelná, protože množství

nadávkové složky vzorku záleží i na její elektroforetické mobilitě. Tím neodpovídají množství jednotlivých složek nadávkových do kapiláry reálnému složení vzorků. Schématické zobrazení všech tří metod dávkování je vyobrazeno na Obrázku 7 [30].



Obrázek 7: Schématické zobrazení možných metod dávkování vzorku do kapiláry [30].

9.4.4. Detekce

Z důvodu malého množství vzorku protékajícího kapilárou musí mít zvolený detektor vysokou citlivost. Nejpoužívanější způsob detekce je na principu UV-VIS absorpce. K detekci je použito fotodiodové pole, které umožňuje snímat i spektrální údaje. Protože je absorpance úměrná délce optické dráhy, lze jejím zvýšením dosáhnout větší citlivosti. To se ve speciálních provádí zalomením kapiláry do tvaru písmene Z anebo speciální celou rozšiřující průměr kapiláry. Další vhodné metody detekce jsou fluorescenční detekce, elektrochemická detekce anebo hmotnostní spektrometrie [41].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

10. Používané přístroje a zařízení

- Kapilární zónová elektroforéza Agilent CE s DAD, Agilent Technologies, Německo
- Spektrofotometr Specord 50 plus, Analytik Jena, Německo
- Titrátor TitroLine alpha plus TA10 plus, Si-analytics, Německo
- Analytické váhy Scaltec SPB 31, Scaltec Instruments, Německo
- Automatické míchadlo Autovortex SA6, Stuart Scientific, Velká Británie
- Běžné laboratorní vybavení

11. Software použitý pro zpracování a prezentaci dat

- Microsoft Office Word 365 ProPlus (Microsoft Corporation, USA)
- Microsoft Office Excel 365 ProPlus (Microsoft Corporation, USA)
- Agilent 3D-CE ChemStation (Agilent Technologies, Německo)

12. Použité chemikálie a standardy

- Deionizovaná voda upravená přístrojem Milli-Q Academic, Millipore, USA
- Methanol, p. a., Penta, ČR
- Pyridin, p. a., Penta, ČR
- Trimethylcín chlorid 97%, Sigma-Aldrich, Německo
- Fosfátový pufr pH 7 Pentanal, Penta, ČR

13. Stanovované analyty a jejich vlastnosti

13.1. Trimethylcín chlorid

- CAS 1066-45-1
- Sumární vzorec C_3H_9SnCl
- M_r 199,27
- pK_a 6,60
- Teplota tání 37-39 °C
- Teplota vzplanutí 97 °C

14. Pracovní postupy

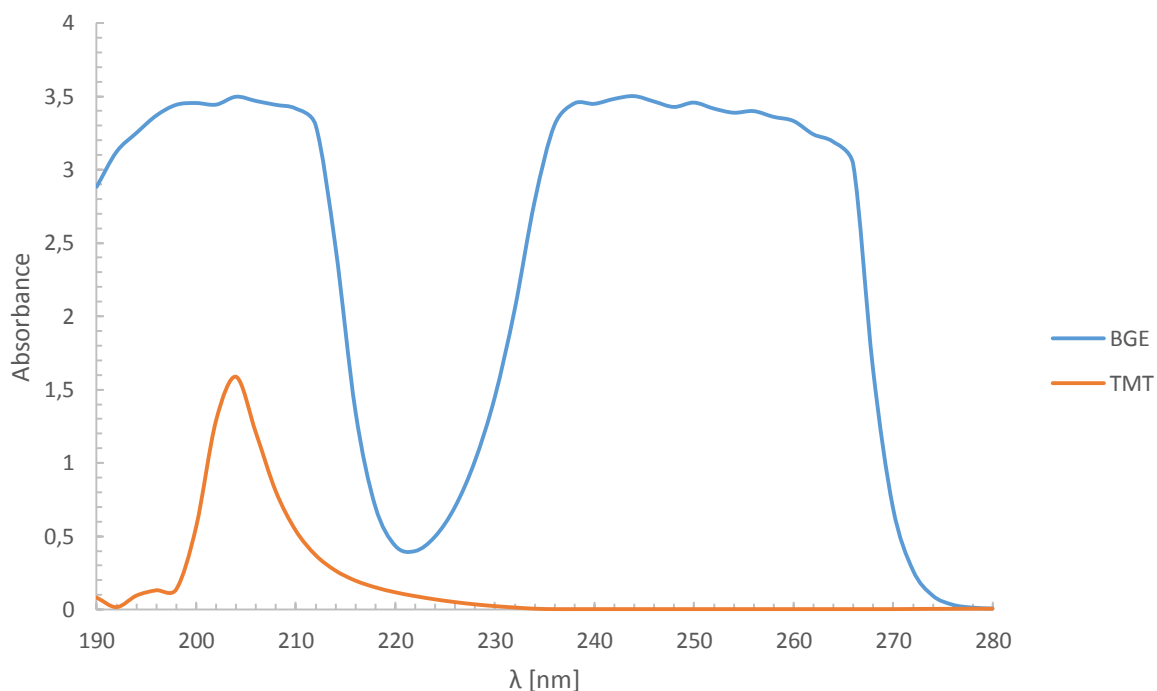
14.1. Příprava roztoků

Trimethylcín chlorid je za běžné laboratorní teploty pevná látka špatně rozpustná ve vodě. Proto bylo potřebné množství standardu na přípravu zásobního roztoku o koncentraci $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ naváženo na analytických vahách Scaltec SPB 31. Takto navážený trimethylcín byl rozpuštěn v methanolu. Vzniklý roztok byl kvantitativně převeden do odměrné baňky a doplněn po rysku methanolem.

Základní elektrolyt (BGE) byl připraven napipetováním potřebného množství pyridinu na přípravu roztoku o koncentraci $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ do odměrné baňky, která byla následně doplněna po rysku deionizovanou vodou. K úpravě pH BGE byly použity 20% a $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl. K záznamu hodnoty pH na 2,64 byl použit titrátor TitroLine alpha plus TA10 plus nakalibrovaný fosfátovým pufrům pH 7 Pentanal.

14.2. Optimalizace vlnové délky pro detekci analytu

Aby bylo dosaženo nejlepších podmínek pro detekci, bylo změřeno spektrofotometrem Specord 50 plus absorpční spektrum pyridinu pro zjištění jeho absorpčního maxima. Dále bylo změřeno i absorpční spektrum samotného trimethylcín chloridu. Z grafu (Obrázek 8) je patrné, že vlnové délky BGE vhodné pro nepřímou UV detekci se pohybují v intervalech 200 až 215 nm a 235 až 260 nm. K detekci byla vybrána vlnová délka 254 nm, protože se zde nachází absorpční maximum BGE a trimethylcín chlorid při této vlnové délce neabsorbuje. Vlnová délka 205 nm byla vybrána, protože při ní dosahuje trimethylcín chlorid absorpčního maxima, což by podle předpokladů mělo snížit při nepřímé metodě detekce intenzitu signálu analytu.



Obrázek 8: Absorpční spektra základního elektrolytu (BGE) a analytu (TMT).

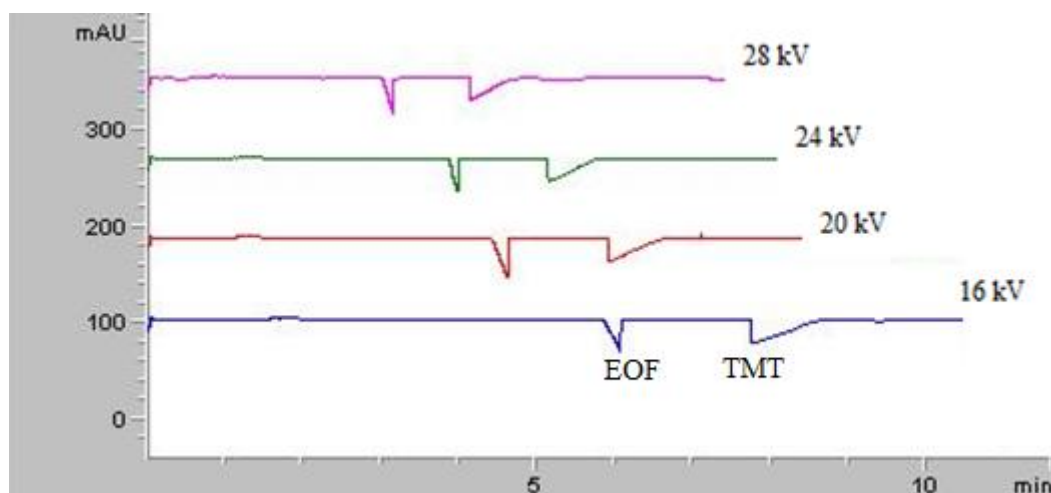
14.3. Prekondicionace kapiláry

Protože je použita křemenná kapilára, je důležité upravit před vlastním měřením její vnitřní povrch tak, aby došlo k deprotonizaci silanolových skupin na vnitřní stěně kapiláry a mohlo tak docházet k elektroosmotickému toku. Za tímto účelem byla kapilára každý den před započítím měření promývána 20 minut roztokem hydroxidu sodného o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a potom po dobu 40 minut BGE. Před každým měřením byla provedena prekondicionace kapiláry promytím roztokem hydroxidu sodného o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ po dobu jedné minuty, deionizovanou vodou po dobu jedné minuty a BGE po dobu dvou minut.

14.4. Optimalizace parametrů metody

14.4.1. Optimalizace vkládaného napětí

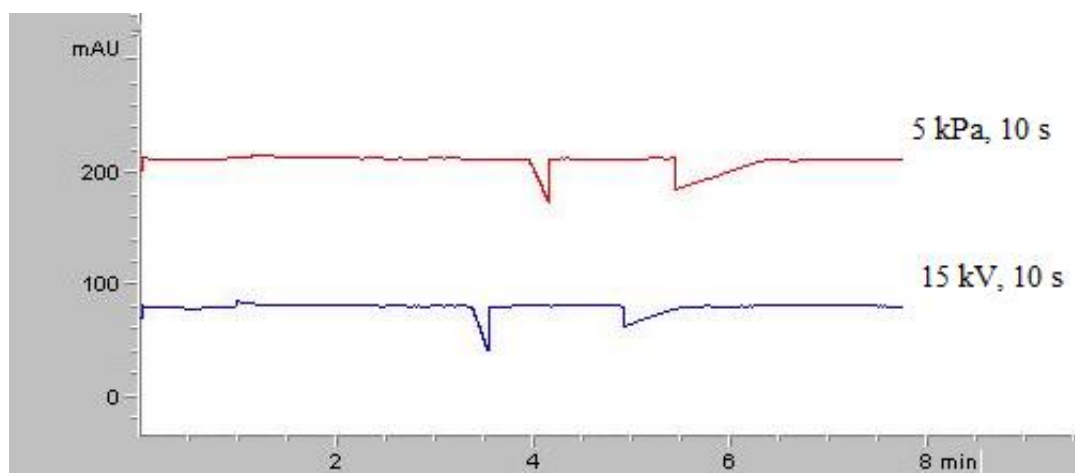
Hodnota vkládaného napětí mezi elektrody kapilární elektroforézy ovlivňuje migrační čas i tvar píku analytu. Pro zjištění hodnoty nejvhodnějšího napětí byl analyzován roztok trimethylcín chloridu o koncentraci $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ při napětí 16 kV, 20 kV, 24 kV a 28 kV. Z elektroforegramů na Obrázku 9 je patrné, že nejnižšího migračního času (přibližně 4 minuty) dosahuje trimethylcín chlorid při napětí 28 kV.



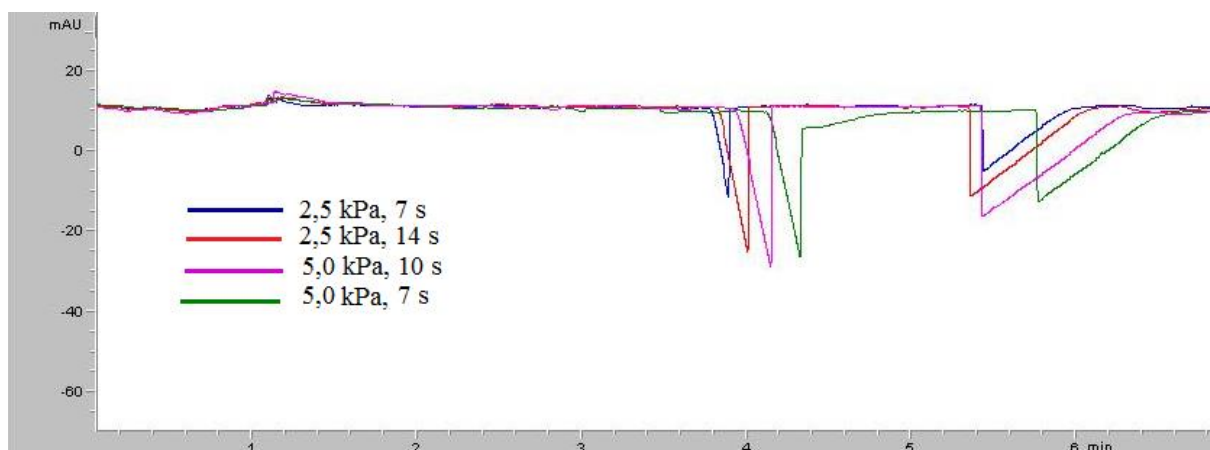
Obrázek 9: Elektroforegramy trimethylcín chloridu při různých hodnotách napětí.

14.4.2. Optimalizace způsobu a parametrů dávkování

Při optimalizaci způsobu a parametrů dávkování byla hodnocena velikost píků. Nejdříve byl porovnán elektromigrační a tlakový způsob dávkování. Velikost píků při použití tlakové metody dávkování byla větší než u elektromigrační metody (Obrázek 10), proto bylo hledání optimálních parametrů pro dávkování prováděno pouze pro tlakovou metodu. Měření bylo při dávkování 2,5 kPa po dobu 7 s, 2,5 kPa po dobu 14 s, 5 kPa po dobu 7 s a 5 kPa po dobu 10 s. Píky byly největší při tlakové metodě dávkování tlakem 5 kPa po dobu 10 s (Obrázek 11).



Obrázek 10: Porovnání elektromigrační a tlakové metody dávkování.



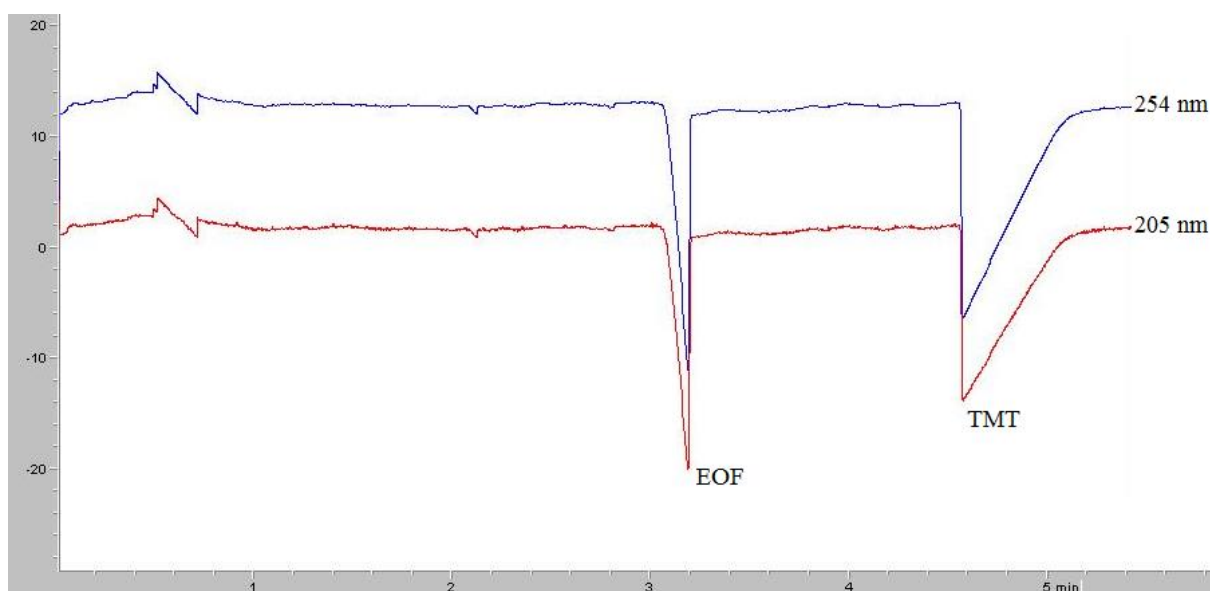
Obrázek 11: Elektroforegramy pro různé hodnoty dávkování tlakem.

14.5. Výsledné parametry použité pro stanovení trimethylcín chloridu

- Základní elektrolyt pyridin o koncentraci $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH upraveno HCl na 2,64
- Křemenná kapilára (ID = $75 \mu\text{m}$; délka 60 cm, vzdálenost od vstupu k detektoru 53 cm)
- Teplota $25 \text{ }^\circ\text{C}$
- Napětí 28 kV, pozitivní polarita
- Dávkování přetlakem 5 kPa po dobu 10 sekund
- Detekční vlnové délky 205 nm a 254 nm

14.6. Elektroforegram

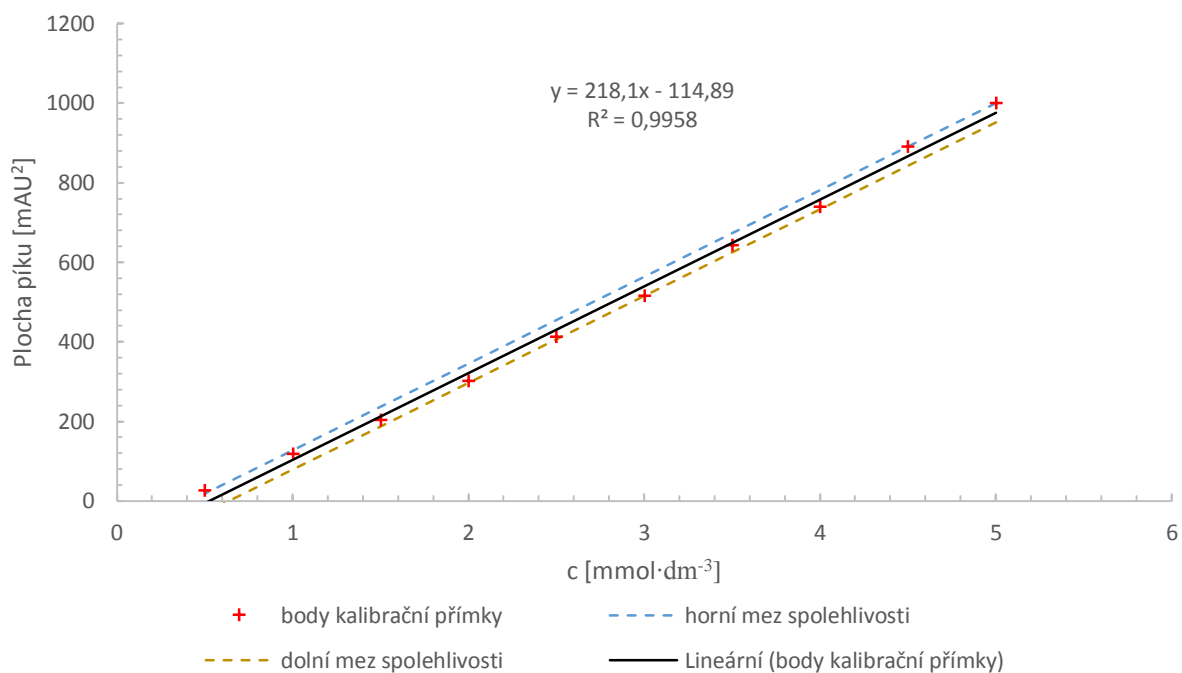
Aplikací výše uvedených parametrů lze získat elektroforegram zobrazený na Obrázku 12.



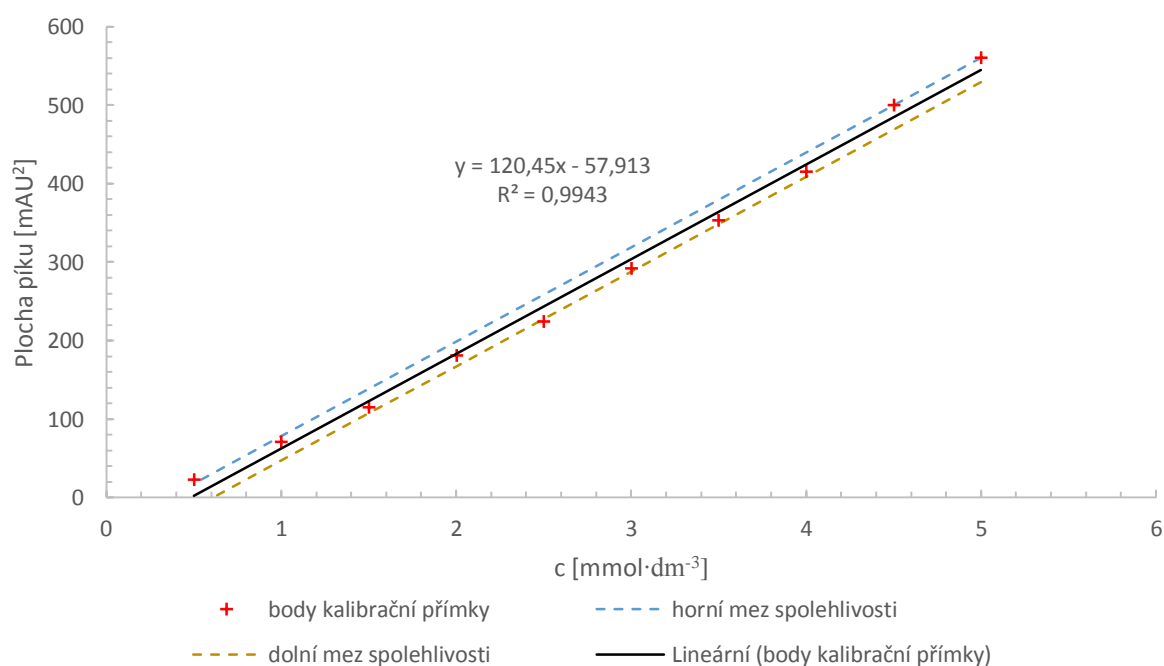
Obrázek 12: Elektroforegram trimethylcín chloridu o koncentraci $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ vzniklý za optimálních podmínek.

15. Kalibrační křivky

K sestavení kalibračních křivek bylo připraveno ze zásobního roztoku 10 roztoků s koncentracemi v rozmezí $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ až $5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Měření bylo provedeno za optimálních podmínek. K vyhodnocení kalibrační křivky byly použity plochy píků. Signál byl detekován při vlnové délce 254 nm (Obrázek 13) a 205 nm (Obrázek 14).



Obrázek 13: Kalibrační křivka trimethylcín chloridu měřená při vlnové délce 254 nm.



Obrázek 14: Kalibrační křivka trimethylcín chloridu měřená při vlnové délce 205 nm.

ZÁVĚR

Předložená bakalářská práce je zaměřena na výskyt a vlastnosti organocínicích sloučenin v životním prostředí. Dále jsou v ní popsány analytické metody využitelné pro stanovení organocínicích sloučenin. V experimentální části je charakterizována metoda stanovení trimethylchloridu pomocí kapilární elektroforézy.

Organocínicí sloučenin nacházející se v přírodě jsou v drtivé většině antropogenního původu, výjimku tvoří sloučeniny vzniklé biomethylací. Do životního prostředí se dostávají z antifoulingových nátěrů lodí, uvolňováním z polymerů anebo ze zemědělství. Vyskytují se ve všech složkách životního prostředí, přičemž největší obavy vzbuzuje přítomnost organocínicích sloučenin v živých organismech. Kromě toxických účinků jsou organocínicí sloučeniny i endokrinní disruptory, které vyvolávají u vodních živočichů patomorfologické změny na genitáliích. Z těchto důvodů je snaha pomocí legislativy omezit používání organocínicích sloučenin v průmyslu, a tím snížit jejich koncentrace v životním prostředí. Důležité je rychle, kvalitně a levně stanovovat koncentrace organocínicích sloučenin v životním prostředí.

Vhodné analytické metody ke stanovení organocínicích sloučenin jsou plynová a vysoce účinná kapalinová chromatografie v kombinaci s hmotnostním spektrometrem a kapilární elektroforéza.

Pro kapilární elektroforézu byla v této práci optimalizována metoda na stanovení trimethylchloridu. V dalším výzkumu bude tato metoda rozšířena pro další organocínicí sloučeniny, především trifenylcín a tributylcín a jejich metabolity, a bude také použita pro analýzu reálných vzorků. Pozornost bude věnována další charakteristice této metody a předúpravě vzorku před analýzou.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HOCH, M. Organotin compounds in the environment — an overview. *Applied Geochemistry*. 2001, **16**(7-8), 719-743. DOI: 10.1016/S0883-2927(00)00067-6. ISSN 08832927. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883292700000676>
- [2] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4., aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009, viii, 579 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [3] GREENWOOD, N a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, s.794-1635. ISBN 80-854-2738-9.
- [4] TOUŽÍN, Jiří. *Stručný přehled chemie prvků*. V Tribunu EU vyd. 1. Brno: Tribun EU, 2008, 225 s. Knihovnicka.cz. ISBN 978-80-7399-527-0.
- [5] KRÄTSMÁR-ŠMORGOVIČ, Juraj. *Všeobecná a anorganická chémie: učebnica pre farmaceutické fakulty*. 2. upr. vyd. Martin: Osveta, 2007, 399 s. : il. ISBN 9788080632458.
- [6] MUCK, Alexander. *Základy strukturní anorganické chemie*. 1. vyd. Praha: Academia, 2006, 508 s. : il. ISBN 8020013261.
- [7] ALWYN G. DAVIES., *Organotin chemistry*. 2nd, completely rev. and updated ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. ISBN 35-276-0631-9.
- [8] DE CARVALHO OLIVEIRA, Regina a Ricardo SANTELLI. Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review. *Talanta*. 2010, **82**(1), 9-24. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.04.046. ISSN 00399140. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914010003036>
- [9] KIZLINK, Juraj. *Technologie chemických látek a jejich použití*. 4., přeprac. a dopl. vyd. V Brně: Vutium, 2011, 546 s. ISBN 978-80-214-4046-3.
- [10] OKORO, Hussein, Olalekan FATOKI, Folahan ADEKOLA, Bhekumusa XIMBA a Reinette SNYMAN Sources, Environmental Levels and Toxicity of Organotin in Marine Environment-A Review. *Asian Journal of Chemistry*. 2011, **23**(2), 473-482. ISSN 0970-7077. Dostupné také z: <http://unilorin.edu.ng/publications/adekola/paper%20076.pdf>
- [11] SONAK, Sangeeta, Prajwala PANGAM, Asha GIRIYAN a Kavita HAWALDAR. Implications of the ban on organotins for protection of global coastal and marine ecology. *Journal of Environmental Management*. 2009, **90**(1), 96-108. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.08.017. ISSN 03014797. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030147970800265X>
- [12] SELIGMAN, Peter a Michael CHAMP *Organotin Environmental fate and effects*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. ISBN 94-009-1507-1.

- [13] FENT, Karl. Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. *Science of The Total Environment*. 1996, **185**(1-3), 151-159. DOI: 10.1016/0048-9697(95)05048-5. ISSN 00489697. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0048969795050485>
- [14] SHAWKY, S. a H. EMONS Distribution pattern of organotin compounds at different trophic levels of aquatic ecosystems. *Chemosphere*. 1998, **36**(3), 523-535. DOI: 10.1016/S0045-6535(97)10011-X. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004565359710011X>
- [15] HUANG, Jen-How a Otto KLEMM. Atmospheric speciation of ionic organotin, organolead and organomercury compounds in NE Bavaria (Germany). *Atmospheric Environment*. 2004, **38**(30), 5013-5023. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.06.015. ISSN 13522310. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1352231004006107>
- [16] BLUNDEN, Steve a Tony WALLACE. Tin in canned food: a review and understanding of occurrence and effect. *Food and Chemical Toxicology*. 2003, **41**(12), 1651-1662. DOI: 10.1016/S0278-6915(03)00217-5. ISSN 02786915. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0278691503002175>
- [17] BANGKEDPHOL, S., H.E. KEENAN, C. DAVIDSON, A. SAKULTANTIMETHA a A. SONGSASEN The partition behavior of tributyltin and prediction of environmental fate, persistence and toxicity in aquatic environments. *Chemosphere*. 2009, **77**(10), 1326-1332. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.09.046. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653509011382>
- [18] DUBEY, S. K. a U. ROY Review: Biodegradation of tributyltins (organotins) by marine bacteria. *Applied Organometallic Chemistry*. 2003, **17**(1), 3-8. DOI: 10.1002/aoc.394. ISSN 0268-2605. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/aoc.394>
- [19] ANTIZAR-LADISLAO, Blanca. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. *Environment International*. 2008, **34**(2), 292-308. DOI: 10.1016/j.envint.2007.09.005. ISSN 01604120. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412007001845>
- [20] CHEN, Baowei, Qunfang ZHOU, Jiyan LIU, Dandan CAO, Thanh WANG a Guibin JIANG. Methylation mechanism of tin(II) by methylcobalamin in aquatic systems. *Chemosphere*. 2007, **68**(3), 414-419. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.01.007. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653507000380>
- [21] RÜDEL, Heinz a Xuân Nam. PHẠM Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2003, **56**(1), 180-189. DOI: 10.1016/S0147-

6513(03)00061-7. ISSN 01476513. Dostupné také z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651303000617>

- [22] WRIGHT, David A. a Pamela WELBOURN. *Environmental toxicology*. 1., New York: Cambridge University Press, 2002, xxiii, 630 s. Cambridge environmental chemistry series, 11. ISBN 05-215-8860-X.
- [23] MARHOLD, Josef V. *Přehled průmyslové toxikologie: organické látky*. 1. Praha: Avicentrum, 1986.
- [24] GRACELI, Jones Bernardes, Gabriela Cavati SENA, Pedro Francisco Iguatemy LOPES et al.. Organotins: A review of their reproductive toxicity, biochemistry, and environmental fate. *Reproductive Toxicology*. 2013, **36**, 40-52. DOI: 10.1016/j.reprotox.2012.11.008. ISSN 08906238. Dostupné také z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0890623812003450>
- [25] ČSN EN ISO 23161 (836705): *Kvalita půdy - Stanovení vybraných organocínicích sloučenin - Metoda plynové chromatografie*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.
- [26] MOSCOSO-PÉREZ, C., V. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, J. MOREDA-PIÑEIRO, P. LÓPEZ-MAHÍA, S. MUNIATEGUI-LORENZO a D. PRADA-RODRÍGUEZ Determination of organotin compounds in waters by headspace solid phase microextraction gas chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry under the European Water Framework Directive. *Journal of Chromatography A*. 2015, **1385**, 85-93. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.01.070. ISSN 00219673. Dostupné také z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967315001661>
- [27] QI, Jia-Lin, Gui-Peng YANG, Zhao-Kun WANG a Zeng-Yuan NIU. Determination of Organotin Compounds in Timber and Wood Products by GC-MS. *CHINESE JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY*. 2013, **41**(1), 119-. DOI: 10.3724/SP.J.1096.2013.20599. ISSN 0253-3820.
- [28] PĚKNICOVÁ, Markéta a Dagmar KRUCINOVÁ. *Analýza organických látek: sborník přednášek z kurzu*. 1. vyd. Český Těšín: 2 THETA, 1999. ISBN 80-902-4329-0.
- [29] VOLKA, Karel. *Analytická chemie*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-708-0227-8.
- [30] SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie*. Vyd. 1. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1742-0.
- [31] LIU, Ying-Xia, Yi-Qun WAN a Lan GUO. Determination of Organotin Compounds in Wine by Microwave-Assisted Extraction and High Performance Liquid Chromatography–Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Letters*. 2013, **47**(2), 343-355. DOI: 10.1080/00032719.2013.834445. ISSN 0003-2719. Dostupné také z:
<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00032719.2013.834445>

- [32] GUI, Wenjun, Chunxia TIAN, Qianqian SUN, Shuying LI, Wei ZHANG, Jun TANG a Guonian ZHU. Simultaneous determination of organotin pesticides by HPLC-ICP-MS and their sorption, desorption, and transformation in freshwater sediments. *Water Research*. 2016, **95**, 185-194. DOI: 10.1016/j.watres.2016.02.056. ISSN 00431354. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135416301154>
- [33] LI, Xiang, Jing-Jing YU, Bing LI, Jun-Dong HU, Hong-Xia YANG, Wei LIU a Shi-Bin HU. Simultaneous Determination of Organotin Compounds in Marine Sediments by High Performance Liquid Chromatography Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *CHINESE JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY*. 2011, **39**(9), 1400-1405. DOI: 10.3724/SP.J.1096.2011.01400. ISSN 0253-3820.
- [34] OPEKAR, František. *Základní analytická chemie pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2010. ISBN 978-80-246-1775-6.
- [35] STUŽKA, Václav. *Instrumentální metody chemické analýzy*. 3. vyd. Olomouc: Vydavatelství Univerzity Palackého, 1996. ISBN 80-706-7613-2.
- [36] HENDERSON, W. a J. Scott MCINDOE. *Mass spectrometry of inorganic, coordination and organometallic compounds: tools, techniques, tips*. Chichester: John Wiley, 2005. Inorganic chemistry (John Wiley). ISBN 04-708-5016-7.
- [37] POBOZY, Ewa, Bronislaw GŁÓD, Joanna KANIEWSKA a Marek TROJANOWICZ. Determination of triorganotin compounds by ion chromatography and capillary electrophoresis with preconcentration using solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*. 1995, **718**(2), 329-338. DOI: 10.1016/0021-9673(95)00696-6. ISSN 00219673. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021967395006966>
- [38] LEE, Yi-Ting a Chen-Wen WHANG. Capillary electrophoresis of triorganotin compounds with indirect fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*. 1996, **746**(2), 269-275. DOI: 10.1016/0021-9673(96)00339-1. ISSN 00219673. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021967396003391>
- [39] HAN, Feng, James L. FASCHING a Phyllis R. BROWN. Speciation of organotin compounds by capillary electrophoresis using indirect ultraviolet absorbance detection. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. 1995, **669**(1), 103-112. DOI: 10.1016/0378-4347(95)00122-Y. ISSN 03784347. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037843479500122Y>
- [40] ŠTULÍK, Karel. *Analytické separační metody*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0852-9.
- [41] HARVEY, David. *Modern analytical chemistry*. Boston: McGraw-Hill, 2000. ISBN 00-711-6953-9.

- [42] LANDERS, James P. (ed.) *Handbook of capillary and microchip electrophoresis and associated microtechniques*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. ISBN 978-0-8493-3329-3.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

Et	Ethyl
Me	Methyl
Bu	Butyl
OCT	Oktyl
Ph	Fenyl
Cy	Cyklohexyl
PVC	Polyvinylchlorid
TBTO	Bis-tributylcín oxid
TBT	Tributylcín
DBT	Dibutylcín
MBT	Monobutylcín
TMT	Trimethylcín
DMT	Dimethylcín
MMT	Monomethylcín
TPhT	Trifenylcín
DPhT	Difenylcín
MPhT	Monofenylcín
OT	Celkový organický cín
OTC	Organocíničité sloučeniny
UV	Ultrafialový
NOEC	Nejvyšší koncentrace bez pozorovatelných účinků
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
PPAR γ	Peroxizomatický proliferačně aktivovaný receptor gamma
HPLC	Vysoce účinná kapalinová chromatografie
det	Detektor
VN	Vysoké napětí
CE	Kapilární elektroforéza
DAD	Detektor s diodovým polem
p. a.	K analytickým účelům
BGE	Základní elektrolyt
EOF	Elektroosmotický tok