



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

**STANOVENÍ ORGANICKÝCH SLOUČENIN CÍNU V
ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ**

DETERMINATION OF ORGANIC TIN COMPOUNDS IN THE ENVIRONMENT

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jakub Fojt

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1258/2017
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student: **Bc. Jakub Fojt**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Vedoucí práce: **Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název diplomové práce:

Stanovení organických sloučenin cínu v životním prostředí

Zadání diplomové 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. Vývoj elektroforetické metody stanovení vybraných organických sloučenin cínu; aplikace metody pro analýzu reálných vzorků.
4. Přehledné zpracování a zhodnocení získaných výsledků.

Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2018

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Jakub Fojt
student(ka)

Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Organocínité sloučeniny patří mezi nejvýroběnější a nejvíce využívané organokovové sloučeniny. Některé z těchto látek patří mezi endokrinní disruptory, perzistentní organické polutanty a mohou také vykazovat vysoce toxické účinky. V důsledku těchto vlastností jejich přítomnost v přírodě způsobená lidskou činností ohrožuje mnohé organismy. Cílem této diplomové práce je shrnout problematiku vlastností a výskytu organocínitých sloučenin v životním prostředí. Dále je zde představena vyvinutá rychlá, snadná a relativně levná metoda vhodná pro stanovení trialkylcínitých sloučenin v silně kontaminovaných vodních sedimentech pomocí kapilární zónové elektroforézy.

ABSTRACT

Organotin compounds are one of the most produced and most used organometallic compounds. Some of these substances are endocrine disruptors, persistent organic pollutants and their high toxic effects are observed. That's why their presence in the environment caused by human activity could endanger many organisms. The aim of this thesis is summarize their properties and their occurrence in the environment. Then the quick, easy and relatively cheap method for determination of trialkyltin compounds in heavily polluted aquatic sediments using capillary zone electrophoresis is developed.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organické sloučeniny cínu, kapilární elektroforéza, extrakce, endokrinní disruptor, sediment

KEY WORDS

Organotin compounds, capillary electrophoresis, extraction, endocrine disruptor, sediment

FOJT, J. *Stanovení organických sloučenin cínu v životním prostředí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 62 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCh VUT.

.....

Podpis Studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěl nejvíce poděkovat svému dědečkovi Lvu Fojtovi († 3.8. 2004), který mne již v útlém věku nadchnul pomocí sady Malý chemik pro chemii, a tudíž by bez něj tato práce nevznikla. Další dík patří vedoucí této diplomové práce Ing. Veronice Řezáčové, Ph.D. za ochotu, vstřícnost a pomoc při psaní této diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Miloši Dvořákovi, Ph.D. z Ústavu analytické chemie AVČR za přínosnou konzultaci a Ing. Vojtěchu Enevovi, Ph.D. z FCh VUT za pomoc s lyofilizací vzorků. Při děkování nesmím zapomenout na výborný kolektiv spolužáků a pracovníků Fakulty chemické Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí, kteří byli vždy nejen psychickou oporou v dobách, kdy se nic nedařilo. Dále bych chtěl poděkovat svojí rodině za pochopení a vytvoření ideálních podmínek pro studium a svojí přítelkyni za trpělivost.

OBSAH

Obsah	5
Úvod	8
Teoretická část	9
1. Cín a jeho anorganické sloučeniny	9
1.1. Historie	9
1.2. Výskyt cínu v přírodě, těžba cínové rudy a její zpracování	9
1.3. Chemické vlastnosti cínu a jeho anorganické sloučeniny	10
1.4. Využití cínu v průmyslu	10
2. Historie organických sloučenin cínu	11
3. Způsoby průmyslové výroby a zpracování organocíničitých sloučenin	12
4. Fyzikálně chemické vlastnosti organocíničitých sloučenin	13
5. Průmyslové aplikace organocíničitých sloučenin	14
5.1. Antifoulingové barvy	14
5.2. Ochranné nátěry dřeva	15
5.3. Ostatní biocidní přípravky	16
5.4. Využití v polymerním průmyslu	16
6. Výskyt organocíničitých sloučenin v životním prostředí, potravinách a pitné vodě	16
6.1. Organocíničité sloučeniny v akvatických ekosystémech	17
6.2. Výskyt organických sloučenin cínu v půdě	19
6.3. Výskyt organocíničitých sloučenin v atmosféře	19
6.4. Organocíničité sloučeniny v potravinách a pitné vodě	20
7. Osud organických sloučenin cínu v životním prostředí	21
7.1. Degradace	21
7.2. Bioakumulace organocíničitých sloučenin	24
7.3. Biomethylace	24
8. Toxikologické vlastnosti organických sloučenin cínu	24
8.1. Ekotoxikologické vlastnosti organických sloučenin cínu	24
8.2. Toxické účinky organických sloučenin cínu na lidi	25
9. Zpracování pevného vzorku	26
9.1. Odstranění vody ze vzorku	26
9.2. Extrakce	26
10. Kapilární zónová elektroforéza	31

10.1.	Princip elektroforézy	31
10.2.	Uspořádání kapilární zónové elektroforézy	34
	Experimentální část	35
11.	Přístroje a zařízení	35
12.	Software použitý pro zpracování a prezentaci dat	35
13.	Použité chemikálie a standardy	35
14.	Stanovované analyty a jejich vlastnosti	35
14.1.	Trimethylcínchlorid	35
14.2.	Triethylcínbromid	36
14.3.	Tributylcínchlorid	36
15.	Optimalizace parametrů kapilární elektroforézy	36
15.1.	Příprava roztoků	36
15.2.	Optimalizace detekční vlnové délky	37
15.3.	Optimalizace složení základního elektrolytu	37
15.4.	Složení rozpouštědla analytů	39
15.5.	Optimalizace vkládaného napětí	40
15.6.	Optimalizace dávkování	41
15.7.	Optimalizované parametry pro analýzu	43
15.8.	Prekondicionizace kapiláry	43
16.	Základní parametry metody	44
16.1.	Kalibrační přímky	44
16.2.	Limity detekce a limity kvantifikace	44
16.3.	Elektroforetická mobilita analytů	45
17.	Odběr vzorků	46
17.1.	Brněnská přehrada	46
17.2.	Praha Štvanice	46
17.3.	Přístav Mělník	48
17.4.	Základní charakteristika vzorků	48
18.	Úprava vzorků	49
18.1.	Extrakce suchého vzorku	49
18.2.	Sušení vzorku	50
18.3.	Extrakce vlhkého vzorku	51
	Diskuze a výsledky	52

19.	Stanovení organocínicích sloučenin kapilární elektroforézou	52
20.	Výsledky analýzy reálných vzorků	52
21.	Porovnání analytických metod používaných ke stanovení OTC	53
	Závěr	55
	Bibliografie	56
	Seznam použitých zkratk	61

ÚVOD

Cín je 50. prvek periodické soustavy a patří mezi kovy. Ve své elementární podobě je znám lidstvu již od 4. tisíciletí před naším letopočtem, kdy byl jednou z hlavních součástí slitiny bronz. I po skončení doby bronzové si uchoval cín svoji důležitou roli v životě lidí. Zpočátku se z něj vyrábělo nádobí a později i folie. Díky rozvoji elektroniky nabyla důležitosti další slitina cínu pájka. V současné době probíhá výzkum využití cínu jako alternativního materiálu k výrobě fotovoltaických panelů. Organické sloučeniny cínu stály u dalšího milníku lidské populace, když byly používány jako aditiva do plastů. Díky prudkému rozvoji plastikářského průmyslu a z něho vyplývající velké produkci plastů, a také v důsledku použití jako biocidní složky antifoulingových barev, se staly organocíníčitě sloučeniny nejvyráběnějšími organokovovými sloučeninami na světě [1; 2].

Na rozdíl od elementárního cínu a jeho anorganických sloučenin vykazují organické sloučeniny cínu toxické účinky a nebezpečné jsou i v subletálních dávkách, neboť narušují hormonální systém exponovaných organismů. Díky tomuto zjištění a rozvoji analytických technik je od 70. a 80. let 20. století věnována těmto chemickým látkám zvýšená pozornost, která postupně vyústila v legislativní restriktce. Nejzávažnější problémy působí trialkylcíníčitě a triarylcíníčitě sloučeniny, které jsou řazeny mezi perzistentní organické polutanty [3].

TEORETICKÁ ČÁST

1. Cín a jeho anorganické sloučeniny

1.1. Historie

Cín je lidstvu znám již od starověku. První důkazy o jeho použití pochází z doby 3500 až 3200 před naším letopočtem. Staří Egypťané a Číňané jej používali v té době na pocínování měděných nádob. Později se začala cínová ruda zpracovávat přímo s měděnou rudou, čímž vznikala první bronz. V 8. století př. n. l. se používal jako náhražka stříbra k výrobě krunýřů, štítů a brnění. Nejstarší písemný doklad o cínu pochází ze Starého zákona a také ze spisů římského filozofa Plinia, který v nich popisuje návod na výrobu pájky (slitina olova a cínu). V pozdějších letech se z cínu v antickém světě vyrábělo i nádobí, které se těšilo velké oblibě, ale kvůli jeho vysoké ceně došlo k jeho rozšíření až ve středověku [1; 4].

I ve zbytku starověkého světa byl znám cín. V pozůstatcích švýcarských staveb byly nalezeny knoflíky, jehly, kruhy zhotovené z cínu a hliněné nádoby pokryté staniolem. Existují důkazy, že cín znali i Inkové a Aztékové. Na území českých zemí dokazují těžbu cínové rudy a její následné zpracování staré odvaly z doby Keltů u obcí Krupky (poblíž se nachází přímo hora a vesnice Cínovec) a Lokte. Cínové doly zde fungovaly až do roku 1146 [4].

V pozdější době byly vyvinuty mimo pájky a bronzu další slitiny s vyšším obsahem cínu pro speciální účely. Nejhojněji produkovanými slitinami byla dělovina, která měla ideální vlastnosti k odlévání složitých částí děla a zvonovina [5].

1.2. Výskyt cínu v přírodě, těžba cínové rudy a její zpracování

Obsah cínu v zemské kůře se pohybuje mezi 2 až 4 mg·kg⁻¹. Cín se nejčastěji v přírodě vyskytuje ve formě minerálu kasiteritu (cínovce), jenže je z chemického hlediska oxid cíničitý. Méně častější je minerál stanin. Oba tyto minerály se většinou nenachází samotné, ale doprovází další minerály jako je například žula nebo pyrit. Nejvýznamnější naleziště cínovce ve středověku se nacházelo v anglickém Cornwallu. Zdejší zásoby dokázaly kompletně uspokojit tehdejší poptávku po cínu. V českých zemích probíhala těžba cínu na území Slavkovského lesa a Kutné Hory. V současné době pochází největší část produkce cínu a cínové rudy z Barmy, Thajska, Ruska, Indonésie a Bolívie [5].

Cín nacházející se v podobě oxidu cíničitého v kasiteritu se zpracovává na čistý redukci uhlím v šachtových nebo plamenných pecích (Rovnice (1)). Kasiterit bývá velmi často znečištěn příměsí oxidu železitého, ze kterého by mohlo při redukci vznikat železo. To negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti cínu, proto celý proces probíhá za vysokého tlaku kyslíku, který zabraňuje vzniku železa [1].



Před redukcí je nutné zbavit cínovou rudu příměsí síry a arsenu, což se provádí chemickou nebo mechanickou cestou. Při redukci vzniká struska, která obsahuje stále velké množství cínu, který se získává srážením železnými hoblinami anebo redukčním tavením v pecích s uhlím

a vápnem. Takto vzniklý cín obsahuje velké nečistoty, které se dále musí odstranit přetavením [1].

1.3. Chemické vlastnosti cínu a jeho anorganické sloučeniny

Elementární cín je stříbrně bílý měkký kov, který je stálý ve vodě a na vzduchu. Má tři alotropické formy, ze kterých je nejznámější α modifikace nazývaná šedý cín. Ten vzniká vystavením bílého cínu teplotám nižším než 13,2 °C. Nádobí zhotovené z cínu, který přešel na šedý cín nestrhává svůj tvar a rozpadá se na prach, proto se šedému cínu říká cínový mor. Cín reaguje s většinou kyselin. Zředěné silné minerální kyseliny poskytují cínaté soli, při reakci cínu s koncentrovanou kyselinou dusičnou vzniká oxid cíničitý. Cín reaguje s hydroxidy v silně alkalickém prostředí za vzniku hexahydroxocíničitanů nebo trihydroxocínatanů [5].

1.4. Využití cínu v průmyslu

Elementární cín je příliš měkký na to, aby mohl být využíván v jeho čisté podobě, proto se nejčastěji používají jeho slitiny a sloučeniny. V čistém stavu se používal hlavně jako staniol. Celosvětový nedostatek tohoto kovu, a tím i zvýšená cena způsobily postupné upouštění od produkce staniolu, který byl nahrazen alobalem. S cínem se v obalové technice můžeme setkat pouze u konzerv, jejichž povrch je pokryt tenkou vrstvou cínu. Tím je zabráněno oxidaci materiálu plechovky a také se zamezí ovlivnění chuťových vlastností uchovávané potraviny. Své uplatnění nachází cín stále v uměleckém průmyslu. Čistý cín zde slouží k výrobě figurek a drobných předmětů. Nejdůležitější jsou jeho slitiny bronz a zvonovina, ze kterých se dělají sochy, umělecké kování a zvony. Slitina pájka je významná pro výrobu elektroniky [1; 5].

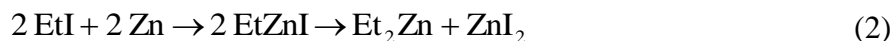
Nezastupitelnou úlohu hraje cín v keramickém průmyslu, kde se oxid cíničitý přidává do glazur jako kalivo a sulfid cíničitý slouží jako barevný pigment. Jemný cínový prášek s přídavkem oxidu cínatého byl předepisován jako lék proti střevním parazitům. Parami chloridu cíničitého se tvrdí povrch čerstvě vyrobených skleněných lahví. Na povrchu skla vytvoří chlorid cíničitý tenký film oxidu cíničitého, který se následně inkorporuje do struktury skla. Je tím dosaženo vylepšení mechanických vlastností lahve, především je pevnější a odolnější proti oděru. Chlorid cíničitý se také používá jako katalyzátor při heterogenních Fridel–Craftsových alkylacích. Chlorid cínatý je možné nalézt v potravinách jako antioxidant E 512. Fluorid cínatý je zdrojem fluoridů v zubních pastách. Dále se používají sloučeniny cínu jako redukční činidla a mořidla při barvení tkanin [6; 7].

Od poloviny 20. století se začínají ve velké míře uplatňovat organické sloučeniny cínu. Nejvíce je jich spotřebováno při výrobě plastů, kde slouží jako stabilizátory. Dalším podstatným odvětvím, kde byly hojně využívány, je výroba speciálních antifoulingových barev na trupy lodí. Díky svým biocidním účinkům se staly účinnými látkami v agrochemikáliích. Jejich konzervačních schopností se využívalo při moření dřeva, ochraně kůže a papíru a impregnaci textilií [3].

2. Historie organických sloučenin cínu

Poprvé byla připravena organická sloučenina cínu připravena sirem Edwardem Franklandem v roce 1849 při pokusech s reakcí ethyljodidu se zinkem. Frankland vyzkoušel analogický postup pro reakci se zinkem, pouze ho nahradil cínem. Směs cínu a ethyljodidu po zahřátí vytvořila nažloutlou olejovitou kapalinu, která po ochlazení vytvářela žluté krystaly. Analýzou vzniklé sloučeniny zjistil, že se jedná o diethylcínjodid. Nezávisle na Franklandovi pracoval německý chemik Carl Jacob Löwig na reakci diethyljodidu se slitinou sodíku a cínu. Výsledkem byl opět diethylcínjodid, který poté nechal reagovat se vzdušným kyslíkem za vzniku diethylcínoxid nebo s halovými prvky, s kterým dostal příslušné halogenidy diethylcínu [3; 8].

Další organickou sloučeninu cínu připravili omylem John Norman Collie a Edmund Albert Letts, když se snažili připravit z diethyljodidu diethylzinek. Vedlejším produktem jejich snahy byl tetraethylcín, který vznikl z nechtěných příměsí cínu v zinku. Tento postup přípravy tetraethylcínu byl popsán Georgem Bucktonem v roce 1859. V rámci toho celou přípravu ověřil pokusem, kdy nechal reagovat chlorid cíničitý s Franklandovým diethylzinkem za vzniku tetraethylcínu (Rovnice 2 a 3) [8].



V roce 1900 došlo k velkému průlomů výroby organokovových sloučenin díky objevení Grignardovy reakce. To mělo efekt i na produkci organocíničitých sloučenin. Protože Grignardova činidla méně reagovala se vzduchem než organozinek, byl postup výroby mnohem snadnější než při výrobě Franklandovou reakcí. Konkrétně v roce 1903 William Jackson Pope se svým asistentem Peachym popsal ve své práci postup přípravy velkého množství jednoduchých tetraalkylcíničitých sloučenin a tetrafenylcínu pomocí Grignardova reagentu a chloridu cíničitého nebo halogenidů alkylcíničitých sloučenin [8].

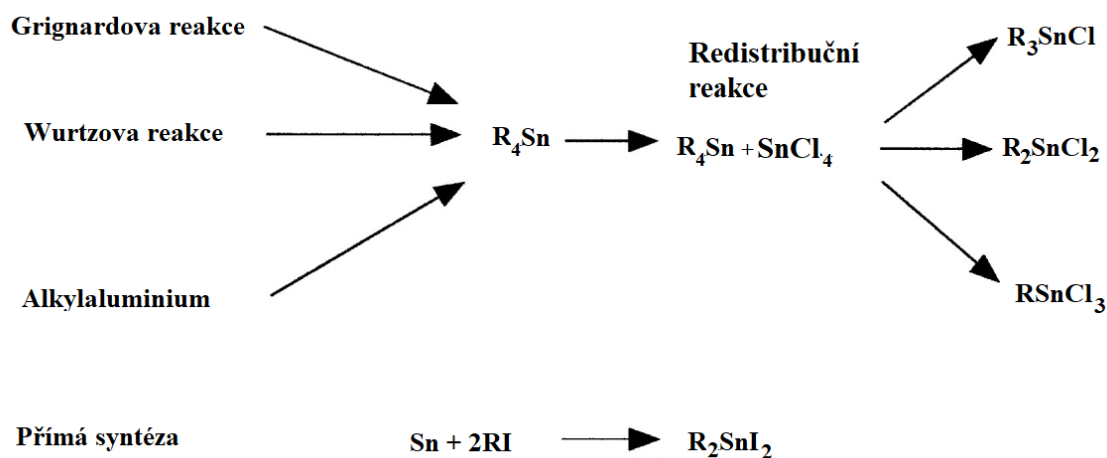
Do 40. let 20. století byly organocíničité sloučeniny pouze chemickou kuriozitou, protože se nenašel žádný způsob, jak je využít v praxi. Právě v této době se začal rozvíjet průmysl polymerů, který přinesl organocíničítým sloučeninám první průmyslově významnou aplikaci, protože se do plastů začaly přidávat jako stabilizátory. V průběhu 60. let lidstvo objevilo biocidní účinky organocíničitých sloučenin, což rozšířilo jejich využití na speciální antifoulingové barvy a agrochemikálie. Od té doby produkce tohoto typu sloučenin prudce vzrostla a vynesla organické sloučenin na první místo v množství vyrobených organokovových sloučenin. Tabulka 1 zachycuje všechny průmyslové aplikace, se kterými je anebo bylo možné se setkat s organocíničítými sloučeninami [8; 9].

Tabulka 1: Přehled využití organocínčitých sloučenin v průmyslu [3]

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. Způsoby průmyslové výroby a zpracování organocínčitých sloučenin

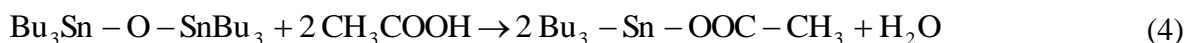
Organocínčité sloučeniny mohou být syntetizovány několika způsoby, mezi které patří Wurtzova reakce, Grignardova reakce, reakce s alkyllalumiem nebo přímá syntéza. Reakce probíhá ve dvou krocích, v prvním reaguje chlorid cínčitý s příslušným reagentem za vzniku tetraalkylcínu. V dalším kroku reaguje tento produkt s další molekulou chloridu cínitého, přičemž vznikají méně alkylované sloučeniny (Obrázek 1). Poměrem množství tetraalkylcínu a chloridu cínitého je možné ovlivnit kolik alkylových substituentů bude mít výsledný produkt [3].



Obrázek 1: Schéma způsobů výroby organocínčitých sloučenin [3]

Komerční produkce organocínitých sloučenin pomocí Grignardových činidel (obecný vzorec $n\text{RMgCl}$) probíhala v USA od 40. let. Výrobní proces dosahoval vysokých výtěžků, negativem byla velká spotřeba rozpouštědel (nejčastěji toluenu). Velká spotřeba rozpouštědel a sodíku byla velkým problémem i u Wurtzovy reakce. Proto bylo postupem času od obou procesů z ekonomických důvodů ustoupeno. Výroba pomocí reakcí s alkylalumiem začala v Německu v roce 1962. Tento způsob výroby měl oproti dvěma výše uvedeným reakcím výhodu v tom, že nevyžaduje rozpouštědlo a výroba může probíhat kontinuálně. Syntéza přímou reakcí byla v průmyslovém měřítku vyvinuta počátkem 50. let v Japonsku. Reaktivita alkylhalogenidu s cínem klesá s klesajícím protonovým číslem halového prvku, proto se nejčastěji využívají jododeriváty. Ten reaguje s práškovým cínem při teplotě 180 °C a tlaku 0,6 až 2,6 MPa a za katalýzy trialkylaminů v bezvodém etheru [3; 10].

Aby měly produkty požadované vlastnosti, nahrazuje se halogen v aniontové části sloučeniny jinými anionty anebo je možné nechat podlehnout organocínitě sloučeniny kondenzaci. Takto se například vyrábí bistributylcínoxid (TBTO). Výchozí surovinou je tributylcínchlorid, který reakcí s amoniakem poskytuje tributylcínhydroxid, jehož destilací za vakua při teplotě 180 °C a tlaku 800 Pa získáme TBTO. Ten je kvůli vysoké toxicitě a těkavosti nevhodný k průmyslovému použití, proto se nechává dále kondenzovat s karboxylovými kyselinami nebo jejich alkalickými solemi (Rovnice 4) [10].



4. Fyzikálně chemické vlastnosti organocínitých sloučenin

Organocínitě sloučeniny se řadí mezi organokovové sloučeniny. Je pro ně charakteristický centrální atom cínu, na kterém jsou navázány kovalentně jeden až čtyři organické substituenty (například methyl, fenyl, ethyl, butyl). Organocínitě sloučeniny je možné obecně popsat vzorcem $R_n\text{SnX}_{n-4}$, kde R představuje alkylovou nebo arylovou skupinu, X je aniontová část sloučeniny (nejčastěji chloridový, bromidový, oxidový a hydroxidový anion) a n může nabývat hodnoty 1 až 4. V drtivé většině případů jsou vyráběny organocínitě sloučeniny, kde se nachází cín v oxidačním stavu Sn^{4+} . Organocínaté sloučeniny s cínem v oxidačním stavu Sn^{2+} nemají průmyslové využití, proto je jejich výroba minimální a vliv na životní prostředí zanedbatelný [9].

Vazba mezi uhlíkem a cínem je velmi stabilní, odolává přítomnosti vody, atmosférického kyslíku a nerozruší ji ani zvýšená teplota. Díky tomu jsou organocínitě sloučeniny stabilní až do teploty 200 °C. Proto jsou tyto sloučeniny v přírodních podmínkách stabilní, jejich degradace probíhá pouze biologickou cestou anebo UV zářením. Vazbu mezi uhlíkem a cínem je možné také přerušit silnými kyselinami a elektrofilními činidly [3].

Fyzikálně chemické vlastnosti organocínitých sloučenin jsou významně závislé na typu aniontové části. Nejvíce jsou ovlivněny rozpustnost ve vodě a nepolárních rozpouštědlech a tlak nasycených par. Rozpustnost konkrétních sloučenin ve vodě klesá s počtem organických substituentů a s jejich rostoucí délkou řetězce. Organocínitě sloučeniny se ve vodě můžou rozpouštět velmi málo, například fenyl, cyklohexyl a oktylcínitě sloučeniny se rozpustí méně

než 1 mg v jednom litru. Naopak dimethylcínchloridu je možné rozpustit až 20 g v jednom litru vody. Tabulka 2 zachycuje fyzikálně chemické vlastnosti vybraných sloučenin [11].

Tabulka 2: Fyzikální vlastnosti vybraných organocínčitých sloučenin¹ [3]

Sloučenina	Teplota tání (°C)	Teplota varu (°C)	Hustota (g·cm ⁻³)	Rozpustnost ve vodě (mg·dm ⁻³)
Bu ₄ Sn	-97	145/1,3 kPa	1,06	–
Bu ₃ SnCl	-16	172/3,3 kPa	1,21	50 ^m ; 5–17 ^d
Bu ₂ SnCl ₂	39–41	135/1,3 kPa	–	4–50 ^m ; 92 ^d
BuSnCl ₃	–	93/1,3 kPa	1,69	–
Me ₃ SnCl	37–39	154	–	–
Me ₂ SnCl 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

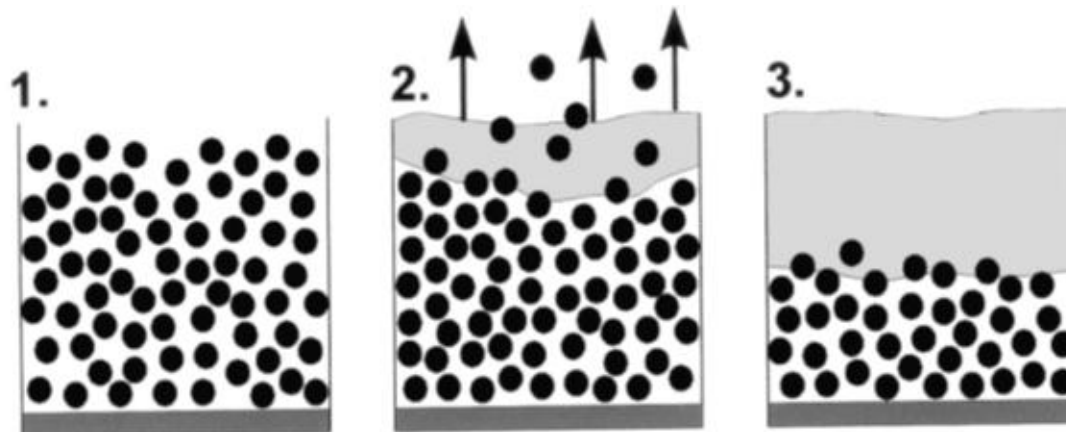
5. Průmyslové aplikace organocínčitých sloučenin

5.1. Antifoulingové barvy

Antifoulingové nátěry se používají k zamezení zarůstání povrchů v kontaktu s vodou vodními organismy. Tohoto se využívalo v barvách na lodě v loďařském průmyslu. Trup lodě, který je porostlý vodními živočichy klade vyšší hydrodynamický odpor, čímž se zvyšuje spotřeba paliva, proto se na plochy v kontaktu s vodou aplikovaly právě antifoulingové barvy. Nejčastější biocidní složkou těchto barev byl tributylcín (TBT), u něhož byly po nějaké době používání prokázány silné toxické účinky pro živočichy. Kvůli hojnému využívání TBT bylo možné ve vodě přístavních oblastí naměřit koncentrace TBT v řádech stovek ng·dm⁻³. Tento alarmující stav vyvolal legislativní omezování použití TBT v antifoulingových barvách až následný zákaz jejich používání. Zákaz platí i v některých státech (Rakousko, Švýcarsko), které nemají přímý přístup k moři, a tím i nedisponují velkými přístavy. Díky těmto legislativním opatřením klesla koncentrace TBT ve vodě nejvíce exponovaných oblastí na jednotky, maximálně desítky ng·dm⁻³ [12; 13].

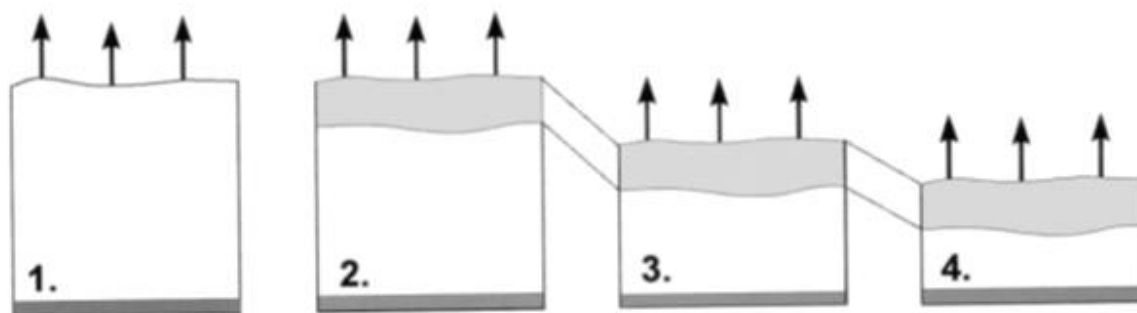
Na území Evropské unie byly barvy s obsahem organocínčitých sloučenin zakázány pro lodě nad 25 m v roce 1989 Direktivou 89/677/EEC, následně byly zakázány v roce 2003 tyto barvy úplně. Mezinárodní námořní organizací jsou tyto barvy zakázány k 1. lednu 2008. I přes všechna tato omezení jsou tyto sloučeniny stále uvolňovány do životního prostředí ze starých a historických lodí. Z těchto lodí není odstraněn nebezpečný nátěr vůbec nebo je překryt dalším nátěrem zabraňujícím vymývání organocínčitých sloučenin přímo z barvy. Ten ale nezabrání vzniku drobných šupinek při oděru trupu, ze kterých se TBT již může uvolňovat do vodního ekosystému [14; 15].

Antifoulingové barvy se vyráběly ve dvou typech. U prvního druhu je biocidní složka přímo přimíchána do samotné barvy. TBT je z barvy uvolňován do vody difuzí (Obrázek 2). Nejvíce se toxická složka z barvy uvolňuje z čerstvého nátěru a s časem se uvolněné množství exponenciálně snižuje. Snižování uvolňování TBT z nátěru je vysvětlováno ucpáním mikrokanálek v barvě, což značně omezí přístup vody k hlubším vrstvám barvy [3].



Obrázek 2: Schéma uvolňování biocidu do životního prostředí z prvního typu antifoulingového nátěru [3]

Druhý typ antifoulingové barvy obsahuje biocidní složku chemicky vázanou na polymer. To má za důsledek pomalejší uvolňování TBT do vody. Mechanismus uvolňování TBT do vody je potom předpokládán chemickou reakcí s mořskou vodou (Obrázek 3). Díky tomu, že dochází k uvolňování toxických látek do vody pouze z povrchu barvy a z hlubších vrstev se dostane do vody jen při oděru, je docíleno snížení uvolňování TBT do životního prostředí. Dalším efektem je i zvýšení životnosti nátěru ze 2 na 5 až 7 let [3].



Obrázek 3: Schéma uvolňování biocidu do životního prostředí z druhého typu antifoulingového nátěru [3]

5.2. Ochranné nátěry dřeva

Napadení dřeva různým hmyzem, houbami a bakteriemi může být příčinou degradace celulózy a dalších látek ve dřevě. Proto je potřeba chránit dřevo proti těmto zhoubným efektům speciálními nátěry a mořidly. Mezi ně patří i fungicidy s obsahem 1 až 3% roztok tributylcínnoxidu, tributylcínnaftenátu nebo tributylcínfosfátu v organickém rozpouštědle. Jako

přídavné látky zlepšující penetraci účinné látky do dřeva se používají ethylenglykol nebo 1,2-propylenglykol. Dřevo se ošetřuje máčením, sprejováním a otíráním nebo se k aplikaci přípravku používají speciální vakuové komory. Při použití vakuové impregnace je omezeno uvolňování organocínicích sloučenin ze dřeva. Díky jejich nízkému tlaku nasycených par zůstávají po odpaření rozpouštědla bezpečně uvnitř dřeva [3; 10].

5.3. Ostatní biocidní přípravky

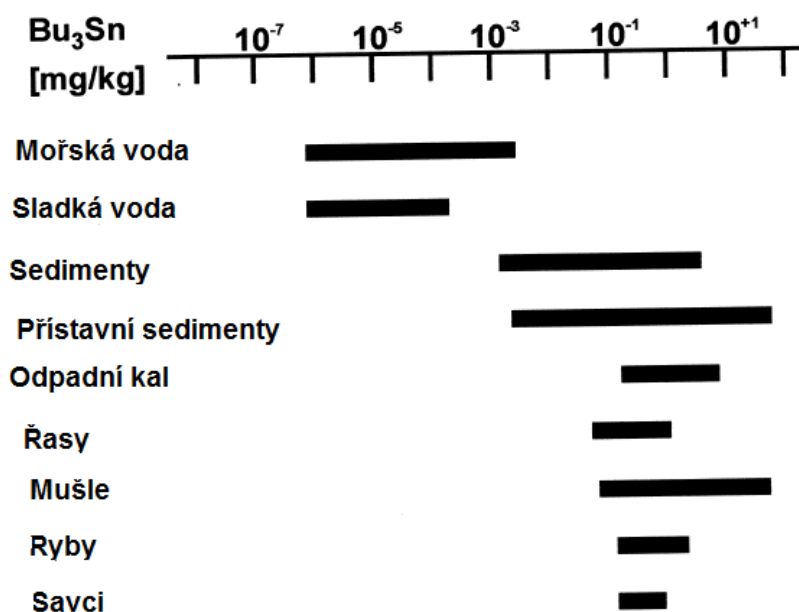
Organocínicí sloučeniny jsou účinnou složkou dalších fungicidních, algicidních, dezinfekčních prostředků a pesticidů. Přestože nejsou biocidní účinky mimo akvatické ekosystémy tak efektivní, našly si organocínicí sloučeniny uplatnění v zemědělství. Aplikovaly se na brambory, aby zabránili bramborové plísní při dlouhodobém skladování, a také na celer, na kterém brání vzniku skvrnitosti a rzi. Roztoky trialkylcínicích sloučenin v ethanolu se používaly jako širokoplošná dezinfekce účinná i proti zlatému streptokokovi. Organocínicí sloučeniny se velmi dobře adsorbují na půdní částice a dále se chovají jako perzistentní organické polutanty, proto je zakázáno je používat jako postřiky [10; 11; 15].

5.4. Využití v polymerním průmyslu

Téměř tři čtvrtě celkové roční produkce organocínicího sloučenin je spotřebováno při výrobě polymerů. Je možné se s nimi setkat jako s tepelnými stabilizátory PVC. To uvolňuje při tepelném namáhání anebo při vystavení slunečnímu záření uvolňuje chlorovodík. Toto způsobuje odbarvování a křehnutí tohoto plastu. Přídavek monoalkyl a dialkyl derivátů v koncentraci 5 až 20 g·kg⁻¹ působí jako termostabilizace a fotostabilizace. Stabilizovaný PVC je potom možné použít například pro výrobu obalových materiálů, fólií a potrubí pro vodu. Organocínicí sloučeniny se poté mohou z těchto produktů uvolňovat a tím kontaminovat pitnou vodu, potraviny a nápoje. Ty jsou potom zdrojem organocínicích sloučenin v lidském těle. Vzhledem k tomu, že jsou tyto sloučeniny termostabilní, není možné je eliminovat tepelnou úpravou. Organocínicí sloučeniny se také používají jako katalyzátory při výrobě polyurethanu [11].

6. Výskyt organocínicích sloučenin v životním prostředí, potravinách a pitné vodě

Ruku v ruce s masivní průmyslovou produkcí a využívání organocínicích sloučenin v rozmanitých oblastech lidské činnosti byly kontaminované všechny složky životního prostředí těmito sloučeninami nebo jejich metabolity. Vzhledem k tomu, že nejvíce docházelo k uvolňování organocínu z antifoulingových nátěrů, jsou nejvíce zasaženy vodní ekosystémy. Kvůli hydrofobnímu chování jsou detekovány nejvyšší koncentrace organických sloučenin cínu v suspendovaných částicích, sedimentech a biomase (Obrázek 4) [3].



Obrázek 4: Výskyt tributylcínu ve vodním ekosystému [3]

6.1. Organocínicí sloučeniny v akvatických ekosystémech

Jak již bylo napsáno, majoritním zdrojem trialkylcínicích sloučenin v akvatických ekosystémech jsou antifoulingové nátěry. Tributylcín se z těchto nátěrů uvolňuje kontinuálně. Protože se lodě nejvíce zdržují v přístavních oblastech, jsou tyto oblasti nejvíce zasaženy. Kromě uvolňování TBT přímo z lodí jsou jeho lokálním zdrojem šupinky barvy odpadnuté z lodí. Zdrojem organocínicích sloučenin je také zemědělství. K uvolňování trifenylocínu do vody dochází při zpracování vypěstovaných plodin. Disubstituované a monosubstituované organocínicí sloučeniny se dostávají do vodních ekosystémů jako výluhy z PVC trubek. Zdrojem znečištění organocínicími sloučeninami ve vodních ekosystémech mohou být i úniky skládkové vody ze špatně zabezpečených skládek anebo také čistírenské kaly [9; 15].

Vědecké studie obsahující analýzy vzorků z různých lokalit zjistily přítomnost TBT ve všech složkách vodního ekosystému (povrchové vody, vodní sloupec, sedimenty, vodní organismy). Koncentrace všech forem TBT (např. neutrální tributylcínhydroxid nebo kationtové tributylcínstannium) v různých složkách těchto ekosystémů je závislá na druhovém složení a množství vodní bioty, rozpuštěném a suspendovaném organickém materiálu, salinitě, pH a teplotě. Například kationtové formy vykazují stabilitu při pH menším, než je pK_A rozpuštěných organických sloučenin cínu [9].

Adsorpční chování sedimentů silně ovlivňuje množství organocínicích sloučenin v nich obsažených. Mezi základní parametry sedimentů mající vliv na jejich adsorpční chování patří typ výměnných iontů, pH, salinita a mineralogické a chemické složení sedimentu. Při pokusech s modelovými vzorky simulujícími prostředí sedimentů v ústí řek do moře bylo dokázáno, že je monobutylcín přednostně adsorbován na částice sedimentů, a naopak nejvyšší koncentrace dibutylcínu byly nalezeny ve vodě. Přítomnost tributylcínu byla prokázána v sedimentech i ve vodě, díky čemuž je biodostupnější pelagickým i bentickým vodním organismům [3; 16].

Vzhledem k tomu, že mnoho vodních živočichů slouží jako potrava pro lidi, a tak mohou být zdrojem organocínitých sloučenin v lidském těle, je důležité analyzovat různé tkáně těchto živočichů a vyřadit silně kontaminované jedince. Stanovené koncentrace organických sloučenin cínu v ekosystémech nevypovídají mnoho o jejich obsahu v tkáních živočichů. Ten je závislý především na biodostupnosti polutantů. Při kyselém pH jsou organické sloučeniny cínu disociovány, proto budou přítomny ve vodě v jejich kationtové formě jako alkylstannium. Při zásaditém pH tvoří naopak nenabitý alkylcínhydroxid. Ten má vyšší K_{ow} , což znamená, že se bude chovat lipofilně a akumulovat se v tukových tkáních organismů. Tkáně cejnů a úhořů z Labe a Severního moře (pH 7 až 8, které je považováno za nejideálnější pro inkorporaci organocínu do tkání) byly podrobeny analýze obsahu organocínitých sloučenin, jejíž výsledky zachycuje Tabulka 3 [16].

Tabulka 3: Výskyt organocínitých sloučenin ($ng[Sn] \cdot g^{-1}$ živé tkáně) v rybích vzorcích z Labe a Severního moře [16]

Matrice	MMT	DMT	TMT	MBT	DBT	TBT	OT
Úhoř – svaly	17 ± 1	13 ± 4	20 ± 3	3 ± 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

Studie polských vědců zkoumala obsah organocínitých sloučenin v 9 druzích ryb žijících v Gdaňském zálivu, Viselském zálivu a Štětínském zálivu. Cílem této práce bylo zjistit, jaký vliv měl zákaz používání organických sloučenin cínu v antifoulingových barvách na vodní živočichy. Extrakty vzorků byly derivatizovány a analyzovány plynovou chromatografií s hmotnostněspektrometrickou detekcí. Trifenylcín nebyl v rybách detekován, naopak téměř ve všech vzorcích byl nalezen TBT v koncentracích jednotek až stovek $ng \cdot g^{-1}$ (vztaženo na hmotnost cínu a suchou hmotnost tkáně) a jeho degradační produkty s řádově nižšími koncentracemi. Výsledky této studie shrnuje Tabulka 4 [17].

Tabulka 4: Obsah butylcínitých sloučenin ($\text{ng}[\text{Sn}] \cdot \text{g}^{-1}$ suché tkáně) ve vybraných druzích ryb ve třech oblastech Baltského moře [17]

Ryba	Lokace	TBT		DBT		MBT	
		Svaly	Játra	Svaly	Játra	Svaly	Játra
platýs bradavičnatý	Gdaňský záliv 1	5,5	18,6	3,1	23,5	1,8	12,7
	Gdaňský záliv 2	14,3	10,3	9,5	48,1	4,8	32,3
	Gdaňský záliv 3	9,9	15,6	8,2	65,6	2,2	7,7
	Viselský záliv	6,3	6,5	3,9	12,0	3,5	9,7
hlaváč černotlamý	Gdaňský záliv	503,1	165,6	176,9	224,8	35,3	57,5
	Viselský záliv	7,9	3,4	<LOD	8,3	<LOD	<LOD
	Štětínský záliv	60,2	107,2	8,4	65,3	3,9	16,0
sleď obecný	Gdaňský záliv	2,7	1,4	<LOD	2,9	<LOD	1,3
	Viselský záliv	3,9	12,3	2,2	2,9	2,4	<LOD
cejn velký	Viselský záliv	17,3	27,2	6,4	20,6	3,3	8,8
	Štětínský záliv	168,1	514,6	17,0	521,4	3,5	96,4
treska obecná	Gdaňský záliv	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ostruha křivočará	Viselský záliv	22,3	20,8	6,3	17,6	3,3	5,5
ježdík obecný	Viselský záliv	9,0	15,8	4,2	8,1	4,1	7,2
okoun říční	Viselský záliv	23,4	75,4	5,6	12,1	2,6	116,4
plotice obecná	Viselský záliv	9,1	20,6	4,5	73,8	1,4	55,9

6.2. Výskyt organických sloučenin cínu v půdě

Základním procesem ovlivňujícím obsah a mobilitu organocínu je adsorpce na půdní částice a rychlost jejich degradace. Adsorpce je silně ovlivněna adsorpčními vlastnostmi půdy jako je například množství organické složky půdy, minerální složení půdy a velikost částic. Fyzikálně chemické vlastnosti půdy ovlivňují nejvíce rychlost degradace. Důležitým faktorem je i typ a množství organických substituentů konkrétní sloučeniny. Pokusy Pierrotonské výzkumné skupiny objasňující degradaci butylcínitých a fenylcínitých v písčité půdě zjistila, že perzistivita vzrůstá od trifenylcínu po monobutylcín. Výsledkem jejich výzkumu je následující řada stability $\text{TPhT} < \text{DPhT} < \text{TBT} < \text{MPhT} < \text{DBT} < \text{MBT}$. Autoři této studie zjistili, že míra stability perzistentních organocínitých sloučenin v půdě je nepřímo úměrná množství substituentů a silně závisí na jejich typu a délce. Z toho lze usoudit, že největší stabilitu lze očekávat u monosubstituovaných sloučenin. Střední doba života zkoumaných sloučenin se pohybovala mezi 24 dny (trifenylcín) a 220 dny (monobutylcín) [9].

6.3. Výskyt organocínitých sloučenin v atmosféře

Organické sloučeniny cínu se v atmosféře vyskytují v nejnižších koncentracích ze všech složek životního prostředí. Přesto není možné jejich přítomnost ve vzduchu zanedbávat, protože

díky vzdušným proudům dochází k transportu do vzdálených oblastí, které jsou poté kontaminovány mokrou depozicí. Organocínité sloučeniny se dostávají do atmosféry z moří, kde mohou být transformovány na volatilní deriváty, které se poté mohou odpařovat z hladiny.

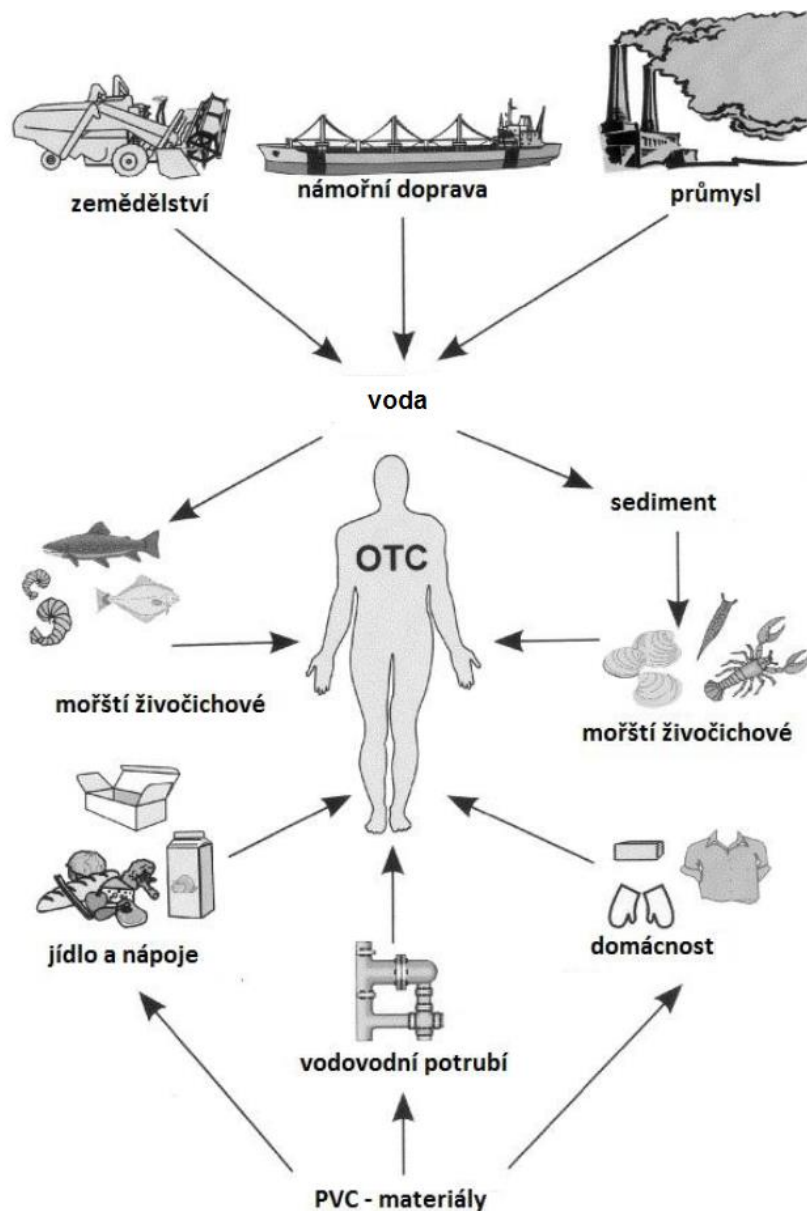
Existující studie zjišťovaly koncentrace organocínitých sloučenin v atmosféře zemědělské oblasti Waldstein a německého města Bayreuth. Analýze byly podrobeny částice aerosolu, srážky, i samotná atmosféra. Butylcín, methylcín a oktylcín byl detekován v obou oblastech v koncentracích pohybujících se pod $100 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ (vztaženo na hmotnost cínu), přičemž nejvíce byly zastoupeny trialkyl a dialkylcínité sloučeniny. Ve srážkách naopak převládaly především monoalkylcínité sloučeniny v koncentracích menších než $25 \text{ ng} \cdot \text{dm}^{-3}$ (vztaženo na hmotnost cínu). Aerosoly se lišily od ostatních složek atmosféry tím, že v nich byly nalezeny významné koncentrace pouze monomethylcín, monobutylcín a dimethylcín v množství $500 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ (vztaženo na hmotnost cínu) [18].

6.4. Organocínité sloučeniny v potravinách a pitné vodě

Elementární cín je součástí velké části obalových materiálů potravin a nápojů, ze kterých se do nich může uvolnit. Pro vznik organických sloučenin z cínu je potřeba velké množství energie a speciální reagenty, přičemž tyto podmínky nejsou splněny uvnitř těchto obalů. Z toho vyplývá, že šance syntézy organických sloučenin cínu přímo z obalu v potravině není pravděpodobná. Vznik těchto látek není možný ani biomethylací cínu, neboť vyžaduje přítomnost speciálních bakterií a také velké množství času [19].

Z těchto důvodů je zdrojem organocínitých sloučenin v potravě již kontaminovaná surovina anebo plastový obal obsahující organocín jako aditivum. Nejvýznamnějším zdrojem jsou obalových nebo transportních produktů vyrobených z PVC. Bylo prokázáno, že voda protékající PVC potrubím o délce 46 m kontaminuje při prvním použití vodu organickými sloučeninami cínu koncentrací $35 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (vztaženo na hmotnost cínu) a postupem času množství uvolněného organocínu klesá na $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (vztaženo na hmotnost cínu). Množství uvolněných organocínitých sloučenin závisí na vlastnostech protékající vody, jako je například pH, a na vlastnostech materiálu potrubí jako je například typ a množství aditiva. Jakmile se dostanou tyto sloučeniny do potravin, je těžké je z ní odstranit. Tepelnou úpravou není možné snížit množství organických sloučenin cínu v potravě, protože se jedná o termostabilní sloučeniny. Přestup organických sloučenin cínu byl prokázán například při pečení sušenek na pečícím papíře obsahující organocín jako aditivum. V upečených sušenkách byly následně detekovány monobutylcín, dibutylcín a tributylcín [11].

Jak již bylo zmíněno, zdrojem organocínitých sloučenin může být i již kontaminovaná surovina, ze které je potravina vyráběna. Mezi potraviny s nejvyššími koncentracemi organocínitých sloučenin patří vodní živočichové lovení přímo z moře. Vzhledem k tomu, že organocínité sloučeniny mají hydrofobní charakter, dochází k bioakumulaci v tkáních vodních organismů, a tak v sobě mohou obsahovat mnohonásobně vyšší koncentrace polutantů, než se nachází v prostředí, kde žijí. Schéma většiny možných cest organických sloučenin do lidského organismu je možné vidět na Obrázek 5 [16].

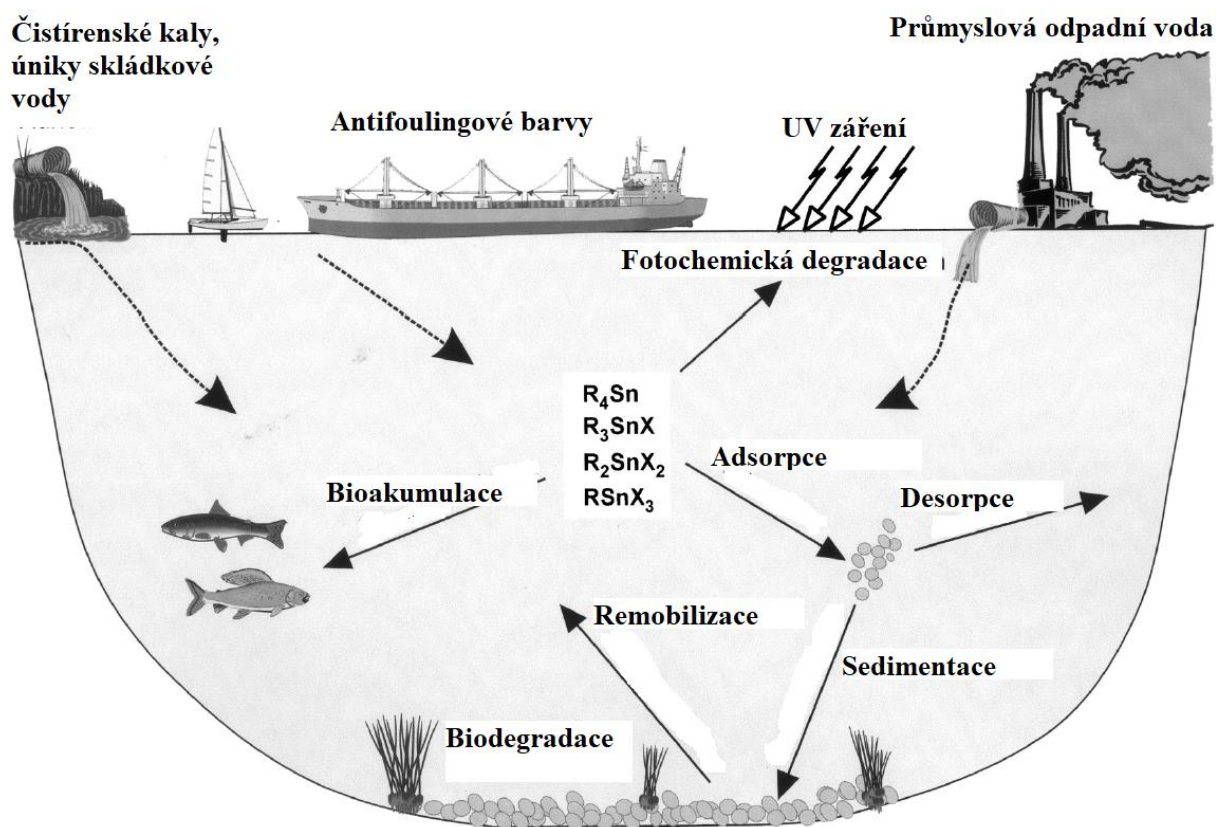


Obrázek 5: Možné cesty expozice lidského organismu organocinnými sloučeninami [3]

7. Osud organických sloučenin cínu v životním prostředí

7.1. Degradace

Hlavním způsobem degradace organocinných sloučenin je eliminace jednotlivých alkylových nebo arylových skupin (dealkylace nebo dearylace), čímž vznikne méně substituovaná sloučenina nebo přímo anorganický cín. Tento proces výrazně snižuje toxicitu uvolněných organocinných sloučenin. Biologickou degradaci zajišťují speciální druhy bakterií. Mezi abiotické procesy patří fotolytické štěpení UV zářením nebo chemické štěpení. Schématické zobrazení modelového vodního ekosystému, kde dochází k degradaci organických sloučenin cínu a další procesy s těmito sloučeninami spojenými, je vyobrazen na obrázku [20; 21].



Obrázek 6: Schématické zobrazení osudu organických sloučenin cínu ve vodních ekosystémech [3]

7.1.1. Fotolytická degradace

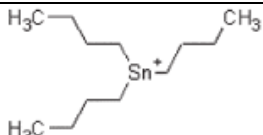
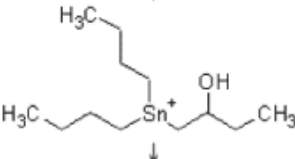
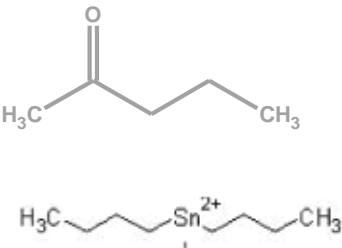
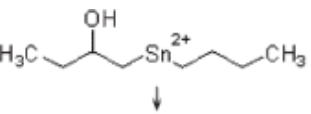
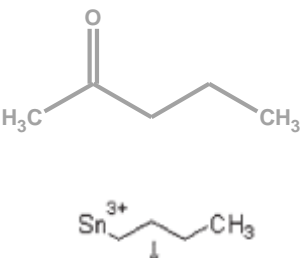
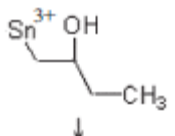
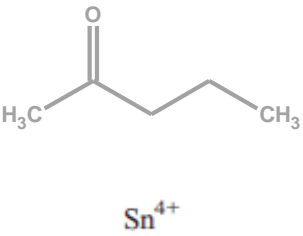
Degradace organických sloučenin cínu elektromagnetickým zářením patří mezi nejefektivnější způsob degradace abiotickou cestou. Pro to, aby tento proces byl účinný potřebuje dostatečnou intenzitu záření. Ta je pouze na hladině moří a oceánu, protože vodní sloupec záření zeslabuje, a tak se pod hladinou a v sedimentech musí uplatňovat jiné, pomalejší procesy. Energie potřebná pro rozštěpení vazby mezi uhlíkem a cínem je mezi 190 až $220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, které je možné dosáhnout v přírodních podmínkách pouze UV zářením. Nejvhodnějším zářením je díky své vysoké energii gamma záření, to se ale v přírodních podmínkách běžně nevyskytuje v dostatečné intenzitě. Nejlépe degradovatelné sloučeniny UV zářením jsou trifenylcíníčitě a trihexylcíníčitě sloučeniny, naopak nejdolnějšími sloučeninami vůči fotolytické degradaci jsou tributylcíníčitě sloučeniny [3; 20].

7.1.2. Biodegradace organocíníčitých sloučenin

Vědecké studie popisují bakterie vyskytující se v moři a braktické vodě, které jsou rezistentní organocíníčitým sloučeninám (hlavně silně toxickému tributylcínu). První objevenou bakterií odolávající TBT byl *Alteromonas*. Základní částí mechanismu, který způsoboval odolnost vůči TBT byla přítomnost enzymu v jeho těle, který zvládá dealkylovat TBT na méně alkylované formy organických sloučenin cínu až na cíníčitý iont, které vykazují menší toxicitu. Proces dealkylace TBT je zachycen v Tabulka 5. Výsledné metabolity jsou vylučovány z těla membránovými proteiny nebo je dále spotřebovává jako zdroj uhlíku. Mezi další bakterie zvládající biodegradovat organické sloučeniny cínu patří například *E. coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus epidemidis* a *Bacillus*

subtillis. Kromě biodegradace organocínických sloučenin bakteriemi bylo prokázáno, že touto schopností disponují i některé mikroskopické řasy jako je například rozsivka *Skeletonem costatum* anebo řasa *Chlorella vulgaris* [20; 22].

Tabulka 5: Schématické zobrazení biologické degradace tributylcínů [22]

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

7.2. Bioakumulace organocínicích sloučenin

Podstatným faktorem ovlivňující přítomnost organických sloučenin cínu v životním prostředí je jejich lipofilita. Výzkumy se nejvíce zabývají bioakumulací TBT, protože má silné toxické účinky a velmi často se vyskytuje ve vodních ekosystémech. Tyto výzkumy zjistily, že se TBT biokoncentruje v některých mořských bakteriích, což vede k dalšímu bioobohacování v trofickém řetězci, protože tyto bakterie slouží jako potrava pro další organismy. Studie zabývající se bezobratlými živočichy zkoumaly nejvíce bioakumulaci v měkkýších (především mlži) a v korýších (především desetinožci), protože jsou základní surovinou pro přípravu potravin pro lidi, a tak hrozí expozice populace těmito škodlivými látkami. Mlži jsou schopni akumulovat ve svém těle TBT velké množství (až 5 µg na gram živé tkáně). Bioakumulace v tělech dalších bezobratlých organismů a ryb nepředstavuje takový problém, protože jejich těla disponují enzymy zvládající štěpení organocínu na méně toxické metabolity. Predátoři, kteří mají vyšší postavení v potravním řetězci mají vyšší koncentrace organických sloučenin cínu v těle, protože jim slouží za potravu slouží již kontaminované organismy, kterými se bioobohacují o tyto polutanty. [15].

7.3. Biomethylace

Velká část kontaminace organickými sloučeninami cínu je způsobena antropogenní činností, přesto je možné se setkat v životním prostředí i se sloučeninami přírodního původu. Sloučeniny methylcínicité mohou vznikat z anorganického cínu přírodním procesem zvaným biomethylace. Této problematice je věnována pozornost díky tomu, že takto může z potencionálně bezpečného cínu a jeho sloučenin vznikat velmi nebezpečné methylcínicité sloučeniny. Ta se nejčastěji projevuje v mořské vodě, braktické vodě, sladké vodě, jezerech, odpadní vodě a sedimentech. S biomethylací je možné se také setkat také v různých živých organismech jako jsou ryby, ústřice, vejce ptáků a řasy. K tomu, aby úspěšně probíhala biomethylace je nezbytná přítomnost vhodného donoru methylové skupiny. Mezi takovéto donory vyskytující se běžné v životním prostředí patří například *S*-adenosylmethionin, methyljodid, methylkobalamin (methyl koenzym vitamínu B12, CH₃B₁₂) a *N*⁵-methyltetrahydrocysylmethionin [23].

8. Toxikologické vlastnosti organických sloučenin cínu

8.1. Ekotoxikologické vlastnosti organických sloučenin cínu

Na rozdíl od elementárního cínu a jeho anorganických sloučenin vykazují organocínicité sloučeniny vysokou toxicitu. Toxické vlastnosti konkrétních organických sloučenin cínu závisí na jejich koncentraci, délce expozice organismu, biodostupnosti, aniontové části a odolnosti organismu vůči působení těchto polutantů. Mezi nejnebezpečnější organocínicité sloučeniny patří tributylcín a trifenylcín. Tyto dvě sloučeniny mají prokázaný efekt na hormonální systém a žlázy s vnitřní sekrecí živočichů i v subletálních koncentracích, proto se řadí mezi endokrinní disruptory. Výsledkem působení těchto sloučenin mohou být patomorfologické změny na genitáliích, které poté vedou k neplodnosti jedince. Tyto deformace jsou pozorovány u živočichů žijících v prostředí s koncentrací tributylcínu již od 1 ng·dm⁻³, přičemž je možné se domnívat, že trifenylcín se bude chovat obdobně [24; 25].

Jak dochází k endokrinní disrupci není zatím známo, předpokládá se ale, že dochází ke kompetitivní inhibici cytochromu P450, který se podílí na konverzi testosteronu na 17 β -estradiol. Mezi další vysvětlení mechanismu účinku TBT na hormonální systém patří inhibice vzniku sirných konjugátů testosteronu a jeho metabolitů, čímž je omezeno jeho uvolňování [22].

TBT vykazuje také vysokou chronickou toxicitu. Data Německé spolkové agentury pro životní prostředí popisují následující data 90denního testu tributylcínu a trifenylcínu na živorodce duhové: NOEC (no observed effect concentration) bylo stanoveno na 10 ng·dm⁻³. Výsledky 28denního testu na pstruhu duhovém udávají hodnotu pro NOEC 2 až 4 μ g·dm⁻³. V Tabulka 6 jsou zachyceny konkrétní hodnoty letálních dávek pro krysou vztahujících se k vybraným organociničitým sloučeninám [24; 26].

Tabulka 6: Letální dávky vybraných organociničitých sloučenin pro krysou, podané perorálně [25]

Sloučenina	Vzorec	Letální dávka (g·kg ⁻¹)
Dimethylcín dichlorid	C ₄ H ₁₀ Cl ₂ Sn	0,1600
Dibutylcín dichlorid	C ₈ H ₁₈ Cl ₂ Sn	0,1500
Dibutylcín oxid	C ₈ H ₁₈ OSn	0,0449
Triethylcín acetát	C ₈ H ₁₈ O ₂ Sn	0,0040
Triethylcín hydrogensulfát	C ₆ H ₁₆ SSn	0,0100
Trimethylcín acetát	C ₅ H ₁₂ O ₂ Sn	0,0091
Tripropylcín acetát	C ₁₁ H ₂₄ O ₂ Sn	0,1183
Tributylcín chlorid	C ₁₄ H ₃₀ O ₂ Sn	0,3802
Trifenylcín chlorid	C ₁₂ H ₂₇ ClSn	0,1290
Trifenylcín hydroxid	C ₁₈ H ₁₆ OSn	0,0460
Tribenzylcín formát	C ₂₂ H ₂₂ O ₂ Sn	0,3120
Tribenzylcín chlorid	C ₂₁ H ₂₁ ClSn	0,1750
Tetraethylcín	C ₈ H ₂₀ Cl ₂ Sn	0,0159

8.2. Toxické účinky organických sloučenin cínu na lidi

O tom, jak působí organické sloučeniny cínu na lidský organismus, víme pouze díky nehodám, při kterých došlo k náhodné expozici lidí. Mezi takovéto nehody patří například případ z Číny, kde byli lidé otráveni jídlem silně kontaminovaným extrémně toxickým methylcínem. Data z pitvy jedné z obětí napovídají distribuci organociničitých sloučenin v lidském těle, kdy nejvíce zasaženy byly játra, ledviny, oblast břicha a srdce [24].

Stejně jako u zvířat, existuje silné podezření, že i u lidí mohou organociničité sloučeniny negativně působit na žlázy s vnitřní sekrecí. Lidské tělo je nejvíce exponováno organociničitými sloučeninami z potravy, přičemž i velmi malé dávky mohou narušit hormonální systém. Mimo

efektů endokrinní disrupce bylo při in vitro experimentech s lidskými choriokarcinomickými buňkami zjištěno, že při expozici tributylcínem a trifenylcínem dochází ke snížení syntézy DNA a proteinů. Dále bylo zjištěno, že trifenylcín působí jako inhibitor lidské aromatázy a dalších steroidních enzymů, a že tributylcín figuruje jako silný agonistický ligand v jaderných receptorech, retinoid X receptorech a PPARy (peroxisome proliferator activated receptor-gamma, peroxizomatické proliferačně aktivované receptory gamma). Důsledky této receptorové aktivace by potvrzeny na experimentálním modelu adipogeneze. Tyto pokusy vedly ke zjištění, že tributylcín má vliv na metabolickou a tukovou homeostázi. Také vyvolává diferenciaci adipocytů a snižuje množství adipózy v organismu [27].

9. Zpracování pevného vzorku

9.1. Odstranění vody ze vzorku

9.1.1. Sušení

Sušení je snižování množství vody ve vzorku tepelnou energií, při čemž nedochází ke změně chemického složení vzorku. Vlhký vzorek je vystaven horkému vzduchu, ze kterého je dodána tepelná energie vodě ve vzorku potřebná k jejímu odpaření. Tato metoda není vhodná pro termolabilní látky, které by se v průběhu sušení mohly rozložit, a pro volatilní sloučeniny, které mohou při sušení vytékat ze vzorku [28].

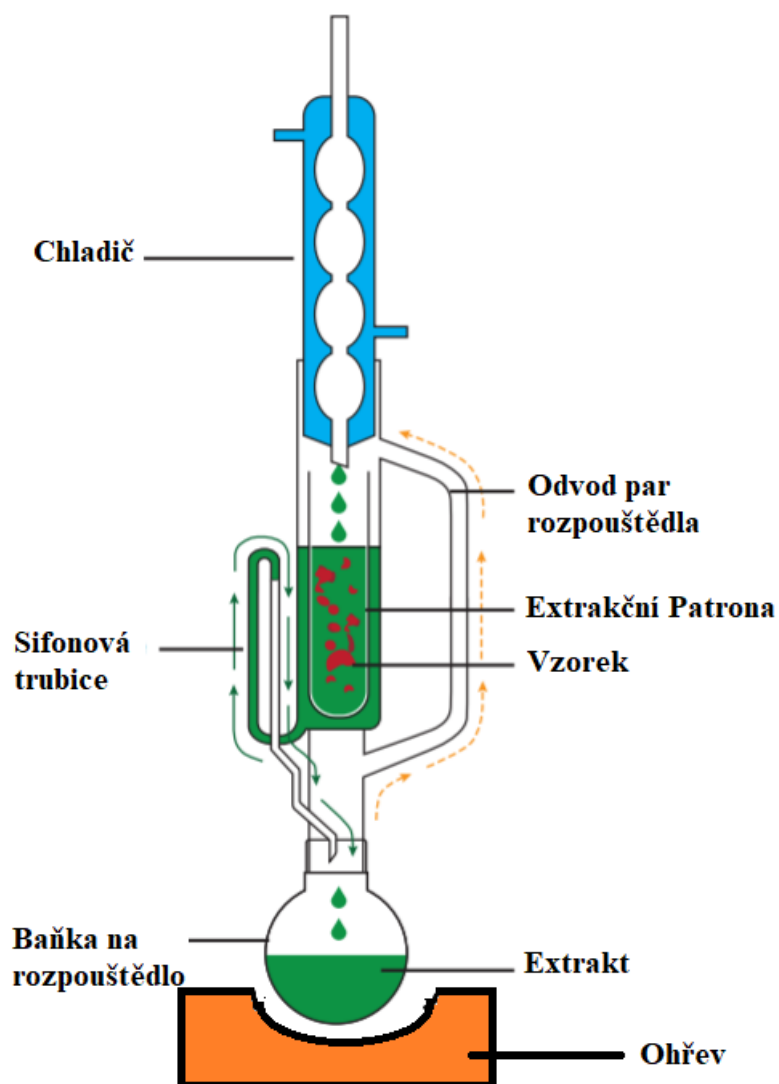
9.1.2. Lyofilizace

Lyofilizace je způsob odstranění vody ze vzorku založený na sublimaci z pevného skupenství do plynného skupenství vody při snížené teplotě a tlaku. Při tomto procesu je vzorek zmrazen a vystaven vakuu, přičemž se voda ze vzorku odpařuje, aniž by se rozpouštěla. Odpařená voda poté kondenzuje na povrchu kondenzátoru. Lyofilizace probíhá ve dvou krocích. V prvním dochází k sublimaci vody z ledových krystalů ve vzorku, v druhém probíhá desorpce vlhkosti z pevné matrice. Tato metoda je velice šetrná k matrici a látkám obsažených v ní, proto se často využívá i k odstranění vody z potravin v potravinářském průmyslu [29; 30].

9.2. Extrakce

9.2.1. Soxhletova extrakce

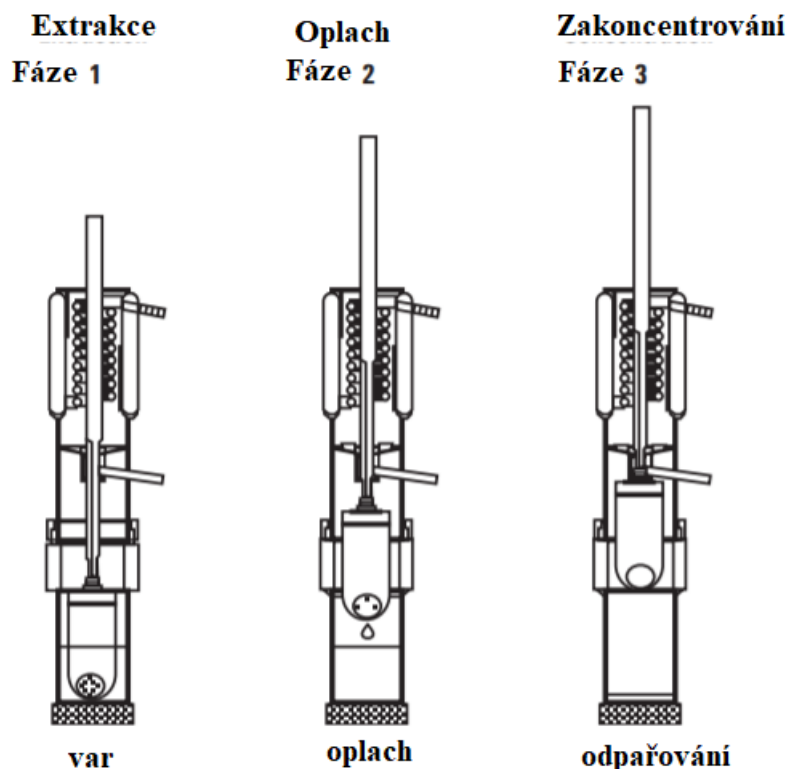
Soxhletova extrakce je nejrozšířenějším způsobem extrakce pevných matric. Při této extrakci je vzorek vložen do extrakční patrony (vyjímatelná porézní nádobka), ta je poté vložena do Soxhletova extraktoru. Odpařené rozpouštědlo z baňky s extraktem stoupá boční trubicí do chladiče, kde kondenzuje, a stéká do patrony se vzorkem a extrahuje rozpustné analyty. Soxhletův extraktor je navržen tak, že až vystoupá rozpouštědlo s rozpuštěným analytem u patrony do určité výšky, přelije se sifonovým efektem zpět do baňky s extraktem a celý se proces se takto opakuje do ukončení extrakce. Tento způsob extrakce je velmi pomalý (6 až 24 hodin), ale nevyžaduje dohled. Při extrakci je také spotřebováno velké množství rozpouštědla. Schéma Soxhletova extraktoru je na Obrázek 7 [31].



Obrázek 7: Schématické zobrazení Soxhletova extraktoru [31]

9.2.2. Soxtec

Soxtec je modernější verze Soxhletovy extrakce. V první kroku je vzorek v extrakční patroně ponořen do horkého rozpouštědla. Tím je většina extrahovatelných látek extrahována hned v prvním kroku, a tudíž není potřeba pro extrakci takové množství času jako při Soxhletově extrakci. V druhém kroku probíhá extrakce stejně jako u Soxhleta. Ve třetím kroku je většina rozpouštědla odpařena, čímž se extrakt zakonzcentruje a zjednoduší další kroky analýzy. Schéma celého procesu je na Obrázek 8 [31].



Obrázek 8: Schéma vyobrazení všech fází extrakce Soxtec [31]

9.2.3. Extrakce ultrazvukem (sonikace)

Při sonikaci se využívá ultrazvukových vln (frekvence vyšší než 18 kHz), které prochází médiem (vzorek s rozpouštědlem) a způsobují jeho rychlou expanzi a stlačování. Tím se vytváří v kapalně složce dutiny a malé bublinky, které ihned implodují (celý proces trvá zhruba 400 μ s). Kvůli tomu, že jsou v kapalině přítomny pevné látky, dochází k asymetrické implozi, která vyvolává velmi rychlé proudění rozpouštědla skrz vzorek (až 400 $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$). Zdrojem ultrazvukových vln mohou být ultrazvukové lázně nebo sondy [32].

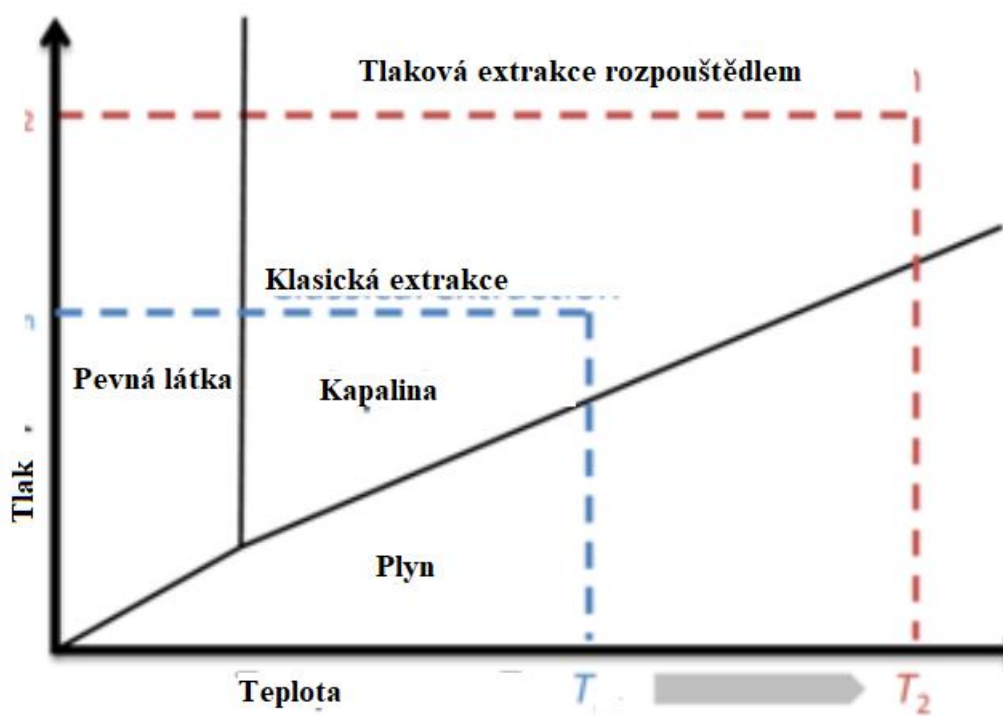
9.2.4. Mikrovlnná extrakce

Mikrovlnná extrakce je založena na ohřívání vzorku nebo rozpouštědla během extrakce mikrovlnami. Tím se snižuje viskozita rozpouštědla, které se lépe dostává do pórů vzorku, a zlepšuje se rozpustnost analytu v rozpouštědle. Tato metoda má výhodu, že se obsah extrakční patrony ohřívá rovnoměrně v celém svém objemu. Existují dva základní módy mikrovlnné extrakce. Při první je použito rozpouštědlo absorbující mikrovlnné záření (rozpouštědlo s velkou dielektrickou konstantou). Vzorek je umístěn v uzavřené extrakční patroně vyrobené z materiálu neabsorbujícího mikrovlny. Rozpouštědlo je mikrovlnami zahříváno nad jeho teplotu varu při atmosférickém tlaku, čímž je docíleno účinné extrakce probíhající za zvýšené teploty (až 300 °C) a zvýšeného tlaku (až 10 MPa). Druhý typ mikrovlnné extrakce probíhá v otevřených patronách a s rozpouštědlem neabsorbujícím mikrovlny. Naopak vzorek obsahuje vodu nebo analyty s velkou dielektrickou, tudíž se mikrovlnami ohřívá a předává teplo rozpouštědlo. Tato druhá metoda je mírnější k extrahovaným látkám. Mikrovlnná extrakce má obecně výhody v rychlosti extrakce, malému množství použitého rozpouštědla a velkého

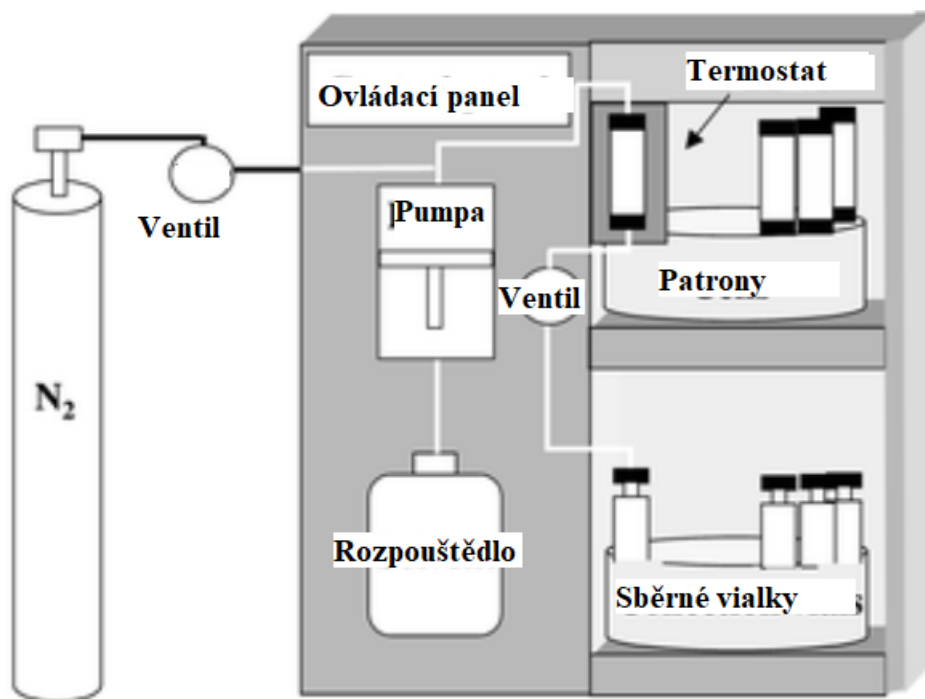
množství volitelných parametrů (typ rozpouštědla, délka extrakce, délka zahřívání, míchání), kterými lze extrakční metodu optimalizovat extrahovanému analytu na míru [31].

9.2.5. PSE (tlaková extrakce rozpouštědlem)

Tlaková extrakce rozpouštědlem je metoda extrakce analytů z pevných matic organickými rozpouštědly. Při extrakci se využívá zvýšeného tlaku (až 20 MPa) a teploty (až 200 °C), díky kterým je možné dosáhnout vyšší teploty rozpouštědla, než je jeho teplota varu za atmosférického tlaku, které se za těchto podmínek vyskytuje v kapalně fázi (Obrázek 9). Vyšší teplota rozpouštědla má za následek vyšší rozpustnost analytu, difúzní rychlost a prostupnost hmoty, nižší viskozitu a povrchové napětí rozpouštědla. Díky tomu je extrakce výrazně rychlejší a je při ní spotřebováno menší množství rozpouštědla. Vzorek je umístěn v extrakční patroně vyrobené z nerezové oceli do termostatu, kde je neprodyšně uzavřen těsněním. Do patrony se vzorkem je načerpáno rozpouštědlo, které je zahřáto na požadovanou teplotu a natlačováno inertním plynem (nejčastěji dusík). Po uplynutí nastavené doby je rozpouštědlo přečerpáno do sběrné vialky a patrona je propláchnuta dusíkem. Celý proces je možné několikrát zopakovat. Schéma přístroje PSE je na Obrázek 10 [31].



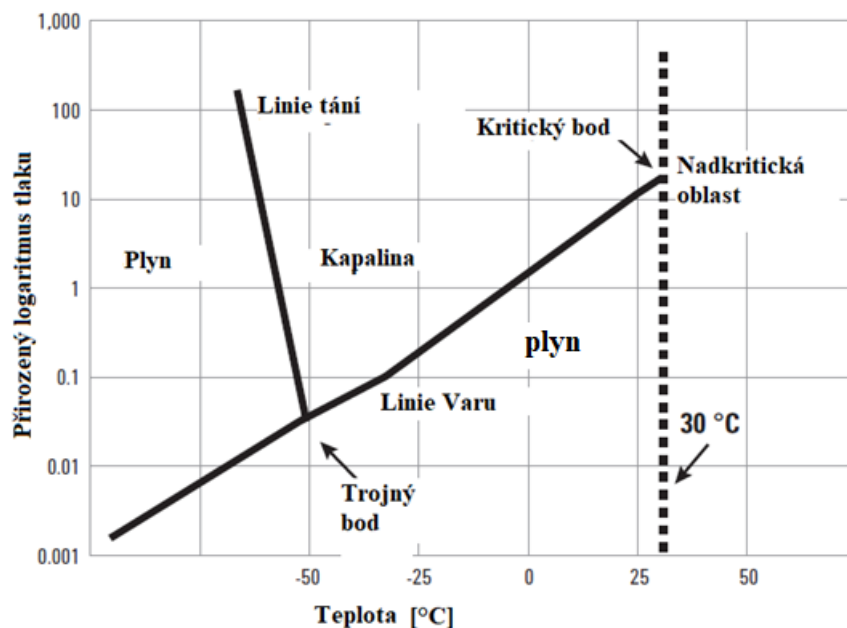
Obrázek 9: Vysvětlení principu PSE na fázovém diagramu [33]



Obrázek 10: Schématické zobrazení přístroje PSE [34]

9.2.6. Nadkritická fluidní extrakce (SFE)

Nadkritická fluidní extrakce je založena na extrakci analytů z tuhých matrac pomocí tekutiny v nadkritickém stavu. Nejčastěji je k extrakci využíván oxid uhličitý díky jeho snadnému převodu na nadkritickou tekutinu (kritická teplota 31,1 °C a kritický tlak 7,4 MPa, Obrázek 11), inertnosti a bezpečnosti. Nadkritická tekutina má výhodné vlastnosti plynu pro extrakci (velká rychlost difuze) a zároveň má i výhodné vlastnosti kapaliny pro extrakci (dobrá rozpustnost analytů). Regulací teploty a tlaku lze dosáhnout výrazně odlišné hustoty a extrakčních vlastností, které se volí v závislosti na polaritě extrahovaného analytu. Pro extrakci polárních analytů je nutné přidat do oxidu uhličitého polární modifikátor (například methanol). Kapalný oxid uhličitý, odebíraný ze dna tlakové láhve, je pumpou načerpán do prostoru, kde je umístěn vzorek v extrakční patroně. Zde je upravena teplota a tlak, aby vznikl superkritický oxid uhličitý požadovaných vlastností. Po extrakci prochází oxid uhličitý skrze restriktor, za nímž dochází ke snížení jeho tlaku a ztrácí zde superkritické vlastnosti. Extrakt je za restriktorem jímán do vialky. Tato metoda je výhodná, protože zde není použito žádné toxické rozpouštědlo a extrakt má minimální objem. Na druhou stranu patří mezi nevýhody vysoká cena instrumentace a technologická náročnost celého procesu [31].



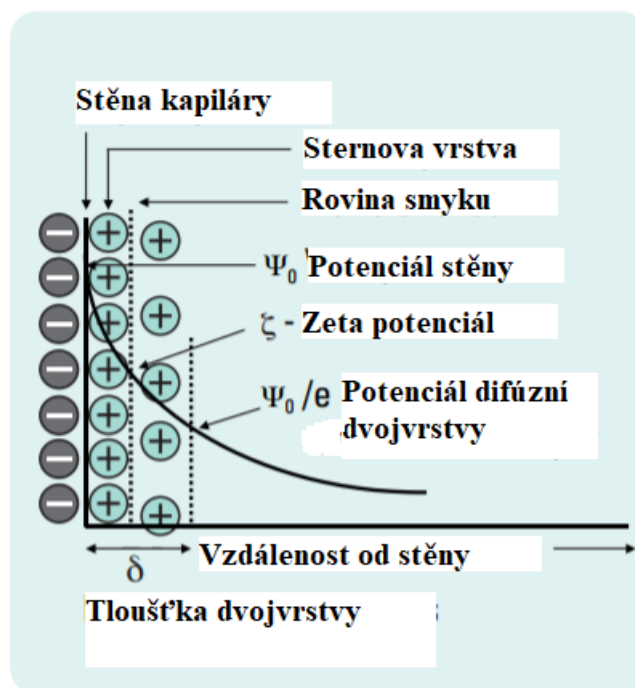
Obrázek 11: Fázový digram oxidu uhličitého [31]

10. Kapilární zónová elektroforéza

Elektromigrační metody, mezi které patří kapilární zónová elektroforéza, jsou založeny na pohybu nabitých částic v elektrickém poli. Částice s kladným nábojem jsou přitahovány záporně nabitou elektrodou (katodou), záporně nabitě částice jsou přitahovány kladně nabitou elektrodou (anodou). Na neutrální částice elektrické nepůsobí žádná síla. Základním principem separace molekul v kapilární elektroforéze je rozdílná mobilita různých chemických látek a další elektrokinetické jevy [35].

10.1. Princip elektroforézy

Elektroforézou rozumíme orientovaný pohyb nabitých částic v roztoku, který způsobuje vnější elektrické pole. Tohoto procesu je možné docílit ponořením dvou elektrod do roztoku elektrolytu a vložením napětí na ně. Ionty z elektrolytu se mohou v závislosti na jejich velikosti a náboji adsorbovat na povrch pevné fáze, která je ve styku s elektrolytem. Polární sorpcí opačně nabitých iontů na tento povrch vzniká elektrická dvojvrstva (Obrázek 12). Část částic je zachycena povrchem, který nepodléhá rozptylu tepelným pohybem, čímž vznikne nepohyblivá vrstva, které odpovídá potenciálový rozdíl ψ . Další částice vytvoří druhou (difúzní) část dvojvrstvy, která je pohyblivá. Její elektrokinetický potenciál je ζ (zeta potenciál). Přítomnost této vrstvy je nezbytná pro vznik elektrokinetických jevů [36].



Obrázek 12: Elektrická dvojvrstva uvnitř kapiláry [37]

10.1.1. Elektromigrace

Elektromigrace je pohyb nabitých částic ve směru gradientu elektrického napětí U . Sílu F_1 vyvolávající pohyb iontu k opačně nabité elektrodě je možné vyjádřit jako součin náboje iontu ze a intenzity elektrického pole daného podílem napětí a vzdálenosti elektrod U/l [36].

$$F_1 = \frac{zeU}{l} \quad (5)$$

Elektrické pole vyvolá rovnoměrně zrychlený pohyb elektricky nabitě částice k opačně nabitě elektrodě. Pohyb iontu brzdí třecí síla F_2 , která je přímo úměrná rychlosti pohybu elektricky nabitě částice v . Ze Stokesova zákona poté dostáváme Rovnici 6, kde r je poloměr částice a η je viskozita elektrolytu [36].

$$F_2 = 6\pi r\eta v \quad (6)$$

Vzhledem k tomu, že síly F_1 a F_2 působí proti sobě, je rychle ustanovena rovnováha těchto sil a ion se pohybuje konstantní rychlostí v [36].

$$v = \frac{zeU}{6\pi r\eta l} \quad (7)$$

Efektivní iontová mobilita μ udává rychlost iontu v poli o jednotkové intenzitě. Lze ji proto vyjádřit následujícím vztahem [36].

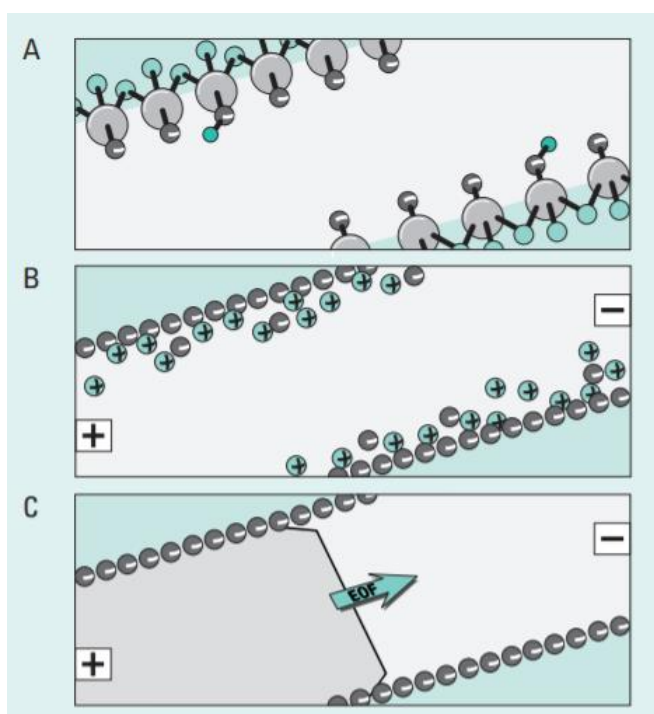
$$\mu = \frac{ze}{6\pi r\eta} \quad (8)$$

10.1.2. Elektroosmóza

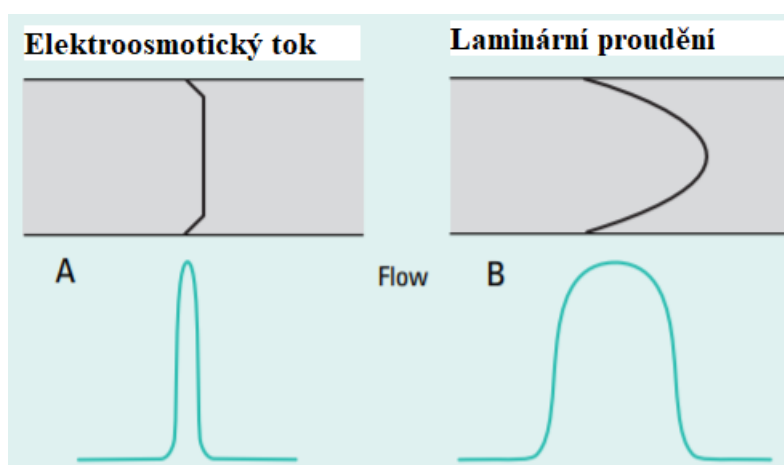
Elektroosmóza patří mezi jeden z nejvýznamnějších elektrokinetických jevů uplatňujících u kapilární zónové elektroforézy. Silanolové skupiny na povrchu skleněné nebo křemenné

kapiláry o vnitřním průměru 20 až 200 μm jsou při kontaktu s vodou nebo zásaditým roztokem disociovány (viz Obrázek 13), čímž vzniká elektrická dvojvrstva. Elektroforetický pohyb iontů způsobený elektrickým polem nutí k pohybu i ionty v difúzní vrstvě elektrické dvojvrstvy v základním elektrolytu (BGE). Dochází při tom k pohybu celé vrstvy, čímž se ustanoví jednosměrný pohyb všech iontů v roztoku. V tenké kapiláře je uvedena do pohybu všechna kapalina. Protože rychlost elektroosmotického toku (EOF) vzrůstá pouze do konce dvojvrstvy, vzniká typický píستový profil (Obrázek 14). Vzhledem k tomu, že je rychlost elektroosmotického toku úměrná intenzitě působícího elektrického pole, je možné ji vyjádřit Rovnicí 9 [36; 38].

$$v_{EOF} = \mu_{EOF} E \quad (9)$$



Obrázek 13: Vznik elektroosmotického toku: A) Disociované silanolové skupiny, B) Kationty kumulující se u stěny kapiláry tvoří elektrickou dvojvrstvu, C) Typický píستový profil EOF [37]



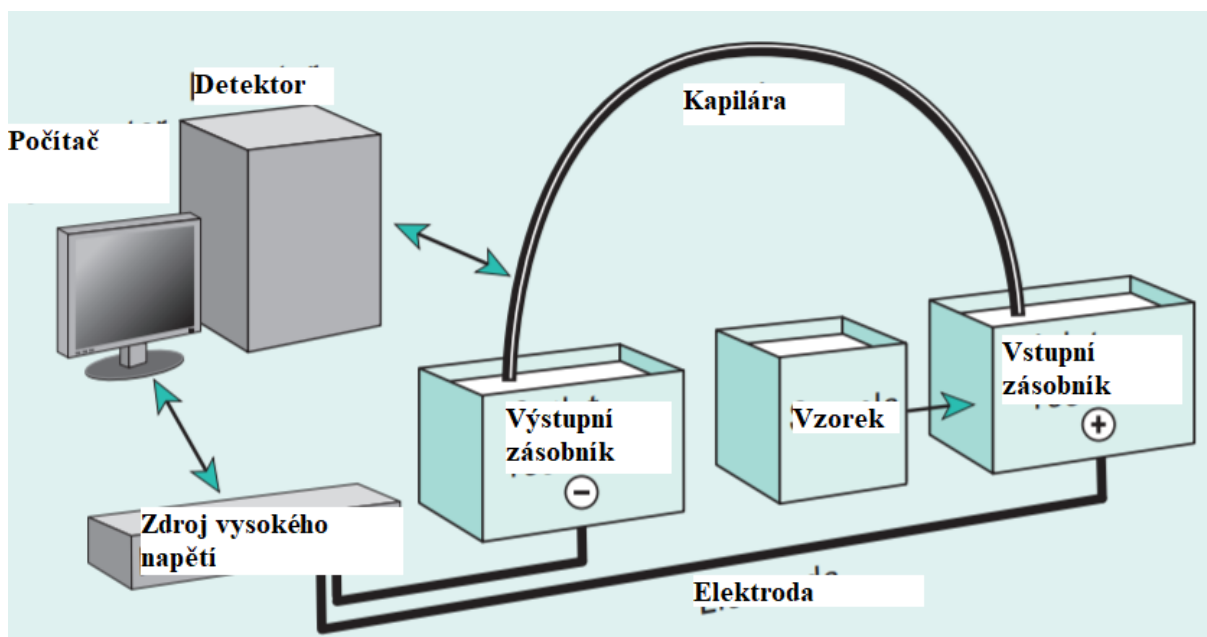
Obrázek 14: Porovnání profilu elektroosmotického toku a laminárního toku [37]

10.2. Uspořádání kapilární zónové elektroforézy

Základem kapilární zónové elektroforézy je křemenná kapilára zaplněná základním elektrolytem. Tento materiál se používá, protože je UV transparentní. Oba konce kapiláry jsou zanořeny společně s platinovými elektrodami do vialek se základním elektrolytem. Povrch kapiláry je potažen vrstvičkou polyimidu, který zvyšuje pružnost. Délka kapiláry se pohybuje mezi 25 až 100 cm a vnitřní průměr kapiláry je většinou mezi 20 až 100 μm . Při použití UV detekce je nutné v místě detekčního okénka odstranit tuto ochranou vrstvu, protože polyimid absorbuje UV záření [38].

Nejčastěji používanou metodou detekce je UV-VIS detekce. Jako detekční cela je použita část kapiláry. UV-VIS detektor je podobný tomu, který se používá u HPLC. Hlavní slabinou při tomto typu detekce je velmi krátká optická dráha, která je omezena vnitřním průměrem kapiláry, který je nižší než 0,1 mm. Tato nevýhoda může být kompenzována speciální křemennou čočkou, která zvyšuje světelný tok minimální plochou detekční cely. Další obvykle používané metody detekce jsou například fluorescenční detekce nebo detekce hmotnostním spektrometrem v tandemu [38].

Vzorek může být do kapiláry dávkován hydrodynamicky, hydrostaticky anebo elektrokineticky. Hydrostatické dávkování se provádí vytvořením přetlaku stlačeným vzduchem na vstupu do kapiláry nebo podtlakem na výstupu. U hydrostatického způsobu dávkování vzorku se rozdíl tlaků vyvolá umístěním vialek s roztoky na obou koncích kapiláry do různých výšek. Tato metoda je jednoduchá a dobře reprodukovatelná, vyžaduje ale speciální nároky na konstrukci držáků na vialky. Na rozdíl od dvou výše uvedených metod elektromigrační způsob dávkování vzorku do kapiláry mění složení vzorku. Při této metodě je jeden z konců kapiláry ponořen i s elektrodou do vialky se vzorkem. Po určitou dobu se mezi elektrody vloží stejnosměrné napětí, které způsobí migraci iontů do kapiláry, které je ale závislé na jejich mobilitě. Schématické uspořádání kapilární zónové elektroforézy je na Obrázek 15 [38].



Obrázek 15: Schématické zobrazení zapojení kapilární zónové elektroforézy [37]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

11. Přístroje a zařízení

- Kapilární zónová elektroforéza Agilent CE s DAD, Agilent Technologies, Německo
- Spektrofotometr Specord 50 plus, Analytik Jena, Německo
- pH meter pHTester 20, Eutech instruments, USA
- Konduktometr, ECTester11+, Eutech instruments, USA
- Analytické váhy Scaltec SPB 31, Scaltec Instruments, Německo
- Automatické míchadlo Autovortex SA6, Stuart Scientific, Velká Británie
- Ultrazvuková lázeň, UCC10, Powersonic, Slovensko
- Rotační vakuová odparka Rotavapor R-205, Büchi, Švýcarsko
- Extraktor onePSE, Applied Separations, USA
- Běžné laboratorní vybavení

12. 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)

13. Použité chemikálie a standardy

- Deionizovaná voda upravená přístrojem Milli-Q Academic, Millipore, USA
- Methanol, p. a., Penta, ČR
- Pyridin, p. a., Penta, ČR
- Aceton, p. a., Sigma-Aldrich, USA
- Kyselina chlorovodíková 35% p.a., Penta, ČR
- Trimethylcínchlorid 97%, Sigma-Aldrich, USA
- Triethylcínbromid 96%, Sigma-Aldrich, USA
- Tributylcínchlorid 97%, Sigma-Aldrich, USA

14. Stanovované analyty a jejich vlastnosti

14.1. Trimethylcínchlorid

- CAS 1066-45-1
- Sumární vzorec C_3H_9SnCl
- M_r 199,27
- pK_a 6,60
- Telpota tání 37 až 39 °C
- Teplota varu 154 až 156 °C
- Telpota vzplanutí 97 °C
- $\log(K_{ow}) = 2,93$

14.2. Triethylcínbromid

- CAS 220-443-5
- Sumární vzorec $C_6H_{15}SnBr$
- M_r 285,80
- pK_a 6,8
- Telpota tání $-13,5\text{ }^\circ\text{C}$
- Teplota varu $224\text{ }^\circ\text{C}$
- Telpota vzplanutí $99\text{ }^\circ\text{C}$
- Hustota $1,63\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

14.3. Tributylcínchlorid

- CAS 1461-22-9
- Sumární vzorec $C_{12}H_{27}SnCl$
- M_r 325,51
- pK_a 6,25
- Telpota tání $-9\text{ }^\circ\text{C}$
- Teplota varu $171\text{ až }173\text{ }^\circ\text{C}$ (při 3,3 kPa)
- Telpota vzplanutí $113\text{ }^\circ\text{C}$
- $\log(K_{ow}) = 4,76$
- Hustota $1,2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

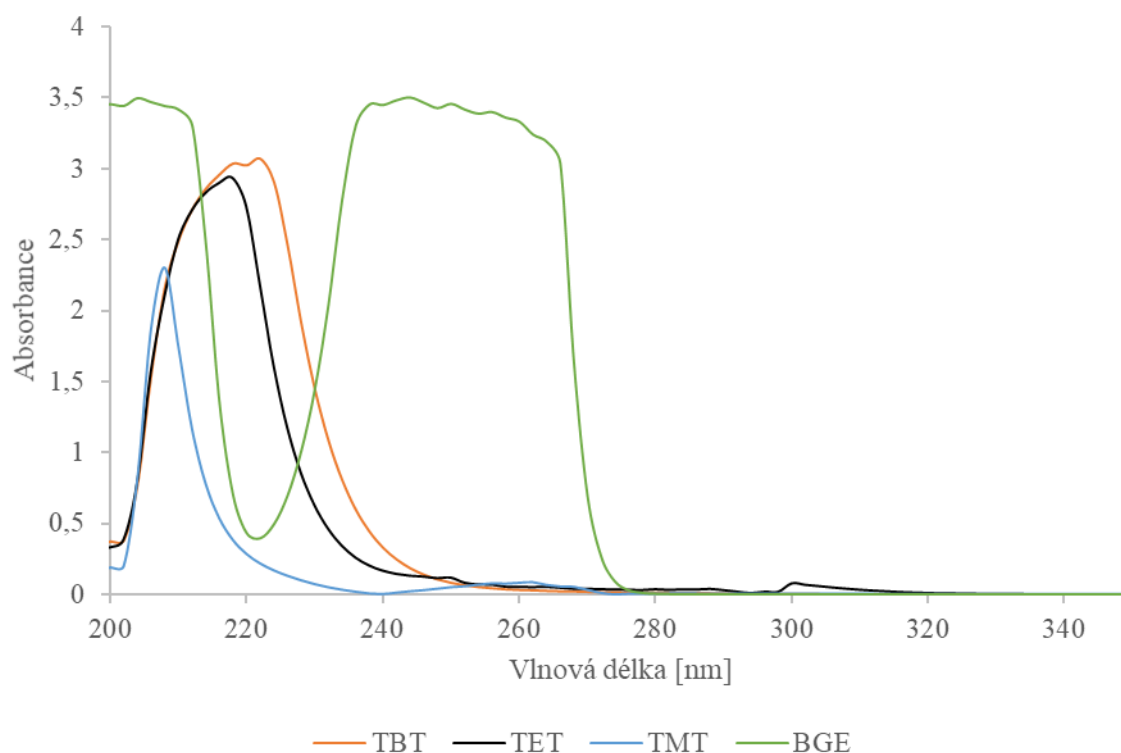
15. Optimalizace parametrů kapilární elektroforézy

15.1. Příprava roztoků

Potřebné množství koncentrované kyseliny chlorovodíkové pro přípravu roztoku o koncentraci $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ bylo napipetováno do odměrné baňky, která byla následně doplněna po rysku Milli-Q vodou. Základní elektrolyt (BGE) byl připraven napipetováním spočítaného množství pyridinu do odměrné baňky s přibližně 20 ml Milli-Q vody. Ta byla následně doplněna po rysku Milli-Q vodou. Vzniklý roztok byl převeden do kádinky a za míchání magnetickým míchadlem bylo postupným přikapáváním připraveného roztoku HCl upraveno pH na požadovanou hodnotu. Od každého standardu byl připraven zásobní roztok o koncentraci $5\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ v methanolu navážením potřebného množství standardu v kádince, kde byl následně rozpuštěn v methanolu a kvantitativně převeden do odměrné baňky. Z těchto pracovních roztoků byly připraveny roztoky pro optimalizaci smícháním potřebného množství pracovního roztoku s methanolem a Milli-Q vodou. Každý roztok byl převeden do vialky injekční stříkačkou přes filtr s velikostí pórů $45\text{ }\mu\text{m}$. Roztoky ve vialkách byly následně odplyněny mícháním na automatickém míchadle a ponořením do ultrazvukové lázně po dobu 1 minuty.

15.2. Optimalizace detekční vlnové délky

K detekci byla zvolena metoda nepřímé UV-VIS detekce. Při této metodě obsahuje základní elektrolyt složku absorbující záření dané vlnové délky, v tomto případě pyridin. Naopak u analytu je žádoucí, aby absorboval záření co nejméně. Díky tomu analyt při vstupu do detektoru sníží absorbanci základního elektrolytu, čímž vznikne pík opačně orientovaný než při detekci přímé. Absorpční spektra analytů byla změřena u všech pracovních roztoků proti methanolu a u základního elektrolytu obsahujícího pyridin proti Milli-Q vodě (Obrázek 16). Z těchto spekter je patrné, že nejméně absorbují analyty od vlnové délky 250 nm. Maximální absorbance dosahuje základní elektrolyt od 200 do 210 nm a od 238 do 264 nm. Z toho vyplývá, že nejvhodnější detekční vlnová délka se nachází mezi 250 a 264 nm, jako detekční vlnová délka tedy bylo zvoleno UV záření o vlnové délce 254 nm.



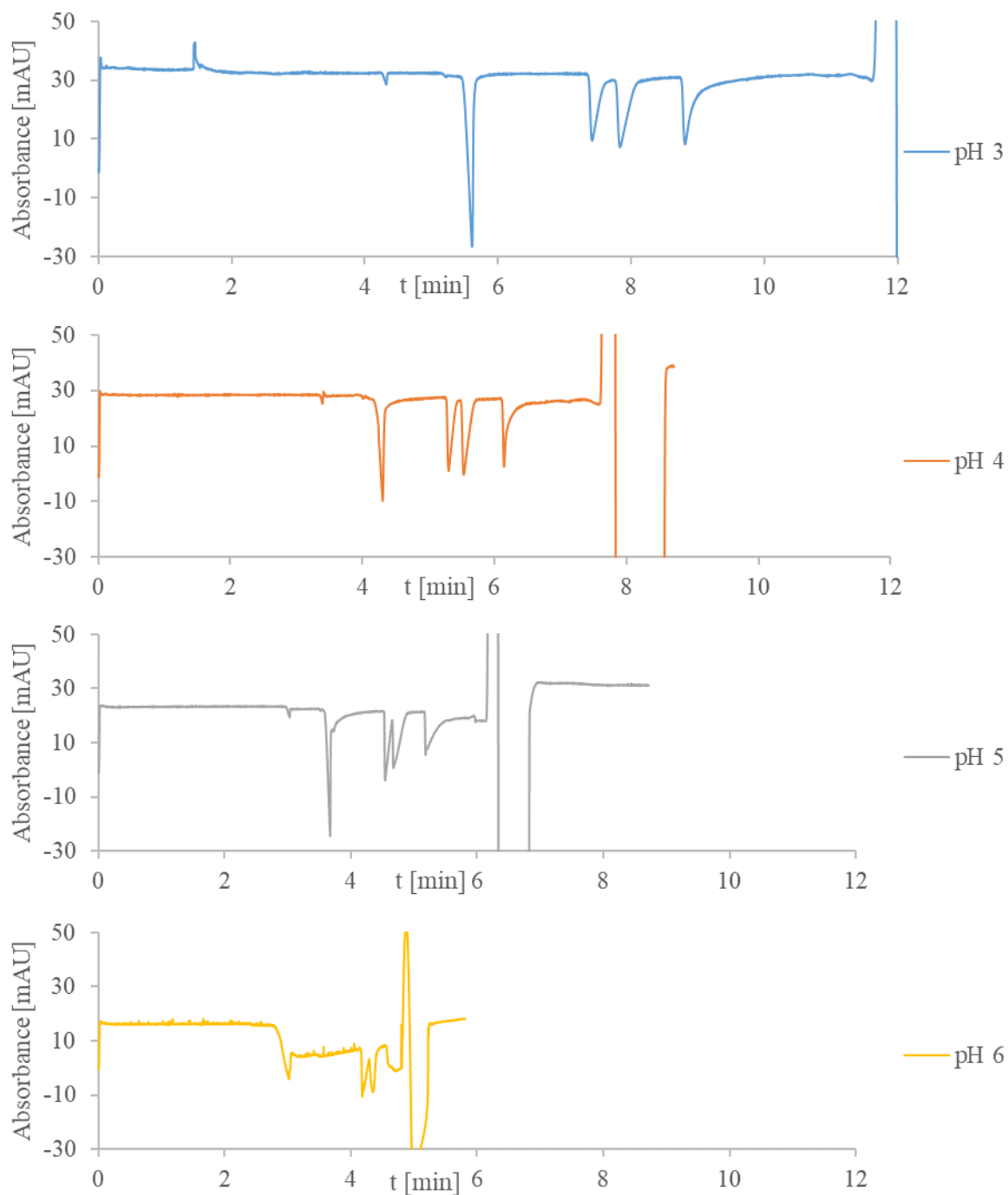
Obrázek 16: Absorpční spektra analytů a základního elektrolytu.

15.3. Optimalizace složení základního elektrolytu

15.3.1. pH základního elektrolytu

Volba vhodného pH základního elektrolytu je jednou z nejdůležitějších parametrů celé separace. Základní elektrolyt musí mít velkou pufrací kapacitu, aby nedocházelo k výkyvům pH mezi jednotlivými zónami. Toho je dosaženo připravením BGE s pH pohybujícím se v rozmezí ± 2 okolo pK_a hlavní složky BGE. pH základního elektrolytu může ovlivnit i stanovované analyty. V případě stanovování látek s izoelektrickým bodem, jako jsou například peptidy, je možné volbou pH ovlivnit, zdali budou analyty kladně nebo záporně nabitě. Vhodné pH je také podstatné pro udržení analytů v disociované podobě, protože analyty bez náboje by nebylo možné separovat kapilární zónovou elektroforézou. Vzhledem k tomu, že

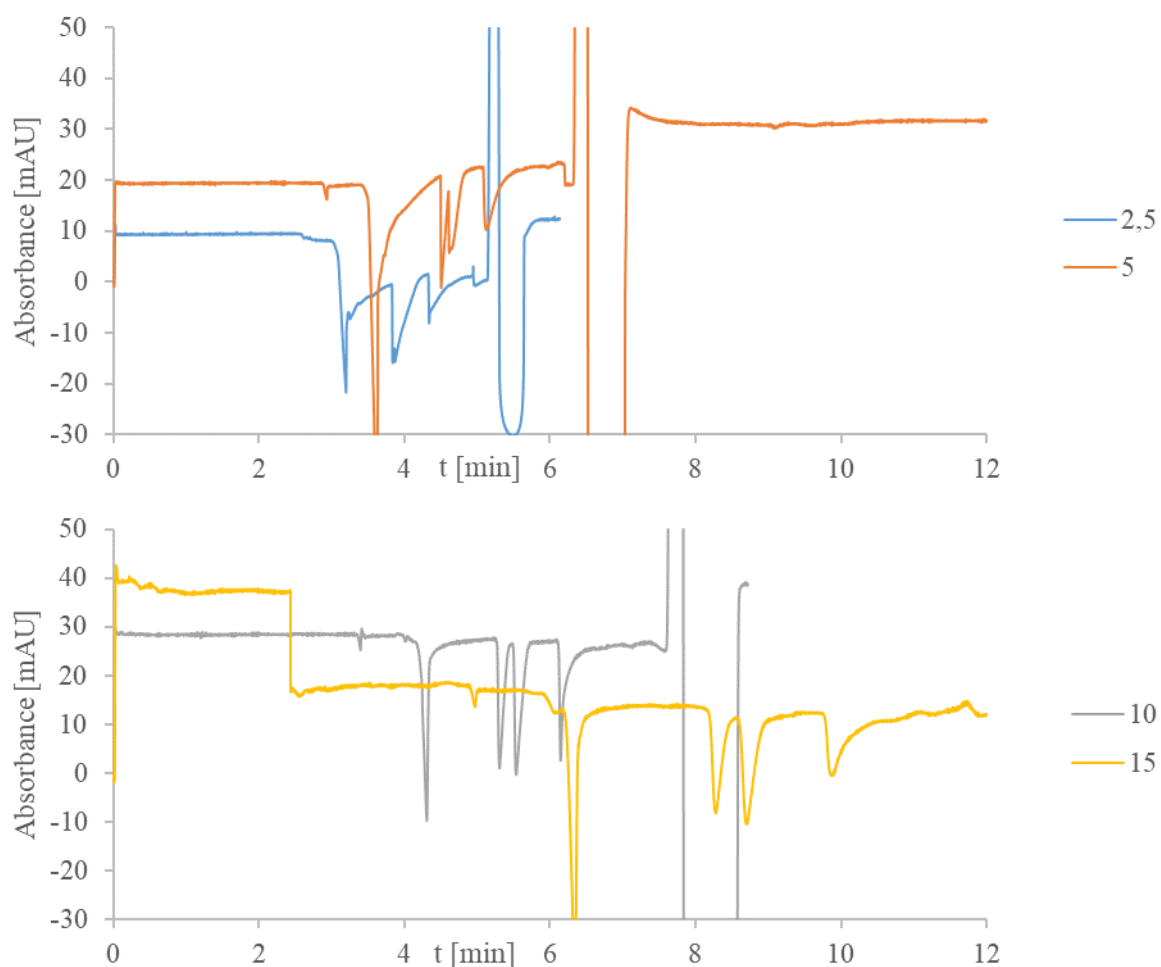
pK_a pyridnu je 5,25, byly porovnány základní elektrolyty s pH mezi 3 až 6. Vyšší pH nemá smysl používat, protože trialkylcínicité sloučeniny jsou nejvíce disociované při kyselém pH. Z Obrázek 17 je patrný významný vliv pH základního analytu na průběh analýzy. Při pH 5 a 6 jsou píky malé, nerozdělené a při pH 6 je zřetelně vyšší šum. Při pH 4 proběhne analýza rychleji než při pH 3 a píky jsou štíhlejší, proto bude toto pH použito pro základní elektrolyt [16; 37].



Obrázek 17: Porovnání průběhu separace s BGE s různým pH (1. pík směřující do záporné oblasti je systémový pík, 2. pík TMT, 3. pík TET, 4. pík TBT, další píky EOF)

15.3.2. Koncentrace pyridinu v základním elektrolytu

Koncentrace pyridinu ovlivňuje pufrací kapacitu základního elektrolytu. Při nižších koncentracích pyridinu může dojít k lokálním změnám v pH a také ke snížení vodivosti, což má za následek špatnou separaci analytů a deformaci píků. Příliš nízká koncentrace pyridinu by mohla negativně ovlivnit velikost píků v případě, že by byla nižší, než je koncentrace analytu. Příliš vysoká koncentrace pyridinu může mít za následek zvýšení šumu. Z Obrázek 18 je patrné, že píky při koncentraci pyridinu 2,5 a 5 mmol·dm⁻³ jsou zdeformované a nejsou dobře rozdělené. Píky při koncentraci pyridinu 10 mmol·dm⁻³ jsou štíhlejší a analýza probíhá rychleji než při koncentraci 15 mmol·dm⁻³, proto je pro další analýzy vybrána právě koncentrace pyridinu 10 mmol·dm⁻³.

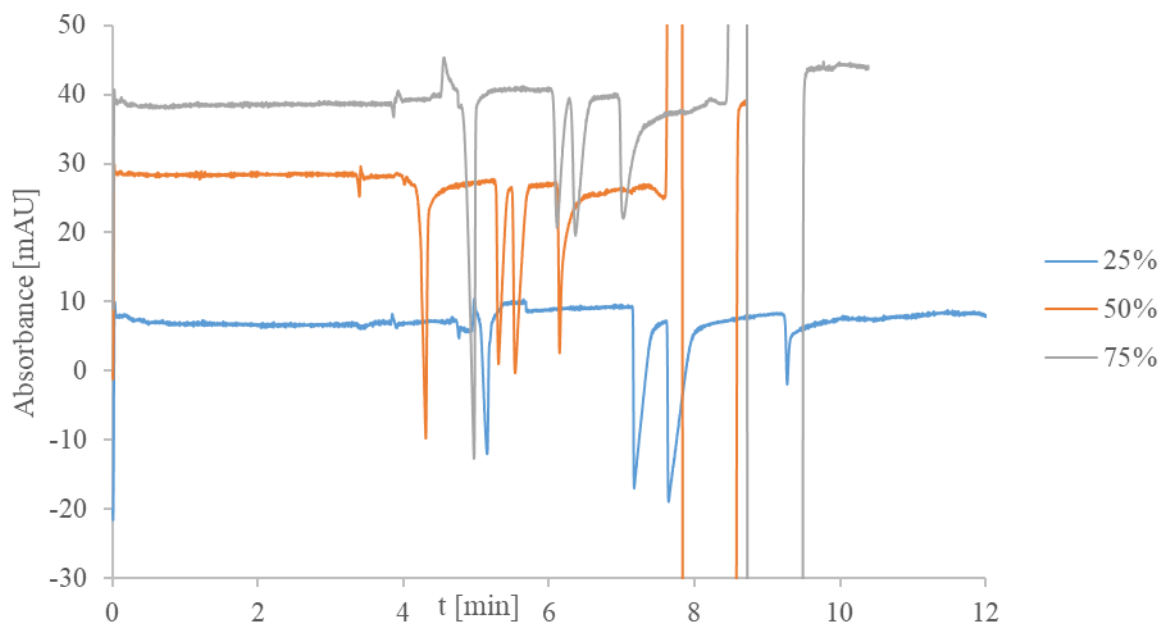


Obrázek 18: Vliv koncentrace pyridinu v základním elektrolytu (pH 4)

15.4. Složení rozpouštědla analytů

Trialkylcínické sloučeniny jsou špatně rozpustné ve vodě. Proto je vhodné použít k rozpuštění směs vody a nějakého organického rozpouštědla. Příliš nízká koncentrace rozpouštědla má za následek, že se v roztoku nerozpustí všechny analyty, což má za následek menší velikost píků. Nerozpouštěný analyt může také vytvořit nevodivou zónu v kapiláře, která vyvolá dramatický pokles vodivosti, a tím deformaci píků a jejich špatné rozdělení. Příliš vysoká koncentrace organického rozpouštědla může také snížit vodivost a zdeformovat píky

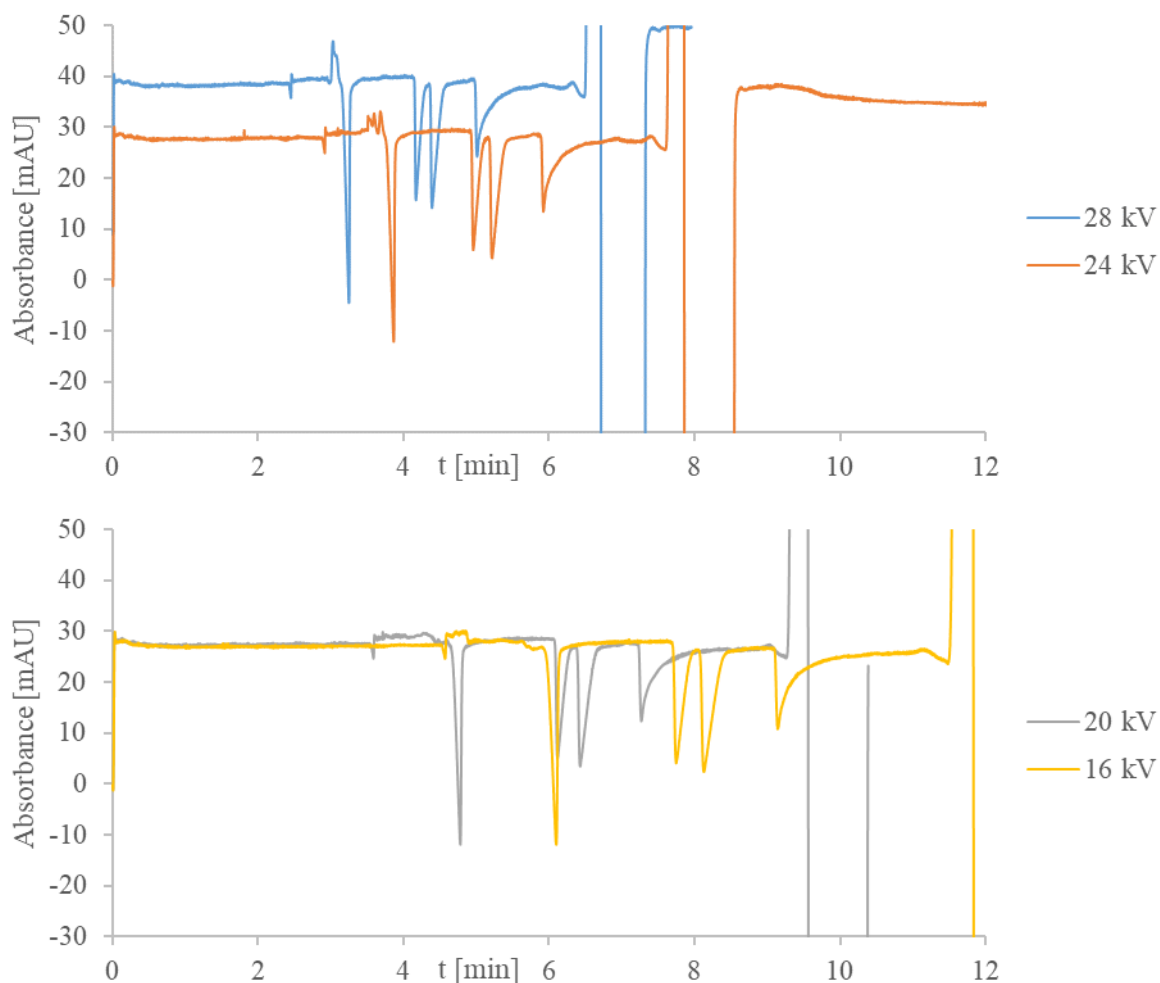
z důvodu elektrodisperze. Pro optimalizaci složení rozpouštědla byl použit roztok 25%, 50% a 75% (objemová %) methanolu v Milli-Q vodě (Obrázek 19). Při použití 25% methanolu k rozpuštění standardů byla doba analýzy nejdelší a pík tributylcínchloridu byl příliš malý. Rozdíl v rychlosti analýzy při použití 50% a 75% methanolu byl zanedbatelný. K analýze byl použit roztok 50% methanolu a Milli-Q vody, protože mají píky při jeho použití lepší tvar a jsou lépe rozděleny.



Obrázek 19: Vliv složení rozpouštědla na průběh analýzy

15.5. Optimalizace vkládaného napětí

Vkládané napětí má vliv především na rychlost analýzy a velikost mobility analytů. Při příliš vysokém napětí se může uvolňovat teplo, které by mohlo degradovat termolabilní sloučeniny anebo denaturovat peptidy a proteiny. Toto teplo také může způsobovat var těkavých složek rozpouštědla anebo analytů, drobné bublinky plynu pak mohou blokovat kapiláru. Ani jeden z těchto problémů se nevyskytuje u analýzy trialkylcínčitých sloučenin. Dle předpokladů dochází k nejkratší době analýzy při vloženém napětí 28 kV. Tato hodnota je ale blízká limitů přístroje a mohla by činit problémy při analýze reálných vzorků. Proto bylo zvoleno k použití u dalších analýz napětí 24 kV, kdy analýza je mírně delší, ale očekávají se u něj stabilnější výsledky při analýze reálných vzorků (Obrázek 20).



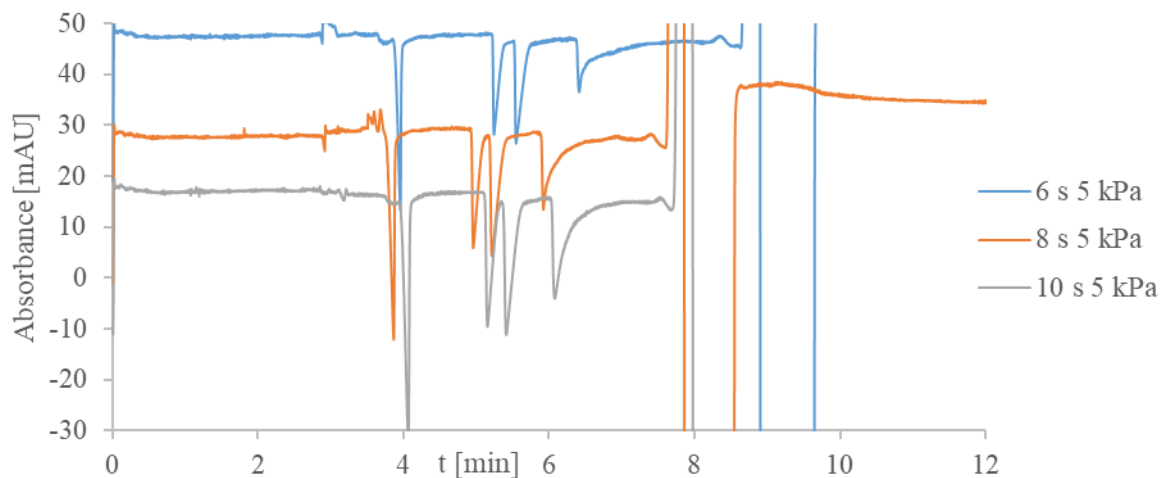
Obrázek 20: Vliv vkládaného napětí na průběh analýzy

15.6. Optimalizace dávkování

Způsob a parametry dávkování vzorků do kapiláry jsou další optimalizovatelné parametry, které mají kritický vliv na průběh separace a analýzy. Kapilární elektroforéza Agilent CE disponuje dvěma různými způsoby dávkování vzorku do kapiláry. Při dávkování přetlakem se do kapiláry dostane vzorek přesně ve složení jako je ve vialce. Výhodou tohoto postupu je, že se analyty do kapiláry dostanou přesně ve složení a koncentraci, která je ve vialce. Naopak nevýhodou může být nadávkování nečistot proniklých přes filtr a nenabitých sloučeniny, které poté znesnadňují a zpomalují analýzu. Elektromigrační dávkování tuto nevýhodu nemá, neboť se do kapiláry dostanou přednostně nabitě sloučeniny, mezi které se řadí i analyty. Hlavní nevýhodou tohoto způsobu dávkování je možná diskriminace analytů, což je způsobeno rychlejší migrací menších a více nabitých molekul do kapiláry než větších a méně nabitých molekul. Toto může představovat problém nejvíce u opakovaného dávkování vzorku s velmi malou koncentrací analytů. Byly testovány obě metody dávkování s různými parametry, nejlepší pokusy od každé metody dávkování byly nakonec porovnány mezi sebou.

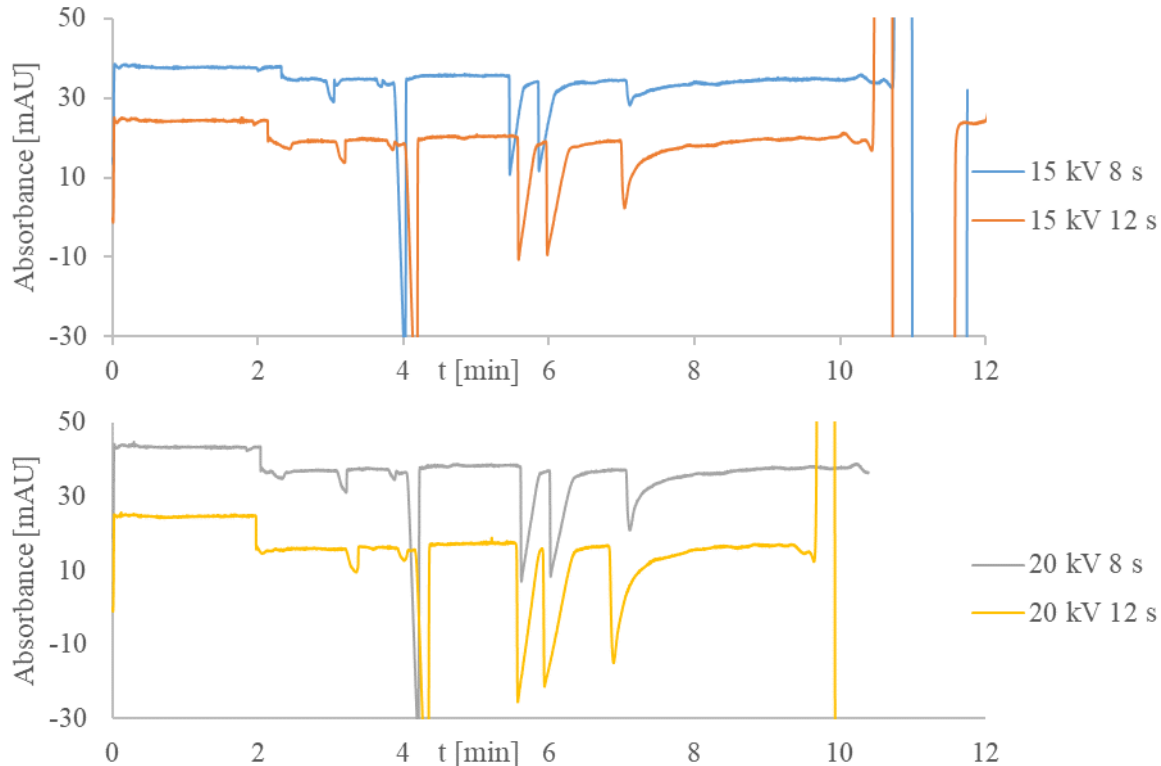
Ve všech případech dávkování přetlakem byl nastaven tlak 5 kPa. Nejmenších píků bylo dosaženo při dávkování po dobu 6 s. Největšího píku bylo dosaženo při dávkování po dobu 10 s, přičemž jsou píky trimethylcínchloridu a triethylcínbromidu uspokojivě rozděleny. Proto

je vybráno toto nastavení jako nejlepší z dávkování přetlakem. Elektroforeogramy všech tří nastavení je možné vidět na Obrázek 21.



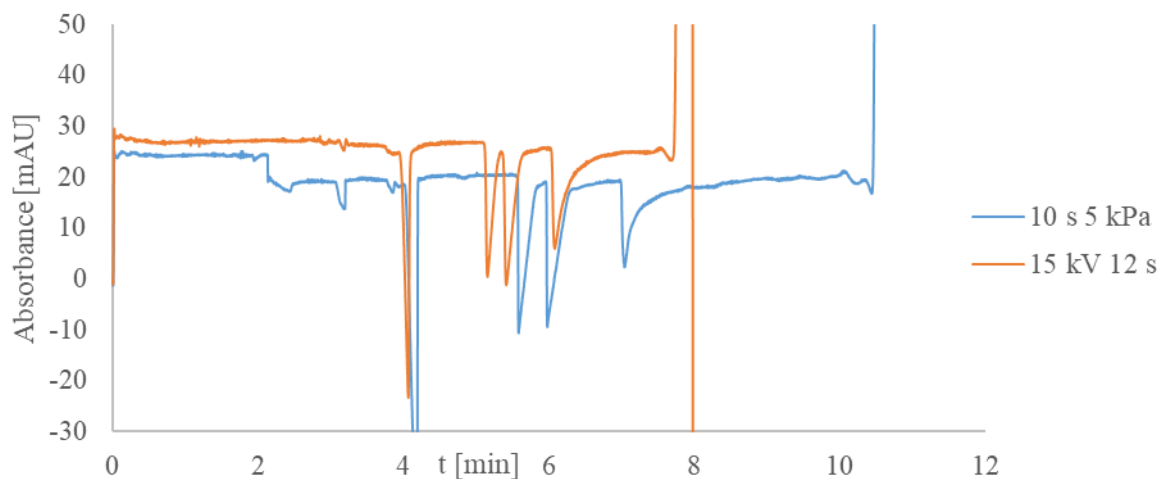
Obrázek 21: Porovnání vlivu délky dávkování při dávkování přetlakem 5 kPa

Při elektromigrační metodě bylo testováno dávkování vzorku napětím 15 a 20 kV v obou případech po dobu 8 a 12 s. Při vyšším napětí než 20 kV docházelo k nedostatečnému rozdělení píků, proto nebylo zahrnuto do optimalizace. Z Obrázek 22 je patrné, že největších píků bylo dosaženo při dávkování napětím 20 kV po dobu 12 s. Tvar těchto píků ale není dostatečně symetrický a základní linie, především před systematickým píkem, obsahuje velké množství šumu, proto bylo zvoleno jako nejlepší dávkování napětím 15 kV pod dobu 12 s.



Obrázek 22: Porovnání průběhu analýzy při různých parametrech elektromigračního dávkování

Z porovnání nejlepších výsledků obou metod dávkování (Obrázek 23) je patrné, že při elektromigračním dávkování je dosaženo nepatrně větších píků. Při dávkování přetlakem naproti tomu probíhá celá analýza rychleji. Hlavním faktorem pro zvolení optimální metody dávkování je tedy základní linie, která obsahuje méně šumu při dávkování přetlakem.



Obrázek 23: Porovnání průběhu analýzy při dávkování přetlakem a elektromigračním dávkování.

15.7. Optimalizované parametry pro analýzu

- Základní elektrolyt pyridin o koncentraci $10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH upraveno HCl na 4
- Křemenná kapilára (ID = 75 μm ; délka $L = 70 \text{ cm}$, efektivní délka $l = 62,5 \text{ cm}$)
- Teplota 25 °C
- Napětí 24 kV, pozitivní polarita
- Dávkování přetlakem 5 kPa po dobu 10 sekund
- Detekční vlnové délky 254 nm
- Rozpouštědlo 50% roztok methanolu v Milli-Q vodě

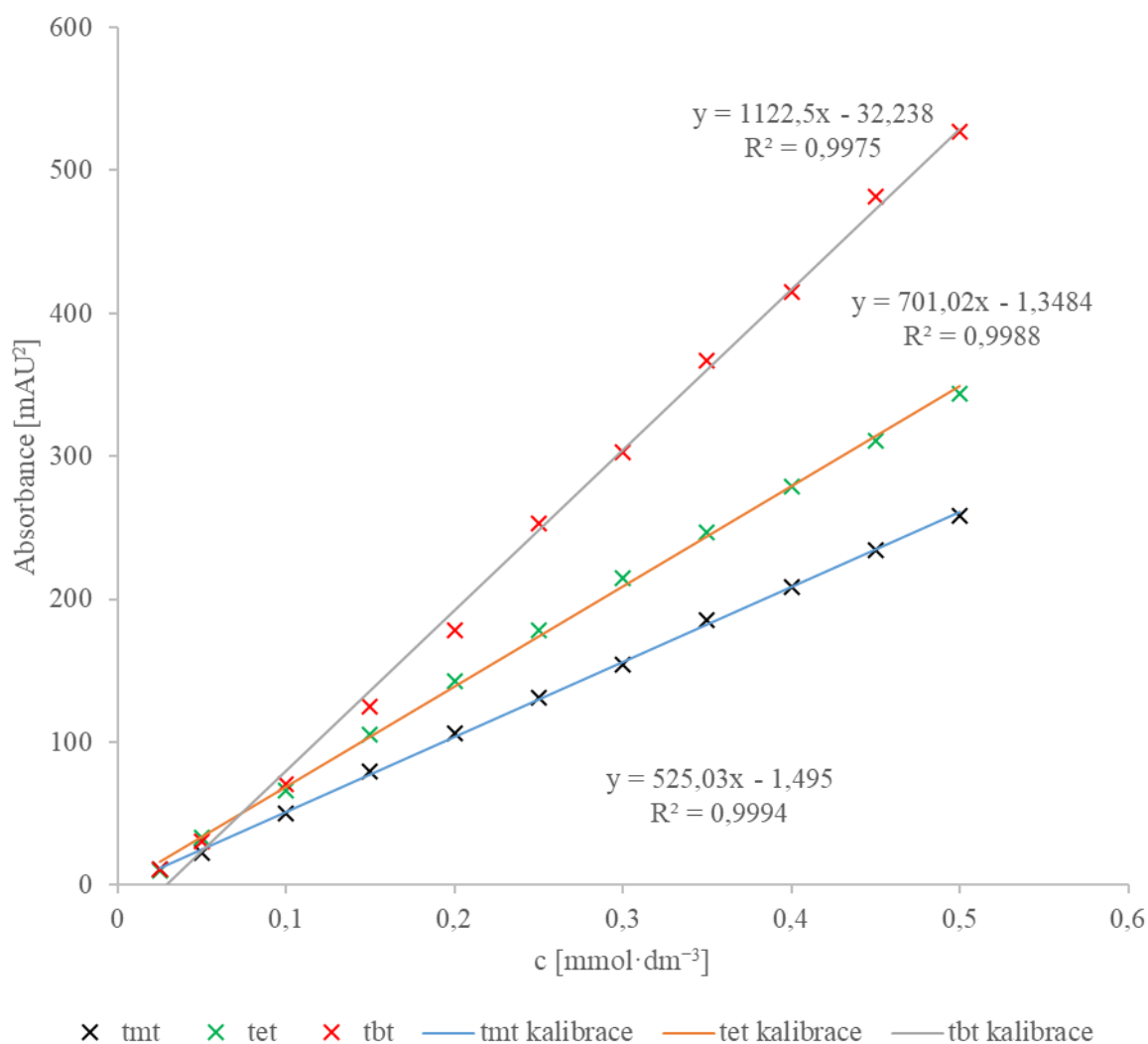
15.8. Prekondicionizace kapiláry

Pro optimální průběh analýzy je potřeba, aby silanolové skupiny na vnitřním povrchu kapiláry byly disociované. Jedině tak je možné dosáhnout u tohoto povrchu vzniku elektrické dvojvrstvy a tím i elektroosmotického toku. Tohoto je docíleno promytím kapiláry před každým započítáním měření roztokem hydroxidu sodného o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ po dobu 30 minut. Vzhledem k tomu, že je pH tohoto roztoku výrazně vyšší, než je pH základního elektrolytu, je nutné dále promývat kapiláru Milli-Q vodou po dobu 10 minut. Následně je kapilára promývána základním elektrolytem po dobu 20 minut. Před každou analýzou je nutné uvést kapiláru do optimálního stavu. Toho je dosaženo promýváním nejdříve roztokem hydroxidu sodného o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ po dobu 2 minut. Následně je kapilára promývána Milli-Q vodou po dobu 1 minuty. Prekondicionace je ukončena promytím kapiláry základním elektrolytem po dobu 2 minut. Po skončení práce s kapilární elektroforézou je kapilára naplněna základním elektrolytem.

16. Základní parametry metody

16.1. Kalibrační přímky

Pro změření kalibračních přímek všech analytů byl připraven směsný roztok standardů ze všech pracovních roztoků standardů. Z tohoto směsného standardu bylo připraveno 11 kalibračních roztoků s koncentracemi v rozmezí 0,025 až 0,5 mmol·dm⁻³, což odpovídá pro TMT 4,98 až 99,63 mg·dm⁻³, pro TET 7,15 až 142,90 mg·dm⁻³ a pro TBT 8,14 až 162,76 mg·dm⁻³. Všechny roztoky byly změřeny za optimálních podmínek a pro sestavení kalibračních přímek byly použity plochy píků.



Obrázek 24: Kalibrační křivky analytů při použití optimálních podmínek

16.2. Limity detekce a limity kvantifikace

Limit detekce (LOD) prokazuje přítomnost dané látky na hladině spolehlivosti 95 %. LOD je definován jako koncentrace odpovídající signálu trojnásobek šumu ($3N$). Limit kvantifikace (LOQ) prokazuje přítomnost dané látky na hladině spolehlivosti 99 %. LOQ je definován jako koncentrace odpovídající signálu desetinásobek šumu ($10N$). Je-li kalibrační křivkou kalibrační

přímka s rovnicí $y = kx + q$, kde y je intenzita signálu a x je koncentrace analytu, můžeme do této rovnice dosadit z definice pro LOD $3N$ respektive pro LOQ $10N$. Tímto získáme vztah Rovnice 10 a Rovnice 11, z něž je poté možné vyjádřit koncentraci odpovídající LOD, respektive LOQ. Úsek q bývá ve většině případů velmi malý, proto jej můžeme zanedbat, čímž získáme vztah pro LOD (Rovnice 12) a pro LOQ (Rovnice 13). Pomocí těchto vztahů byly za kalibračních křivek počítány limity detekce a kvantifikace přístroje uvedené v Tabulka 7 [39].

$$3N = kc + q \Rightarrow \text{LOD} = \frac{3N - q}{k} \quad (10)$$

$$10N = kc + q \Rightarrow \text{LOQ} = \frac{10N - q}{k} \quad (11)$$

$$\text{LOD} = \frac{3N}{k} \quad (12)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10N}{k} \quad (13)$$

Tabulka 7: Limity detekce a kvantifikace přístroje stanovovaných analytů

	TMT	TET	TBT
LOD [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$]	0,46	0,49	9,63
LOQ [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$]	1,52	1,63	10,44

16.3. Elektroforetická mobilita analytů

Částice s elektrickým nábojem se v elektrickém poli pohybuje v závislosti na jejím znaménku. Při tomto pohybu je rychlost iontu ovlivněna odporem prostředí. Reálná rychlost iontu v roztoku se označuje jako elektroforetická mobilita, kterou je možné vypočítat pomocí vztahu Rovnice 14.

Uplatňuje-li se v elektroforetickém systému elektroosmotický tok, je nutné z migračního času markeru elektroosmotického toku vypočítat mobilitu elektroosmotického toku a odečíst ji od mobility spočítané pomocí Rovnice 14. Jako marker elektroosmotického toku zde slouží methanol, který se ve vzorcích vyskytuje jako rozpouštědlo [37].

$$\mu = \frac{L \cdot l}{U \cdot t} \quad (14)$$

Kde L je délka kapiláry, l je efektivní délka kapiláry, U je vkládané napětí a t je migrační čas.

Tabulka 8: Elektroforetické mobility standardů za optimálních podmínek

	TMT	TET	TBT
μ [$\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	$1,144 \cdot 10^{-6}$	$9,713 \cdot 10^{-7}$	$6,178 \cdot 10^{-7}$

17. Odběr vzorků

Dle odborné literatury jsou předpokládány nejvyšší koncentrace organických sloučenin cínu, především tributylcínu, v oblastech s intenzivní námořní dopravou. Mezi tyto oblasti patří také přístaviště a jejich okolí. Studie zkoumající obsah tributylcínu v sedimentech celého povodí Labe na území České republiky a Německa po povodních v roce 2002 zjistila jeho obsah v rozmezí jednotek až tisíců mikrogramů na kilogram sedimentu. Vzhledem k tomu, že na našem území není tak intenzivní lodní doprava jako v Německu, a že kvůli klimatickým podmínkám panujícím v době odběru nebylo možné odebírat sedimenty z dostatečné hloubky, je předpokládán obsah organocínicích sloučenin ve vzorcích v řádech maximálně stovek mikrogramů na kilogram sedimentu. Vzorky sedimentů byly odebírány z Brněnské přehrady, z Vltavy v oblasti ostrova Štvanice a z okolí přístavu v Mělníku. Povrchová vrstva sedimentu byla odebírána z hloubky 50 až 75 cm do vzorkovnic vyrobených z PTFE. Ve vzorcích z Brněnské přehrady bylo tentýž den stanoveno pH, konduktivita a teplota ve vodné fázi. Ve vzorcích z Prahy a Mělníka bylo změřeno pH, konduktivita a teplota druhý den po odběru. Obsah vody v sedimentu byl stanoven v den analýzy. Vzorky byly mimo čas transportu uchovávány v lednici [40].

17.1. Brněnská přehrada

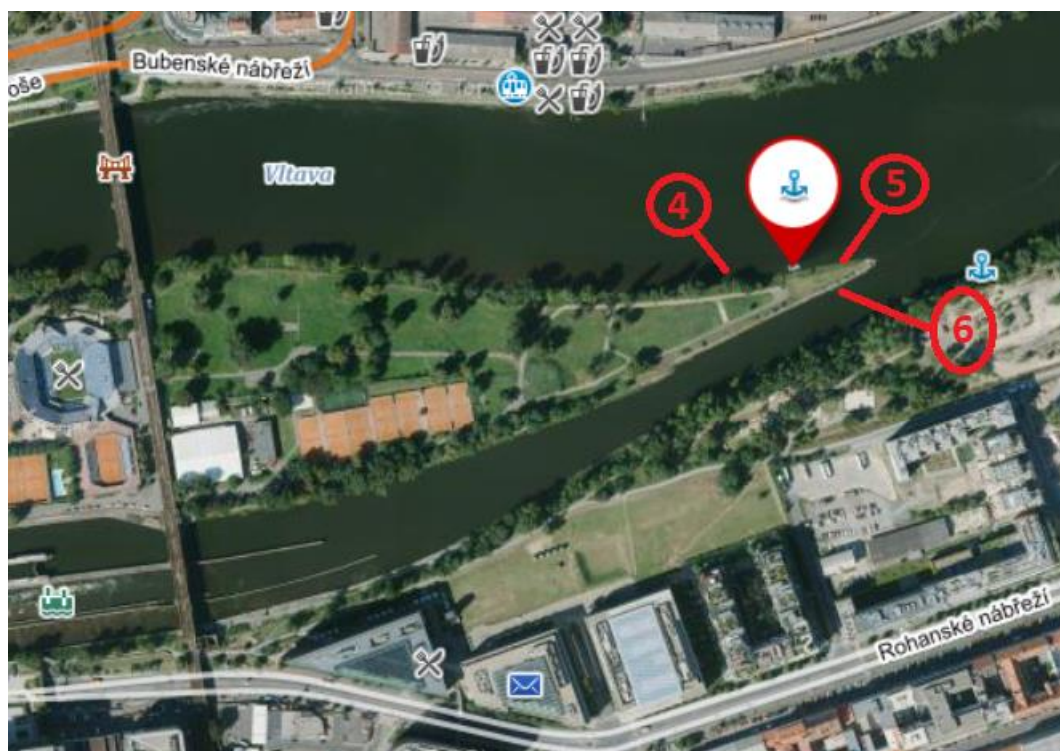
Brněnská přehrada se nachází na 57. říčním kilometru řeky Svatky. Její výstavba byla zahájena v roce 1940. Rozkládá se na ploše 259 ha. Maximální kapacita přehrady je 21 km³ vody. Vzorky sedimentů byly odebrány 4.4. 2018 v odpoledních hodinách v okolí přístaviště Bystře a přilehlých doků. Místo bylo zvolené díky tomu, že v době odběru nebyla započata lodní sezóna, proto je možné očekávat, že lodě v docích strávily celou zimu, a tudíž bude kontaminace v tomto místě největší. Navíc zde dochází k intenzivní manipulaci s loďmi, při které může docházet k odlupování šupinek barvy do vody. Ty mohou být silným zdrojem organocínicích sloučenin ve vodě. Mapa s vyznačenými místy odběru vzorků je na Obrázek 25 [41].

17.2. Praha Štvanice

Ostrov Štvanice leží ve Vltavě mezi pražskými částmi Karlín a Holešovice. Nachází se na něm tenisový stadion, tenisové kurty a přístaviště místního přívozu. Přes tento ostrov prochází dva mosty. V blízkosti ostrova se nachází plavební komory. Vzorky sedimentů byly odebrány 5.4. 2018 mezi 11. a 12. hodinou v okolí přístaviště přívozu a plavebních komor, kde jsou předpokládány nejvyšší koncentrace organocínicích sloučenin. Zdrojem těchto sloučenin může být i intenzivní turistická lodní doprava, která je provozována poblíž historických částí Prahy nacházející se proti proudu Vltavy. Mapa s vyznačenými místy odběru vzorků je na Obrázek 26.



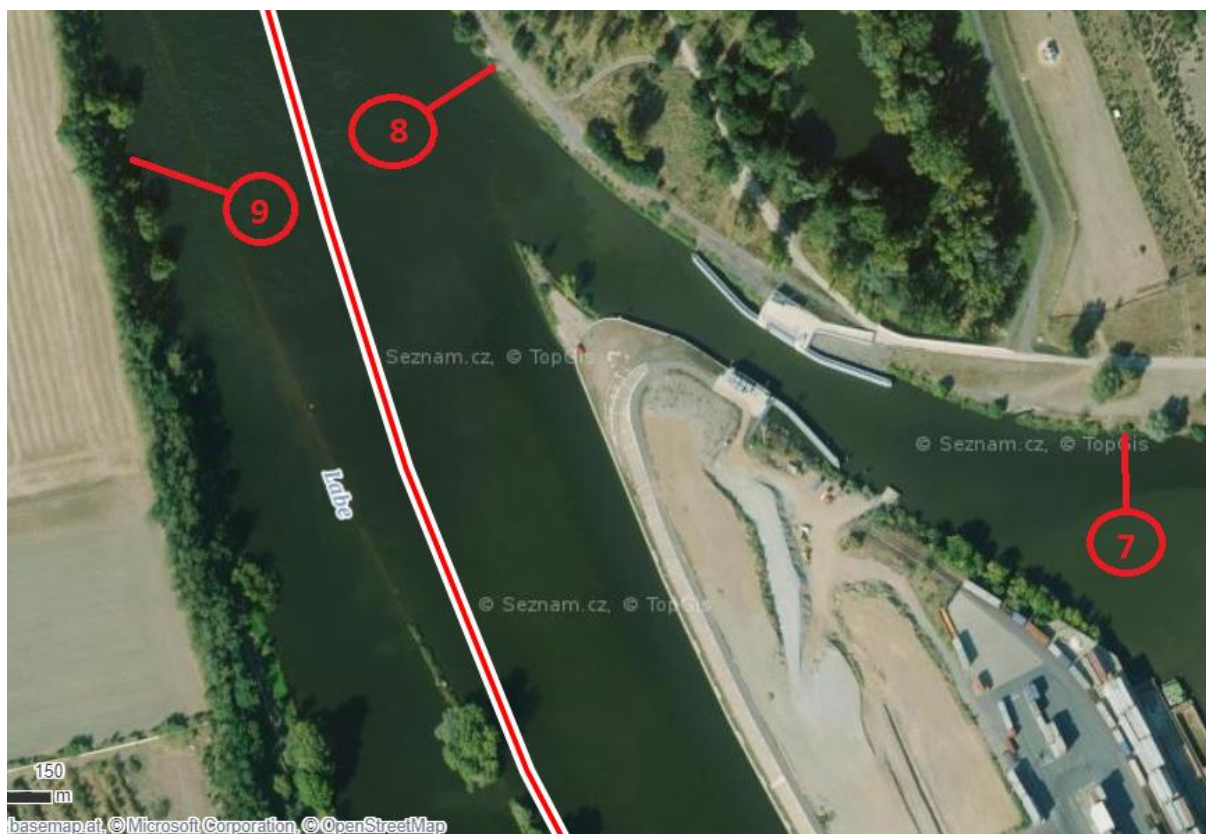
Obrázek 25: Mapa okolí přístaviště Bystrc na Brněnské přehradě s vyznačenými místy odběru vzorků [42]



Obrázek 26: Mapa části pražského ostrova Štvanice s vyznačenými místy odběru vzorků [42]

17.3. Přístav Mělník

Přístav Mělník se nachází na pravém břehu řeky Labe v blízkosti soutoku Labe a Vltavy. Jeho pozemní část se rozkládá na ploše 42 ha a vodní plocha přístavu zabírá 10,5 ha. Jedná se o dopravní přístav, do kterého plují lodě ze Severního moře, Baltského moře, německého, nizozemského a belgického vnitrozemí. Přístav je vybaven několika sklady, jeřáby a připojením k železnici. Vzorky zde byly odebrány v 5.4. 2018 v odpoledních hodinách. Místa odběru vzorků jsou zobrazena na mapě na Obrázek 27 [43].



Obrázek 27: Mapa části přístavu Mělník s vyznačenými místy odběru vzorků [42]

17.4. Základní charakteristika vzorků

Na každém místě, kdy byl odebrán vzorek, byly určeny GPS souřadnice. U každého vzorku bylo změřeno pH, vodivost a teplota vodné fáze sedimentu a obsah vody ve vzorku před analýzou. Vlhkost byla stanovena výpočtem úbytku hmotnosti 5 g vzorku po sušení v sušárně při teplotě 105 °C po dobu dvou hodin. Tyto informace jsou zaznamenány v Tabulka 9.

Tabulka 9: Základní charakteristiky odebraných vzorků

č. vzorku	lokalita	GPS souřadnice	pH	vodivost [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	% vody	teplota [$^{\circ}\text{C}$]
1	Brněnská přehrada 1	49,229599 N 16,516521 E	8,01	393	10,39	10,4
2	Brněnská přehrada 2	49,228065 N 16,515491 E	7,97	374	11,25	10,6
3	Brněnská přehrada 3	49,228520 N 16,514064 E	7,89	380	9,74	10,3
4	Praha Štvanice 1	50,0969192 N 14,447338 E	7,08	518	13,34	12,5
5	Praha Štvanice 2	50,097043 N 14,448518 E	7,14	504	14,08	12,1
6	Praha Štvanice 3	50,096899 N 14,448700 E	6,99	497	13,67	12,4
7	Přístav Mělník 1	50,368555 N 14,457664 E	7,48	587	11,14	12,7
8	Přístav Mělník 2	50,370060 N 14,453770 E	7,69	571	12,03	12,5
9	Přístav Mělník 3	50,369684 N 14,451689 E	7,44	552	10,98	12,4

18. Úprava vzorků

18.1. Extrakce suchého vzorku

Pro nalezení nejvhodnější metody extrakce organocínicích sloučenin ze suchého vzorku byl použit vysušený mořský písek fortifikovaný směsným standardem na koncentraci $5 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

18.1.1. Extrakce sonikací

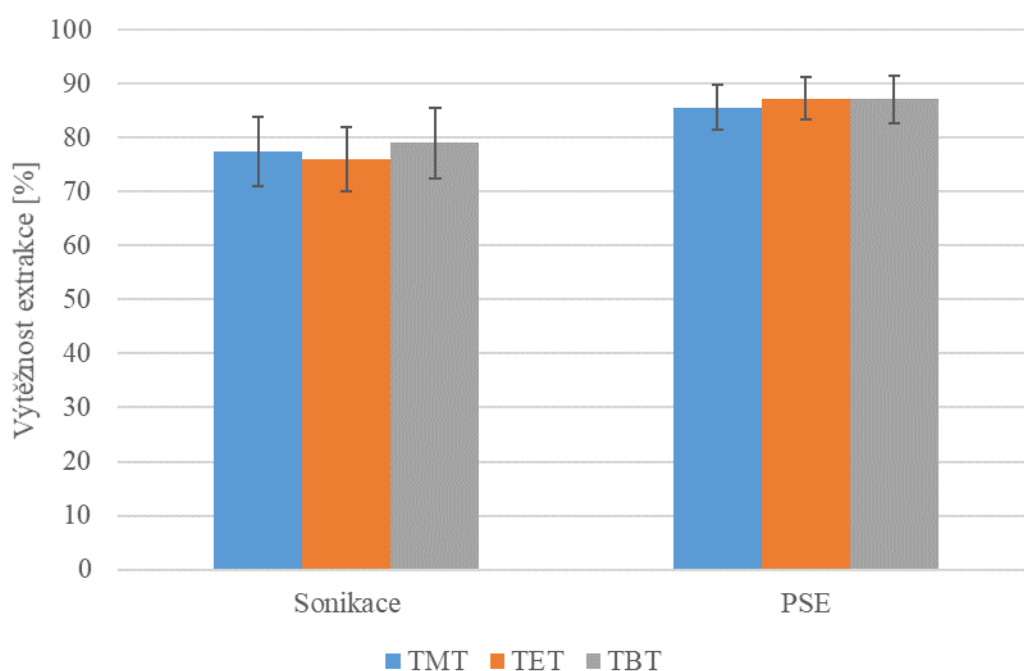
Do uzavíratelných lahví o objemu 250 ml bylo umístěno 100 g fortifikovaného písku. Následně bylo přidáno 50 ml acetonu. Láhev byla poté uzavřena a umístěna do ultrazvukové lázně. Po 10 minutách byl aceton z lahve dekantován přes filtrační papír do odpařovací baňky o objemu 250 ml. Do lahve bylo ke vzorku přidáno dalších 25 ml vzorku, láhev byla poté uzavřena a umístěna do ultrazvukové lázně. Po dalších 10 minutách byl aceton opět dekantován přes filtrační papír do odpařovací baňky, kde je předchozí extrakt. Ke vzorku v lahvi bylo opět přidáno 25 ml acetonu a lahev byla umístěna do ultrazvukové lázně. Po 10 minutách je extrakt dekantován do odpařovací baňky. Extrakt byl následně odpařen v rotační vakuové odparce. Odparek byl rozpuštěn ve 2 ml acetonu, který byl kvantitativně převeden do vialky o objemu 4 ml. Aceton z extraktu byl odpařen pod dusíkem. Odparek byl nakonec rozpuštěn v 1 ml 50% methanolu, výsledný roztok byl přefiltrován a analyzován kapilární elektroforézou.

18.1.2. Extrakce podporovaná tlakem

30 g fortifikovaného písku bylo v keramické misce smícháno s 1 gramem Hydromatrix. Takto připravená směs byla převedena do extrakční patry. Na vzorek byla přidána lžička skleněných kuliček. Extrakce probíhala v extraktoru OnePSE při teplotě 80 °C a tlaku 11 MPa. Statická fáze byla nastavena na 15 minut, počet cyklů byl 3 a byl nastaven režim solvent flush. Extrakt byl zpracován analogickým způsobem jako u sonikace.

18.1.3. Porovnání obou metod

U každé z obou metod byl pokus opakován dvakrát. Z grafu na Obrázek 28 a Tabulka 10 je patrné, že lepší výtěžnosti bylo dosaženo PSE extrakcí. U této metody bylo dosaženo výsledků s menšími odchylkami výtěžností.



Obrázek 28: Porovnání extrakce sonikací PSE suchého fortifikovaného písku

Tabulka 10: Výtěžnosti extrakce sonikací a PSE fortifikovaného písku

	TMT [%]	TET [%]	TBT [%]
Sonikace	77,45±6,52	75,94±5,98	79,04±6,56
PSE	85,62±4,11	87,24±3,89	87,12±4,45

18.2. Sušení vzorku

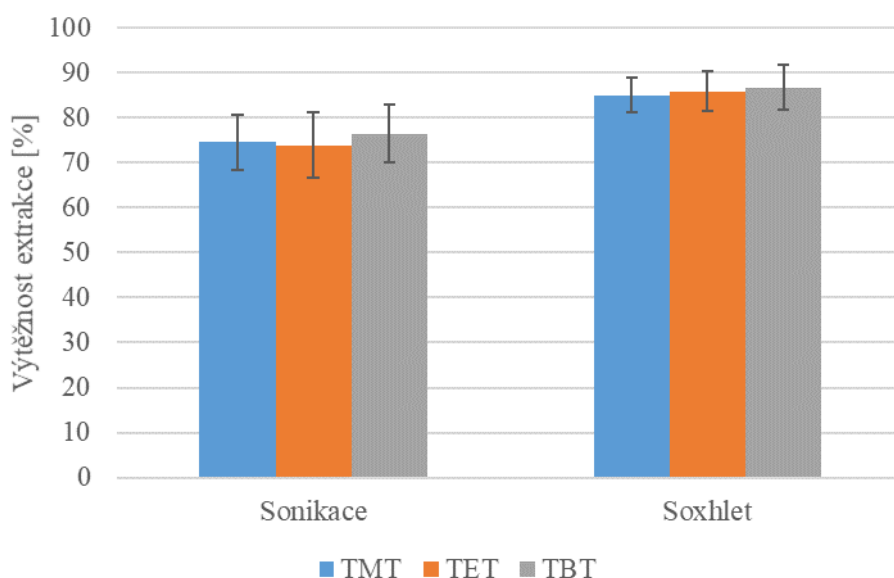
Vzhledem k tomu, že při extrakci vlhkého vzorku v extraktoru PSE se mohou ucpat vnitřní kapiláry, je nutné vzorek před extrakcí vysušit. Byly vyzkoušeny tři postupy sušení, při všech bylo v kádince naváženo 50 g fortifikovaného písku, ke kterému bylo přidáno 10 ml deionizované vody. Vysušený písek byl poté extrahován pomocí PSE extraktoru a extrakt byl zpracován postupem uvedeným u sonikace suchého vzorku. Při prvním postupu byl sušen vzorek při laboratorní teplotě v temnu po dobu 3 dnů. Při druhém postupu sušení byl vzorek sušen v sušárně při teplotě 105 °C po dobu 2 hodin. Poslední dvojice vlhkých vzorků byla

vysušena lyofilizací. Ani jedna metoda sušení nebyla úspěšná. Po sušení při laboratorní teplotě a v sušárně nebyly v písku zjištěny žádné organocínicí sloučeniny. Po lyofilizaci byl ve vzorku zjištěn pouze tributylcín s výtěžností pod 50 %. Z tohoto důvodu není možné použít pro extrakci vzorku PSE.

18.3. Extrakce vlhkého vzorku

Aby bylo množství vody ve vzorku minimalizováno, byl vzorek nejdříve umístěn na Büchnerovu nálevku a přebytečná voda byla odsáta vodní vývěvou. Z takto upraveného vzorku bylo odebráno 5 g sedimentu, který byl vysušen v sušárně při teplotě 105 °C po dobu 2 hodin, aby bylo možné určit množství vody ve vzorku, po sušení byl vzorek opět zvážen a z podílu hmotností byl určen obsah zbytkové vody. Byly porovnány metody extrakce sonikací a Soxhletovou extrakcí.

Postup extrakce sonikací byl stejný jako při extrakci sonikací suchého vzorku. Při Soxhletově extrakci bylo umístěno 35 g vzorku do extrakční patrony, která se umístila do Soxhletova extraktoru. Vzorek byl extrahován po dobu 6 hodin. Z Obrázek 29 a Tabulka 11 je vidět, že Soxhletova extrakce má vyšší výtěžnost a nižší rozptyl výsledků. Tato metoda na druhou stranu trvá desetkrát déle než extrakce sonikací. Extrakce sonikací má nižší výtěžnost, ale je možné extrahovat větší množství vzorku. Z těchto důvodů byla zvolena pro extrakci vzorků sonikace.



Obrázek 29: Porovnání výtěžností extrakce sonikací a Soxhletovou extrakcí vlhkého fortifikovaného písku

Tabulka 11: Výtěžnosti sonikace a Soxhletově extrakce při extrakci vlhkého fortifikovaného písku

	TMT [%]	TET [%]	TBT [%]
Sonikace	74,62±6,12	73,85±7,23	76,44±6,34
Soxhlet	84,92±3,86	85,87±4,51	86,72±4,92

DISKUZE A VÝSLEDKY

19. Stanovení organocínicích sloučenin kapilární elektroforézou

Ke stanovení vybraných trialkylcínicích sloučenin byla zvolena kapilární zónová elektroforéza, jejíž parametry byly v této práci optimalizovány. K separaci byla využita kapilára s vnitřním průměrem 75 μm o délce 70 cm a efektivní délce 62,5 cm. Nejdříve byly změřeny absorpční spektra všech analytů a základního elektrolytu, ze kterých bylo zjištěno, že nejvhodnější detekční vlnová délka je 254 nm. Byly porovnány základní elektrolyty s pH pohybujícím se mezi 3 až 6, přičemž nejlepších výsledků bylo dosaženo s BGE s pH 4. Následně byla optimalizována koncentrace pyridinu v základním elektrolytu, přičemž byly vyzkoušeny roztoky s koncentrací pyridinu 2,5 až 15 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, jako optimální koncentrace byla zvolena 10 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Dále byl posouzen vliv rozpouštědla vzorku, porovnávány byly koncentrace methanolu v Milli-Q vodě 25 %, 50% a 75%, přičemž bylo zjištěno, že nejlepších výsledků je dosaženo s 50% methanolem. Optimalizováno bylo také vkládané napětí, byly porovnány analýzy při 16 až 28 kV a jako nejvhodnější pro separaci analytů bylo zvoleno napětí 24 kV. Posledním optimalizovaným parametrem bylo dávkování. Nejdříve bylo vyzkoušeno dávkování přetlakem 5 kPa po dobu 6 až 10 sekund. Následně byly porovnány analýzy při elektromigračním dávkování při dávkování napětím 15 a 20 kV po dobu 8 a 12 s. Nejlepší výsledky z obou technik dávkování byly porovnány mezi sebou, z čehož vyšla jako nejoptimálnější metoda dávkování přetlakem 5 kPa po dobu 10 s.

Po optimalizaci parametrů byly optimalizovány i parametry extrakce vzorku. Nejdříve byly za použití fortifikováno vysušeného mořského písku porovnány extrakce suchého vzorku sonikací a PSE. Lépe z těchto metod extrakce vyšlo PSE, které ale vyžaduje suchý vzorek. Vzhledem k tomu, že analyzované sedimenty byly po odběru vlhké, bylo potřeba nalézt nejvhodnější metodu sušení. Bylo porovnáno sušení při laboratorní teplotě, v sušárně a lyofilizace. Ukázalo se, že ani jednu z těchto metod nelze použít pro sušení vzorku při analýze zvolených analytů. Proto bylo zapotřebí zvolit metodu extrakce vhodnou pro extrakci vlhkého vzorku. Byly porovnány sonikace a Soxhletova extrakce. Přestože dosahovala Soxhletova extrakce lepších výsledků, byla zvolena pro extrakci vzorků sonikace. Důvodem rychlejší extrakce a větší možné množství zpracovaného vzorku, které kompenzuje nižší výtěžnost. Tento postup je možné použít při dostatečném množství odebraného vzorku a při nízké koncentraci interferujících látek. V opačném případě je vhodné použít Soxhletovu extrakci.

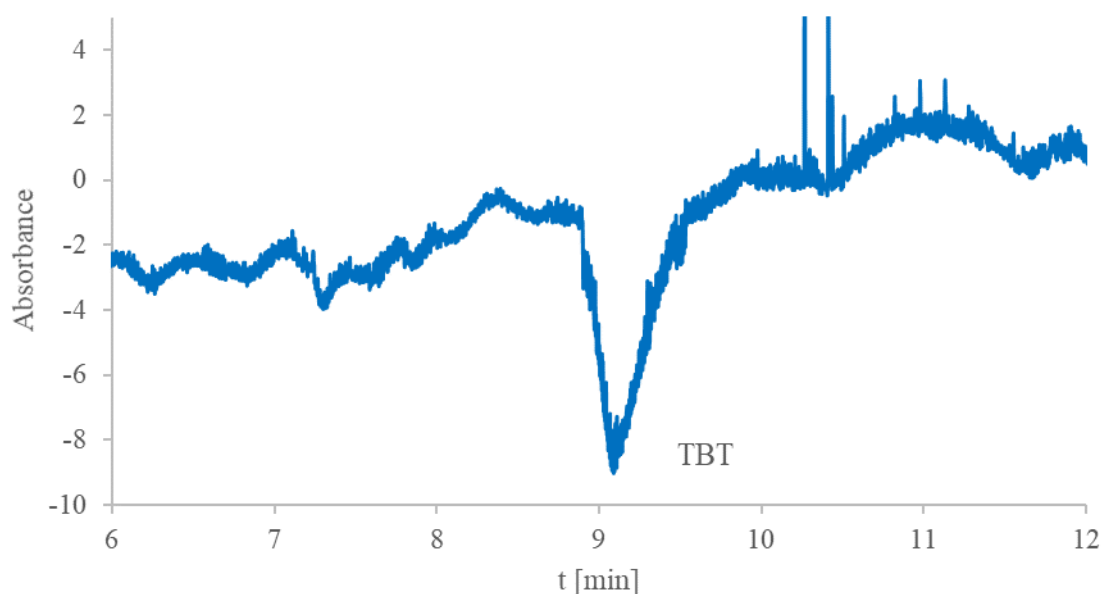
20. Výsledky analýzy reálných vzorků

Bylo analyzováno celkem 9 vzorků ze tří lokalit s potenciálně zvýšeným výskytem trialkylcínicích sloučenin. Každý vzorek byl analyzován dvakrát, z výsledků byl spočítán průměr a směrodatná odchylka. Elektroforeogramy byly vyhodnoceny na základě plochy píků. Pro snadnější identifikaci píků analytu byl vždy vzorek zanalyzován, a poté byl do vialky přidán roztok směšného standardu, poté byl vzniklý roztok opět analyzován. Tributylcín byl detekován ve třech případech, což je dáno tím, že byl složkou antifoulingových barev. Trimethylcín byl detekován pouze v jednom vzorku a triethylcín, který má nejnižší průmyslové využití z těchto tří analytů, nebyl detekován v žádném

z těchto vzorků. Výsledky analýz vzorků jsou v Tabulka 12. Elektroforeogram reálného vzorku je na Obrázek 30.

Tabulka 12: Výsledky analýzy odebraných vzorků [$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$] vztaženo na suchý sediment

č. vzorku	lokalita	TMT	TET	TBT
1	Brněnská přehrada 1	<LOD	<LOD	<LOD
2	Brněnská přehrada 2	<LOD	<LOD	<LOD
3	Brněnská přehrada 3	<LOD	<LOD	<LOD
4	Praha Štvanice 1	<LOD	<LOD	<LOD
5	Praha Štvanice 2	41,8±4,5	<LOD	<LOD
6	Praha Štvanice 3	<LOD	<LOD	<LOD
7	Přístav Mělník 1	<LOD	<LOD	114,5±5,1
8	Přístav Mělník 2	<LOD	<LOD	121,3±6,3
9	Přístav Mělník 3	<LOD	<LOD	<LOD



Obrázek 30: Část elektroforeogramu vzorku č. 8 Přístav Mělník 2.

21. Porovnání analytických metod používaných ke stanovení OTC

Vynikajících limitů detekce je dosaženo při stanovení organocínitých sloučenin pomocí plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí. Vzhledem k tomu, že trialkylcínité sloučeniny, které jsou nejčastěji stanovované organické sloučeniny cínu, jsou polární, je nutné analyty derivatizovat, aby je bylo možné stanovit pomocí GC-MS. K tomu se nejčastěji používá tetraethylboritan sodný. Christophe Davos a kol. vyvinuli metodu na stanovení tributylcínu v mořské vodě pomocí GC-GC-MS/MS s limitem detekce $11 \text{ pg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Metoda ke stanovení butylcínů, oktylcínů, cyklohexylcínů a fenylcínů pomocí plynové chromatografie je popsána v normě ČSN EN ISO 23161. Další velice rozšířeným přístrojem používaným ke stanovení organocínitých sloučenin je vysoce účinná chromatografie, u které

se taktéž hojně používá hmotnostně spektrometrická detekce. Příkladem použití HPLC pro stanovení těchto polutantů je článek Gui a kol., kde byly stanovovány tributylcínhydroxid, azocyclocín a fenbutacín ve sladkovodních sedimentech pomocí HPLC-ICP-MS, přičemž limity detekce této metody se pohybovaly v rozmezí 0,13 až 1,46 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Pomocí plynové chromatografie nebo HPLC je možné dosáhnout nízkých limitů detekce, ale cena a náročnost analýzy jsou kvůli použité instrumentaci, a i případné derivatizaci analytů, vysoké. Z tohoto důvodu by mohla najít využití rychlá, levná a jednoduchá metoda využívající kapilární zónovou elektroforézu. Tato metoda by se kvůli horším mezím detekce mohla uplatnit při analýze vzorků, které pochází z oblastí s vyšší mírou kontaminace [44; 45; 46].

Metoda vyvinutá v této diplomové práci splňuje podmínky nízkých požadavků na finance a čas (15 minut analýza + 5 minut prekondicionace kapiláry) při analýze. Naopak mezi její hlavní slabiny patří způsob detekce, díky kterému jsou limity detekce vyšší než u konkurenčních metod. Citlivost detekce založené na spektrofotometrickém měření absorbance je závislá na délce optické dráhy, která je u Agilent CE standardně rovna vnitřnímu průměru kapiláry. Vhodnou alternativou pro DAD detekci, která by vylepšila limity detekce, je offline propojení například s AAS. Tento krok zvýší finanční i časovou náročnost metody. Druhým zásadním problémem této metody je přítomnost vody ve vzorku. Protože voda ve vzorku ovlivňuje extrakční sílu acetonu a její obsah v extraktu velmi komplikuje odpaření rozpouštědla v rotační vakuové odparce. Metodu by zefektivnilo i přidání čistícího kroku, protože obsah nečistot ve vzorku prodlužuje analýzu a může docházet k interferencím s analytem.

ZÁVĚR

Předložená diplomová práce byla zaměřena na vytvoření rešerše o problematice organocínicích sloučenin a vývoj metody ke stanovení trialkylcínicích sloučenin, která by byla levnou, nenáročnou a rychlou alternativou k běžně používaným metodám vhodnou k analýze rizikových lokalit. I přes snahu omezit výrobu a používání organocínicích sloučenin, se stále uvolňuje velké množství těchto látek do životního prostředí. To může negativně ovlivnit organismy v zasažených ekosystémech, anebo vystavit těmto látkám lidský organismus. Tato metoda by mohla být obzvláště užitečná v rozvojových oblastech, kde není použití těchto sloučenin zákazné, anebo se dodržování zákazů nedodrží. Proto se v těchto oblastech mohou organocínicí sloučeniny vyskytovat ve vysokých koncentracích.

Pro stanovení byla zvolena metoda kapilární zónové elektroforézy, která vyniká právě jednoduchostí a rychlostí analýzy a nízkými provozními náklady. V prvním kroku byly optimalizovány podmínky pro stanovení vybraných analytů. Po optimalizaci parametrů byly změřeny kalibrační křivky, meze detekce a stanovitelnosti a mobility jednotlivých analytů. V dalším kroku byl optimalizován postup extrakce analytů ze sedimentu a zkoncentrování extraktu, aby mohl být analyzován vyvinutou metodou. Následně byly pomocí tohoto postupu zanalyzovány vzorky ze tří lokalit s potencionálně vyšším výskytem sledovaných analytů.

Pro posouzení přítomnosti organocínicích sloučenin ve sledovaných lokalitách bude potřeba odebrat více vzorků v každé z nich. Vhodné bude odebrat vzorky i z větších hloubek přímo u přístavních mol. Vzhledem k tomu, že koncentrace těchto látek může kolísat, což by se mohlo projevit především v oblastech s tekoucí vodou, kde se průtok řeky mění v závislosti na ročním období, bude potřeba odebrat vzorky v různých částech roku. Pro úspěšné stanovení koncentrací všech analytů ve sledovaných lokalitách bude nezbytné vyřešit, anebo alespoň snížit dopad nastíněných komplikací v předchozí kapitole. Obzvláště významným zlepšením metody by bylo offline propojení s AAS, kterým by došlo k významnému zlepšení detekčních limitů.

BIBLIOGRAFIE

- [1] GREENWOOD, N a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, s.794-1635. ISBN 80-854-2738-9.
- [2] TOSHNIWAL, Aditi a Vipul KHERAJ. Development of organic-inorganic tin halide perovskites: A review. *Solar Energy*. 2017, **149**, 54-59. DOI: 10.1016/j.solener.2017.03.077. ISSN 0038092X. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X17302621>
- [3] 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>
- [4] JIRKOVSKÝ, Rudlof a Eva SMRČINOVÁ. *Jak chemikové a fyzikové objevovali a křtili prvky*. 1. vadání. Praha: Albatros, 1986. ISBN 13-852-86.
- [5] TOUŽÍN, Jiří. *Stručný přehled chemie prvků*. V Tribunu EU vyd. 1. Brno: Tribuna EU, 2008, 225 s. Knihovnicka.cz. ISBN 978-80-7399-527-0.
- [6] KRÄTSMÁR-ŠMORGOVIČ, Juraj. *Všeobecná a anorganická chémia: učebnica pre farmaceutické fakulty*. 2. upr. vyd. Martin: Osveta, 2007, 399 s. : il. ISBN 9788080632458.
- [7] MUCK, Alexander. *Základy strukturální anorganické chemie*. 1. vyd. Praha: Academia, 2006, 508 s. : il. ISBN 8020013261.
- [8] ALWYN G. DAVIES., . *Organotin chemistry*. 2nd, completely rev. and updated ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. ISBN 35-276-0631-9.
- [9] 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>
- [10] 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.
- [11] SELIGMAN, Peter a Michael CHAMP. *Organotin Environmental fate and effects*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. ISBN 94-009-1507-1.
- [12] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4., aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009, viii, 579 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [13] 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>

- [14] LAGERSTRÖM, Maria, Jakob STRAND, Britta EKLUND a Erik YTREBERG. Total tin and organotin speciation in historic layers of antifouling paint on leisure boat hulls. *Environmental Pollution*. 2017, **220**, 1333-1341. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.11.001. ISSN 02697491. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749116320413>
- [15] 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>
- [16] 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>
- [17] FILIPKOWSKA, Anna, Ilona ZŁOCH, Brygida WAWRZYNIAK-WYDROWSKA a Grażyna KOWALEWSKA. Organotins in fish muscle and liver from the Polish coast of the Baltic Sea: Is the total ban successful?. *Marine Pollution Bulletin*. 2016, **111**(1-2), 493-499. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.06.052. ISSN 0025326X. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025326X16304568>
- [18] 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>
- [19] 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>
- [20] DUBEY, S. 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>
- [21] 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>
- [22] 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>
- [23] 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>
- [24] RÜDEL, Heinz a Xuân 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>
- [25] WRIGHT, David 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.
- [26] MARHOLD, Josef. *Přehled průmyslové toxikologie: organické látky*. 1. Praha: Avicentrum, 1986.
- [27] GRACELI, Jones, Gabriela SENA, Pedro 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>
- [28] WANG, Ying, Xia LI, Xuetao CHEN et al. Effects of hot air and microwave-assisted drying on drying kinetics, physicochemical properties, and energy consumption of chrysanthemum. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 2018, , -. DOI: 10.1016/j.cep.2018.03.020. ISSN 02552701. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270117306712>
- [29] CIURZYŃSKA, Agnieszka a Andrzej LENART. Freeze-Drying - Application in Food Processing and Biotechnology - A Review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. 2011, **61**(3), -. DOI: 10.2478/v10222-011-0017-5. ISSN 2083-6007. Dostupné také z: <http://www.degruyter.com/view/j/pjfn.2011.61.issue-3/v10222-011-0017-5/v10222-011-0017-5.xml>
- [30] BERK, Zeki. Freeze drying (lyophilization) and freeze concentration. *Food Process Engineering and Technology*. Elsevier, 2018, **1**(1), 567-581. DOI: 10.1016/B978-0-

12-812018-7.00023-3. ISBN 9780128120187. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128120187000233>

- [31] MAJORS, Ronald. *SAMPLE PREPARATION FUNDAMENTALS FOR CHROMATOGRAPHY*. 1. Kanada: Agilent technologies, 2013.
- [32] POPL, Milan a Jan FÄHNRICH. *Analytická chemie životního prostředí*. Vyd. 4., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. ISBN 80-708-0336-3.
- [33] SpeedExtractor E-914/E-916. *Www.buchi.com* [online]. b.r. [cit. 2018-04-27]. Dostupné z: <https://www.buchi.com/bx-en/products/extraction/speedextractor-e-914e-916>
- [34] CAMEL, Valérie. Recent extraction techniques for solid matrices—supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: their potential and pitfalls. *The Analyst*. 2001, **126**(7), 1182-1193. DOI: 10.1039/b008243k. ISSN 00032654. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b008243k>
- [35] ŠTULÍK, Karel. *Analytické separační metody*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0852-9.
- [36] *Elektroanalytické metody: sborník přednášek z kurzu*. 1. vyd. Český Těšín: 2 Theta, 2001. Analytical standards and equipment. ISBN 80-863-8007-6.
- [37] GAŠ, Bohuslav, Cari SÄNGER a Pim MUIJSELAAR. *High Performance Capillary Electrophoresis*. 2. Německo: Agilent technologies, 2014.
- [38] SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie*. Vyd. 1. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1742-0.
- [39] ŞENGÜL, Ümit. Comparing determination methods of detection and quantification limits for aflatoxin analysis in hazelnut. *Journal of Food and Drug Analysis*. 2016, **24**(1), 56-62. DOI: 10.1016/j.jfda.2015.04.009. ISSN 10219498. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1021949815000587>
- [40] STACHEL, Burkhard, Eckard JANTZEN, Wilhelm KNOTH et al. The Elbe Flood in August 2002—Organic Contaminants in Sediment Samples Taken After the Flood Event. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2005, **40**(2), 265-287. DOI: 10.1081/ESE-200045531. ISSN 1093-4529. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/ESE-200045531>
- [41] *Brněnská přehrada* [online]. b.r. [cit. 2018-05-05].
- [42] *Mapy.cz* [online]. b.r. [cit. 2018-05-05].
- [43] Přístav Mělník. *České přístavy, a.s.* [online]. b.r. [cit. 2018-05-05].
- [44] 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>

- [45] DEVOS, Christophe, Frank DAVID a Pat SANDRA. A new validated analytical method for the determination of tributyltin in water samples at the quantification level set by the European Union. *Journal of Chromatography A*. 2012, **1261**, 151-157. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.07.072. ISSN 00219673. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967312011429>
- [46] ČSN EN ISO 23161 (836705): Kvalita půdy - Stanovení vybraných organocíničtých sloučenin - Metoda plynové chromatografie. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.

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
TET	Triethylcín
OT	Celkový organický cín
OTC	Organocínicité sloučeniny
UV	Ultra fialový
NOEC	Nejvyšší koncentrace bez pozorovatelných účinků
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
PPAR γ	Peroxizomatický proliferačně aktivovaný receptor gamma
HPLC	Vysoce účinná kapalinová chromatografie
DAD	Detektor s diodovým polem
p. a.	K analytickým účelům
BGE	Základní elektrolyt
EOF	Elektroosmotický tok
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
PSE	Extrakce podporovaná tlakem

LOD	Limit detekce
LOQ	Limit kvantifikace
ID	Vnitřní průměr
M_r	Molekulová relativní hmotnost
pK_a	Záporný dekadický logaritmus disociační konstanty kyselin
K_{ow}	Koeficient oktanol-voda
CAS	Registrační číslo sloučeniny
GC	Plynová chromatografie
MS	Hmotnostní spektrometrie
ICP	Indukčně vázané plazma
PTFE	Polytetrafluorethylen
GPS	Globální poziční systém