

EKOTOXIKOLÓGICKÉ ASPEKTY VÝSKYTU ORGANICKÝCH ZLÚČENÍN CÍNU V ŽIVOTNOM PROSTREDÍ A METÓDY ICH STANOVENIA

EVA MIKOLAJOVÁ a JAROSLAV BAZEL

*Katedra analytickej chémie, Univerzita P. J. Šafárika
v Košiciach, Moyzesova 11, 040 01 Košice
eva.szabova@yahoo.com, yaroslav.bazel@upjs.sk*

Došlo 25.3.13, prijaté 17.6.13.

Kľúčové slová: organocínové zlúčeniny, ekotoxikológia, metódy stanovenia

Obsah

1. Cín a jeho zlúčeniny v životnom prostredí
2. Organocínové zlúčeniny a ich vlastnosti
 - 2.1. Degradácia a rozklad organických zlúčenín cínu v prostredí
 - 2.2. Akumulácia organocínov
 - 2.3. Toxicita a ekotoxikológia organicky viazaného cínu
3. Metódy stanovenia cínových zlúčenín v environmentálnych vzorkách
 - 3.1. Analytické metódy
 - 3.2. Pomocné metódy
4. Záver

1. Cín a jeho zlúčeniny v životnom prostredí

Cín a cínové zlúčeniny sa do životného prostredia dostávajú prirodzenou cestou – biogénne (biometylácia mikroorganizmami, prostredníctvom silných vetrov, búrok), ako aj antropogénnou činnosťou (poľnohospodárstvo, baníctvo, spaľovanie odpadov a pod.)¹. Menej významným zdrojom cínu je vypaľovanie lesov, emisie z vulkanickej činnosti a využitie fosílnych palív. Keďže množstvo cínu v zemskej kôre je pomerne nízke a jeho využitie pri priemyselných procesoch je značne vysoké, je možné ho považovať za významný indikátor antropogénneho znečistenia².

Vyššie koncentrácie cínu a jeho zlúčenín sú zaznamenané v priemyselne zaťažených oblastiach, ako sú miesta ťažby jeho minerálov alebo v okolí priemyselných závodov³. Do ovzdušia sa dostáva prostredníctvom zvířeného prachu, na ktorý sa viaže, pričom zrážkami sa dostáva späť na pôdu. Na pôdne častice sa viaže ľahko a vo vodnom prostredí sa absorbuje na povrch suspendovaných častíc a usadzuje vo forme sedimentu⁴. Následne sediment predstavuje významný zdroj kontaminácie pre vodný zdroj, ako aj benthickú flóru a faunu s nepochybným ekotoxikologickým dôsledkom⁵.

2. Organocínové zlúčeniny a ich vlastnosti

Významnými organicky viazanými zlúčeninami cínu sú mono-, di- a trisubstituované butylcínové a fenylcínové zlúčeniny (MBT, DBT, TBT, MPT, DPT, TPT)⁷. Organocínové zlúčeniny tvoria veľkú skupinu organometalických zlúčenín charakteristicky viazaných kovalenčnou väzbou s jednou alebo viacerými organickými substituentami (metyl-, etyl-, propyl-, fenyl-)^{4,8}. Zlúčeniny organicky viazaného cínu sú v prítomnosti vody a atmosférického kyslíka stabilné. Väzba Sn-C sa ľahko štiepi pôsobením UV radiácie, silných kyselín a elektrofilných činidiel⁹. Fyzikálne a chemické vlastnosti týchto zlúčenín závisia od počtu väzieb s uhlíkom a od dĺžky alkylového reťazca a od aniónových substituentov^{8,9}. Napr. rozpustnosť organocínových zlúčenín vo vode klesá so zvyšujúcim sa počtom a dĺžkou organických skupín. Brickman a spol.¹⁰ poukazujú na tepelnú stabilitu organocínových zlúčenín až do 200 °C, preto ich tepelný rozklad v prirodzených podmienkach je bezvýznamný. Výsledky autorov Randalla a Webera⁷ ukazujú, že adsorpčná schopnosť organocínov je závislá aj od ich molekulárnej štruktúry. Zároveň experimenty Berga a spol.¹¹ dokazujú, že adsorpcia organocínových zlúčenín je rýchla a reverzibilná, ak ako sorbent vystupujú organické látky. Autori zaznamenávajú resuspenzáciu týchto látok z kontaminovaného sedimentu do vodného stĺpca. Tento fakt je dôležitý z hľadiska mobility a distribúcie kontaminujúcich látok v prostredí s meniacimi sa vlastnosťami. Schopnosť mobility týchto látok vo vodnom prostredí je dôležitá aj z aspektu ich možnej biodostupnosti, bioakumulácie a ich vstupu do potravinového reťazca človeka.

Biologická prístupnosť organicky viazaného cínu je ovplyvnená hodnotou pH, tvrdosťou, alkalitou, teplotou, oxidačno/redukčným potenciálom, zložením a koncentráciou iných iónov, obsahom drobných častíc, organických látok a organického uhlíka. Vysoká toxicita organicky viazaného cínu spočíva v jeho vysokej mobilite v lipofilnom aj hydrofilnom systéme¹². Z dôvodu jeho rozpustnosti v lipidových zložkách má možnosť prenikať do tkanív a centrálného nervového systému s vysokým toxickým efektom pre organizmus¹³.

2.1. Degradácia a rozklad organických zlúčenín cínu v prostredí

Degradácia organocínových zlúčenín je závislá od celého radu biotických a abiotických procesov, tak napr. trisubstituované zlúčeniny cínu (TBT) sú dealkyláciou príp. dearyláciou odbúravané na DBT, MBT a dokonca až na anorganický Sn(IV) ($\text{Bu}_3\text{Sn}^+ \rightarrow \text{Bu}_2\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{BuSn}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$)^{8,14}. Jednotlivé formy sa vo vodnom prostredí nachádzajú súčasne vedľa seba v rovnovážnom stave vo forme

hydratovaných kationov, chloridov, uhličitánov alebo hydroxidov. Väzba Sn-C môže byť napádaná aj nukleofilnými a elektrofilnými činidlami (minerálne kyseliny, karboxylové kyseliny)¹⁵. Rozklad organocínových zlúčenín v pôde je podľa autorov Barnes a spol.¹⁶ závislý od prítomnosti mikroorganizmov, keďže rozklad v sterilnej pôde nebol zaznamenaný. Schopnosťou rozkladať organické zlúčeniny cínu sa vyznačujú baktérie *Pseudomonas aeruginosa*, *P. putida* C a *Alcaligenes faecalis*. Pri 4 °C je schopná rozkladať TBT aj riasa *Skeletonema costatum*¹⁷, pričom druh *Chlorella* sp. je schopná metabolizovať TBT na menej toxické látky (DBT)¹⁸. Doba rozkladu jednotlivých zlúčenín cínu je v jednotlivých zložkách prostredia rôzna. V sedimente prebieha rozklad TBT pomalšie v rozsahu od 4 mesiacov až 8 rokov, čo rovnako závisí od podmienok prostredia v sedimente a od formy prítomného TBT. V morskom prostredí sa prostredníctvom mikrobiálnej degradácie a fotodegradácie TBT rozkladá v priebehu 3–15 dní, závisí to však od teploty a iných faktorov prostredia¹⁹. Autori Navio a spol.²⁰ na základe experimentálnych výsledkov zistili, že napr. TBT je vysoko rezistentný voči fotodegradácii. Tento poznatok má z environmentálneho hľadiska veľký význam, keďže poukazuje na skutočnosť pomalého rozkladu týchto toxických látok v prostredí. Z dôvodu rýchlej adsorpcii tributylcínu na suspendované častice (za krátky čas približne 30 min sa až 90 % tributylcínu adsorbuje) a z dôvodu jeho pomalej degradácie zo sedimentov dochádza k jeho vysokej perzistencii v sedimentoch morí a riek²¹.

Autori Bowen²² a Cooney²³ poukazujú na fakt, že niektoré druhy mikroorganizmov (huby, riasy, baktérie) vykazujú istý stupeň rezistencie, príp. tolerance voči toxickým zlúčeninám cínu, pričom zaznamenali aj ich úlohu pri degradácii zlúčenín. Jednoznačnú významnosť fyziologických procesov pri mikrobiálnom rozklade organocínových zlúčenín v prirodzených podmienkach sa snažia potvrdiť Blunden, Chapman²⁴ a Gadd, White²⁵ aj napriek tomu, že biotické procesy sú veľmi významným mechanizmom rozkladu tributylcínových zlúčenín v sladkovodných tokoch a v sedimentoch²⁶. V prípade mikrobiologického rozkladu organocínov má významný vplyv UV žiarenie, ktoré vo veľkej miere ovplyvňuje fotosyntetickú aktivitu mikroorganizmov v prirodzených vodách a následne ich uplatnenie pri degradácii toxických trisubstituovaných zlúčenín cínu na menej toxické zlúčeniny²⁷. V prípade absencie mikrobiálnej činnosti sa môže biometylačný proces zastaviť²⁸. Najčastejším metylačným činidlom v prirodzených podmienkach je metylkobalamín (metyl coenzým vitamínu B₁₂), ktorý predstavuje donor karbaniónu schopného konvertovať Sn(IV) na niektorý z druhov metylcínu²⁹.

V prirodzenom vodnom/sedimentárnom prostredí môže prostredníctvom činnosti niektorých bakteriálnych kultúr dochádzať k biometylácii anorganicky viazaného cínu a k vzniku mono-, di-, tri-, a tetrametylcínových zlúčenín^{28–30}. V anaeróbnom prostredí je produkcia metylcínu spojená predovšetkým s činnosťou sulfát-redukujúcich baktérii, ako je napr. *Desulfovibrio* sp.²⁸.

Anorganický cín sa teda môže transformovať aj v extrémne anaeróbných podmienkach pomocou rias na ciničitan. Naopak, metylcínové zlúčeniny môžu byť demetylované na anorganicky cín fotolýzou³¹. Pri metylácii zohrávajú dôležitú úlohu tri významné faktory: salinita, pH a aeróbnosť alebo anaeróbnosť prostredia. Proces metylácie kovov vo vodnom prostredí má veľký environmentálny význam, keďže metylované zlúčeniny kovov sú v prevažnej väčšine toxickéjšie ako samotný kov²⁵. Dôležitú úlohu v kolobe cínu vo vode teda zohrávajú vodné rastliny. Riasy a rozkladajúci sa rastlinný materiál akumuluje anorganické zlúčeniny cínu, pričom spôsobujú jeho uvoľňovanie z vody do ovzdušia, kde sa dostáva vo forme tetrametylcínu³².

2.2. Akumulácia organocínov

Znečistenie organicky viazaným cínom je bežne spojené s kontamináciou tributylcínom (súčasť antivegetatívnych náterových prostriedkov), ktorého prítomnosť je v zložkách životného prostredia sledovaná. Environmental Quality Standard (EQS) a Environmental Protection Agency (EPA) určujú prípustné množstvá TBT vo vodách 2 ng l⁻¹ a 0,8 ng l⁻¹ Sn (cit.³³). Fent a Looser³⁴ zistili, že TBT sa ľahšie akumuluje v telách rýb pri hodnotách pH > 8. Rozdielnosť v akumulácii zaznamenali aj medzi druhmi organizmov. Vysoké koncentrácie toxického organocínu boli registrované v telách vodných bezstavovcov (mäkkýše, lastúrniky). Je však známych len málo faktorov o toxickom vplyve zlúčenín cínu na organizmy vyššieho trofického stupňa (predátoři), ktoré môžu byť exponované toxickými látkami prostredníctvom potravy³⁵. Významné koncentrácie organocínových zlúčenín boli zaznamenané v tkanivách veľkých rýb, delfínov, tuleňov, ai. Takahashi a spol.³⁶ poukazujú na fakt, že vo väčšej miere sa budú zlúčeniny organocínu vyskytovať v tkanivách hlbokomorských živočíchov, keďže v tomto prostredí je degradácia TBT inhibovaná v dôsledku nízkych teplôt a nulovej fotosyntetickej aktivity. Živočíchovia sa exponujú z dôvodu pohybu pri dne, kde dochádza k zvrhnutiu sedimentu a konzumáciou prevažne fyto- a zoo-planktónu.

Vtáky predstavujú vyššiu trofickú úroveň potravinového reťazca, pričom sa stávajú bioindikátormi monitoringu znečistenia životného prostredia³⁷. Guruge a spol.³⁸ sledovali množstvo naakumulovaného butylcínu vo vnútorných orgánoch (pečeň a obličky) rôznych druhov vodných vtákov, ktoré sa živia morskými rybami. Najvyššiu koncentráciu butylcínu zaznamenali v obličkách (120–540 ng g⁻¹) a v pečeni (140–1010 ng g⁻¹) kormoránov. Prítomnosť TBT a jeho dekompozičných produktov sa zaznamenáva aj v tkanivách (svaly, pečeň, obličky) a v perí iných vodných vtákov³⁹.

Množstvo morských živočíchov (lastúrniky, kôrovce, ryby) sa dostáva do potravného reťazca človeka, pričom sú mnohokrát kontaminované rôznorodými organickými zlúčeninami cínu (predovšetkým butylcínových zlúčenín) a ako zdroj potravy predstavujú nebezpečný zdroj polutantov¹⁵. Zdrojom nebezpečných organocínov môže byť aj víno, ovocie a ovocné nápoje. Podobne aj spotrebný

materiál vyrobený z PVC, polyuretánov, plastických polymérov a silikónu využívaných v domácnosti sa stáva významným zdrojom niektorých druhov organocínov v množstve niekoľkých $\mu\text{g g}^{-1}$ (napr. aj voda pretekajúca plastovým vodovodným potrubím). Koncentrácie organocínových zlúčenín v tkanivách ľudí (pečeň) monitorovali aj Takahashi a spol.⁴⁰, pričom zaznamenali do 22 ng g^{-1} MBT, do 78 ng g^{-1} DBT a do 2 ng g^{-1} TBT. Obmedzenie množstva butylcínu v akvatickom ekosystéme je v niektorých krajinách sprevádzané reguláciou využitia tributylcínu vo forme antivegetatívneho náteru v lodnom priemysle⁴¹.

2.3. Toxicita a ekotoxikológia organicky viazaného cínu

Toxicita rôznych druhov organicky viazaných zlúčenín cínu súvisí s dĺžkou expozície, expozičnou koncentráciou, biologickou dostupnosťou a citlivosťou organizmu. Najvyšší toxický vplyv na organizmy majú trisubstituova-

né zlúčeniny cínu. Tributylcín (TBT) je vysoko toxická zlúčenina pôsobiaca deštruktívne predovšetkým na vodné živočíchy. V množstve $1\text{--}2 \text{ ng l}^{-1}$ spôsobuje chronickú a akútnu otravu rias, zooplanktónu, mäkkýšov, larválnych štádií rýb a pod.⁴². Letálna koncentrácia LC_{50} pre zelené riasy *Enteromorpha intestinalis* je $0,001 \text{ g l}^{-1}$. Pri expozícii do 48 h je hodnota LC_{50} pre druh *Daphnia magna* $0,19 \text{ g l}^{-1}$ a pre *Tubifex tubifex* je po 96 h expozície hodnota LC_{50} $0,1 \text{ g l}^{-1}$ (cit.⁴³). Spoločne s TPT spôsobuje u živočíchov vodného ekosystému malformácie rôzneho rozsahu, ako napr. zhrubnutie lastúr, neplodnosť u neogastropód a gastropód⁴⁴, retardáciu v raste mušlí⁴⁵ a imunologické poruchy u rýb⁴⁶. Savolainen a Valkonen⁴⁷ poukazujú na imunotoxický vplyv cínových zlúčenín, keďže sa prednostne viažu v týmuse než v iných orgánoch. Autori Raffray a Cohen⁴⁸ naznačujú, že práve v týmuse dochádza k indukcii apoptózy a k programovanej úmrtnosti buniek skôr, a to už pri takých nízkych koncentráciách TBT, ktoré ešte neovplyvňujú životaschopnosť iných buniek. Z dôvodu zanikania týmusu v dospelosti je v tomto prípade najviac ex-

Tabuľka I

Stanovenie organických zlúčenín cínu v prímorských oblastiach

Krajina	Vzorky	Metóda ^a	Koncentrácie OTC	Lit.
Španielsko	sediment	GC-FID	$1,3\text{--}9,06 \text{ mg kg}^{-1}$ BT	71
Taliansko	morská voda	GC-MS	$< 774 \text{ ng l}^{-1}$ TBT	
	sediment		$55\text{--}18747 \text{ ng g}^{-1}$ TBT	
	lastúry		$65\text{--}1268 \text{ ng g}^{-1}$ TBT	72
Taliansko	sediment	GC-MS-EID	$20\text{--}7621 \text{ ng g}^{-1}$ BT	
			$0\text{--}46 \text{ ng}^{-1}$ PT	73
Francúzsko	morské plody	GC-MW-ICP-AES	$1,2\text{--}14 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ OT	74
Francúzsko	sediment	ETAAS	$15\text{--}596 \text{ ng g}^{-1}$ OT	
	morská voda		$3\text{--}33 \text{ ng g}^{-1}$ OT	75
Nemecko	obojživelníky	GC-ICP-MS	57 ng l^{-1} OT	
	hmla		200 ng l^{-1} OT	76
Grécko	ľudský moč	HS-SPME-GC-MIP-AED-MS	49 ng l^{-1} TBT	77
Fínsko	ryby	GC-MS	$0,56 \text{ ng ml}^{-1}$ TPT	78
Dánsko	morské plody		$1,2\text{--}2283 \text{ ng g}^{-1}$ BT	79
Tunisko	sediment	LLE-GC-PFPD	$40\text{--}200 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ OT	
	lastúry		$55\text{--}122 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ OT	80
Japonsko	obličky vodných vtákov	GC-FPD	$120\text{--}540 \text{ ng g}^{-1}$ BT	
	pečeň vodných vtákov		$140\text{--}1010 \text{ ng g}^{-1}$ BT	81
Čína	morská voda	HPLC-HG-ICP-MS	$0,31\text{--}1,44 \text{ ng ml}^{-1}$ MT	82
Kórea	morské živočíchy	GC-FPD	$>323 \text{ ng g}^{-1}$ TBT	
			$8\text{--}834 \text{ ng g}^{-1}$ TPT	83

^a MW – mikrovlnná technika (microwave), MIP – mikrovlnami indukovaná plazma, FID – plameňovo-ionizačný detektor, EID – elektrónovo-ionizačný detektor, PFPD – pulzný plameňovo-fotometrický detektor, FPD – plameňovo-fotometrický detektor

ponovaná detská populácia. Okrem týmusu sa cínové zlúčeniny koncentrujú v kostiach a vnútorných orgánoch (v pľúcach, pečeni, obličkách, slezine, lymfatických uzlinách), ale aj v jazyku a v pokožke, u ktorých dochádza k morfológickým zmenám⁴⁹. Do organizmu sa cínové zlúčeniny dostávajú prostredníctvom potravy, dýchaním a cez pokožku, pričom v závislosti od dávky môže vyvolať akútne (podráždenie očí a pokožky, bolesti hlavy, dýchavičnosť, močové problémy a iné) alebo chronické ochorenia (depresie, poškodenie pečene, poškodenie chromozómov, mozgu a pod.)⁵⁰. U senzitivnejších ľudí môže cín pri priamom kontakte s pokožkou vyvolať alergické reakcie. Denný príjem TBT je podľa WHO $0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ (čo korešponduje s hodnotou $25 \mu\text{g/deň}$ pre človeka s hmotnosťou 50 kg) (cit.⁵¹).

Výskyt organocínových zlúčenín vo vodnom prostredí podlieha neustálej kontrole, preto sú zahrnuté do čiernej listiny *European Economic Community Priority Pollutants List I* (Black List) pre ochranu akvatického prostredia, ktorý zahŕňa okrem organocínových zlúčenín aj 7 ďalších toxických látok⁵².

3. Metódy stanovenia cínových zlúčenín v environmentálnych vzorkách

Využitie tej ktorej metódy stanovenia cínu a jeho zlúčenín závisí predovšetkým od toho, či sa cín nachádza vo vzorke ako anorganicky alebo organicky viazaný. Z dôvodu vysokej toxicity organocínových zlúčenín sa dostáva do popredia záujmu vedeckých skupín, ako aj ochrancov prírody predovšetkým sledovanie výskytu týchto zlúčenín. Na tento fakt poukazuje aj množstvo publikácií týkajúcich sa stanovenia a monitoringu obsahu organocínov v jednotlivých zložkách životného prostredia. Výskum sa sústreďuje predovšetkým do prímorských oblastí, kde je možné vo väčšej miere predpokladať kontamináciu morského ekosystému organocínovými zlúčeninami (tab. I). Naopak, sledovanie výskytu anorganických zlúčenín cínu je zväčša kontinentálna záležitosť a sústreďuje sa na analýzu geologických materiálov a konzervovaných potravín.

3.1. Analytické metódy

Stanovenie organických zlúčenín cínu je viazané prevažne na chromatografickú analýzu: predovšetkým na plynovú chromatografiu (GC) a vysokoúčinnú kvapalinovú chromatografiu (HPLC), spojenú s vhodnou detekčnou metódou (napr. GC/MIP-AES, GC/ICP-AES, GC/FPD, ICP-MS a pod.). Metódy GC a HPLC v kombinácii s vhodnou detekciou sa pri analýze organocínov preferujú predovšetkým vďaka vysokej citlivosti, keďže poskytujú vynikajúce hodnoty detekčného limitu (tab. II). Táto vlastnosť spomínaných metód je výhodou hlavne z dôvodu často veľmi nízkych koncentrácií toxických cínových zlúčenín vo vzorkách.

Autori Campillo a spol.⁵³ kombinovali GC techniku s AED detektorom, ktorým dosahovali detekčný limit rozsahu $11\text{--}50 \text{ ng l}^{-1}$ tributylcínu a tetrametylcínu. Vo vzorkách morskej vody zachytili koncentrácie butylcínových zlúčenín v rozsahu $0,05\text{--}0,48 \mu\text{g l}^{-1}$ Sn, a $6,0\text{--}13 \text{ ng l}^{-1}$ butylcínov v sedimente. Použitím citlivejších metód, ako napríklad ICP-MS, autori dosiahli detekčný limit pre butylcínové zlúčeniny v rozsahu až $0,05\text{--}0,1 \text{ ng ml}^{-1}$ (cit.⁵⁴). Ďalšou výhodou využitia ICP-MS detekcie je aj možnosť multi-izotopickej analýzy pri jednoduchom spustení prístroja⁵⁵. Výraznou nevýhodou GC-ICP-MS techniky je jedine jej vysoká cena, ktorá môže byť rozhodujúcim atribútom použitia danej techniky analýzy organocínov. Pre paralelné stanovenie butylcínových zlúčenín vo vzorkách vôd sa výhodnejšie používa GC-MS technika v spojení s ionizáciou s nárazom elektrónov, ktorou autori dosiahli pre butylcínové zlúčeniny detekčný limit (LOD) v rozsahu $0,18\text{--}0,25 \text{ ng l}^{-1}$ (cit.⁵⁶).

Metóda kvapalinovej chromatografie derivatizáciou zlúčenín nevyžaduje a najčastejšie sa táto technika kombinuje s fluorimetrickou detekciou⁵⁷. Samotnej analýze predchádza predúprava vzorky predovšetkým za účelom prekoncentrácie analytu a zníženia detekčného limitu. Medzi nasledovné postupy patria napr. extrakcia, derivatizácia a čistenie (clean-up). Spomínané postupy predstavujú pri stanovení organocínových zlúčenín potenciálny zdroj chýb a strát v dosahovaní presných výsledkov. Porovnanie GC a HPLC techniky a LOD jednotlivých metód sú uvedené v tabuľkách (tab. II).

3.2. Pomocné metódy

Pri stanovení organicky viazaných zlúčenín cínu sa využíva veľké množstvo extrakčných postupov. Účinnosť jednotlivých extrakčných postupov nie je známa, keďže na výťažok extrakcie má vplyv komplexná interakcia analyt – matrix. Autori Pellegrino a spol.⁵⁸ vo svojej práci porovnávali 12 rozdielnych extrakčných postupov, v ktorých využili organické rozpúšťadlá s rôznou polaritou (metanol, dichlórmetán, toluén, pentán, hexán), ako aj prítomnosť alebo neprítomnosť komplexačného činidla (tropolón) a kyselín (HCl, HBr, kyselina octová) s využitím rozdielnych extrakčných techník (ultrazvuk, mechanické trepanie, Soxhlet, mikrovlny). Tropolón je najpoužívanejšie komplexačné činidlo špeciálne využívané pre extrakciu vysoko polárnych organocínov⁵⁹.

Vyššia extrakčná účinnosť bola dokázaná pri použití polárnejších organických rozpúšťadiel, a to z dôvodu lepšej zmáčavosti matrixu. Najvhodnejším rozpúšťadlom bol metanol. Aguerre a spol.⁶⁰ zistili, že najnižšiu extrakčnú výťažnosť majú trifenylocínové zlúčeniny, pravdepodobne kvôli ich nízkemu difúznemu koeficientu vo vodnom prostredí.

Nemanič a spol.⁶¹ zistili, že najvhodnejším extrakčným postupom pri stanovovaní extrakčného výťažku z organocínových zlúčenín má využitie ultrazvukovej extrakcie. Pri mikrovlnovej extrakcii sa výťažnosť zhoršuje pri vyššej teplote (90°C) a dlhšom čase trvania extrakcie

Tabuľka II

Porovnanie citlivosti techník GC a HPLC pri stanovení organocínových zlúčenín v rôznorodých vzorkách

Metóda	Vzorka	Detekčný limit	Lit.
GC-MS-GFAAS	morské živočíchy	169–568 ng g ⁻¹ OT	38
GC-AED	environmentálne vzorky	< 1 ng l ⁻¹	84
SPE-GC-FPD	morská voda	10 ng l ⁻¹ BT	33
GC-FPD	morská voda	5 ng l ⁻¹ TBT	
	sediment	5 ng g ⁻¹ TBT	20
ID-GC-ICP-MS	environmentálne vzorky	0,05–0,1 ng ml ⁻¹ BT	54
HS-SPME-GC-MS	víno	0,01–0,2 µg l ⁻¹ BT	21
SPME-GC-PFPD	environmentálne vzorky	0,2 ng l ⁻¹ OT	34
Capillary GC-AED	voda, sediment	11–50 ng l ⁻¹ TBT, TMT	53
GC-MIP-AED	sediment	1,49 pg ml ⁻¹ MBT	
		0,39 pg ml ⁻¹ TBT	12
GC- PS	environmentálne vzorky	< pg l ⁻¹	13
HS-SPME-GC-MS	voda	0,4–4,6 ng l ⁻¹ OT	35
HS-SPME-GC-PFPD	voda	sub ng l ⁻¹ OT	
	sediment	ng kg ⁻¹ OT	36
HG- GC-MS	environmentálne vzorky	0,12 µg ml ⁻¹ DBT	
		9 ng ml ⁻¹ TBT	37
ID-GC-MS	voda	0,18–0,25 ng l ⁻¹ BT	56
GC-PFPD	odpady	8–16 ng g ⁻¹ BT	
		5–10 ng g ⁻¹ OT	38
HSSDME-GC-ICP-MS	environmentálne a biologické vzorky	1,4 ng l ⁻¹ MBT	
		0,8 ng l ⁻¹ TBT	39
GC-MS	tkanivo lastúrnikov	15 ng g ⁻¹ TBT	
		18 ng g ⁻¹ MBT	40
IIE-LC-HG-AAS	morská voda	27 nmol l ⁻¹ TBT	41
LC-FD	voda, sediment	0,9 ng – 200 µl ⁻¹ TBT	31
HPLC-ICP-MS	tkanivo lastúrnikov	40 pg g ⁻¹ TBT	47
HPLC-HG-ICP-MS	morská voda	0,266 ng ml ⁻¹ MMT	85

(9 min). Mikrovlnnú extrakciu je možné využiť na extrakciu TBT a DBT, nie je však vhodná na extrakciu MBT. Následne je extrakt analyzovaný buď priamo metódou HPLC alebo metódou GC po derivatizácii s tetra-alkyl alebo tetra-hydroborátom sodným za vzniku hydridov, alebo etylovanej príp. propylovanej formy. Ako derivatizačné postupy sa používajú HG s NaBH₄, etylácia s NaBEt₄ alebo alkylácia Grignardovým činidlom⁶². Detekčný limit danej metódy závisí aj od použitého alkylačného činidla, pričom sa zistilo, že práve tetraetylborát sodný umožňuje dosahovanie najnižšieho detekčného limitu. Napriek niektorým výnimkám je alkylácia Grignardovým činidlom málo využívaná, predovšetkým z dôvodu časovej náročnosti, keďže vyžaduje multikrokovú analýzu v striktné bezvodom prostredí. Častou nevýhodou je aj to, že čistota spomínaného činidla je mnohokrát nepostačujú-

ca pri ultra stopovej analýze⁶³. Zo spomínaných činidiel sa pri stanovení organocínových zlúčenín GC metódou najčastejšie využíva tetraetylborát sodný (NaBEt₄). Celý derivatizačný proces pri stanovení organického cínu je ovplyvňovaný⁶² množstvom použitého činidla, časom, teplotou a pH.

Často aplikovanými extrakčnými metódami organocínových zlúčenín sú extrakcia alebo mikroextrakcia na tuhej fáze (SPE, SPME). Metóda je vhodná na priame stanovenie tetraetylcínových a tetrabutylcínových zlúčenín, ako aj na ich paralelné stanovenie po predchádzajúcej derivatizácii^{64,65}. V rámci extrakčných techník sa pri extrakcii organocínových zlúčenín využíva aj superkritická fluidná extrakcia (SFE), pri ktorej je potrebné použiť pre lepšiu extrakčnú účinnosť komplexačné činidlo⁶⁶, alebo mikroextrakcia (SDME)⁶⁷.

Uplatnenie spektrálnych metód pri stanovení organických viazaných zlúčenín cínu je veľmi malé, v obmedzených publikačných zdrojoch sú zamerané skôr na využitie GF AAS metódy v kombinácii s GC-MS metódou alebo HG-THGA technikou, príp. AES metódy s ICP technikou. Rozsahy detekčných limit jednotlivých metód sú porovnateľné a pohybujú sa v rozmedzí 0,7–1,2 $\mu\text{g l}^{-1}$ organocínových zlúčenín⁶⁸. Využívajú sa predovšetkým na stanovenie Sn v environmentálnych vzorkách. Môžeme spomenúť aj publikáciu Cassola a Magona⁶⁹, v ktorej autori využili spektrofotometrické stanovenie organocínov s Alizarínovou červenou.

Podobne ani elektrochemické metódy nemajú výrazné zastúpenie medzi metódami vhodnými na stanovenie organocínových zlúčenín. Jedine zo starších zdrojov je možné citovať prácu autorov Plazzogna a Pilloniho⁷⁰, ktorí stanovovali celkové množstvá organocínových zlúčenín ampérometrickou titráciou pomocou štandardného roztoku 8-hydroxyquinolínu.

4. Záver

Významnosť sledovania výskytu a koncentrácie cínových zlúčenín v životnom prostredí je vysoká predovšetkým z dôvodu ich ľahkého prieniku do potravného reťazca človeka. Do popredia sa dostáva hlavne stanovenie organicky viazaných zlúčenín, ktoré vo veľkej miere negatívne ovplyvňujú celý ekosystém. Naopak stanoveniu anorganických zlúčenín cínu sa venuje len veľmi malá pozornosť, keďže nepredstavujú priame riziko intoxikácie organizmu. V rámci analytických postupov stanovenia cínových zlúčenín sa využíva množstvo metód, ktoré sú neustále nahrádzané účinnejšími a presnejšími technikami. Pri stanovení organocínov sa uprednostňujú separačné metódy, predovšetkým GC, za účelom zachytenia čo najnižších koncentrácií sa prednostne kombinujú s vysoko účinnými detekčnými systémami (MS, ICP-MS). Anorganické zlúčeniny cínu sa analyzujú spektrálnymi (AAS, UV-Vis spektrofotometria) a elektroanalytickými metódami.

Napriek tomu, že organocínové zlúčeniny sú zahrnuté do zoznamu toxických látok, ktorých použitie podlieha kontrole, sa aj v súčasnosti nachádzajú ich zdroje kontaminácie. Ich schopnosť ľahkej akumulácie poukazuje na fakt potreby sledovania týchto látok v ekosystéme dlhšiu dobu, keďže samovoľný rozklad organocínových zlúčenín v prirodzených podmienkach je veľmi pomalý.

Zoznam skratiek

MBT	monobutylcín
DBT	dibutylcín
TBT	tributylcín
BT	butylcín
MPT	monofenylcín
DPT	difenylcín
TPT	trifenylcín
OT	organocín
MT	metyl cín

MMT	monometylcín
TMT	trimetylcín

LITERATÚRA

1. Craig P. J., Glocking F. (ed.): *The Biological Alkylation of Heavy Elements*. The Royal Society of Chemistry, London 1988.
2. Hosick T. J., Ingamells R. L., Machemer S. D.: *Anal. Chim. Acta* 456, 263 (2002).
3. de Bièvre P., Barnes I. L.: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 65, 211 (1985).
4. Cooney J. J.: *J. Indust. Microbiol.* 3, 195 (1988).
5. Jonassen H. B., Weissberger A. (ed.): *Vapor pressure measurements*. Wiley, New York 1966.
6. Wong P. T., Chau Y. K., Kramar O., Bengert G. A.: *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 39, 483 (1982).
7. Randall L., Weber J. H.: *Sci. Total Environ.* 57, 191 (1986).
8. Stellman J. (ed.): *Tin*. ILO (International Labour Organization), Encyclopedia of Occupational Health and Safety, Geneva 1998.
9. Hoch M.: *Appl. Geochem.* 16, 719 (2001).
10. Brickman F. E., Bellama J. M. (ed.): *Organotins in biology and the environment*. Am. Chem. Soc. 82, 1978.
11. Berg M., Arnold C. G., Muller S. R., Muhlemann J., Schwarzenbach R. P.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 3151 (2001).
12. Hutzinger O. (ed.): *Metal cycles and biological methylation*. Handbook of Environmental Chemistry 1. Springer-Verlag, Berlin 1980.
13. Ortiz A., Teruel J. A., Aranda F. J.: *Biochim. Biophys. Acta* 1720, 137 (2005).
14. Maguire R. J., Carey J. H., Hale E. J.: *J. Agric. Food Chem.* 31, 1060 (1983).
15. Hoch M.: *Appl. Geochem.* 16, 719 (2001).
16. Barnes R. D., Bull A. T., Poller R. C.: *Pestic. Sci.* 4, 305 (1973).
17. Reader S., Pelletier E.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 48, 599 (1992).
18. Tsang C. K., Lau M. P. S., Tam N. F. Y., Wong Y. S.: *Environ. Pollut.* 105, 289 (1999).
19. de Mora S.: *Env. Techn.* 11, 565 (1990).
20. Navio J. A., Marchena F. J., Cerrillos C., Pablos F.: *J. Photochem. Photobiol., A* 71, 97 (1993).
21. Quevauviller P. H., Donard O. F. X., Etcheber H.: *Environ. Pollut.* 84 (1994).
22. Bowen H. J. M. (ed.): *The environmental chemistry of organotin compounds*. Env. Chem. 1984. http://books.google.sk/books?id=3-EcvC-AVxwC&pg=PA49&lpg=PA49&dq=blunden,+hobbs,+smith&source=bl&ots=6Al6xHFMMv&sig=SuDMeDKVf3dMdlIyU_i5TF5wwIc&hl=sk&ei=4pDyTcmFOs7Jswau2bXPBg&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1&ved=0CBgQ6AEwAA#v=onepage&q=blunden%2C%20hobbs%2C%20smith&f=false, stiahnuté

20. marec 2013.
23. Cooney J. J.: Helgoland Meeresunter. 49, 663 (1995).
24. Blunden S. J., Chapman A. H.: Environ. Technol. Lett. 3, 267 (1982).
25. Gadd G. M., White C.: Trend Biotechnol. 11, 353 (1993).
26. Dowson P. H., Bubbs J. M., Lester J. N.: Estuary. Coast. Shelf. Sci. 42, 551 (1996).
27. Huang G. L., Bai Z. P., Dai S. G., Xie Q. L.: Appl. Organomet. Chem. 7, 373 (1993).
28. Gilmour C. C., Tuttle J. H., Means J. C.: Microb. Ecol. 14, 233 (1987).
29. Craig P. J., Rapsomanikis S.: Inorg. Chim. Acta 107, 39 (1985).
30. Tugrul S., Balkas T. I., Goldberg E. D.: Mar. Pollut. Bull. 14, 297 (1983).
31. Blunden S. J.: J. Organomet. Chem. 248, 149 (1983).
32. Donard O. F. X., Short F. T., Weber J. H.: Can. J. Fish. Aquat. Sci. 44, 140 (1987).
33. Cleary J. J.: Mar. Environ. Res. 32, 213 (1991).
34. Fent K., Looser P. W.: Wat. Res. 29, 1631 (1995).
35. Itawa H., Tanabe S., Mizuno T., Tatsukawa R.: Mar. Pollut. Bull. 28, 607 (1994).
36. Takahashi S., Tanabe S., Kubodera T.: J. Environ. Sci. Technol. 31, 3103 (1997).
37. Thompson D. R., Stewart F. M., Furness R. W.: Mar. Pollut. Bull. 21, 339 (1990).
38. Guruge K. S., Iwata H., Tanaka H., Tanabe S.: Mar. Environ. Res. 44, 191 (1997).
39. Kannan K., Senthilkumar K., Elliott J. E., Feyk L. A., Giesy J. P.: Arch. Environ. Contam. Toxicol. 35, 64 (1998).
40. Takahashi S., Mukai H., Tanabe S., Sakayama K., Miyazaki T., Masumo H.: Environ. Pollut. 106, 213 (1999).
41. Fent K.: Crit. Rev. Toxicol. 26, 1 (1996).
42. de Mora S. J. (ed.): *TBT-induced imposex in neogastropod snails: masculinization to mass extinction*. Cambridge University Press 1996.
43. Fargašová A.: Ecotoxicol. Environ. Saf. 36, 38 (1997).
44. Bryan G. W., Gibbs P. E., Burt G. R.: J. Mar. Biol. Assoc. 68, 733 (1988).
45. Salazar M. H., Salazar S. M.: Mar. Environ. Res. 32, 131 (1991).
46. Suzuki S., Matsuda R., Saito Y.: J. Agric. Food Chem. 40, 1437 (1992).
47. Savolainen H., Valkonen S.: Toxicol. Lett. 30, 35 (1986).
48. Raffray M., Cohen G. M.: Arch. Toxicol. 67, 231 (1993).
49. Hiles R. A.: Toxicol. Appl. Pharmacol. 27, 366 (1974).
50. Howe P., Watts P.: *Tin and inorganic tin compounds*. Concise International Chemical Assessment Document 65, WHO Geneva, Switzerland (2005). http://www.google.sk/books?hl=sk&lr=&id=6UptWCz6iKgC&oi=fnd&pg=PA1942&dq=Tin+and+inorganic+tin+compounds&ots=NVuqMrfdPm&sig=AX-mUBmr47OnamrxXRME0mQwvR8&redir_esc=y, stiahnuté 20. marca 2013.
51. IPCS (The International Programme on Chemical Safety) *Tributyltin compounds*. Environmental Health Criteria 116, WHO Geneva, 1990. <http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pimg018.htm>, stiahnuté 23. marec 2013.
52. Directive 2006/11/EC of the European Parliament and of the Council of 15 February 2006 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community (Codified version) (2006), <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:064:0052:0059:EN:PDF>, stiahnuté 23. marec 2013.
53. Campillo N., Aguinaga N., Viñas P., López-García I., Hernández-Córdoba M.: Anal. Chim. Acta 525, 273 (2004).
54. García Alonso J. I., González J. R. E.-P. R., Sanz-Medel A.: Anal. Bioanal. Chem. 373, 432 (2002).
55. Úveges M., Abrankó L., Fodor P.: Talanta 73, 490 (2007).
56. Centineo G., Rodríguez-González P., González E. B., García Alonso J. I., Sanz-Medel A., Cardona N. F., Mares J. L. A., Nebot S. B.: Anal. Bioanal. Chem. 384, 908 (2006).
57. González-Toledo E., Benzi M., Compañó R., Granados M., Prat M. D.: Anal. Chim. Acta 443, 183 (2001).
58. Pellegrino C., Massanisso P., Morabito R.: Trends Anal. Chem. 19, 2 (2000).
59. Diéz S., Ortiz L., Bayona J. M.: Chromatografia 52, 657 (2000).
60. Aguerre S., Lespes G., Potin-Gautier M.: J. Chromatogr. A 999, 61 (2003).
61. Nemanič T. M., Zupančič-Kralj L., Milačič R., Ščančar J.: Acta Chim. Slov. 54, 40 (2007).
62. Magi E., Liscio C., Di Carro M.: J. Chromatogr. A 1210, 99 (2008).
63. De Smaele T., Moens L., Dams R., Sandra P., Van der Eycken J., Vandyck J.: J. Chromatogr. A 793, 99 (1998).
64. Millán E., Pawliszyn J.: J. Chromatogr. A 873, 63 (2000).
65. Mester Z., Sturgeon R.: Spectrochim. Acta, Part B 60, 1243 (2005).
66. Alzaga, R. Bayona J. M.: J. Chromatogr. A 655, 51 (1993).
67. Colombini V., Bancon-Montigny Ch., Yang L., Maxwell P., Sturgeon R. E., Mester Z.: Talanta 63, 555 (2004).
68. Galbács G., Szorcik A., Galbács Z., Buzás N., Haraszti T.: Talanta 52, 1061 (2000).
69. Cassol A., Magon L.: J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1297 (1965).
70. Plazzogna G., Pilloni G.: Anal. Chim. Acta 37, 260 (1967).

71. Arambarri I., Garcia R., Millán, E.: *Chemosphere* 51, 643 (2003).
72. Berto D., Boscolo R., Cacciatore F., Giani M.: *Oceanol. Hydrobiol. Stud.* 35, 269 (2006).
73. Jadhav S., Bhosle N. B., Massanisso P., Morabito R.: *J. Environ. Manage.* 90, S4 (2009).
74. Guérin T., Sirot V., Volatier J. L., Leblanc J. C.: *Sci. Total Environ.* 388, 66 (2007).
75. Quevauviller P. H., Donard O. F. X., Etcheber H.: *Environ. Pollut.* 84 (1994).
76. Huang J. H., Matzner, E.: *Sci. Total Environ.* 332, 231 (2004).
77. Zachariadis G. A., Rosenberg E.: *Talanta* 78, 570 (2008).
78. Rantakokko P., Turunen A., Verkasalo P. K., Kiviranta H., Männistö S., Vartiainen T.: *Sci. Total Environ.* 399, 90 (2008).
79. Strand J. T., Jacobsen J. A.: *Sci. Total Environ.* 350, 72 (2005).
80. Mzoughi N., Lespes G., Bravo M. T., Dachraoui M., Potin-Gautier M.: *Sci. Total Environ.* 349, 211 (2005).
81. Guruge K. S., Iwata H., Tanaka H., Tanabe S.: *Mar. Environ. Res.* 44, 191 (1997).
82. Zhai G., Liu J., Li L., Cui L., He B., Zhou Q., Jiang G.: *Talanta* 77, 1273 (2009).
83. Shim W. J., Yim U. H., Kim N. S., Hong S. H., Oh J. R., Jeon J. K., Okamura H.: *Environ. Pollut.* 133, 489 (2005).
84. Mushrifah J., Peterson P. J.: *Biomed. Lett.* 46, 189 (1991).
85. Zhai G., Liu J., Li L., Cui L., He B., Zhou Q., Jiang G.: *Talanta* 77, 1273 (2009).

E. Mikolajová and J. Bazel (*Department of Analytical Chemistry, P. J. Šafárik University, Košice*): **Ecotoxicological Aspects of the Occurrence of Organic Tin Compounds in Environment and Methods of Their Determination**

Organic tin compounds are toxic for aquatic organisms. They are persistent both in water and adsorbed on solids or sediments. In living bodies they cause various types of defects of internal organs or tissues, malformations and growth disorders. Analytical methods for determination of organic tin compounds are summarized and evaluated. At present GC techniques with MS detection systems are preferred.