

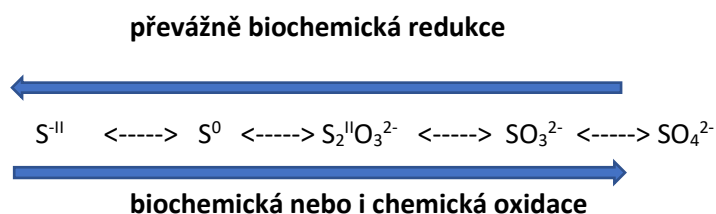
Anorganické látky ve vodách – Nekovy II

Sloučeniny síry

Formy výskytu, biochemické a chemické přeměny

Ve vodách se vyskytuje **síra anorganicky a organicky vázaná**. **Anorganické sloučeniny síry** mohou být přítomné v oxidačním stupni **-II, 0, II, IV a VI**. Jde o **sulfan** (H_2S) a jeho **iontové formy** (HS^- , S^{2-}), **thiokyanatany** (SCN^-), **elementární síru** (S^0), **thiosířany** ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) a **sířany** (SO_4^{2-}). Z **organických sloučenin síry** přicházejí v úvahu některé **bílkoviny, aminokyseliny, thiooly a sulfosloučeniny**.

Koloběh sloučenin síry v přírodě, tedy i ve vodách, je založen především na jejich biochemických přeměnách: na biochemickém rozkladu organických látek obsahujících síru ve skupinách $-\text{SH}$, $-\text{S}-\text{A}-$ a na asimilaci anorganicky vázané síry rostlinami a mikroorganismy. Při biologickém rozkladu organických látek se síra uvolňuje buď v sulfidické, nebo síranové formě.



Redukce síranů ve vodách je převážně **biochemický proces**. Naopak **oxidace sulfidické síry** může být jak **biochemická**, tak i **chemická**. K **biochemické redukci síranů** v neutrálním a alkalickém prostředí je zapotřebí značně záporných hodnot oxidačně-redukčního potenciálu (**anaerobních** podmínek; pouze **anoxické**¹ prostředí nestačí). Proto se ve vodách redukují dusičnany na elementární dusík dříve než sířany na sulfidy.

Konečným produktem **oxidace** sloučenin síry ve vodách jsou **sířany** a konečným produktem **redukce** sulfan a jeho iontové formy.

Sulfan a jeho iontové formy podléhají za přítomnosti kyslíku v přírodních i odpadních vodách **biochemické a chemické oxidaci** až na **sířany**. **Biochemická oxidace** na **elementární síru** až **sířany** probíhá za přítomnosti bezbarvých, purpurových nebo zelených sirných **bakterií**, např. rodu *Beggiatoa* a *Chromatium*. V **silně kyselém** prostředí vod z okolí nalezišť sulfidických rud se na **oxidaci** sulfanu

¹ **Anaerobní podmínky** – historicky se rozlišovaly pouze podmínky aerobní (kyslíkaté, oxické) a anaerobní (bezokyslíkaté). V souvislosti s rozvojem aplikace procesů biologické nitrifikace a denitrifikace byl zaveden další pojem, a to **podmínky anoxické**. Za **anoxických podmínek není ve vodě přítomný rozpuštěný elementární kyslík**, avšak značná část organotrofních mikroorganismů **může využívat pro oxidaci organických látek dusitany a dusičnany**, které se redukují převážně na elementární dusík. Za **anoxických podmínek nevznikají** typické produkty anaerobního metabolismu (**methan, sulfidická síra**). **Sířany a organické látky** se redukují na sulfidickou síru, resp. na methan a oxid uhličitý, teprve v **podmínkách anaerobních**. Proto ke vzniku páchnoucího sulfanu může ve vodě dojít teprve po vyčerpání nejenom kyslíku, ale i dusičnanů a dusitanů.

podílejí **acidorezistentní bakterie** rodu *Thiobacillus* a *Thiobacterium*. **Sírné bakterie** patří do skupiny tzv. **chemolitotrofních organismů**². Vznikající síra může být dočasně ukládána uvnitř buňky. Po vyčerpání sulfidů z prostředí je intracelulární síra dále oxidována až na kyselinu sírovou, která je příčinou silně kyselé reakce.

K biochemické oxidaci koloidně dispergované síry až na sírany dochází i při **biologickém čištění odpadních vod** v aktivaci.

Chemická oxidace sulfanu a jeho iontových forem ve vodě je složitý proces. Meziprodukty oxidace mohou být elementární síra, thiosířany a siřičitany. Elementární síra může vznikat také disproportionací thiosíranů.

Sírany jsou v oxických a anoxických podmínkách ve vodě stabilní. Na **sulfidy** se **biochemicky** redukují teprve v **anaerobním prostředí** při značně záporných hodnotách oxidačně-redukčního potenciálu. I když **chemická redukce** je možná, probíhá ve vodách především **biochemický proces**, způsobený **sulfátoredukujícími bakteriemi** rodu *Desulfovibrio*, které se běžně vyskytují v sedimentech, ve splaškových odpadních vodách, v zahnívajících odpadních vodách a v podzemních vodách v hlubších horizontech v redukčních zónách. Ve vodách musí být vyčerpán rozpuštěný kyslík a dusičnany, které se redukují přednostně. Sulfátoredukující bakterie **vyžadují přítomnost alespoň malých koncentrací organických látek**, které využívají jako zdroj organického uhlíku (postačuje koncentrace organického uhlíku ve vodě v desetinách mg.l⁻¹). Jde o tzv. **bakterie chemoorganotrofní** (to jsou organismy, pro něž jsou zdrojem uhlíku a dusíku pouze **organické látky**).

Sírany

Hlavními minerály jsou **sádrovec** (CaSO₄·2H₂O) a jeho **anhydrid** (CaSO₄). Sírany vznikají dále **oxidací sulfidických rud**, což je příčinou vysokých koncentrací síranů v důlních vodách. Z **antropogenních zdrojů** je nutné jmenovat především **odpadní vody z moření kovů**. Dalším zdrojem jsou městské a průmyslové **exhalace**, obsahující značná množství SO₂ a SO₃. Vznikají spalováním **fosilních paliv** a pronikají do **atmosférických vod**.

Formy výskytu

Z rozpuštěných forem přichází v úvahu především **jednoduchý síranový anion** SO₄²⁻. Ve vodách s velkou koncentrací síranů (síranové vody) mohou být přítomné i iontové asociáty, tzv.

² Chemolitotrofní organismy jako zdroj energie a živin využívají anorganické látky, hlavně oxid uhličitý. Pokud budeme uvažovat o bakteriích, pak mezi chemolitotrofní bakterie patří bakterie oxidující metan na oxid uhličitý a vodu, bakterie sírné oxidující síru či siřičitany na sírany a bakterie nitrifikační, které oxidují amonné soli na dusičnany (Říhová Ambrožová, 2007).

Říhová Ambrožová, J., 2007. Chemolitotrofní organismy. Z: Encyklopedie hydrobiologie: výkladový slovník [online]. VŠCHT Praha [cit. 2020-04-09].

www: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-006/ebook.html?p=C004>

sulfatokomplexy $[\text{CaSO}_4(\text{aq})]^0$, $[\text{MgSO}_4(\text{aq})]^0$, $[\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})]^{2-}$, aj. Tvorba těchto iontových asociátů může významně ovlivnit rozpustnost síranu vápenatého, vápenato-uhličitanovou rovnováhu, a tím stabilitu a agresivitu vody, rychlost oxidace železa a manganu kyslíkem rozpuštěným ve vodě a další. Vznikem sulfatokomplexů lze vysvětlit některé zdánlivé nesrovnalosti při hodnocení rozpustnosti málo rozpustných síranů ve vodách (CaSO_4 , ettringitu aj.).

Z **málo rozpustných síranů** přicházejí v hydrochemii a technologii vody v úvahu v pořadí vzrůstající rozpustnosti BaSO_4 , SrSO_4 a CaSO_4 . BaSO_4 se využívá jako adsorbent pro odstraňování Ra z vody.

Zvláštní sloučeninou je ettringit (Candlotova sůl – komplexní sloučenina, kde jsou prvky $\text{Al}:\text{SO}_4:\text{Ca}$ v poměru 2:3:6). Ettringit je příčinou síranové agresivity vody vůči betonu. Jeho vznik se někdy využívá pro odstraňování síranů z důlních vod v alkalickém prostředí. Síranová voda se sráží hydroxidem vápenatým za současného přidavku hlinitých solí (např. AlCl_3). Z důlních vod obsahujících sírany v koncentracích nad $1\,000\text{ mg.l}^{-1}$ lze odstranit sírany s účinností nad 80 %. Dávky činidel musí však být „nadstechiometrické“.

Výskyt ve vodách

Koncentrace síranů ve vodách se nejčastěji vyjadřují v mg.l^{-1} SO_4^{2-} v 1 litru vody nebo v mmol.l^{-1} . V bilancích síry ve vodách je výhodné udávat výsledky nikoliv v iontové formě jako SO_4^{2-} , ale jako prvek S nebo také v látkovém množství v molech, protože výsledky vyjádřené posledními dvěma způsoby nezávisí na formě výskytu síry v jejích sloučeninách.

Spolu s hydrogenuhličitanu a chloridy (popř. dusičnany) patří sírany mezi hlavní anionty přírodních vod, zpravidla v pořadí kvantitativního zastoupení $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl}$, $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Cl}$, resp. $\text{HCO}_3\text{-Cl-SO}_4$. V **důlních vodách** v okolí nalezišť sulfidických rud jsou sírany zcela **dominujícím** aniontem. Za určitých podmínek mohou však sírany z vody skoro vymizet, jako je tomu např. u fosilních ropných vod, kde došlo v **anaerobním prostředí k biochemické redukci síranů na sulfidickou síru**.

Atmosférické vody obsahují sírany v jednotkách mg.l^{-1} , avšak v průmyslových oblastech se mohou jejich koncentrace pohybovat i v desítkách mg.l^{-1} . V roce 2000 byla průměrná koncentrace síranů ve srážkových vodách v ČR asi $2,2\text{ mg.l}^{-1}$. Nejvyšší koncentrace byly nalezeny v oblasti Prahy a Ústí nad Labem. V **prostých podzemních vodách** činí obvykle jejich koncentrace desítky až stovky mg.l^{-1} a totéž platí i pro povrchové vody. V **mořské vodě** bývá koncentrace síranů průměrně asi 2700 mg.l^{-1} . V **pitných vodách ČR povrchového původu** byla průměrná koncentrace síranů asi 50 mg.l^{-1} a v pitných vodách pozemního původu 70 mg.l^{-1} .

Zvláště bohaté na sírany jsou některé **minerální vody** s koncentracemi síranů 1400 až 3200 mg.l^{-1} . Mimořádně vysoké koncentrace síranů se vyskytují v síranových vodách Šaratice (asi $19\,440\text{ mg.l}^{-1}$) a Zaječická (asi $30\,000\text{ mg.l}^{-1}$).

Vysoké koncentrace síranů mají také **důlní vody z těžby hnědého uhlí**. Například v oblasti Komořany se nacházejí v důlních vodách koncentrace síranů v průměru kolem 2 500 mg.l⁻¹ a také podzemní vody kontaminované výluhy ze složiště energetického popílku obsahují více než 1 000 mg.l⁻¹ síranů.

Vlastnosti a význam

Sírany v koncentracích vyskytujících se v povrchových a prostých podzemních vodách nemají hygienický význam. Vysoké koncentrace síranů ovlivňují chuť vody, avšak prahová koncentrace síranů závisí také na přítomných kationtech. Velké koncentrace síranů spolu s většími koncentracemi hořčíku a sodíku způsobují, že má voda laxativní (projeímavé) účinky (např. minerální voda Šaratice a Zaječická).

Pro jakost **pitné vody** v ČR platí mezní hodnota síranů 250 mg.l⁻¹. Stejná mezní hodnota platí i pro **balenou kojeneckou a pramenitou vodu**. **Imisní standard** pro přípustné znečištění povrchových vod je 300 mg.l⁻¹. Pokud se voda používá pro **vodárenské účely**, je hodnota nižší 120 mg.l⁻¹. Ve vodě vhodné pro **závlahu** by neměla koncentrace síranů překročit hodnotu 250 mg.l⁻¹.

Větší koncentrace síranů může být příčinou **agresivity vody** vůči betonu. Žádné výraznější agresivní účinky nelze očekávat v koncentraci do 200 mg.l⁻¹.

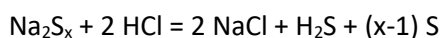
Sulfan a jeho iontové formy

Sulfan a jeho iontové formy vznikají především **biologickou redukcí síranů**. Dále se tvoří při **anaerobním biologickém rozkladu organických sirných látek** obsahujících skupiny -SH- a -S-S-. Z těchto důvodů bývá obsažen v bioplynu vznikajícím při anaerobním zpracování některých průmyslových nebo zemědělských odpadů. Jeho koncentrace zde může dosahovat tisíců mg.m⁻³. Sulfan je obsažen ve **vulkanických exhalacích**. **Antropogenním zdrojem** jsou některé průmyslové odpadní vody, např. z **koželužen**, z **tepelného zpracování uhlí**, z **barvíren**, z výroby **sulfátové celulózy**, z **petrochemického průmyslu** aj.

Formy výskytu

Ve vodách se mohou sloučeniny síry v oxidačním stupni -II vyskytnout jako jednoduché ionty HS⁻ a S²⁻, jako nedisociovaný sulfan a výjimečně také v komplexní formě, např. [HgHS]⁺ a [HgS₂]²⁻. Kromě toho přicházejí v úvahu i polysulfidy S_x²⁻ (x = 2 – 6), z nichž nejstabilnější je pravděpodobně S₄²⁻. Vznikají jako meziprodukty oxidace sulfanu a používají se také jako srážecí činidlo při chemickém srážení kovů.

Polysulfidy se v kyselém prostředí rozkládají na sulfan a elementární síru:



Sulfan ve vodném roztoku (roztok sulfanu ve vodě se běžně nazývá **kyselina sirovodíková**) disociuje na HS⁻ a nakonec na S²⁻.

V neutrální a slabě kyselé oblasti přírodních vod převažuje nedisociovaný sulfan. Anion HS^- převažuje ve vodě teprve ve slabě kyselém prostředí a anion S^{2-} se může vyskytovat ve větších koncentracích jen v mimořádně alkalickém prostředí, které v přírodních ani odpadních vodách nepřichází v úvahu.

Z nerozpuštěných forem výskytu sulfidické síry přicházejí v úvahu málo rozpustné sulfidy kovů. Jde zejména o kovy v oxidačním stupni II. Nejméně rozpustný je HgS , následují Ag_2S , CuS , CdS a PbS . Naopak sulfidy Ca a Mg jsou nestálé a jejich vylučování z vody nepřichází v úvahu. To se týká i některých sulfidů kovů v oxidačním stupni III (Fe , Al), které jsou rovněž nestálé.

V **přírodních, užitkových a odpadních vodách** vznikají sulfidy kovů chemickou reakcí mezi příslušnými složkami. V přírodních vodách jde především o vznik FeS(s) , který je jednou z příčin tmavého zbarvení říčních sedimentů. To se týká i anaerobně stabilizovaných čistírenských kalů. Tvorby málo rozpustných sulfidů se v technologii vody někdy využívá pro odstraňování kovů z odpadních vod (zejména rtuti). Nevýhodou ale je, že sulfidy se vylučují z vod často v koloidní disperzi, kterou je pak nezbytné odstranit koagulací.

Výskyt ve vodách

Protože běžnými analytickými metodami se stanoví vždy celková sulfidická síra, nikoli jednotlivé formy samostatně, je výhodné udávat její hmotnostní koncentraci ve formě prvku S .

V **prostých podzemních** vodách s mělkým oběhem se sulfidická síra nevyskytuje. Avšak u **podzemních vod s hlubinným oběhem**, které se alespoň dočasně dostaly do anaerobních podmínek, lze prokázat sulfan a jeho iontové formy. **Minerální vody** obsahující sulfidickou síru minimálně v koncentraci 1 mg.l^{-1} ($31,18 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$) se označují jako vody **sulfanové** (sulfidické, sirné). (V *balneologické nebo hydrogeologické literatuře se dosud někdy hovoří o vodách sirovodíkových, což však neodpovídá současnému názvosloví anorganické chemie*). Zvláště bohaté na sulfidy jsou minerální vody ropného původu. Například voda z pramene Hlavný v lázních Smrdáky obsahuje až 500 mg sulfidické síry v 1 litru.

V **povrchových vodách** se sulfan a jeho iontové formy vyskytují jen zřídka, a to jen v malých koncentracích. Jejich přítomnost je indikátorem toho, že voda byla alespoň po určitou dobu v **anaerobních podmínkách**. U dna hlubokých nádrží, kde se vyskytují anaerobní podmínky a zahrňující sedimenty, lze někdy ve vodě prokázat koncentrace sulfidické síry asi v desetinách mg.l^{-1} . Sulfidy jsou však za těchto podmínek odstraňovány srážením jako FeS .

Pokud se dostane **splašková voda** do anaerobních podmínek, lze zjistit koncentrace sulfidické síry v jednotkách mg.l^{-1} a v teplém období může přestoupit i hodnotu 10 mg.l^{-1} . Sulfidy jsou obsaženy v průmyslových odpadních vodách z **tepelného zpracování uhlí** (až v jednotkách g.l^{-1}), v odpadních vodách **textilního průmyslu** (obvykle z barvení sirnými barvivy), z výroby **sulfátové celulózy** aj.

Vlastnosti a význam

Sulfan je velmi dobře rozpustný ve vodě, přičemž rozpustnost závisí na hodnotě pH. Rovnováha mezi plynnou a kapalnou fází se ustavuje podle rovnice: $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$

Diferenciace forem H_2S , HS^- a S^{2-} je velmi důležitá, protože negativní vlastnosti sulfidické síry (**pach, toxicita**) jsou způsobeny **nedisociovanou molekulou** H_2S , nikoli jejími iontovými formami. Proto toxicita a prahová koncentrace nezávisí na celkové koncentraci sulfidické síry, ale na koncentraci sulfanu, a proto musí být pro výpočet jeho koncentrace udána i hodnota pH. **Prahová koncentrace pachu** sulfanu ve vodě je v alkalickém roztoku větší a v kyselém menší. Obecně se udává prahová koncentrace pachu asi $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ (hodnoty kolísají od 0,025 do $25 \mu\text{g.l}^{-1}$).

Sulfan a jeho iontové formy jsou za oxických podmínek ve vodách nestabilní, protože se mohou biochemicky nebo i chemicky oxidovat až na sírany. Ve vodách se mohou trvale vyskytovat jen v **anaerobním prostředí**, a jsou proto důkazem **redukčních pochodů**, které buď probíhaly, nebo ještě probíhají ve vodách.

Sulfan působí toxicky především **při inhalaci**, což může způsobit i otravu pracovníků, kteří udržují kanalizaci s nedostatečným větráním, ve které je splašková voda v anaerobním stavu. Otrava lidí byla také zaznamenána při havarijním úniku kyseliny sírové do kanalizačního řádu, kde byly přítomny sulfidy³. Jejich reakcí s kyselinou sírovou vznikl sulfan, který se dostal kanalizací zpětně k uživatelům. Plynný sulfan se tak objevil na toaletách, kde zvláště na těch, kde nebylo zajištěno větrání, dosáhla jeho koncentrace ve vzduchu letálních hodnot.

V **pitné vodě** nejsou sulfan ani sulfidická síra limitovány, avšak v požadavcích na jakost **balené kojenecké a pramenité vody** se u **nedisociovaného sulfanu** (volného sulfanu) udává mezní hodnota $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$ (jako H_2S). Imisní standard pro znečištění povrchových vod sulfidickou sírou je $0,015 \text{ mg.l}^{-1}$. Tyto požadované hodnoty jsou dány především **organoleptickými vlastnostmi** sulfanu, jeho **toxicita** se projevuje teprve při vyšších koncentracích. Sulfan je **pro ryby a ostatní vodní organismy silně jedovatý**. **Letální koncentrace pro ryby** se pohybují podle druhu ryb od desetin až do jednotek mg.l^{-1} . U **lososovitých ryb** se udává letální koncentrace sulfanu asi $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$ a u **kaprovitých ryb** 4 mg.l^{-1} . Sulfan při vyšších hodnotách pH disociuje na hydrogensulfany HS^- , jejichž toxicita je ve srovnání s nedisociovaným sulfanem nižší.

Dalším problémem výskytu sulfanu ve vodách jsou jeho **korozivní účinky** (koroze betonového zdiva stok). V anaerobním prostředí mohou ve splaškových vodách vznikat sulfidy redukcí síranů. V důsledku protolytické rovnováhy vzniká rovnovážná koncentrace sulfanu, který difunduje z kapalné fáze do plynné. Sulfan obsažený ve vzduchu stoky se rozpouští ve vodě na vlhkých, ale nezatopených

³ <http://www.neaktuality.cz/domaci/v-olomoucke-chemicce-farmak-vytekla-kyselina-sirova-nehoda-ma-na-svedomi-dva-zivoty/>

stěnách stoky. Nárosty (slizové vrstvy) na stěnách jsou mikrobiálně osídleny a obsahují také aerobní sírné bakterie, které oxidují sulfidickou síru až na kyselinu sírovou. Po vyčerpání tlumivé kapacity vody na stěnách stoky dochází k významnému snížení hodnoty pH, což je příčinou agresivního působení na beton. Hodnota pH povrchové vrstvy betonu může při lokálním nahromadění kyseliny sírové klesnout až na 1,0.

Rychlost koroze se obvykle vyjadřuje v tloušťce vrstvy porušené za jeden rok. Korozní rychlosti se mohou pohybovat v desetinách mm za 1 rok. V roce 1975 byly na některých místech pražské stokové sítě sledovány možnosti vzniku sulfanu. Ukázalo se, že koncentrace sulfidické síry v odpadní vodě byla poměrně nízká, asi od $0,002 \text{ mg.l}^{-1}$ až do $0,02 \text{ mg.l}^{-1}$, a rovněž tak i koncentrace sulfanu ve vzduchu stok, asi od $0,2 \text{ mg.m}^{-3}$ až do $9,2 \text{ mg.m}^{-3}$. Tyto hodnoty neukazovaly na významné nebezpečí koroze. Však za určitých podmínek může zejména v teplých měsících koncentrace sulfidické síry v odpadní vodě překročit i hodnotu 10 mg.l^{-1} .

Potlačit korozi betonového zdiva stok lze buď **odstraněním sulfidické síry** z odpadní vody (zkušenost ukazuje, že při koncentraci veškeré sulfidické síry v odpadní vodě asi do $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$ je nebezpečí koroze minimální) nebo ze vzduchu (zamezením vzniku anaerobních podmínek **dostatečným průtokem**, dostatečným **větráním stok** pro snížení vlhkosti atmosféry, **dávkováním chemických oxidačních činidel**, jako jsou peroxid vodíku, chlor, železnaté soli aj.), nebo zvýšením odolnosti betonového povrchu proti korozi použitím speciálních cementů, ochranou povrchu betonu.

Siřičitany

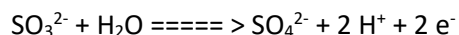
V **přírodních** vodách se siřičitany téměř nevyskytují. **Přírodního původu** jsou ve vodách **sopečných jezer**. Mohou se přechodně tvořit jako velmi nestabilní meziprodukty přeměn sloučenin síry. Pokud se vyskytují ve vodách ve větších koncentracích, jsou **antropogenního původu**. Do atmosférických vod se dostávají z **městských a průmyslových exhalací**, zejména při spalování **fosilních paliv** obsahujících síru. Ve větších koncentracích jsou přítomné v některých průmyslových odpadních vodách, např. z **výroby sulfitové celulózy** a z **tepelného zpracování uhlí**.

Formy výskytu

Podle hodnoty pH mohou být siřičitany ve vodách přítomné buď jako anionty SO_3^{2-} a HSO_3^- nebo jako nedisociovaná kyselina siřičitá H_2SO_3 . Kyselina siřičitá je středně silnou kyselinou, a proto její přítomnost v nedisociované formě nepřichází ve vodách v úvahu (ve významnějších koncentracích se může vyskytovat teprve při hodnotách pH asi pod 3). V neutrálním prostředí je poměrné zastoupení iontů SO_3^{2-} a HSO_3^- asi 1 : 1. Siřičitany ve vodách netvoří komplexní sloučeniny.

Vlastnosti a význam

Ve vodách se siřičitany pomalu oxidují až na sírany podle rovnice:



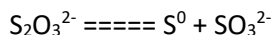
Oxidace se podstatně urychluje **katalytickým působením různých kovů**, zejména sloučeninami Co^{II} a Cu^{II} . Tyto katalyzátory se proto využívají při odstraňování rozpuštěného kyslíku z vody přidávkem siřičitanů při stanovení oxygenační kapacity provzdušňovacích zařízení. Při úpravě vody se někdy používají k dechloraci, k odstraňování kyslíku z napájecích vod pro parní kotle a při čištění odpadních vod z povrchové úpravy kovů k redukci Cr^{VI} na Cr^{III} .

Vzhledem k **výjimečnému výskytu** siřičitanů a jejich nestabilitě **nejsou siřičitany limitovány** v pitné vodě, v povrchových, ani v odpadních vodách.

Thiosířany

Thiosířany se **přírodních vodách** vyskytují jen výjimečně, a to v některých minerálních vodách, kde doprovázejí sulfan a jeho iontové formy. Například v minerální vodě v lázních Smrdáky byla nalezena koncentrace $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ asi 4 mg.l^{-1} . Tvoří se jako meziprodukty při biochemických a chemických přeměnách sloučenin síry. **Antropogenního původu** jsou thiosířany v odpadních vodách z tepelného zpracování uhlí, z barvíren a koželužen, kde se mohou vyskytovat v koncentracích v desítkách až stovkách mg.l^{-1} .

Thiosířany jsou chemicky i biochemicky nestabilní. Podléhají snadno oxidaci a disproportionaci na siřičitany a elementární síru:



Pro vodní organismy jsou jen velmi málo toxické. **Toxicita** pro ryby a některé vodní organismy se projevuje teprve v koncentracích ve stovkách mg.l^{-1} . Vzhledem k jejich řídkému výskytu, nestabilitě a malé toxicitě není jejich koncentrace v různých druzích vod limitována.

Thiokyanatany

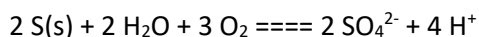
Pokud se thiokyanatany (SCN^- , starší název rhodanidy) vyskytují v přírodních vodách, jsou převážně antropogenního původu. Byly však prokázány ve **fumarolách** (exhalace vulkanických plynů, které vystupují na povrch během sopečné činnosti) a v mořské vodě. V **mořské vodě** se nacházejí koncentrace thiokyanatanů řádově v jednotkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. Ve **stopových koncentracích** se nacházejí v sedimentech, zooplanktonu, fytoplanktonu i rybách. Jsou obsaženy v některých průmyslových odpadních vodách, např. ze **zplynování černého uhlí**, a to v koncentracích i přes 1000 mg.l^{-1} . Dalším zdrojem jsou exhalace ze spalování fosilních paliv.

Thiokyanatany jsou ve vodách nestálé, protože podléhají biologickým a chemickým přeměnám. Jejich toxicita je poměrně malá. Vzhledem k řídkému výskytu, biologické nestabilitě a malé toxicitě není jejich koncentrace v různých druzích vod limitována.

Protože reakcí mezi **kyanidy** a **polysulfidy** vznikají **thiokyanatany**, které jsou podstatně **méně toxické**, byla tato reakce navržena pro **zneškodňování koncentrovaných kyanidových odpadů** přidávkem nadstechiometrického množství polysulfidů. Při této reakci dochází i k rozkladu komplexních kyanidů kovů.

Elementární síra

Elementární síře ve vodách byla dosud věnována jen malá pozornost. V koloidní disperzi bývá příčinou zákalu minerálních vod s vyšší koncentrací sulfidů. Ve vodách je z chemického hlediska **stabilní**, avšak podléhá **biochemickým transformacím**. Biochemicky lze elementární síru snadno oxidovat i při biologickém čištění odpadních vod v aktivaci. Při oxidaci se prostředí **okyseluje** podle rovnice:



Jako všechny tuhé látky, tak i elementární síra se částečně rozpouští ve vodě. Udává se, že koncentrace nasyceného roztoku síry ve vodě je asi $5 \mu\text{mol.l}^{-1}$.