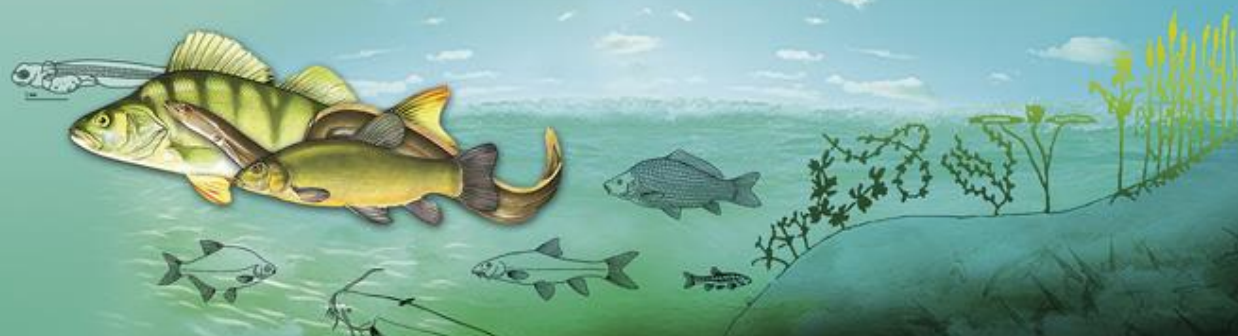




Fakulta rybářství
a ochrany vod
Faculty of Fisheries
and Protection
of Waters

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice
Czech Republic

Sloučeniny síry



Formy výskytu síry ve vodách

- **anorganicky vázaná**

oxidační stupně:

- 2 sulfan, sulfidy, thiokyanatany
- 0 elementární síra
- +2 sirnatany = thiosírany
- +4 siřičitany
- +6 sírany

- **organicky vázaná**

některé bílkoviny, aminokyseliny, thioly, sulfosloučeniny

Rozdělení sloučenin síry

- **ve vodách stabilní:**
 - sulfan a jeho iontové formy, elementární síra, sírany
- **ve vodách nestabilní:**
 - thiokyanatany, thiosírany, siřičitany

Biochemické a chemické přeměny sloučenin síry

- **Redukce síranů ve vodách**

- anaerobní podmínky a přítomnost bakterií rodu *Desulfovibrio* – konečný produkt = sulfan a jeho iontové formy
- bakterie rodu *Desulfovibrio* se vyskytují v odpadních vodách, v zahnívajících povrchových vodách

- **Oxidace sulfidické síry**

- biochemický i chemický proces, konečný produkt = sírany
- v silně kyselém prostředí vod z okolí nalezišť sulfidických rud se na oxidaci sulfanu podílejí acidorezistentní bakterie rodu *Thiobacillus* a *Thiobacterium* – vznikající síra se ukládá v těle organismů a po vyčerpání sulfidů je dále oxidována až na kyselinu sírovou → snižování pH vody!

Sírany

- **Hlavní minerály** – sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
– anhydrid (CaSO_4)
- Dále vznik oxidací sulfidických rud
- **Antropogenní zdroje:** OV z moříren kovů, městské a průmyslové exhalace (spalování fosilních paliv).
- **Formy výskytu**
 - jednoduché ionty
 - komplexy (tvoří se ve vodách s vysokými koncentracemi síranů, jsou více rozpustné)
 - nejméně rozpustné sírany (Ba, Sr, Ca)

Výskyt síranů ve vodách

- Patří mezi **hlavní anionty přírodních vod**, v důlních vodách jsou dominujícím aniontem, ale za určitých podmínek – v důlních vodách, kde došlo k jejich redukci na síru jsou jejich koncentrace minimální
- Důlní vody, složiště energetického popílku více než 1000 mg.l⁻¹
- Atmosférické vody – obsahují sírany v jednotkách mg.l⁻¹ v průmyslových oblastech i desítky mg.l⁻¹
- Prosté podzemní a povrchové vody - desítky až stovky mg.l⁻¹
- Minerální vody – tisíce mg.l⁻¹, nejvíce Šaratica a Zaječica (17 a 24 tis. mg.l⁻¹)
- Mořská voda – cca 2 700 mg.l⁻¹

Význam síranů

- Hygienicky nevýznamné

ALE

- Spolu s vyššími koncentracemi **sodíku** a **hořčíku** mají **laxativní účinky**
- Vysoké koncentrace – způsobují agresivitu vody, agresivita neprokázána do konc. 200 mg.l⁻¹
- Pro pitné vody – mezní hodnoty do 250 mg.l⁻¹

Sulfan a jeho iontové formy

- Vznikají biologickou redukcí síranů, biologickým rozkladem organických sirných látek, u dna hlubokých nádrží za anaerobních podmínek – i desetiny mg.l^{-1} H_2S
- Sulfan obsažen ve vulkanických exhalacích
- **Antropogenní zdroje:** OV z kožedělného průmyslu, z tepelného zpracování uhlí, z výroby sulfátové celulózy, petrochemického průmyslu

Sulfan a jeho iontové formy

- **Formy výskytu:**

- H_2S , HS^- , S^{2-}
- jednoduché ionty
- komplexy a jako polysulfidy (meziprodukty oxidace sulfanu)
- **v neutrálních a slabě kyselých vodách – nedisociovaný H_2S ,**
- **ve slabě alkalickém pH – HS^-**
- **v mimořádně alkalickém prostředí – S^{2-}**

Výskyt sulfanu

- Výskyt – v povrchových vodách se sulfan a jeho iontové formy nevyskytují – pokud ano – **indikace anaerobních podmínek**
- U dna hlubokých nádrží za anaerobních podmínek – i **desetiny mg.l^{-1}**
- Ale ve vodách minerálních sulfidických – jednotky mg.l^{-1} , lázně Smrdáky cca 500 mg.l^{-1}
- Ve splaškové vodě – i 10 mg.l^{-1}
- V průmyslových OV z tepelného zpracování uhlí, textilního průmyslu – jednotky g.l^{-1}

Reálný případ: rybník Velká Okrouhlice

(zdrojem sulfanu byl rozklad kotvice plovoucí)

Kotvice plovoucí

- Řazena mezi kriticky ohrožené druhy naší flóry

- Délka rostlin dosahuje i více než 1,8 m



Situace na rybníce Velká Okrouhlice v roce 2004

- porost kotvice pokryl cca $\frac{3}{4}$ plochy rybníka
- listy kotvice zastínily vodní plochu – došlo k omezení fotosyntetické činnosti přítomného fytoplanktonu
- při rozkladu odumírající biomasy byl z vody intenzivně odčerpáván kyslík
- během dne nasycení vody kyslíkem u hladiny nepřekročilo 50 %, u dna rybníka se vytvořilo anaerobní prostředí
- z rybníka odtékala páchnoucí černá voda do blízkého náhonu – stížnosti chatařů

Pohled na rybníky, kde došlo k přemnožení kotvice plovoucí



Reálný případ: Olomouc, podnik Farmak, rok 1996

- Únik cca 200 litrů kyseliny sírové do kanalizace
- Reakcí kyseliny sírové se sulfidy přítomnými v kanalizaci vznikl sulfan, který se odpadním potrubím dostal až do domů.
- Výsledek: 2 mrtví, kteří zemřeli v důsledku otravy sulfanem

Vlastnosti a význam sulfanu

- Velmi dobře rozpustný ve vodě
- Toxicita a zápach – způsobuje nedisociovaná molekula H_2S (prahová koncentrace – $10 \mu\text{g.l}^{-1}$)
- V povrchových vodách nestabilní (snadná oxidace) – přítomnost sulfanu = indikace redukčních pochodů/podmínek
- Pro ryby silně jedovatý (letální účinky v desetínách až jednotkách mg.l^{-1})
- V pitné vodě limitován hodnotou $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$

Sulfidy kovů

- Málo rozpustné - nejméně rozpustné jsou sulfidy kovů v oxidačním stupni 2 (nejméně rozpustný je HgS , naopak nestálé jsou sulfidy Ca , Mg , Fe , Al)
- V přírodních, užitkových a odpadních vodách vznikají chemickou reakcí sulfanu a kovů, FeS je příčinou tmavého zabarvení říčních sedimentů i čistírenských kalů

Další sloučeniny síry

- **Siřičitany** - ve vodě nestabilní, nemají velký význam, nejsou limitovány
- **Thiosířany** – v přírodních vodách se vyskytují výjimečně – chemicky i biochemicky nestabilní, nejsou významné z hlediska hygienického ani toxikologického, nejsou limitovány
- **Thiokyanatany** – pokud se vyskytují v přírodních vodách, jsou antropogenního původu (průmyslové OV, exhalace), ale byly také prokázány ve fumarolách (vulkanických plynech) a v mořské vodě
 - V průmyslových OV – koncentrace $> 1 \text{ g.l}^{-1}$
 - Jsou méně toxické než kyanidy, vznikají reakcí mezi kyanidy a polysulfidy - zneškodňování koncentrovaných kyanidových odpadů

Otázky

1. Přírodní a antropogenní zdroje síry, formy jejího výskytu
2. Biochemické a chemické přeměny sloučenin síry
3. Výskyt síranů ve vodách, jejich význam a možnosti přeměny
4. Sulfan a jeho iontové formy, výskyt ve vodách, hygienický význam, toxicita
5. Thiokyanatany (zdroje, vlastnosti)