

Oxidy síry

další názvy	oxid sírový, oxid siřičitý (anhydrid kyseliny siřičité),
číslo CAS	7446-09-5 (oxid siřičitý - SO ₂) 7446-11-9 (oxid sírový - SO ₃)
chemický vzorec	SO _x , SO ₂ , SO ₃
ohlašovací práh pro emise a přenosy	
do ovzduší (kg/rok)	150 000
do vody (kg/rok)	-
do půdy (kg/rok)	-
ohlašovací práh mimo provozovnu (kg/rok)	-
rizikové složky životního prostředí	ovzduší, voda, půda
věty R* (oxid siřičitý, CAS: 7446-09-5)	
R23	Toxický při vdechování
R34	Způsobuje poleptání.
věty S* (oxid siřičitý, CAS: 7446-09-5)	
S1/2	Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí.
S9	Uchovávejte obal na dobře větraném místě.
S26	Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.
S36/37/39	Používejte vhodný ochranný oděv, ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít.
S45	V případě nehody, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).

* - R a S věty jsou uvedeny pro oxid siřičitý, protože jeho výskyt je běžnější.

Základní charakteristika

Do této skupiny látek patří oxid siřičitý (SO₂) a oxid sírový (SO₃). Oxid siřičitý je bezbarvý štiplavý plyn s teplotou varu -10,2°C. Je nehořlavý a rozpouští se ve vodě za vzniku kyselého roztoku, přičemž jeho rozpustnost je silně závislá na teplotě: při 20°C činí 113 g.l⁻¹, zatímco při 0°C již 228 g.l⁻¹. Oxid sírový je meziproduktem při výrobě kyseliny sírové a jedná se o tuhou nebo kapalnou látku dobře rozpustnou ve vodě za vzniku kyseliny sírové. Hustoty obou látek jsou uvedeny v Tab.

Srovnání hustot oxidů síry a vzduchu

látka	hustota při 101,325 kPa a 20°C [kg.m ⁻³]
SO ₂	2,92
SO ₃	1 970 (kapalina/tuhá látka)
Vzduch	1,29

Použití

Jednou z významných vlastností oxidu siřičitého je schopnost působit jako redukční činidlo. Proto je využíván v mnoha aplikacích jako je například **bělení nebo ochrana dřeva**. V potravinářství je využíváno oxidu siřičitého jako **konzervačního prostředku** v alkoholických nápojích a sušeném ovoci. Primárním místem výskytu oxidu siřičitého je ale **průmysl výroby kyseliny sírové**, kde je využíván ve velkých množstvích. Kapalný oxid siřičitý byl v minulosti využíván k rafinaci ropných produktů. Plynný byl využíván jako ochranná atmosféra zabraňující oxidaci při tavení hořčíku, avšak byl nahrazen fluoridem sírovým.

Zdroje emisí

U oxidů síry můžeme zmínit několik zdrojů emisí. Jedním je spalování paliv obsahujících síru, dále jsou to úniky z průmyslu a pak také zdroje neantropogenního charakteru. **Antropogenní zdroje** emisí můžeme shrnout následovně:

- Dnešní společnost spotřebovává velká množství paliv v mnoha různých aplikacích, jako jsou například: **výroba elektrické energie, výroba tepelné energie, rafinérie ropy, dopravní prostředky nebo zpracování kovů**. Ve všech těchto zařízeních může při spalování paliv obsahujících síru docházet k její oxidaci na SO_x a následnému úniku do ovzduší. Při spalování tuhých paliv asi 95% přítomné síry přechází na SO_2 , u kapalných paliv je to prakticky 100%. Oxid siřičitý je ve spalinách částečně oxidován na SO_3 . V kouřových plynech z elektráren před odsířením dosahuje poměr SO_3/SO_2 1/40 až 1/80. Mnohdy lze ale použít účinná odsiřovací zařízení či jiné technologie, které mohou u některých zdrojů emise oxidů síry omezit nebo dokonce prakticky zcela zlikvidovat. Hlavní význam mají emise oxidu siřičitého, protože oxidu sírového se ve spalinách běžně nachází jen asi 2 % (z celkového obsahu sloučenin síry). Oxid sírový v ovzduší následně vzniká oxidací oxidu siřičitého.
- **V průmyslu výroby kyseliny sírové** jsou užívána velká množství oxidu siřičitého. Proto je zde možné nalézt potenciální riziko úniků této látky do ovzduší.

Mezi **přírodní** zdroje můžeme zařadit vulkanickou činnost a přirozené lesní požáry.

Dopady na životní prostředí

Koncentrace oxidu sírového jsou v ovzduší obvykle podstatně menší než koncentrace oxidu siřičitého. Oxid siřičitý může způsobovat širokou škálu negativních dopadů jak na životní prostředí tak na zdraví člověka. Během určité doby v ovzduší přechází fotochemickou nebo katalytickou reakcí na oxid sírový, který je hydratován vzdušnou vlhkostí na aerosol kyseliny sírové. Rychlost oxidace závisí na povětrnostních podmínkách, teplotě, slunečním svitu, přítomnosti katalyzujících částic atd. Běžně se během jedné hodiny odstraní 0,1 až 2 % přítomného SO_2 . Kyselina sírová může reagovat s alkalickými částicemi prašného aerosolu za vzniku síranů. Síraný se postupně usazují na zemský povrch nebo jsou z ovzduší vymývány srážkami. Při nedostatku alkalických částic v ovzduší **dochází k okyselení srážkových vod** až na $pH < 4$. Tímto způsobem oxidy síry **společně s oxidy dusíku tvoří takzvané kyselé deště**. Ty pak mohou být větrem transportovány na velké vzdálenosti a způsobit značná poškození lesních porostů i průmyslových plodin, uvolňují z půdy kovové ionty, poškozují mikroorganismy, znehodnocují vodu a mohou způsobit úhyn ryb.

Oxidy síry byly také podstatnou **příčinou vzniku tzv. smogu „londýnského typu“**.

Kyselé deště také poškozují stavby tím, že postupně při delších expozicích rozpouštějí některé druhy zdiva.

Dopady na zdraví člověka, rizika

Při běžných koncentracích kolem $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$ oxid siřičitý dráždí oči a horní cesty dýchací. Při koncentraci $0,25 \text{ mg.m}^{-3}$ dochází ke zvýšení respirační nemocnosti u citlivých dospělých i dětí. Koncentrace $0,5 \text{ mg.m}^{-3}$ vede k vzestupu úmrtnosti u starých chronicky nemocných lidí. Významně ohroženou skupinou lidí jsou především astmatici, kteří bývají na působení oxidů síry velmi citliví.

Při kontaktu s vyššími koncentracemi oxidu siřičitého (SO_2) dochází u exponované osoby zejména k následujícím konkrétním projevům:

- poškození očí;
- poškození dýchacích orgánů (kašlání, ztížení dechu);
- při velmi vysokých koncentracích tvorba tekutiny v plicích (edém).

Opakovaná expozice způsobuje ztrátu čichu, bolesti hlavy, nevolnost a závratě.

Účinky oxidu sírového, který se v ovzduší nachází obvykle v menší koncentraci, jsou v podstatě účinky aerosolu kyseliny sírové, jejíž dráždivé účinky na dýchací orgány jsou ještě nepříznivější než u oxidu siřičitého.

V České republice platí pro koncentrace oxidů síry následující limity v ovzduší pracovišť:

pro oxid sírový: PEL – 1 mg.m^{-3} , NPK - P – 2 mg.m^{-3} ;

pro oxid siřičitý: PEL – 5 mg.m^{-3} , NPK - P – 10 mg.m^{-3} .

Celkové zhodnocení nebezpečnosti z hlediska životního prostředí

V globálním měřítku kyselé deště tvořené oxidy síry a oxidy dusíku celkově ovlivňují rovnováhu v půdách, vodách a následně v mnohých ekosystémech, proto je jejich vliv možno považovat za **významně negativní**.

Důvody zařazení do registru

- nařízení o E-PRTR
- Rozhodnutí o EPER
- CLRTAP
- vyhláška č. 356/2002 Sb. (příloha č. 1)
- vyhláška č. 232/2004 Sb. (příloha č. 1)

Způsoby zjišťování a měření

Základní představu o emisích oxidů síry (SO_x) si lze udělat z bilance daného průmyslového provozu. U spalovacích procesů může být vodítkem obsah síry v palivu, ze které oxid siřičitý vzniká. Množství unikajících oxidů síry můžeme zjistit i pomocí měření koncentrace ve vzduchu či spalinách a z jeho vypuštěného objemu.

Obsah oxidů síry ve zkoumaném odebraném vzorku (vzniklého prosátím známého množství vzduchu roztokem vhodného činidla) je možné stanovit celou řadou analytických metod.

Můžeme uvést například:

- spektrofotometrické stanovení;
- stanovení iontovou chromatografií;
- coulometrické stanovení.

Je možné také využít plamenovou emisní spektrometrii, na které jsou založeny i terénní analyzátoři celkové síry v ovzduší. Pro stanovení oxidu siřičitého lze rovněž využít mobilní přístroje. Služby poskytují komerční laboratoře.

Ohlašovací práh 150 000 kg/rok lze přiblížit následujícím příkladem: v případě hypotetického obsahu oxidu siřičitého ve vzduchu unikajícím z výroby 5 % obj. představuje ohlašovací práh (při teplotě 20°C a normálního tlaku 101,235 kPa) objem uniklého kontaminovaného vzduchu přibližně 1 050 000 m³ za rok.

Další informace, zajímavosti

Emise oxidů síry (oxidu siřičitého) představují v dnešním průmyslovém světě značný problém. V roce 1980 se bývalé Československo zavázalo snížit emise oxidu siřičitého z tehdejších 2 500 000 tun/rok o 30% a dále pak dosáhnout v roce 2010 celkového snížení emisí na konečnou hodnotu maximálně 500 000 tun/rok. Odsíření velkých energetických zdrojů a snižování spotřeby uhlí s vysokým obsahem síry způsobuje, že plánovaného snížení emisí se dosáhne již dříve.

Informační zdroje

- EPA: <http://www.epa.gov/ebtpages/pollairposulfuroxidessox.html>
- Encyklopedie Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur_oxide
- Skácel, Tekáč: Analýza ovzduší, VŠCHT, Praha, 2002
- Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů, Vejvoda, Machač, Burian, Praha 2002
- Environment Agency, <http://www.environment-agency.gov.uk>
- Milan Popl, Jan Fähnrich: Analytická chemie životního prostředí, VŠCHT Praha, 1999
- Ivan Víden: Chemie ovzduší, VŠCHT Praha, 2005
- Ivan Holoubek: Troposférická chemie, Masarykova univerzita v Brně, 2005

