Sulfat im Wasser

9. Internationaler Schwimmteich Kongress

Ist Sulfat giftig?

Nein!

aber bei Sauerstoffmangel wird

Sulfat SO₄²⁻ zu Sulfid S²⁻

reduziert.

Sulfid ist giftig! \$ Schwefelwasserstoff \$

- Sulfid S² (Schwefelwasserstoff H₂S)
- Geruch nach faulen Eiern, Kohlsuppe, Knoblauch...
- Mit Eisen schwarze Verfärbung (FeS)
- Thermalwässer...
- Der Geruch warnt vor verfaultem Wasser

Sulfid ist giftig! \$ Schwefelwasserstoff \$

"Entsteht beim Abbau von Biomasse durch Fäulnis bzw.

Verwesung (z. B. Tierkadaver, Leichen, Zersetzung der Laubstreu,
Faulschlammbildung am Grund eutropher Seen usw.),
Mülldeponien, Abwasserhochdruckleitungen oder bei
Verdauungsvorgängen im Darm, den er mit dem Flatus verlässt.
Ein Verursacher des unangenehmen Mundgeruchs beim
Menschen ist – neben anderen flüchtigen schwefelhaltigen
organischen Verbindungen (Methanthiol, Dimethylsulfid) –
Schwefelwasserstoff. "

(Wikipedia)

Sulfid ist giftig! \$ Schwefelwasserstoff \$

- Wirkt relaxierend auf Blutgefäße, Muskeln, erektionsfördernd...
- Knoblauch ist gut gegen Herzkrankheiten, Alzheimer usw.
- Führt ab gut bei Verstopfung (Glaubersalz, Kohlsuppe usw.)

Sulfit ist giftig! \$ Schwefelwasserstoff \$

Auf den Menschen ergeben sich konzentrationsabhängig Vergiftungserscheinungen:

< 100 ppm: nach mehreren Stunden

> 100 ppm: < 1 Stunde

≈ 500 ppm: lebensgefährlich in 30 Minuten

≈ 1.000 ppm: lebensgefährlich in wenigen Minuten

≈ 5.000 ppm: tödlich in wenigen Sekunden

Das bedeutet, dass H2S-Konzentrationen von 0,1 % nach wenigen Minuten und solche von 0,5 % nach wenigen Sekunden tödlich wirken. Bewusstlosigkeit tritt bei solchen Konzentrationen schon innerhalb eines oder mehrerer Atemzüge ein.

Die Konzentration an H2S, die auf menschliche Zellen durch Hemmung der Zellatmung schädlich wirkt, wurde in vitro mit 0,32 μM festgestellt.

Die zwei Gifte die im Schwimmteich entstehen

Nitrit NO₃-

entsteht aus Stickstoffverbindungen, Ammonium, Harnstoff bei <u>Sauerstoffmangel</u> (oder wenn die Oxidation zu Nitrat gehemmt wird (Tropenholz, hoher pH Wert)).

Sulfid S²⁻ (Schwefelwasserstoff H₂S)

entsteht aus Sulfat bei Sauerstoffmangel

Vermeidung Nitrit

- **Nitrat NO**₃ Pflanzennährstoff, ungiftig so lange es nicht reduziert wird.
- **Nitrit NO**₂ Wirksubstanz im Pökelsalz, höchste antibakterielle Wirksamkeit! Gift für Pflanzen!
- Ammonium NH₄⁺ Bester Pflanzennährstoff, ungiftig
 (Hirschhornsalz Lebensmittelzsatz E503) so lange es nicht oxidiert wird!
- Nitrat oder Ammonium wird benötigt da sonst Blaualgen dominieren.
- Konsequenz: Deckelung oder Durchströmung!

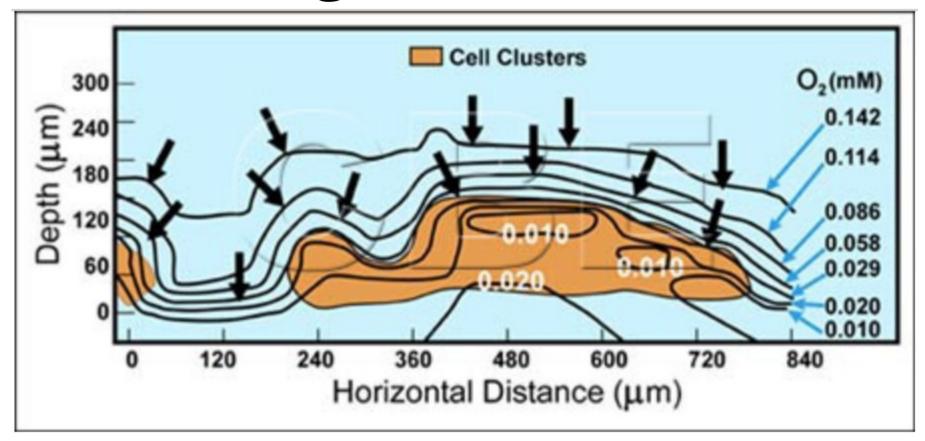
Vermeidung Sulfid

- Beschränkung des Sulfatgehaltes im Wasser oder
- keine biologische Aufbereitung mit Biofilm

Warum?

- Biofilm wird nur über die Oberfläche mit Sauerstoff versorgt.
- Wird der Biofilm dicker (0,5mm), so sind die tiefer liegenden Schichten nicht mehr so gut versorgt.
- Ist kein Sulfat vorhanden, so werden die Zellen in den unteren Schichten inaktiv, der Biofilm wächst nach oben weiter.
- Ist Sulfat vorhanden, so siedeln sich Sulfat atmende Bakterien im Biofilm an, welche den Sauerstoff aus dem SO_4^{2-} nutzen und giftiges S^{2-} ausscheiden.
 - → Vergiftung des Biofilms

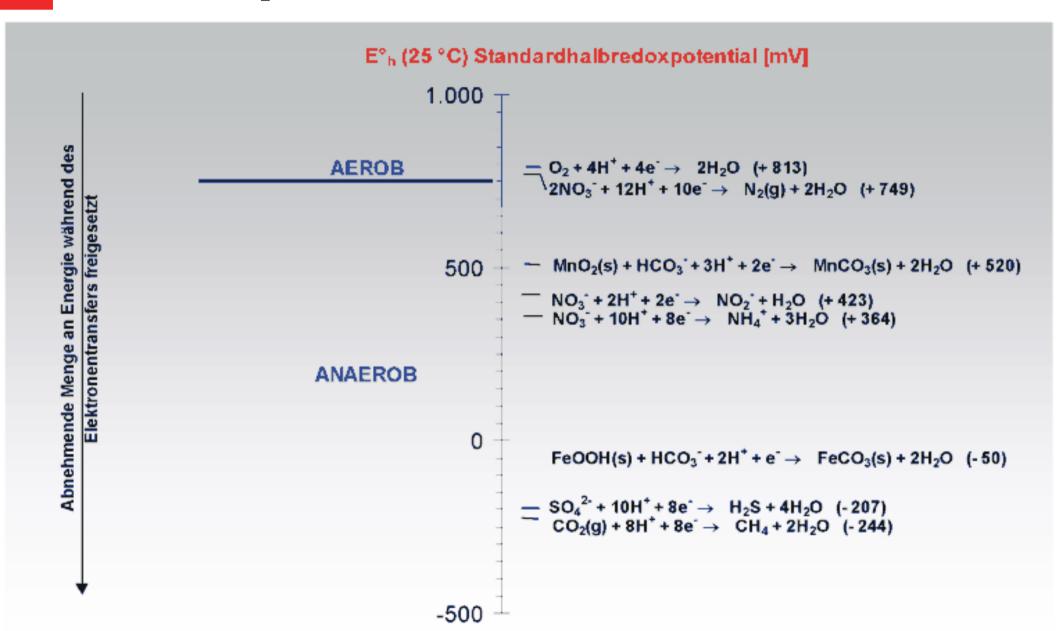
Sauerstoffgaradient im Biofilm



Oxygen contours measured with a microelectrode show oxygen penetrating the channels (open areas) around the biofilm microcolonies (brown) visualized by CSLM. The anaerobic (oxygen depleted) areas occurred in the center of the microcolonies, not at the base of the biofilm as was expected when biofilms were generally assumed to be flat layers.

P. Stoodley, D. deBeer, Z. Lewandowski & F. Roe. Wolfgang Wesner asceuropa.org

Redoxpotential



Neu? Nein...

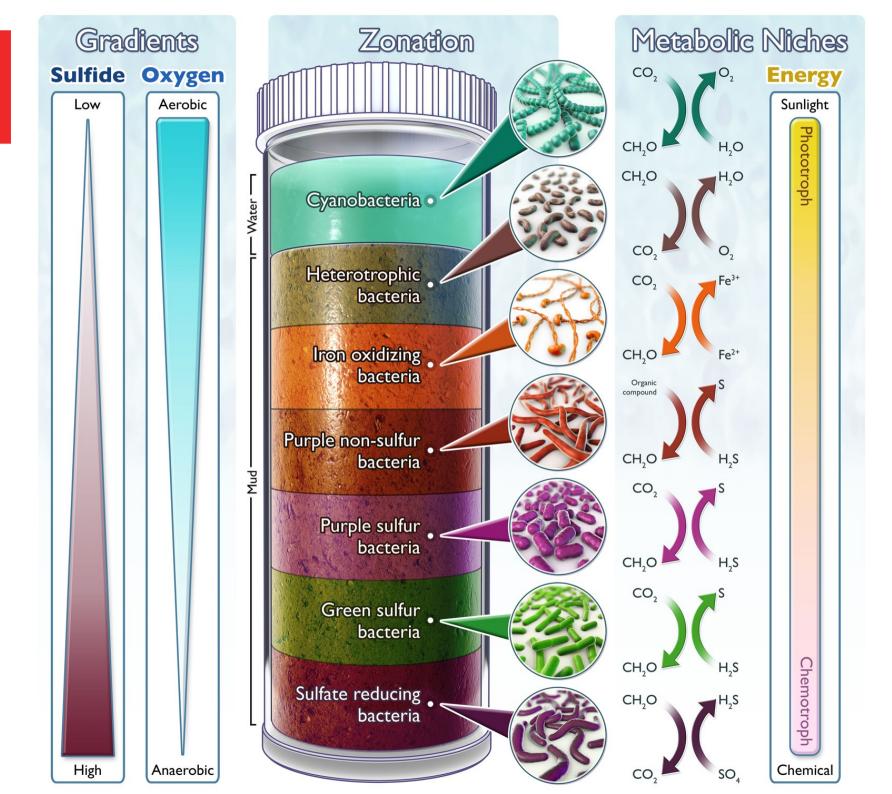
Sergei Nikolajewitsch Winogradski

Mikrobiologe, *1.9.1856 Kiew, †24.2.1953 Paris. Prof. in St.
Petersburg, ab 1922 am Pasteur-Institut in Paris tätig. Er erkannte, dass Schwefel oxidierende Bakterien (1887) und Eisenbakterien (1889) aus der Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen bzw. Eisen-III-Verbindungen Energie für ihren Stoffwechsel gewinnen können. Ihm verdanken wir die Winogradskysäule.

- Eine Mischung aus Gips, Eiern, Fleisch, Papier, Sägemehl, zerkleinerte Blätter oder Wurzelmaterial, Schlamm usw. wird mit Wasser überschichtet und ins Licht gestellt.
- Es bildet sich eine Stellen Etwegen asset werden seine Stellen seine seine Stellen seine Stellen seine seine Stellen seine sein

http://www.hhmi.org/biointeractive/poster-winogradsky-column-microbial-evolution-bottle

poster from the 2012 Holiday Lectures on Science, Changing Planet: Past, Present, Future



Sulfatatmung – Sulfidbildung Winogradsky-Säule



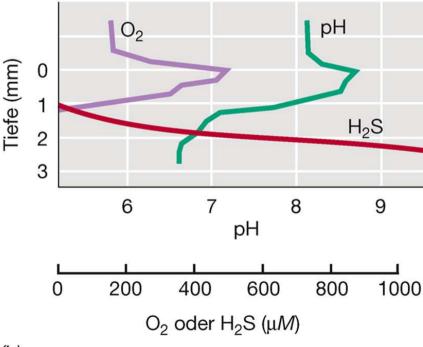


Mikrobenmatten und die Verwendung von Mikroelektroden bei ihrer Untersuchung. (a) Photographie eines Bohrkerns durch eine Mikrobenmatte aus einer heißen Quelle, die in einem Experiment. Die oberste Schicht (dunkelgrün) enthält Cyanobakterien. Darunter mehrere Schichten anoxygener phototropher Bakterien (orange), in erster Linie Chloroflexus. Die Gesamtdicke der Matte beträgt ca. 2 Zentimeter.

 Aus Skriptum Ökologie der Mikroorganismen Prof Kohring Wolfgang Wesner ascel Univ. d. Saarlandes



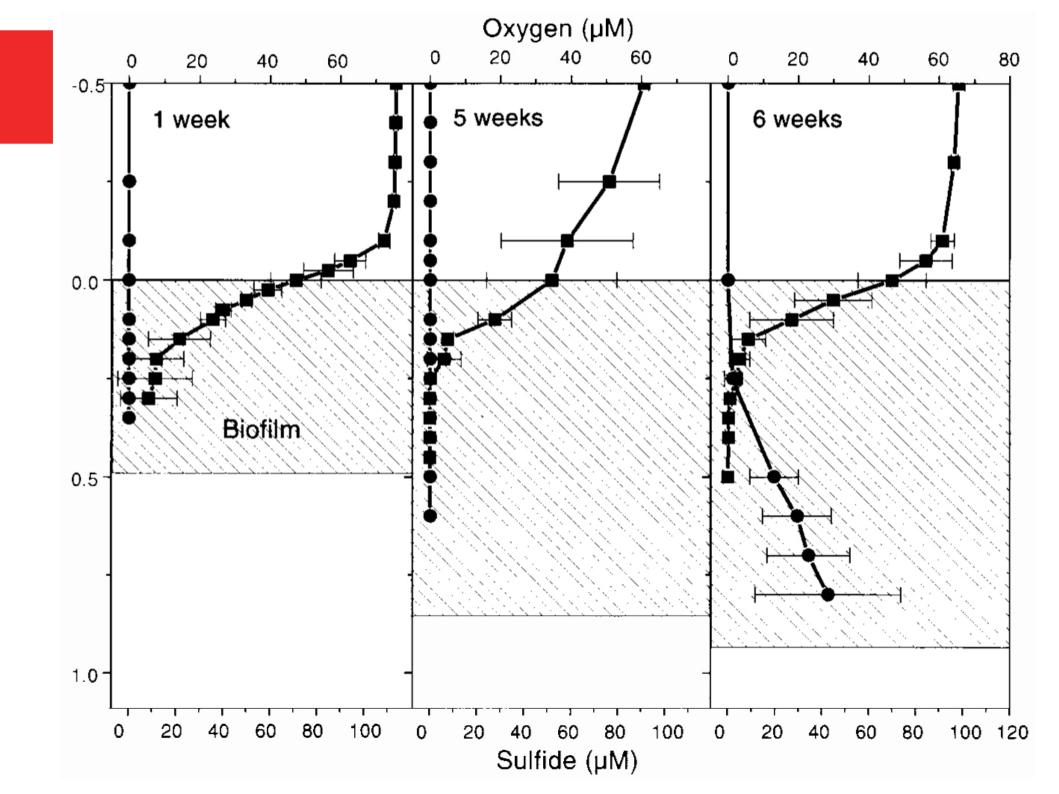
(a)

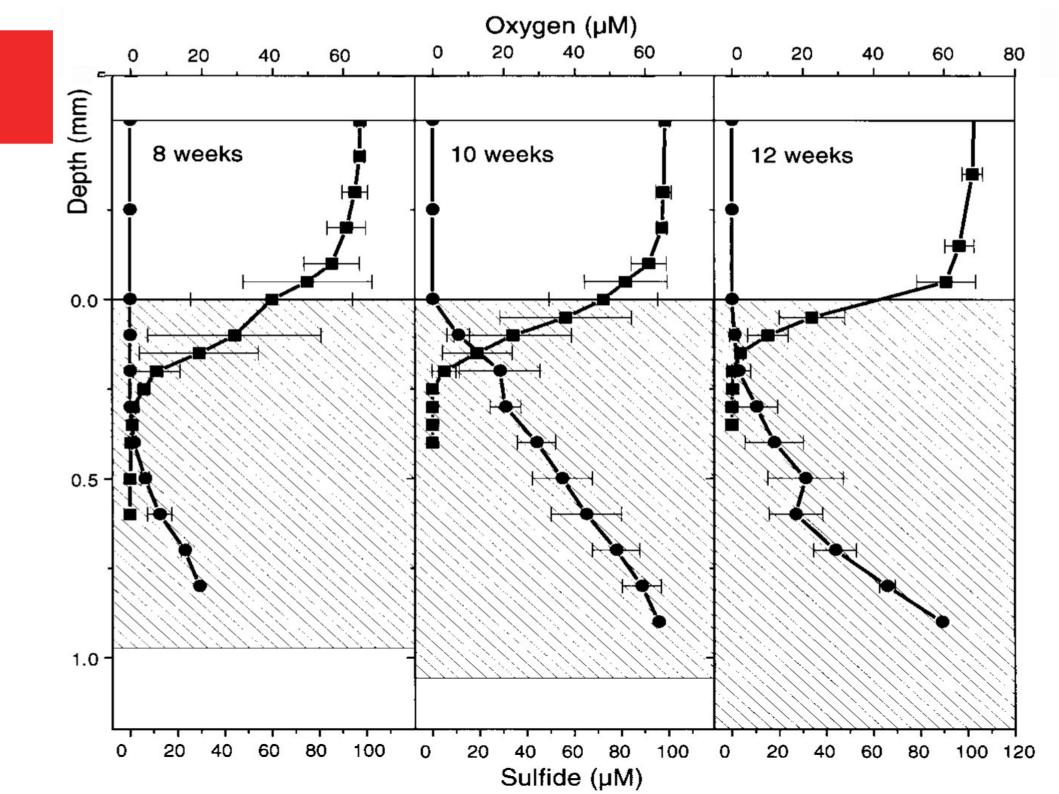


(b)

Sulfatatmung im Biofilm

- Structural and Functional Dynamics of Sulfate-Reducing Populations in Bacterial Biofilms: Cecilia M. Santegoeds*, Timothy G. Ferdelman, Gerard Muyzer†, and Dirk de Beer;
- Appl. Environ. Microbiol. October 1998 vol. 64 no. 10 3731-3739
- Max Planck Institute for Marine Microbiology, D-28359
 Bremen, Germany
- Sulfatkonzentration 75 bis 115 mg/l





Biofilmzucht 75-115mg/l SO₄²⁻

- Ab 200 bis 400µm Biofilmdicke kommt es zu Sauerstoffmangel und Sulfidbildung.
- Das Dickenwachstum des Biofilms bleibt bei 1000 bis 1200µm stehen.
- An der Basis treten Konzentrationen bis zu 90µM Sulfid auf (0,32µM wirkt bereits schädlich auf die Zellatmung menschlicher Zellen!)

Biofilm aufbauende Filter

- Bei sulfathaltigen Wässern (ab 40mg/l) bleibt das Biofilmwachstum nach kurzer Zeit stehen.
- Häufig kommt es zur Ablösung von Biofilmschuppen / Fetzen die aus dem Filter ausgetragen werden.
- Diese Schuppen weisen frisch manchmal einen charakteristischen H2S Geruch auf
- Je höher die Sulfatkonzentration desto schneller stoppt der Biofilmaufbau

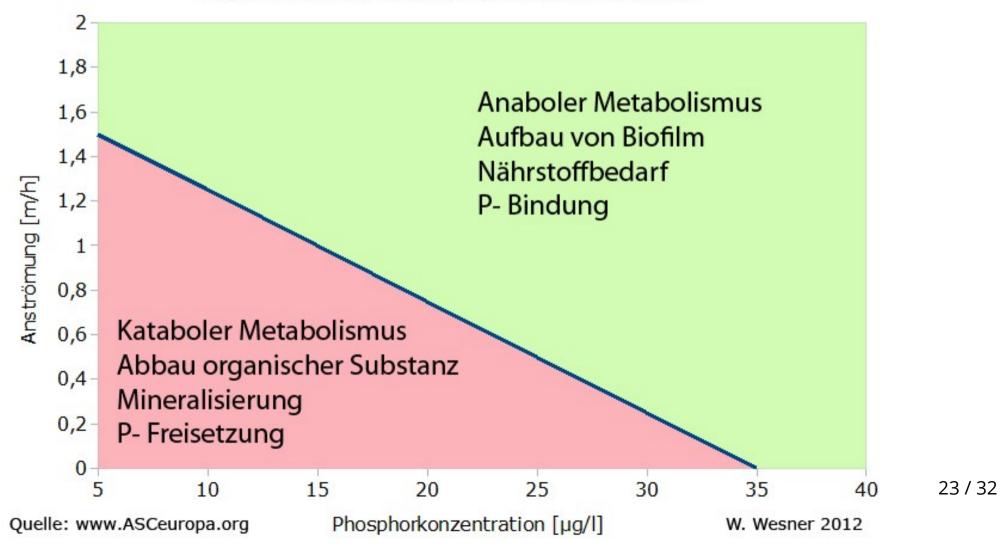
Schwimmteich/Naturpool mit Biofilm aufbauenden Filter

- Der Orthophosphatwert steigt an, der TOC Gehalt steigt an, der Teich wird grün,...
- H2S kann im Teichwasser nie nachgewiesesn werden!
- Schwebealgen dominieren, Fadenalgen treten nur auf wenn zusätzlich größere Einträge erfolgen.

Ist mein Filter Biofilm aufbauend?

Biofilm Metabolismus bei P-Limitierung

Lage der Homöostase (Gleichgewicht, steady state)



Sulfat und Filterkapazität

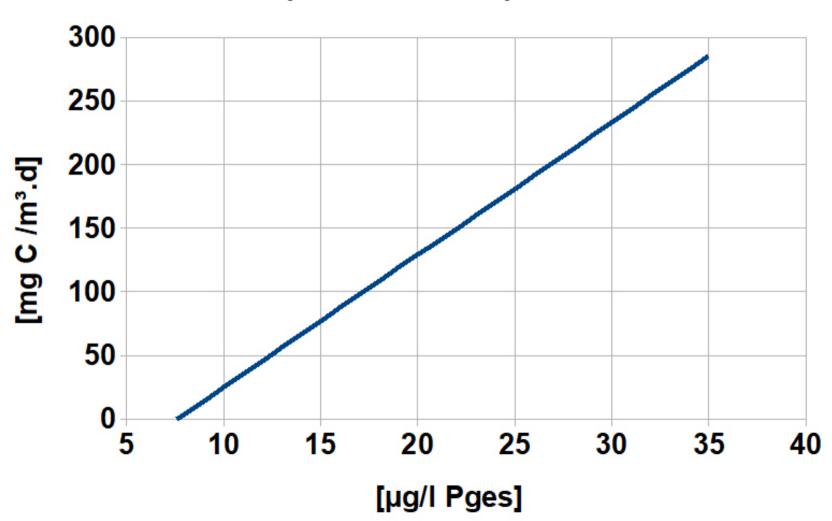
- Ist der Filter Biofilm aufbauend, so wächst der Biofilm konstant bis die Durchströmung durch das Biofilmvolumen gestört wird – bei richtiger Auslegung frühestens erst nach einer Saison.
- Der Biofilmaufbau ist bis zum Erreichen der maximalen Kapazität proportional zur Anströmung zur Phosphatkonzentration und zur angeströmten Oberfläche und daher leicht berechenbar.
- Bei erhöhten Sulfatgehalten bleibt der Biologieaufbau vorzeitig stehen, der Biofilm stirbt zum Teil ab.

Mineralisierende Langsamfilter

- Mineralisierende Langsamfilter werden in öffentlichen Anlagen in Deutschland teilweise noch eingesetzt um die Sichttiefe im Wasser zu verbessern. Die Filter werden so langsam beschickt dass durch Sauerstoffmangel Plankton im Filter abstirbt und mineralisiert wird. Die Phosphate werden anschließend in Pflanzzonen bzw. Algenbecken gebunden.
- Sulfat stört in diesen Filtern nicht
- nach der Filterpassage reagiert H₂S oft mit Eisenverbindungen (Eisenoxid oder Pflanzsubstrate) zu unlöslichem FeS, so dass in der Pflanzzone keine gröberen Schäden zu beobachten sind.

Biomasse Produktion im Schwimmteich ohne Filter

Primärproduktion Lampert 1993

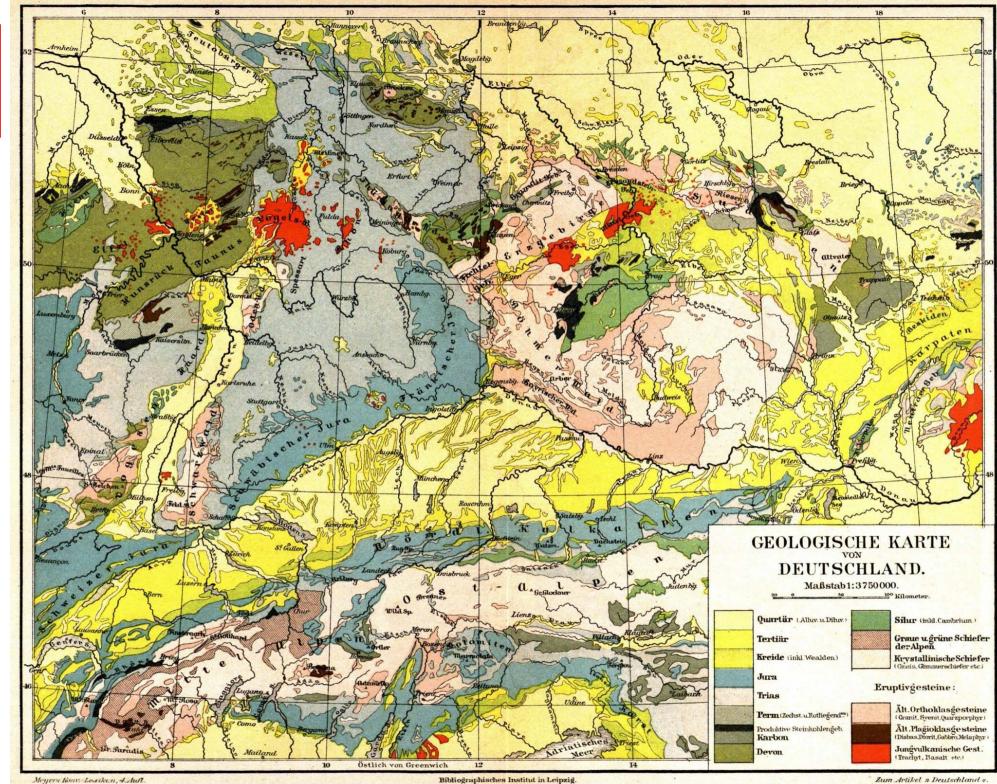


Schwimmteiche ohne Filter

- Sedimentationsteiche reinigen sich durch Planktonbildung. Der Sulfatgehalt zeigt (indirekt) bei höheren Nährstofffrachten einen Einfluss auf die Partikelgröße des Planktons.
- Größere Flocken die schnell absinken entstehen bei Phosphatkonzentrationen um 30µg/l und Sulfatkonzentrationen unter 50mg/l.
- Höhere Sulfatkonzentrationen bei 30µg/l führen zu vielen kleinen Partikeln die länger in Schwebe bleiben.
- Bei niedrigeren Phosphatkonzentrationen konnte bislang kaum Auswirkung beobachtet werden.
- Schwarze Ablagerungen von FeS finden sich an der Wolfgang Wesner asceuropa.org
 Unterseite von Steinen oder auf Eisenteilen.

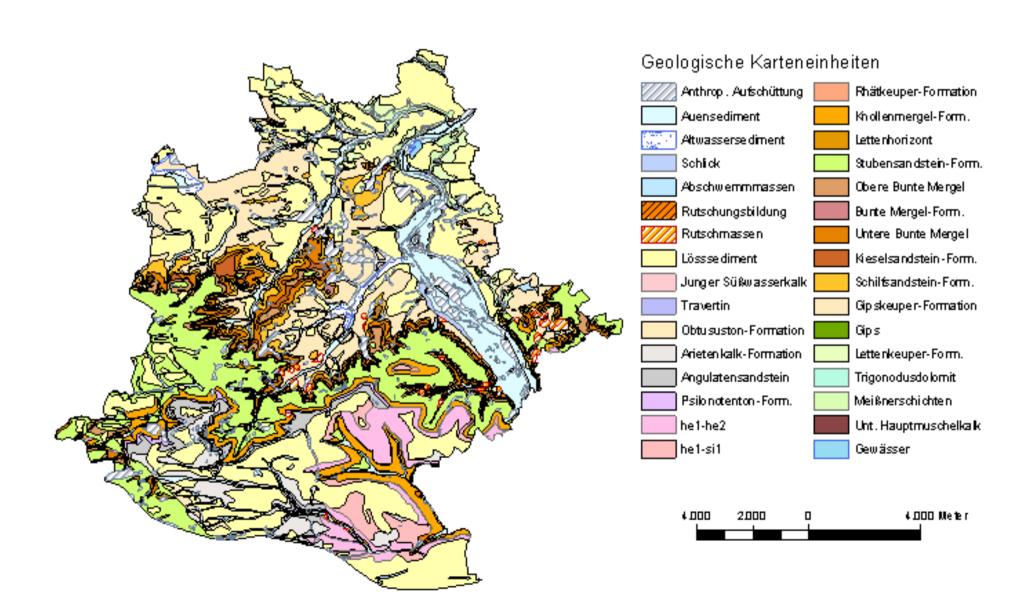
Woher kommt das Sulfat?

- Evaporitische Gesteinsfolgen enthalten Anhydrit und Gips in Mengen: Zechstein, Buntsandstein, Muschelkalk, Keuper und Jura
- Eisensulfide in mesozoischen, tertiär- und quartärzeitlichen Ton- und Mergelsteinen
- Sulfidische Erze, Kohlebau
- Zerstörte Moore



Kleinräumige Unterschiede

(Geologische Karte Stuttgart)



Analyse

- Bei Trinkwasser wird das Sulfat vom Wasserwerk gemessen – Bericht Anfordern!
- Trinkwasser darf hohe Sulfatwerte haben!
- Sulfat ist geologisch bedingt, kann sich aber bei Brunnen die ihr Einzugsgebiet wechseln ändern oder auch bei Wasserversorgern welche mehrere Quellen haben.

Aufbereitung

- Andere Quelle suchen
- Umkehrosmose
- Anionentauscher