



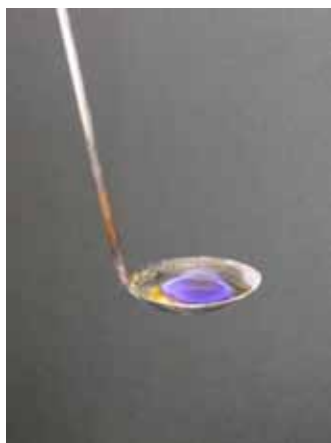
Odyseusz i dwutlenek siarki¹

Andrzej Danel

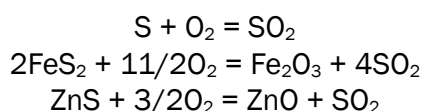
Wino z piekła rodem?

Bardzo często w środkach masowego przekazu kwestionują jakość spożywanej żywności. Konsumenty skarżą się m.in. na zbyt dużą ilość środków, które są dodawane w celu poprawienia właściwości organoleptycznych, czy też na budzące obawy konserwanty. W związku z tym producenci w celu zwiększenia podaży na opakowaniach żywności chętnie umieszczają napisy w rodzaju „bez konserwantów” czy „identyczne z naturalnym”. Wydaje się jednak, że raczej nie unikniemy różnych sposobów modyfikacji pożywienia. Zapotrzebowanie na żywność jest coraz większe, dlatego też różne substancje muszą być dodawane m.in. w celu zwiększenia trwałości i wydłużenia czasu magazynowania pokarmów.

Jednym z takich dodatków jest **tlenek siarki(IV)**. W pewnym sensie to substancja identyczna z „naturalną” z tego względu, że olbrzymie ilości SO₂ są emitowane m.in. podczas erupcji wulkanów, o czym jeszcze będziemy wzmiankować. W laboratorium chemicznym najprostsza metoda otrzymania tego związku polega na spaleniu siarki w powietrzu lub w tlenie (fot. 1 i 2). Można go również otrzymać przez prażenie siarczków metali ciężkich.



Fot. 1. Siarka paląca się w powietrzu
Autor: Andrzej Danel



We wszystkich przypadkach powstaje gaz o ostrym i drażniącym zapachu. Jego właściwości bakteriobójcze przypadkowo odkryto już w starożytności. Wzmiankę o tym można znaleźć w jednym z klasycznych dzieł antycznej literatury – *Odysei* Homera. Kiedy Odyseusz, główny bohater epepei, wrócił po bardzo długiej i pełnej przygód podróży do rodzinnej Itaki, zastał swoją żonę Penelopę otoczoną wianuszkami zalotników (fot. 3). Ta dosyć nieoczekiwana sytuacja tak zirytowała naszego bohatera spod Troi, że zabił wszystkich zalotników, a następnie kazał usunąć ich ciała i spalić siarkę.



Fot. 2. Siarka paląca się w tlenie
Autor: Andrzej Danel



Fot. 3. Odyseusz i syreny
Waza ze zbiorów Muzeum Brytyjskiego

*Na to jej Odyseusz mądry: „Słuszna rada;
Lecz wprzód niech mi ogień rozpalą tu duży”.
Rozkazał. Eurykleja pilnie panu służy:
Przyniosła ognia, siarki, i Odys dokoła
Kadził w izbie, w przysionku, w całym dworze zgoła.*

Odyseja, Pieśń XXII

W jakim celu Odyseusz okadzał całe gospodarstwo? Być może chodziło o odpędzenie tzw. uroków lub złych duchów zamordowanych zalotników. Mogło to mieć również głębszy nieuświadomiony sens. Okadzanie siarką prawdopodobnie zapobiegało chorobom, które mogłyby się wylegnać z rozkładających się ciał. Starożytni Rzymianie również używali dymów z palącej się siarki do wyganiania złych duchów oraz do dezynfekcji naczyń na wino. Proces zwany siarkowaniem wina polegał na spaleniu siarki w beczce, przed nalaniem do niej wina. Dzisiaj jest już stosunkowo rzadko stosowany.

¹ Dwutlenek siarki – zwyczajowa nazwa tlenku siarki(IV)



Jaki był cel tego zabiegu? Wino niewłaściwie przechowywane może nabrać kwaśnego smaku na skutek zakażenia przez bakterie z rodzaju *Acetobacter*, które powodują przemianę alkoholu zawartego w winie w kwas octowy. Obecnie zamiast beczek siarkowaniu poddaje się samo wino przez wprowadzenie gazowego SO_2 lub związków wydzielających ten gaz, co ułatwia jego dozowanie. Z tego względu bardzo często na etykiecie można odczytać, że w winie są zawarte siarczyny, czyli siarczany(IV) sodu lub potasu. Podawana też jest zawartość SO_2 w miligramach na liter. Ilość ta mieści się w zakresie 100–350 mg/dm³.



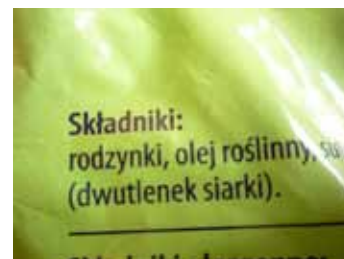
Fot. 4. Amfory na wino lub oliwę
Autor: AdMeskens
Źródło: Wikipedia

Panuje często nieuzasadniony pogląd, że wino z zawartością tych substancji jest gorsze. Nie umniejsza to jednakże wcale jakości wina. Oprócz zapobiegania kwaśnieniu gaz ten pozwala dłużej je przechowywać, usuwa niepożądane składniki, które mogą pojawić się w procesie fermentacji. Takie wino również dłużej zachowuje aromat i barwę. W czasach antycznych wino przewożono i przechowywano w amforach (fot. 4). Były to naczynia o wysmukłych kształtach z wąską szyjką. Na powierzchnię wina nalewano oliwy, która zabezpieczała je przed kontaktem z powietrzem. W celu poprawy kwaśnego smaku częstą praktyką było przechowywanie wina w ołowianych naczyniach, co wpływało negatywnie na stan zdrowia potencjalnych konsumentów. Na wyrobach ołowianych zawsze znajduje się cienka warstwa tlenku ołowiu (ewentualnie węgla), który reaguje z kwasem octowym obecnym

w winie, tworząc **octan ołowiu(II)** o słodkim smaku. Można powiedzieć, że był to poprzednik współczesnych słodzików w rodzaju **sacharyny** czy **aspartamu**, tylko bardzo toksyczny! **Tlenek siarki(IV)** jest powszechnie stosowanym **konserwantem żywności** (fot. 5 i 6), nie tylko wina ale i np. rodzynek czy suszonych moreli. Tutaj jego zawartość jest już większa i wynosi do 2000 mg/kg. W przemyśle spożywczym oznacza się go kodem **E 220**. Gdy uważnie czytamy etykiety na opakowaniach (m.in. rodzynek, suszonych moreli, wina), możemy tam znaleźć jego nazwę lub oznaczenie kodowe (fot. 5 i 6). Ten sposób oznakowania dodatków do żywności wprowadzono w Europie (E – Europa). W Stanach Zjednoczonych podaje się pełne nazwy związków chemicznych. Podział tego typu substancji wraz z niektórymi przykładami umieszczono w tabeli 1.).



Fot. 6. Wino... + SO_2
Autor: Andrzej Danel



Fot. 5. Opakowanie rodzynek

Tabela 1. Podział substancji stosowanych jako dodatki do żywności

Oznaczenie E	Zastosowanie
E 100–199	barwniki (np. chlorofil E 140, złoto E 175)
E 200–299	konserwanty (związki siarki: E 220–229: tlenek siarki (IV) i jego pochodne np. wodorosiarczan (IV) sodu NaHSO_3 E 222)
E 300–399	antyutleniacze i regulatory kwasowości (np. witamina C E 300, kwas cytrynowy E 330)
E 400–499	zagęszczacze, stabilizatory i emulgatory (np. gliceryna E 422)
E 500–599	regulatory pH i substancje przeciwzbrylające (np. węglan sodu Na_2CO_3 , E 500)



E 600–699	wzmacniacze smaku i zapachu (np. glutaminian sodu E 621 znajduje się m.in. w różnorodnych przyprawach), jest powszechnie stosowany w kuchni Dalekiego Wschodu
E 700–799	antybiotyki
E 900–999	różne (wosk pszczele E 901 stosowany do nadania połysku)
E 1000–1599	dotatkowe związki chemiczne m.in. rozpuszczalniki (np. alkohol etylowy E 1510)



Fot. 7. Bez przed działaniem SO_2
Autor: Andrzej Danel

Tlenek siarki(IV) wykazuje również **właściwości bielące**. Te właściwości wykorzystuje się w przemyśle papierniczym do bielenia pulpy papierniczej oraz w przemyśle tekstylnym w przypadku wełny. Kwiaty o żywych barwach w atmosferze SO_2 ulegają odbarwieniu (np. bez – fot. 7 i 8). W pierwszych lodówkach używano SO_2 jako chłodziwa. Później został zastąpiony przez **freony**. O szkodliwości dla atmosfery tych ostatnich substancji chemicznych sporo już napisano.



Fot. 8. Bez po działaniu SO_2
Autor: Andrzej Danel

Wizyta w piekle

Tlenek siarki(IV) jest z pewnością toksyczny dla mikroorganizmów. Jak się przedstawia toksyczność względem organizmów wyższych, w tym człowieka? Można tu przytoczyć definicję trucizny podaną przez słynnego Paracelsusa: *wszystko jest trucizną i nic nie jest trucizną*. O tym, czy substancja jest trująca, decyduje dawka. Niewielka ilość tlenku siarki w winie nie stanowi żadnego zagrożenia dla zdrowia, chyba że wypije się zbyt dużą ilość wina słodkiego, które zawiera go najwięcej. Może się to objawić bólem głowy..., a poza tym upiciem, co jest już niezależne od tego gazu. Obecność niewielkich ilości tlenku siarki(IV) w powietrzu może wywołać nieprzyjemne doznania, jak drapanie w gardle czy też kaszel. W przypadku bardzo dużych jego ilości w powietrzu może dojść do śmiertelnego zatrucia. Tutaj dochodzimy do bardzo kontrowersyjnej historii, a mianowicie wykorzystania tego gazu do masowej eksterminacji ludności ok. 140 lat wcześniej, zanim powstały komory gazowe w obozach koncentracyjnych. Pisz o tym francuski historyk, **Claude Ribbe**, w książce opublikowanej w 2005 roku, zatytułowanej *Le Crime de Napoléon (Zbrodnia Napoleona)*.

Wydarzenie miało rzekomo miejsce w czasach rządów Napoleona Bonaparte (fot. 9). Autor opisuje, jak podczas powstania mieszkańców Santo Domingo (dzisiejszego Haiti) przeciwko francuskim kolonizatorom, wojska francuskie użyte do stłumienia rebelii wykorzystywały m.in. tlenek siarki(IV) do zabijania schwytanych jeń-



Fot. 9. Portret Napoleona Bonaparte
Autor: J.L. David, 1812
NGA w Waszyngtonie



ców murzyńskich. Książka spotkała się z ostrą krytyką wielu polityków i uczonych, a spory nie wygasły do dzisiaj. Być może przyjdzie nam jeszcze trochę poczekać, aż ten problem zostanie rozstrzygnięty. Źródłem informacji dla autora były listy francuskich żołnierzy biorących udział w tej kampanii.

W czasach bardziej nam współczesnych można znaleźć jednak udokumentowane przykłady na to, że SO_2 jest wyjątkowo toksyczny dla ludzi. Wybierzmy się z wizytą do miejsca, które można nazwać piekłem na Ziemi, ponieważ jest związane z siarką. Pierwiastek ten od najdawniejszych czasów nie miał dobrej opinii. Jest często symbolem zagłady, jak chociażby w przypadku biblijnej Sodomy i Gommory. O jeziorze gorejącym siarką czytamy np. w ostatniej księdze Biblii, czyli w Apokalipsie św. Jana: (...) *Zostali oni obaj wrzuceni żywcem do jeziora ognistego, gorejącego siarką* (Ap 19,20).

Ta symbolika jest również wyraźna w opisie jeźdźców Apokalipsy nadciągających na strasznych koniach, z których pysków wychodzi ogień, dym i siarka. *Od tych trzech plag została zabita trzecia część ludzi, od ognia, dymu i siarki, wychodzących z ich pysków* (Ap 9,18 – fot. 10).

Nie wygląda to najlepiej, ale miejmy nadzieję, że koniec świata nie nastąpi zbyt szybko.



Fot. 10. Jeźdźcy Apokalipsy, autor: Wiktor Michajłowicz Wasniecow, 1878

Nie musimy jednak czekać na koniec świata, aby to zobaczyć. Wystarczy kupić bilet lotniczy do Indonezji i odwiedzić miejsce, gdzie znajduje się **wulkan Kawah Ijen** (fot. 11). W kraterze tego wulkanu znajduje się jezioro będące **wodnym roztworem kwasu siarkowego(VI), kwasu solnego, siarczanu(VI) żelaza(II) i siarczanu(VI) glinu**. Substancje te są obecne w ilościach po kilkadziesiąt tysięcy ton. Takie ich nagromadzenie w jeziorze jest wynikiem reakcji chemicznych między wydzielającymi się gazami wulkanicznymi a minerałami w jego pobliżu. Głębokość jeziora wynosi ok. 200 metrów. W wodzie jest również rozpuszczony SO_2 , który wydobywa się ze skalnych szczelin.



Fot. 12. Eksploatacja siarki w kraterze wulkanu

Autor: J. Blethrow

Źródło: Wikipedia, Licencja CC BY-SA 3.0

Brakuje tylko jeźdźców Apokalipsy i mielibyśmy namiastkę piekła. Na zboczach krateru występują bardzo duże ilości siarki, którą pozyskują tamtejsi mieszkańcy (fot. 12.). Praca jest niezwykle ciężka i niebezpieczna. Jedynym zabezpieczeniem przed trującymi wyziewami są chusty na twarzach robotników. Ładują oni na plecy 75–100 kg siarki i wędrują przez kilka godzin z tym ładunkiem do punktu skupu. Dzienna płaca wynosi około 10 dolarów. Średnia długość



Fot. 11. Krater wulkanu Kawah Ijen

Autor: T. Casadevall

Źródło: USGS



życia robotnika parającego się tym zawodem wynosi nieco ponad 30 lat. Tlenek siarki(IV) niszczy płuca i zęby robotników. W 1976 roku miała miejsce erupcja tego gazu, w wyniku której zginęło 11 pracujących. Częstym widokiem tamtejszego pejzażu jest obraz spadających ptaków, które przypadkiem znalazły się w powietrzu nad jeziorem.

Ci, którzy mieli okazję odwiedzić krater w nocy, mogli obserwować spływające potoki płonącej siarki. W 2008 roku pewien podróżnik, George Kourounis, odważył się wypłynąć gumowym pontonem na środek jeziora i zmierzyć wartość pH wody. Wynosiła ona ok. 0,5. Aluminiowa puszka wrzucona do wody uległa rozkładowi po ok. 20 minutach. Na razie nie badano, jak długo wytrzyma turysta, gdy przypadkiem wpadnie do tego jeziora. Teraz możemy przejść do problemu emisji tlenku siarki (IV) i jego wpływu na powstawanie **kwaśnych deszczy**.

Kwaśne deszcze

Bardzo często za powstanie kwaśnych deszczy wini się człowieka. Jest w tym dużo prawdy z tego względu, że wzrost zużycia paliw kopalnych (węgiel i ropa) przyczynia się do zwiększenia ilości SO_2 w powietrzu. Jednakże dodatkowym jego źródłem mogą być erupcje wulkanów. Jeden gwałtowny wybuch może dostarczyć olbrzymich ilości SO_2 do atmosfery. Jako przykład można przywołać **erupcję wulkanu Pinatubo** w 1991 roku (fot. 13). Oblicza się, że podczas eksplozji do atmosfery dostało się od 15 do 20 milionów ton SO_2 . Dla porównania: roczna emisja SO_2 w USA w 1999 wyniosła 18 milionów ton. Pod wpływem ozonu nastąpiło **utworzenie kwasu siarkowego(VI)**, który w postaci **aerozolu** unosił się w stratosferze przez około rok po erupcji.



Fot. 13. Wybuch wulkanu Pinatubo (rok 1991)
Autor: R.P. Hoblitt
Źródło: USGS

Po ustaniu eksplozji deszcze monsunowe wypełniły krater wodą i powstało jezioro, będące teraz turystyczną atrakcją (fot. 14). Woda nie ma tak kwasowego odczynu jak w kraterze wulkanu Kawah Ijen. W początkowym okresie pH wynosiło ok. 2, później wzrosło do 5,5 (2008). W wyniku eksplozji na powierzchnię wydostały się olbrzymie ilości substancji mineralnych odpowiadających ok. **800 000 ton niklu, 600 000 ton miedzi, 100 000 ton ołowiu, 10 000 ton arsenu i 800 ton rtęci**.



Fot. 14. Jezioro w kraterze wulkanu (rok 2008)
Autor: C. Tomnong
Źródło: Wikipedia,
Licencja CC BY-SA 3.0

My na szczęście żyjemy w rejonie, gdzie nie zdarzają się wybuchy wulkanów, ale kwaśne deszcze zostawiają swoje piętno. Takim typowym przykładem mogą być Góry Izerskie, których drzewostan został całkowicie zniszczony przez kwaśne opady (fot. 15). Ich przyczyną były znajdujące się w pobliżu elektrownie (w Niemczech, Czechach i Polsce) produkujące energię ze spalania węgla brunatnego.

Nie tylko materia ożywiona jest bezsilna wobec tego zjawiska, ale również metale i kamień z upływem czasu ulegają zniszczeniu. Jednym z wielu przykładów może być los figur 12 apostołów stojących przed kościołem Świętych Apostołów Piotra i Pawła w Krakowie. Posągi zostały wyrzeźbione w latach dwudziestych XVIII wieku przez Dawida Helela. W 1959 roku z powodu nadmiernego zniszczenia zostały wymienione na kopie wykonane z tego samego materiału, którym jest wapień pińczowski (fot. 16). Do zniszczenia przyczyniły się również kwaśne deszcze. Zdjęcia oryginalnych, zniszczonych rzeźb można oglądać na stronie internetowej <http://krakow4u.pl/apostolowie.html>.



Fot. 15. Las w Górach Izerskich
Autor: Lovecz
Źródło: Wikipedia



Fot. 16. Apostoł Szymon – wygląd obecny (rok 2011)
Autor: Andrzej Danel



Obecnie prowadzi się liczne rozmowy na forum międzynarodowym w celu ograniczenia emisji gazów przyczyniających się do powstania kwaśnych deszczy, ale jest to temat bardzo trudny do negocjacji.

Bibliografia:

Biblia, Towarzystwo Biblijne w Polsce 2004.

Bielański A., *Chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa 2002.

Szczepanowicz B., *Chemia w Biblii*, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2007.

Źródła internetowe²

http://www.aromadictionary.com/articles/sulfurdioxide_article.html

<http://pl.wikipedia.org/wiki/Odyseja>

<http://volcanoes.usgs.gov/hazards/gas/index.php>

http://www.tboeckel.de/EFSF/efsf_wv/indonesia_08/indonesia_08_e.htm

<http://www.viniferia.pl/wina,146,149,0,0,F,news.html>

http://www.stormchaser.ca/Volcanoes/Kawah_Ijen/Kawah_Ijen.html

http://www.boston.com/bigpicture/2010/12/kawah_ijen_by_night.html

http://elements.geoscienceworld.org/cgi/issue_pdf/edboard_pdf/6/2.pdf

<http://jchemed.chem.wisc.edu/JCESoft/CCA/CCA3/MAIN/SO2PROP/PAGE1.HTM>

<http://krakow4u.pl/apostolowie.html>

<http://czaswina.pl/artukul/pozytywna-chemia>

² Wszystkie strony aktywne na dzień 11 lipca 2011.