

RNDr. Jaroslav ŠAŠEK
MUDr. František KOŽÍŠEK, CSc.
Státní zdravotní ústav

Výskyt sulfanu (sirovodíku) v teplé vodě

Část 1: Teoretický rozbor problému

Hydrogen Sulfide in Hot Water Part 1: Theoretical Analysis of the Problem

Recenzent
MUDr. Ariana Lajčíková, CSc.

Článek pojednává o problematice a příčinách problémů se sulfanovým pachem teplé vody, který se vyskytuje v některých domácnostech zásobovaných z vlastní studny. Pokud není sulfan přítomen již ve zdroji vody, je příčinou vzniku problémů kombinace několika faktorů: druh obětované anody k ochraně ohřivačů proti korozi, chemické složení vody, činnost desulfurikačních bakterií, typ ohřivače a možná i dalších. Na základě omezených dostupných informací jsou navržena možná řešení problému.

Klíčová slova: teplá voda, pach, sulfan, analýza příčin

The article deals with issue and causes of unpleasant odour of hydrogen sulfide in hot water which is observed in some houses supplied from domestic well. If there is no sulfide present in source water, combination of several factors seems to cause the problem: type of sacrificial anode to prevent corrosion of water heater, chemical composition of water, activity of sulfur bacteria, type of heater, and probable some other. Based on limited information available some remedial measures to solve the problem are suggested.

Keywords: hot water, odour, hydrogen sulfide, analysis of causes

ÚVOD

V poslední době jsme se – díky stížnostem a žádostem o konzultaci problému – opakovaně setkali s případy, kdy dochází k degradaci senzorické kvality vody v teplém rozvodu, někdy i ve studeném. Jedná se o nepříjemnou změnu pachových vlastností vody, převážně v důsledku výskytu přítomnosti sulfanu (typický zápach po zkažených vejcích). Sulfan (starým, ale dosud veřejnosti známějším názvem „sirovodík“) ve vodě však může kromě pachových závad přinášet i další problémy, především svými korozivními účinky na instalace a zařízení teplých i studených rozvodů vody.

Všechny případy, které jsme řešili, se týkaly objektů napojených na individuální zdroj pitné vody (domovní studnu). Při pátrání v literatuře jsme zjistili, že zatímco výskyt sulfanu v některých specifických podzemních vodách (a tedy i v pitné vodě z těchto zdrojů vyráběné) je celkem dobře znám a popsán, výskytu v teplé vodě (při současné jeho absenci ve vodě studené) byla dosud věnována jen minimální pozornost. Nenašli jsme žádný odborný článek pojednávající souborně o tomto problému a jeho řešení, jen informační letáky pro veřejnost založené na empirii [6, 12].

URČENÍ ZDROJE SULFANU

Při hledání příčin výskytu sulfanu v systému je nutno nejprve zjistit, kde všude se vyskytuje, zda jen v teplé vodě, nebo zda je přítomen současně v teplé i studené vodě. V případě jeho výskytu ve studené vodě je obsažen pravděpodobně i ve zdroji, a pak je nutno řešit příčiny jeho přítomnosti ve zdroji samotném (studni či vrtu apod.). Pokud se jedná o přírodní jev nebo o neodstranitelné znečištění, nezbývá než vodu upravovat a sulfan odstranit. V případě centrální úpravy pro vodovod je neúčinnější a i cenově nejvýhodnější provzdušnění vody s následnou dekantací nebo pískovou filtrací (je-li přítomné i železo či mangan). V případě úpravy pro jednotlivý objekt záleží technologie na množství sulfanu. Při nízkém obsahu (do 0,3 mg/l) lze využít filtraci přes aktivní uhlí, při koncentraci do 10 mg/l lze využít filtraci přes speciální sorpční materiál Greensand, který odstraňuje také železo a mangan. Při vyšším obsahu může pomoci jen kontinuální oxidace (chlorování vody), která

ale s velkou pravděpodobností způsobí problémy s nepříjemnou chutí vody [5].

Je-li přítomen sulfan jen v teplém rozvodu, bude s největší pravděpodobností na vině ohřivač teplé vody. K jeho produkci pak obvykle dochází v důsledku rozvoje desulfurikačních bakterií (v součinnosti s dalšími faktory, jež budou podrobněji rozvedeny níže), pro něž bezkyslíkaté prostředí teplé vody představuje vhodné prostředí. Síraný či jiné kyslíkaté anorganické sloučeniny síry jsou jejich činností redukovány přes řadu mezistupňů až na sulfan (H_2S). K redukci síranů je třeba elementárního vodíku za účasti enzymů (specifických hydrogenáz); oxidací tohoto vodíku získávají bakterie energii [3].

Elementární vodík vzniká ve vodě v různé míře při korozi rozvodného systému teplé a studené vody nebo ohřivačů vody a dalších zařízení [9], zejména pak vzniká v zařízeních, u nichž je instalován systém ochrany proti korozi [4, 6, 9, 12]. Ten je obvykle realizován hořčíkovou elektrodou (anodou), produkující mnoho elektronů, které jsou přijímány ve vodě buď rozpuštěným kyslíkem, vodíkovými ionty nebo chlorem či jiným chemickým oxidantem, jenž se používá za účelem dezinfekce. V teplé vodě jsou obvykle přítomny jen vodíkové ionty, které reagují s elektrony za vzniku elementárního vodíku. A ten právě využívají desulfurikační, ale i jiné skupiny bakterií (denitrifikační, metanogenní a jiné) k redukci síranů, dusičnanů či CO_2 na sulfan, amoniak, dusík a metan [4].

Desulfurikační bakterie jsou schopny získávat energii vedle oxidace vodíku i oxidací organických sloučenin (cukrů, organických kyselin, uhlovodíků, aminokyselin aj.) s následnou redukcí síranů přes řadu mezistupňů na sulfan. Ale protože organických látek v pitné či teplé vodě vyrobené z pitné je málo, předpokládáme, že se zde uplatňuje jen oxidace elementárního vodíku [2, 3, 8].

Vodík vzniká v teplé vodě v ohřivačích v důsledku rozpouštění hořčíkové anody, která je v nich instalována z důvodu prevence koroze daného zařízení [6, 12]. Hořčíková anoda v těchto zařízeních tak představuje elektrochemickou ochranu proti korozi. Ta se realizuje vytvořením silného elektrochemického článku s příslušnou polarizací. Jednou z možností je katodická ochrana chráněného zařízení; toto se

Tab. 1 Vybrané kovy z elektrochemické řady napětí kovů (tzv. Beketovovy řady), která řadí kovy dle jejich rostoucích hodnot standardního elektrodového (redukčního) potenciálu vztáženého k vodíkové elektrodě

Tab. 1 Selected metals from electropotential series of metals (so called Beketov series), which ranks metals according to their increasing value of the standard electrode (reduction) potential relative to the hydrogen electrode

| E / V | -3,05 | -2,93 | -2,71 | -2,36 | -1,66 | -0,73 | -0,44 | -0,14 | 0 | +0,52 | +0,80 | +1,42 |
|-------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|-------|
| Kov | Li | K | Na | Mg | Al | Zn | Fe | Sn | H | Cu | Ag | Au |
| | neušlechtilý kov | | | | | | | | ušlechtilý kov | | | |

pak stává katodou a je tak vůči působení koroze imunní. Anodou je tzv. „obětovaná“ elektroda z materiálu méně ušlechtilého, tedy s nižším elektrodovým potenciálem, než je chráněný materiál, zde ocel ohříváče. Obvykle se používá jako anoda hořčík, ev. zinek, hliník; největší rozdíl potenciálu je ale mezi hořčíkem a železem (viz tab. 1). Hořčíková anoda se pozvolna rozpouští ve vodě (proto se obvykle po 2 letech vyměňuje) za vzniku hořčíkového kationtu (Mg^{2+}) a uvolňuje se 2 elektrony na každý atom hořčíku. Elektrony musí být něčím ve vodě přijímány, protože se jedná o oxidačně-redukční reakci. Hořčík anody se rozpouští, oxiduje se (uvolňuje elektrony) a příjemce elektronů (v teplé vodě vodíkový ion – proton) se redukuje.

Z polohy kovů v Beketovově řadě můžeme odvodit některé jejich vlastnosti: reaktivnost, jejich oxidačně-redukční vlastnosti a tedy i jejich sklon ke korozi. Z této řady názorně vidíme, jaký je rozdíl potenciálů mezi různými kovy, když je spojíme do elektrochemického článku (např. Fe – Mg; Fe – Zn; Fe – Al apod.) [13].

Vznik elementárního vodíku, respektive generace elektronů, stojí na začátku problémů s výskytem sulfanu v zařízeních na ohřev vody a následně v teplém rozvodu vody. Konkrétně se na tomto problému podílí hořčíková anoda, přítomnost síranů či jiných oxidovaných forem síry ve vodě a činnost desulfurikačních bakterií. Na úplném počátku problému stojí fenomén koroze a snaha o prevenci před ní. Při běžné korozi železných/ocelových materiálů také vznikají elektrické články (nespočet mikročlánků), při nichž se rozpouští železo z materiálu zařízení a uvolňují se elektrony, ale v nesrovnatelně menším množství. Informační leták zdravotního úřadu v arizonském Holbrookku k řešení problémů s výskytem sulfanu v privátních vodních systémech poměrně přesně charakterizuje podstatu problému, tj. že jde o nadměrné uvolňování elektronů hořčíkem nad potřebu ochrany zařízení proti korozi. Tyto „nadbytečné“ elektrony, nespotebované na kovovém vnitřním povrchu ohříváče, poskytují energii pro bakterie, produkující sulfan [6, 12].

DESULFURIKAČNÍ BAKTERIE

Desulfurikační bakterie jsou sférické, ovoidní, spirálovité či vibrioidní buňky velikosti 0,4–3,0 μm . Jedná se o striktní anaeroby, vyskytující se v bezkyslíkatém prostředí. Při rozvoji desulfurikačních bakterií dochází k tvorbě slizu a tím je podporován růst dalších bakterií v systému, zejména železitých bakterií. Všechny tyto bakterie se pak mohou podílet na vzniku různých pachových závad (jiných než sulfanových) a podílet se dále na korozi systému [3]. Do této skupiny bakterií patří např. bakterie *Desulfovibrio desulfuricans*, běžně se vyskytující v půdě a vodě. Právě tento druh se uplatňuje při produkci sulfanu v rozvodech teplé vody a v ohříváčích vody. Dále se uplatňuje při korozi kovů, škodí v ropovodech, plynovodech a průmyslových vodovodech ve výrobních závodech. Optimální teplota růstu těchto bakterií činí 25 až 40 °C, optimální pH je 6,6 až 7,5. Termofilní druhy rodu *Desulfovibrio* nejsou popsány; u jiných rodů, např. *Thermodesulfobacterium* ad., termofilní druhy s růstovým optimem při 65–70 °C ale popsány jsou [1].

Pro úplnost je nutno dodat, že i tzv. hnilobné bakterie (rodů *Bacillus*, *Clostridium*, *Proteus*, *Serratia*, *Pseudomonas*, některá mykobakteria) jsou také schopné produkovat sulfan, např. rozkladem organických látek obsahujících síru. Vyžadují však vyšší obsah těchto látek, ke kterému obvykle v teplé vodě vyrobené z pitné vody nedochází [3].

Pro stanovení desulfurikačních bakterií ve vodě jsou k dispozici jednak naše starší metody [11; metoda 5.5.3.3.2], nebo metody podle amerických standardních metod [10; metoda 9240D, 3. Sulfur bacteria]. Obě metody lze použít v uspořádání na principu MPN (metoda nejpravděpodobnějšího počtu). To umožní počty desulfurikačních bakterií i kvantifikovat pro vyšetřený objem vody, např. 100 ml.

POZNATKY Z PRAXE: ÚLOHA DALŠÍCH FAKTORŮ

Naše praktické zkušenosti při řešení stížností na výskyt sulfanu v teplé vodě, připravené v domácnosti pomocí ohříváčů vody, ukázaly, že problém není tak jednoduchý, jak se z výše uvedeného zdá. Ne vždy lze za příčinu problému (výskytu sulfanu v teplé vodě při jeho absenci ve vodě studené) označit hořčíkovou elektrodu v ohříváči vody. Nejedná se jen o přítomnost či nepřítomnost hořčíkové anody v ohříváči, ale zřejmě záleží i na typu této anody. Každá anoda má totiž jinou velikost (tedy i povrch), ale i různé procento zastoupení hořčíku a dalších příměsí kovů (hlavně Zn, Al, Mn), což může mít vliv na elektrodový potenciál a tím i na generaci elektronů (intenzitu elektrického proudu) a dále na podporu rozvoje desulfurikačních bakterií s následnou tvorbou sulfanu.

Roli zde ale hraje i složení vody, objem ohříváče, výskyt a druhová skladba desulfurikačních bakterií ve zdroji vody a rozvodném systému a možná i další skutečnosti, o kterých dosud nevíme.

ZÁVĚRY

Hlavní příčinou výskytu sulfanu v rozvodu teplé vody při jeho absenci ve studeném rozvodu a zdroji vody je použití hořčíkové elektrody (anody) k ochraně ohříváčů proti korozi ve spojení s činností desulfurikačních bakterií a dalšími faktory. Tyto bakterie redukují sírany a ostatní anorganické kyslíkaté sloučeniny síry na sulfan. K výskytu sulfanu však nedochází automaticky vždy, je-li použita hořčíková anoda a jsou-li přítomny ve vodě sírany a desulfurikující bakterie. Záleží i na dalších faktorech, jako je typ anody, typ ohříváče, složení vody a možná i na jiných okolnostech. To je aktuálně předmětem našeho dalšího šetření v této oblasti.

V současné době lze zatím doporučit následující opatření k eliminaci výskytu sulfanu v teplé vodě. Jedním z nich je nahrazení hořčíkové anody elektrodou z jiného materiálu, např. ze zinku nebo hliníku. Tyto materiály mají nižší elektrodový potenciál a neuvolňují tolik elektronů jako hořčík. Lze též odstranit hořčíkovou anodu úplně, ovšem za cenu zrušení antikorozi ochrany a možného snížení životnosti ohříváče. Jinou možností je volba jiné antikorozi ochrany, než je výše uvedená katodická ochrana obětovanou elektrodou.

Další možnosti již nepředstavují řešení podstaty problému, tj. výskytu sulfanu v teplé vodě v důsledku podpory jeho tvorby hořčíkovou elektrodou. Proto také jejich výsledek, dle zkušeností řady uživatelů, bývá obvykle jen dočasný – po několika týdnech zlepšení se pachové problémy vrací se stejnou intenzitou. Jedním z těchto dalších opatření je termodezinfekce (zahřátí celého objemu vody v ohřivači a rozvodu teplé vody na minimálně 70 °C po několik hodin). Dále přichází v úvahu šoková jednorázová chemická dezinfekce vody chlorem (zbytková koncentrace nejméně 1 mg/l volného chloru) či jiným oxidativním biocidem. Cílem je zlikvidovat desulfurikační bakterie v celém systému teplé vody a ohřivači, popř. i studeném rozvodu vody. Trvalejší efekt by mělo zavedení kontinuální dezinfekce vody, ale to jednak vyžaduje určité náklady a průběžnou údržbu zařízení, jednak pak může být pach i chuť vody nepříznivě ovlivněna samotným chlorem.

Kontakt na autora: frantisek.kozisek@szu.cz

Poděkování: Podpořeno MZ ČR – RVO (Státní zdravotní ústav – SZÚ, IČ 75010330).

Použité zdroje:

- [1] *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*. 9. ed. Williams & Wilkins, Baltimore 1994.
- [2] CORD-RUWISCH, R. a WIDDEL, F. Corroding iron as a hydrogen source for sulphate reduction in growing cultures of sulphate-reducing bacteria. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1986, 25(2): 169-174.
- [3] Kolektiv autorů. *Hygienický význam životních dějů ve vodách*. Praha: Avicenum, 1979.
- [4] LOROWITZ, W. H. a kol. Anaerobic oxidation of elemental metals coupled to methanogenesis by *Methanobacterium thermoautotrophicum*. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26(8): 1606-1610.
- [5] McFARLAND, N. L., PROVIN, T. L. *Hydrogen Sulfide in Drinking Water. Causes and Treatment Alternatives*. Texas A&M Agrilife Extension L-5312,

6-99. Texas A&M University System, b.d. 5 str [online]. Dostupné z: http://publications.tamu.edu/WATER/PUB_water_Hydrogen%20Sulfide%20in%20Drinking%20Water.pdf

- [6] *My Water Smells Like Rot ten Eggs! The Problem: Hydrogen Sulfide*. Navajo County Health Department, Holbrook, Arizona, b.d.
- [7] PITTER, P. *Hydrochemie*. 4. vyd. Praha: Nakladatelství VŠCHT, 2009. s. 579.
- [8] RAJAGOPAL, B. S., LeGALL, J. Utilization of cathodic hydrogen by hydrogen-oxidizing bacteria. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1989, 31(4): 406-412.
- [9] SARIN, P. a kol. Iron corrosion scales: Model for scale growth, iron release, and colored water formation. *J. Environ. Eng.* 2004, 130(4): 364-373.
- [10] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19. ed. APHA, Washington, DC. 1995.
- [11] ŠTĚPÁNEK, M. a kol. *Biologické metody vyšetřování vod ve zdravotnictví*. Praha: Avicenum, 1982. str. 150.
- [12] *Why Does My Water Smell Like Rotten Eggs? Hydrogen Sulfide and Sulfur Bacteria in Well Water*. Minnesota Department of Health, Well Management Section, Environmental Health Division. Saint Paul, b.d.
- [13] Řada napětí kovů [online]. Dostupné z: <http://www.e-chembook.eu/rada-napeti-kovu>

Propan jako chladivo pro malé systémy

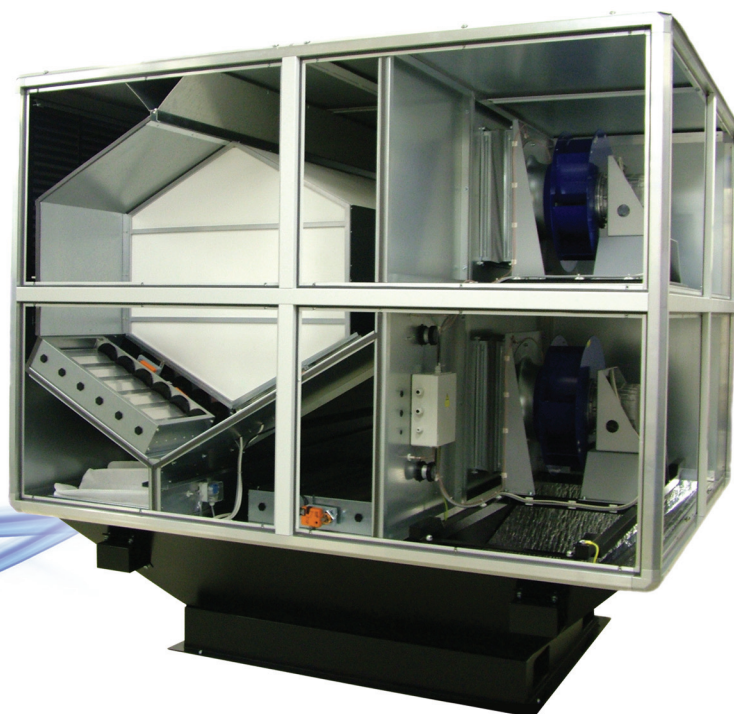
Na červnovém sympoziu Eurammon 2015 ve švýcarském Schaffhausenu bylo jednáno též o úspěšném rozjezdu propanu jako chladiva. Jak uvedl Carsten Hoch z TÜV Süd München, je z technického i ekonomického pohledu užití propanu pro malé uhlovodíkové systémy s plněním do 5 kg přirozeným řešením pro domovy i řemesla. U kompaktních zařízení tepelných čerpadel vzduch/voda a vzduchem chlazených vodních chlazení s plněním do 2,5 kg jsou propanová zařízení vhodná i navzdory zvláštním bezpečnostním standardům pro použití v domovních aplikacích. Podle Sigurda Schillera z Johnson Controls dosahují propanová zařízení výhodných hodnot EER 2,12 proti technologiím s R410 s EER 1,76.

Pramen: CCI 09/2015, s. 31

(AB)



BETA 9/7



- Obousměrná větrací jednotka s nastavitelným vzduchovým výkonem do 7500 m³h⁻¹
- Volná oběžná kola s EC motory s proměnlivými otáčkami
- Protiproudý deskový rekuperační výměník s účinností rekuperace až 75%
- Pro zvýšení komfortu možnost vybavení kondenzačním plynovým teplovodním kotlem
- Automatické řízení a regulace jednotek s možností připojení k síti Ethernet
- Distribuce vzduchu dálkově ovládanou tryskovou vyústkou