

Danni alla salute umana causati dall'idrogeno solforato

Maria Rita D'Orsogna,¹ and

Thomas Chou²

¹*Department of Mathematics,*

California State University at Northridge,

Los Angeles, CA 91330-8313

²*Department of Biomathematics,*

David Geffen School of Medicine, University of California,

Los Angeles, CA 90095-1766

(Dated: November 8, 2007)

I. INTRODUZIONE

Questo documento si propone di illustrare ad un pubblico non specializzato gli effetti sulla salute umana causati dal contatto con l'idrogeno solforato, di sigla chimica H_2S . L'idrogeno solforato si pone come il sotto-prodotto principale dell'opera di idro-desulfurizzazione del petrolio e può essere presente sia sottoforma di componente intrinseca del petrolio naturale, sia come sostanza di risulta durante la sua lavorazione. Alla luce dei proposti progetti di estrazione, lavorazione ed incanalamento del petrolio ad Ortona, è dunque necessario comprendere in maniera approfondita quali siano le conseguenze dell' H_2S sulla nostra salute e sul nostro territorio.

La letteratura scientifica è unanime nel riconoscere la tossicità dell' H_2S . Una esposizione ad alte dosi può anche provocare la morte istantanea. Poiché la proposta zona di realizzazione del *centro oli* Eni di Ortona è densamente abitata, l'eventualità di fuga di quantità considerevoli di H_2S dagli impianti di idro-desulfurizzazione presenterebbe rischi notevoli per la popolazione locale. Esiste infatti ampia documentazione di accidentale emissione di H_2S da impianti di lavorazione del petrolio, anche in tempi recenti [1].

L'evidenza medico-scientifica mostra inoltre come anche un contatto quotidiano con basse dosi di H_2S , dell'ordine di grandezza delle normali immissioni nell'atmosfera da un centro di idro-desulfurizzazione, possa essere di alta tossicità sia per la salute umana che per quella animale e vegetale. Lo scopo di questo documento è di riassumere i principali risultati scientifici degli ultimi anni in merito agli effetti dell' H_2S sugli esseri viventi. Nel corso della nostra analisi presenteremo le condizioni di vita nelle immediate vicinanze di altri centri di idro-desulfurizzazione in diverse parti del mondo che possono presentare dei paralleli con la realtà geografica e petrolifera di Ortona.

L'evidenza scientifica vagliata porta alla conclusione che anche livelli di H_2S al di sotto delle norme stabilite per legge hanno gravissime potenzialità nocive per la popolazione. L' H_2S , classificato ad alte concentrazioni come veleno, a basse dosi può causare disturbi neurologici, respiratori, motori, cardiaci e potrebbe essere collegato ad una maggiore incorrenza di aborti spontanei nelle donne. A volte questi danni sono irreversibili. Da risultati recentissimi emerge anche la sua potenzialità, alle basse dosi, di stimolare la comparsa di cancro al colon.



FIG. 1: *A sinistra una veduta aerea del centro di idro-desulfurizzazione del petrolio a Grossenkneten, in Germania. Al centro vigneti tipici d'Abruzzo. A destra una veduta aerea del centro di idro-desulfurizzazione del petrolio a Viggiano, in Basilicata.*

Il nostro lavoro sarà organizzato secondo il seguente schema: per dare un contesto alla provenienza dell' H_2S e le motivazioni che portano alla sua sintesi, risumeremo brevemente le origini ed il ciclo lavorativo del petrolio, le varie tecniche per raffinarlo e per giungere ai suoi derivati di uso comune. Distingueremo fra diversi tipi di petrolio, soffermandoci maggiormente sul 'petrolio amaro', cioè ad alta concentrazione di zolfo. Questa è la tipologia di petrolio presente ad Ortona. Discuteremo brevemente come opera un centro di idro-desulfurizzazione e infine elencheremo tutti i potenziali danni per la salute dei lavoratori, degli abitanti nelle zone limitrofe e per i cicli biologici locali.

II. IL PETROLIO

La parola petrolio deriva dal latino *petra - oleum*. Il petrolio è un liquido naturale di origine fossile che si trova in varie formazioni sottostanti la crosta terrestre. La sua sintesi è dovuta alla degradazione di sostanze organiche marine che si sono sedimentate nel corso dei millenni. È per questo che la maggior parte dei giacimenti petroliferi furono, o sono tuttora, coperti dal mare [2]. Allo stato naturale, il petrolio è un composto di idrocarburi e di altri elementi, quali zolfo, ossigeno ed azoto. Gli idrocarburi sono molecole lineari o circolari interamente fatte di carbonio e di idrogeno: le più semplici sono di stoichiometria C_5H_{12} , le più complesse possono arrivare fino a $C_{18}H_{38}$. In genere questi idrocarburi danno al petrolio una consistenza molto viscosa ed un colore nerastro, anche se diverse composizioni possono portare a diverse gradazioni cromatiche. I composti di carbonio e di idrogeno che polimerizzano in molecole più brevi sono in genere chiamati gas naturali liquidi. Un esempio di gas

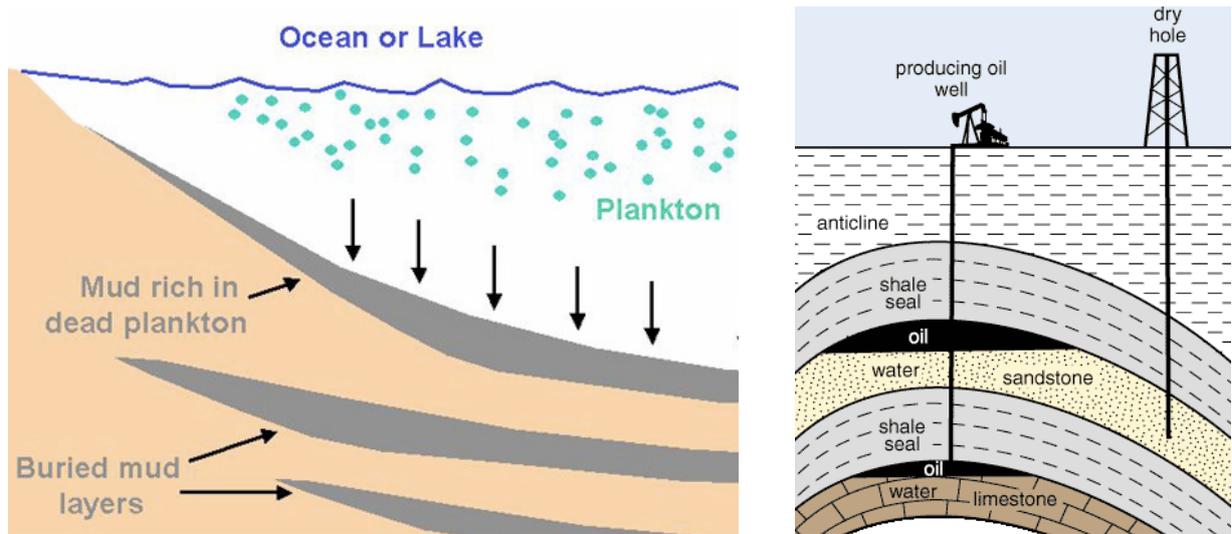


FIG. 2: A sinistra: Schema della formazione di petrolio da sedimenti organici marini, spesso plankton, mescolato a fango. A destra: Nel corso dei millenni vari strati di acqua, sabbia, calcare e pietra possono depositarsi creando strati di petrolio fossile.

naturale liquido è il metano, di composizione stoichiometrica CH_4 . Il petrolio è ampiamente utilizzato come fonte di energia, specialmente come carburante, vista la versatilità degli idrocarburi e l'abbondanza di energia che rilasciano durante la combustione. Il petrolio è anche utilizzato come materia prima per molti altri prodotti chimici, fra cui plastica, paraffina, fertilizzanti, solventi e farmaceutici.

Poichè la formazione degli idrocarburi è dovuta a una serie di processi chimici ed organici evoluti su tempi di durata geologica, è molto raro che il petrolio estratto sia allo stato puro: gli idrocarburi non sono praticamente mai della medesima composizione ed occorre separare le varie molecole a seconda della lunghezza, oltre che da impurità di vario genere. Spesso, a parte ossigeno, zolfo, azoto e metalli in piccola quantità è anche possibile che vi sia della sabbia. È questo il caso, ad esempio, dei giacimenti petroliferi nell'Alberta, in Canada. Una miscela tipica di petrolio contiene circa l'84 % di carbonio, il 14 % di idrogeno, fra l'1 e il 3% di zolfo e tracce di azoto, ossigeno ed altri minerali e sali [3]. Delle sostanze sulfuree le predominanti sono l'idrogeno solforato (l' H_2S), i solfati e i disolfiti (dove una o due molecole di zolfo sono chimicamente legate ad un idrocarburo) e lo zolfo puro. Il petrolio viene classificato a seconda della sua viscosità e della sua composizione chimica. In particolare, il petrolio viene definito 'dolce' se la concentrazione di zolfo è inferiore all' 1%,



FIG. 3: A sinistra: Un pozzo di estrazione ed un impianto di distillazione del petrolio negli Stati Uniti. Le diverse colonne raccolgono idrocarburi di diversa composizione stoichiometrica. A destra: alcune sostanze chimiche che fungono da catalisi nel processo di conversione per trasformare le caratteristiche specifiche degli idrocarburi, ed alcuni derivati del petrolio.

mentre viene detto ‘amaro’ se le concentrazioni zolfuree sono più elevate [4]. La presenza di zolfo rende il petrolio molto più viscoso. Questo richiede una maggior lavorazione per rendere i suoi derivati di uso comune (benzina, oli lubrificanti e via dicendo) conformi agli standard ambientali occidentali. Lo zolfo è infatti fortemente nocivo alla salute umana [5].

L’unità di misura per valutare la viscosità del petrolio è la cosiddetta *API gravity*, come stabilito dall’American Petroleum Institute [6]. Questo è un valore compreso fra i 18 ed i 36 gradi per il petrolio. Più basso è l’indice API più pesante e viscosa è la sostanza stessa. I petroli saturi di zolfo hanno un valore API inferiore a 22. Quelli più leggeri hanno valori di API maggiori di 31. Si stima che il greggio che verrà estratto ad Ortona sarà saturo di residui zolfurei, e perciò di alta viscosità [7]. Sarà dunque su questo tipo di petrolio che soffermeremo la nostra analisi. Seguendo la nomenclatura internazionale ci riferiremo al potenziale greggio di Ortona come ‘petrolio amaro’.

III. PURIFICAZIONE DEL PETROLIO

La lavorazione del petrolio allo scopo di produrre sostanze utili, richiede vari tipi di interventi, a seconda della sua composizione chimica. Questi processi sono riassunti in: *distillazione*, *conversione* e una possibile *idro-desulfurizzazione*. Per il petrolio amaro il processo di raffinamento inizia con un pre-trattamento del petrolio per eliminare lo zolfo, la idro-desulfurizzazione. Il greggio deve essere depurificato dallo zolfo per diversi motivi. La

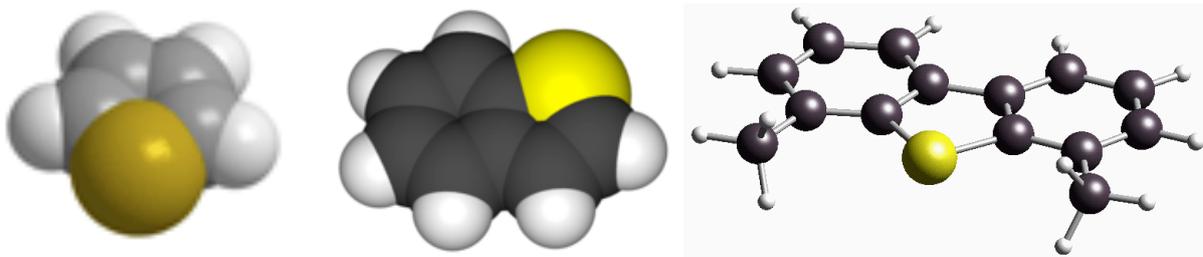


FIG. 4: Molecole di tiofene C_4H_4S , benzotiofene, C_8H_6S e dibenzotiofene, $C_{12}H_8S$. Le particelle gialle rappresentano lo zolfo che deve essere eliminato durante l'idro-desulfurizzazione.

combustione di derivati del petrolio (benzina e altri carburanti) dove lo zolfo non è stato eliminato causa il rilascio di questa sostanza nell'atmosfera. Tramite varie reazioni chimiche esso si trasforma in SO_2 , diossido di zolfo, che è un forte inquinante ambientale [5]. Questo è il caso dei prodotti petroliferi cinesi, dove di prassi il greggio non è sottoposto agli stessi trattamenti di desulfurizzazione che nei paesi occidentali. Il diossido di zolfo generato dalla combustione di idrocarburi commercializzati è la causa maggiore di inquinamento delle città cinesi [8]. Un altro motivo per cui il petrolio deve essere depurato dallo zolfo è che alle alte concentrazioni lo zolfo impedisce ai derivati petroliferi, in particolare alla benzina, di raggiungere elevati tassi di ottani, bloccando le necessarie reazioni chimiche a raggiungere il livello desiderato. Inoltre, a causa della sua elevata viscosità, il trasporto via oleodotto del petrolio amaro è molto difficile e costoso. La presenza di zolfo rende inoltre il greggio fortemente corrosivo e tende a danneggiare gli oleodotti. Si preferisce dunque procedere alla sua idro-desulfurizzazione in loco, nei pressi del luogo di estrazione. Ad Ortona, il proposto centro di idro-desulfurizzazione è previsto essere un terreno di 12 ettari (120,000 metri quadrati) in contrada Feudo, a qualche centinaio di metri dal mare [9].

Successivamente alla fase di idro-desulfurizzazione, il petrolio può essere sottoposto al processo di distillazione per separare i vari idrocarburi di lunghezza diversa. Qui il greggio viene portato alle alte temperature dove il petrolio bolle e vengono formate varie fasi gassose. Le diverse catene di idrocarburi volatilizzano a temperature diverse, cosicché fissando la temperatura si può di volta in volta vaporizzare una diversa componente. Una volta separata in forma gassosa la componente desiderata, si può ricondennarla in modo da ottenere una miscela liquida pura. Ad esempio, il kerosene si ottiene portando il greggio fra i 170 e i $300^\circ C$, la benzina fra i 40 e i $200^\circ C$ gli oli lubrificanti fra i 300 e i $370^\circ C$ [10].

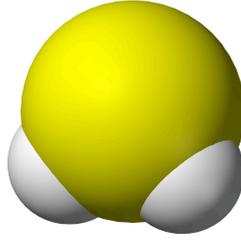


FIG. 5: Molecola di H_2S , il prodotto finale del processo di desulfurizzazione del petrolio, spesso presente disciolto nel petrolio allo stato naturale. La particella gialla rappresenta lo zolfo e quelle bianche l'idrogeno. In forte dosi, l' H_2S è fortemente nocivo alla salute umana. La maggior parte dell' H_2S prodotto nei centri di idro-desulfurizzazione viene trasformato in zolfo liquido, ma perdite, residui ed emissioni nell'ambiente sono inevitabili.

È anche possibile trasformare alcuni idrocarburi più complessi 'spezzandoli' in polimeri più corti o viceversa 'unendo' polimeri più corti per crearne di più lunghi. A volte si può anche modificare la struttura chimica di un determinato idrocarburo. Questi processi prendono il nome di *cracking*, *unificazione*, e *alterazione*, rispettivamente, e possono avvenire grazie a processi termici o di catalisi. Nel loro complesso queste modifiche specifiche vengono dette di conversione del greggio e sono essenziali per l'ottimizzazione delle percentuali di prodotto finale [10]. Ad esempio, dopo il processo di distillazione, in genere solo il 40% di un barile di petrolio è in forma utilizzabile per produrre benzina. La conversione fa sì che il rimanente 60% possa essere chimicamente modificato così da elevare l'efficienza di benzina prodotta per barile. I derivati ottenuti sono di nuovo trattati per eliminare ulteriori tracce di impurità e sono ora pronti per essere commercializzati o mescolati a piacimento.

IV. PRE-TRATTAMENTO DI IDRO-DESULFURIZZAZIONE DEL PETROLIO

La proposta per il petrolio amaro di Ortona è di idro-desulfurizzarlo in un apposito centro di idro-desulfurizzazione da realizzarsi in contrada Feudo. L'idro-desulfurizzazione è un processo in cui l'aggiunta di idrogeno in una soluzione contenente carbonio legato a zolfo, causa la dissociazione del loro legame chimico. Ad esempio, il processo di idro-desulfurizzazione dell'etano è il seguente:

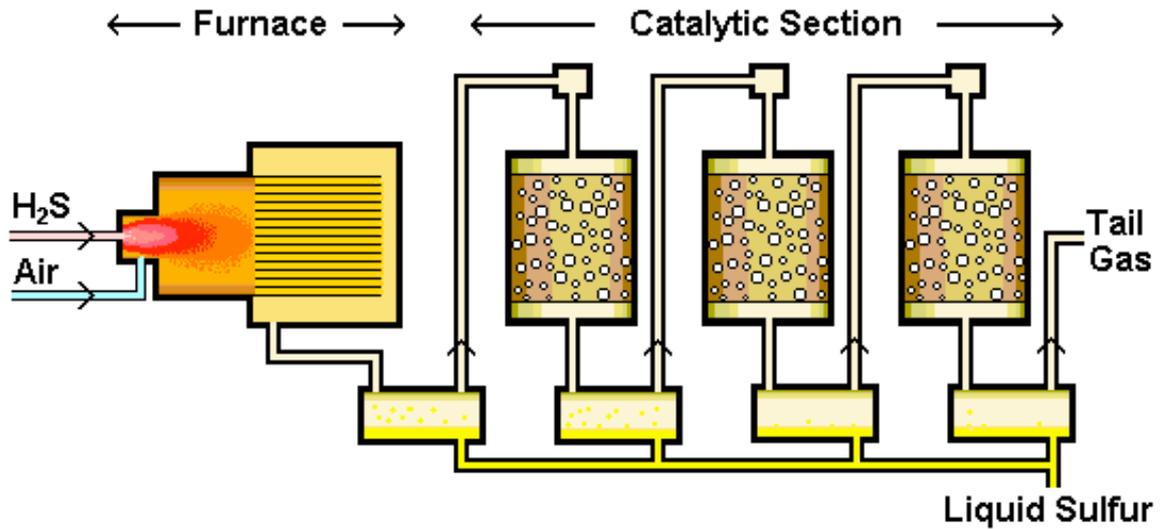
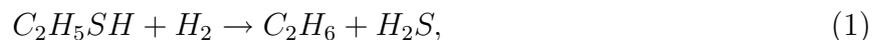


FIG. 6: Il ciclo del processo Claus, in questo caso a tre trasformazioni intermedie, produce zolfo liquido e gas residuali detti “tail gasses”. Questi ultimi, carichi di residui di H_2S vengono successivamente immessi in un inceneritore a da qui dispersi nell’atmosfera.



dove partendo da una molecola di etanolo (C_2H_5SH) ed aggiungendo idrogeno (H_2) si ottengono etano (C_2H_6) ed idrogeno solforato (H_2S). Il processo di idro-desulfurizzazione avviene fisicamente in un reattore a temperatura elevata, fra i 300 e i 400°C, e sotto condizioni di alta pressione, fra le 30 e le 130 atmosfere. Per fare un paragone, la pressione che sentiamo normalmente è di una atmosfera. Spesso è anche presente un catalizzatore che tende ad accelerare la reazione chimica. I più tipici catalizzatori sono a base di ossido di alluminio, cobalto e molibdenio. Per altri idrocarburi di composizione diversa, reazioni simili a quella schematizzata in Eq. 1 portano, similmente, alla produzione di idrocarburi desulfurizzati liquidi e di idrogeno solforato. Alcune delle sostanze più comuni sono il tiofene C_4H_4S , il benzotiofene C_8H_6S ed il dibenzotiofene $C_{12}H_8S$. Per questi ultimi il processo di idro-desulfurizzazione presenta particolari difficoltà [11].

I prodotti della reazione di idro-desulfurizzazione sono successivamente sottoposti ad un sistema di raffreddamento ad acqua. La pressione viene successivamente abbassata a circa tre

atmosfera. Nella fase finale, la miscela viene immessa in un separatore dove l'idrocarburo viene separato dai gas di risulta. Dopo il raffreddamento, oltre all' H_2S è presente anche idrogeno allo stato puro. Quest'ultima sostanza viene riutilizzata nel processo di idro-desulfurizzazione in Eq. 1. L'idrogeno solforato viene poi trasformato in sodio puro tramite il cosiddetto processo Claus [12]. Qui, parte dell' H_2S viene bruciato per creare diossido di sodio a circa $300^\circ C$. Questo viene poi mescolato con il rimanente H_2S alla presenza di un catalizzatore per creare zolfo allo stato puro. Il processo di bruciamento è in genere visibile all'esterno del complesso di idro-desulfurizzazione sotto forma di una perenne fiamma di combustione. Lo schema chimico è il seguente:



Il ciclo Claus può essere ripartito in tre fasi differenti, invece che le due qui riportate. A seconda del processo, e di ulteriori accorgimenti si può riconvertire fino al 95 - 97% di idrogeno solforato, che viene così trasformato in S_2 , cioè in zolfo liquido [13]. Quest'ultimo può essere messo in stoccaggio, venduto o trasportato altrove. È di fondamentale importanza notare che non tutto l' H_2S viene eliminato nel processo Claus, e che i residui di idrogeno solforizzato vengono immessi in un inceneritore che rilascia i residui direttamente nell'atmosfera. Il gran numero di brevetti rilasciati di recente e riguardo nuove tecniche che ripetutamente cercano di innalzare la soglia di recupero dell' H_2S è una prova del fatto che il problema di un totale e corretto smaltimento dell'idrogeno solforato è ancora irrisolto [14].

V. EMISSIONI DI IDROGENO SOLFORATO NELL'ARIA

Tutte le operazioni di trattamento dei prodotti petroliferi, a qualsiasi livello, hanno la possibilità di emettere quantità più o meno abbondanti di idrogeno solforato, sia sottoforma di disastri accidentali, sia sottoforma di un continuo rilascio all'ambiente durante le fasi di estrazione, stoccaggio, lavorazione e trasporto del petrolio [15]. Durante la fase di estrazione del petrolio, la naturale componente di H_2S può essere rilasciata in atmosfera nel punto



FIG. 7: Pozzi di petrolio in varie parti del mondo. A sinistra una schematizzazione del processo di estrazione. L'ultima immagine è il pozzo uno di Cerro Falcone nei pressi del centro oli di Viggiano, in Basilicata.

esatto in cui il petrolio lascia il pozzo a causa di inevitabili perdite alle sigillazioni, oppure durante il trasporto in loco tra il pozzo e le varie unità di stoccaggio pre-trattamento, generalmente operato via oleodotto. Anche durante le varie fasi di de-sulfurizzazione ci sono forti possibilità di perdite di H_2S a causa di inevitabili logorii e corrosione. Questi diventano più probabili se l'estrazione del petrolio è accompagnata all'uso di materiali scadenti e senza la adeguata manutenzione. L' H_2S infatti è un forte corrosivo. Anche durante i vari processi di pressurizzazione, riscaldamento e di raffreddamento dell' H_2S è possibile che vi siano delle fuoriuscite di questa sostanza, specie se i vari parametri di controllo non sono adeguatamente fissati. I contenitori di stoccaggio possono inoltre rilasciare H_2S a causa di normale volatilizzazione, a causa di cambiamenti di volume dovuti al modificarsi della temperatura fra il giorno e la notte, o durante le operazioni di riempimento. Anche i contenitori delle acque di risulta possono essere contaminati dall' H_2S , sia sottoforma di acqua ottenuta durante i processi di estrazione e lavorazione o a causa di batteri che possono degradare altre impurità sulfuree presenti nelle acque di scarico e produrre H_2S [16]. Inoltre, molto spesso i residui del process Claus, cioè H_2S non trasformato in zolfo puro, vengono immessi direttamente nell'atmosfera.

L' H_2S può essere immesso nell'aria anche a causa di irregolarità nel funzionamento dei pozzi, che spesso possono accidentalmente rilasciare petrolio in maniera incontrollata e violenta. Quelli che in inglese vengono chiamati "well blowouts" (scoppiamento dei pozzi) sono processi molto comuni nell'industria petrolifera, dovuti al mancato funzionamento delle

valvole di sicurezza. Gli scoppi possono anche essere così sostenuti da non poter essere direttamente estinti. Episodi di “well blowouts” si sono avuti nel centro Agip a Trecate (Novara) nel 1994 [17], dove viene estratto petrolio dolce. Si stima che un area di circa cento chilometri quadrati fu inquinata da questo scoppio. Molti dei terreni interessati erano a coltivazione agricola e a tutt’oggi non sono più praticabili [18]. Altri episodi di scoppio dei pozzi petroliferi in Italia, si sono registrati in Basilicata, presso il pozzo Policoro 1 [19] nel 1991 e Monte Foi 1, in seguito al quale quest’ultimo fu chiuso. Altri episodi più recenti di accidentale immissione di H_2S in Lucania riguardano preoccupanti perdite nel 2002 e nel 2005 [1]. Da ultimo, una volta che i pozzi abbiano terminato il proprio ciclo produttivo (che ad Ortona si stima essere di 15 anni), i pozzi possono continuare ad emettere H_2S di residuo se le operazioni di sigillamento dei pozzi non sono eseguite e monitorate con la massima cautela e prevenzione. Altre possibili fonti di emissione di H_2S nell’aria possono essere cartiere, aziende di trattamento dei rifiuti urbani, allevamenti suini e altre industrie manifatturiere, nonché processi naturali quali emissioni vulcaniche e processi di fermentazione. Si calcola però che le emissioni di H_2S nell’atmosfera a causa dell’attività umane e non naturali, siano in larga parte dovuti a processi di scala industriale, spesso legati all’estrazione e alla lavorazione del petrolio [20].

Nel rapporto dell’ Agenzia americana per la protezione dell’ambiente [21], detta *EPA*, si afferma che “esiste una sostanziale potenzialità da parte degli impianti legati alla lavorazione del petrolio di immettere H_2S in maniera costante nell’atmosfera” [16]. La possibilità di venire in contatto con l’ H_2S aumenta notevolmente per le popolazioni in vicinanza dei centri di lavorazione del petrolio. Il Centro americano per il controllo e la prevenzione delle malattie [21], detto *CDC*, e l’Agenzia americana per il catalogamento delle sostanze tossiche e delle malattie [21], detta *ATSDR*, riportano che i cittadini che vivono nelle vicinanze di centri dove si lavora il petrolio sono in genere esposti a livelli di H_2S più alti del normale, e che il metodo principale di esposizione è la respirazione di aria che contiene livelli di H_2S che spesso vanno oltre le 90 parti per bilione (90 ppb o anche 0.09 ppm) [22]. Mille parti per bilione sono equivalenti a una parte per milione (1 ppm). Il rapporto è dunque $1 \text{ ppm} = 1000 \text{ ppb}$. Valori tipici nei centri urbani sono al massimo di 0.33 ppb e possono essere anche inferiori allo 0.02 ppb in zone non urbanizzate. Nelle vicinanze di centri di lavorazione del petrolio, fra cui impianti di idro-desulfurizzazione i livelli di H_2S possono dunque essere 300 volte maggiori che in una normale città del mondo occidentale.

Recentemente, a causa dell'progressiva presa di coscienza dei problemi salutari e ambientali connessi all' H_2S , alcuni stati americani hanno abbassato la soglia massima legale di presenza di H_2S nell'atmosfera. Nello stato della California il limite legale è di 30 ppb (0.03 ppm). Nello stato dell'Alberta, in Canada, il limite legale è di 20 ppb (0.02 ppm). Il governo federale degli Stati Uniti d'America consiglia di fissare il limite massimo ad 1 ppb (0.001 ppm) [23].

VI. L'IDROGENO SOLFORATO

L'idrogeno solforato è una sostanza fortemenete velenosa, la cui tossicità è paragonabile al cianuro. A temperatura ambiente, ed alle basse concentrazioni, l'idrogeno solforato è un gas incolore e che emana un caratteristico odore di uova marcie. Il gas è infiammabile, e brucia con una fiamma bluastro a temperature superiori ai 260 °C. Concentrazioni di H_2S nell'aria superiori al 4% sono esplosive. I tipici valori di H_2S tipicamente immessi nell'atmosfera da processi naturali sono inferiori ad 1 ppb (una parte per bilione) [22]. Metà della popolazione è capace di riconoscere l'odore acre dell' H_2S già a concentrazioni di 8 ppb, e il 90% riconosce il suo tipico odore a 50 ppb. L' H_2S diventa però inodore a concentrazioni superiori alle 100 ppm (100 parti per milione) perchè immediatamente paralizza il senso dell'olfatto [26]. A dosi inferiori, fra gli 8 ppb e le 100 ppm, si riportano molti casi di difficoltà olfattive. L'effetto desensibilizzante dell'odorato è uno degli aspetti più insidiosi dell' H_2S perchè alle più alte e, potenzialmente mortali concentrazioni, la sostanza non è più percettibile ai nostri sensi. Nella tabella sottostante si riportano i principali effetti dell' H_2S a fronte di varie concentrazioni in aria come riportati dalla Commissione americana per gli effetti medici e biologici degli inquinanti ambientali, in particolare dalla Sottocommissione per l'idrogeno solforato [24]:

Effetti dell' H_2S a varie concentrazioni in aria:

Soglia dell' attivazione dell' odorato	0.05 ppm (= 50 ppb)
Odore offensivo	3 ppm
Soglia dei danni alla vista	50 ppm
Paralisi olfattoria	100 ppm
Edema polmonare, intossicazione acuta	300 ppm
Danni al sistema nervoso, apnea	500 ppm
Collasso, paralisi, morte immediata	1000 ppm

L'idrogeno solforato è un gas irritante e poichè agisce su molti organi del corpo umano, è considerato una sostanza tossica a largo spettro [25]. Le parti interessate sono le membrane mucose (occhi e naso) e le parti del corpo umano che richiedono maggiori quantità di ossigeno, come polmoni e cervello. Gli effetti dell' H_2S sono simili a quelli del cianuro, poichè interferisce coi processi di respirazione: in presenza di forte dosi di H_2S le cellule umane non ricevono ossigeno a sufficienza e muoiono [26]. Il corpo umano normalmente reagisce alla presenza di H_2S trasformandolo in zolfo allo stato puro e in tiosolfati che poi raggiungono il sangue o il fegato [26]. Se la quantità di H_2S è però troppo elevata, la naturale capacità del corpo umano di disintossicarsi non è più sufficiente e la tossicità diventa letale. I metodi di smaltimento naturali di una continuata immissione di H_2S non sono ben conosciuti, ma esiste una forte evidenza medica che una continua immissione di H_2S nel corpo possa essere nociva alla salute. I modi con cui l' H_2S entra nel corpo umano sono tre [24]:

- i) per inalazione attraverso i polmoni;
- ii) per via orale, specialmente dalla digestione di sostanze contaminate assorbite nel tratto intestinale, prima fra tutte l'acqua;
- iii) attraverso la pelle.

Esposizioni fra le 100 e le 150 ppm di H_2S causano l'infiammazione alla cornea e la congiuntivite, irritazione agli occhi, lacrimazione e tosse. La principale via di ingresso dell' H_2S nel

corpo umano è per via inalatoria. È stato mostrato come l' H_2S ritardi la naturale azione di rimarginamento delle ferite alla pelle e provochi irritazioni e pruriti alla pelle. Altri problemi di salute collegate alla presenza di H_2S sono la perdita di coscienza, la cessazione momentanea del respiro e la morte. Ad alte concentrazioni H_2S è un asfissiante. Fra gli effetti non-letali, i danni sono di natura neurologica e polmonare. L' H_2S causa vertigini, svenimenti, confusionsi, mal di testa, sonnolenza, tremori, nausea, vomito, convulsioni, pupille dilatate, problemi di apprendimento e concentrazione, perdita di conoscenza. Fra i danni di natura polmonare i sintomi ricorrenti sono edema polmonare, rigurgiti di sangue, tosse, dolori al petto, difficoltà di respirazione [27]. Più specificatamente:

A. Danni per inalazione:

Alle basse concentrazioni: tosse, mancanza di respiro, raffreddori, bronchite, affaticamento, ansietà, bronchite, irritabilità, declino intellettuale, mancanza di concentrazione, difetti della memoria e dell'apprendimento, modifiche nel senso dell'olfatto e nelle capacità motorie, mancanza di fiato, danni ai polmoni [22, 29–33], anche permanenti. Alle alte concentrazioni: edema polmonare, collasso cardiaco, paralisi dell'olfatto e la morte [28, 29, 35–37].

B. Danni alla pelle:

Il contatto diretto con H_2S allo stato liquido può causare il congelamento permanente della pelle, presenza di vesiche e morte dell'epidermide [28, 37, 38]. Spesso l'esposizione prolungata alle basi dosi può anche causare pruriti e irritazioni. La quantità di H_2S che entra nel sistema circolatorio umano a causa di esposizioni tattili è molto inferiore rispetto a quella immessa per respirazione.

C. Danni agli occhi:

Una delle conseguenze più comuni di una esposizione all' H_2S è l'irritazione degli occhi, anche ad esposizioni basse. Fra i sintomi più comuni: lacrimazione, congiuntiviti, bruciori, sensibilità alla luce ulcerazione e mancanza di messa a fuoco [28, 29, 37, 39–42]. Questi effetti a volte sono irreversibili.

D. Danni al sistema nervoso e respiratorio

Alle basse concentrazioni si registrano: danni ai tempi di reazione, equilibrio, riconoscimento cromatico, velocità e coordinamento motorio. Si registrano elevati livelli di irritabilità, stati di depressione, confusione, perdita di appetito, mal di testa, scarsa memoria, svenimento, tensione, ansia ed affaticamento [30, 33, 34, 43, 44].

A seguito dei primi disturbi riportati fra le popolazioni esposte all'idrogeno solforato, molti studi scientifici hanno cercato di indagare ulteriormente gli effetti dell' H_2S sulla popolazione. Nella seguente tabella riportiamo i maggiori studi degli ultimi anni dove sono stati studiati gli effetti del H_2S ad alte e basse concentrazioni sulle popolazioni esposte.

Concentrazione	Durata esposizione	Effetti e documentazione medica
0.0057 ppm	cronica e collettiva *	bruciori agli occhi e al naso, tosse mal di testa [45]
0.003 - 0.02 ppm	immediata	odore sgradevole [16]
0.01 ppm	cronica e collettiva *	difetti neuropsicologici [25]
0.1 - 1 ppm	non riportato *	ritardi verbali, problemi motori, di coordinazione ad occhi chiusi, di riconoscimento cromatico e debilitazione della presa manuale [46]
0.2	non riportata	odore chiaramente distinguibile [47]
0.250 - 0.300 ppm	prolungata	disturbi olfattivi [48]
1 - 5 ppm	non riportata *	disturbi all'equilibrio, alla coordinazione, nel riconoscimento cromatici, debilitazione della presa manuale, riflessi lenti, stato confusionale [46]
2 - 8 ppm	cronica e collettiva *	malesseri, irritabilità, mal di testa, insonnia, nausea, irritazione alla gola, respiro affannato, irritazione degli occhi, diarrea, mancanza di appetito [16]
10 ppm	10 minuti	irritazione agli occhi, alterazioni chimiche nel sangue e nei muscoli [20]
maggiore di 30 ppm	prolungata	affaticamento, paralisi dell' olfatto [49]
50 ppm	non riportata	irritazione degli occhi e nella respirazione [47]
50 - 100 ppm	prolungata	irritazione agli occhi: congiuntiviti acute, sensibilità alla luce, appannamento della vista, lacerazione della cornea [16, 48]
150 - 200 ppm	non riportata	paralisi del nervo olfattorio [16]

Concentrazione	Durata esposizione	Effetti e documentazione medica
200 ppm	non riportata	irritazione delle mucose e dei canali respiratori [49]
250 ppm	non riportata	danni ad organi vitali e al sistema nervoso, rallentamento del metabolismo cellulare [16]
250 ppm	prolungata	possibile edema polmonare [48]
320 - 530 ppm	non riportata	edema polmonare con rischio di morte [46]
500 ppm	30 minuti	sintomi sistemici febbre, sudorazione notturna, mancanza di appetito [47]
500 -1000 ppm	immediata	stimolazione del sistema respiratorio, iperpnea - respiro forte e irregolare apnea - cessazione del respiro [16]
750 ppm	immediata	svenimento, morte [47]
1000 ppm	immediata	collasso immediato, paralisi respiratoria morte [16, 47]
750 - 1000 ppm	immediata	collasso immediato, possibilità di sopravvivenza alla cessazione dell'esposizione altrimenti paralisi respiratoria fatale [48]
1000 - 2000 ppm	non riportata	collasso immediato con paralisi respiratoria morte [46]
5000	immediata	morte istantanea [47]

I dati contrassegnati dagli asterischi sono ottenuti tramite le dichiarazioni di popolazioni costantemente a contatto con sorgenti di H_2S . È molto probabile che gli effetti su citati possano manifestarsi nella popolazione attorno al centro oli di Ortona, considerate le basse ma costanti emissioni di H_2S che saranno inevitabilmente collegate all'impianto di idro-desulfurizzazione ad al fatto che l'impianto di idro-desulfurizzazione sorgerà nei pressi del centro abitato.

VII. STUDI RECENTI SULLE ESPOSIZIONI ACUTE DI H_2S

Nella presente sezione riassumeremo i maggiori e più recenti studi sulla tossicità e sui rischi alla salute a causa dell'esposizione da H_2S ad elevate dosi. Alcuni degli studi sotto elencati fanno riferimento a specifiche fuoriuscite da impianti di idro-desulfurizzazione, altri invece si riferiscono a diversi tipi di impianti industriali. La provenienza dell' H_2S è però irrilevante in questo contesto, visto che gli effetti sull'uomo dell'idrogeno solforato sono indipendenti dalla fonte di immissione nell'aria. Nella letteratura scientifica c'è un'abbondanza di testimonianze e studi sulla tossicità dell' H_2S oltre a quelle qui riportate [34, 53, 54]. Ciò rende doveroso conoscere a fondo gli effetti dell' H_2S quando si desidera esporre la popolazione alla costruzione di idro-desulfurizzatori in località densamente abitate come ad Ortona. In casi di accidentali perdite è forte il rischio che la popolazione sia esposta ad alti tassi di H_2S . La passi comuni negli Stati Uniti e in altre nazioni europee è di dotare le cittadine vicino a questi impianti di piani di evacuazione per la popolazione. Recentemente, l'episodio di fuga di gas da Viggiano, il cui centro oli è più distante dalla popolazione che non ad Ortona, ha spinto le autorità locali a prendere in considerazione di redarre un piano di emergenza e di evacuazione [1]. Dalla letteratura medico-scientifica è evidente come le popolazioni più vulnerabili siano anche quelle che corrono i maggior rischi di salute, fra cui bambini [50], e persone con problemi di cuore [51] o di asma [52].

A. Fuller, 2000

In questo studio sono state vagliate tutte le morti negli Stati Uniti d'America dovute al contatto con H_2S . Le morti registrate nel periodo 1984-1994, e direttamente imputabili al contatto con l'idrogeno solforato, sono di 80 individui. Altri studi forensici documentano la morte istantanea per esposizione all' H_2S [26, 53].

B. Hessel, 1997 & Milby, 1999

In questo studio è stata esaminata la salute di 175 lavoratori di un centro di idro-desulfurizzazione dell'Alberta, in Canada. Un terzo di essi sono stati esposti all' H_2S ed hanno sofferto di perdita di conoscenza a causa di inalazioni dirette, accidentali e massicce di H_2S [48]. Simili esperienze di perdita di conoscenza sono state riportate in altri studi

[55]. Gli effetti a lungo termine di questi mancamenti sebbene probabili, non sono stati quantificati.

C. Kilburn, 1989 fino ad oggi

Il Prof. Kilburn ha dedicato la maggior parte della sua carriera medico-scientifica allo studio degli effetti nocivi dei derivati chimici, in particolare dell' idrogeno solforato, sulla salute umana. È stato per venticinque anni il direttore del laboratorio di scienze dell'ambiente alla Keck School of Medicine dell' Università della California del Sud a Los Angeles, ed è autore di più di 250 articoli e tre libri sugli effetti tossici di sostanze chimiche sul corpo umano [56]. Nel 1997 studiò pazienti che erano sopravvissuti alla perdita dei sensi dopo avere inalato forti quantità di H_2S . I suoi studi mostrano come la attività cerebrali dei pazienti fossero state fortemente incapacitate, in modo permanente, dall'esposizione all'idrogeno solforato. Simili danni furono trovati anche nel cervello di persone esposte a dosi più basse di H_2S (circa 50 ppm) e che avevano mantenuto i propri sensi durante la fase di intossicazione. Uno dei pazienti sopravvissuti, tre anni dopo l'esposizione mostrava difficoltà motorie ed incapacità verbali e di riconoscimento [57].

In un'altra serie di esperimenti, il prof. Kilburn contrappose 19 individui esposti a forti o medio dosi di H_2S a 202 individui le cui esposizioni all' H_2S erano più modeste [58]. Dei 19, dieci erano lavoratori in un centro di idro-desulfurizzazione e gli altri erano abitanti nelle zone limitrofe agli impianti. I tempi di esposizione, anche a bassi dosaggi, variavano dai 20 minuti ai nove anni. Alcuni dei soggetti intervistati avevano lasciato le zone contaminate dall' H_2S ventidue anni prima. I test neuropsichiatrici e le interviste prolungate a cui sottopose i suoi pazienti mostrano come i diciannove soggetti maggiormente esposti all' H_2S fossero molto più prone a stati di depressione, tensione, affaticamento, difficoltà respiratorie, confusione e rabbia rispetto al test campione. Questi studi mostrano come le conseguenze dell' H_2S non siano solo per gli individui a stretto contatto lavorativo con l'idrogeno solforato ma anche per le popolazioni che vivono nelle immediate vicinanze degli impianti di idro-desulfurizzazione.

Nel 1992, un impianto di idro-desulfurizzazione esplose al largo delle coste della California, emettendo forti quantità di H_2S nell'aria. Questo evento fu studiato dal prof. Kilburn sia nei suoi effetti immediati che in quelli più duraturi. Si stima che circa 200 ppm di H_2S entrarono nell'atmosfera di Los Angeles e che circa venti mila persone furono esposte a

tassi elevati di idrogeno solforato. A distanza di più di dieci anni, la popolazione continua a avvertirne le conseguenze fra cui mancanza di coordinamento degli arti, perdita della memoria, depressione, confusione e tempi di reazione spropositatamente lunghi. In particolare, a tutt'oggi, si registrano forti problemi di apprendimento fra le generazioni più giovani [60].

D. Layton e Cederwall, 1987

Questi autori studiarono le conseguenze di vari incidenti ad impianti di idro-desulfurizzazione [61]. Nel 1950 ci fu l'esplosione di un impianto di gas in Messico, a seguito del quale morirono 22 persone ed altre 320 presentarono gravi sintomi da intossicamento. Nel 1982 nella provincia dell'Alberta, in Canada, vi fu una forte perdita di H_2S . Il gas continuò a sprigionarsi dai pozzi petroliferi ininterrottamente per 67 giorni. La popolazione fu soggetta a crisi respiratorie e gastrointestinali, mal di testa ed irritazione agli occhi. La quasi totalità degli abitanti a stretto contatto con il centro di idro-desulfurizzazione, mille residenti (il centro di idro-desulfurizzazione sorge in una località remota del Canada) furono affetti da disturbi direttamente riconducibili all' H_2S .

In caso di esplosione di centri di idro-desulfurizzazione si calcola che tutto il circondario dai 400 ai 6500 metri possa essere influenzato dall' H_2S e che questo possa portare a danni irreversibili. Il raggio mortale va dai zero ai duemila metri, a seconda dell'entità dello scoppio [61].

VIII. STUDI RECENTI SULLE ESPOSIZIONI CRONICHE DI H_2S

In questa sezione riassumiamo brevemente gli effetti noti dell'esposizione a lungo termine dell' H_2S sulle popolazioni esposte a questa sostanza. In generale gli effetti dell'esposizione cronica all' H_2S sono resi più difficili da quantificare, poichè si tratta di effetti cumulativi nel corso degli anni. In particolare, maggiori studi sono necessari per stabilire una relazione quantitativa e precisa che colleghi il dosaggio dell' H_2S ai tempi di esposizione e all'insorgere di malattie.

Malgrado ciò, esistono nella letteratura medico-scientifica molti studi riguardanti lo stato di salute degli abitanti in prossimità di emettitori costanti di H_2S a bassa concentrazione, fra cui i centri di idro-desulfurizzazione [57]. Da questi studi emerge in modo chiaro come

le esposizioni croniche, anche a livelli bassi di H_2S , possano causare problemi neurologici, affaticamento, debolezza, perdita della memoria, mal di testa, problemi alla vista, alla circolazione del sangue, svenimenti [57, 62–65]. In molti centri dove i livelli di H_2S si attestano attorno ai 0.25 o 0.30 ppm (o 250 - 300 ppb), il continuo odore di zolfo causa cefalee, nausea, depressione e problemi di insonnia [66, 67].

A. Partti-Pellinen 1996, Jappinen 1990

In questo studio gli abitanti di una cittadina finlandese locata nei pressi di una cartiera vennero monitorati per studiare gli effetti dell' H_2S sulla popolazione [45]. I sintomi più comuni attribuibili all'idrogeno solforato sono irritazioni degli occhi e del naso, tosse persistenti, frequenti mal di testa e infezioni alle vie respiratorie. Questi disturbi erano molto più frequenti rispetto ad un gruppo campione non esposto all' H_2S . In studi simili, si è mostrato come anche possibili malattie cardiovascolari possano essere riconducibili alla presenza di H_2S nell'atmosfera [68, 69].

B. Legator 2001

Gli autori di questo studio hanno esaminato gli effetti dell'esposizione cronica all' H_2S sulla popolazione di una cittadina del Texas, esposti alla lavorazione e all'estrazione di petrolio amaro, ed un'altra delle Hawaii a forte attività vulcanica [25]. Si stima che gli abitanti, tipicamente, fossero esposti dai 7 ai 27 ppb (0.007 e 0.027 ppm rispettivamente) di H_2S quotidianamente. I risultati hanno mostrato come l'idrogeno solforato anche a così bassi livelli, sia causa di affaticamento, depressione, perdita di memoria e del senso dell'equilibrio, problemi di insonnia, ansietà, torpore letargico, tremori, svenimenti, e disturbi all'udito, al naso e alla gola.

C. Kilburn 2004

Come nello studio precedente [25] qui vengono analizzati gli effetti dell' H_2S a bassa concentrazione sulla popolazione residente nel Texas, nelle vicinanze di centri di estrazione e lavorazione del petrolio. Fra gli effetti più comuni riportati dalla popolazione si riportano:

nausea, vomito, disturbi all'equilibrio, perdita di memoria, difficoltà nel riconoscere i colori, rallentamento nei tempo di reazione, depressione e un generale debilitamento del sistema neurologico [57]. I tassi di esposizione in questa zona sono stimati essere intorno allo 0.1 ppm (100ppb). L'autore ha anche studiato le comunità a ridosso di un centro petrolifero smatellato a Long Beach in California. I dati relativi a questo centro mostrano che a distanza di anni la popolazione soffre in modo diffuso e cronico di difficoltà motorie, nel mantenere l'equilibrio, nell'articolare il linguaggio e nel riconoscere i colori in rapporto a gruppi di controllo [58]. I tassi di H_2S in questo studio oscillano fra le 100 e le 1000 ppb (0.1 e 1 ppm). Il Prof. Kilburn è una delle voci più autorevoli negli Stati Uniti d'America riguardo le intossicazioni da H_2S ed è uno dei più ferventi sostenitori della classificazione ufficiale di questa sostanza come di un "hazardous air pollutant", negli Stati Uniti il massimo grado di inquinamento possibile per una sostanza. Il direttore dell'EPA, C. Browner, ha dichiarato pubblicamente che l' H_2S non è ancora stato classificato come sostanza estremamente tossica a causa dei forti interessi e del forte lobbying delle aziende petrolifere americane [59].

D. Environmental Protection Agency of the United States of America, 1993

Nel 1950 vi furono delle emissioni spontanee di H_2S in West Virginia. Simili fenomeni vennero registrati in Indiana nel 1964 [16]. In entrambi questi casi le emissioni di H_2S possono essere paragonabili a quelle emesse dai centri di idro-desulfurizzazione. Gli effetti riportati per le popolazioni locali a tassi di H_2S dai 300 agli 8000 ppb (dai 0.3 agli 8 ppm) furono, nuovamente, di irritazione alla gola, mancanza di respiro, irritazione agli occhi, diarrea e perdita di peso.

E. Schiffmann, 1995

Nel 1995 Schiffmann studiò le emissioni di H_2S da centri di allevamento dei suini [70]. I livelli di H_2S emessi dall'allevamento in questione, a scala industriale, sono comparabili a quelli tipici dei centri di idro-desulfurizzazione del petrolio. Gli autori conclusero che la costante puzza di uova marcie causa tensione, depressione, stanchezza, confusione e un generale stato di debolezza rispetto alle persone che vivevano in zone non esposte all'idrogeno solforato.

F. Xu, 1998

In questo studio vennero esaminate le correlazioni fra il numero di aborti spontanei e la concentrazione di H_2S nell'atmosfera dovuta alla presenza di impianti di lavorazione del petrolio. Tremila donne cinesi vennero intervistate e fu possibile mostrare come un contatto quotidiano con l' H_2S può essere collegato ad un incremento di aborti spontanei [71]. Simili risultati sono stati riportati da studi effettuati in Finlandia [72].

G. Hirsh, 2002

Questo studio si basa sugli studi fatti su un gruppo di quattro lavoratori esposti a bassi livelli di H_2S e che nel corso degli anni hanno tutti presentato disturbi neuropsicologici [73].

H. Viggiano, speriamo presto?

Anche nelle vicinanze del centro oli di Viggiano la popolazione avverte una forte puzza di H_2S . Sarebbe scientificamente rilevante indagare e monitorare nel corso degli anni gli stati di salute mentale, neurologico, psicologico e cardiaco dei suoi abitanti. Dalla pagina web di un abitante di Viggiano:

*Nella zona industriale di Viggiano è stato realizzato un Centro Olio, necessario per la raccolta ed il primo trattamento del petrolio. Si tratta di un impianto con imponenti sistemi di sicurezza, atti a prevenire disfunzioni o malfunzionamenti, ma dall'impatto visivo non molto piacevole, soprattutto per chi era abituato, affacciandosi alla finestra, a vedere prati verdi e qualche casetta isolata ed ora si trova di fronte ad un groviglio di tubi e piloni, per non parlare della fiaccola sempre accesa per bruciare i gas che il sottosuolo manda in superficie prima che la trivella raggiunga la profondità desiderata. **Anche l'odore non è gradevole.***

Da questa testimonianza [74], si presuppone dunque che la presenza di H_2S a Viggiano, un centro abitato a qualche chilometro dal centro di idro-desulfurizzazione, non sia irrilevante.

Sebbene dunque non sia possibile dare una precisa correlazione numerica, da queste testimonianze emerge come nei pressi degli impianti di idro-desulfurizzazione di petrolio amaro

le esperienze di peggioramento della qualità della vita dei cittadini esposti all' H_2S siano simili in tutto il mondo.

IX. L'IDROGENO SOLFORATO E I BAMBINI

I bambini sono più vulnerabili degli adulti agli effetti dell' H_2S perchè respirano più velocemente inalando maggiori quantità di sostanze inquinanti. Ad esempio un neonato respira, in percentuale relativa al proprio peso corporeo, il doppio di un adulto. I bambini inoltre trascorrono molto più tempo degli adulti negli spazi esterni, ed in genere le loro attività di gioco e di sport richiedono grandi quantità di ossigeno che li portano a respirare a tassi più elevati che se fossero in condizioni di riposo [50]. I loro corpi sono inoltre meno maturi di quelli degli adulti e per questo sono più vulnerabili agli attacchi di sostanze tossiche in generale [75]. Infine, poichè esistono forti legami fra possibili danni neurologici e l' H_2S , e visto che la fase più importante di sviluppo del cervello avviene durante l'infanzia, i danni neurologici collegati all'esposizione da H_2S hanno la potenzialità di durare tutta la vita [75].

X. L'IDROGENO SOLFORATO ED IL CANCRO

Finora i dati presenti nella letteratura medico-scientifica non sono sufficienti a stabilire un legame quantitativo fra esposizione all' H_2S ed il cancro, a causa di una insufficienza di studi. Molto recentemente però, è stata presentata la possibilità di correlazione fra esposizione all' H_2S e l'insorgenza di danni al DNA. Queste sono le “molecole della vita” che includono in se il codice genetico di ciascun essere umano. I danni al DNA vengono chiamati “mutazioni a livello genetico” e sono spesso legati all'insorgere di tumori. Questi studi sono di recentissima pubblicazione (2006, 2007) e ulteriori studi saranno necessari per quantificare gli effetti dell' H_2S sul possibile insorgere di malattie tumorali.

In natura, o molto più spesso per sintesi chimica, vi sono alcune sostanze, dette cancerogene che causano l'insorgere del cancro. Per queste sostanze la correlazione fra l'esserne esposti e lo sviluppo di masse tumorali è stato provato in maniera inconfutabile. Varie liste ufficiali di agenti cancerogeni sono state compilate dalla Società americana del cancro detta ACS [76] e dall'EPA. Allo stato attuale, e con circa 190 agenti tossici, la compilazione ufficiale redatta dallo stato della California è considerata la più autorevole in assoluto [77]. Per

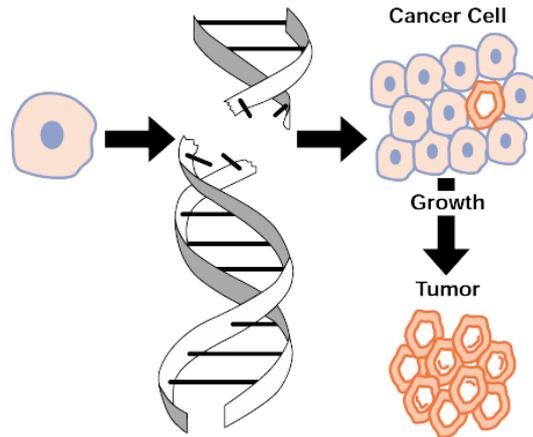


FIG. 8: *Schema di danni sul DNA dovuti ad un agente chimico. In soggetti il cui naturale tasso di auto-cura è meno robusto che in altri, i danni possono diventare permanenti e dar origine alla formazione di tumori.*

quanto difficile si mostrò creare una lista di sostanze carcinogeniche, fu ancora più difficile capire perchè queste sostanze fossero tossiche. Per molti anni la ricerca medica ha cercato di capire cosa rendesse alcune sostanze cancerogene e perchè alcuni individui sviluppassero tumori mentre altri, esposti alle stesse condizioni di vita, sembrassero relativamente immuni. Nel 1975 si pensò di correlare la carcinogenità di alcune sostanze con le loro proprietà mutogeniche. Cioè ci si chiese: queste sostanze che provvcano il cancro, sono anche delle sostanze che modificano la composizione chimica del nostro DNA?

Il DNA è la molecola base della nostra vita: è una sorta di codice chimico che contiene tutte le informazioni che determinano lo sviluppo e l'evoluzione di un essere vivente. Questa molecola è a forma di doppia elica avvolta con dei 'gradini' che possono essere coppie di $C - G$ o di $A - T$. Le lettere A, C, T, G rappresentano molecole complesse dette nucleotidi e che, nel DNA sano appaiono sempre in coppia. Una molecola C non si associa, normalmente con una molecola T per esempio. Gli studi del prof. Ames [78], portarono alla conclusione che sostanze carcinogeniche sono nel 90% dei casi anche sostanze mutogeniche. In pratica, l'esposizione ad un agente cancerogeno spesso porta a delle modifiche del DNA.

Si pensa oggi che questa sia la chiave di funzionamento del cancro: le sostanze carcino-

geniche agiscono sul DNA causandone dei mutamenti, spesso per esempio sostituendo una molecola sbagliata nelle coppie $C - G$ o $A - T$. Questi cambiamenti vengono chiamate autolesioni: il nostro corpo possiede metodi specifici per ‘autocurarsi’ ed eliminare questi difetti. Alcuni individui però hanno un DNA più suscettibile a modifiche permanenti. In questi soggetti i normali meccanismi che il DNA ha di auto-curarsi possono essere meno efficaci. Per queste persone, il DNA non riesce a rigenerarsi in modo corretto e si assiste all’insorgere delle masse tumorali. Sono questi gli individui che a parità di condizioni di vita presentano maggiori possibilità di ammalarsi di tumore. Le sostanze chimiche che comportano modifiche al DNA vengono chiamate genotossiche.

Finora non ci sono stati studi conclusivi sugli effetti genotossici dell’ H_2S : la ricerca è solo agli inizi. Negli ultimi anni però sono apparsi nella letteratura medico-scientifica una serie di articoli dove la potenzialità dell’ H_2S di essere un agente genotossico appare immediata e preoccupante [79–82]. In particolare si afferma [79]:

Questi risultati indicano che dato un background genetico predisposto, e con un debole sistema di auto-cura del DNA, la presenza di H_2S può portare all’instabilità genomica o a mutazioni tipiche dei polipi adenomatosi spesso associati al cancro al colon.

XI. INCIDENTI

In questa sezione riportiamo una serie di incidenti che si sono verificati in varie parti del mondo dove i centri di idro-desulfurizzazione hanno rilasciato nell’aria notevoli quantità di H_2S . Vi sono anche riportate le voci di vari residenti e delle loro esperienze:

A. Manistee, Michigan USA 1980-2001

Dal 1980 al 2001 la popolazione adiacente al centro di idro-desulfurizzazione di Manistee (il *Fisk Road Shell Oil Gas Sweetening Plant*) ha sofferto di oltre cinquanta episodi di perdite di H_2S . Il centro di Manistee rimuove H_2S dal petrolio e dai gas naturali liquidi che vengono estratti nelle sue vicinanze. Riportiamo la testimonianza degli eventi di questa cittadina perchè è fra le più dettagliate. Il centro abitato sorge a circa cinque chilometri dall’impianto in questione [88]. Tutte le perdite del centro di Manistee sono dovute a fughe di H_2S . In

molti casi è stata richiesta l'evacuazione della popolazione locale. Si calcola che dal 1980 22 persone siano state ferite in modo grave ed hanno avuto bisogno di essere ricoverati in ospedale a causa di esposizione all' H_2S . Spesso alcuni cittadini hanno dovuto utilizzare dei respiratori ufficiali. Per alcuni dei cittadini, i danni sono diventati permanenti. Circa 262 persone sono state evacuate ed almeno 35 mucche sono morte in seguito a fughe di H_2S nel corso degli anni [89]. Molte persone hanno abbandonato le loro case ed hanno dovuto trasferirsi altrove a causa della insopportabile puzza di H_2S che costantemente pervadeva le loro vite. Fra queste le famiglie più colpite sono quelle con persone malate di asma, e con bambini piccoli. Nel rapporto ufficiale della cittadina [90] si afferma:

L'unico modo responsabile per affrontare le emissioni di H_2S è di natura preventiva. Poichè esposizioni di 2-10 ppm hanno causato evacuazioni, ospedalizzazioni, ed altri gravi problemi, una buona prevenzione includerebbe una serie di restrizioni che impediscano ai pozzi, oleodotti ed altre operazioni di lavorazione del petrolio di essere collocate in zone popolate e residenziali.

Nello stesso rapporto si riassumono i principali incidenti avvenuti per rilascio di H_2S dal 1980 al 2001 a Manistee e che sono elencati nella seguente tabella:

Anno Evento a Manistee collegato a perdite di H_2S

1980	11 persone evacuate a causa di emissioni di H_2S
1980	Esplosioni di vetro di edifici ed automobili per perdite di H_2S
1982	Evacuazione di varie famiglie a causa di scoppio di fuochi dovuti alla perdita di H_2S
1985	Evacuazione di alcune famiglie per 24 ore a causa di perdite di H_2S
1985	Evacuazione di 100 persone a causa di dispersioni di H_2S
1988	Un lavoratore è svenuto per le forti concentrazioni di H_2S sul lavoro
1989	Evacuazione di 5 famiglie a causa di perdite di H_2S
1994	11 persone ricoverate in ospedale, evacuazioni e morte di animali a causa di perdite di H_2S
1995	Evacuazione di una famiglia per perdite eccessive di H_2S
1995	Evacuazione di 50 famiglie per perdite di H_2S
1996	Rilascio accidentale di H_2S nell'atmosfera
1996	Rilascio accidentale di H_2S nell'atmosfera per 15 giorni ininterrotti

Anno Evento a Manistee collegato a perdite di H_2S

- 1996 Rilascio accidentale di H_2S nell'atmosfera per quasi un mese. Evacuazioni di massa
- 1996 12 persone ricoverate in ospedale per perdite di H_2S . Evacuazioni di massa
- 1996 90 mucche morte in seguito ed emissione di H_2S
- 1997 Evacuazione di 4 persone a causa di emissione di H_2S
- 1997 Incendio causato dall'emissione di H_2S nell'aria
- 1997 Evacuazioni di massa a causa di emissione di H_2S nell'aria
- 1998 Malore di un impiegato a causa dell'esposizione all' H_2S
- 1998 Evacuazione di una famiglia a causa di emissioni di H_2S
- 1998 Ricovero in ospedale di una famiglia a causa di emissioni di H_2S
- 1998 Ricovero d'urgenza in ospedale di 11 persone a causa di emissioni di H_2S
- 1998 Evacuazione di molteplici famiglie in seguito ad emissioni di H_2S
- 1998 Emissione accidentale di H_2S nell'aria
- 1999 Evacuazione e ricovero in ospedale di una famiglia in seguito ad emissioni di H_2S
- 1999 Evacuazione e ricovero in ospedale di una famiglia in seguito ad emissioni di H_2S
- 1999 Emissione accidentale di H_2S nell'aria
- 1999 Evacuazione e ricovero in ospedale. Diagnosi di danni permanenti per alcune vittime
- 1999 Emissione accidentale di H_2S nell'aria
- 1999 Evacuazione e ricovero in ospedale di una persona
- 1999 Evacuazione e ricovero in ospedale di quattro persone
- 1999 Emissione accidentale di H_2S nell'aria
- 2000 Emissione di H_2S nell'aria
- 2000 Emissione di H_2S nell'aria
- 2000 Emissione continua di H_2S nell'aria per tre giorni
- 2000 Emissione di H_2S nell'aria
- 2000 Ricovero in ospedale di cinque persone contaminate dall' H_2S
- 2001 Emissione accidentale di H_2S nell'aria
- 2001 Evacuazione e ricovero in ospedale di quattro persone in seguito ad emissioni di H_2S
- 2001 Emissione accidentale di H_2S nell'aria

Le testimonianze complete in prima persona degli abitanti sono riportate in un documento ufficiale della cittadina [90] che raccoglie più di venti anni di storia del complesso. Altri incidenti simili si sono verificati al largo delle coste della California, a Terra Haute nell'Indiana [91].

B. Petit Couronne, Francia 1998

A causa di un cattivo funzionamento dell'impianto elettrico, si registrarono incendi e forti perdite di H_2S , di circa 3ppm per la durata di qualche ora nella cittadina di Petit Couronne, in Normandia, con conseguente evacuazione dell'impianto di idro-desulfurizzazione [92].

C. Tomakomai, Hokkaido, Giappone, 2002

A causa della corrosione degli oleodotti e di alcune reazioni chimiche, un impianto di idro-desulfurizzazione è incendiato in Giappone. La durata dell'incendio è stata di oltre dieci ore. Le autorità predisposte hanno ordinato l'evacuazione dell'area attorno al centro di idro-desulfurizzazione per il raggio di un chilometro. I danni stimati sono stati di oltre 8 bilioni di yen (circa 5 milioni di euro).

D. Denver City, Colorado 1975

Nove persone morirono a causa dell'esplosione di un centro di idro-desulfurizzazione della ditta Arco, a duecento metri dalla loro abitazione. Dal 1975 al 1996 si registrarono 298 incidenti con conseguente emissione di H_2S nell'atmosfera, solo nello stato del Texas, spesso causando ricoveri in ospedale e malesseri protratti nel tempo. Alcune persone hanno bisogno di inalatori per respirare [93]. Vi sono attualmente in corso diversi processi legali per il risarcimento danni alla popolazione esposta [94]

E. Contra Costa County, California, USA, 2002

A causa di un mal funzionamento dell'impianto di idro-desulfurizzazione, la popolazione locale è stata evacuata e venti persone sono state ricoverate in ospedale. Molti altri si sono verificati in prossimità di questo centro di idro-desulfurizzazione [95].

Da un'intervista al prof. Kilburn:

L'esplosione dell'impianto di desulfurizzazione della Texaco lungo la Pacific Coast Highway. Ventimila persone almeno furono esposte all'idrogeno solforato. Cosa fa ai bambini? Beh, dopo quell'episodio, diverse maestre di sostegno vennero da me per espormi i loro problemi e mi dissero: prima avevamo dei ragazzi che erano capaci di apprendere, e ora non più. Ho avuti molti più contatti da parte di insegnanti di sostegno dopo quell'episodio che mai prima di allora. Molti ragazzi hanno difficoltà nell'apprendimento.

Alla domanda dell'intervistatore:

Prof. Kilburn, le vorrei chiedere, lei ha avuto contatti con molti pazienti e molte persone nell'industria petrolifera che sono state esposte all'idrogeno solforato in maniera continuata. I danni che si verificano sono permanenti o si possono superare?

Il Prof. Kilburn ha risposto:

Non c'è modo alcuno di rendere questi danni reversibili. Vorrei che fosse possibile, e stiamo cercando di intervenire in modo da migliorare, almeno un pò, le perdite funzionali. Ma no, non c'è alcuna cura.

F. Viggiano, 2002 e 2005

Due malfunzionamenti dell'impianto di idro-desulfurizzazione di Viggiano si sono verificati nelle annate 2002 e 2005, con la chiusura temporanea del centro nel 2002. Si calcola che nel giro di pochi minuti sia stata sprigionata una quantità di H_2S pari ai massimi valori legali previsti per un anno intero. Da una testimonianza degli abitanti sulle condizioni a Viggiano dopo lo scoppio [96]:

Solo martedì è intervenuto il personale dell'ARPAB e, quindi, deve desumersi che gli Amministratori regionali e gli organi di controllo siano stati avvisati solo allora, non potendo noi pensare che questi siano intervenuti con un ritardo di tre giorni! E, dopo due giorni, ancora non sappiamo cosa è effettivamente

uscito dal centro oli e in che quantità. Sappiamo solo che è un idrocarburo, che galleggia e che puzza. Forse se ci spiegano cosa è veramente successo capiamo troppo e noi dobbiamo ignorare tutto? Segreto industriale? Almeno al presidente Bubbico lo hanno detto o anche lui legge i giornali per sapere quello che succede? Certamente il nostro governatore non è andato a Viggiano a parlare con la gente che respira gas che l'ENI dice non tossici, che coltiva terreni che l'ENI dice puliti, che beve l'acqua che l'ENI assicura essere perfetta, sempre in attesa di quel favoloso sistema di monitoraggio che ancora si sta progettando e che quando sarà realizzato monitorerà il nulla.

Per un raccapricciante racconto degli eventi del 2002 si consulti la testata giornalistica la “Gazzetta del Mezzogiorno” del Marzo 2002 [97].

XII. DANNI SUGLI ANIMALI, SULLE PIANTE, SUI PESCI E SUI MARI

Gli effetti tossici dell' H_2S sono presenti anche sugli animali con effetti simili a quelli riportati per l'uomo. Alcuni studi mostrano una potenziale correlazione fra modifiche neurologiche e anatomiche in topi da esperimento in seguito all'esposizione all' H_2S . In Alberta, Canada dove sussiste una notevole attività di estrazione e di idro-desulfurizzazione del petrolio amaro, i danni alla popolazione animale sono evidenti. Rispetto all'inizio delle operazioni petrolifere, si registrano infatti aumenti di casi di diarrea, infezione uterine, sistemi immunitari debilitati, comportamenti aggressivi, problemi respiratori, lacrimazione agli occhi [98]. Altri disturbi riportati sono stordimento dei vitelli, tossi persistenti e difficoltà nell'allattamento. Alcuni degli allevatori hanno abbandonato l'area a causa di gravi danni economici alle loro mandrie. Gli animali sono particolarmente soggetti a danni ambientali, visto che quasi sempre, la loro dieta si basa esclusivamente su prodotti agricoli locali non processati, e dunque potenzialmente più saturi di sostanze inquinanti.

Alcuni organismi viventi hanno la tendenza al bioaccumulo: cioè tendono a conservare nel loro organismo le sostanze chimiche che ingeriscono senza espellerle. I pesci hanno una forte tendenza al bioaccumulo: si pensa che la concentrazione di solfati presenti nei loro tessuti sia molto più alta dell'acqua nella quale essi vivano [83].

In alcuni esperimenti controllati, alcune specie vegetali sono state esposte a quantità moderate di H_2S . Un'analisi biochimica ha successivamente permesso di stabilire che gra-

zie a trasformazioni biochimiche e di fotosintesi, l' H_2S viene fissato e metabolizzato dalle piante. Le specie studiate per cui è stato possibile mostrare il fenomeno di incorporazione dell' H_2S nel ciclo di vita vegetale sono: mais, zucche, spinaci, tabacco [84, 85]. Forti danni si registrano anche per fagioli, cetrioli, salvia, papaveri, pomodori [86].

L'idrogeno solforato è solubile in acqua e ha una vita media di due giorni prima di essere degradato. L'idrogeno evapora nell'aria e lo zolfo resta nell'ambiente marino o nell'atmosfera per circa 20-100 giorni prima di trasformarsi in SO_2 o altre sostanze sulfuree. Questa sostanza è responsabile delle piogge acide (detta anche precipitazione solforea), dove lo zolfo disciolto nell'acqua piovana causa danni alle membrane e ai tessuti vegetali causando la morte di alberi e piante. La pioggia acida corrode anche monumenti ed edifici. Il diossido di zolfo, SO_2 è fortemente nocivo alla coltivazione di albicocche, fagioli, mirtilli, carote, insalata, spinaci, fragole, pomodori, zucca, piselli, peperoni e melanzane [87].

XIII. ULTERIORI CONSIDERAZIONI

I centri di idro-desulfurizzazione hanno bisogno di forti quantità di acqua per funzionare. Si prevede che questa verrà attinta dalle fonti comunali e restituite all'ambiente dopo vari trattamenti. Esiste inoltre il rischio che le acque di trattamento vengano disperse nell'ambiente per via di inevitabili fessure ed infiltrazioni. Dunque, oltre al rischio di carenza d'acqua per via dell'alimentazione del centro di idro-desulfurizzazione, esiste anche il pericolo di contaminazione delle falde acquifere [100]. L'idrogeno solforato disciolto nell'acqua entra nelle nostre case sottoforma di acqua da bere, per cucinare e per l'igiene personale. Alcuni studi sull'acqua potabile in Mingo County, in West Virginia, nei pressi di un centro di idro-desulfurizzazione, mostrano che percentuali di H_2S disciolte nell'acqua del rubinetto sono di 1000 ppb (1ppm) e di circa 15000ppb (15ppm) nell'acqua della doccia [101]. La popolazione inoltre avverte spesso cattivi odori di zolfo nell'acqua di rubinetto.

Generalmente la presenza di centri di idro-desulfurizzazione comporta un aumento del traffico navale petrolifero nelle zone portuali adiacenti. L'inquinamento navale è uno di più insidiosi e meno discussi, poichè i gas di scarico finiscono nell'oceano. Le navi utilizzano del carburante meno raffinato delle automobili e dei treni: questo combustibile è meno costoso, rendendo il traffico navale più conveniente, ma più inquinante. In prossimità di quasi tutte le zone portuali si rilevano forti quantità di inquinamento e forti danni al sistema locale

eco-marino, con danni sia alla salute della popolazione che ai turisti.

XIV. CONCLUSIONI

In questo documento abbiamo riassunto i principali danni all'uomo dovuti all'esposizione all'idrogeno solforato, H_2S . I danni alle alte concentrazioni sono noti ed includono la morte immediata. Sebbene alle basse concentrazioni sia più difficile quantificare gli effetti a lungo termine dell' H_2S ed altri fattori adiuvanti potrebbero contribuire all'insorgenza di malattie e disturbi, il fatto che in tutti i centri di idro-desulfurizzazione analizzati la popolazione riporti simili esperienze di problemi respiratori, cardiaci, di apprendimento e neurologici, porta alla conclusione che l' H_2S , anche alle basse dosi sia nocivo alle popolazioni esposte.

Classificazione dell'Unione Europea dell' H_2S estremamente infiammabile, molto tossico se inalato, pericoloso all'ambiente, estremamente tossico per gli organismi acquatici.

Rapporto ufficiale delle Nazioni Unite: A causa dei gravi effetti tossici dovuti all'esposizione alle alte concentrazioni di H_2S per brevi periodi di tempo, qualsiasi tipo di contatto con questa sostanza deve essere evitato.

XV. CONSULENTI

Kaye H. Kilburn, M.D.

Ralph Edgington Professor of Medicine,

University of Southern California

Keck School of Medicine,

Director of Environmental Sciences Lab, 1980-2006

1975 Zonal Avenue KAM 500

Los Angeles, CA 90089-9034, USA

Tee L. Guidotti, M.D., M.P.H., Professor

Chair, Department of Environmental and Occupational Health

Director, Division of Occupational Medicine and Toxicology

Department of Medicine

The George Washington University Medical Center

2100 M St., NW, Ste. 203

Washington DC 20052, USA

Igor Burstyn, PhD

Associate Professor

13-103E Clinical Sciences Building

Community and Occupational Medicine Program

Department of Medicine, University of Alberta

Edmonton, AB T6G 2G3, Canada

Valeria Tano, PhD

European Patent Office

Erhardtstrasse 27

80469 Munich, Germany

-
- [1] A. Giglio, “Guasto al centro oli di Viggiano”, *La nuova Basilicata*,
<http://www.soslucania.org/rass%20stampa/guasto%20centro%20oli.htm> (2002)
- [2] R. C. Selley, *Elements of Petroleum Geology* Academic Press 2nd ed (1997)
- [3] W. K. Robbins and C. S. Hsu, “Petroleum Composition”, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* DOI: 0471238961.0315131618150202.a01 (2000)
- [4] Society of Petroleum Engineers *Glossary of industry terminology*,
<http://www.spe.org/spe-app/spe/industry/reference/glossary.htm>
- [5] W. T. Davis, *Air Pollution Engineering Manual*, Wiley-Interscience (2000)
- [6] M. R. Gray, *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*, CRC press (1994)
- [7] M. Cardone, *L’Abruzzo del Petrolio*, <http://blackmarket.splinder.com/tag/petrolio> (2007)
- [8] H. Oliver, H. Yang and K. S. Gallagher, “Providing Low-Sulfur Fuels for Transportation Use: Policy Options and Financing Strategies in the Chinese Context”, *Belfer Center for Science and International Affairs* Cambridge Massachussetts (2005)
- [9] D. Primante, *L’Eni apre pozzi di petrolio a Ortona*,
<http://indyabruzzo.indivia.net/article/752> (2007)
- [10] R. A. Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, McGraw-Hill 3rd ed (2003)
- [11] C. Arrouvel, M. Breyse, H. Toulhoat and P. Raybauda, “A density functional theory comparison of anatase (TiO₂)- and -Al₂O₃-supported MoS₂ catalysts”, *Journal of catalysis* **232** 161 (2005)
- [12] B. Goar, “Sulfur Recovery Technology”, *Energy and Progress* **6** 71(1986)
- [13] Environmental Protection Agency of the United States of America, “Background report on sulphur recovery”, EPA-AP-42/B-96-5.18 (1996)
- [14] Dal sito www.freepatentsonline.com è possibile compilare la lista dei brevetti collegati a tecniche di eliminazione completa dell’H₂S. Vi sono circa diecimila brevetti registrati, molti dei quali in anni recenti.
- [15] L. Skrtic, “Hydrogen Sulfide, Oil and Gas and People’s Health”, Energy and resources group, University of California at Berkeley (2006)
- [16] Environmental Protection Agency of the United States of America, “Report to congress on hydrogen sulfide air emissions associated with the extraction of oil and natural gas”, EPA-

- 453/R-93-045 (1993)
- [17] M. Castoldi, F. Cavadini, *Salta un pozzo, pioggia di petrolio*, <http://www.adda-europe.org/disastro94.htm> (1994)
- [18] D. Arlotti, G. Andreotti and G. Filauro, Eni Agip: divisione esplorazione e produzione, *Blowout of Trecate 24 crude oil* (1994)
- [19] M. Ferruzzi, *La val d'agri fra parco e petrolio*
www.wwf.it/Basilicata/documenti/dossier%20parco%20e%20petrolio.pdf
- [20] New York State Department of Health, www.health.state.ny.us
- [21] L'EPA è the Environmental Protection Agency of the United States of America. Il CDC è il the Center for Disease Control and Prevention of the United States of America, e l'ATSDR è the Agency for Toxic Substances and Disease Registry of the United States of America.
- [22] Agency for toxic substances and disease registry of the United States of America, "Toxicological profile for hydrogen sulfide", ATSDR (2006)
- [23] FY2006 Government Unique Standards used in lieu of Voluntary Consensus Standards, http://www.whitehouse.gov/omb/inforeg/reports/8th_annual_nist_rpt_2004.pdf
- [24] Subcommittee on Hydrogen Sulfide, *Hydrogen Sulfide*, Medical and Biological effects of environmental pollutants, Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants, University Park Press, Baltimore (1979)
- [25] M. S. Legator, C. R. Singleton, D. L. Morris and D. Phillips, "Health effects from Chronic low-level exposure to hydrogen sulfide" *Archives of Environmental Health* **56** 123 (2001)
- [26] L. Knight and E. Presnell, "Death by sewer gas: case report of a double fatality and review of the literature", *The American Journal of Forensic Medicine and Pathology* **26** 183 (2005)
- [27] Canadian Center for Occupational Health and Safety, *Cheminfo* <http://www.ccohs.ca> (2005)
- [28] R. O. Beauchamp, "A critical review of the literature on hydrogen sulfide toxicity", *Critical reviews in toxicology* **13** 25 (1984)
- [29] T. L. Guidotti, "Occupational exposure to hydrogen sulfide in the sour gas industry: some unresolved issues", *International Archives of Occupational and Environmental Health* **66** 153 (1994)
- [30] A. R. Hirsch, "Long term effects on the olfactory system of exposure to hydrogen sulfide", *Occupational and Environmental Medicine* **56** 284 (1999)
- [31] J. S. Schneider, "Persistent cognitive and motor deficits following acute hydrogen sulfide

- exposure in coil and gas workers ”, *Occupational Medicine* **48** 225 (1998)
- [32] B. Tvedt, “Brain damage caused by hydrogen sulfide: a follow up study of six patients”, *American Journal of Industrial Medicine* **20** 91 (1991)
- [33] G. Ahlborg, “Hydrogen sulphide poisoning in shale oil industry ”, *Archives of Industrial Hygiene and Occupational Medicine* **3** 257 (1951)
- [34] B. Nam, H. Kim, Y. Choi, H. Lee, E. S. Hong, J. K. Park, K. M. Lee, Y. Kim “Neurologic sequela of hydrogen sulfide poisoning” *Industrial Health* **42** 83 (2004)
- [35] T. L. Guidotti, “Hydrogen Sulphide”, *Occupational Medicine* **46** 367 (1996)
- [36] T. H. Milby, “Health hazards of hydrogen sulfide: current status and future directions”, *Environmental Epidemiology and Toxicology* **262** 1 (1999)
- [37] K. Svendsen, “The Nordic expert group for criteria documentation of health risks from chemical compounds and The Dutch expert committee on occupational standards 127: Hydrogen Sulphide” *Arbete och Halsa* **14** (2001)
- [38] R. J. Reiffenstein, “Toxicology of hydrogen sulfide”, *Annual Review of Pharmacology and Toxicology* **32** 109 (1992)
- [39] W. M. Grant, “Hydrogen Sulfide: Toxicology of the eye ”, C C Thomas 4th ed (1993)
- [40] M. G. Costigan, “Hydrogen sulfide: UK occupational exposure limits”, *Occupational and Environmental Medicine* **60** 303 (2003)
- [41] R. W. Beasley, “The eye and hydrogen sulfide” *British Journal of Industrial Medicine*, **20** 32 (1963)
- [42] J. Luck, “An unrecognized form of hydrogen sulfide keratoconjunctivitis”, *British Journal of Industrial Medicine* **10**, 748 (1989)
- [43] K. H. Kilburn, “Effects of hydrogen sulfide on neurobehavioral function”, *Southern Medical Journal* **96** 639 (2003)
- [44] K. H. Kilburn and R H Warshaw, “Hydrogen sulfide and reduced sulfur gases adversely affect neurophysiological functions” *Toxicological Industrial Health* **11** p 185 (1995)
- [45] K. Partti-Pellinen, O. Martilla, V. Vilkkä V, “ The South Karelia air pollution study: Effects of low-level exposure to malodorous sulfur compounds on symptoms” *Archives of Environmental Health*, **51** 315 (1996)
- [46] K. H. Kilburn, “Evaluating health effects from exposure to hydrogen sulfide: central nervous system dysfunction”, *Environmental Epidemiology and Toxicology* **207** 1 (1999)

- [47] D. C. Fuller and A. J. Suruda, “Occupationally related hydrogen sulfide deaths in the United States from 1984 to 1994”, *Journal of Occupational and Environmental Medicine* **42** 939 (2000)
- [48] T. H. Milby and R. C. Baselt, “Hydrogen Sulfide Poisoning: Clarification of some controversial issues”, *American Journal of Industrial Medicine* **35** 192 (1999)
- [49] J. W. Snyder, E. F. Safir, G. P. Summerville and R.A. Middleberg, “Occupational fatality and persistent neurological sequelae after mass exposure to hydrogen sulfide”, *The American Journal of Emergency Medicine* **13** 199 (1995)
- [50] R. E. Dales, W. O. Spitzer, S. Suissa, M. T. Schechter, P. Tousignant and N. Steimetz, “Respiratory Health of a Population Living Downwind from Natural Gas Refineries”, *American Review on Respiratory Diseases*, **139** 595 (1989)
- [51] P. Jappinen and S. Tola, “Cardiovascular mortality among pulp mill workers”, *British Journal of Industrial Medicine* **47** 259 (1990)
- [52] P. Jappinen, V. Vikka and O. Marttila, “Exposure to hydrogen sulfide and respiratory function”, *British Journal Industrial Medicine* **47** 824 (1990)
- [53] L. Oesterhelweg and K. Puschel, “Death may come on like a stroke of lightning”, *International Journal of Legal Medicine* DOI number: 10.1007 s00414-007-0172-8 (2007)
- [54] C. H. Selene and J. Chou, “Hydrogen sulfide: human effects”, Concise International Chemical Assessment Document 53, World Health Organization Ginevra (2003)
www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad53.pdf
- [55] P. A. Hassel, “Lung health in relation to hydrogen sulfide exposure in oil and gas workers in Alberta, Canada”, *American Journal of Industrial Medicine* **31** 554 (1997)
- [56] K. H. Kilburn, “Killer Molecules in Natural Gas” capitolo 7 della collana “Endangered brains: how chemicals threaten our future”, Princeton Scientific Publishers Company Inc **78** (2004)
- [57] K. H. Kilburn, “Neurotoxic effects from residential exposure to chemicals from an oil reprocessing facility and superfund site” *Neurotoxicology and Teratology* **17** 89 (1995)
- [58] K. H. Kilburn, “Exposure to reduced sulfur gases impairs neurobehavioral function” *Southern Medical Journal* **90** 997 (1997)
- [59] Da una dichiarazione di C. Browner al Congresso sulla Salute Pubblica Nazionale, nell’Indianapolis (1997)
- [60] Da una intervista al prof. Kilburn

www.fulldisclosure.net/Transcripts/2005/02/transcript-from-dutton-interview-20905.html
(2005)

- [61] D. W. Layton e R. T. Cederwall, “Predicting and managing the health risks of sour-gas wells”, *Journal of the Air Pollution Control Association* **37** 1185 (1987)
- [62] L. A. Partlo, R S. Sainsbury and S. H. Roth, “Effects of repeated hydrogen sulphide (H_2S) exposure on learning and memory in the adult rat”, *Neurotoxicology* **22** 177 (2001)
- [63] T. W. Lambert, V. M. Goodwin, D. Stefani and L. Strosher, “Hydrogen sulfide (H_2S) and sour gas effects on the eye. A historical perspective”, *Science of the Total Environment* **367** 1 (2006)
- [64] M. Saadat, A. Bahaddini and S. Nazemi, “Alterations in blood pressure due to chronic exposure to natural sour gas leakage containing sulfur compounds”, *Biochemical and Biophysical Research Communications* **313** 3 (2004)
- [65] D. Rosenegger, S. Roth and K. Lukowiak, “Learning and memory in Lymnaea are negatively altered by acute low-level concentrations of hydrogen sulphide”, *Journal of Experimental Biology* **207** 2621 (2004)
- [66] O. Sjaastad and L S Bakketeig, “Hydrogen sulphide headache and other rare, global headaches: Vaga study”, *Cephalagia* **26** 466 (2006)
- [67] M. Sadat, Z. Z. Boodi and M. A. Goodarzi, “Environmental exposure to natural sour gas containing sulfur compounds results in elevated depression and hopelessness scores”, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **65** 288 (2006)
- [68] P. Jappinen, “Cardiovascular mortality among pulp mill workers”, *British Journal of Industrial Medicine* **47** 259 (1990)
- [69] P. Jappinen, “Exposure to hydrogen sulfide and respiratory function”, *British Journal of Industrial Medicine* **47** 824 (1990)
- [70] S. S. Shiffmann and E. A. Sattely, “The effect of environmental odors emanating from commercial swine operations on the mood of nearby residents”, *Brain Research Bulletin* **37** 369 (1995)
- [71] X. P. Xu, “Association of petrochemical exposure with spontaneous abortion”, *Occupational and Environmental Medicine* **55** 31 (1998)
- [72] K. Hemminki and M. L. Niemi, “Community study of spontaneous abortions: relation to occupation and air pollution by sulfur dioxide, hydrogen sulfide, and carbon disulfide”, *In-*

- ternational Archives of Occupational and Environmental Health* **51** 55 (1982)
- [73] A. R. Hirsh, "Hydrogen sulfide exposure without loss of consciousness: chronic effects in four cases", *Toxicology and Industrial Health* **18** 51 (2002)
- [74] M. L. Peluso, www.lucanianet.it/modules/newsarticle.php?storyid=463 (2002)
- [75] P. Collins and L. Lewis, "Hydrogen Sulfide: Evaluation of Current California Air Quality Standard with respect to Protection of Children", The California air resources board and California office of environmental health hazard assessment (2000)
- [76] IL'ACS è la sigla della American Cancer Society
- [77] OEHHA - Office of environmental health hazard assessment of the state of California. www.oehha.ca.gov
- [78] J. McCann, E. Choi, E. Yamasaki and B.N. Ames, "Detection of Carcinogens as Mutagens in the Salmonella/Microsome Test: Assay of 300 Chemicals", *Proceedings of the National Academy of Sciences* **72** 5135 (1975)
- [79] M. S. Attene-Ramos, E. D. Wagner, M.J. Plewa and H. R. Gaskins, "Evidence That Hydrogen Sulfide Is a Genotoxic Agent" *Molecular Cancer Research* **4** 9 (2006)
- [80] M. S. Attene-Ramos, E. D. Wagner, H. R. Gaskins, and M. J. Plewa, "Hydrogen Sulfide Induces Direct Radical-Associated DNA Damage" *Molecular Cancer Research* **5** 455 (2007)
- [81] R. Baskar, L. Li, and P. K. Moore, "Hydrogen sulfide-induces DNA damage and changes in apoptotic gene expression in human lung fibroblast cells", *Federation of American Societies for Experimental Biology Journal* **21** 247 (2007)
- [82] S. Ramasamy, S. Singh, P. Tanriere, M. J. S. Langman, and M. C. Eggo, "Sulfide-detoxifying enzymes in the human colon are decreased in cancer and upregulated in differentiation", *American Journal of Physiology: Gastrointestinal and Liver Physiology*, **2** G288 (2006)
- [83] J. W. Vincoli, "Risk management for hazardous chemicals", CRC press (1997)
- [84] L. De Kok, K. Stahl and H. Rennenberg, "Fluxes of atmospheric hydrogen sulphide to plant shoots", *New Phytology* **112** 533 (1989)
- [85] C. Hershbach and L. J. de Kok, "Net uptake of sulfate and its transport to the shoot in tobacco plants fumigated with H_2S or SO_2 ", *Plant Soil* **175** 75 (1995)
- [86] The Agricultural committee of the Air Pollution Control Association Informative report no.1 TR-7 *Recognition of Air Pollution to Vegetation: a pictorial atlas*, Pittsburgh, Pennsylvania (1970)

- [87] B. Pauksrud, “Report on plant disease, Plant damage from air pollution”, *University of Illinois reports* RPD 1005 (2002)
- [88] Michigan Department of Environmental Quality Air Quality Division
Renewable Operating Permit Staff Report
www.deq.state.mi.us/aps/downloads/rop/pub_ntce/B7093/B7093%20Staff%20Report%2010-17-07.pdf (2004)
- [89] Rapporto della Human Health and Safety Committee Citizens of Mason County Olson, Noonan, Ursu and Ringsmuth Michigan Land Use Institute
<http://mlui.org/pubs/specialreports/h2sreport/h2srep.html>
- [90] D. Schindler, *Survey of accidental and intentional hydrogen sulfide H₂S releases causing evacuations and/or injury in Manistee and Mason Counties from 1980 to 2002*, www.mecprotects.org/oilaccidents2.pdf (2002)
- [91] U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, Division of Air Pollution “The air pollution situation in Terre Haute, Indiana with special reference to the hydrogen sulfide incident of May-June, 1964. Washington DC” - PB22748
- [92] Seminare Impel Inspecteurs des ICPE sur les accidents industriels (1999)
ec.europa.eu/environment/impel/pdf/accidents_fr.pdf (1999)
- [93] J. Morris, “Lost Opportunity”, *The Brimstone Cattles: a Houston Chronicle Special Report*
<http://www.chron.com/content/chroniclenationh2sloststop.html> (1997)
- [94] J. Morris, “Locales differ, but similar tales of frustration heard”, *The Brimstone Cattles: a Houston Chronicle Special Report*
<http://www.chron.com/content/chronicle/nation/h2s/otherstates.html> (1997)
- [95] Contra Costa Health Services, *Major Accidents at Chemical/Refinery Plants in Contra Costa County*
http://www.cchealth.org/groups/hazmat/accident_history.php
- [96] A. Montano,
www.mercantedivenezia.org/index.php?option=com_content&task=view&id=315&Itemid=165
(2002)
- [97] G. Laguardia, La Gazzetta del Mezzogiorno,
<http://www.soslucania.org/ass/grass%20stampaRass%20stampa%20incidente%20viggiano.htm>
- [98] J. Morris, “Burden of the beasts”, *The Brimstone Cattles: a Houston Chronicle Special*

Report

<http://www.chron.com/content/chronicle/nation/h2s/alberta.html> (1997)

- [99] W. Bosma, G. Kamminga and L. J. De Kok, “Hydrogen sulfide-induced accumulation of sulfhydryl compounds in leaves of plants under field and laboratory exposure”, *Sulfur nutrition and sulfur assimilation in higher plants: Fundamental environmental and agricultural aspects*, SPB Academic Publishers, L’Aia (1990)
- [100] I. Devai, R. D. De Laune, “Emission of reduced malodorous sulfur gases from wastewater treatment plants”, *Water Environmental Research* **71** 202 (1) (1999)
- [101] S. Simonton and M. Spears, “Human Health Effects from Exposure to Low-Level Concentrations of Hydrogen Sulfide”, *Industrial Hygiene*
<http://www.ohsonline.com/articles/50654/> (2007)