

Emissioni di idrogeno solforato (H₂S) dalla Raffineria ENI di Taranto: potenziali effetti sulla popolazione tarantina.

In questa relazione sono descritti i potenziali effetti prodotti sulla salute umana dall'idrogeno solforato (H₂S), gas altamente velenoso emesso in modo costante e incontrollato dalla Raffineria ENI di Taranto. Le emissioni di idrogeno solforato provengono dalle unità di desolforazione della Raffineria e dagli sfiatatoi non monitorati dei serbatoi di stoccaggio dello zolfo liquido.

Le informazioni medico-scientifiche relative ai possibili danni prodotti sulla salute umana dall'idrogeno solforato, sono state estrapolate dallo studio del 2007 *“Danni alla salute umana causati dall'idrogeno solforato”* scritto dalla Dr.ssa Maria Rita D'Orsogna e dal Dr. Thomas Chou.

Dr.ssa Rossella Baldacconi
Dottore di Ricerca (PhD) in Scienze Ambientali

Indice

1. <u>La Raffineria ENI e il processo di desolforazione</u>	<u>3</u>
2. <u>L'idrogeno solforato</u>	<u>4</u>
3. <u>Esposizione ad alte concentrazioni di idrogeno solforato</u>	<u>5</u>
4. <u>Esposizione a basse concentrazioni di idrogeno solforato</u>	<u>6</u>
5. <u>L'idrogeno solforato e il cancro</u>	<u>7</u>
6. <u>Conclusioni</u>	<u>7</u>
7. <u>Bibliografia</u>	<u>8</u>

1. La Raffineria ENI e il processo di desolforazione

La Raffineria Eni di Taranto possiede due unità di desolforazione. La **desolforazione** è il processo necessario alla purificazione delle frazioni petrolifere dallo zolfo. Il processo di desolforazione consiste nel miscelare la frazione petrolifera da desolforare con idrogeno puro, e produce come sottoprodotto l'**idrogeno solforato (H₂S)**, gas altamente velenoso.

L'idrogeno solforato viene quindi convogliato in reattori chimici dove hanno luogo le reazioni del **processo Claus**, che portano ad ottenere zolfo elementare, molto meno pericoloso e più facile da stoccare. Durante il processo Claus, l'idrogeno solforato viene trattato inizialmente con aria per essere ossidato a biossido di zolfo, SO₂ (processo di bruciamento). Successivamente, avviene la reazione del biossido di zolfo con il residuo idrogeno solforato per produrre lo zolfo liquido (processo di creazione dello zolfo puro).

È di fondamentale importanza sottolineare che non tutto l'idrogeno solforato viene eliminato nel processo Claus, la conversione da idrogeno solforato a zolfo liquido teoricamente raggiungibile non supera il **95-97%**. **L'idrogeno solforato non convertito è convogliato in un impianto di combustione che rilascia i residui direttamente in atmosfera.**

La produzione di zolfo liquido nella Raffineria ENI di Taranto supera attualmente le **50 tonnellate al giorno**, ma è previsto un ulteriore aumento della produzione fino a **100 tonnellate al giorno**, con picchi di **400 tonnellate al giorno** (*informazione acquisita dal SIA "Progetto di incremento della capacità produttiva di un impianto per la solidificazione e lo stoccaggio dello zolfo prodotto dalla Raffineria di Taranto"; Proponente: Econova Apulia*). **Anche supponendo che la percentuale di conversione sia la più alta raggiunta (97%), la quantità di idrogeno solforato non convertito e convogliato all'impianto di combustione che rilascia i residui direttamente in atmosfera, è rilevante.**

Inoltre, lo zolfo liquido in uscita dal processo Claus contiene ancora idrogeno solforato disciolto per una quantità variabile (generalmente tra 150 e 400 ppm in peso). Prima di essere inviato al carico, lo zolfo liquido deve pertanto passare in vasche di degassaggio (stripping) dove il movimento ed una corrente d'aria permettono il rilascio e la separazione di una parte dell'idrogeno solforato dal liquido. **Dopo lo stripping, lo zolfo fuso è indirizzato verso tre serbatoi di stoccaggio, aventi sfiatatoi superiori non monitorati, privi anche di un convogliamento dell'idrogeno solforato, che quindi è liberato direttamente in atmosfera** (*informazione rilasciata da Fabio Cincotti, manager della Raffineria ENI di Taranto, durante il processo Truck Center di Molfetta*). Nei serbatoi lo zolfo liquido è mantenuto ad alta temperatura per poter procedere al carico delle cisterne ad al successivo trasporto al di fuori della raffineria, per cui **vi è sempre continuo rilascio di idrogeno solforato all'esterno.**

Da quanto finora scritto, si evince che **la Raffineria ENI di Taranto rilascia in modo continuo e incontrollato idrogeno solforato in atmosfera.**

L'emissione è dovuta:

- al rilascio dei residui non ossidati del processo Claus;
- al rilascio dagli sfiatatoi superiori non monitorati dei serbatoi di stoccaggio dello zolfo liquido.

2. L'idrogeno solforato

L'idrogeno solforato è una sostanza fortemente velenosa, la cui tossicità è paragonabile al cianuro. È considerato, infatti, un **rifiuto pericoloso** dalla normativa vigente (D. Lgs. 03/04/2006 n. 152 - Parte quarta - Allegato D - Gruppo 06, Sottogruppo 06 06, Codice 06 06 02: rifiuti contenenti solfuri pericolosi). L'idrogeno solforato è appunto un solfuro di idrogeno altamente pericoloso.

A temperatura ambiente, ed alle basse concentrazioni, l'idrogeno solforato è un gas incolore che emana un caratteristico odore di uova marce. I valori immessi nell'atmosfera da processi naturali sono inferiori a **0,001 ppm** (parti per milione).

Il valore di emissione dell'idrogeno solforato è riportato nel D. Lgs. 03/04/2006 n. 152 - Parte quinta - Allegato I - Parte II. L'idrogeno solforato rientra nel punto 3, nella classe II, ed il valore di emissione ad esso associato è pari a **5 mg/Nm³** (ovvero circa **3,3 ppm**).

Il valore di emissione dell'idrogeno solforato previsto dalla legislazione italiana è 3300 volte superiore a quello immesso in atmosfera dai processi naturali!

Ancora più elevati sono i valori di emissione relativi alle raffinerie (Parte quinta - Allegato I - Parte IV Sezione 1). Al punto 1.5 è scritto *“Gli effluenti gassosi degli impianti Claus devono essere convogliati ad un postcombustore. In deroga al punto 1.1, a tali impianti si applica, per l'idrogeno solforato, un valore di emissione minimo pari a 10 mg/Nm³ (ovvero circa 6,6 ppm) e un valore di emissione massimo pari a 30 mg/Nm³ (ovvero circa 19,7 ppm)”*.

Tali valori esorbitanti consentiti dalla legislazione italiana non prendono in alcuna considerazione i tanti effetti dannosi che il gas velenoso produce sull'uomo già a concentrazioni bassissime.

3. Esposizione ad alte concentrazioni di idrogeno solforato

A concentrazioni superiori a 100 ppm, l'idrogeno solforato non è più percettibile con i nostri sensi perché desensibilizza l'odorato e diviene inodore. Di seguito sono riportati i principali effetti sull'uomo prodotti da concentrazioni crescenti di idrogeno solforato in atmosfera, valutati dalla Commissione americana per gli effetti medici e biologici degli inquinanti ambientali.

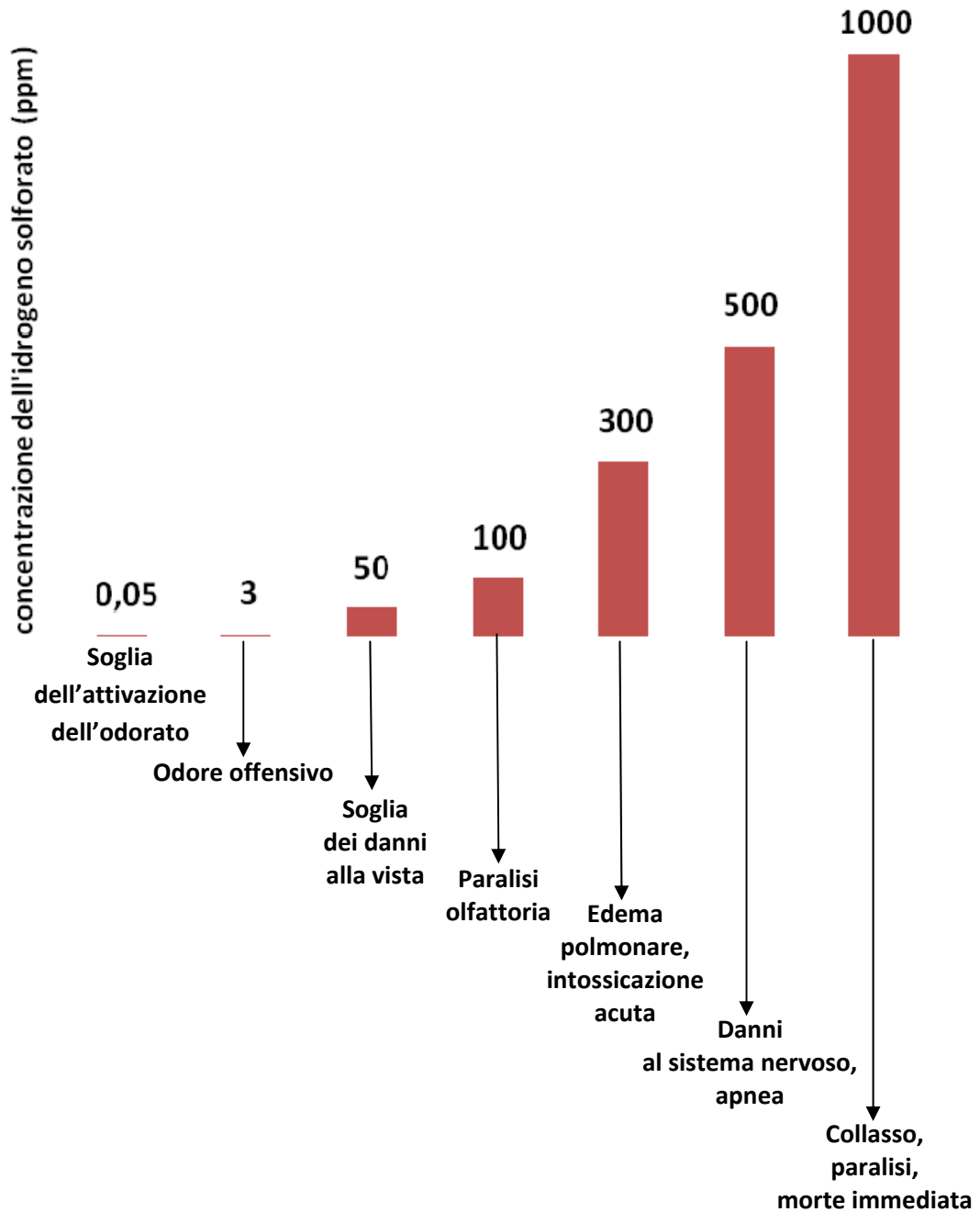


Fig. 3.1 – Effetti sull'uomo prodotti da concentrazioni crescenti di idrogeno solforato in atmosfera (esprese in ppm).

4. Esposizione a basse concentrazioni di idrogeno solforato

Molto più subdoli e pericolosi sono gli effetti prodotti da esposizioni a basse concentrazioni di idrogeno solforato. Le esposizioni al gas maleodorante possono causare **problemi neurologici, affaticamento, debolezza, depressione, perdita della memoria, mal di testa, problemi di apprendimento, problemi alla vista, alla circolazione del sangue, svenimenti.**

L'esposizione quotidiana all'idrogeno solforato sembra essere anche correlata ad un incremento di **aborti spontanei** nelle donne in gestazione e ad un aumento dei **danni neurologici** nei bambini.

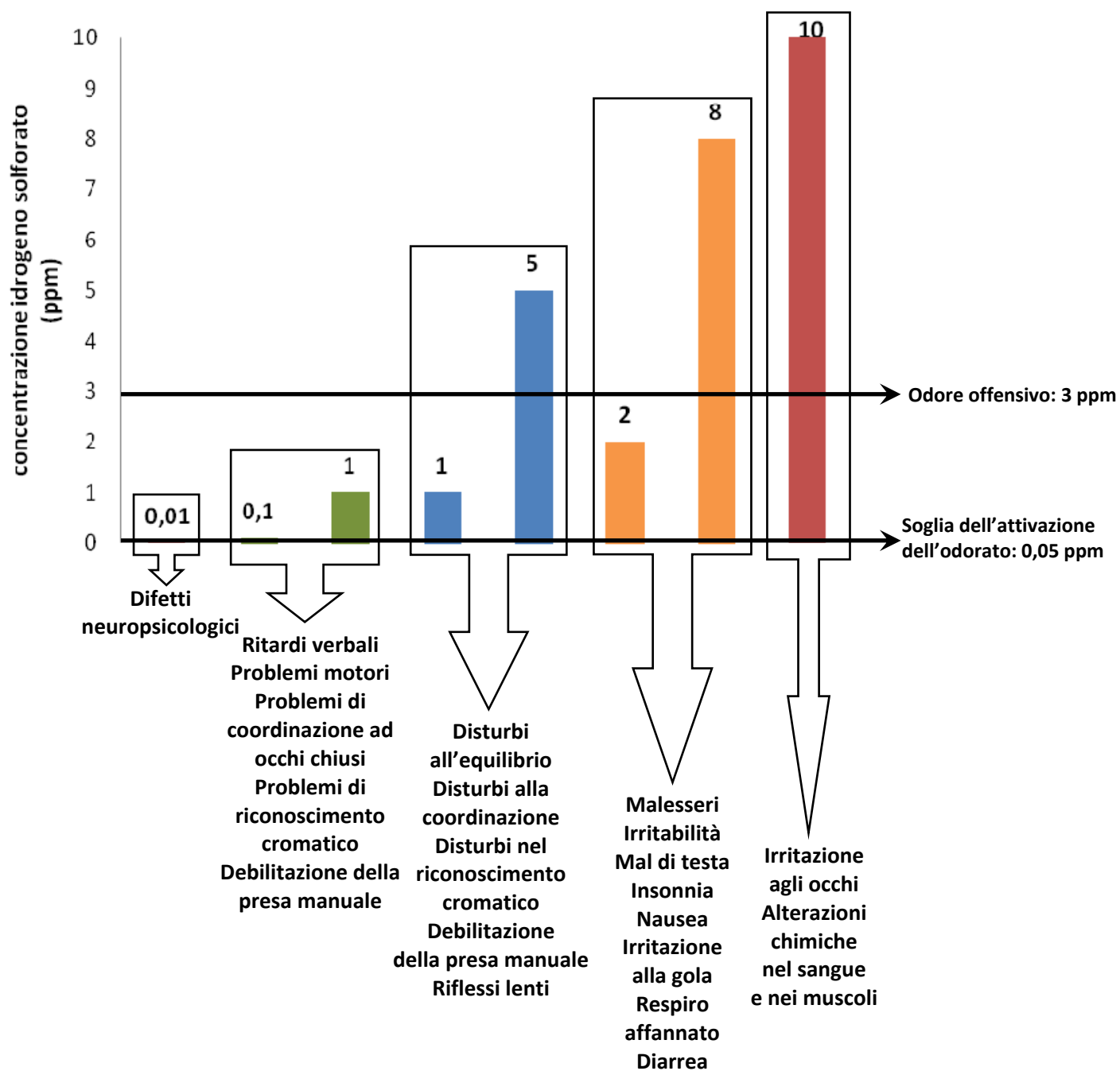


Fig. 4.1 – Danni prodotti dall'idrogeno solforato a basse concentrazioni (espresse in ppm). Nei rettangoli sono contenuti il/i valore/i di concentrazione che provocano i danni sopraelencati.

5. L'idrogeno solforato e il cancro

Negli ultimi anni sono stati pubblicati una serie di articoli in letteratura medico-scientifica che dimostrano la potenziale genotossicità dell'idrogeno solforato. In particolare, in tali lavori si afferma che:

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

6. Conclusioni

La Raffineria Eni di Taranto emette in atmosfera in modo costante e incontrollato rilevanti quantità di idrogeno solforato. Il gas altamente pericoloso prodotto dalle unità di desolfurazione e non convertito in zolfo liquido durante il processo Claus, viene convogliato in un impianto di combustione che rilascia i residui direttamente in atmosfera. Ulteriori emissioni di idrogeno solforato provengono dagli sfiatatoi superiori non monitorati dei serbatoi di stoccaggio dello zolfo liquido. **La popolazione tarantina che vive nei pressi della Raffineria ENI è quindi sottoposta in modo costante a concentrazioni di idrogeno solforato molto più alte del normale** (i processi naturali rilasciano in atmosfera valori di idrogeno solforato inferiori a 0,001 ppm).

Considerando che l'odore di uova marce prodotto dal gas indica una concentrazione superiore a 0,05 ppm, **gli operai che lavorano nello stabilimento ENI e nelle aree industriali circostanti, i cittadini tarantini che vivono nel quartiere Tamburi e che avvertono l'odore nauseabondo di uova marce, sono soggetti a gravi rischi di salute.** Innumerevoli lavori scientifici hanno infatti dimostrato che a bassissime concentrazioni (anche inferiori a 0,05 ppm), l'esposizione all'idrogeno solforato produce gravi effetti sulla salute umana: problemi neurologici, affaticamento, debolezza, depressione, perdita della memoria, mal di testa, problemi di apprendimento (soprattutto nei bambini), problemi alla vista, alla circolazione del sangue, svenimenti. **L'esposizione quotidiana all'idrogeno solforato sembra essere anche correlata ad un incremento di aborti spontanei nelle donne in gestazione e ad un aumento dei danni neurologici nei bambini.**

Ancor più grave l'evidenza dimostrata in recenti studi medici, che provano come **la presenza di idrogeno solforato può portare all'instabilità genomica e a mutazioni tipiche dei polipi adenomatosi spesso associati al cancro al colon.**

Da quanto scritto, è auspicabile che la Raffineria ENI di Taranto adoperi al più presto misure per controllare le emissioni di idrogeno solforato in uscita dagli impianti di desolfurazione e per azzerare il rilascio incontrollato di idrogeno solforato dagli sfiatatoi non monitorati dei serbatoi di stoccaggio dello zolfo liquido.

Infine, è d'obbligo sottolineare **la necessità di realizzare un piano programmato di evacuazione tempestiva della popolazione tarantina a rischio**, in caso di rilascio accidentale di idrogeno solforato.

7. Bibliografia

Studio di Impatto Ambientale di competenza regionale “Progetto di incremento della capacità produttiva di un impianto per la solidificazione e lo stoccaggio dello zolfo prodotto dalla Raffineria di Taranto”; **Proponente: Econova Apulia.** SIA pubblicato sul sito della Regione Puglia in data 15/09/2011 e successive integrazioni pubblicate in data 11/01/2012.

Processo Truck Center di Molfetta: N. 21057/09 R.G.T., N. 226/09 Sentenza, N. 1525/08 R.G. Notizie R., depositata in cancelleria l’11/01/2010 – Tribunale di Trani, Sezione di Molfetta, Dott. Lorenzo Gadaleta. Le Raffinerie ENI; il processo Claus; la produzione di zolfo liquido; l’impiego di acido solfidrico.

Dallo studio “Danni alla salute umana causati dall’idrogeno solforato” di Maria Rita D’Orsogna e Thomas Chou (2007):

A. R. Hirsch, “Long term effects on the olfactory system of exposure to hydrogen sulfide”, *Occupational and Environmental Medicine* 56 284 (1999)

Agency for toxic substances and disease registry of the United States of America, “Toxicological profile for hydrogen sulfide”, ATSDR (2006)

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)

B. Tvedt, “Brain damage caused by hydrogen sulfide: a follow up study of six patients”, *American Journal of Industrial Medicine* 20 91 (1991)

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)

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)

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)

G. Ahlborg, “Hydrogen sulphide poisoning in shale oil industry ”, *Archives of Industrial Hygiene and Occupational Medicine* 3 257 (1951)

J. Luck, “An unrecognized form of hydrogen sulfide keratoconjunctivitis”, *British Journal of Industrial Medicine* 10, 748 (1989)

J. S. Schneider, “Persistent cognitive and motor deficits following acute hydrogen sulfide exposure in coil and gas workers ”, *Occupational Medicine* 48 225 (1998)

K. H. Kilburn and R H Warshaw, “Hydrogen sulfide and reduced sulfur gases adversely affect neurophysiological functions” *Toxicological Industrial Health* 11 p 185 (1995)

K. H. Kilburn, “Effects of hydrogen sulfide on neurobehavioral function”, *Southern Medical Journal* 96 639 (2003)

K. H. Kilburn, “Evaluating health effects from exposure to hydrogen sulfide: central nervous system dysfunction”, *Environmental Epidemiology and Toxicology* 207 1 (1999)

K. H. Kilburn, "Neurotoxic effects from residential exposure to chemicals from an oil reprocessing facility and superfund site" *Neurotoxicology and Teratology* 17 89 (1995)

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", *International Archives of Occupational and Environmental Health* 51 55 (1982)

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)

L. A. Partlo, R. S. Sainsbury and S. H. Roth, "Effects of repeated hydrogen sulphide (H₂S) exposure on learning and memory in the adult rat", *Neurotoxicology* 22 177 (2001)

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)

M. G. Costigan, "Hydrogen sulfide: UK occupational exposure limits", *Occupational and Environmental Medicine* 60 303 (2003)

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)

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)

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)

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)

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)

R. W. Beasley, "The eye and hydrogen sulfide" *British Journal of Industrial Medicine*, 20 32 (1963)

S. Ramasamy, S. Singh, P. Taniere, 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)

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)

T. W. Lambert, V. M. Goodwin, D. Stefani and L. Strosher, "Hydrogen sulfide (H₂S) and sour gas effects on the eye. A historical perspective", *Science of the Total Environment* 367 1 (2006)

W. M. Grant, "Hydrogen Sulfide: Toxicology of the eye", C C Thomas 4th ed (1993)

X. P. Xu, "Association of petrochemical exposure with spontaneous abortion", *Occupational and Environmental Medicine* 55 31 (1998)

Siti consultati

<http://it.wikipedia.org/wiki/Desolfurazione>

[http://it.wikipedia.org/wiki/Processo Claus](http://it.wikipedia.org/wiki/Processo_Claus)

http://www.eni.com/it_IT/azienda/attivita-strategie/refining-marketing/raffinazione-rf/raffineria-taranto.shtml