

Svovlbrinte stinker, men dræber uden lugt

På et biogasanlæg blev adskillige personer udsat for den giftige gas svovlbrinte. Flere personer faldt om. Kun få af de tilskadekomne bemærkede den meget markante stank af gassen. Det er ikke usædvanligt ved ulykker.

Af Frank Hues Hedlund

Svovlbrinte (kloakgas) er en giftig gas, som ofte forekommer i kloaker, gylle- og septiktanke, lastrum med skidtfisk og andre steder med iltfattige forhold. Den dannes typisk ved nedbrydning af svovlholdige proteiner, eller ved at sulfatreducerende bakterier omsætter uorganisk sulfit eller sulfat. Den kan også forekomme i råolie og naturgas, samt naturligvis i biogas.

Svovlbrinte stinker af rådne æg og lugttærsklen er ekstremt lav, helt ned til få ppb. Den kan også dannes i munden. Op til 100 ppb er målt i dårlig ånde. I tarmluft fra personer på normal diæt er der målt 18 ppm [1].

I teorien giver den meget lave lugttærskel gassen gode advarende egenskaber. Men uheldigvis lammer høje koncentrationer af gassen (>100 ppm) lugtesansen.

Min gamle underviser i kemi, den altid muntre Jørgen Potts, underholdt de studerende med, at det var bedst at pulse på en god cigar ved arbejde med svovlbrinte. Hvis cigaren lige pludselig ikke længere smagte, så var det på tide at komme væk, mente han. Jeg har ikke hørt andre anbefale fremgangsmåden, og den er næppe fuldt autoriseret.

Svovlbrinte er letantændelig og brænder med en karakteristisk blå flamme. Høje koncentrationer kan derfor udgøre en eksplosionsfare. Umiddelbart dødelige koncentrationer er dog langt, langt lavere end den nedre antændelsesgrænse.

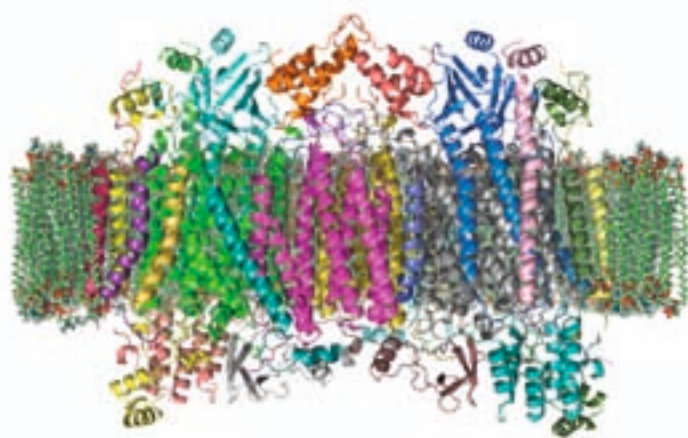
Lugt advarer sjældent ved ulykker

På et anlæg skete der et pumpehavari, hvilket medførte brud på pumpehuset. Store mængder af en sulfidholdig opløsning løb i kloakken, hvor den reagerede med en svagt sur væske og frigav svovlbrinte. Tolv personer blev alvorligt forgiftede, og to døde. Af de ti overlevende havde kun to registreret lugten af rådne æg [2].

På et mexicansk naturgasbehandlingsanlæg blev H_2S fjernet fra naturgassen ved absorption i en opløsning af monoetanolamin (MEA). Ved efterfølgende opvarmning afgiver MEA opløsningen H_2S -gas i meget høj renhed. Den sendes typisk til et Claus-anlæg, hvor en tredjedel brændes til SO_2 , som derefter reagerer med H_2S over en katalysator til rent svovl.

På det mexicanske anlæg blev gassen imidlertid sendt til flare, da Claus-anlægget endnu ikke var færdigbygget. Et upset slukkede flaren, som derefter udledte store mængder ren H_2S . 22 personer omkom. Ud af 47 alvorligt forgiftede personer, havde kun én registreret lugten af rådne æg [3].

Efter Sovjetunionens sammenbrud har Kina overtaget rollen som storleverandør af spektakulære ulykker. Et blowout af svovlbrinteholdig naturgas (såkaldt surgas) fra en brønd i



H_2S kan inhibere det transmembrane enzymkompleks Cytochrome C Oxidase, som her ses indlejret i indermembranen af et mitokondrie, matrix er nederst. Mitokondrier findes i cellevæsken og producerer ATP ved forbrug af ilt. De er små bakterielignende strukturer omsluttet af en ydre membran. Bag en indermembran har mitokondriet eget DNA og egen matrix. I cellevæsken oxideres glukose til pyruvat, som diffunderer gennem porer i mitokondriets ydermembran og aktivt transporteres gennem indermembranen til matrix, hvor det omsættes i citronsyrecyklussen. En række enzymkomplekser indlejret i indermembranen udgør elektrontransportkæden. Det sidste trin i kæden er Cytochrome C Oxidase, der indeholder hæmgrupper og donerer elektroner til ilt. En række giftstoffer, cyanid, sulfid, azid, kan inhibere dette jernholdige enzymkompleks, hvorefter cellen ikke kan danne ATP ved aerob respiration. Kilde: Wikimedia Commons (Richard Wheeler).

Chuandongbei gasfeltet i Sichuan i 2003 dræbte mindst 200 mennesker.

Det er vistnok den værste H_2S -ulykke til dato.

Folk, som vil hjælpe, kommer selv til skade

I slutningen af 00'erne, var der mange selvmord i Japan som følge af H_2S -forgiftning. Via internettet blev der delt anvisninger på, hvorledes populære badesalte kunne blandes med almindelige husholdningsrengøringsmidler. Dette medførte en voldsom stigning i antal selvmord ved denne metode. Ofrene var sjældent til at redde, og der er flere tilfælde, hvor familiedlemmer og redningsmandskab også blev alvorligt forgiftede og i visse tilfælde endda omkom [4].

To fiskere omkom i lastrummet på deres kutter i august 2014 på Strandby Havn i Nordjylland, da de skulle læsse skidtfisk af. En pumpemand, der sprang ned i lasten for at hjælpe, blev svært hjerneskadet. En Falck-redder, som kiggede

ned i lasten, og blev udsat for dampe, fik kort efter en blodprop i hjernen [5].

Der har også været alvorlige forgiftninger ved gylletanke.

Symptomer

Hydrogensulfid er moderat opløseligt i vand. Forgiftningssymptomer omfatter slimhindeirritation, øjenirritation, hoste og besværet vejrtrækning. Systemiske effekter som kvalme, opkast og svimmelhed ses også. Døden indtræder ofte, fordi åndedrættet lammes [1].

Den engelske Wikipedia-artikel giver en udmærket oversigt over virkningen ved typiske koncentrationer:

- få ppb – lugttærskel
- 20 ppm – øjenirritation
- 100-150 ppm – lammelse af lugtesansen
- 500-1000 ppm – lammelse af åndedræt
- >1000 ppm – kollaps (knockdown) efter en eller to indåndinger

Toksikologi

Hydrogensulfid (eller ved fysiologisk pH, hydrogenbisulfid HS^-) produceres blandt andet i leveren, nyrer og hjertet ved metabolisering af cystein [1] og er endvidere et signalmolekyle på cellulært niveau [6]. Der eksisterer derfor naturlige enzym-systemer til at regulere koncentrationen. Giftvirkningen forstås at opstå ved overbelastning af disse systemer.

På cellulært niveau sammenlignes giftvirkningen ofte med cyanids, som inhiberer Cytochrome C Oxidase enzymkomplekset. Det er det sidste trin i mitokondriernes elektrontransport-

kæde, der donerer elektroner til ilt og reducerer det til vand. Blokering af dette trin forhindrer aerob respiration og medfører celledød, som hvis der havde været iltmangel.

Epilog

Indlægget er skrevet som frivilligt arbejde. Jeg udtaler mig som privatperson, ikke på vegne af mine arbejdsgivere eller andre.

Frank Hedlund (ph.d.) er risikoekspert i Cowi og ekstern lektor på DTU i risk management.

E-mail:

Frank Huess Hedlund: fhhe@cowi.com

Referencer

1. S. Chou et al., Toxicological profile for hydrogen sulfide and carbonyl sulfide, U.S. Department of Health and Human Services, 2016.
2. M. Kleinfeld, C. Giel, A. Rosso, Acute Hydrogen Sulfide Intoxication; An Unusual Source of Exposure, Ind. Med. Surg. 33 (1964) 656–660.
3. L.C. McCabe, G.D. Clayton, Air pollution by hydrogen sulfide in Poza-Rica, Mexico - An evaluation of the incident of Nov 24, 1950, Ama Arch. Ind. Hyg. Occup. Med. 6 (1952) 199–213.
4. D. Morii, Y. Miyagatani, N. Nakamae, M. Murao, K. Taniyama, Japanese experience of hydrogen sulfide: the suicide craze in 2008, J. Occup. Med. Toxicol. 5 (2010). doi:10.1186/1745-6673-5-28.
5. A.H. Eriksen, M. Halskov, A. Westh. Døden i lasten. Fagbladet 3F. 11 (2015) 20-25. <http://www.dodulykker.dk/nyheder/2015-11-13-doden-i-lasten.html>.
6. J. Jiang et al., Hydrogen Sulfide-Mechanisms of Toxicity and Development of an Antidote, Sci. Rep. 6 (2016). doi:10.1038/srep20831.

Velkommen til fremtiden

13.-15. november 2018



Hele fødevarerindustrien mødes på FoodTech, og du er inviteret.

Kom og vær sammen med tusindvis af kolleger når flere end 300 danske og internationale udstillere giver dig et blik ind i fremtidens fødevarerindustri. Oplev blandt andet International Food Contest, hvor 1.500 fødevarer bliver bedømt og udstillet. Vær med til at sætte fokus på bæredygtighed på IFC World Congress eller deltag i duellen mellem topstuderende og eksperter på FoodTech Challenge & InnovateFood.dk.

Book stand og læs mere på foodtech.dk

FOODTECH
PROCESSING & PACKAGING | 13 - 15 NOVEMBER 2018