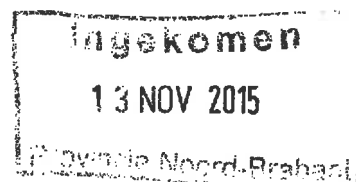




■ Bureau Gezondheid, Milieu & Veiligheid  
GGD'en Brabant / Zeeland



3886031

DIV\_STAN

*nenm*

Provincie Noord-Brabant  
De heer E. Kessels  
Postbus 90151  
5200 MC 's-HERTOGENBOSCH

Kenmerk: UIT-15034499 Datum: 10 november 2015  
Behandeld door: M.M. Scholtes/A. Wientjes E-mail: m.scholtes@ggd-bureaugmv.nl  
Onderwerp: Gezondheidskundige beoordeling waterstofsulfide grondwater

Geachte meneer Kessels,

Naar aanleiding van een incident eind 2012 is door een expert panel in 2014 een onderzoek uitgevoerd (rapport Boukes et al. 2014, Zwavel, zware metalen en grondwater in Deurne). Omdat een aantal aspecten naar aanleiding van het expert onderzoek nog niet beantwoord zijn, heeft TNO de opdracht gekregen een vervolgonderzoek uit te voeren. Enerzijds omdat de oorzaken van het vrijkomen van H<sub>2</sub>S nog niet duidelijk waren en anderzijds omdat onduidelijk is of er ook op andere plaatsen in Noord Brabant een probleem zou kunnen ontstaan bij het oppompen van grondwater.

Op 8 januari 2015 heeft een bijeenkomst plaats gevonden met TNO, provincie, waterschap en GGD-Bureau GMV, waarbij gesproken is over:

- de diverse blootstellingsmogelijkheden aan / contactmogelijkheden met grondwater
- de mogelijkheid om een inschatting te maken van de concentratie H<sub>2</sub>S in het opgepompte grondwater en de uitdamping naar de omgeving hiervan, gegeven een bepaalde hoeveelheid H<sub>2</sub>S in het grondwater.

Afgesproken is dat TNO bij het opstellen van het rapport antwoord geeft op door de GGD-Bureau GMV in de email van 13 januari 2015 gestelde vragen, zodat door de GGD in een later stadium een gezondheidskundig advies en handelingsperspectief gegeven kan worden ten aanzien van H<sub>2</sub>S in grondwater.

Daarnaast is door een burger de vraag gesteld in hoeverre (chronische) blootstelling aan heel lage concentraties H<sub>2</sub>S, tot zelfs onder de reukgrens, tot een gezondheidskundig effect kunnen leiden. Naar aanleiding hiervan heeft de GGD contact gezocht met het RIVM en gevraagd om aan de hand van literatuur na te gaan wat de laatste stand der wetenschap ten aanzien van een dergelijke blootstelling.

Op basis van het rapport van TNO<sup>1</sup> en de literatuurstudie van het RIVM<sup>2</sup> wordt hieronder door GGD-Bureau GMV antwoord gegeven op de vragen:

- 1) Is er op grond van de laatste stand der wetenschap sprake van een kans op gezondheidseffecten door blootstelling aan lage concentraties H<sub>2</sub>S, tot zelfs onder de reukgrens?
- 2) wat zijn handelingsperspectieven ten aanzien van H<sub>2</sub>S in grondwater?

<sup>1</sup> Onderzoek naar waterstofsulfidegas (H<sub>2</sub>S) in grondwater in Brabant, d.d. 1 oktober 2015

<sup>2</sup> Korte literatuurevaluatie gezondheidseffecten bij de mens na chronische blootstelling aan lage concentraties waterstofsulfide, herziene versie 26 maart 2015, Paul Janssen (RIVM/VSP)



## Humaantoxicologisch risico H<sub>2</sub>S<sup>2</sup>

Waterstofsulfide kenmerkt zich als een stof met een penetrante geur (rotte eierenlucht), die al bij heel lage concentraties kan worden waargenomen (bepaalde drempel 0,84 µg/m<sup>3</sup> (Ruijten et al. (2009)). Het RIVM stelt in haar literatuurevaluatie dat bij een niveau van 14 µg/m<sup>3</sup> (10 ppb) in het veld de helft van de blootgestelde populatie een duidelijke geur zal waarnemen terwijl 10% van de blootgestelden deze concentratie als een sterke geur zal waarnemen. Verder is bekend dat blootstelling aan hoge concentraties H<sub>2</sub>S (vanaf 100 ppm) leidt tot olfactorische vermoeidheid; de geur wordt uiteindelijk niet meer waargenomen.

In de toxicologische en medische literatuur over H<sub>2</sub>S ligt de nadruk op de acute toxische werking.

- De geschatte drempel voor de *eerste, lichte acute effecten* bij acute inademing gedurende 1 uur is 710 µg/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S en voor *ernstige effecten* bij acute inademing gedurende 1 uur 39.000 µg/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S. (AEGL-waarden)
  - De te verwachten gezondheidseffecten tussen deze beide niveaus zijn hoofdpijn, oogirritatie, tranenvloed, rode ogen en een lichte irritatie van de luchtwegen.
  - Symptomen boven 39000 µg/m<sup>3</sup> zijn benauwdheid, longoedeem, ophoesten van bloed, hyperventilatie, hoornvliesbeschadiging, fotofobie, oogsidderingen, misselijkheid/ braken, duizeligheid, verwarring/opwinding, pijn op borst en bewustzijnsdaling (US-EPA 2010).
- De effecten van waterstofsulfide na chronische blootstelling zijn minder goed gekarakteriseerd. Epidemiologische studies naar chronische blootstelling aan H<sub>2</sub>S wijzen op effecten op het zenuwstelsel, de ademhalingswegen en ogen. Een belangrijke beperking in veel studies is de onvoldoende blootstellingskarakterisering. Studies waarin wel concentraties zijn gemeten, laten pas bij hoge concentraties (ruim boven 1000 µg/m<sup>3</sup>) effecten zien. Uit de epidemiologische informatie is niet af te leiden of en in welke mate de gevonden nadelige effecten aanwezig zijn bij concentraties beneden 1000 µg/m<sup>3</sup>. Daarom is in de dosis-responsanalyse ten behoeve van gezondheidsnormen voor langdurende blootstelling aan H<sub>2</sub>S gebruik gemaakt van proefdiergegevens. Specifiek voor wat betreft de irriterende werking op ogen en luchtwegen laten deze proefdiergegevens geen effecten zien bij niveaus tot 14000 µg/m<sup>3</sup> na blootstelling gedurende 10 weken. Op basis daarvan zijn dergelijke effecten bij de mens bij lage concentraties niet aannemelijk.

Het RIVM concludeert dat op basis van het literatuuronderzoek dat beschikbare epidemiologische studies niet aantonen dat schadelijke gezondheidseffecten al optreden bij langdurige blootstelling aan concentraties waarbij geen geurhinder optreedt. Voor de claim dat schadelijke gezondheidseffecten door H<sub>2</sub>S eerder optreden dan geurhinder bestaat in de wetenschappelijke literatuur derhalve geen bewijs.

## Handelingsperspectieven bij aanwezigheid van H<sub>2</sub>S in grondwater

Uit het onderzoek van TNO blijkt dat in heel Brabant de combinatie van een reactieve, organisch rijke, kalkloze bodem, een lage pH en de beschikbaarheid van sulfaat zorgt voor omstandigheden waarbij een klein deel van het sulfaat kan worden omgezet naar H<sub>2</sub>S dat bij het oppompen kan ontgassen. Landbouwgebruik speelt daarbij geen bepalende rol.

Wanneer H<sub>2</sub>S in grondwater voorkomt, blijken verschillende parameters van invloed te zijn op de hoogte van de concentraties zoals die in de praktijk zullen voorkomen in het opgepompte grondwater en in de lucht.



■ Bureau Gezondheid, Milieu & Veiligheid  
GGD'en Brabant / Zeeland

Factoren die van invloed zijn, zijn:

- *concentraties van H<sub>2</sub>S in grondwater*
- *temperatuur van grondwater* (hoe hoger de temperatuur, hoe sneller de ontgassing), *buitentemperatuur en temperatuur van de opvangbak*
- *grootte van het verdampend oppervlak* (hoe groter het oppervlak, hoe meer H<sub>2</sub>S per tijdseenheid in de lucht kan worden gebracht)
- *aanvoersnelheid van grondwater*
- *afvoersnelheid van lucht via wind* (afvoer van lucht leidt tot lagere concentraties / verdunning)
- *manier van oppompen* (oppompen via onderdruk of vacuüm heeft sterkere ontgassende werking dan oppompen met overdruk; veel turbulentie heeft een versnellende invloed op ontgassing)

Voordat het aanwezig H<sub>2</sub>S in het grondwater kan leiden tot het optreden van negatieve gezondheidseffecten, moet eerst blootstelling aan H<sub>2</sub>S kunnen plaatsvinden. Op basis van de rapportage van TNO kan gesteld worden dat de concentraties H<sub>2</sub>S, waar men in de praktijk mogelijk aan wordt blootgesteld, niet in één model te ondervangen is. Hieronder wordt een gezondheidskundig advies gegeven ten aanzien van een aantal blootstellingsscenario's.

## **Beoordeling risico van H<sub>2</sub>S ten gevolge van het oppompen van grondwater, per toepassing**

### **Speeltoestellen/waterspeelplaatsen**

Wanneer H<sub>2</sub>S in grondwater voorkomt, blijken verschillende parameters van invloed te zijn op de concentratie zoals die in de praktijk zal voorkomen in het opgepompte grondwater en in de lucht. Onder winterse omstandigheden, bij weinig wind zijn tijdens het onderzoek in de lucht boven het speeltoestel waarden gemeten van maximaal 4 ppm direct boven het wateroppervlak. Wanneer de temperatuur oploopt, is het niet onwaarschijnlijk dat de concentraties in de lucht onder zomerse omstandigheden hoger kunnen oplopen; mogelijk tot zelfs 10 ppm.

Gezien onder meer het feit dat kinderen met hun hoofd dicht bij het wateroppervlak kunnen spelen, wordt dit als onacceptabel beschouwd. Behalve de klachten die bij een dergelijke blootstelling kunnen optreden als gevolg van de penetrante geur, te weten hoofdpijn en misselijkheid, zouden vanaf 10 ppm in eerste instantie ook klachten kunnen optreden van irritatie van de slijmvliezen en pijnlijke ogen. Pas bij veel hogere concentraties, ziet men ook klachten van irritatie van de oogleden en van de luchtwegen optreden.

Het RIVM stelt in haar literatuurevaluatie dat bij een niveau van 14 µg/m<sup>3</sup> (10 ppb) in het veld de helft van de blootgestelde populatie een duidelijke geur zal waarnemen terwijl 10% van de blootgestelden deze concentratie als een sterke geur zal waarnemen.

### **Advies**

- De GGD is van mening dat bij gebruik van grondwater voor speeldoeleinden, waaronder zwemmen, er geen sprake mag zijn van enige geurhinder. Dit omdat het optreden van geurhinder, zelfs al treden er geen direct schadelijke effecten op, kan leiden tot onrust. Zoals aangegeven kunnen mensen ook als gevolg van de geurhinder klachten ondervinden, zoals hoofdpijn en/of brakend gevoel.  
Wil de gemeente/ provincie toch een hogere grenswaarde hanteren, dan wordt geadviseerd de AEGL-1 als maximum concentratie in de lucht te hanteren (zie bijlage 1). Concentraties van 0,75 ppm langer dan 10 minuten zouden daarom vermeden moeten worden.



Bij een dergelijke blootstelling zijn hoofdpijnklachten bij gevoelige groepen zoals astmatici in het verleden gerapporteerd. Hierbij kan opgemerkt worden dat indien er geen sprake is van het waarnemen van geur, er ook geen sprake is van een significante blootstelling aan H<sub>2</sub>S. Dit gezien de zeer lage geurdrempel van H<sub>2</sub>S of te wel de zeer lage concentraties waarbij al H<sub>2</sub>S waargenomen kan worden.

- Uitgaande van het advies dat er geen sprake mag zijn van enige geurhinder adviseert de GGD het grondwater te bemonsteren wanneer men dit wil gaan gebruiken als speelwater of als water voor het vullen van speelvijvers etc.. Indien in het grondwater waterstofsulfide wordt aangetoond, adviseert de GGD-Bureau GMV van het gebruik van dit grondwater voor de genoemde toepassingen af te zien (zeker ook door de lage geurdrempel zal snel sprake zijn van stankklachten/geurhinder). Geadviseerd wordt in dat geval gebruik te maken van kraanwater.

Als aanvulling op bovenstaande is het te overwegen op basis van figuur 4.10 van het rapport gebieden aan te wijzen waar het onraden wordt om grondwater tot een diepte van 40 meter voor publieke functie (zwemwater, speeltoestellen, besproeien/ beregenen) te gebruiken omdat geurhinder niet uit te sluiten is. Dit mede gezien de opmerking in het rapport van TNO "Hoge H<sub>2</sub>S concentraties komen niet alleen voor in bosgebieden, maar ook in landbouwgebieden en bebouwde omgevingen".

#### **Zwemwater**

Uit onderzoek blijkt dat bij het vullen van zwembaden met H<sub>2</sub>S rijk grondwater, niet uit te sluiten is dat concentraties H<sub>2</sub>S boven de 1 ppm worden gemeten. Ook na het vullen kan, als gevolg van roeren van het water tijdens zwemmen, sprake zijn van blootstelling aan H<sub>2</sub>S. De concentratie waaraan men mogelijk wordt blootgesteld, is moeilijk te voorspellen en hangt o.a. af van mate van roering van het water, de temperatuur van het water, de hoeveelheid zout die men toevoegt aan het water en de windkracht.

#### **Advies**

- Indien in het grondwater waterstofsulfide wordt aangetoond, adviseert de GGD-Bureau GMV van het gebruik van dit grondwater voor de genoemde toepassingen af te zien; zeker ook door de lage geurdrempel van H<sub>2</sub>S zal snel sprake zijn van stankklachten/geurhinder. Niet alleen doordat tijdens het vullen maar ook nog daarna ontgassing kan plaatsvinden wanneer door het zwemmen/spelen het water geroerd wordt. Dit kan leiden tot hoge concentraties boven het wateroppervlak. Naast geurhinder kunnen, afhankelijk van de concentraties in de lucht welke moeilijk te voorspellen is, gezondheidsklachten het gevolg zijn. Geadviseerd wordt in dat geval gebruik te maken van kraanwater.
- Overigens adviseert de GGD altijd voorzichtig te zijn met het gebruik van grondwater als spelen/of zwemwater. In de praktijk zien we dat met name speelwater kan leiden tot maag/darmklachten door de kans op aanwezigheid van micro-organismen (zie bijlage 2).

In het TNO rapport worden ook andere toepassingen van H<sub>2</sub>S rijk water benoemd, te weten:

- 1) beregening en tuinbesproeiing (snelle ontgassing doordat er sprake is van een zeer groot contactoppervlak tussen waterdruppels en lucht). Bij de onderzoekers leeft de indruk dat de blootstelling bij beregening/besproeiing gering is omdat weinig landeigenaren het ijzer- en H<sub>2</sub>S rijke water zullen gebruiken voor beregening/besproeiing.
- 2) bronbemaling
- 3) wateroverlast in krulpruimtes: hierbij kan met name sprake van een risico zijn wanneer grondwater regelmatig uit de ruimtes moet worden gepompt.



**Bureau Gezondheid, Milieu & Veiligheid**  
GGD'en Brabant / Zeeland

Gesteid wordt dat als er zodanig sprake is van overlast door opstijgend grondwater dat regelmatig water moet worden weggepompt én er sprake is van de aanwezigheid van een rotte eierenlucht, men niet de kruipruimte moet betreden, maar deskundig advies moet vragen. De gemeente kan hierin een informerende/ adviserende rol hebben richting de burgers.

In alle gevallen geldt dat de GGD van mening is, dat wanneer geurhinder wordt ervaren, het gebruik van het water voor dat doeleinde moet worden gestopt en dat bijv. in het kader van bronbemaling aanvullende maatregelen moeten worden genomen. Verwezen wordt naar de maatregelen zoals beschreven in het rapport van TNO.

Als u nog vragen heeft over de bevindingen of adviezen, kunt u contact opnemen met Bureau GMV, telefoonnummer 0900 3 68 68 68.

Met vriendelijke groet,

M. Scholtes  
Adviseur milieu en gezondheid

A. Wientjes  
Adviseur milieu en gezondheid



## Bijlage 1 Interventiewaarden

- De voorlichtingsrichtwaarde (VRW) geeft de luchtconcentratie van een stof die met grote waarschijnlijkheid door de blootgestelde bevolking als hinderlijk wordt waargenomen of waarboven lichte gezondheidseffecten mogelijk zijn.

→ **0,05 mg/m<sup>3</sup> = 0,0352 ppm (kritisch effect rotte eieren geur)**

- De alarmeringsgrenswaarde (AGW) geeft de luchtconcentratie van een stof waarboven onherstelbare of andere ernstige gezondheidseffecten kunnen optreden of waarbij door blootstelling aan de stof personen minder goed in staat zijn zichzelf in veiligheid te brengen.

→ **50 mg/m<sup>3</sup> = 35,2 ppm (neurotoxiciteit/ hartaritmie)**

- De levensbedreigende waarde (LBW) geeft de luchtconcentratie van een stof waarboven mogelijk sterfte of levensbedreigende aandoeningen kunnen ontstaan.

→ **100 mg/m<sup>3</sup> = 70,4 ppm.**

In de Verenigde Staten zijn soortgelijke interventiewaarden afgeleid, de AEGL. Waarbij AEGL 1 overeenkomt met de VRW, AEGL 2 met de AGW en AEGL 3 met de LBW. In tegenstelling tot Nederland zijn deze waarde niet alleen voor 1 uur afgeleid maar ook voor 10 min, 30 min, 4 uur en 8 uur (zie onderstaande tabel).

**TABLE 4-1 Summary of AEGL Values for Hydrogen Sulfide**

| Classification           | 10 min                                   | 30 min                                   | 1 h                                      | 4 h                                      | 8 h                                      | End Point<br>(Reference)  |
|--------------------------|--|--|--|--|--|---|
| AEGL-1<br>(Nondisabling) | 0.75 ppm<br>(1.05<br>mg/m <sup>3</sup> ) | 0.60 ppm<br>(0.84<br>mg/m <sup>3</sup> ) | 0.51 ppm<br>(0.71<br>mg/m <sup>3</sup> ) | 0.36 ppm<br>(0.50<br>mg/m <sup>3</sup> ) | 0.33 ppm<br>(0.46<br>mg/m <sup>3</sup> ) | Headache in<br>humans with<br>asthma (Jappinen<br>et al. 1990)  |
| AEGL-2<br>(Disabling)    | 41 ppm<br>(59<br>mg/m <sup>3</sup> )     | 32 ppm<br>(45<br>mg/m <sup>3</sup> )     | 27 ppm<br>(39<br>mg/m <sup>3</sup> )     | 20 ppm<br>(28<br>mg/m <sup>3</sup> )     | 17 ppm<br>(24<br>mg/m <sup>3</sup> )     | Perivascular<br>edema in rats<br>(Green et al. 1991;<br>Khan et al. 1991)   |
| AEGL-3<br>(Lethality)    | 76 ppm<br>(106 mg/m <sup>3</sup> )       | 59 ppm<br>(85<br>mg/m <sup>3</sup> )     | 50 ppm<br>(71<br>mg/m <sup>3</sup> )     | 37 ppm<br>(52<br>mg/m <sup>3</sup> )     | 31 ppm<br>(44<br>mg/m <sup>3</sup> )     | Highest<br>concentration<br>causing no mortality<br>in the rat after a 1-h<br>exposure (MacEwen<br>and Vernot 1972) |



■ Bureau Gezondheid, Milieu & Veiligheid  
GGD'en Brabant / Zeeland

### **Bijlage 3 RIVM – literatuurevaluatie**

(als externe bijlage toegevoegd)



## RIVM – Centrum Veiligheid Stoffen en Producten (VSP)

### Korte literatuurevaluatie gezondheidseffecten bij de mens na chronische blootstelling aan lage concentraties waterstofsulfide

---

|                      |  |
|----------------------|--|
| Adviesaanvraag door: | GGD'en Brabant/Zeeland (Monique Scholtes, Renske Nijdam) |
| Datum aanvraag:      | 18-12-2014   |
| Datum advies:        | 28-01-2015 (herziene versie 26-03-2015)                  |
| Opsteller(s):        | Paul Janssen (RIVM/VSP)                                  |
| Toetsers(s):         | Peter Bos, Joke Herremans (RIVM/VSP)                     |
| Projectnummer:       | V/200112/15/TB   |

---

#### 1. Vraagstelling

Naar aanleiding van het onwel worden van een kind in een speelbos te Deurne (N-B) waar grondwater werd opgepompt zijn concentratiemetingen uitgevoerd in het lokale grondwater. Er bleken sterk verhoogde concentraties waterstofsulfide aanwezig. Een expertpanel heeft in opdracht van Waterschap Aa en Maas, de provincie Noord-Brabant en de Gemeente Deurne geadviseerd over het voorkomen van waterstofsulfide in grondwater in de desbetreffende regio (Boukes et al. 2014). Voor wat betreft de mogelijke gezondheidseffecten als gevolg van de aanwezigheid van waterstofsulfide in grondwater was de belangrijkste conclusie van het expertpanel dat bij het oppompen van grondwater bij de verwachte maximale concentratie in de open lucht van 2 ppm (2400 µg/m<sup>3</sup>), op basis van de bestaande kennis geen irreversibele gezondheidseffecten te verwachten zijn. Hinder of irritatie achtte het expertpanel wel mogelijk bij deze concentratie. De stank van waterstofsulfide kan al geroken worden bij veel lagere concentraties. Bij deze lagere concentraties zijn op basis van de beschikbare kennis geen nadelige gezondheidseffecten te verwachten, stelt het expertpanel. De moeder van het kind heeft gereageerd op de rapportage en volgens haar zijn er inmiddels onderzoeken die aangeven dat ook concentraties beneden de geurdrempel bij de mens al gezondheidseffecten gevaar opleveren voor de volksgezondheid. In haar reactie citeert zij een aantal individuele studies zoals vermeld in de literatuur.



In verband met bovenstaande vraagt GGD Brabant/Zeeland het RIVM een literatuuronderzoek te doen naar de gezondheidseffecten van waterstofsulfide. Hierbij gaat het met name om:

- De mogelijke gezondheidseffecten ten gevolge van blootstelling gedurende langere tijd aan lage concentraties;
- De dosisresponsrelatie voor effecten na blootstelling gedurende langere tijd.

## **2. Aanpak**

Binnen de beschikbare tijd is een volledige literatuurbeoordeling op basis van originele publicaties niet mogelijk. Daarom is gekozen voor een *quick scan* op basis van al bestaande beoordelingen. De belangrijkste daarbij gebruikte brondocumenten zijn US-EPA (2003), ATSDR (2014) en Lewis en Copley (2014). In deze brondocumenten zijn de boven vermelde geciteerde individuele studies (zie paragraaf 1) meegenomen. Aan de hand van de brondocumenten hebben we de beschikbare epidemiologische informatie over de chronische dosis-responsrelatie in kaart gebracht. Vervolgens hebben we daaruit een conclusie getrokken over wat deze informatie aangeeft over effecten bij de mens bij langdurige blootstelling aan lage concentraties.

In paragraaf 3 geven we een summier overzicht van de toxicologie van waterstofsulfide en enkele relevante gezondheidsnormen voor de stof. Deze informatie is belangrijk als perspectief voor de huidige vraag. In paragraaf 4 gaan we in op beschikbare onderzoeken over mogelijke gezondheidseffecten bij de mens door langdurige blootstelling aan lage concentraties. Paragraaf 5 geeft de conclusie.

## **3. Overzicht toxicologie en normen waterstofsulfide**

In de toxicologische en medische literatuur over waterstofsulfide ligt de nadruk op de acute toxische werking van de stof. Dit houdt verband met de vele acute intoxicaties die zich hebben voorgedaan en nog jaarlijks voordoen door inademing van hoge concentraties waterstofsulfide. De stof is bij inademing een bijzonder snel werkend gif. Net als cyanide verstoort waterstofsulfide de celstofwisseling en vooral weefsels met hoge zuurstofbehoefte (bv. hartspier, hersenen) zijn gevoelig voor de toxische werking door waterstofsulfide. Naast deze verstikkende werking heeft waterstofsulfide ook een sterk irriterende werking voor de luchtwegen. Sommige onderzoekers beschouwen een directe inwerking op de hersenen of de luchtwegen als de oorzaak van de bijzonder snelle giftige werking ("knock out") van waterstofsulfide na inademing. De geschatte drempel voor de eerste lichte acute effecten bij acute inademing gedurende 1 uur is  $710 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en voor ernstige effecten bij acute inademing gedurende 1 uur  $39.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . De te verwachten gezondheidseffecten



tussen deze beide niveaus zijn hoofdpijn, oogirritatie, tranenvloed, rode ogen, lichte irritatie van de luchtwegen. De symptomen boven  $39000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  zijn benauwdheid, longoedeem, ophoesten bloed, hyperventilatie, hoornvliesbeschadiging, fotofobie, oogsidderingen, misselijkheid en braken, hoofdpijn, duizeligheid, verwarring/opwinding, pijn op borst, bewustzijnsdaling (US-EPA 2010).

De effecten van waterstofsulfide na chronische blootstelling zijn minder goed gekarakteriseerd. Voor de mens zijn de gegevens over de dosis-responsrelatie beperkt (zie voor verdere bespreking het navolgende). In de beoordelingen door US-EPA (2003) en ATSDR (2014)<sup>1</sup>, die gericht waren op het afleiden van grenswaarden voor langdurende blootstelling van de algemene bevolking, werd daarom gekozen voor proefdiergegevens als basis voor de grenswaarden. In deze proefdierstudies was het gevoeligste effect beschadiging van het neusslijmvlies, optredend vanaf  $42 \text{ mg}/\text{m}^3$  (toediening 6 uur/dag, 7 dagen/week gedurende 10 weken) (NOAEL  $14 \text{ mg}/\text{m}^3$ ). De afgeleide grenswaarden waren  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  voor levenslange blootstelling (US-EPA 2003) en  $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$  voor blootstellingen tot één jaar (ATSDR 2014).

In recente jaren is in de wetenschappelijke literatuur aandacht voor de fysiologische rol van waterstofsulfide als signaalmolecuul in het menselijk lichaam. Er zijn aanwijzingen dat waterstofsulfide een rol speelt in de normale werking van vele orgaansystemen. Afwijkingen in het normale metabolisme van waterstofsulfide zijn verbonden aan tal van afwijkingen. Lage concentraties van waterstofsulfide aanwezig in weefsels lijken beschermend te werken voor aandoeningen van o.a. het zenuwstelsel, het hart- en vaatsysteem en de luchtwegen. Onderzoeken richten zich nu onder andere op de mogelijke therapeutische toepassing van waterstofsulfideleverende verbindingen in de behandeling van deze aandoeningen. Wang (2012) en Olson (2011) geven uitgebreide informatie over deze relatief nieuwe lijn van medisch onderzoek.

Verdere relevante informatie betreft de geurdrempel voor waterstofsulfide. Ruijten et al. (2009) geven een gemiddelde geurdrempel van  $0,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Op basis hiervan berekenen deze auteurs een niveau van  $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (10 ppb) als de waarde waarbij naar verwachting in het veld de helft van blootgestelde populatie een duidelijke geur zal waarnemen terwijl 10% deze concentratie als een sterke geur zal waarnemen.

#### **4. Effecten bij de mens na langdurige blootstelling**

De beschikbare gegevens over effecten bij de mens als gevolg van langdurige blootstelling aan waterstofsulfide bestaan uit arbeidsepidemiologische studies en lokale bevolkingsstudies bij groepen met verhoogde blootstelling aan waterstofsulfide

<sup>1</sup> Het RIVM heeft de chronische toxiciteit van waterstofsulfide nooit beoordeeld ten behoeve van normstelling (geen TCL-afleiding).



via het milieu. US-EPA (2003) vat de op dat moment beschikbare arbeidsepidemiologische studies o.a. bij werkers in de olie- en gasindustrie, rioolwerkers en werkers in de viscose-industrie samen. In deze studies werd gekeken naar longfunctie, gerapporteerde gezondheidsklachten of neurologische gedragstesten. US-EPA (2003) concludeert uit deze studies dat neurologische effecten het belangrijkste zijn bij verhoogde blootstellingsconcentraties. Voor de bepaling van de chronische dosis-responsrelatie bleken de studies echter onvoldoende informatief. De karakterisering van de blootstelling in de beschikbare studies was onvoldoende en vaak was er gelijktijdige blootstelling aan andere stoffen (US-EPA 2003). De Gezondheidsraad (2006, 2010) en ATSDR (2014) noemen diverse epidemiologische clusterstudies, uitgevoerd bij omwonenden van papierpulpfabrieken. Zij concluderen dat deze studies geen informatie geven over de dosis-respons omdat de blootstelling onvoldoende gekarakteriseerd werd.

Lewis en Copley (2014) hebben recent de beschikbare epidemiologische studies naar de effecten van waterstofsulfide na chronische blootstelling aan lage concentraties opnieuw beoordeeld. De belangrijkste door hen genoemde clusterstudies bij bevolkingsgroepen met verhoogd blootstelling aan waterstofsulfide staan in onderstaande tabel. Alleen studies waarin ook concentratiemetingen werden gedaan, zijn opgenomen in de tabel. Deze studies zijn deels ook al meegenomen in de beoordelingen door US-EPA (2003) en ATSDR (2014).

*Tabel 1: Geselecteerde epidemiologische clusterstudies lokale bevolking*

| Soort studie  | Eindpunt                                       | Concentratie   | Resultaat   | Ref                       |
|---|--|--|---|---------------------------|
| Dwars-doorsnede (n=1637), Nieuw-Zeeland, geothermische H <sub>2</sub> S-vorming | Neuropsychologische testen                     | 0-88 µg/m <sup>3</sup>                                     | Geen effect   | Reed et al. (2014)        |
| Idem  | Astma-gerelateerde symptomen                   | Idem   | Geen effect*  | Bates et al. (2013)       |
| Retrospectief cohort (Nieuw-Zeeland, geothermische H <sub>2</sub> S-vorming)    | Aantal ziekenhuisopnamen                       | Mediaan 28 µg/m <sup>3</sup> (90%: 420 µg/m <sup>3</sup> ) | Verhoogd aantal aandoeningen van zenuwstelsel correlerend met laag-midden-hoge expositie, verhoogd aantal oogaandoeningen | Bates et al. (1998; 2002) |
| Dwars-doorsnede (n=25)  | Neuropsychologische testen, longfunctietesten, | Beperkte metingen in 2003: binnenshuis in 12               | Verminderde prestatie in neurologische  | Kilburn (2012)            |



|   |   |  |   |   |
|---|---|--|---|---|
|   | gerapporteerde symptomen                                      | huizen 0- 2940 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (gemiddeld $42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), buitenshuis (2 monsters) tot $2240 \mu\text{g}/\text{m}^3$                 | testen, meer symptomen  |   |
| Dwars-doorsnede (n=171)   | Neuropsychologische testen                                    | Groep > 90 ppb vergeleken met groep <50 ppb  | Geen effect   | Inserra et al. (2004)   |
| Dwars-doorsnede (n=223)   | Zelf-gerapporteerde symptomen door eisers in een rechtszaak** | Gemodelleerde concentraties (jaar 1992): $150\text{-}300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24-uursgemiddelden), $3\text{-}40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (jaargemiddelde) | Sterk verhoogd voorkomen van groot aantal klachten (neurologisch, neus/keelirritatie, respiratoir, spier, huid etc.)      | Legator et al. (2001)   |
| Retrospectief cohort (Nieuw Zeeland, geothermische $\text{H}_2\text{S}$ -vorming) | Aantal ziekenhuisopnamen                                      | Mediaan $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (90%: $420 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )   | Verhoogd aantal aandoeningen van zenuwstelsel correlerend met laag-midden-hoge expositie, verhoogd aantal oogaandoeningen | Bates et al. 1998; 2002)                                      |
| Dwars-doorsnede (diverse lokaties bij pulpfabrieken, Karelia, Finland)            | Gerapporteerde symptomen (neurologisch, respiratoir, oculair) | Diverse stinkende zwavelverbindingen Jaargemiddeld $1\text{-}2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (totaal), daggemiddeld $56 \mu\text{g}/\text{m}^3$                    | Verhoogd voorkomen hoofdpijn in kinderen en volwassenen, Ademhalingsklacht en verhoogd bij kinderen                       | Diverse o.a. Jaakkola et al. (1990) en Marttila et al. (1994) |

\* De studie-auteurs geven aan dat hun resultaten juist een gunstig effect suggereren bij de hoogste concentraties. Dit brengen ze in verband met de aangetoonde fysiologische rol van waterstofsulfide (o.a. inductie van spierontspanning en ontstekingsremming).

\*\* Lewis en Copley (2014) wijzen op de selectiebias in deze studie omdat de studiepopulatie bestond uit eisers in een rechtszaak.

Samengenomen suggereren deze studies dat effecten op het zenuwstelsel, ademhalingswegen en ogen kunnen optreden bij concentraties van enkele honderden  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en hoger. Harde conclusies over de laagste concentratie waarbij effecten nog optreden zijn echter niet te trekken uit deze studies. Lewis en Copley wijzen erop dat de beste beschikbare studies (Reed et al. 2014 en Bates et al. 2013) géén effecten lieten zien (deze beide studies werden uitgevoerd bij dezelfde Nieuw-Zeelandse studiepopulatie). Door Bates et al. (2013) werd zelfs een gunstig effect op ademhalingsaandoeningen gevonden, een bevinding die door deze auteurs in verband wordt gebracht met de sinds enige jaren bekende fysiologische rol van waterstofsulfide.



Lewis en Copley (2014) beoordeelden ook alle beschikbare arbeidsepidemiologische studies opnieuw. Ten opzichte van de eerdere boordeling door US-EPA (boven genoemd) blijken er slechts enkele nieuwe studies te zijn. Tabel 2 geeft informatie over geselecteerde studies. Alleen studies waarin ook concentratiemetingen werden gedaan, zijn opgenomen in de tabel.

**Tabel 2: Geselecteerde arbeidsepidemiologische studies**

| Soort studie  | Eindpunt   | Concentratie  | Resultaat                                   | Ref                     |
|---|--|---|---|-------------------------|
| Dwars-doorsnede rioolwerkers, Egypte (n=33)                       | Neuropsychologische testen, neurologische symptomen                                    | 8,8-10,5 ppm gemeten in mangaten  | Mindere prestatie in testen, meer symptomen | Farahat en Kishk 2010)  |
| Case control rioolwerkers (n=24)                                  | Gerapporteerde symptomen (respiratoir, neuropsychologisch, oculair)                    | Mediaan <1400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (pieken 4000-60000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )              | Verhoogd voorkomen van klachten             | Melbostad et al. (1994) |
| Retrospectieve cohortstudie (n=25292) Canadese petroleumarbeiders | Mortaliteit door ademhalingsziekte of door mogelijk neuropsychologisch disfunctioneren | Rond 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (jaargemiddelde), 6600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (95-percentiel) | Geen eenduidig resultaat                    | Lewis et al. (2003)     |
| Dwars-doorsnede, afvalwaterinstallatie (n=93)                     | Gerapporteerde symptomen (respiratoir, neuropsychologisch, oculair)                    | Gemiddeld < 1400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , (range 0-59000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )             | Verhoogd voorkomen van klachten             | Lee et al. (2007)       |
| Dwars-doorsnede, 18 viscosefabrieken in Japan (n=115-2968)        | Longfunctietesten. Ademhalingsymptomen   | Gemiddeld 4200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (range 42 tot 10900 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )            | Geen effect                                 | Higashi et al. (1983)   |

De resultaten van de arbeidsepidemiologische studies zoals gepresenteerd in de review door Lewis en Copley (2014) bevestigen het beeld van verhoogde relatieve risico's in individuele studies voor het voorkomen van neurologische, respiratoire en oculaire symptomen na langdurige blootstelling aan waterstofsulfide. Voor zover deze werden uitgevoerd in de beschikbare studies wijzen de blootstellingskarakteriseringen op sterk variërende blootstellingsniveaus met gedurende een deel van de tijd hoge concentraties (ruim boven 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Samengenomen wijzen deze studies erop dat bij sterk verhoogde blootstellingsconcentraties effecten te verwachten zijn. Voor chronische blootstelling aan lagere concentraties hebben de beschikbare studies echter geen zeggingskracht. Deze conclusie is in overeenstemming met US-EPA (2003) en ATSDR (2014).



## 5. Conclusie

De beschikbare epidemiologische studies naar chronische blootstelling aan waterstofsulfide wijzen op effecten op het zenuwstelsel, de ademhalingswegen en ogen. De studies geven echter een onvolledig beeld van de dosis-responsrelatie voor deze effecten. Een belangrijke beperking in veel studies is de onvoldoende blootstellingskarakterisering. De studies waarin wel concentraties gemeten werden, laten bij hoge concentraties (ruim boven  $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) effecten zien. Het beeld bij lagere concentraties blijft echter onduidelijk. Uit de beschikbare epidemiologische informatie is niet af te leiden of en in welke mate de gevonden nadelige effecten aanwezig zijn bij lagere concentraties (beneden  $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Dit is ook de reden waarom in de dosis-responsanalyse ten behoeve van gezondheidsnormen voor langdurende blootstelling waterstofsulfide gebruik is gemaakt van proefdiergegevens. Specifiek voor wat betreft de irriterende werking op ogen en luchtwegen laten deze proefdiergegevens geen effecten zien bij niveaus tot  $14000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  na blootstelling gedurende 10 weken. Op basis daarvan zijn dergelijke effecten bij de mens bij lage concentraties niet aannemelijk. Voor de andere gevonden effecten bij de mens na langdurige blootstelling is een dergelijke conclusie niet te trekken omdat adequate proefdiergegevens daarvoor ontbreken.

De geur van waterstofsulfide kan al bij heel lage concentraties worden waargenomen (bepaalde drempel  $0,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , duidelijke geurwaarneming in het veld bij  $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Op basis van het bovenstaande luidt de conclusie dat de beschikbare epidemiologische studies niet aantonen dat schadelijke gezondheidseffecten al optreden bij langdurige blootstelling aan concentraties waarbij geen geurhinder optreedt. Voor de claim dat schadelijke gezondheidseffecten door waterstofsulfide eerder optreden dan geurhinder bestaat in de wetenschappelijke literatuur dus geen bewijs.

## Referenties

ATSDR (2014) Toxicological Profile for Hydrogen Sulfide / Carbonyl Sulfide - Draft for Public Comment. <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp114.pdf> (Geraadpleegd op 20-01-2015)

Bates MN , N Garrett, B Graham, D Read (1998) Cancer incidence, morbidity and geothermal air pollution in Rotorua, New Zealand . *Int J Epidemiol*, **27**, 10–14. (Zoals geciteerd in Lewis en Copley 2014)

Bates MN, N Garrett, P Shoemack (2002) Investigation of health effects of hydrogen sulfide from a geothermal source. *Arch Environ Health*, **57**, 405–11. (Zoals geciteerd in Lewis en Copley 2014)



Bates MN, N Garret, J Crane, JR Balmes (2013) Associations of ambient hydrogen sulfide exposure with self-reported asthma and asthma symptoms. *Environmental Research* **122**, 81-87.

Faraha SA, NA Kishk (2010) Cognitive functions changes among Egyptian sewage network workers. *Tox Ind Health*, **26**, 229-38. (Zoals geciteerd in Lewis en Copley 2014)

Gezondheidsraad (2006) Hydrogen sulphide - health-based recommended occupational exposure limit in the Netherlands.  
<http://www.gezondheidsraad.nl/sites/default/files/zwavelwaterstof+AH.pdf> (Geraadpleegd op 20-01-2015)

Gezondheidsraad (2010) Briefadvies Vergelijking advieswaarde voor zwavelwaterstof. Publicatie nr. 2010/06OSH.  
[http://www.gezondheidsraad.nl/sites/default/files/briefadvies\\_Zwavelwaterstof\\_201006OSH1.pdf](http://www.gezondheidsraad.nl/sites/default/files/briefadvies_Zwavelwaterstof_201006OSH1.pdf) (Geraadpleegd op 20-01-2015).

Higashi T, T Toyama, H Sakurai, M Nakaza M, K Omae, T Nakadate, N Yamaguchi (1983) Cross-sectional study of respiratory symptoms and pulmonary functions in rayon textile workers with special reference to H<sub>2</sub>S exposure. *Ind Health*, **21**, 281-92. (Zoals geciteerd in Lewis en Copley 2014)

Inserra SG, BL Phifer, WK Anger, M Lewin, R Hilsdon, MC Whited (2004) Neurobehavioral evaluation for a community with chronic exposure to hydrogen sulfide gas. *Environmental Research* **95**, 53-61.

Jaakkola JJ, VVilkka, O Marttila, P Jäppinen, T Haahtela (1990) The South Karelia air pollution study: the effects of malodorous sulfur compounds from pulp mills on respiratory and other symptoms. *Am Rev Respir Dis*, **142**, 1344-50. (Zoals geciteerd in Lewis en Copley 2014 en ATSDR 2014)

Kilburn KH (2012) Human Impairment from Living near Confined Animal (Hog) Feeding Operations. *Journal of Environmental and Public Health*, Volume 2012 (2012)  
<http://www.hindawi.com/journals/jep/2012/565690/> (Geraadpleegd op 26-01-2015)

Lee JA, PS Thorne, SJ Reynolds, PT O' Shaughnessy (2007). Monitoring risks in association with exposure levels among wastewater treatment plant workers. *J Occup Environ Med*, **49**, 1235-48. (Zoals geciteerd in Lewis en Copley 2014)

Legator MS, CS Singleton, D Morris, D Philips (2001) Health Effects from Chronic Low-Level Exposure to Hydrogen Sulfide. *Archives of Environmental Health: An International Journal*. March/April 2001 [vol. 56 (No. 2)].



Lewis RJ, GB Copley (2014) Chronic low-level hydrogen sulfide exposure and potential effects on human health: A review of the epidemiological evidence. *Critical Reviews in Toxicology* Early Online: 1–31.

Lewis RJ, AR Schnatter, I Drummond, N Murray, FS Thompson, AM Katz et al. (2003) Mortality and cancer morbidity in a cohort of Canadian petroleum workers. *Occup Environ Med*, 60, 918–28. (Zoals geciteerd in Lewis en Copley 2014)

Marttila O, JJ Jaakkola, V Vilkkka, P Jappinen, T Haahtela (1994) The South Karelia Air Pollution Study: the effects of malodorous sulfur compounds from pulp mills on respiratory and other symptoms in children. *Environ Res*, 66, 152–59. (Zoals geciteerd in Lewis en Copley 2014 en ATSDR 2014)

Melbostad E, W Eduard, A Skogstad, P Sandven, J Lassen, P Sørstrand, K Heldal (1994) Exposure to bacterial aerosols and work-related symptoms in sewage workers. *Am J Ind Med*, 25, 59– 63. (Zoals geciteerd in Lewis en Copley 2014)

Olson, KR (2011) The therapeutic potential of hydrogen sulfide: separating hype from hope. *Am J Physiol Regul Integr Comp Physiol* 301: R297–R312.

Reed BR, J Crane, N Garrett, DL Woods, MN Bates (2014) Chronic ambient hydrogen sulfide exposure and cognitive function. *Neurotoxicology and Teratology* 42, 68-76.

Ruijten MWMM, R van Doorn, PA van Harveld (2009) Assessment of odour annoyance in chemical emergency management. RIVM rapport nr. 609200001.  
<http://www.rivm.nl/dsresource?objectid=rivmp:16839&type=org&disposition=inline>  
(Geraadpleegd op 20-01-2015)

US-EPA (2003) Toxicological review of hydrogen sulfide (CAS No. 7783-06-4). In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS) June 2003.  
<http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0061tr.pdf> (Geraadpleegd op 20-01-2015)

US-EPA (2010) Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals, Volume 9. Hydrogen Sulfide.  
[http://www.epa.gov/oppt/aegl/pubs/hydrogen\\_sulfide\\_final\\_volume9\\_2010.pdf](http://www.epa.gov/oppt/aegl/pubs/hydrogen_sulfide_final_volume9_2010.pdf) (Geraadpleegd op 20-01-2015)

Wang (2012) Physiological implications of hydrogen sulfide: a whiff exploration that blossomed. *Physiol Rev* 92: 791–896.