



Advies 15022A00 indicatieve waterkwaliteitsnormen voor waterstofsulfide

A. van Leeuwenhoeklaan 9
3721 MA Bilthoven
Postbus 1
3720 BA Bilthoven
www.rivm.nl

T 030 274 91 11
F 030 274 29 71
info@rivm.nl

Aanvrager	Rijkswaterstaat
Projectnummer RIVM	M/270103/21/AS
Datum aanvraag	01-03-2021
Datum rapportage	08-07-2021
Auteur(s)	Stan de Groot (RIVM) Els Smit (RIVM)
Toetser(s) en datum	Charles Bodar
Status	DEFINITIEF Dit advies is getoetst volgens de RIVM procedures en besproken in de Wetenschappelijke Klankbordgroep normstelling water en lucht.

Inhoud

1	Inleiding.....	2
2	Werkwijze	2
2.1	Algemeen.....	2
2.2	Selectie ecotoxiciteitsgegevens	4
3	Informatie over de stof.....	5
3.1	Stofidentiteit en eigenschappen.....	5
3.2	Gedrag in het milieu	6
3.3	Metten van blootstelling	6
4	Indicatieve normen voor oppervlaktewaterkwaliteit	6
4.1	Voedselketenroute.....	6
4.2	Ecotoxiciteit.....	6
5	Discussie en conclusies.....	8
5.1	Milieugedrag sulfiden	8
5.2	Effecten waterstofsulfide op aquatische organismen	9
5.3	Vergelijking met vorige normaflleiding	9
5.4	Conclusies oppervlaktewater	10
6	Status van dit advies/disclaimer	10
	Literatuur	11
	Bijlage 1. Afkortingen	13
	Bijlage 2. Rapportageformulier i-MKN waterstofsulfide.....	14

1 Inleiding

Rijkswaterstaat heeft het RIVM verzocht om indicatieve waterkwaliteitsnormen voor oppervlaktewater voor o.a. koolstofdioxide (CS_2), carbonylsulfide (COS) en waterstofsulfide (H_2S) en/of mogelijk andere makkelijk vrijkomende sulfiden. Voor koolstofdioxide is een indicatief MTR beschikbaar van 27,7 $\mu\text{g/L}$. Voor waterstofsulfide heeft het RIVM in 2013 een i-MKN afgeleid van 1,4 ng/L . De rapportage hiervan is echter alleen in concept beschikbaar en de i-MKN is nooit officieel vastgesteld. Carbonylsulfide zal op basis van de stofeigenschappen voor een deel naar de lucht verdwijnen en voor een deel in stabiele vorm in water aanwezig zijn [1,2]. In aanwezigheid van katalysatoren hydrolyseert carbonylsulfide tot waterstofsulfide ($\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$) [3]. Er zijn aanwijzingen dat sommige bacteriën carbonylsulfide onder anaërobie omstandigheden kunnen omzetten in waterstofsulfide [4], maar het is de vraag of dit ook gebeurt na lozing op oppervlaktewater. Voor carbonylsulfide is geen REACH registratiedossier aanwezig¹ en er zijn geen ecotoxiciteitsgegevens beschikbaar in de US EPA Ecotox Knowledgebase [5]. Daarom kan niet worden beoordeeld of indicatieve waterkwaliteitsnormen voor waterstofsulfide ook de risico's van carbonylsulfide afdekken. Het huidige advies heeft dan ook alleen betrekking op waterstofsulfide (CAS-nummer: 7783-06-4). De discussie bespreekt mogelijke onderzoeksrichtingen voor carbonylsulfide (zie 5.1).

2 Werkwijze

2.1 Algemeen

De afleiding van de indicatieve risicogrenzen voor oppervlaktewater is beschreven in RIVM Rapport 2015-0057 [6]. Voor uitleg van de methode en verdere details wordt verwezen naar dit rapport. Er wordt opgemerkt dat op korte termijn een herziene handleiding zal worden gepubliceerd. Vooruitlopend hierop is de OECD Toolbox niet geraadpleegd. De primaire bronnen voor het verzamelen van de ecotoxicologische informatie voor deze normafleiding zijn de US EPA ECOTOX Knowledge database [5] en het REACH registratiedossier [7]. Tevens is het concept-rapport met de i-MKN afleiding van H_2S uit 2013 geraadpleegd.

In de herziene handleiding zullen de veiligheidsfactoren voor de i-MAC-MKN_{zoet, eco} in lijn worden gebracht met de huidige Europese KRW-guidance. Volgens die guidance mag een veiligheidsfactor van 10 worden toegepast op de laagste acute waarde als de variatie tussen soorten beperkt is en/of het potentieel gevoeligste taxon is getest. In de huidige handleiding is dit nog een factor 100, wat geregeld leidt tot een i-MAC-MKN_{eco} die lager is dan de i-JG-MKN_{eco}.

¹ <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals>

Omdat het niet waarschijnlijk is dat acute effecten optreden bij lagere concentraties dan chronische, zijn in dit advies alvast de nieuwe veiligheidsfactoren voor de i-MAC-MKN_{eco} toegepast.

2.2 Selectie ecotoxiciteitsgegevens

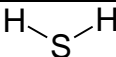
De geraadpleegde bronnen bevatten een zeer grote hoeveelheid ecotoxiciteitsgegevens uit veel verschillende wetenschappelijke bronnen. De US EPA Ecotoxdatabase bevat een kleine 700 vermeldingen. Ook het REACH registratiedossier bevat meerdere ecotoxiciteitsgegevens per eindpunt, deels overlappend met de informatie uit de US EPA Ecotoxdatabase. Om uit al deze gegevens de meest relevante informatie te halen, zijn de gegevens uit de US EPA Knowledgebase eerst geëxporteerd naar een spreadsheet waarin de resultaten te sorteren zijn op allerlei parameters (soort, soortengroep, manier van blootstelling, levensfase van testorganismen, etc.). In deze spreadsheet zijn alle resultaten eerst ingedeeld in acute dan wel chronische data. Ook zijn, waar nodig, handmatig effectconcentraties omgerekend naar dezelfde eenheid. Vervolgens zijn de gegevens per soort gerangschikt op effectconcentratie. Daarna zijn de ecotoxiciteitsgegevens van het REACH registratiedossier geraadpleegd en vergeleken met de spreadsheet en zijn de laagste drie waarden per soortengroep (algen, kreeftachtigen, vissen, overige taxa) uit deze twee bronnen nader beoordeeld. Er is voor een maximum van drie soorten per soortengroep gekozen om een overzichtelijk beeld te behouden van de meest gevoelige soorten en om de grote hoeveelheid ecotoxiciteitsgegevens te beperken tot alleen de relevante informatie. In de vervolgbeoordeling is gecontroleerd of de gegevens zoals gepresenteerd in de spreadsheet en het registratiedossier overeenkomen met de wetenschappelijke bron en zo nodig is de waarde bijgewerkt. In het geval dat er verschillende waarden gerapporteerd worden vanuit de geraadpleegde databases, is de bron gecontroleerd en eventueel gecheckt met de schema's van de 'Australian & New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality' [8]. Waar mogelijk is ook gecontroleerd of de (gemeten) concentratie totale sulfides is omgerekend naar de concentratie ongedissocieerd waterstofsulfide (zie ook 3.2 en 3.3). Als duidelijk uit de publicatie of abstract bleek dat de effecten gebaseerd zijn op ongedissocieerd waterstofsulfide, zijn de originele waarden meegenomen in de beoordeling. In het geval dat er geen omrekening is uitgevoerd of dat een van de waarden uit de eerste datasetselectie om een andere reden niet relevant bleek te zijn, is deze buiten beschouwing gelaten en is de dataset aangevuld met de volgende laagste waarde. Uiteindelijk zijn de relevante waarden (maximaal drie soorten per taxonomische groep) voor acute en chronische effecten in deze rapportage gebruikt (zie Bijlage 2).

3 Informatie over de stof

3.1 Stofidentiteit en eigenschappen

In de tabellen 1 en 2 staan de kenmerken van H₂S samengevat. De stofeigenschappen zijn overgenomen uit de vorige rapportage en uit het REACH registratiedossier. Voor details zie Bijlage 2.

Tabel 1. Identiteit en Classificatie

Stofnaam	Waterstofsulfide
IUPAC-naam	dihydrogen sulfanediide
Synoniemen	H ₂ S
CAS-nummer	7783-06-4
Geharmoniseerde classificatie	H220, H280, H330, H400
REACH / Zeer Zorgwekkende Stof	Nee
Molecuulformule	H ₂ S
Smiles	S
Structuurformule	

Tabel 2. Relevante fysisch-chemische eigenschappen van waterstofsulfide en informatie over gedrag in het milieu.

Eigenschap	Waarde	Opmerking	Referentie
Molecuulgewicht [g/mol]	34,08		
Oplosbaarheid in water [mg/L]	3980	20 °C	[7,9]
Dampspanning [Pa]	2,08E+06	20 °C, omgerekend uit mmHg. Waarde uit HSDB databank (2013).	[7]
Henry-coëfficiënt [Pa m ³ /mol]	1,5E+04	berekening	[6]
octanol/water partiticoëfficiënt [log K _{ow}]	n.v.t.	anorganische stof	
Afbreekbaarheid	n.v.t.	anorganische stof	
Log K _{oc} [L/kg]	n.v.t.	anorganische stof	
BCF [L/kg]	n.v.t.	anorganische stof; niet verwacht op te hopen in vetweefsel	
dissociatieconstante	7,04; 11,96	Meer neutraal H ₂ S bij lagere pH. Waarde uit HSDB databank (2013).	[7]

3.2 Gedrag in het milieu

Waterstofsulfide is een anorganische verbinding die ontstaat als biologisch afbraakproduct van sulfaatreducerende bacteriën onder anaërobe omstandigheden. Deze anaërobe afbraak vindt onder natuurlijke omstandigheden plaats in sediment, maar kan ook optreden onder zuurstofarme omstandigheden die kunnen ontstaan door eutrofiëring als gevolg van directe lozing van organisch-rijk (zwavelhoudend) afvalwater in het milieu. Waterstofsulfide ontstaat ook als oplosbare sulfidezouten in water dissociëren, waarna de sulfide-ionen met water reageren tot hydrosulfide (HS^-) of waterstofsulfide (H_2S). Het evenwicht tussen HS^- en H_2S is afhankelijk van de pH. Bij pH 5 is 99% aanwezig als neutraal H_2S , bij pH 9 is voornamelijk HS^- aanwezig. Bij pH 7,4 is de verhouding ongeveer 30% H_2S en 70% HS^- [8,10]. Naast de pH zijn ook de temperatuur en de saliniteit (voor zoutwater) van invloed op de dissociatieverhoudingen [8]. Waterstofsulfide is vluchtig en zal voor een deel verdwijnen uit water, het is dan te ruiken door de typische 'rotte eieren' lucht. De stof is echter ook zeer goed oplosbaar in water. De verblijftijd van waterstofsulfide is mede afhankelijk van metaalionen en ionsterkte [11]. Hoewel er aanwijzingen zijn dat HS^- wordt opgenomen door waterorganismen, wordt de toxiciteit van waterstofsulfide over het algemeen toegeschreven aan het ongedissocieerde H_2S [11,12].

3.3 Meten van blootstelling

Bij ecotoxicologisch onderzoek naar de effecten van waterstofsulfide op waterorganismen wordt normaliter een vaste zwavelhoudende stof zoals natriumsulfide (Na_2S) opgelost in het medium, waarna de totale sulfide concentratie gemeten wordt. Het is vervolgens noodzakelijk dit om te rekenen in de concentratie ongedissocieerd H_2S die ontstaat, waarbij de dissociatievariabelen (pH, temperatuur, saliniteit) in acht genomen dienen te worden. Voor deze berekening kunnen bijvoorbeeld de schema's van de 'Australian & New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality' geraadpleegd worden [8]. In deze referentie staan tabellen met het percentage ongedissocieerd H_2S ten opzichte van totaal sulfide als functie van pH en temperatuur.

4 Indicatieve normen voor oppervlaktewaterkwaliteit

4.1 Voedselketenroute

De voedselketenroute wordt niet getriggerd omdat er geen relevante gezondheidskundige classificaties zijn. Bioaccumulatie wordt niet verwacht gezien de fysisch-chemische eigenschappen van de stof.

4.2 Ecotoxiciteit

Er zijn acute en chronische waarden voor de basisset (algen, kreeftachtigen en vissen) en voor diverse overige soortgroepen. De laagste toxiciteitswaarden per taxonomische groep staan in Bijlage 2, waarbij er maximaal drie waarden per groep zijn weergegeven.

De laagste acute waarde is de LC₅₀ van 2,0 µg/L voor de zoetwatervissoorten *Perca flavescens* en *Coregonus clupeaformis*. De laagste chronische waarde is de NOEC van 0,7 µg/L voor de zoetwatervissoort *Lepomis macrochirus*.

4.2.1 Afleiding i-MAC-MKN_{eco}

De acute basisset is aanwezig. Volgens de concept handleiding mag de i-MAC-MKN_{zoet, eco} worden afgeleid met een veiligheidsfactor van 10 op de laagste acute waarde als de potentieel gevoeligste taxonomische groep is getest.

De acute dataset bevat zes taxonomische groepen waarvan de vissen de laagste waarden leveren. Volgens de herziene handleiding zou een veiligheidsfactor van 10 mogen worden toegepast als duidelijk is dat de potentieel gevoelige taxonomische groepen in de dataset zijn vertegenwoordigd en/of als de variatie tussen soorten beperkt is. Door de grote hoeveelheid ecotoxiciteitsgegevens voor verschillende vissoorten is de spreiding van gevoeligheid binnen deze taxonomische groep duidelijk in beeld te brengen. Dit geldt niet voor andere taxonomische groepen, waardoor de spreiding van gevoeligheid minder duidelijk is. Omdat niet zeker is of de dataset de gevoeligheid van andere taxonomische groepen voldoende afdekt, wordt de standaard veiligheidsfactor van 100 gehanteerd. Met de LC₅₀ van 2,0 µg/L en een veiligheidsfactor van 100, komt de i-MAC-MKN_{zoet, eco} op 0,020 µg/L (20 ng/L). De i-MAC-MKN_{zout, eco} wordt afgeleid met een extra factor 10 en bedraagt 2 ng/L.

4.2.2 Afleiding i-JG-MKN_{eco}

Er zijn chronische ecotoxiciteitsgegevens voor kreeftachtigen en vissen. Voor algen zijn alleen een NOEC en EC₅ uit 2- en 4-uurstesten gevonden. Door de te korte duur van deze studies kan er geen geldige chronische waarde afgeleid worden en worden deze waarden niet meegenomen in de normafleiding. In de chronische dataset leveren vissen de laagste waarden, maar de acuut gevoeligste soorten *P. flavescens* en *C. clupeaformis* zijn niet chronisch getest. De acute toxiciteitswaarden voor deze soorten (LC₅₀ 2,0 µg/L) zijn lager dan die van de chronisch geteste soort *L. macrochirus* (LC₅₀ > 10 µg/L). Volgens de handleiding wordt de i-JG-MKN_{zoet, eco} in deze situatie afgeleid met een veiligheidsfactor van 500 op de laagste NOEC.

De toxiciteitswaarden voor de verschillende zoetwatervissen liggen dicht bij elkaar en het verschil tussen de acute en chronische waarden is relatief klein. De acute LC₅₀'s voor *P. flavescens* en *C. clupeaformis* zijn bepaald met het dooierzakstadium en de studies kunnen vanwege het gevoelige levensstadium worden beschouwd als subchronische testen. Testen met juvenielen leverden voor deze twee soorten LC₅₀-waarden van 8 en 12 µg/L en dit is vergelijkbaar met de LC₅₀'s voor andere vissoorten die in hetzelfde stadium zijn getest (7-28 µg/L). Dit is een indicatie dat *P. flavescens* en *C. clupeaformis* niet extra gevoelig zijn. De chronische dataset voor vissen is bovendien relatief groot, met waarden voor meer dan 10 soorten vissen uit diverse ordes. Ook de baarsachtigen en de zalmachtigen, waartoe *P. flavescens* en *C. clupeaformis* behoren, zijn vertegenwoordigd in de chronische

dataset. De laagste NOEC van 0,7 µg/L voor *L. macrochirus* is een factor twee of meer lager dan die voor alle andere geteste soorten.

Waterstofsulfide is een eenvoudige chemische verbinding die niet ophoopt in weefsel [8,13]. Verder is het aannemelijk dat het effect van waterstofsulfide vooral door acute blootstelling wordt bepaald. De stof heeft voornamelijk een acute werking in de hersenen, op de ademhaling en het zenuwstelsel [11]. Dit suggereert dat blootstelling over langere periodes niet zal leiden tot een veel hogere toxiciteit [8]. Daarom is in dit geval afgeweken van de handleiding en is de i-JG-MKN_{zoet, eco} afgeleid met een veiligheidsfactor van 50 op de laagste NOEC. Dit levert een i-JG-MKN_{zoet, eco} van 0,014 µg/L (14 ng/L). De i-JG-MKN_{zout, eco} wordt afgeleid met een extra factor 10 en bedraagt 1,4 ng/L.

5 Discussie en conclusies

5.1 Milieugedrag sulfiden

In dit advies is ervan uitgegaan dat ongedissocieerd waterstofsulfide de ecotoxicologisch relevante stof is na lozing van oplosbare sulfiden op oppervlaktewater. Daarom is de voorgestelde norm uitgedrukt op basis van ongedissocieerd H₂S. In de literatuur zijn tabellen beschikbaar om de concentratie totaal sulfides om te rekenen in ongedissocieerd waterstofsulfide. Hierbij wordt aangetekend dat het milieugedrag van waterstofsulfide complex is en afhankelijk van veel factoren, waaronder pH, temperatuur en de aanwezigheid van metaalionen. Bovendien komt waterstofsulfide van nature voor in het milieu. De duiding van lokale omstandigheden bij het toetsen van de voorgestelde normen valt buiten de reikwijdte van dit advies. Opgemerkt moet worden dat, hoewel de norm is uitgedrukt op basis van ongedissocieerd H₂S, de andere sulfide-species (HS⁻, S²⁻) ook kunnen bijdragen aan de effecten.

De vraag van Rijkswaterstaat ging onder meer over carbonylsulfide. Er is onzekerheid of deze stof ook leidt tot de vorming van waterstofsulfide. In de literatuur is veel informatie te vinden over de omzetting van carbonylsulfide in waterstofsulfide in aanwezigheid van katalysatoren, bijvoorbeeld om het gas te verwijderen uit het afvalwater van gaswassers [3]. Het is echter niet duidelijk of die omzetting ook gebeurt tijdens of na lozing op oppervlaktewater. Het huidige advies kan daarom niet worden gebruikt voor de beoordeling van carbonylsulfide. Om erachter te komen of de indicatieve waterkwaliteitsnormen voor waterstofsulfide ook de risico's van carbonylsulfide afdekken, zou carbonylsulfide apart moeten worden beoordeeld. Voor carbonylsulfide is echter geen REACH registratiedossier aanwezig en er zijn geen ecotoxiciteitsgegevens beschikbaar in de US EPA Ecotox Knowledgebase [5]. In het licht van het bovenstaande zou het zinvol zijn om eerst meer onderzoek te doen naar het hydrolyse-gedrag van carbonylsulfide, gecombineerd met toxiciteitstesten met carbonylsulfide, waarbij de hoeveelheden H₂S voortdurend gemonitord dienen te worden.

5.2 Effecten waterstofsulfide op aquatische organismen

Van de aquatische soorten zijn de laagste ecotoxiciteitswaarden gevonden voor zoetwatervissen (zie Bijlage 2). Waterstofsulfide is een endogene stof die in de mens een rol speelt in veel fysiologische processen [11,14,15]. In de literatuur wordt gemeld dat fysiologische aspecten zich afspelen bij een endogene concentratie in de micromolair-range, terwijl de toxische effecten optreden in de millimolair-range. In dat verband lijken de gevonden ecotoxiciteitswaarden voor vissen laag, maar hierbij moet worden bedacht dat er de nodige haken en ogen zitten aan de methodes waarmee endogeen biobeschikbaar waterstofsulfide is gemeten. Bovendien kunnen endogene fysiologische concentraties in mensen en zoogdieren niet rechtstreeks worden vertaald naar externe ecotoxische concentraties voor vissen. Daarnaast is de vraag in hoeverre de fysiologische functies van waterstofsulfide zoals besproken in bovengenoemde publicaties te vergelijken zijn met die in de vissenembryo's waarop de laagste ecotoxiciteitswaarden van toepassing zijn.

Hierboven is al gemeld dat het verschil tussen de acute en chronische waarden relatief klein is. Het toxische effect wordt toegeschreven aan het deactiveren van sleutel-enzymen zoals cytochroom c oxidase, alkaline fosfatase en koolzuur anhydrase [16]. Dit gebeurt door het verbreken van disulfide-bruggen of door binding aan metaalionen die als co-factoren fungeren [16]. De grootte van het effect wordt waarschijnlijk bepaald door de mate waarin de enzymen worden uitgeschakeld en langere blootstelling heeft hierop geen invloed. De i-MAC-MKN en i-JG-MKN liggen dan ook dicht bij elkaar.

Zoutwatervissen lijken een hogere tolerantie te hebben, wat wellicht verklaard kan worden door de hogere natuurlijke concentraties van waterstofsulfide in zout- en brak water [17]. Uit de resultaten lijkt dit fenomeen niet te gelden voor kreeftachtigen, waar de zoutwatersoort *G. pseudolimnatus* de meest gevoelige kreeftachtige is. Er kan dus niet gesteld worden dat over het algemeen zoetwatersoorten gevoeliger zijn dan zoutwatersoorten. Om deze reden blijft de additionele veiligheidsfactor van 10 voor zoutwatersoorten van kracht.

5.3 Vergelijking met vorige normafleiding

In 2013 is een i-MKN afgeleid van 1,4 ng/L, gebaseerd op een acute LC₅₀ van 1,43 µg/L voor de zoutwatersoort *Fundulus parvipinnis* met een veiligheidsfactor van 1000. Deze waarde is afkomstig uit het REACH-dossier. In het REACH registratiedossier is de LC₅₀ van 42,0 µM echter incorrect omgerekend naar 1,43 µg/L, terwijl dit 1,43 mg/L had moeten zijn. In de normafleiding van 2013 zijn bijna uitsluitend acute gegevens meegenomen, terwijl er voor de huidige normafleiding ook chronische gegevens zijn. Deze leveren weliswaar lagere toxiciteitswaarden, maar maken een lagere veiligheidsfactor mogelijk.

Het REACH registratiedossier vermeldt een PNEC van 30 ng/L. De registrant heeft dezelfde veiligheidsfactor gebruikt als in dit advies,

maar de laagste NOEC in het REACH registratiedossier is met 1,5 µg/L ruim twee keer hoger dan de in dit advies gebruikte waarde (0,7 µg/L).

5.4 Conclusies oppervlaktewater

De i-JG-MKN_{zoet} is 14 ng/L, de i-JG-MKN_{zout} is 1,4 ng/L.

De i-MAC-MKN_{zoet, eco} is 0,20 µg/L, de i-MAC-MKN_{zout, eco} is 20 ng/L.

Alle waarden zijn uitgedrukt als ongedissocieerd H₂S. In de literatuur zijn tabellen te vinden met het percentage ongedissocieerd H₂S ten opzichte van totaal sulfide als functie van pH en temperatuur [8].

6 Status van dit advies/disclaimer

Dit advies is opgesteld naar aanleiding van een vraag in de context van een vergunningverlening. Het advies is getoetst volgens de interne RIVM-kwaliteitsprocedures en besproken in de Wetenschappelijke Klankbordgroep normstelling water en lucht (WK-nwl). Het voorstel wordt als advies aangeboden aan het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat, dat verantwoordelijk is voor het vaststellen van normen.

Literatuur

1. Steiger AK, Zhao Y, Pluth MD. 2018. Emerging roles of carbonyl sulfide in chemical biology: sulfide transporter or gasotransmitter? *Antioxidants & redox signaling* 28 (16): 1516-1532.
2. Chou C-H, Ogden JM, Pohl HR, Scinicariello F, Ingerman L, Barber L, Citra MJ. 2016. Toxicological profile for hydrogen sulfide and carbonyl sulfide.
3. Zhao S, Yi H, Tang X, Jiang S, Gao F, Zhang B, Zuo Y, Wang Z. 2013. The hydrolysis of carbonyl sulfide at low temperature: a review. *The Scientific World Journal*, vol. 2013, Article ID 739501, 8 pages, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/739501>.
4. Smith NA, Kelly DP. 1988. Oxidation of Carbon Disulphide as the Sole Source of Energy for the Autotrophic Growth of *Thiobacillus thioparus* Strain TK-m. *Microbiology* 134 (11): 3041-3048.
5. US EPA. 2019. ECOTOX Knowledgebase. http://cfpub.epa.gov/ecotox/quick_query.htm. Geraadpleegd: November 2019.
6. De Poorter LRM, Van Herwijnen R, Janssen PJCM, Smit CE. 2015. Handleiding voor de afleiding van indicatieve milieurisicogrenzen. Bilthoven, Nederland: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu. Rapport nr. 2015-0057.
7. ECHA. 2020. REACH registratiedossier waterstofsulfide. <https://echa.europa.eu/nl/registration-dossier/-/registered-dossier/14463>. Geraadpleegd: 15-03-2021
8. Quality ANZGfFaMW. 2000. Sulfides in freshwater and marine water. <https://www.waterquality.gov.au/anz-guidelines/guideline-values/default/water-quality-toxicants/toxicants/sulfides-2000>. Geraadpleegd: 13-04-2021
9. Kirk R, Othmer D, Kroschwitz J, Howe-Grant M. 1991. *Encyclopedia of chemical technology* 1991. 4 ed. New York, John Wiley and sons.
10. Malone Rubright SL, Pearce LL, Peterson J. 2017. Environmental toxicology of hydrogen sulfide. *Nitric Oxide* 71 (1-13).
11. ECHC. 2017. Draft screening assessment Hydrogen Sulfide (H₂S), Sodium Sulfide (Na(SH)) and Sodium Sulfide (Na₂S). Environment Canada Health Canada. Beschikbaar via https://www.ec.gc.ca/ese-ees/2C9C9061-4498-4185-A7B6-C67ADF63CDE3/EN_H2S%20SAR%20Final.pdf.
12. US EPA. 1986. Quality Criteria for Water. Office of Water Regulations and Standards. Rapport nr. EPA 440/5-86-001
13. Torrans EL, Clemens HP. 1982. Physiological and biochemical effects of acute exposure of fish to hydrogen sulfide. *Comparative biochemistry and physiology C: Comparative pharmacology* 71 (2): 183-190.
14. Kolluru GK, Shen X, Bir SC, Kevil CG. 2013. Hydrogen sulfide chemical biology: Pathophysiological roles and detection. *Nitric Oxide* 35: 5-20.
15. Leskova A, Pardue S, Glawe JD, Kevil CG, Shen XX. 2017. Role of thiosulfate in hydrogen sulfide-dependent redox signaling in

- endothelial cells. *Am J Physiol Heart Circ Physiol* 313: H256–H264.
16. Anon. 1992. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document – Sulphide (as H₂S). Government of Canada.
 17. Bagarinao TU. 1993. Sulfide as a toxicant in aquatic habitats. *SEAFDEC Asian Aquaculture* 15 (3): 2-4.
 18. Budavari S, O'Neil MJ, Smith A, Heckelman PE. 1996. The merck index, Whitehouse Station, NJ, Merck and Co., Inc.
 19. Nabert K, Schön G. 1963. Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe. 2 ed. Braunschweig, Deutscher Eichverlag, .
 20. Breteler RJ, Buhl RL, Maki AW. 1991. The Effect of Dissolved H₂S and CO₂ on Short-Term Photosynthesis of *Skeletonema Costatum*, a Marine Diatom. *Plants for Toxicity Assessment: Second Volume*. Deel, ASTM International.
 21. Küster E, Dorusch F, Altenburger R. 2005. Effects of hydrogen sulfide to *Vibrio fischeri*, *Scenedesmus vacuolatus*, and *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 24 (10): 2621-2629.
 22. Oseid DM, Smith Jr LL. 1974. Factors influencing acute toxicity estimates of hydrogen sulfide to freshwater invertebrates. *Water Research* 8 (10): 739-746.
 23. Oseid DM, Smith JR LL. 1974. Chronic toxicity of hydrogen sulfide to *Gammarus pseudolimnaeus*. *Transactions of the American Fisheries Society* 103 (4): 819-822.
 24. Kang J-C, Matsuda O. 1993. Tolerance of anoxia and hydrogen sulfide by benthic crustaceans *Portunus trituberculatus*, *Metapenaeus monoceros* and *Macrobrachium nipponense*. *Journal of the Faculty of Applied Biological Science-Hiroshima University (Japan)*.
 25. Fung D, Bewick P. 1980. Short-term toxicity of aqueous hydrogen sulfide to representative fish species of lake huron. *Aquatic Toxicology*. Deel, ASTM International.
 26. Hoque M, Yusoff F, Law T, Syed M. 1998. Effect of hydrogen sulphide on liver somatic index and Fulton's condition factor in *Mystus nemurus*. *Journal of Fish Biology* 52 (1): 23-30.
 27. Thompson B, Bay S, Greenstein D, Laughlin J. 1991. Sublethal effects of hydrogen sulfide in sediments on the urchin *Lytechinus pictus*. *Marine environmental research* 31 (4): 309-321.
 28. Stammer H. 1953. The effect of hydrogen sulfide and ammonia on characteristic animal forms in saprobiotic system. *Vom Wasser* 20: 34-71.
 29. Smith LL, Broderius SJ. 1976. Effect of Hydrogen Sulfide on Fish and Invertebrates: Acute and chronic toxicity studies, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development

Bijlage 1. Afkortingen

Normtypen

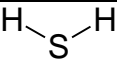
i-JG-MKN _{water, voedselketen}	indicatieve jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm voor water op basis van effecten in de voedselketen
i-JG-MKN _{zoet} i-JG-MKN _{zout}	indicatieve jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm voor zoet / zout oppervlaktewater
i-JG-MKN _{zoet, eco} i-JG-MKN _{zout, eco}	indicatieve jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm voor zoet / zout oppervlaktewater op basis van ecotoxiciteit
i-JG-MKN _{zoet, eco-acuut}	indicatieve jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm voor zoet oppervlaktewater op basis van acute ecotoxiciteitsgegevens
i-JG-MKN _{zoet, eco-chronisch}	indicatieve jaargemiddelde milieukwaliteitsnorm voor zoet oppervlaktewater op basis van chronische ecotoxiciteitsgegevens
i-MAC-MKN _{zoet, eco} i-MAC-MKN _{zout, eco}	indicatieve maximaal aanvaardbare concentratie voor zoet oppervlaktewater (altijd gebaseerd op ecotoxiciteit)

overige afkortingen

AF	Assessment factor
BCF	bioconcentratie factor
EC ₅₀	concentratie die 50% effect veroorzaakt
E _r C ₅₀	concentratie die 50% effect veroorzaakt op biomassa (b) of groeisnelheid (r)
LC ₅₀	concentratie die 50% sterfte veroorzaakt
log K _{oc}	log van de verdelingscoëfficiënt tussen water en organisch koolstof
log K _{ow}	log van de verdelingscoëfficiënt tussen water en octanol
MW	moleculgewicht
NOEC	No Observed Effect Concentration
NOE _{b/r} C	No Observed Effect Concentration voor biomassa (b) of groeisnelheid (r)
pK _a	dissociatieconstante
PNEC	Predicted No Effect Concentration
REACH	Registration, Evaluation and Authorisation of Chemical (Verordening EU 1907/2006)
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
US EPA	United States Environmental Protection Agency
WK-nwl	Wetenschappelijke Klankbordgroep normstelling water en lucht

Bijlage 2. Rapportageformulier i-MKN waterstofsulfide

1. IDENTITEIT EN CLASSIFICATIE

Stofnaam	waterstofsulfide
IUPAC-naam	dihydrogen sulfanediide
Synoniemen	H ₂ S
CAS-nummer	7783-06-4
Stofgroep EpiWin	Anorganische stof
Geharmoniseerde classificatie (gezondheidskundig)	H330 Fatal if inhaled
Classificatie/ trigger voedselketen	Afleiding i-JG-MKN _{water, voedselketen} niet getriggerd
REACH / Zeer Zorgwekkende Stof	Geregistreerd; niet op de lijst van (potentiële) ZZS
Molecuulformule	H ₂ S
Smiles	S
Structuurformule	

2. FYSISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN

Eigenschap	Waarde	Opmerking	Ref.
Molecuulgewicht [g/mol]	34,08		
Smeltpunt (°C)	-85,5	waarde uit handboek	[7,18]
Kookpunt (°C)	-60,0		[7,19]
Oplosbaarheid in water [mg/L]	3980	Bij 20°C; waarde uit handboek	[7,9]
Log K _{ow}	n.v.t.	anorganische stof	
Dampspanning [Pa]	2,08E+06	20 °C, omgerekend uit mmHg. Waarde uit HSDB databank (2013).	[7]
Henry-coëfficiënt [Pa m ³ /mol]	1,5E+04	Berekening	[6]
dissociatieconstante	7,04; 11,96	Meer neutraal H ₂ S bij lagere pH. Waarde uit HSDB databank (2013).	[7]

3. GEDRAG EN LOTGEVALLEN IN HET MILIEU

Eigenschap	Waarde	Opmerking	Ref.
Afbreekbaarheid	n.v.t.	anorganische stof	
DT ₅₀ hydrolyse	n.v.t.	reageert niet met water	
DT ₅₀ water/sediment	n.v.t.	anorganische stof	
Log K _{oc} [L/kg]	n.v.t.	anorganische stof	

Als MW < 700 g/mol:			
BCF [L/kg]	n.v.t.	anorganische stof; niet verwacht op te hopen in vetweefsel	

4. TOXICITEIT

4.1 Ecotoxiciteit

ACUUT					
Soort	Duur	Parameter	Waarde [µg/L]	Opmerking	Ref.
Algen					
<i>Skeletonema costatum</i> ^a	4 h	EC ₅₀	104	Zoutwater	[7,20]
<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	24 h	EC ₅₀	1870		[7,21]
Kreeftachtigen					
<i>Baetis vagans</i>	96 h	EC ₅₀	20,0		[7,22]
<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	4 d	LC ₅₀	21,0	Zoutwater; 18-d LC ₅₀ is 11 µg/L	[5,23]
<i>Portunus trituberculatus</i>	4 d	LC ₅₀	31,5	Zoutwater	[5,24]
Vissen					
<i>Perca flavescens</i>	96 h	LC ₅₀	2,0	Dooierzakstadium; juvenile 96-h LC ₅₀ is 8 µg/L	[5,25]
<i>Coregonus clupeaformis</i>	96 h	LC ₅₀	2,0	Dooierzakstadium; juvenile 96-h LC ₅₀ is 12 µg/L	[5,25]
<i>Hemibagrus nemurus</i>	96 h	LC ₅₀	3,2		[5,26]
Stekelhuidigen					
<i>Lytechinus pictus</i> (zee-egel)	96 h	NOEC	21,0	Zoutwater;	[5,27]
Mollusken					
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	36 h	LC ₅₀	8860	Zoutwater	[5]
Bloedzuigers					
<i>Erpobdella octoculata</i>	-	EC ₅₀	10000		[5,28]

De laagste acute toxiciteitswaarden (maximaal drie) per soortgroep. Waar mogelijk is nagegaan of de gepresenteerde waarden ook de daadwerkelijke H₂S concentraties waren (in plaats van totale concentratie sulfiden).

^a De 4-h NOEC uit deze studie is door de te korte testduur niet meegenomen als een chronische waarde in de normafleiding.

CHRONISCH					
Soort	Duur	Parameter	Waarde [µg/L]	Opmerking	Ref.
Kreeftachtigen					
<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	65 d	NOEC	1,9	Zoutwater	[5,23]

CHRONISCH					
Soort	Duur	Parameter	Waarde [µg/L]	Opmerking	Ref.
Vissen					
<i>Lepomis macrochirus</i>	97 d	NOEC	0,7		[5,29]
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	145 d	NOEC	2,5		[5,29]
<i>Pimephales promelas</i>	701 d	NOEC	3,3		[5,29]
Stekelhuidigen					
<i>Lytechinus pictus</i>	49 d	NOEC	< 1121	Zoutwater	[5,27]

De laagste chronische toxiciteitswaarden (maximaal drie) per soortgroep. Waar mogelijk is nagegaan of de gepresenteerde waarden ook de daadwerkelijke H₂S concentraties waren (in plaats van totale concentratie sulfiden).

5. Afleiding i-risicogrenzen

i-JG-MKNzoet

i-JG-MKN_{water, voedselketen}

Stap	Resultaat	Opmerking
1	Afleiding van de i-JG-MKN _{water, voedselketen} wordt niet getriggerd	

Stap	Vraag/statement	Resultaat
1	gedegen norm aanwezig?	Nee
2	experimentele data voor water?	Ja → 4
3	niet van toepassing	
4	acute en chronische data	$i\text{-JG-MKN}_{\text{zoet, eco-acuut}} = L(E)C_{50,\text{min}} / AF = 2,0 \mu\text{g/L} / 1000 = 0,002 \mu\text{g/L}$ $i\text{-JG-MKN}_{\text{zoet, eco-chronisch}} = NOEC_{\text{min}} / AF = 0,7 \mu\text{g/L} / 500 = 0,0014 \mu\text{g/L}$
5	data voor gehele acute en/of chronische basisset?	Ja → 6
6	NOEC voor tenminste kreeftachtige of vis en NOEC beschikbaar voor soort met $L(E)C_{50,\text{min}}$	$Ja^2 \rightarrow i\text{-JG-MKN}_{\text{zoet, eco}} = i\text{-JG-MKN}_{\text{zoet, eco-chronisch}} \times 10 = 0,0014 \times 10 = 0,014 \mu\text{g/L} = 14 \text{ ng/L}$ → 8

² Strikt genomen is de acuut meest gevoelige soort niet getest. Er zijn echter geen aanwijzingen dat deze soorten gevoeliger zijn dan andere vissensoorten, de LC₅₀'s zijn bepaald voor een gevoelig levensstadium, de LC₅₀'s voor juvenielen zijn hoger en vergelijkbaar met die van de chronisch geteste soorten (LC₅₀ 7-28 µg/L). De chronische dataset is bovendien relatief groot, met gegevens voor >10 soorten uit verschillende ordes, waaronder de baarsachtigen en zalmachtigen waartoe *P. flavescens* en *C. clupeaformis* behoren. Daarom is ervoor gekozen de extra veiligheidsfactor van 10 niet toe te passen.

Stap	Vraag/statement	Resultaat
7	niet van toepassing	
8	i-JG-MKN _{zoet, eco} = 14 ng/L	

selectie i-JG-MKN_{zoet}

	Opmerking
i-JG-MKN _{water, voedselketen} = n.v.t.	
i-JG-MKN _{zoet, eco} = 14 ng/L	
De laagste bepaalt de i-JG-MKN _{zoet} :	
i-JG-MKN_{zoet} = 14 ng/L	

i-JG-MKN_{zout}

selectie i-JG-MKN_{zout}

	Opmerking
i-JG-MKN _{voedselketen, water} = n.v.t.	
i- JG-MKN _{zout, eco} = 1,4 ng/L	i- JG-MKN _{zout, eco} = i-JG-MKN _{zoet, eco} /10 = 14 / 10 = 1,4 ng/L
De laagste bepaalt de i-JG-MKN _{zout} :	
i-JG-MKN_{zout} = 1,4 ng/L	

i-MAC-MKN_{zoet, eco}

Stap	Vraag/statement	Resultaat
1	gedegen norm aanwezig?	Nee → 2
2	experimentele data voor water?	Ja → 4
3	niet van toepassing	
4	i-MAC-MKN_{zoet, eco} = 0,2 µg/L	i-MAC-MKN _{zoet, eco} = LC _{50,min} / AF = 2,0 µg/L / 10 = 0,2 µg/L

i-MAC-MKN_{zout, eco}

Stap	Resultaat	Opmerking
1	i-MAC-MKN_{zout, eco} = 20 ng/L	i-MAC-MKN _{zout, eco} = i-MAC-MKN _{zoet, eco} /10 = 0,2 µg/L / 10 = 0,02 µg/L