

Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR)

Vorkommen von Schwefelwasserstoff in „Schwarzsatz“

Stellungnahme des BfR vom 25. August 2003

Eine Spezialität der indischen Küche ist das sogenannte "Schwarzsatz", das bei der Zubereitung bestimmter Speisen wie Obstsalat, Chutneys etc. verwendet wird. Schwarzsatz enthält Schwefelwasserstoff in relativ hohen Konzentrationen. Schwefelwasserstoff ist ein giftiges Gas, das in geringer Konzentration unangenehm nach faulen Eiern riecht. Das BfR wurde deswegen gebeten, Schwarzsatz gesundheitlich zu bewerten. Obwohl sich aus den vorliegenden Daten und Informationen nach Ansicht des BfR keine sichere Aussage über die toxikologische Relevanz des Vorkommens von Schwefelwasserstoff im „Schwarzsatz“ machen lässt, kommt das Institut zu dem Schluss, dass nach Abwägung der zugänglichen Daten und Informationen bei bestimmungsgemäßer Verwendung von Schwarzsatz in der Indischen Küche für den Verbraucher keine gesundheitliche Gefährdung besteht.

Gegenstand der Bewertung

Bei dem sogenannten "Schwarzsatz" handelt es sich um ein in der Indischen Küche unter Namen wie „Kala Namak“ oder „Black Salt“ verwendetes Speziatsatz, auch bekannt als „Rock Salt“ oder „Saindhav“. Dieses aus dem Erdreich gewonnene sehr leichte und fein gemahlene Speziatsatz ist nicht, wie der Name erwarten lässt, schwarz, sondern eher rötlich grau bis rosa, was auf die Anwesenheit zahlreicher Mineralien, insbesondere Eisen, zurück zu führen ist. Sparsam verwendet, verleiht es bestimmten Speisen den gewünschten schwefeligen Geschmack (ähnlich dem eines älteren gekochten Eies). Es wird in der Indischen Küche hauptsächlich bei der Zubereitung von Obstsalaten und Chutneys verwendet sowie über die dort sehr beliebten „Raitas“ gestreut, die aus Joghurt, Gurke und Tomaten hergestellt werden.

Das Lebensmittelinstitut Oldenburg hat das Niedersächsische Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten gebeten, den von ihm in einer Probe Schwarzsatz halbquantitativ nachgewiesenen Gehalt an Schwefelwasserstoff im Bereich von 200 mg/kg durch das BfR bewerten zu lassen. Das Produkt wurde seinerzeit lebensmittelrechtlich nicht beanstandet, weil es sich um Importware aus Großbritannien handelte, die sich dort vermutlich rechtmäßig im Verkehr befindet.

Ergebnis

Nach den dem BfR vorliegenden Daten und Informationen lässt sich keine sichere Aussage über die toxikologische Relevanz des Vorkommens von Schwefelwasserstoff im „Schwarzsatz“ machen. Nach Abwägung aller dem BfR zugänglichen Informationen lässt sich jedoch annehmen, dass bei bestimmungsgemäßer Verwendung von Schwarzsatz zur Zubereitung bestimmter Speisen in der Indischen Küche für den Verbraucher keine gesundheitliche Gefährdung besteht.

Begründung

Risikobewertung

Agens

Schwefelwasserstoff (H_2S), CAS-Nr.: 7783-06-4, ist ein wasserlösliches, farbloses Gas. In sehr niedrigen Konzentrationen von ca. 0,001 Vol.-% riecht es typisch nach faulen Eiern. Die Geruchsschwelle wird mit $0,76 \mu g/m^3$ angegeben (Environment Agency, 2001). Nach anderen Angaben wird der charakteristische Geruch bei einer Konzentration von 0,025 ppm wahrgenommen, bei 0,3 ppm ist er deutlich, ab 3-5 ppm unangenehm und bei 20-30 ppm heftig aber noch tolerierbar (Patty, 1993). Nach Angaben der WHO liegt die Geschmacksschwelle für Schwefelwasserstoff in Wasser bei 0,05 bis 0,1 mg/L (WHO, 1996). Schwefelwasserstoff ist ein starkes Reduktionsmittel und bildet z.B. mit Metallen, besonders bei Anwesenheit von Feuchtigkeit und Wärme, Metallsulfide. Aus welcher Verbindung Schwefelwasserstoff aus Schwarzsatz freigesetzt wird und den Speisen den gewünschten typischen Geschmack (über die Geruchsempfindung) verleiht, ist hier nicht bekannt.

Gefährdungspotential

Schwefelwasserstoff (H_2S) ist ein hochgiftiges Gas. Einatmen führt in Konzentrationen ab 100 ppm zu Reizungen der Augen und der Atemwege, Übelkeit, Erbrechen, Kopfschmerzen, Erregungszuständen, Durchfällen, Atemnot, Cyanose und Bewusstlosigkeit. Ab Konzentrationen von 150 ppm werden die Geruchsnerve gelähmt, so dass das Gas nicht mehr riechbar ist. 300 bis 700 ppm verursachen subakute Vergiftungen nach 10 bis 30 Minuten. 1000 bis 1500 ppm lösen Bewusstlosigkeit und Krämpfe aus sowie Lähmung des Atemzentrums und Tod nach wenigen Minuten. Symptome einer chronischen Vergiftung sind Kopfschmerzen, allgemeine Schwäche, Übelkeit, motorische Unruhe, Erregungsausbruch, Verwirrheitszustände, Gleichgewichtsstörungen, Schädigungen der Riech- und Hörnerven, Sprachstörungen, Bindehautentzündung, Hornhauttrübung, Entzündungen der Rachen- und Kehlkopfschleimhaut, Bronchitis und Lungenentzündung. Bei längerem Aufenthalt in Konzentrationen von 200 bis 250 ppm kann es, auch mit Verzögerung, zum Lungenödem kommen (EG-Sicherheitsblatt, 2000). Bei allen Labor-Säugetieren haben sich Konzentrationen in der Atemluft ab 10 ppm ($14 mg/m^3$) als toxisch erwiesen. Bei Konzentrationen um 500 ppm oder höher tritt in kurzer Zeit Bewusstseinsverlust und Tod ein. Die IC_{50} (Konzentration bei der 50% der Tiere nach einer Inhalationsdauer von einer Stunde sterben) beträgt bei der Maus 673 ppm. Chronische Vergiftungen bei Labortieren sind ab Konzentrationen von 20 ppm möglich (Anonymus, 2003). Westermann et al. (1974) zitieren eine orale LD_{50} für Schwefelwasserstoff in Form von Na_2S für die Ratte von $100 mg/kg$ KG. Die toxischen Wirkungen beruhen auf folgenden Vorgängen: Bei Kontakt des Gases mit Schleimhäuten und Gewebsflüssigkeiten bilden sich Alkalisulfide, die starke Reizwirkungen, insbesondere an den Augen und Schleimhäuten der Nase und des Rachens, verursachen. Das in größeren Mengen über die Lungen resorbierte Gas bewirkt eine Lähmung der intrazellulären Atmung durch Blockade schwermetallhaltiger Fermente. Im Organismus wird H_2S überwiegend zu biologisch indifferenten Substanzen oxidiert. Der kleinere, nicht oxidierte Teil kann Schäden im zentralen und evtl. auch peripheren Nervensystem hervorrufen (Merkblatt für die ärztliche Untersuchung, 1964).

Exposition

Es ist nicht bekannt, in welchen Mengen der Verbraucher den im Schwarzsatz gebundenen Schwefelwasserstoff tatsächlich oral aufnimmt, wenn er entsprechend gewürzte Speisen verzehrt. Eigene Recherchen in der Indischen Küche haben ergeben, dass dieses „Salz“ sehr sparsam verwendet wird. Der gewünschte Geschmack wird bereits mit kleinen Mengen erreicht. Größere Mengen führen zu unerwünschten Geschmackseindrücken.

Geht man von einer Schwarzsalsaufnahme von 2 g pro Mahlzeit aus (fiktive Annahme), dann könnten bei Verwendung der in Rede stehenden Probe, die etwa 200 mg H₂S/kg enthielt, ungefähr 0,4 mg Schwefelwasserstoff aufgenommen werden. Das entspricht einer Aufnahmemenge von ca. 0,007 mg/kg KG (60 kg Körpergewicht). Allerdings ist dabei nicht berücksichtigt, dass mit Sicherheit eine nicht bekannte Menge beim Zubereiten als Gas entweicht und nicht mehr für die orale Aufnahme zur Verfügung steht, so dass tatsächlich mit einer geringeren Aufnahme zu rechnen ist.

In den USA sind maximale Gehalte von 500 µg/L im Frischwasser gemessen worden. Angaben über Gehalte in Lebensmitteln sind spärlich: In erhitzten Milchprodukten wurden in Magermilch 0,8 mg/L und in Sahne 1,84 mg/L gemessen. In zubereitetem Rindfleisch wurden 0,276 mg/kg und in Lammfleisch 0,394 mg/kg festgestellt (WHO, 1996). Aus Untersuchungen von Cantoni et al. (1980) an verschiedenen Eiprodukten und Angaben über die Zusammensetzung von Vollei (Souci et al, 1989/90) lässt sich ableiten, dass ein Ei von guter mikrobiologischer Beschaffenheit etwa 0,5 bis 1,2 mg H₂S enthalten kann.

Risikocharakterisierung

Im Unterschied zu den umfangreichen Daten zur inhalativen Aufnahme von Schwefelwasserstoff fehlen ausreichende Kenntnisse über die Wirkung dieser Verbindung nach oraler Aufnahme. Die unter "*Gefährdungspotential*" beschriebenen toxischen Effekte beziehen sich alle auf die Exposition gegenüber Schwefelwasserstoff als Gas. Deshalb lässt sich auch nicht angeben, ab welcher oralen Dosis welche Effekte auftreten. Die aus der Arbeitsmedizin bekannten akut toxischen Effekte, die zu einer Lähmung des Atemzentrums führen, spielen im vorliegenden Fall keine Rolle.

Gelangen Sulfide in den Magen, so reagieren sie dort mit der Salzsäure durch Bildung von Schwefelwasserstoff. Damit ist auch beim Verzehr des in Rede stehenden Schwarzsalzes zu rechnen. Allerdings sind die möglicherweise frei werdenden Mengen sehr gering. Oral aufgenommener Schwefelwasserstoff wird schnell resorbiert, hauptsächlich in der Leber zum Sulfat metabolisiert oder methyliert zu Methanthiol und Dimethylsulfid. Beide werden in Versuchstieren über die Nieren rasch ausgeschieden.

Eine der wenigen Angaben zur oralen Toxizität findet sich bei Wetterau et al, 1964, deren Studien 1988 von der EPA für die Ableitung einer oralen Reference Dose (RfD) herangezogen wurden (IRIS, 1988). Dort wird von einem NOAEL in Höhe von 3,1 mg/kg KG/Tag und einem LOAEL von 15 mg/kg KG/Tag ausgegangen. Wetterau et al (1964) hatten beobachtet, dass ausgewachsene Schweine bei der Verfütterung von getrocknetem Grünfutter, die zu einer Schwefelwasserstoffaufnahme von ca. 15 mg/kg KG/Tag führte, erste Verdauungsstörungen zeigen. Ausgehend von dem NOAEL in Höhe von 3,1 mg/kg KG/Tag und der Verwendung eines Sicherheitsfaktors von 1000 nennt EPA eine RfD in Höhe von 0,0031 mg/kg KG/Tag. Da dieser Wert nicht für die Bewertung von Lebensmitteln abgeleitet wurde und zudem auf einer wenig aussagekräftigen Datenbasis basiert, ist er auch nicht geeignet, für die Bewertung im vorliegenden Fall herangezogen zu werden. Lässt man diese Bedenken außer Acht und vergleicht diesen RfD-Wert dennoch mit der unter 3.1.3 (Exposition) angenommenen Aufnahmemenge von 0,007 mg/kg KG (60 kg Körpergewicht) so kann festgestellt werden, dass sich beide Werte in gleicher Größenordnung bewegen. Berücksichtigt man weiterhin den sehr hohen Sicherheitsfaktor von 1000 sowie die Tatsache, dass ein solcher Verzehr nur gelegentlich stattfindet und dass ein nicht näher zu quantifizierender Teil bei der Zubereitung und vor dem Verzehr als Gas entweicht, so lässt sich annehmen, dass für den Verbraucher durch den Verzehr von indischen Speisen, die unter Verwendung des in Rede stehenden Schwarzsalzes zubereitet werden, keine gesundheitliche Gefährdung besteht.

Referenzen

Anonymus (2003): Toxikologie Pferd – Schwefelwasserstoff; Institut für Veterinärpharmakologie und –toxikologie, Zürich, Schweiz
http://www-vetpharm.unizh.ch/CLINITOX/TOXDB/PFD_054.htm

Cantoni, C, Radaelli, A, Cattaneo, P (1980): Hydrogen sulphide concentration in egg products; *Industrie Alimentari* 19 (10), 749-752.

Environment Agency, (2001): Monitoring hydrogen sulphide and total reduced sulphur in atmospheric releases and ambient air; Technical Guidance Note M 13, Commissioning Organisation Environment Agency issued by the Environment Agency's National Compliance Assessment Service (NCAS), Bristol UK.
<http://www.environment-agency.gov.uk/commondata/105385/m13.pdf>

IRIS (1988): Hydrogen sulfide – Reference Dose for Chronic Oral Exposure /RfD);
<http://www.epa.gov/iris/subst/0061.htm>

Merkblatt für die ärztliche Untersuchung, (1964): Erkrankungen durch Schwefelwasserstoff; *ArbSch.* Ausgabe 24. Februar 1964, S. 32.

Patty (1993): Hydrogen sulphide; in Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Fourth Edition Vol II, Part A, p 811

Souci, SW, Fachmann, W, Kraut, H (1989): Die Zusammensetzung der Lebensmittel – Nährwerttabellen 1989/90; 4. revidierte und ergänzte Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 124.

Westermann, HD, Thalmann, A, Kummer, H (1974): Über die Toxizität von Schwefelwasserstoff in der Tierfütterung - Eine Literaturstudie; *Landwirtsch. Forsch.* 28 (1), 70-80.

Wetterau, H, Ockert, W, Knape, G (1964): Untersuchungen zum Einsatz von Trockengrünfütterung mit erhöhtem H₂S-Gehalt (Versuche an Geflügel und Mastschweinen); *Jb. Tierernährung, Fütterung* 5, 385-393.

WHO (1996) Hydrogen sulphide : In Guidelines for drinking-water quality, Second Edition Vol II: Health criteria and other supporting information, 242-248.