



**Lüftungstechnik im Küchen-
bereich -
Aerosolkonzentration und
Leitkomponenten in der
Dampfphase**

F - 01-9501-2

Bearbeiter: Dr. Brigitte Andrejs,
Dr. Jürgen Fauss,
Dr. Matthias Weigl

Mannheim, Oktober 2001



Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-----|--|----------|
| 1. | Einleitung | Seite 3 |
| 2. | Untersuchungsmethoden | Seite 4 |
| 2.1 | Probenahme /Messstrategie | Seite 4 |
| 3. | Probenaufbereitung | Seite 8 |
| 3.1 | Triglyceride und Fettsäuren | Seite 8 |
| 3.2 | Fettaldehyde | Seite 8 |
| 3.3 | Zusammenstellung der analysierten luftfremden Stoffe | Seite 8 |
| 4. | Ergebnisse | Seite 10 |
| 5. | Schlussfolgerungen | Seite 18 |
| 6. | Literatur | Seite 18 |

1. Einleitung

Beim Braten, Grillen und Frittieren in Küchen werden Dämpfe und Aerosole in die Umgebungsluft abgegeben. Diese bestehen aus Pyrolyseprodukten des Fettes und Fettaerosolen von bisher unbekannter Zusammensetzung.

Das Aerosol ist luftgetragen und kann eine Vielzahl von gefährlichen Stoffen enthalten. Über die Partikel als Vehikel können die Gefahrstoffe tief in die Lunge eindringen und dort deponiert werden. Toxikologisch bedeutsame Inhaltsstoffe der Küchendämpfe sind solche mit chemisch-irritativen, krebserzeugenden und mutagenen Eigenschaften.

Speiseöle und Fette bestehen überwiegend aus Triglyceriden. Bei der Fetterhitzung, wie sie beim Frittieren und Braten vorliegt, sind drei Grundtypen chemischer Reaktionen bekannt (1,2,3):

1. Hydrolyse
2. Oxidation
3. Pyrolyse.

Die Hydrolyse findet bei Temperaturen von 20 – 100°C statt und wird durch das aus dem Frittier- und Bratgut freigesetzte Wasser beschleunigt. Triacylglyceride (nachfolgend vereinfacht „Triglyceride“ genannt) werden dabei in Diacylglyceride, Monoacylglyceride, Glycerin und freie Fettsäuren gespalten. Aus Glycerin kann durch zweifache Wasserabspaltung Acrolein entstehen, dessen schleimhautreizende Eigenschaft bei überhitztem Fett sofort auffällt. Die Bezeichnung Acrolein rührt von dieser Eigenschaft her (lat. acer: scharf, oleum: Öl). Verhindert oder verlangsamt wird diese Reaktion, indem das Öl nach dem Gebrauch über ein Filterhilfsmittel geleitet wird. Dabei wird auch das Wasser entfernt.

Zwischen 20 – 140°C wird das Öl oder Fett durch Autoxidation verändert. Diese Reaktion wird durch Sauerstoff und Metallionen initiiert. Triglyceride werden zu Aldehyden, Ketonen und freien Fettsäuren oxidiert. Aus Linolsäure entsteht z.B. 2,4-Decadienal, aus dem sich über eine Retroaldol-Reaktion Acetaldehyd und 2-Octenal sowie aus letzterem wiederum Hexanal bilden kann. Darüber hinaus entstehen dimere Triglyceride, die über ein Sauerstoffatom verknüpft sind.

Zwischen 120 – 200°C werden pyrolytische Prozesse beobachtet und die Polymerisation der Triglyceride und anderer Fettbestandteile (Tocopherole und Sterole) findet statt. Dabei entstehen aus den Triglyceriden dimere oder oligomere Triglyceride sowie zyklische Fettsäuren mit einem Cyclohexyl- oder Cyclopentyl-Ring und einer Doppelbindung, vorwiegend aus dem linolsäurehaltigen Anteil der Fette. Aus dem linolensäurehaltigen Lipid-Anteil entstehen zyklische Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen.

Der Anteil an oxidierten (polaren) Bestandteilen kann in gebrauchtem Fett oder Öl zwischen 10 – 20% liegen. Der Anteil an polymeren Triglyceriden kann bis zu 5% betragen. Fette und Öle mit mehr als 24% an polaren Verbindungen oder mehr als 12% an polymeren Triglyceriden gelten lebensmittelrechtlich als verdorben.

Triglyceride sind 3-fach-Ester des Glycerins mit Fettsäuren unterschiedlicher Kettenlänge und unterschiedlichem Gehalt an Doppelbindungen.

Von den üblichen Fettsäurebestandteilen der Triglyceride ist die Ölsäure mit einer Doppelbindung am stabilsten, Linolensäure (mit 3 Doppelbindungen) ist am leichtesten oxidierbar. Daher sind in Frittierfetten und -ölen Grenzkonzentrationen zu beachten. Linolsäure oxidiert 100-mal schneller als Ölsäure. Die Triglyceride der üblichen pflanzlichen Fette und Öle enthalten bis zu 60% Ölsäure und bis zu 30% Linolsäure. Der Linolensäuregehalt sollte unter 1% liegen; der Rest setzt sich zusammen aus Palmitin-, Stearin-, Arachin- und Arachidonsäure.

In einer finnischen Arbeit (4) wurden Küchendämpfe an Arbeitsplätzen untersucht. Die dort verwendete Analysenmethode erlaubt es nicht, die Zusammensetzung der Fettaerosole zu ermitteln.

In früheren Arbeiten der BGN (5,6,12) wurden Methoden zur Bestimmung der Konzentration von Triglyceriden, Fettsäuren und Fettaldehyden entwickelt, die neben den kurzkettigen Aldehyden die Hauptbestandteile der Küchenaerosole und Küchendämpfe ausmachen. Erste Untersuchungen zeigten, dass die Bestimmung der Triglyceride mittels einer speziellen Sammel- und Analysenmethode sehr genau ist und auch im untersten Konzentrationsbereich, in dem gravimetrische Verfahren bereits nicht mehr einsetzbar sind, noch Ergebnisse liefert.

Die Hauptkomponenten der Küchendämpfe und Aerosole wurden qualitativ ermittelt. Die gaschromatographisch ermittelte Triglycerid- und Fettsäurekonzentration wurde mit der gravimetrisch bestimmten Menge an Aerosol verglichen.

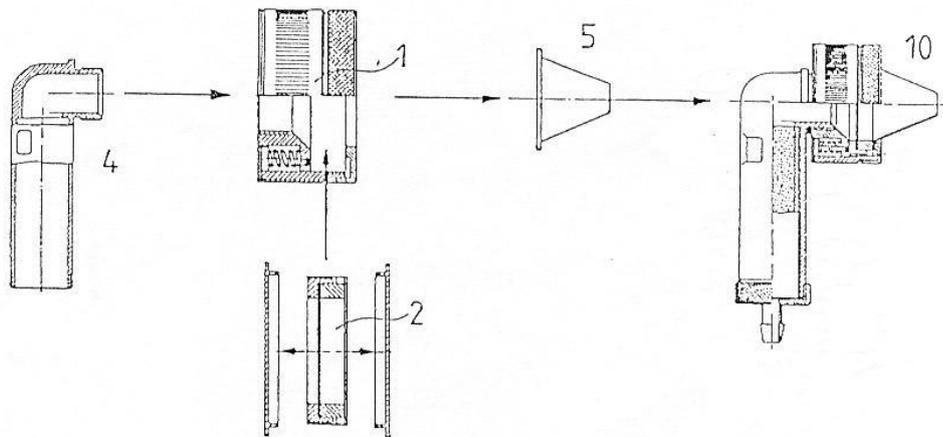
Ziel der Arbeiten war es, eine einfache Methode zur Ermittlung der Belastung durch Küchendämpfe zu entwickeln. Sowohl die gaschromatographische Bestimmung der Triglyceride als auch die gravimetrische Bestimmung der Aerosolmenge sind mit geringem Sammel- und Analysenaufwand durchzuführen. Es bestand nun noch die Aufgabe, zu untersuchen, ob eine Korrelation zwischen dampfförmigen Zersetzungsprodukten der Triglyceride (z.B. kurzkettige und länger-kettige Aldehyde) und den Aerosolen, die bei der Fett- und Produkterhitzung in der Küche entstehen, besteht.

2. Untersuchungsmethoden

Seit wenigen Jahren gibt es hochtemperaturbeständige polare und unpolare Kapillarsäulen, die eine direkte Trennung der Triglyceride mit Hilfe der Gaschromatographie ohne Umesterung ermöglichen (7). Für die vorgesehene Anwendung ist eine Trennung nach ihrem Molekulargewicht völlig ausreichend. Dadurch vereinfacht sich die gaschromatographische Analyse.

2.1 Probenahme / Messstrategie

Für die Probenahme wird eine Kombination aus Glasfaserfilter zum Auffangen der Triglyceride und gereinigtem Polyurethanschaum (PU-Schaum) für die Adsorption der flüchtigen Komponenten eingesetzt. Dazu wird das gewogene Filter über einen Filterhalter (Abbildungen 1 und 2) in die Universalaufnahme eingebracht, die dann zusammen mit dem GSP-Erfassungskegel und GGP-Adapter das GGP-Probenahmesystem bildet. Die Kartusche wird mit einem PU-Schaumpfropfen (Fa. Supelco) versehen und in den GGP-Adapter eingebracht. Mit Hilfe einer durchflussstabilisierten Pumpe wird für bis zu 2 Stunden Probenluft mit einem Volumenstrom von 3,5 l/min durch das GGP-Probenahmesystem gesaugt. Für die Bestimmung kurzkettiger Aldehyde wurde eine mit imprägniertem Silicagel gefüllte Kartusche der Firma Waters und für weitere flüchtige organische Verbindungen und Fettaldehyde Silicagelröhrchen der Firma Dräger verwendet.



COLLECTION SYSTEM

- 1 Filter holder
- 2 Filter
- 4 Cartridge

Abbildung 1 Skizze des Kombinations – Probenahmesystems



Abbildung 2 Probenahmesystem in der Küche

In den Küchen wurden Arbeitsplätze ausgewählt, an denen Fette und Lebensmittel höheren Temperaturen (bis ca. 200°C) ausgesetzt werden. Dies ist zum Einen der Arbeitsplatz an der Kippbratpfanne, der Pfanne oder Griddleplatte (Grillplatte) und zum Anderen der Arbeitsplatz an der Friteuse (Abbildungen 3 und 4).



Abbildung 3 Arbeitsplatz: Kippbratpfanne

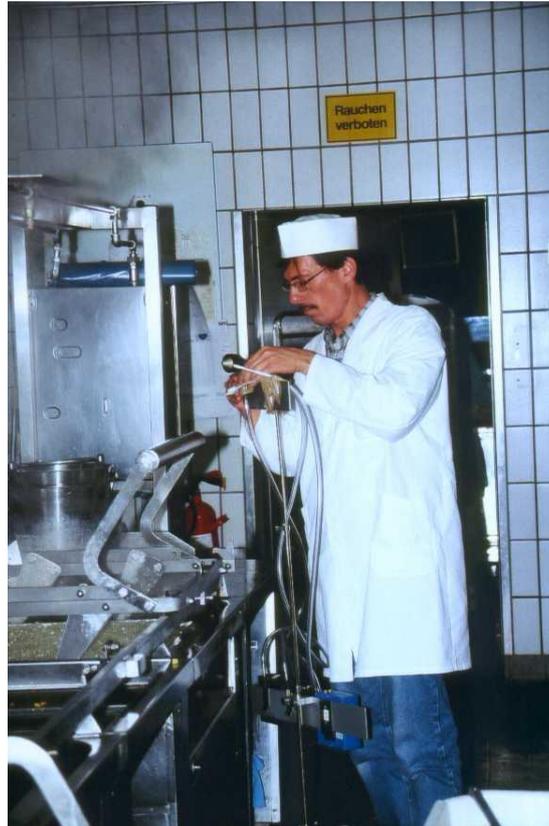


Abbildung 4 Arbeitsplatz: Friteuse

Die Messungen wurden nur während des tatsächlichen Betriebes der Geräte durchgeführt (Worst case).

Folgende luftfremde Stoffe wurden gesammelt:

1. Fettaerosole, Triglyceride, Fettsäuren und Fettaldehyde auf dem oben abgebildeten Kombinations-Probenahmesystem (BGN - Methode 35 bzw. 41P)
2. Niedermolekulare Aldehyde auf mit Dinitrophenylhydrazin imprägnierten Silicagelkartuschen (BGN - Methode 5c).
3. Fettaldehyde und weitere flüchtige organische Verbindungen auf silicagelgefüllten Sammelröhrchen (BGN - Methode 12).

3. Probenaufbereitung

3.1 Triglyceride und Fettsäuren

Die für die Aerosolbestimmung zurückgewogenen Glasfaserfilter werden im Ultraschallbad mit Petrolether extrahiert. Die Extrakte werden vom Lösemittel befreit, in Hexan aufgenommen und nach Filtration mittels eines GC HP 5890 Serie II plus mit Flammenionisations-Detektor über eine Trennsäule Optima 1- TG , 10 m x 0,25 mm ID, 0,10 µm Filmdicke der Firma Macherey & Nagel (Triglyceride) bzw. einer Trennsäule FFAP, 15 m x 0,32 mm ID, 0,25 µm Filmdicke der Firma HP (Fettsäuren) getrennt und analysiert.

3.2 Fettaldehyde

Die PU-Schäume werden - die beaufschlagte Seite nach unten - mit Petrolether im Ultraschallbad extrahiert, der Extrakt aufgearbeitet und in einem GC HP 5890 mit massenspektroskopischem Detektor und einer Trennsäule

ZB-1, 15 m x 0,25 mm ID, 1µm Filmdicke der Firma Phenomenex
getrennt und analysiert.

Die Aufarbeitung der imprägnierten Kartuschen und der Silicagel-Sammelröhrchen ist in den oben genannten Methoden beschrieben.

3.3 Zusammenstellung der analysierten luftfremden Stoffe

Nachfolgend sind die Substanzklassen aufgeführt, die als Bestandteile der gravimetrisch ermittelten Küchenaerosole bzw. -dämpfe identifiziert und quantifiziert wurden.

a) Triglyceride (Ester aus Glycerin und Fettsäuren)

Üblicherweise bestehen Fritierfette zu weit über 90 % aus Triglyceriden. Dies sind vorwiegend Glycerinester der Palmitinsäure (16:0; also 16 C-Atome, keine Doppelbindung), Stearinsäure (18:0), Ölsäure (18:1) und Linolsäure (18:2).

Das Triglycerid-Muster eines Fettes ergibt sich aus dem für die Fett-Biosynthese zur Verfügung stehenden Fettsäure-Pool. Dieser wiederum ist abhängig von der Pflanzenart, aus der das Fett oder Öl gewonnen wurde.

Hauptbestandteil der in der Luft gemessenen Triglycerid-Fraktion war aufgrund der üblicherweise dominierenden C₁₈-Fettsäuren zumeist das Triglycerid 54 (unter diesem Signal sind alle Triglyceride, deren Fettsäure-Anteile in der Summe 54 C-Atome ergeben, subsummiert).

Ähnlich einer Normalverteilung waren die übrigen Triglyceride in deutlich niedrigeren Konzentrationen zu finden; die geringsten Werte wurden für die Triglyceride des größten bzw. kleinsten Molekulargewichtes (üblicherweise Triglycerid 46 bzw. 60) ermittelt. Mittels kombinatorischer Berechnungen kann man von der Fettsäure-Zusammensetzung eines Fettes ausgehend das resultierende Triglycerid-Muster ermitteln, was wir durch unsere Ergebnisse sehr gut bestätigen konnten. Umgekehrt lässt sich über die Zusammensetzung der erhaltenen Triglyceride auf die Art des bei der Probenahme verwendeten Fettes schließen.

b) Fettsäuren

Als Hauptbestandteile in Fettaerosolen konnten die Palmitinsäure, die Ölsäure und die Stearinsäure nachgewiesen werden. In wenigen Fällen war die Linolsäure in Spuren zu finden. Arbeitsplatzrichtwerte oder Grenzwerte gibt es für diese Stoffe nicht, jedoch werden toxikologische Daten in Zusammenhang mit Kühlschmierstoffen erarbeitet (8).

c) Fettaldehyde

Unter Fettaldehyden werden in vorliegendem Bericht gesättigte und ungesättigte Aldehyde mit mehr als 6 C-Atomen verstanden.

Hauptbestandteile der die Aerosole begleitenden mittelflüchtigen Komponenten, die auf dem PU-Schaum abgeschieden wurden, waren: Heptenal, Octanal, Nonanal, Nonadienal, Decanal, 2-Decenal, 2,4-Decadienal und 2-Undecenal.

Arbeitsplatzrichtwerte oder Grenzwerte gibt es auch für diese Stoffe nicht. Toxikologische Untersuchungen auch in Zusammenhang mit der Aufnahme durch die Nahrungskette ergaben mutagene Eigenschaften z. B. für das Decadienal, das u.a. ein Zersetzungsprodukt der Linolensäure ist. Bis zu 7% Linolensäure kann in Fritierfetten enthalten sein.

Als Leitkomponenten wurden bei der Darstellung und Diskussion der Ergebnisse im Folgenden Decenal, Decadienal und Undecenal verwendet, deren Konzentrationen aufsummiert wurden.

Es zeigte sich, dass insbesondere die leichter flüchtigen Fettaldehyde nur halbquantitativ aus den Extrakten des PU-Schaumes nachgewiesen werden konnten. Für die quantitative Auswertung wurden die Extrakte der Silicagel-Röhrchen verwendet.

d) Leichtflüchtige Aldehyde

Folgende leichtflüchtige Aldehyde wurden quantitativ bestimmt.

Tabelle 1

| Chemische Bezeichnung | Einstufung | Grenzwert (mg/m ³) | Bemerkung |
|-----------------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Acetaldehyd | K3 | 91 | |
| Acrolein (2-Propenal) | | 0,25 | mutagene Wirkung wird untersucht |
| Butanal | | 64 | |
| Capronaldehyd | | | |
| Crotonaldehyd | M3 | 39 | H |
| Formaldehyd | K3 | 0,62 | H, S |
| Valeraldehyd | | 175 | |
| trans-2-Hexenal | | | |

K 3 Stoffe, die wegen möglicher krebserregender Wirkung beim Menschen Anlass zur Besorgnis geben.

M3: Stoffe, die wegen möglicher erbgutverändernder Wirkung beim Menschen zur Besorgnis Anlass geben.

H: hautresorptiv

S: Sensibilisierung der Haut kann ausgelöst werden.

Hexanal bildet sich durch oxidative Spaltung ungesättigter Fettsäuren. Nonadienal und trans-2-Hexenal sind Aldehyde, die sich aus den ungesättigten Fettsäuren durch enzymatisch-katalytische Oxidation der Fettsäuren bilden können. Acrolein ist ein Reaktionsprodukt des bei der Hydrolyse oder oxidativen Spaltung der Triglyceride entstehenden Glycerins (9). Insbesondere das Decadienal trägt zum typischen Geruch gebrauchten Fettes bei (Fritiergeruch).

4. Ergebnisse

Die Messungen wurden in Küchen unterschiedlicher Größe und Auslastung durchgeführt, um vielfältige Bedingungen bzgl. Anordnung der Kochgeräte, Raumgröße und Kochgut zu erhalten. In allen Fällen wurden nur während der tatsächlichen Nutzung der Kochgeräte Proben genommen. Die Messeinrichtung wurde in ca. 20cm Abstand vom Kochgerät in Atemhöhe aufgestellt.

In Abbildung 5 sind für den Arbeitsbereich Kippbratpfanne sowohl die gravimetrisch ermittelten Aerosolkonzentrationen einzelner Messungen als auch die Bewertungsindizes aller grenzwertbehafteten Aldehyde aus Tabelle 1 aufgetragen.

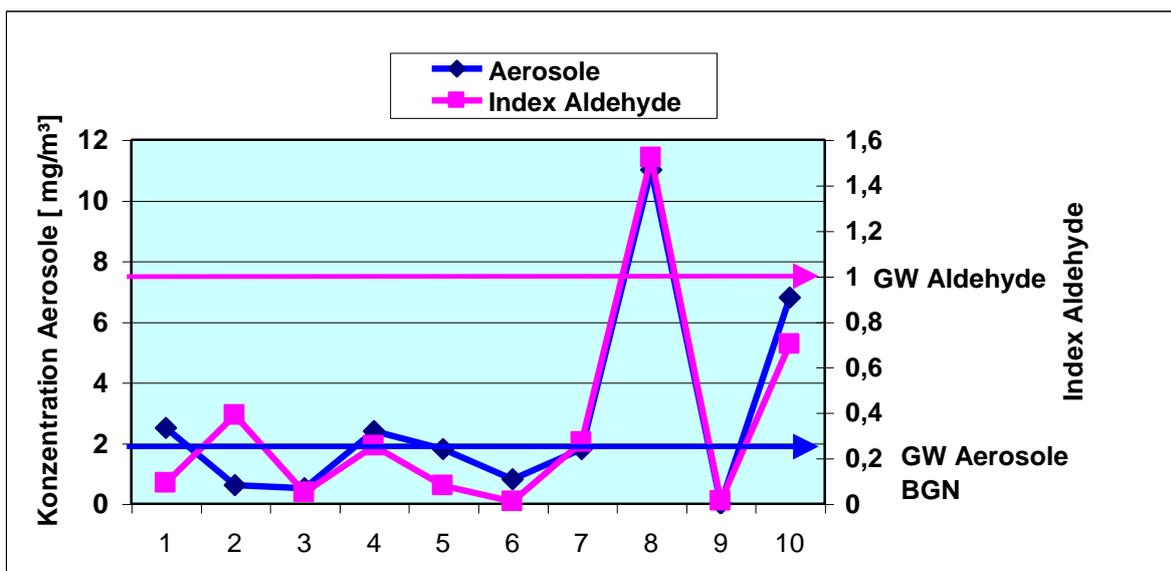


Abb.5 Aerosolkonzentration an Kippbratpfannen im Verhältnis zum Bewertungsindex niedermolekularer Aldehyde

Der Bewertungsindex errechnet sich aus dem Messwert, dividiert durch den Grenzwert des jeweiligen Stoffes.

Bei Stoffgemischen werden die Bewertungsindizes der einzelnen chemischen Verbindungen addiert (10). Die Summe aller Bewertungsindizes darf den Wert 1 nicht übersteigen. Dieser Wert gilt nun als Grenzwert (in der Abbildung als „GW Aldehyde“ bezeichnet). Der Bewertungsindex der Aldehyde korreliert mit der Aerosolkonzentration, wie aus der Abbildung erkennbar ist.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde eine maximale Aerosolkonzentration von 11mg/m³ ermittelt. Die Aerosolkonzentration bewegt sich bei gut gelüfteten Küchen um den Wert von 2 mg/m³ an der Bratpfanne. Bei diesem Wert liegt der Summenindex der Aldehyde

weit unter dem Grenzwert von 1. Erst bei deutlich erhöhten Aerosolkonzentrationen kommt es auch bei den chemisch irritativen Aldehyden zu Grenzwertüberschreitungen.

Ein ähnliches Bild liefern die Werte an der Fritteuse (Abbildung 6). Hier überschreitet die Aerosolkonzentration den Wert von 1,5mg/m³ nur einmal geringfügig. Gleichzeitig ist die Summe der Bewertungsindizes der Aldehyde bei 0,1 – 0,3 weit unterhalb des Grenzwertes von 1.

Von den in der Tabelle 1 gelisteten Aldehyden trägt die Konzentration des Acrolein in der Luft infolge des niedrigen Grenzwertes zu ca. 80% zum Bewertungsindex bei.

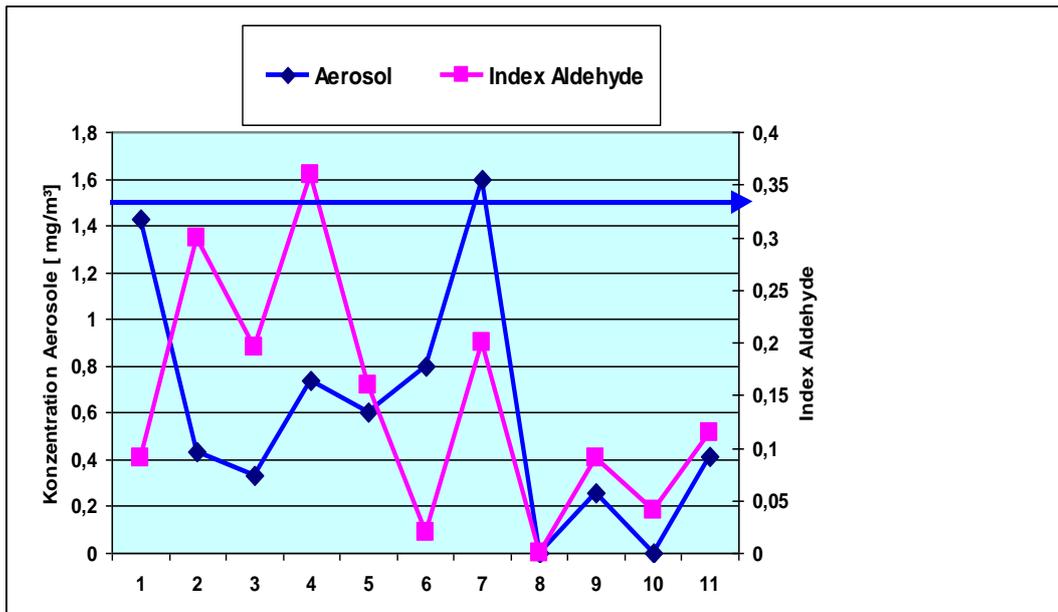


Abb. 6 Aerosolkonzentration an Friteusen im Vergleich zum Bewertungsindex für niedermolekulare Aldehyde

Neben den niedermolekularen Aldehyden wurde die Luftkonzentration der sogenannten Fettaldehyde ermittelt. Übliche Messergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Konzentrationsbereich höhermolekularer Aldehyde in der Küchenluft

| Chemische Bezeichnung | Konzentration in der Luft (µg/m ³) |
|-----------------------|--|
| 2-Decenal | 5 – 230 |
| 2,4-Decadienal | 5 – 700 |
| 2-Undecenal | 5 – 270 |
| Decanal | 5 – 7 |
| Heptanal | 5 – 50 |
| Heptenal | 5 – 50 |
| Octanal | 5 – 70 |
| Octenal | 5 – 60 |
| Nonanal | 5 – 230 |
| Nonenal | 5 – 50 |
| Nonadienal | 5 - 40 |

Die Bestimmungsgrenze für diese Aldehyde liegt bei 5 µg/m³.

In den Abbildungen 7 und 8 sind die Summen der Aldehydkonzentrationen der ungesättigten hochmolekularen Fettaldehyde (2-Decenal, 2,4-Decadienal und 2-Undecenal) und die Summenindizes der niedermolekularen Aldehyde sowohl an der Friteuse als auch der Bratpfanne gegenübergestellt.

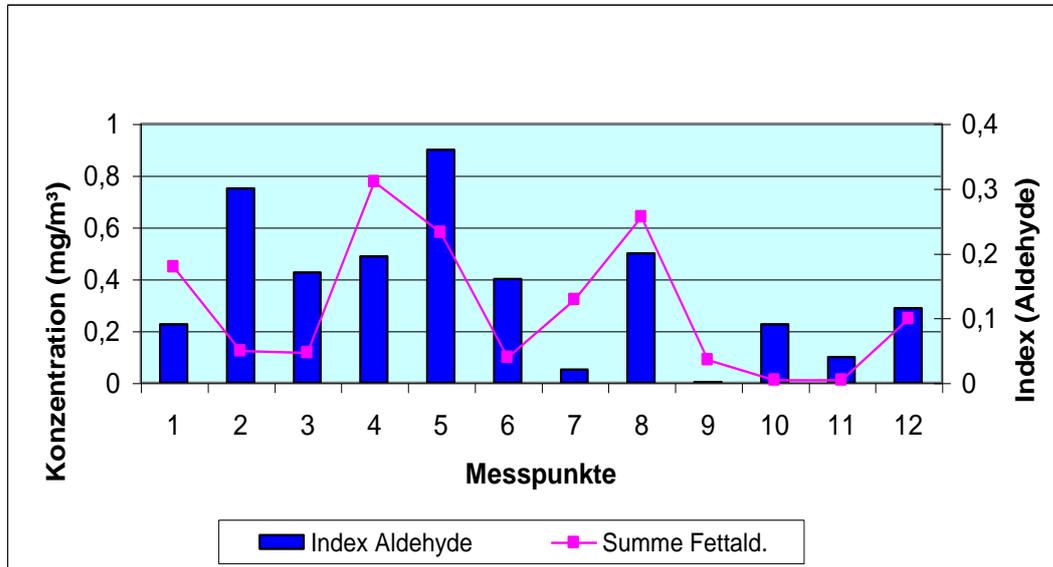


Abb.7 Bewertungsindizes niedermolekularer Aldehyde an Friteusen im Vergleich mit der Summenkonzentration der Fettaldehyde (Decenal, Decadienal und Undecenal)

Wie in den Abbildungen 5 und 6 bereits dargestellt, ist die Aldehydkonzentration an Pfannen unter besonderen Bedingungen (Messort 7 und 8) sehr hoch. Während der Messungen wurde Fisch gebraten. Die Konzentration an Fettaldehyden ist an Friteusen jedoch eindeutig höher als an Bratpfannen, bedingt durch die größere Fettmenge im Vergleich zur Kippbratpfanne, die längere Lagerzeit des Fettes bei Temperaturen über 150°C und der damit auftretenden Fettzerersetzung.

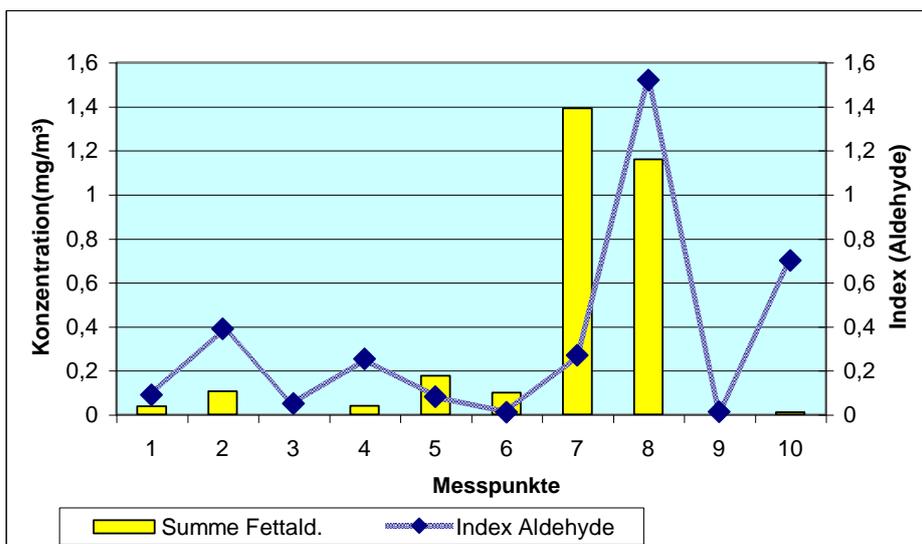


Abb. 8 Bewertungsindizes niedermolekularer Aldehyde an Bratpfannen im Vergleich mit der Summenkonzentration der Fettaldehyde (Decenal, Decadienal und Undecenal)

Die Konzentrationen der Fettaldehyde liegen nur in besonderen Fällen (Messung 7 und 8 - Bratpfanne) über einem Wert von 1 mg/m^3 , gemessen direkt an den Kochgeräten, also unter den „schlechtesten Bedingungen“.

Eine Korrelation zwischen der Konzentration niedermolekularer Aldehyde und der Fettaldehyde besteht nicht. Dies lässt auf unterschiedliche Entstehungsmechanismen dieser beiden Stoffgruppen während der Erhitzung des Fettes schließen. Die Konzentration ungesättigter Fettaldehyde hängt auch vom Alter und der Reinheit des benutzten Fritierfettes ab.

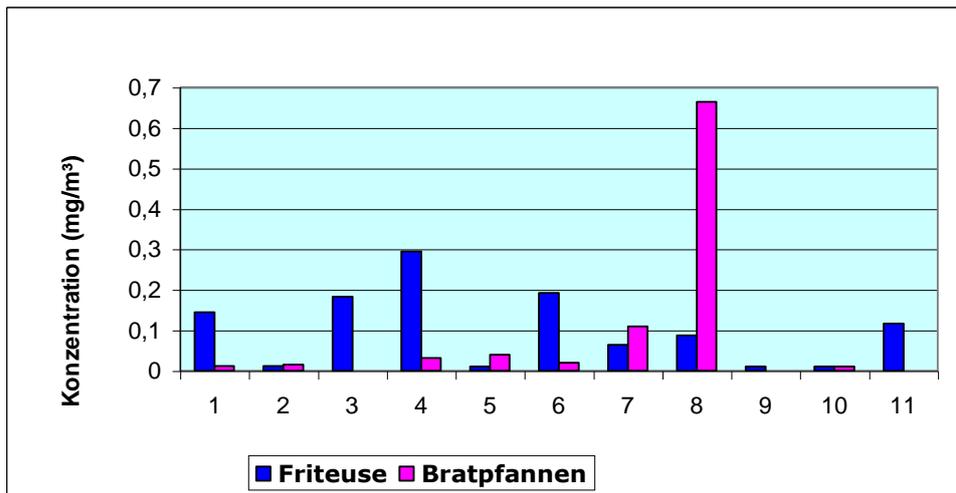


Abb. 9 Decadienalkonzentration an Friteusen und Bratpfannen

Das 2,4- Decadienal als eine der Hauptkomponenten der Fettaldehyde wurde insbesondere an der Friteuse analysiert (Abb. 9). Dieses Aldehyd ist ein Autoxidationsprodukt der Linolensäure, die bis zu maximal 7 % in Fritierfett enthalten ist. Auch hier spielt die lange Standzeit des Fritierfettes bei Temperaturen über 160 °C eine Rolle.

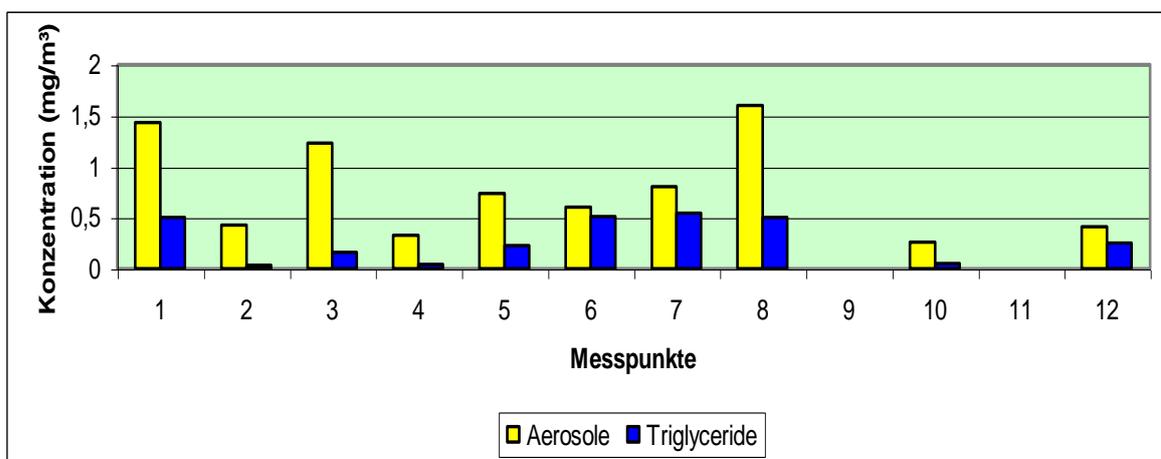


Abb. 10 Bestandteile der Aerosole an der Friteuse

Aus dem bisher gesagten kann man ableiten, dass die Bestimmung der Aerosolkonzentration an den besonders belasteten Arbeitsplätzen in der Küche für die Beurteilung der Gefährdung durch luftfremde Stoffe ausreichen könnte. Dies setzt natürlich voraus, dass die Zusammensetzung der Aerosole bekannt ist und sich in diesen keine chemischen Verbindungen mit hoher Toxizität befindet.

In den Abbildungen 10 und 11 sind die Aerosolkonzentration und die auf den Filtern analysierte Triglyceridkonzentration an der Friteuse und der Bratpfanne dargestellt.

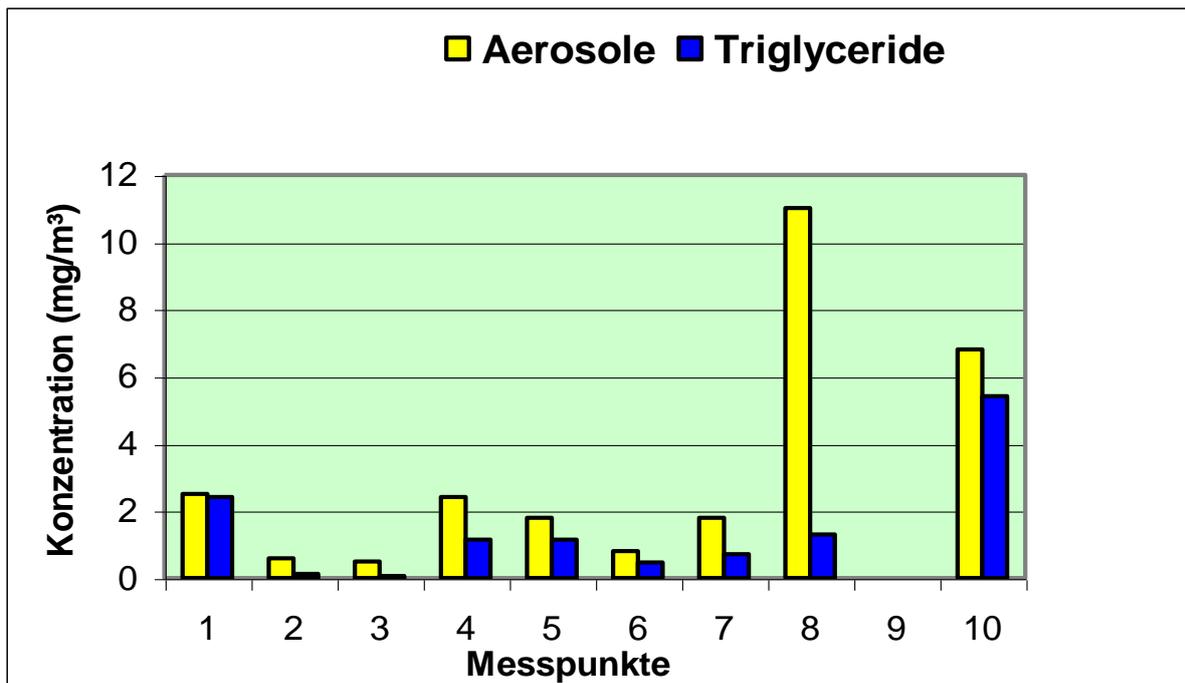


Abb. 11 Bestandteile der Aerosole an der Bratpfanne

Es zeigt sich, dass die Triglyceride 50 - 90% der gravimetrisch bestimmten Aerosolmenge ausmachen.

An den Friteusen ist die Triglyceridkonzentration durchschnittlich niedriger als an der Kippbratpfanne, bedingt durch die höheren Fetttemperaturen und die längere Benutzungsdauer der Fette. Es scheinen sich hier vermehrt polymere Triglyceride und freie Fettsäuren zu bilden.

Eine Ausnahme ist in Abbildung 11, Messpunkt 8 zu verzeichnen. Hier wurde bei hoher Aerosolkonzentration nur eine geringe Triglycerid-Konzentration gemessen. Diese Abweichung ist auf das verwendete Bratfett (Öl) und das Bratgut (panierter Fisch) zurückzuführen. Beim Braten werden auch Gewürze und Bestandteile der Panade frei.

Tatsächlich zeigten Messungen, bei denen gegenüberstellend die Triglycerid-Gehalte der frischen sowie gebrauchten Speisefette und -öle ermittelt wurden, dass mit zunehmender Erhitzungsdauer eine kontinuierliche Abnahme des Triglycerid-Anteils zu verzeichnen war.

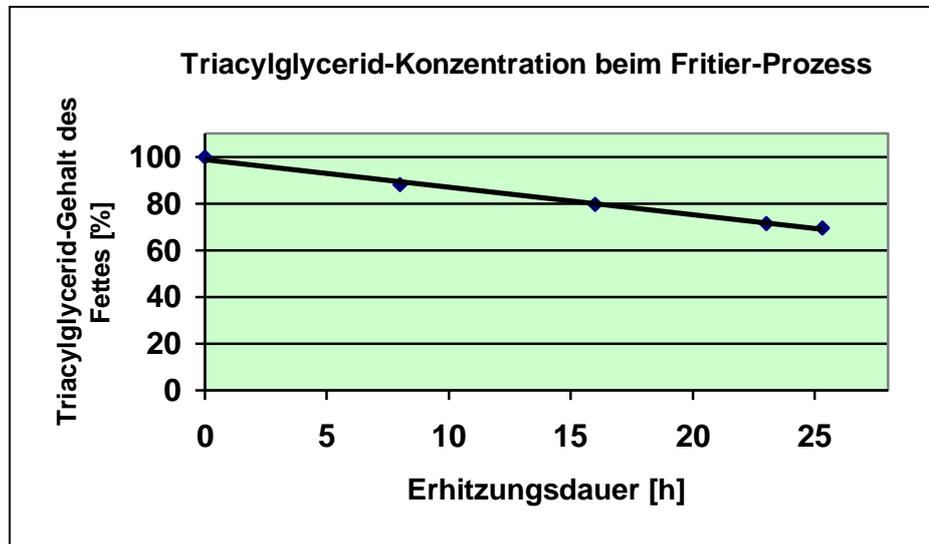


Abb.12: Abbau der im Fritierfett enthaltenen Triglyceride mit zunehmender Erhitzungsdauer des Fettes

Erwähnenswert hierbei ist die Tatsache, dass der durch Autoxidations- und Polymerisationsprozesse induzierte Abbau der Triglyceride weitgehend unabhängig von der Anwesenheit bzw. Beschaffenheit des Fritiergutes war. Schon die pure Erhitzung des Fritierfettes genügte, um den oben gezeigten Fettabbau auszulösen. Möglicherweise wäre neben den üblichen lebensmittelchemischen Verfahren zur Bestimmung der Brauchbarkeit eines Fritierfettes auch die Ermittlung seines Triglycerid-Gehaltes eine geeignete Methode; zumindest lässt sich über diesen Parameter eine Aussage über die thermische Belastungsdauer des verwendeten Fritierfettes machen.

Als dritte Komponente wurde die Konzentration an freien Fettsäuren in den Aerosolen bestimmt. Diese sind wenig flüchtig und z.T. in den Fetttropfen gelöst. Dadurch werden sie quantitativ auf den Probennahmefiltern nachgewiesen.

In Abbildung 13 sind die Ergebnisse zusammengestellt. In den meisten Fällen bestehen die Aerosole zu 90% aus Triglyceriden und freien Fettsäuren. Darüber hinaus konnten Butyl- und Isopropylester von Fettsäuren, Diacylglyceride sowie andere Minorbestandteile der Pflanzenfette (Squalen, Vitamin-Derivate, Sterine) in Aerosol-Fractionen nachgewiesen werden. Weitere nichtidentifizierte Komponenten der Aerosole sind vor allem die oxidativ veränderten Triglyceride, dimere oder polymere Triglyceride.

In der Dampfphase wurden außerdem noch Antioxidantien der Nahrungsmittel (Butylhydroxyanisol und Butylhydroxytoluol) sowie Furane, wie z.B. 5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyd und 2,3-Dihydro-4-(1-methylethyl)furan nachgewiesen, deren toxikologisches Wirkungspotential bei der Aufnahme durch die Luft bisher nicht untersucht wurde.

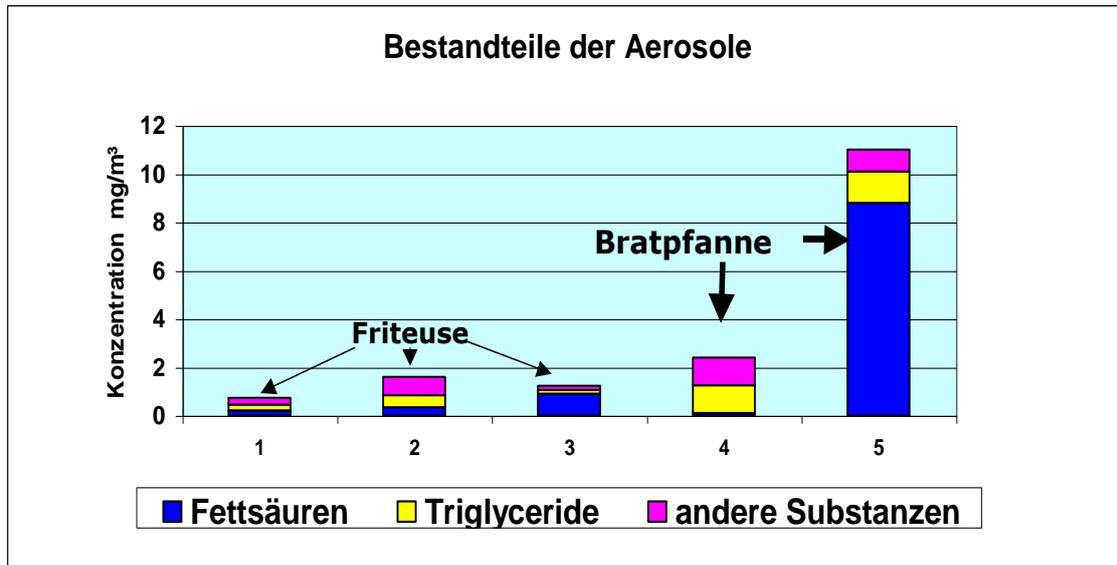


Abb. 13 Anteile von Fettsäuren (Palmitinsäure, Ölsäure, Stearinsäure und Linolsäure) und Triglyceriden in Küchenaerosolen

Zusammensetzung der Aerosolfractionen

Mit einem 10-stufigen Berner Kaskadenimpaktor lassen sich die Küchenaerosole in ihrer Partikelgrößenverteilung in einem Bereich von 0.018µm bis 100µm charakterisieren.

Die einzelnen Fraktionen werden dabei auf Aluminiumfolien gesammelt, die mittels n-Hexan extrahiert und danach gaschromatografisch auf Triglyceride und Fettsäuren (Palmitin-, Stearin-, Öl- und Linolsäure) untersucht werden.

In einer Versuchsreihe von Huber et al. (11), die im Hinblick auf die Abscheideeffizienz von Lüftungseinrichtungen durchgeführt wurde, zeigt sich, dass die Verteilungskurven u.a. vom Ort der Probenahme und von der Produktart abhängig sind.

Im folgenden werden die Zusammensetzung der Partikelgrößenverteilungen diskutiert, die beim Braten von Hacksteaks unter dem jeweiligen Lüftungssystem mit dem Impaktor gemessen wurden. Unter der Absaughaube (Erfassungshöhe 2,05m) wurde auf der Stufe 6 des Impaktors, was einer Partikelfraktion im Größenbereich von 0,5-1µm entspricht, die höchste Masse abgeschieden. Bei dieser Fraktion konnten 7% als Triglyceride und 20% der Masse als Fettsäuren identifiziert werden. Das bedeutet, daß in diesem Größenbereich weniger als 30% der abgeschiedenen Masse zu identifizieren waren. Das Maximum des Triglyceridanteils bezogen auf die Auswaage liegt bei Stufe 10, einem Größenbereich von 8-16µm. Hier bestehen 85% (gemittelt über 2 Versuche) des Niederschlags aus unzersetzten Triglyceriden.

Die größte Menge an Triglyceriden wurde auf Folie 9 (4-8µm) gefunden.

Anders verhält es sich mit den Fettsäuren. Hier wird ein Maximum von 20% bezogen auf die Auswaage bei Stufe 2, also bei sehr kleinem Partikeldurchmesser von 0,03-0,06µm ermittelt. Die größte Absolutmasse an Fettsäuren erhält man auf Folie 6 (0,5 – 1µm Partikeldurchmesser).

Abbildung 14 verdeutlicht noch einmal diese Ergebnisse:

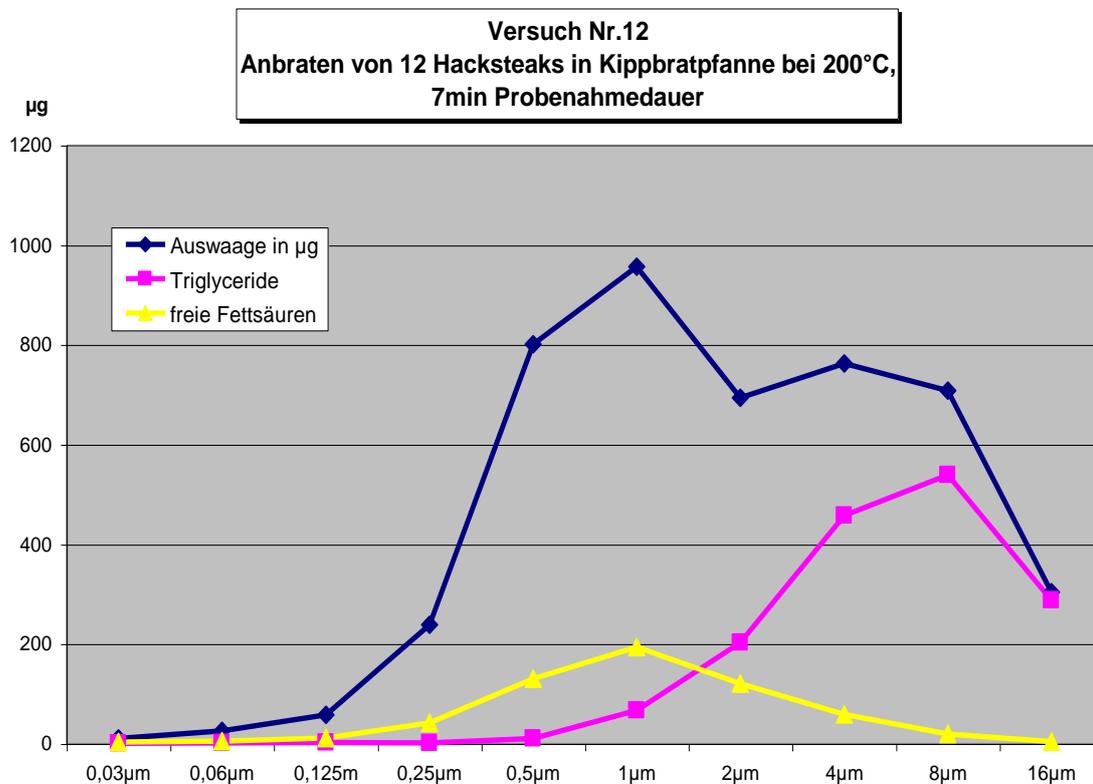


Abb. 14: Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen

Summiert man die jeweiligen Massen über alle Fraktionen, so ergibt sich bezogen auf die Gesamtmasse der 10 Stufen, d.h. bis zu einem Partikeldurchmesser von 16µm folgendes Bild: 51% des Niederschlages können als Triglyceride identifiziert werden, während 19% den Fettsäuren C₁₆ bis C₁₈ zugerechnet werden können. Es bleibt hervorzuheben, dass die größeren Teilchen >2µm überwiegend bis ausschließlich aus Triglyceriden bestehen. Dagegen sind unterhalb der Klasse von 0 bis 1µm die freien Fettsäuren in der Überzahl.

Grund für die Triglyceridverteilung ist möglicherweise die Tatsache, dass das wasserhaltige Gut beim Kontakt mit heißem Fett sofort Wasser abgibt, welches explosionsartig verdampft und das umliegende Fett mitreißt.

In den Versuchen, wo in 2,70m Höhe unterhalb der Lüftungsdecke die Fraktionen gesammelt wurden, ist der Anteil der Triglyceride/Fettsäuren an der Gesamtmasse sowie die Absolutmassen bezogen auf die Partikelgrößenklasse gleich. Der Unterschied ist hier eine gröbere Partikelgrößenverteilung, die die Autoren dieser Versuchsreihe auf einen längeren Weg vom Entstehungsort zum Abscheider (Messpunkt) zurückführen. Möglicherweise spielen Agglomerationseffekte eine Rolle.

Beim Frittierprozess findet man durch Impaktormessung heraus, dass die Maxima der Triglycerid- bzw. der Fettsäure-Konzentration bei vergleichbaren Stufen wie beim Bratprozess liegen. Auch hier ist das Maximum des prozentualen Masseanteils von Triglyceriden auf Stufe 9 bzw. 10 zu finden, während das Maximum der Fettsäuren bei deutlich kleineren Partikelgrößen (<1µm) erscheint. Im Unterschied zum Braten sind in der Gesamtmasse des Aerosoles (Masse auf allen 10 Abscheidungsstufen) beim Frittieren mehr freie Fettsäuren als Triglyceride enthalten.

Diese Versuche ergaben, dass der Anteil an Partikeln von 0 - 10µm Durchmesser (alveolengängige Fraktion) in den Küchenaerosolen zwischen 30 bis 50% liegt.

5. Schlussfolgerungen

In Küchen sind Aerosole und Aldehyde (niedermolekulare Aldehyde) bis trans-2-Hexenal und ungesättigte Fettaldehyde (Decenal, Decadienal, Undecenal) die Hauptkomponenten der luftfremden Stoffe.

Die Aerosole sind zum Teil ultrafeine Partikel und werden in der Lunge abgeschieden. Sie bestehen bis zu 90% aus Triglyceriden. Weitere Bestandteile sind Fettsäuren, Furane und polymere bzw. oxidierte Triglyceride.

Die Konzentration der Aldehyde und Aerosole ändert sich im gleichen Verhältnis. Als Richtwert für eine gut gelüftete Küche kann eine Aerosolkonzentration von 1,5 – 2mg/m³ verwendet werden. Aufwändige Messungen anderer Gefahrstoffe können entfallen. Diese Werte liegen unter dem vom AGS (Ausschuss für Gefahrstoffe) festgelegten Allgemeinen Staubgrenzwert für die alveolengängige Fraktion (3mg/m³), wobei die Küchenaerosole nicht in die Kategorie der Stäube fällt, für die der Grenzwert aufgestellt wurde.

Eine Überprüfung der Acrolein-Konzentration ist zu empfehlen.

6. Literatur

- (1) Ch. Gertz „Chemical and physical parameters as quality indicators of used fats“ Eur. J. Lipid Sci. Technol. 102 (2000) S. 566-572
- (2) C. Doberganés, G. Marquez-Ruiz, J. Velasco „Interactions between fat and food during deep-frying“ Eur. J. Lipid. Sci. Technol. 102,(2000) S. 521- 528
- (3) G. Billek „Health aspects of thermooxidized oils and fats“ Eur. J. Lipid Sci. Technol. 102, (2000) S.587 – 593
- (4) S.Vainiotalo , K. Matveinen „Cooking Fumes as a Hygienic Problem in the Food and Catering Industries“ Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 54, (1993) S. 376-382
- (5) B. Andrejs, J. Fauss, M. Weigl, P. Rietschel „Composition of Aerosols in Kitchen and their Particle Size Distribution“ Proceedings of the Second NSF International Conference on Indoor Air Health, FL, USAS, January 2001
- (6) Methodensammlung der Messstelle Gefahrstoffe der BGN
- (7) B. X. Mayer, E. Lorbeer „Triacylglycerol mixture for testing capillary columns for high-temperature Gaschromatography“ J. Chromatogr. A758 (1997) S.235-242
- (8) Deutsche Forschungsgemeinschaft „MAK- und BAT-Werte Liste 2000“ Wiley –VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000
- (9) Dissertation C. Schuh, Univ. Kaiserslautern 1992
- (10) TRGS 403 „Bewertung von Stoffgemischen in der Luft am Arbeitsplatz“ Bundes-Arbeitsblatt , Nr. 10, 1989, S. 71
- (11) J. Huber, P. Rietschel, B. Schmeja, „Einfluss verschiedener Faktoren auf die Partikelgrößenverteilungen von Küchenaerosolen“, BGN Dezember 2000
- (12) Ch. Schuster „Chemische Charakterisierung von Aerosolen Kuchendämpfen“, Diplomarbeit FHT Mannheim, Oktober 1996