

Afdeling Algemene Chemie 1986-01-28
RAPPORT 86.21 Pr.nr. 404.5100

Onderwerp: Onderzoek naar de verandering
van de gehalten aan nitraat
en nitriet bij spinazie, na
herhaalde toebereiding en
bewaring bij 4°C en 20°C.

Verzendlijst: directeur, sektorcheffs, afdeling Sensoriek, afdeling
Algemene Chemie (4x), VoVo, direktie VKA, direktie AT,
Sprenger Instituut, LH-afdeling Huishoudkunde
(dr Kamsteeg), Agralin, bibliotheek (2x), projektleder,
projektbeheer, circulatie.

RAPPORT 86.21

Pr.nr. 404.5100

Projekt: Onderzoek naar de kwaliteit van tuinbouwprodukten.

Onderwerp: Onderzoek naar de verandering van de gehalten aan nitraat en nitriet bij spinazie, na herhaalde toebereiding en bewaring bij 4°C en 20°C.

Voorgaand verslag: RIKILT-rapport 84.16

Doel:

Het meten van de gehalten aan nitraat en nitriet bij spinazie, na herhaalde toebereiding en bewaring bij 4°C en 20°C, om vast te stellen welke veranderingen er in deze gehalten optreden.

Samenvatting:

Een 10-tal uit de winkel afkomstige monsters verse en diepvries-spinazie is op drie opeenvolgende dagen toebereid en tussentijds bewaard, voor de helft bij 4°C en de helft bij 20°C.

Bij elk monster is in het oorspronkelijke materiaal en na iedere toebereiding het gehalte aan nitraat en nitriet bepaald.

De gevonden gehalten zijn gerelateerd aan de respectievelijke Acceptable Daily Intake - waarden (ADI).

Conclusie:

1. Het op drie opeenvolgende dagen toebereiden van spinazieprodukten en tussentijdse bewaring bij 4°C geeft slechts een zeer geringe stijging te zien van de gehalten aan nitraat en nitriet. Deze geringe stijging is een gevolg van het optreden van vochtverlies bij de toebereidingen.

Dit bevestigt de resultaten van het in 1983 uitgevoerde onderzoek.

2. Het op drie opeenvolgende dagen toebereiden van spinazieprodukten en tussentijdse bewaring bij 20°C geeft bij het merendeel van de produkten een grote stijging te zien van het gehalte aan nitriet; de gehalten aan nitraat dalen doorgaans sterk als gevolg van de vorming van nitriet.
3. Consumptie van een normale hoeveelheid van de onderzochte spinazieprodukten zal niet of nauwelijks leiden tot een overschrijding van de ADI-waarde voor nitraat.
Consumptie van ca. 150 gram produkt levert na drie maal toebereiden en tussentijdse bewaring bij 4°C geen hogere inname op voor nitriet dan de ADI-waarde; indien deze produkten bij 20°C worden bewaard, dan wordt bij de consumptie van 6 van de 10 monsters de ADI-waarde van 8 mg overschreden. Bij één monster wordt zelfs een inname aan nitriet gevonden van 60 mg.
4. Het meerdere keren toebereiden van éénzelfde hoeveelheid spinazie hoeft niet per definitie te leiden tot hoge(re) gehalten aan nitriet. Indien de spinazie echter tussentijds wordt bewaard buiten de koeling, moet consumptie zeker ontraden worden.

Algemene waarschuwing:

De indruk zou kunnen worden gewekt, dat spinazie zonder meer meerdere malen toebereid kan worden en dat de consument geen gevaar loopt als de spinazie tussentijds in de koelkast wordt bewaard.

Voorzichtigheid blijft echter geboden; het onderzoek is relatief beperkt van opzet geweest en in een huishoudelijke situatie kunnen zich alsnog problemen voordoen b.v. door een niet-optimaal funktionerende koelkast.

Een waarschuwing op de verpakking, voor wat betreft het niet opnieuw toebereiden van éénmaal toebereide spinazie blijft dan ook zeker op zijn plaats.

Verantwoordelijk: drs N.G. van der Veen *AD*
Samenstellers : H.H.M. van de Worp; J.J.M. Driessen
Medewerker(s) : H. Bannink; D. van Mazijk-Bokslag
Projektleider : H.H.M. van de Worp *HLZ*

1. Inleiding

Spinazie is één van de produkten, waarin aanzienlijke gehalten aan nitraat en nitriet kunnen voorkomen. Uit het oogpunt van volksgezondheid hebben nitraat en nitriet reeds geruime tijd de aandacht. Nitriet veroorzaakt methaemoglobinaemie, een acuut vergiftigingsverschijnsel. Bovendien kan nitriet reageren met secundaire aminen tot N-nitrosaminen. Van een aantal van deze nitrosaminen is bewezen dat ze kankerverwekkend zijn bij proefdieren.

Nitraat op zichzelf is minder giftig dan nitriet, maar het kan onder bepaalde fysiologische omstandigheden worden omgezet in nitriet. Dit is mogelijk in het darmkanaal van zuigelingen (tot ca. 4 maanden) en in het speeksel bij ouderen.

De "Acceptable Daily Intake" (ADI) is voor nitraat vastgesteld op 220 mg nitraat en voor nitriet op 8 mg, voor volwassenen met een lichaamsgewicht van 60 kg (1,2).

Spinazie wordt als vers produkt gegeten gedurende vooral de maanden april, mei en juni. Een belangrijk deel van de consumptie bestaat echter uit diepvriesprodukt.

Uit de literatuur (3) blijkt, dat bij de verwerking en bewaring van groenten nitraat omgezet kan worden in nitriet d.m.v. microbiële omzetting en/of intramoleculaire ademhaling.

Vrij algemeen is bekend, dat men eenmaal toe bereide spinazie niet moet bewaren en nogmaals opwarmen. Een aantal in de handel zijnde produkten is zelfs van een waarschuwing in deze zin voorzien.

In 1983 is door het RIKILT een onderzoek verricht naar de kwaliteit van diepvriesspinazie. Hierbij is bij 8 monsters tevens het gehalte bepaald aan nitraat en nitriet, vóór en na toebereiding. Deze monsters zijn na de toebereiding één nacht bewaard in een koelkast bij 4°C, waarna na een hernieuwde toebereiding opnieuw het gehalte aan nitraat en nitriet werd bepaald (4). Uit dit onderzoek bleek, dat er geen wezenlijke verschillen te zien waren in de gehalten aan nitraat en nitriet in de monsters vóór en na toebereiding en na de bewaring en een hernieuwde toebereiding.

Aangezien deze constatering opmerkelijk is, mede ook gezien de waarschuwing op een aantal produkten, is het onderzoek uit 1983 in een iets andere opzet herhaald.

2. Proefopzet

Bij de proefopzet is getracht om de toebereiding en de bewaring op eenzelfde wijze te laten gebeuren als in een huishoudelijke situatie het geval zou zijn.

Op dag 0 worden van de verschillende monsters spinazie de gehalten aan nitraat en nitriet bepaald van het oorspronkelijke materiaal.

Op dag 1 worden de monsters toebereid, diepvriesprodukten conform het etiket en de verse produkten conform "Het nieuwe kookboek" van Henderson en Toors, en overgeschept in plastic bakken.

De monsters krijgen, onder af en toe omscheppen, de gelegenheid om af te koelen. Na ca. 1 uur worden van ieder monster de gehalten aan nitraat en nitriet bepaald.

De ene helft van elk monster wordt de nacht over, in afgesloten plastic bakjes, bewaard bij 4°C en de andere helft in soortgelijke plastic bakjes bij 20°C.

Op dag 2 worden de monsters opnieuw toebereid op de voor dag 1 beschreven wijze en wordt na eenzelfde afkoelprocedure wederom het gehalte aan nitraat en nitriet bepaald.

De monsters worden nog één nacht bewaard bij 4°C en 20°C, waarna op dag 3 nogmaals een toebereiding en meting van de gehalten aan nitraat en nitriet plaatsvindt.

3. Monstermateriaal

Bij de keuze van het monstermateriaal is getracht om die verscheidenheid aan produkten bij het onderzoek te betrekken, welke ook voor de consument beschikbaar zijn.

Daartoe is in Wageningen in een aantal verschillende winkels van 10 verschillende produkten ca. 1 kg ingekocht. Het betreft 2 maal een vers produkt en 8 maal een diepvriesprodukt.

Voor een gedetailleerde beschrijving van de diverse monsters wordt verwezen naar tabel 1.

4. Methode van onderzoek

Bepaling van de gehalten aan nitraat en nitriet is uitgevoerd m.b.v. een auto-analyser volgens Intern RIKILT-analysevoorschrift A120, afgeleid van de methode, zoals deze gepubliceerd is voor de bepaling van het nitraatgehalte in groenten in het Algemeen Besluit van de Warenwet (Uitvoeringsvoorschriften CII-1).

Het principe van de methode is als volgt:

Een hoeveelheid monstermateriaal wordt geëxtraheerd met heet water. De oplossing wordt gefiltreerd. Het in een deel van het filtraat aanwezige nitraat wordt met behulp van verkoperd cadmium gereduceerd tot nitriet. Het dan aanwezige nitriet wordt m.b.v. een kleurreagens omgezet in een rode verbinding, waarvan de concentratie fotometrisch wordt bepaald. Van een ander deel van het filtraat wordt, zonder reductieproces, op overeenkomstige wijze het gehalte aan oorspronkelijk aanwezig nitriet bepaald.

Het gehalte aan nitraat wordt berekend uit het verschil tussen het nitrietgehalte na en voor reductie.

5. Resultaten en discussie

5.1. Bewaring bij 4°C

De resultaten van het onderzoek van de monsters, die tussentijds zijn bewaard bij 4°C, zijn weergegeven in tabel 2.

In de figuren 1A en 1B is het verloop weergegeven van de gemiddelde gehalten aan nitraat en nitriet.

De gevonden resultaten voor nitraat variëren van 376 tot 1721 mg nitraat per kg. Bij de verse produkten, 9 en 10, is het gehalte aan nitraat in het éénmaal toe bereide produkt duidelijk lager dan in het oorspronkelijke materiaal. Dit kan worden verklaard door een mogelijke uitloging van nitraat door het kookvocht.

In het algemeen is steeds een geringe toename te zien van het gehalte aan nitraat, wat verklaard kan worden door het optreden van vochtverlies bij elke toebereiding. Dit geeft in het produkt op zich hogere gehalten; het gehalte op basis van droge stof zal echter gelijk blijven.

De gewenste resultaten voor nitriet variëren van < 1 mg tot 31 mg nitriet per kg. In het algemeen kan worden gesteld, dat bij de diverse monsters geen wezenlijke toename in de gehalten is te zien. De geringe stijging bij ongeveer de helft van de monsters kan worden verklaard uit het reeds eerder genoemde vochtverlies bij de toebereiding.

Gelet op de ADI-waarde voor nitraat van 220 mg en voor nitriet van 8 mg kan worden geconcludeerd, dat consumptie van een normale hoeveelheid spinazie (ca. 150 gram) niet of nauwelijks zal leiden tot overschrijding van deze waarden.

5.2 Bewaring bij 20°C

De resultaten van het onderzoek van de monsters, die tussentijds zijn bewaard bij 20°C, zijn weergegeven in tabel 3.

In de figuren 2A en 2B is het verloop weergegeven van de gemiddelde gehalten aan nitraat en nitriet.

De gevonden gehalten voor nitraat variëren van 339 tot 1699 mg nitraat per kg. Tot en met de tweede toebereiding is het verloop van de gehalten doorgaans vergelijkbaar met dat voor de produkten, die bij 4°C zijn bewaard.

Bij de 3e toebereiding is niet de verwachte lichte stijging te zien als gevolg van opgetreden vochtverlies; in de meeste gevallen is het gehalte aan nitraat na de 3e toebereiding nagenoeg gelijk aan dat bij de tweede toebereiding. Bij 4 monsters echter worden na de 3e toebereiding beduidend lagere gehalten gevonden. Deze daling kan worden verklaard uit de omzetting van nitraat naar nitriet.

De gevonden gehalten voor nitriet variëren van < 1 mg tot 402 mg nitriet per kg. Bij 7 monsters is een duidelijke stijging te zien van het gehalte aan nitriet na de 3e toebereiding; in 4 gevallen tot zelfs meer dan 150 mg nitriet per kg. Indien een portie van ca. 150 gram van de driemaal toebereide produkten wordt gegeten, wordt met 6 produkten de ADI-waarde van 8 mg nitriet voor een volwassene van 60 kg overschreden. Bij één produkt (monster 2) wordt reeds met de consumptie van ca. 20 gram de ADI-waarde bereikt.

Bij monster 8 is er al een duidelijke stijging van het gehalte aan nitriet te zien na de tweede toebereiding, met echter een nogal opvallende daling van het gehalte na de derde toebereiding.

Deze daling zou als volgt verklaard kunnen worden. Bij het gehele proces van de omzetting van nitraat langs microbiële weg kunnen drie fasen worden onderscheiden. In de eerste fase vindt slechts zeer langzaam een omzetting plaats. Na een bepaalde tijd vindt versnelde bacteriegroei plaats en wordt relatief snel, veel nitriet gevormd. In de derde fase daalt het nitrietgehalte weer door een vertraagde omzetting als gevolg van een afnemend nitraatgehalte en een verdere microbiële omzetting van het nitriet; onder aerobe omstandigheden tot ammoniak en onder anaerobe omstandigheden tot stikstof (3).

6. Conclusie

1. Het op drie opeenvolgende dagen toebereiden van spinazieprodukten en tussentijdse bewaring bij 4°C geeft slechts een zeer geringe stijging te zien van de gehalten aan nitraat en nitriet. Deze geringe stijging is een gevolg van het optreden van vochtverlies bij de toebereidingen.

Dit bevestigt de resultaten van het in 1983 uitgevoerde onderzoek.

2. Het op drie opeenvolgende dagen toebereiden van spinazieprodukten en tussentijdse bewaring bij 20°C geeft bij het merendeel van de produkten een grote stijging te zien van het gehalte aan nitriet; de gehalten aan nitraat dalen doorgaans sterk als gevolg van de vorming van nitriet.
3. Consumptie van een normale hoeveelheid van de onderzochte spinazieprodukten zal niet of nauwelijks leiden tot een overschrijding van de ADI-waarde voor nitraat.

Consumptie van ca. 150 gram produkt levert na drie maal toebereiden en tussentijdse bewaring bij 4°C geen hogere inname op voor nitriet dan de ADI-waarde; indien deze produkten bij 20°C worden bewaard dan wordt bij de consumptie van 6 van de 10 monsters de ADI-waarde van 8 mg overschreden. Bij één monster wordt zelfs een inname aan nitriet gevonden van 60 mg.

4. Het meerdere keren toebereiden van éénzelfde hoeveelheid spinazie hoeft niet per definitie te leiden tot hoge(re) gehalten aan nitriet. Indien de spinazie echter tussentijds wordt bewaard buiten de koeling, dan moet consumptie zeker ontraden worden.

Algemene waarschuwing:

De indruk zou kunnen worden gewekt, dat spinazie zonder meer meerdere malen toebereid kan worden en dat de consument geen gevaar loopt als de spinazie tussentijds in de koelkast wordt bewaard.

Voorzichtigheid blijft echter geboden; het onderzoek is relatief beperkt van opzet geweest en in een huishoudelijke situatie kunnen zich alsnog problemen voordoen b.v. door een niet-optimaal funktionerende koelkast.

Een waarschuwing op de verpakking, voor wat betreft het niet opnieuw toebereiden van éénmaal toebereide spinazie blijft dan ook zeker op zijn plaats.

7. Literatuur

1. H. Elenbaas, P. Hollman, H. Oortwijn, L. Tuinstra.
Nitraat, nitriet en N-nitrosaminen in voedingsmiddelen RIKILT-rapport 80.51.
2. W.G. Aldershoff, S. Bommeljé, T. Breimer, M. Miedema.
Nitraat in groenten.
Bedrijfsontwikkeling, 13e jaargang nr. 3, maart 1982.
3. W.J. Corré.
Nitraat en nitriet in groenten, deel 2.
LH, Vakgroep bodemkunde en bemestingsleer; Interne mededeling no. 46.
4. H.H.M. van de Worp, N.G. van der Veen.
Onderzoek naar de kwaliteit van diepvriesspinazie.
RIKILT-rapport no. 84.16.

Tabel 1. Monstergegevens

Monster nummer	RIKILT nummer	Aard van het produkt	Merk
1	5/4/4112	diepvries-spinazie	A
2	5/4/4113	diepvries-gehakte spinazie	B
3	5/4/4114	diepvries-gehakte spinazie	C
4	5/4/4115	diepvries-gesneden spinazie	D
5	5/4/4116	diepvries-gesneden bladspinazie	E
6	5/4/4117	diepvries-grof gesneden bladspinazie	B
7	5/4/4118	diepvries-spinazie à la crème	F
8	5/4/4119	diepvries-spinazie à la crème	B
9	5/4/4120	vers-spinazie	G
10	5/4/4121	vers-spinazie	H

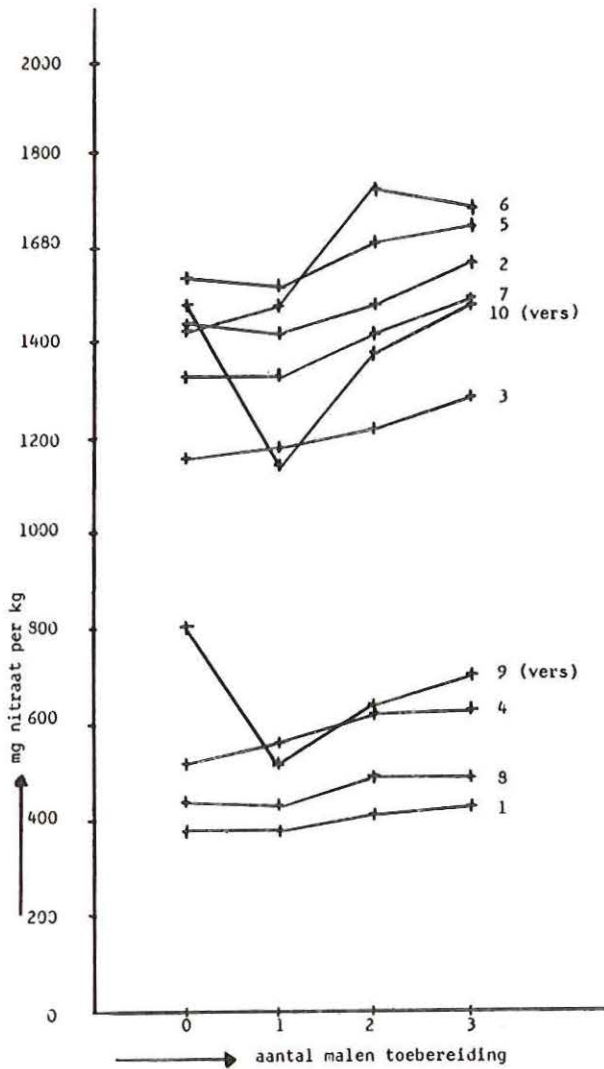
Tabel 2. Gehalten aan nitraat en nitriet in spinazie, na herhaalde toebereiding en bewaring bij 4°C.

Monster nummer	Oorspronkelijk monster		Eénmaal toebereid monster		Tweemaal toebereid monster		Driemaal toebereid monster	
	nitraat (mg/kg)	nitriet (mg/kg)	nitraat (mg/kg)	nitriet (mg/kg)	nitraat (mg/kg)	nitriet (mg/kg)	nitraat (mg/kg)	nitriet (mg/kg)
1	379	1	377	1	408	1	427	1
	376	1	377	1	413	1	433	1
2	1489	1	1412	1	1475	1	1565	1
	1385	<1	1431	1	1485	1	1571	1
3	1156	24	1179	27	1210	27	1294	28
	1165	26	1184	27	1233	28	1294	31
4	530	14	563	16	618	16	626	17
	513	14	560	15	621	16	643	17
5	1545	8	1511	7	1619	8	1655	8
	1526	8	1528	7	1602	8	1653	8
6	1451	4	1470	5	1721	6	1672	6
	1404	3	1489	5	1721	6	1689	6
7	1337	1	1345	1	1427	1	1496	2
	1332	1	1320	1	1421	1	1488	2
8	449	<1	433	<1	483	1	489	5
	437	<1	429	<1	500	1	500	4
9	742	<1	452	<1	635	<1	718	<1
	866	<1	593	<1	650	<1	678	<1
10	1439	<1	1113	<1	1377	<1	1470	1
	1527	<1	1171	<1	1373	<1	1494	1

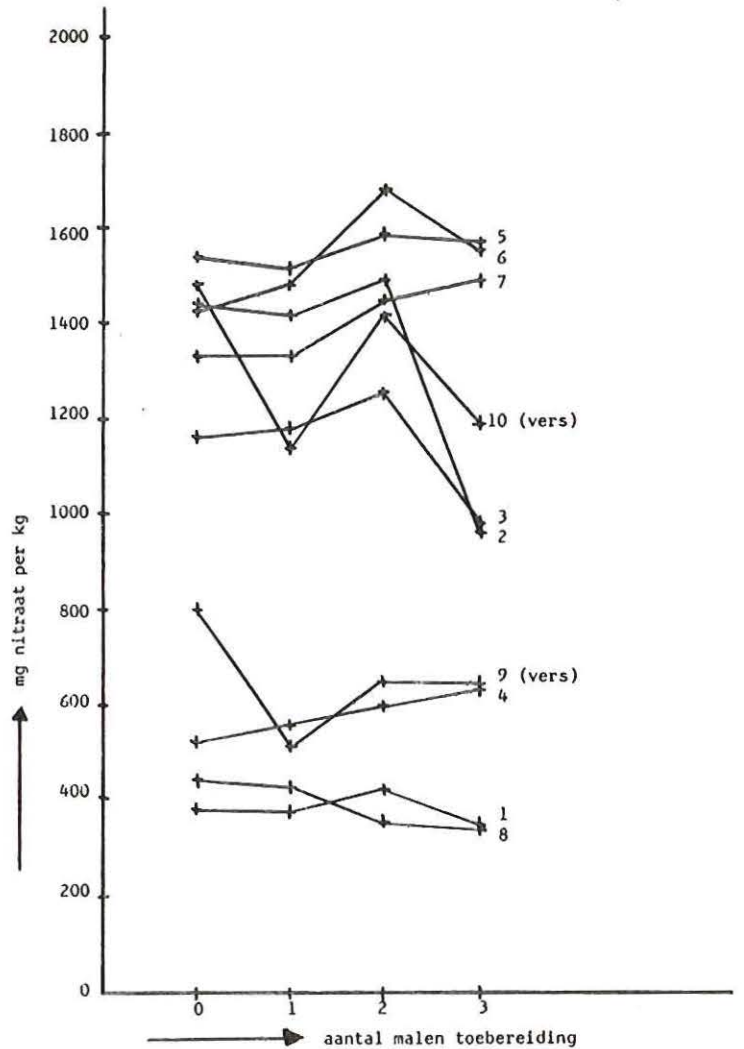
Tabel 3. Gehalten aan nitraat en nitriet in spinazie, na herhaalde toebereiding en bewaring bij 20°C.

Monster nummer	Oorspronkelijk monster		Eénmaal toebereid monster		Tweemaal toebereid monster		Driemaal toebereid monster	
	nitraat (mg/kg)	nitriet (mg/kg)	nitraat (mg/kg)	nitriet (mg/kg)	nitraat (mg/kg)	nitriet (mg/kg)	nitraat (mg/kg)	nitriet (mg/kg)
1	379	1	377	1	416	2	351	25
	376	1	377	1	419	2	355	28
2	1489	1	1412	1	1486	2	945	402
	1385	<1	1431	1	1489	2	971	393
3	1156	24	1179	27	1278	29	986	162
	1165	26	1184	27	1253	29	966	162
4	530	14	563	16	600	16	629	3
	513	14	560	15	598	16	626	4
5	1545	8	1511	7	1573	8	1555	22
	1526	8	1528	7	1603	8	1587	20
6	1451	4	1470	5	1699	6	1579	160
	1404	3	1489	5	1660	6	1543	162
7	1337	1	1345	1	1453	2	1524	4
	1332	1	1320	1	1455	2	1460	4
8	449	<1	433	<1	329	150	339	87
	437	<1	429	<1	372	152	343	87
9	742	<1	452	<1	654	<1	643	55
	866	<1	593	<1	640	<1	639	59
10	1439	<1	1113	<1	1412	<1	1208	316
	1527	<1	1171	<1	1433	<1	1178	311

Figuur 1A

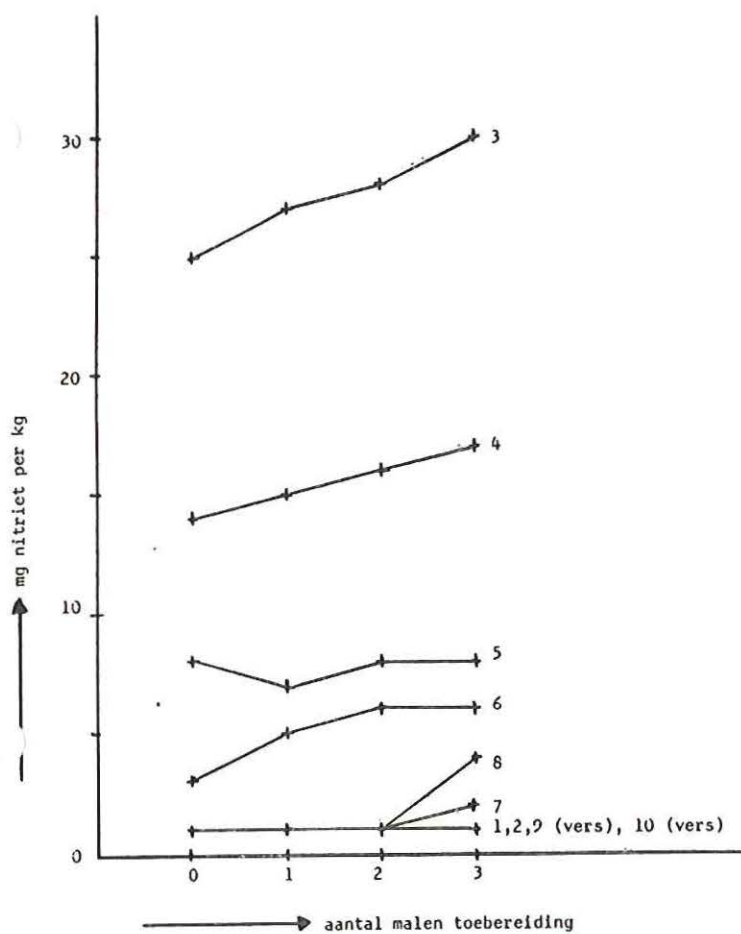


Figuur 2A

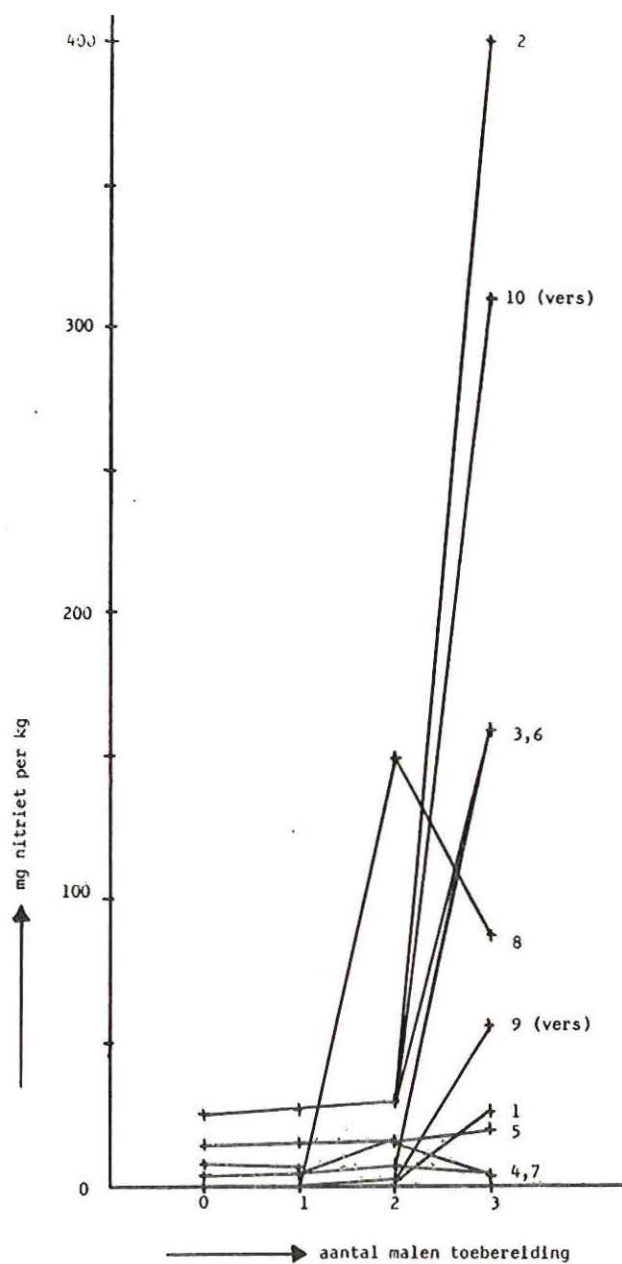


Verloop van het gemiddeld gehalte aan nitraat, voor de 8 monsters diepvries en de 2 monsters verse spinazie, na herhaalde toebereiding en tussentijdse bewaring bij 4°C (figuur 1A) en 20°C (figuur 2A).

Figuur 1B



Figuur 2B



Verloop van het gemiddeld gehalte aan nitriet, voor de 8 monsters diepvries en de 2 monsters verse spinazie, na herhaalde toebereiding en tussentijdse bewaring bij 4°C (figuur 1B) en 20°C (figuur 2B).