

Afd. Meststoffen/Veevoeders 1982-06-29
VERSLAG 82.53 Pr.nr. 505.0100
Onderwerp: Natriumchloride (NaCl) in
levensmiddelen.

Verzendlijst: directeur, direktie VKA, sektorhoofd (3x), afd.
Meststoffen/Veevoeders (4x), afd. Normalisatie (Humme),
Projektbeheer, Projektleider (Hollman), Labrijn, V.
Stigt Thans (VKA).

Projekt: Ontwikkeling methoden voor het bepalen van nutriënten in levensmiddelen.

Onderwerp: Natriumchloride (NaCl) in levensmiddelen.

Doel:

Het bepalen en verklaren van verschillen in het zoutgehalte berekend vanuit de chloor- en de natriumbepaling, voor diverse levensmiddelen.

Samenvatting:

Bij het analyseren van levensmiddelen met toegevoegd zout is het mogelijk, dat het zoutgehalte berekend uit de natriumbepaling verschilt van de waarde berekend uit de chloorbepaling.

Aangezien dit veroorzaakt kan worden door zowel het produkt, de natrium en/of de chloorbepaling zijn deze 3 factoren onderzocht.

Conclusie:

Voor de vier onderzochte levensmiddelen (brood, sperciebonen, kaas en margarine) blijkt er bij kaas ($\pm 20\%$ rel.) en margarine ($\pm 10\%$ rel.) een significant verschil tussen het natriumchloridegehalte berekend uit natrium of uit chloor aanwezig te zijn.

Kaas:

Bij het pekelen van kaas wordt meer chloor dan natrium opgenomen. Omgerekend naar natriumchloride (NaCl) is dit verschil $\pm 10\%$ rel. Bij kaas wordt na een verassing meer Na gevonden dan na een extractie met water. (De vermelde meetresultaten zijn verkregen via een extractie met water.) Het verschil is op NaCl-basis $\pm 10\%$ rel. Op deze manier is het bovenvermelde verschil van $\pm 20\%$ rel. verklaarbaar.

Margarine:

Bij margarine mag er produkttechnisch nauwelijks een verschil aanwezig zijn. De oorzaak van het gevonden verschil ligt zeer waarschijnlijk ook bij de toegepaste Na-bepaling.

Op grond hiervan verdient het aanbeveling Na te bepalen na verwijdering van de organische stof.

Voor de Cl bepaling blijkt, dat een extractie met water gevolgd door een potentiometrische detectie in zuur milieu voor een groot aantal levensmiddelen een juiste meetwaarde oplevert. Indien er behoefte bestaat aan een referentiemethode of indien er geen apparatuur voor een potentiometrische bepaling aanwezig is, is het zinvol na te gaan of het bovenstaande ook geldt, indien de methode Volhard als eind-detectie gebruikt wordt.

Bij het bepalen van het zoutgehalte van een enkelvoudig produkt via de Na en de Cl bepaling (beide in duplo uitgevoerd) is een verschil van max. 10% rel. verklaarbaar vanuit de analysespreiding.

Verantwoordelijk: ir P. Hollman *PH*
Medewerker/Samensteller: ing. P. Kienhuis *P. Kienhuis*
Projectleider: ir P. Hollman

1. Inleiding

Bij het analyseren van monsters met toegevoegd zout verwacht men dat het zoutgehalte berekend via de Na-bepaling vrijwel gelijk is aan de waarde verkregen via de Cl-bepaling. Dit is in de praktijk echter niet altijd het geval, waarbij de oorzaken kunnen zijn:

- De meetresultaten zijn niet juist.
Systematische fouten in de bepalingmethoden kunnen een te hoge of te lage meetwaarde veroorzaken. Bijvoorbeeld een slechte extractie, verontreinigde reagentia, enz.
Toevallige fouten komen in een bepaling altijd voor. Statistisch is het mogelijk uit een grotere serie meetresultaten de spreiding die hierdoor veroorzaakt wordt te bepalen.
- Het ongezouten produkt bevat reeds een duidelijke overmaat aan Na of Cl en/of er is tijdens het bereidingsproces niet alleen NaCl toegevoegd, maar ook andere Na of Cl verbindingen.

Binnen het RIKILT zijn in meerdere monsters van een aantal produkten het Na en het Cl gehalte bepaald.

In dit verslag zijn eerst voor zowel de Na als de Cl bepaling de interne en een aantal externe analysemethoden op een rij gezet en is gekeken naar de onderlinge verschillen en naar de betrouwbaarheid. Ook de recente literatuur is hierin betrokken. Vervolgens is bekeken of er bij de onderzochte produkten verschillen aanwezig zijn en indien dit het geval is, of ze te verklaren zijn vanuit het produkt (grondstoffen en bereiding) of vanuit de analyse.

2. De natrium (Na) bepaling

2.1 Interne gegevens

2.1.1. Voorschriften

2.1.1.1 EEG voorschrift Publikatieblad nr. L 155/28 ('71-7-12)

Na in veevoeders. De monsters worden verast bij 450°C. De as wordt opgelost in verdund zoutzuur. De detectie geschiedt vlamfotometrisch in aanwezigheid van cesiumchloride en aluminiumnitraat.

Er is geen herhaalbaarheid aangegeven.

2.1.1.2 Intern analysevoorschrift nr. DV 6 ('81-02-12)

Na in levensmiddelen. Dit voorschrift is een aangepaste vorm van 2.1.1.1 en is er dan ook grotendeels gelijk aan.

Er is geen herhaalbaarheid aangegeven.

Uit proeven met 61 broodmonsters (Na gehalte rond de 1%) kon uit de duplo-waarden een standaardafwijking van 0,02% berekend worden (2% relatief), hetgeen overeenkomt met een herhaalbaarheid van + 6% relatief.

2.1.1.3 NEN 3771

Na in dieetkaas (Na gehalte < 0,1%).

Het natrium wordt met heet water geextraheerd. De detectie geschiedt vlamfotometrisch. Omdat Ca en fosfaat de meetwaarde beïnvloeden, worden ze aan de standaarden toegevoegd in hoeveelheden, die te verwachten zijn in de monsters.

De herhaalbaarheid mag niet groter zijn dan 0,0025% Na.

Indien deze methode wordt toegepast op monsters met een Na-gehalte van meer dan 1 gram/kg, dan blijkt een te laag gehalte verkregen te worden.

2.1.1.4 NEN 3717

Na in boter en botervet (gehalte < 0,04% Na)

Het natrium wordt met heet water geextraheerd en vlamfotometrisch bepaald. Ook hier wordt Ca en P in de verhouding zoals ze in het monster voorkomen aan de standaarden toegevoegd.

De herhaalbaarheid mag niet groter zijn dan 0,0005% Na.

2.1.1.5 Benelux voorschrift BNL-Na-1

Na in meststoffen. Het natrium wordt geextraheerd met koud water. Organische stof wordt verwijderd met Br₂-water. De detectie geschiedt vlamfotometrisch in aanwezigheid van cesiumchloride en aluminium-nitraat.

Er is geen herhaalbaarheid aangegeven.

2.1.2 Onderlinge verschillen

2.1.2.1 Organische stof

2.1.1.5 verwijderd eventuele organische stof in de meetoplossing door met Br_2 -water en zoutzuur te koken. Indien dit geen heldere oplossing oplevert, moet de meetoplossing ingedampt en verast worden.

2.1.1.1 en 2.1.1.2 verwijderen alle organische stof door een verassing uit te voeren.

2.1.1.3 en 2.1.1.4 meten in aanwezigheid van organische stof.

2.1.2.2 Cesiumchloride en aluminiumnitraat

(1) geeft aan, dat een toevoeging van cesium de ionisatie van Na en K onderdrukt, terwijl aluminium de storing door aard-alkalimetalen opheft.

Bijkomend voordeel is dat de fysische eigenschappen van meet- en ijkoplossingen genormaliseerd worden.

2.1.1.3 en 2.1.1.4 maken geen gebruik van deze stoffen, maar voegen daarentegen Ca en PO_4^{3-} toe aan de standaard, om zoveel mogelijk een identieke matrix te verkrijgen.

2.1.3 Foutenbronnen

Bij proeven met Na-arme levensmiddelen (< 0,01%) is gebleken, dat een aantal foutenbronnen de metingen sterk kunnen storen.

- Bij spoelen van al het glaswerk vooraf met een $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O} = 1:2$ mengsel blijkt de blankowaarde sterk te dalen en stabiel te worden.
- Filtreren levert een verhoging van de blanco en meetwaarde op. De oorzaak kan liggen in het vouwen van de filters met de handen (zweet). Bezinken laten of centrifugeren zijn goede alternatieven.

Overzicht:

nr.	voorschrift	produkten	bereik	herhaalbaarheid
2.1.1.1	EEG	veevoeder	--	--
2.1.1.2	DV 6	levensmiddelen	--	+ 6% relatief (bepaald met brood als monster)
2.1.1.3	NEN 3771	kaas	< 0,1% Na	0,0025% absoluut
2.1.1.4	NEN 3717	boter	< 0,04% Na	0,0005% absoluut
2.1.1.5	BNL-Na-1	meststoffen	--	--

2.2 Externe gegevens

2.2.1 De A.O.A.C. heeft een aantal voorschriften voor het bepalen van Na in levensmiddelen, waaronder fruit, wijn en gedestilleerd, plantaardig materiaal en vis.

Als detectie worden toegepast: vlamfotometer, atoomabsorptie en de ionselectieve elektrode. Voor het aanvaarden van een methode wordt een ringonderzoek uitgevoerd om de betrouwbaarheid te leren kennen.

Deze onderzoeken zijn als bron gebruikt.

2.2.1.1 Het ringonderzoek behorend bij de ionselectieve elektrode (2) is uitgevoerd in levensmiddelen voor diabetici.

De opwerking geschiedt door een extractie met water. Bij de uitvoering wordt gebruik gemaakt van de standaardadditiemethode.

	niveau	
	0,05% Na	0,001% Na
herhaalbaarheid	6% rel.	28% rel.
reproduceerbaarheid	14% rel.	85% rel.

Er is een goede overeenkomst met AAS resultaten.

2.2.1.2 De vlamfotometer wordt gebruikt bij de detectie van Na en K in wijn en gedestilleerd (3). De opwerking is erg eenvoudig: Verdunnen indien nodig (meetstandaarden van 1-10 ppm) en vervolgens meten. Er vindt geen toevoeging van Cs- en Al-zouten plaats. Het glaswerk is voor gebruik gespoeld met salpeterzuur.

Resultaat	Niveau ppm Na	Rel.st. deviatie
recovery bij	20	11%
monster met	21	25%
toevoeging:	49	14%
90-100%	85	9%
	162	6%

Opmerking: Bij toenemende verdunning treedt een duidelijke verbetering op. Blijkbaar is de matrix (in dit geval met organische stof, waaronder alcohol) van groot belang voor een lage standaarddeviatie.

2.2.1.3 De bepaling van Na en K in vis en andere maritieme producten is vrij uitvoerig onderzocht (4). Als opwerking zijn zowel een natte als een droge destructie bekeken.

Bij de verassing wordt het monster verkoold op een vlam of hete plaat en vervolgens verast bij 525°C.

De as wordt opgelost in verdund HNO_3 .

Bij de natte destructie wordt 1 gram monster indien nodig een of meerdere keren op een waterbad geextraheerd met 10 ml petroleumether per keer. Na de laatste keer dekanteren wordt 5 ml gec. HNO_3 toegevoegd, waarna alles ingedampt wordt op een waterbad. Deze handeling wordt 2 keer herhaald. Het residu wordt tenslotte opgenomen in 2 ml HNO_3 en vervolgens overgespoeld met heet water in een maatkolf.

Men centrifugeert het monster, indien de deeltjes slecht neerslaan. Bij het gehele onderzoek wordt gebruik gemaakt van glaswerk, dat voorgespoeld is met verdund salpeterzuur.

De detectie geschiedt zowel via de atoomabsorptie als met de vlamfotometer. Voor de atoomabsorptie moeten de monsters een faktor 10 sterker verdund worden.

Resultaat:

Er is geen verschil tussen de natte en droge destructiemethode voor Na (bij K is er een gering verschil, waarschijnlijk veroorzaakt door een te hoge verassingstemperatuur). Er is ook geen verschil tussen de 2 detectiemethoden.

Het niveau van de monsters ligt rond de 0,2% Na. De relatieve standaarddeviatie varieert van 1 tot 4% en is deels afhankelijk van het soort monster. De reproduceerbaarheid varieert van 3-11% relatief.

2.2.2 In de warenwet komt geen Na-bepaling voor. Het zoutgehalte in de producten wordt steeds berekend vanuit het chloor-gehalte.

2.2.3 In de literatuur van de laatste jaren is de aandacht op het gebied van de Na-bepaling voornamelijk gericht op de detectie m.b.v. de ionselectieve elektrode.

Desondanks blijft de elektrode, mede door de grote gevoeligheid voor de matrix, qua nauwkeurigheid en betrouwbaarheid (nog) achter bij de vlamtechnieken.

Over deze laatste technieken wordt veel minder gepubliceerd op enkele variaties t.o.v. de bestaande methodes qua opwerking en detectie na.

Enkele voorbeelden:

Na in kaas

Aan een monster wordt NH_4OH en isobutylmethylketone toegevoegd. Na \pm 12 min schudden bij $60-65^\circ\text{C}$ is de kaas opgelost en kan het Na-gehalte bepaald worden (5).

Na in groenten:

Het goed gehomogeniseerde monster (2-5 gram) wordt gedurende 15-30 min geschud in aanwezigheid van 1% HCl (100-200 ml). In het filtraat wordt het Na-gehalte bepaald. Er is een goede overeenstemming met veraste monsters (6).

3. De chloor (Cl) bepaling

De einddetectie bij de chloorbepaling is geheel gebaseerd op de geringe oplosbaarheid van zilverchloride (AgCl).

Er wordt op 4 manieren gebruik gemaakt van deze eigenschap.

- De methode van Mohr (7)

Het monsterextract wordt getitreerd met een gestelde AgNO_3 oplossing in aanwezigheid van kaliumchromaat als indicator.

- De methode van Volhard (8)

Het gefiltreerde en eventueel geklaarde extract wordt aangezuurd met HNO_3 . De Cl-ionen worden neergeslagen met een lichte overmaat van een gestelde AgNO_3 oplossing. De overmaat wordt teruggetitreerd met een kalium of ammoniumthiocynaat oplossing. Als indicator wordt ammoniumijzer(III)sulfaat gebruikt.

- De gravimetrische methode

Het Cl wordt neergeslagen met AgNO_3 . De oplossing wordt gekookt om het neerslag goed te laten samenballen.

Het neerslag wordt vervolgens afgefiltreerd, gewassen en gedroogd. Het gewicht is evenredig met de Cl-concentratie.

- De potentiometrische methode

Er wordt getitreerd met AgNO_3 . Het eindpunt wordt bereikt bij een spanningsverschil van 150 mV in het geval van een zilverelektrode en een kwik(I)sulfaat elektrode.

3.1 Interne gegevens

3.1.1 Voorschriften

3.1.1.1 Intern voorschrift nr. DV 8

Cl in levensmiddelen.

Er zijn 3 ingangen:

- geen organische stof - oplossen in water, filtreren
- met org. stof - oplossen in water, toevoegen van resp. norit - Carrez I en Carrez II. Aanvullen en filtreren
- met slijmstoffen en colloïdale stoffen (bv. verstijfseld zetmeel). Als met organische stof. Er wordt echter niet gefiltreerd, maar gecentrifugeerd. Vervolgens wordt een bekend deel van de bovenstaande oplossing 1 op 1 vermengd met aceton. Daarna wordt gefiltreerd.

De detectie geschiedt via Volhard, met gebruikmaking van diethylether.

Er is geen herhaalbaarheid opgegeven.

Opmerking:

- Als een blanco een verbruik vertoont van AgNO_3 , dan wordt deze waarde afgetrokken.
- De detectie mag ook potentiometrisch.
- Producten die zeer veel vet bevatten moeten van tevoren met diethylether of petroleumether ontvet worden.

3.1.1.2 EEG Publikatieblad nr. L 155/23 van 12-7-71

Cl in veevoeders.

Dit voorschrift is als basis gebruikt voor het interne voorschrift DV 8 en is er dan ook gelijk aan.

3.1.1.3 ISO 2970 (1974)

Cl in kaas (referentiemethode voor gehaltenes > 0,5% Cl).

2 gram monster wordt met 25 ml AgNO_3 0,1N en 25 ml gec. HNO_3 aan de kook gebracht. De organische stof wordt geoxideerd m.b.v. een verzadigde KMnO_4 oplossing. De overmaat KMnO_4 wordt verwijderd m.b.v. glucose of oxaalzuur.

De afwerking geschiedt volgens Volhard.

Herhaalbaarheid: verschil max. 0,04% Cl.

3.1.1.4 NEN 3761 (1979)

Cl in kaas (referentiemethode voor gehaltenes > 0,2% Cl).

De bepalingsmethode is vrijwel gelijk aan ISO 2970. Alleen wordt na de destructie met KMnO_4 het neerslag afgefiltreerd en uitgewassen. Het filtraat wordt verder bepaald volgens Volhard.

Herhaalbaarheid: verschil max. 0,06% Cl.

3.1.1.5 NEN 3762

Cl in kaas (routine bepaling voor gehaltenes > 0,2% Cl).

Het monster wordt in warm water gesuspenderd. De detectie geschiedt potentiometrisch.

Herhaalbaarheid: verschil max. 0,06% Cl.

3.1.1.6 NEN 3773

Cl in kaas (voor gehaltenes < 0,2% Cl).

10 gram kaas wordt gesuspenderd in warme en verdunde loog.

Na afkoelen worden de eiwitten neergeslagen met HNO_3 4N. Na filtratie wordt het gehalte gravimetrisch bepaald.

Herhaalbaarheid: verschil is max. 0,006% Cl.

Opmerking: De bepaling wordt in de praktijk potentiometrisch afgewerkt.

3.1.1.7 NEN 3710

Cl in boter en botervet (voor gehalten $> 0,1\%$ NaCl).

Na toevoeging van kokend water wordt het monster even opgekookt.

Na afkoeling wordt het gehalte bepaald via de methode van Mohr.

Herhaalbaarheid: verschil is max. $0,02\%$ NaCl.

Opmerking: In de praktijk wordt het eindpunt potentiometrisch bepaald in zuur milieu.

3.1.1.8 NEN 3447

Cl in vlees en vleesprodukten.

Het monster wordt met ± 100 ml heet water gedurende ± 30 min verhit op het waterbad. De eiwitten worden neergeslagen met Carrez, waarna de oplossing wordt geneutraliseerd met loog. De afwerking geschiedt via Volhard met gebruikmaking van nitrobenzeen.

Herhaalbaarheid: verschil is max. $0,2\%$ NaCl.

Opmerking: De norm komt overeen met ISO 1841.

3.1.2 Onderlinge verschillen

3.1.2.1 Opwerking

In de voorschriften wordt op verschillende manieren gereageerd op de aanwezigheid van organische stof. Dit varieert van het simpel oplossen in water zonder verwijdering van de organische stof tot een verassing van het monster.

In hoeverre het zinvol is om dit te doen hangt mede van de detectiemethode af. De titratie van Mohr is erg gevoelig voor organische stof, terwijl de potentiometrische bepaling dit nauwelijks is. De extractie van Cl uit de monsters verloopt over het algemeen goed. Vet blijkt hierbij geen probleem te vormen, gezien de voorschriften voor Cl in kaas en boter.

De EEG voert een extra handeling uit bij de aanwezigheid van slijmstoffen. Dit wordt gedaan om de filtratiesnelheid te verhogen.

3.1.2.2 De detectie

De titratie volgens Mohr is de enige van de 4 methoden, waarbij het neerslag gevormd wordt in een neutraal milieu.

In dit milieu zijn een aantal zwakke zuren (zoals fosforzuur, oxaalzuur, aminozuren en eiwitten) in staat een deel van het Ag aan zich te binden, waardoor een te hoge meetwaarde wordt verkregen.

Bij een titratie bij een $\text{pH} < 1$ worden de reacties gemaskeerd door de grote overmaat H^+ -ionen. De gravimetrische methode is erg bewerkelijk, reden waarom de methode van Volhard en de potentiometrische methode momenteel het meest gebruikt worden.

Bij de titratie van Volhard wordt het Cl eerst neergeslagen m.b.v. AgNO_3 , waarna de overmaat wordt teruggetitreerd met thiocynaat. Rond het equivalentiepunt lost echter een deel van het AgCl weer op, waarna de heropgeloste Ag^+ zich bindt met thiocynaat. Hierdoor wordt een te hoog gehalte gevonden. Bij voorschrift 3.1.1.4 wordt dit probleem opgelost door het neerslag af te filtreren en uit te wassen. In het filtraat vindt dan de terugtitratie plaats. Een elegantere methode is echter het toevoegen van nitrobenzeen, diethylether of formaldehyde (warenwet). Deze stoffen leggen een film om het neerslag (het neerslag balt samen), waardoor het niet meer in oplossing kan gaan.

De potentiometrische detectie is een eenvoudige titratie met AgNO_3 in zuurmilieu, waarbij het equivalentiepunt (e.p.) potentiometrisch bepaald wordt. Het spanningsverschil op het e.p. is afhankelijk van het toegepaste elektrodenpaar en kan eenvoudig bepaald worden in een standaardoplossing van NaCl . Het grote voordeel van deze detectiemethode is, dat ze erg gemakkelijk geautomatiseerd kan worden.

Qua nauwkeurigheid en betrouwbaarheid zijn de methode van Volhard en de potentiometrische methode gelijkwaardig.

Een nadeel van alle methoden is, dat altijd het aanwezige Br^- en I^- meegenomen wordt. Hun inbreng is (vooral bij produkten met toegevoegd zout) echter zo gering, dat ze vrijwel altijd verwaarloosbaar zijn.

3.2 Externe gegevens

3.2.1 De warenwet gaat in alle gevallen, waarin het keukenzoutgehalte gevraagd wordt, uit van de Cl bepaling en wel volgens de methode Volhard. Een bijzonderheid is het ontkleuren van het kokende filtraat (waaraan het AgNO_3 al toegevoegd is) met kaliumpersulfaat. Verder wordt formaldehyde gebruikt om het neerslag te laten samenballen.

3.2.2 De AOAC heeft meerdere ringonderzoeken uitgevoerd voor verschillende Cl bepalingen. Daarvan worden er 2 behandeld.

3.2.2.1 Cl in kaas (9).

Het betreft een vergelijking tussen ISO 2970 (3.1.1.3) en een AOAC methode. Ze zijn vrijwel identiek op het feit na, dat de AOAC het neerslag affiltreert vlak voor de terugtitratie met thiocynaat (zoals bij NEN 3761).

Resultaat:

Er is geen systematisch verschil in de beide methoden. Er is gekozen voor ISO 2970, omdat deze minder bewerkelijk is.

ISO 2970:

Gemiddelde meetwaarde: \pm 2% Cl.

Herhaalbaarheid : 0,12% Cl.

Reproduceerbaarheid : 0,14% Cl of 6,8% relatief.

3.2.2.2 Cl in levensmiddelen

Het betreft een uitgebreid ringonderzoek voor het bepalen van Cl in o.a. eieren, margarine, kaas, ham, pindakaas, brood enz. Er is een vergelijking gemaakt tussen veraste en met water geextraheerde monsters. De detectie geschiedde potentiometrisch.

Resultaat:

Er is geen verschil tussen de veraste en geextraheerde monsters aanwezig. De reproduceerbaarheid ligt rond de 3% rel. bij een niveau van 1 tot 20%. Hij wordt iets groter bij lagere gehalten (5% rel. bij 0,2%).

Opgemerkt moet worden dat het spanningsverschil bij het equivalentie punt (e.p.) iets veranderde bij monsters, die veel eiwit bevatten. Het effect is een iets te hoge meetwaarde. De afwijking is klein omdat de potentiaalsprong in het e.p. vrij groot is. Toch is zinvol bij monsters met eiwitgehaltes groter dan 10% het juiste e.p. te bepalen, als er sprake is van een regelmatig te onderzoeken produkt.

De voornaamste conclusie (een extractie met water is voldoende voor het verkrijgen van een juiste Cl-waarde van een groot aantal levensmiddelen) is verkregen bij een potentiometrische einddetectie. In hoeverre dit opgaat wanneer de methode Volhard wordt toegepast is niet bekend.

3.2.3 In de recente literatuur wordt weinig aandacht besteed aan de Cl-bepaling. Het betreft meestal artikelen over de ionselektieve elektrode. Daarnaast nog een aantal, die gebruik maken van spectrofotometrische methoden.

Overzicht:

nr.	voorschrift of artikel	produkt	bereik of niveau	herhaalbaar- heid	reproduceer- baarheid
3.1.1.1	DV 8	levensmid.	--	--	
3.1.1.2	EEG	veevoeders	--	--	
3.1.1.3	ISO 2970	kaas	> 0,5% Cl	0,04% Cl	
3.1.1.4	NEN 3761	kaas	> 0,2% Cl	0,06% Cl	
3.1.1.5	NEN 3762	kaas	> 0,2% Cl	0,06% Cl	
3.1.1.6	NEN 3772	kaas	> 0,2% Cl	0,006% Cl	
3.1.1.7	NEN 3710	boter	> 0,1% NaCl	0,02% NaCl	
3.1.1.8	NEN 3447	vlees	--	0,2% NaCl	
3.2.2.1	AOAC: ISO 2970	kaas	2%	0,12% Cl	0,14% Cl
3.2.2.2	AOAC onderzoek	levensmid.	1-20%		3% rel.

4. Onderzochte produkten

4.1 Brood (brief no. 1902 dd. 1981-07-05)

Het onderzoek betreft	bepalingsmethode
gem. vanuit het Na - 2,214% NaCl in de d.s.	2.1.1.2
gem. vanuit het Cl - 2,241% NaCl in de d.s.	3.1.1.1

De Na en Cl cijfers zijn in duplo bepaald. Het gemiddelde verschil is 0,03% absoluut.

Statistisch gezien is het verschil nooit meer dan 0,06% absoluut met een zekerheid van 95%. Praktisch gezien is er geen noemenswaardig verschil in het zoutgehalte, berekend vanuit de Na of de Cl gehalten, aanwezig.

Bij een onderzoek van één monster is een verschil van 0,2% absoluut niet verontrustend. Bij een groter verschil (in de bovenstaande serie was dit bij 3 monsters het geval) zal een nieuwe bemonstering en analyse pas uitsluitend kunnen geven over een wezenlijk verschil.

Vanuit het produkt gezien is het niet aannemelijk, dat er een verschil aanwezig is. Wel levert de aanwezigheid van Br^- en I^- een kleine verhoging ($\pm 0,005\%$ NaCl) op van het Cl-gehalte.

4.2 Sperciebonen (RIKILT verslag nr. 81.96)

4.2.1 Diepvries

Het onderzoek betreft	bepalingsmethode
gem. vanuit het Na: 0,006% NaCl	2.1.1.2
gem. vanuit het Cl: 0,016% NaCl	3.1.1.1

De meetwaarden hoeven niet gelijk te zijn aangezien het een natuurlijk produkt betreft. Tevens is de bepalingenauwkeurigheid van vooral het Cl op dit niveau erg laag.

4.2.2 Glas

Het onderzoek betreft	6 monsters
gem. vanuit het Na	- 0,61% NaCl
gem. vanuit het Cl	- 0,60% NaCl

Er is statistisch gezien geen verschil aantoonbaar tussen de beide NaCl gehaltenes.

4.2.3 Blik

Het onderzoek betreft 11 monsters

gem. vanuit het Na - 0,79% NaCl

gem. vanuit het Cl - 0,76% NaCl

Het gemiddelde verschil in de meetwaarden is 0,03% absoluut. Statistisch gezien is het verschil nooit meer dan 0,05% absoluut met een zekerheid van 95%. Praktisch is er vrijwel geen verschil aanwezig.

4.3 Kaas (Brief nr. 1467 dd. 1982-05-28)

Het onderzoek betreft 50 monsters boerenkaas	bepalingsmethode
gem. vanuit het Na: 1,66% NaCl	2.1.1.3
gem. vanuit het Cl: 2,027% NaCl	3.1.1.5

Het NaCl gehalte vanuit het Cl ligt 0,367% (± 20% relatief) hoger dan het gehalte vanuit het Na.

Dit verschil is gedeeltelijk te verklaren vanuit het produkt en gedeeltelijk vanuit de meting. (11) geeft aan, dat tijdens het pekelen meer Cl dan Na in de kaas terecht komt. Hierdoor wordt een verschil in het eindgehalte verkregen van ± 10% NaCl.

De resterende 10% wordt veroorzaakt door een onvoldoende extractie bij de Na-bepaling. Van een aantal van de boerenkazen is op een later tijdstip het Na-gehalte bepaald, door de monsters te verassen en vervolgens vlamfotometrisch te bepalen. Het resultaat ligt ± 10% hoger.

4.4 Margarine (brief 2544 dd. 1982-09-17 en RIKILT verslag 82.35)

4.4.1 Dieetmargarine

Het onderzoek betrof 10 monsters	bepalingsmethode
gem. vanuit het Na: 0,0555% NaCl	2.1.1.4
gem. vanuit het Cl: 0,0155% NaCl	3.1.1.7

Er is een duidelijk verschil aanwezig. Het betreft een ongezoeten produkt, waardoor een verschil aanwezig mag zijn.

Het verhoogde Na-gehalte is misschien te verklaren door het feit, dat er 0,2% benzoëzuur, danwel 0,1% sorbinezuur als zodanig of als hun Na-, K- of Ca-zouten mogen worden toegevoegd tijdens de bereiding. Als Na-zout toegevoegd levert dit bij benzoëzuur een verhoging op van 0,096% NaCl en bij sorbinezuur van 0,052% NaCl.

4.4.2 Gezouten margarine

Het onderzoek betrof 30 monsters, waaronder tafelmargarine (6), margarine in kuipjes (8), campingmargarine (2), plantenmargarine (1) en margarine in pakjes (13).

Het niveau varieerde tussen de 0,1 en 1,5% NaCl

gem. vanuit het Na: 0,712% NaCl

gem. vanuit het Cl: 0,783% NaCl

Het NaCl gehalte vanuit de Cl ligt + 10% rel. hoger, dan vanuit het Na.

Dit verschil is niet te verklaren vanuit de grondstoffen en de bereiding.

De Cl-bepaling is potentiometrisch uitgevoerd in zuur milieu na een extractie met kokend water. Gezien het onderzoek van de AOAC (3.2.2.2) is er weinig twijfel aan de Cl-bepaling. De Na-bepaling is vlamfotometrisch uitgevoerd na een extractie met kokend water. Gezien de parallellen met de Na-bepaling in kaas zou het zinvol zijn een aantal monsters opnieuw te meten na een verassing.

5. Discussie

5.1 Natrium

Er zijn momenteel 3 detectiemethoden toe te passen voor het bepalen van het Na-gehalte. De vlamfotometer en de atoomabsorptie zijn beide goed uitgewerkte meettechnieken, met een korte verwerkingstijd per monster en een grote mate van betrouwbaarheid en nauwkeurigheid. De ionselectieve elektrode is een techniek in opkomst. De meettijd per monster is korter, de apparatuur is eenvoudiger, maar de betrouwbaarheid is minder ten opzichte van de vlamtechnieken mede door de sterke gevoeligheid voor de matrix.

Bij de vlamfotometer is het gebruik van cesiumchloride en aluminiumnitraat (kant en klaar in de handel verkrijgbaar) als buffer toegevoegd aan de monster- en standaardoplossing sterk aan te raden. Het toevoegen van Ca en P aan de standaarden bij de bepaling van boter en kaas is voor deze specifieke produkten wel zinvol, maar de methode is niet geschikt voor algemeen gebruik aangezien deze toevoegingen per produkt verschillend moeten zijn. In hoeverre het gebruik van cesium en aluminium bij deze voorschriften zinvol is, zou onderzocht moeten worden.

Organische stof in de meetoplossing verhoogt zeer waarschijnlijk de spreiding in de resultaten (2.2.1.2) en kan dan ook beter verwijderd worden.

Uit de gegevens blijkt, dat met de vlam een herhaalbaarheid van 6% rel. mogelijk is met goed homogene monsters. Aangezien het detectieniveau rond de 1-10 ppm ligt geldt deze herhaalbaarheid over een groot bereik.

5.2 Chloor

Er zijn momenteel 2 detectiemethoden toe te passen voor het bepalen van Cl in levensmiddelen. Uit het onderzoek van de AOAC (3.2.2.2) blijkt, dat het eenvoudig extraheren met water gevolgd door een potentiometrische detectie in zuur milieu voor een groot aantal levensmiddelen een betrouwbaar resultaat oplevert. In hoeverre dit ook voor de methode Volhard als einddetectie geldt is niet bekend.

De betrouwbaarheid is typerend voor een titratiemethode. Er is sprake van een constante herhaalbaarheid van $\pm 0,06\%$ Cl absoluut over een groter bereik. Deze waarde geeft tevens bij benadering de detectiegrens van de methode aan.

Deze herhaalbaarheid is nog enigszins te verlagen door gebruik te maken van een grotere inweeg. (NEN 3773 gebruikt bv. 10 gram monster bij gehalten $< 0,2\%$ Cl.)

5.3 Produkt

Van de 4 onderzochte levensmiddelen blijkt bij 2 produkten een verschil aanwezig te zijn in het berekende NaCl gehalte vanuit de Cl en vanuit de Na bepaling. Bij kaas is dit voor een deel verklaarbaar vanuit het produkt en de rest vanuit de Na bepaling. Bij margarine alleen vanuit de Na bepaling.

Voor beide produkten geldt, dat er een voorschrift gebruikt is, dat geschikt is voor gehalten lager dan $\pm 0,1\%$ Na (meetwaarde is $\pm 1\%$ Na). In beide gevallen is er sprake van een extractie met water uit een erg vetrijk produkt.

Bij kaas blijkt na een verassing wel een juist gehalte gevonden te worden, zodat een verassing waarschijnlijk ook bij margarine een positief effect heeft.

Gezien de bewerkelijkheid van de verassing van vetrijke monsters is het zinvol om na te gaan of een korte voorextractie of een nadere uitwerking van 2.2.1.3 (een eenvoudige natte destructie van vis) of 2.2.3 (het in oplossing brengen van kaas) een positief effect oplevert.

6. Conclusies

Voor de vier onderzochte levensmiddelen (brood, sperciebonen, kaas en margarine) blijkt er een significant verschil tussen het natriumchloridegehalte berekend uit natrium of uit chloor aanwezig te zijn bij kaas ($\pm 20\%$ rel.) en margarine ($\pm 10\%$ rel.).

Kaas:

Bij het pekelen van kaas wordt meer chloor dan natrium opgenomen. Omgerekend naar natriumchloride (NaCl) is dit verschil $\pm 10\%$ rel. Bij kaas wordt na een verassing meer Na gevonden dan na een extractie met water. (De vermelde meetresultaten zijn verkregen via een extractie met water.) Het verschil is op NaCl-basis $\pm 10\%$ rel. Op deze manier is het bovenvermelde verschil van $\pm 20\%$ rel. verklaarbaar.

Margarine:

Bij margarine mag er produkttechnisch nauwelijks een verschil aanwezig zijn. De oorzaak van het gevonden verschil ligt zeer waarschijnlijk ook bij de toegepaste Na bepaling.

Op grond hiervan verdient het aanbeveling Na te bepalen na verwijdering van de organische stof.

Voor de Cl bepaling blijkt, dat een extractie met water gevolgd door een potentiometrische detectie in zuur milieu voor een groot aantal levensmiddelen een juiste meetwaarde oplevert. Indien er behoefte bestaat aan een referentiemethode of indien er geen apparatuur voor een potentiometrische bepaling aanwezig is, is het zinvol na te gaan of het bovenstaande ook geldt, indien de methode Volhard als einddetectie gebruikt wordt.

Bij het bepalen van het zoutgehalte van een enkelvoudig produkt via de Na en de Cl bepaling (beide in duplo uitgevoerd) is een verschil van max. 10% rel. niet direkt verontrustend, aangezien dit veroorzaakt kan worden door toevallige fouten in de beide analysemethoden. Slechts grotere series meetresultaten kunnen uitsluitel geven over een wezenlijk verschil.

7. Literatuur

1. Koch, Handbuch der Spurenanalyse.
Deel 1, blz. 141 en Deel 2 blz. 847.
2. F.G. Mc Nerney. J.AOAC vol. 59, no. 5, 1976 blz. 1131.
3. H.J. Meuron, J.AOAC vol. 47, no. 4, 1964 blz. 720.
4. H.M. Thompson, J.AOAC vo. 52, no. 1, 1969 blz. 55.
5. L. Maurer, J. Milk Fd Technology 1975, 38 (11), 693.
6. Food Science and Technology Abstracts 1979, nr. 12 A 906.
7. Sandell Kolthoff, A Textbook of Quantitative Organic Analyses
blz. 542.
8. Idem, blz. 455 en 545.
9. H. Brzenk e.a., J.AOAC vol. 59, no. 5, 1976 blz. 1142.
10. W. Brammel, J.AOAC vol. 57, no. 5, 1974 blz. 1209.
11. T.J. Geurts, Diffusie van zout en water bij het zouten van kaas
(proefschrift 1972).