

Probleme bei der Herstellung von fluoridiertem Kochsalz

Roger Rutishauser

Vereinigte Schweizerische Rheinsalinen AG
Schweizerhalle
CH-4133 Pratteln 4

ZUSAMMENFASSUNG

Salz wird für verschiedene Zwecke als Träger für Wirkstoffe verwendet. Weltweite Bedeutung hat das jodierte Salz zur Bekämpfung von Kropf und Kretinismus erlangt. Seit über zwei Jahrzehnten wird in der Schweiz dem Salz auch Fluorid beigelegt. Die bei der Jodierung von Kochsalz erworbenen Kenntnisse sind auf die Salzfluoridierung nicht übertragbar. Auf Grund der Erfahrungen, die aus dem jahrelangen Betrieb einer kontinuierlichen Produktionsanlage zur Herstellung von fluoridiertem Kochsalz mit 90 ppm F vorliegen, wurden Grundlagen für den Bau von Anlagen erarbeitet, mit denen Fluorsalz mit beliebigem Fluoridgehalt hergestellt werden kann, das sich unter normalen Bedingungen nicht mehr entmischt und bis zum Endverbraucher homogen bleibt. An Kochsalz mit optimalem Fluorgehalt müssen die gleichen Anforderungen wie an pharmazeutische Produkte gestellt werden. Aus diesem Grund muß der Produktionsüberwachung und Produktkontrolle besondere Beachtung geschenkt werden. Anhand eines praktischen Beispiels wird die Produktionsüberwachung, die Produktkontrolle sowie die Möglichkeit der Automatisierung serienmäßiger Fluoridbestimmungen eingehend erläutert.

EINLEITUNG

In der Technik sowie für präventivmedizinische Massnahmen wird das Salz mit Erfolg als Träger für Wirkstoffe verwendet. Weltweite Bedeutung hat das jodierte Speisesalz zur Bekämpfung des endemischen Kropfes und Kretinismus erlangt. In der Schweiz wird dem Speisesalz seit 55 Jahren Kaliumjodid und seit 22 Jahren auch Natriumfluorid zur Verminderung der Zahnkaries zugesetzt. Die Herstellung von Speisesalz mit physiologisch hochwirksamen Stoffen stellt an die Technik besondere Anforderungen, da es sich in der Regel bei diesen Zusatzstoffen um Mengen im Bereich von 1–500 ppm handelt.

Die Rahmenbedingungen werden von der Lebensmittelgesetzgebung und von Konsumentenseite gestellt. Es sind dies: 1) Haltbarkeit des Produktes, 2) Homogenität der Mischung bis zum Endverbraucher und 3) gute Fliesseigenschaften.

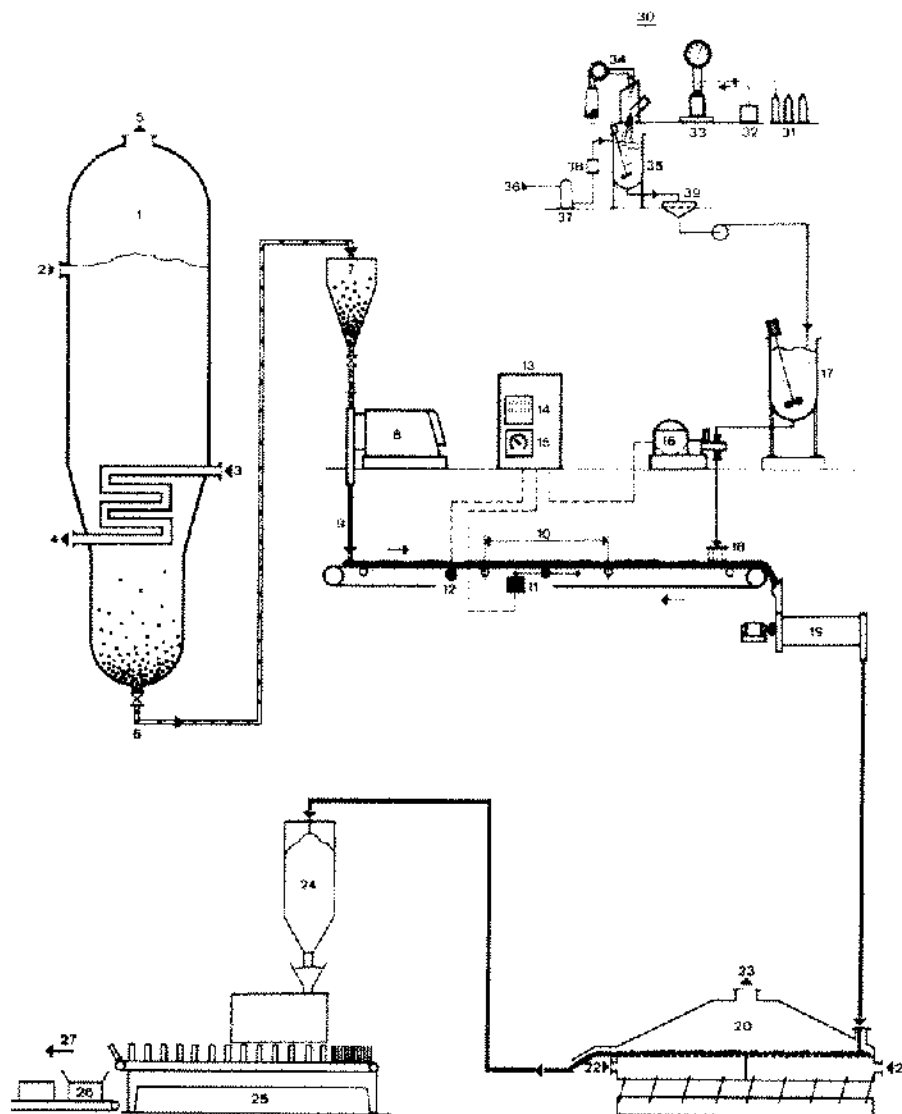
Für die Planung von Produktionsanlagen ist es von besonderer Wichtigkeit, die Eigenschaften der zu vermischenden Komponenten genauestens zu kennen. Als solche gelten: 1) Körnung, 2) Fließverhalten, 3) Wasserlöslichkeit des Zusatzstoffes und 4) Toxizität.

FABRIKATION VON FLUORSALZ

Der weitaus grössere Anteil des fluoridierten Kochsalzes, das heute in der Schweiz verkauft wird, enthält 90 ppm F und 7,6 ppm J. Die Ausgangsprodukte für die Herstellung dieses Salzes sind: 1) Siedesalz, 2) Natriumfluorid, 3) Kaliumjodid, und 4) Kaliumferrocyanid.

Der Herstellungsprozess (siehe Fig. 1) lässt sich in folgende Verfahrensstufen gliedern:

1. Eindampfen einer gesättigten Natriumchloridlösung.
2. Kristallisation von Natriumchlorid.
3. Eindicken des Salz-Sole-Gemisches.
4. Trennung des eingedickten Salzbreis mittels Schubzentrifugen in Feststoff (Salz) und Flüssigkeit (Sole).
5. Dosierung einer Natriumfluorid-Suspension zum kontinuierlich anfallenden Salzstrom. In der Suspension ist Kaliumjodid im gewünschten Verhältnis gelöst.
6. Kontinuierliche Vermischung der Komponenten in einem Intensivmischer.
7. Trocknung des feuchten Mischguts in einem Trockner.
8. Zugabe des Antiklumpmittels.



Figur 1. Schema einer kontinuierlichen Anlage zur Herstellung von fluoridiertem Kochsalz.
 Legende: 1) Verdampfer. 2) Sole. 3) Heizzampf. 4) Kondensat. 5) Brühdampf. 6) Salzbrei. 7) Salzbreikonzentrator. 8) Zentrifuge. 9) Kochsalz. 10) Wiegestrecke. 11) Gewichtsmessdose. 12) Tachodynamo. 13) Schaltschrank. 14) Zähler. 15) Leistungsanzeige. 16) Dosierpumpe. 17) Vorratsbehälter. (NaF-Suspension + KJ-Lösung). 18) Verteiler. 19) Mischer. 20) Trockner. 21) Heissluft. 22) Kühlluft. 23) Abluft. 24) Silo für Fluorsalz. 25) Paketierautomat. 26) Sammel-paket. 27) Spedition. 30) Aufbereitungsanlage für NaF-Suspension. 31) NaF-Pulver. 32) KJ kristallin. 33) Waage. 34) Entstaubung. 35) Mischgefäß. 36) Wasser. 37) Wasserenthärter. 38) Woltmanzähler. 39) Feinsieb.

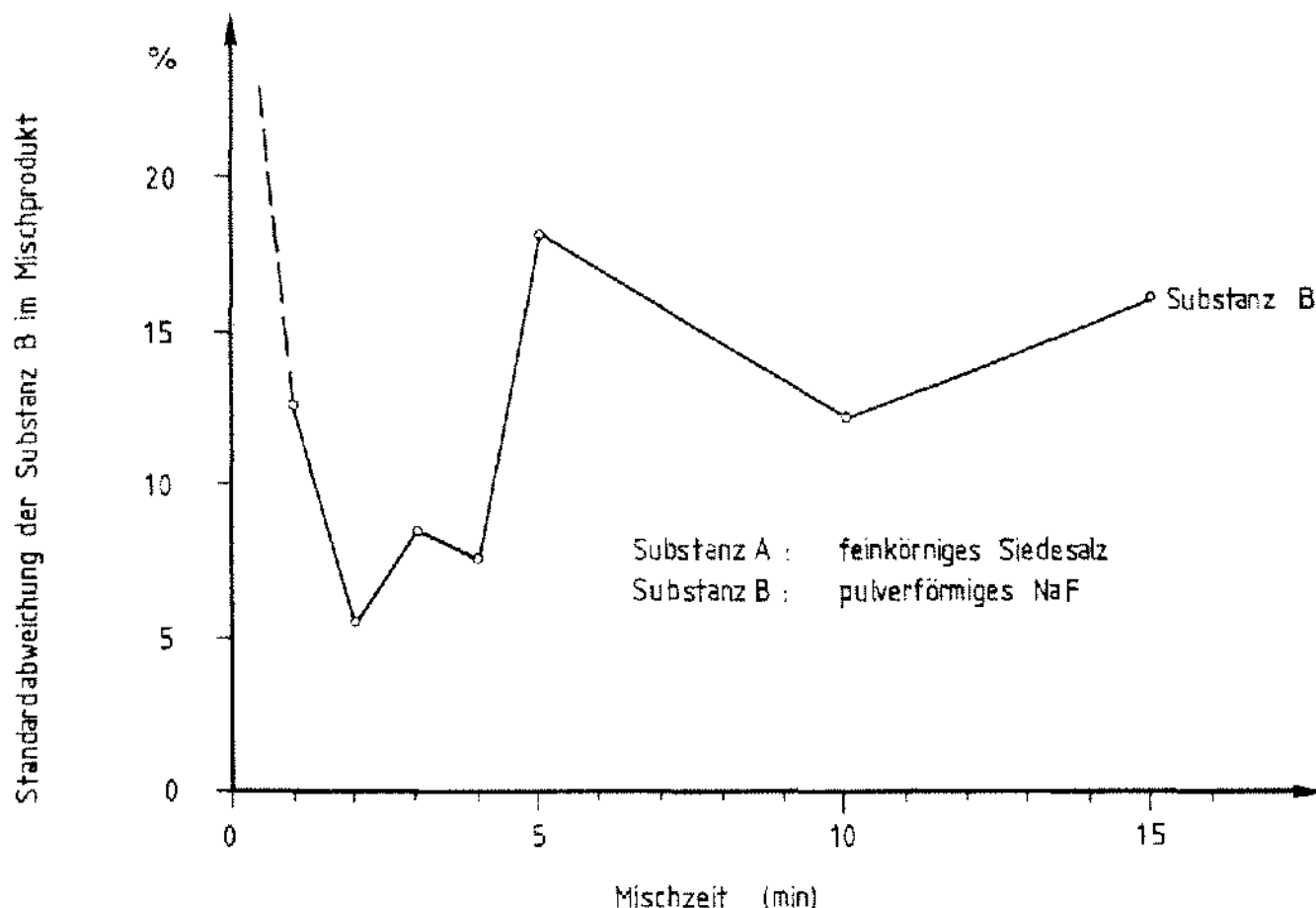
9. Förderung des Mischguts in einen Zwischenbehälter.

10. Verpackung des fluoridierten Kochsalzes.

Besondere Aufmerksamkeit muss der Zubereitung der Fluoridlösung geschenkt werden, die separat einmal pro Woche auf Vorrat hergestellt wird. Die mit der Herstellung der Lösung betrauten Arbeitskräfte müssen vor der Toxizität des Natriumfluorids geschützt werden. Natriumfluorid ist in Wasser nur beschränkt löslich. Damit dem Salz nicht zuviel Wasser zugesetzt werden muss, wird das Natrium-

fluorid in Form einer Suspension dosiert. Das Konzept der Dosieranlage und die Körnung des Natriumfluorids müssen so gewählt werden, dass die Feststoffteilchen bis zur Dosierstelle in Schwebelage bleiben.

Die Vermischung von feuchtem Salz aus der Zentrifuge mit Natriumfluoridsuspension in einem Intensivmischer liefert ein Gemisch von hoher Homogenität. Im nachfolgenden Trocknungsprozess zeigt das Mischgut jedoch Tendenz zur Entmischung, die durch das dem feuchten Salz zugefügte Antiklumpmittel wesentlich erhöht wird.



Figur 2. Vermischung und Entmischung zweier Produkte während des Mischprozesses in einem Intensivmischer.

Die Gefahr der Entmischung des trockenen Produktes besteht im Prinzip bis zum Endverbraucher. Es sind daher bereits im Fabrikationsbetrieb alle Vorkehrungen zu treffen, die einer Entmischung entgegenwirken. Als solche gelten: 1) Zugabe des Antiklumpmittels zum getrockneten Salz, 2) kurze Transportwege und 3) Einbauten in Silos, die der Entmischung entgegenwirken. Aufgrund unserer langjährigen Statistik liegt die Standardabweichung bei unserem Fluorsalz mit 90 ppm F in einer Probemenge von 25 g Salz bei $\pm 15\%$.

Seit Jahren werden in zwei ausgewählten Gegenden in der Schweiz Studien mit höherfluoridiertem Kochsalz, das 250 ppm Fluorid enthält, durchgeführt. Versuche, dieses Salz nach dem soeben erläuterten Verfahren herzustellen, sind gescheitert. Die Gründe dafür liegen in den zu hohen Fluoridverlusten während des Trocknungsprozesses sowie in einer starken Entmischung der Komponenten, die eine Standardabweichung vom Mittelwert des Fluoridgehaltes im Salz von mehr als $\pm 20\%$ zur Folge hat.

Mit der Forderung nach höherem Fluorgehalt im Salz steigen auch die Anforderungen an die Homogenität des Gemisches. Ebenso selbstverständlich ist auch die genaue

Einhaltung des auf der Verpackung deklarierten Fluoridgehaltes. Eine ideale Mischung trockener, pulveriger Produkte mit guter Rieselfähigkeit kommt aber nur zustande, wenn die Korngrösse und die Masse der Teilchen gleich gross ist. In der Praxis sind jedoch diese Voraussetzungen für eine ideale Mischung praktisch nie vorhanden. In unserem Fall, bei der Vermischung von Speisesalz mit Natriumfluorid, haben wir Korngrössenunterschiede von 1–2 Grössenordnungen. Experimentell kann man jedoch zeigen, dass sich in einer Mischmaschine auch unter ungünstigen Bedingungen in einer nicht zum voraus festlegbaren Mischzeit, Mischungen mit hohem Vermischungsgrad einstellen können. In Figur 2 ist das Verhalten von 2 pulverförmigen, trockenen Produkten in einem Intensivmischer untersucht worden. Nach 2 Minuten Mischzeit erreichten die beiden Substanzen ihre grösste Homogenität. Dieser Zustand ist unter den gleichen Versuchsbedingungen nicht jedesmal in der gleichen Zeit reproduzierbar. In den nachfolgenden Minuten entmischt sich das Produkt im Mischer wieder und es kommt auch nach 15-minütiger Mischzeit keine annehmbare Verteilung mehr zustande. In der Technik gilt jedoch, dass in einem Intensivmischer nach 2–3 Minuten Verweil-

zeit, Homogenität des Gemisches erreicht werden muss, wobei sich das Gemisch auch nach Ueberschreiten der minimalen Mischzeit nicht entmischen darf.

Diese Tatsache zeigt, dass für die Herstellung von höherfluoridiertem Kochsalz eine Vermischung der trockenen Komponenten wegen der Entmischung im Mischer und ausserhalb des Mixers auf dem Transportsystem und in den Vorratssilos, ungeeignet ist. Das Problem der Herstellung eines homogenen Fluorsalzes mit 250 ppm Fluoridgehalt ist jedoch lösbar, wenn im Gemisch eine geringfügige Feuchtigkeit erhalten bleibt. Diese Restfeuchtigkeit muss auf die in der Paketieranlage vorliegenden Verhältnisse abgestimmt werden. Bei solchermassen hergestelltem Salz beträgt die Standardabweichung des Fluoridgehaltes in Proben von 10 g weniger als $\pm 1\%$. In gleichem Rahmen liegt auch die Reproduzierbarkeit der Fluoridbestimmungsmethode mit ionenselektiver Elektrode. Ähnliche Resultate erzielten wir mit Kaliumfluorid, das in Form einer Lösung dem Salz zugefügt wurde.

Entmischung während des Transportes dieses Salzes konnte nicht festgestellt werden. Proben, die beim Endverbraucher genommen wurden, wiesen die gleiche Homogenität wie das frischverpackte Produkt auf.

UEBERWACHUNG

Die Wahl des Herstellungsverfahrens für fluoridiertes Kochsalz beeinflusst in starkem Mass den Aufwand für die Produktionsüberwachung. Bei der kontinuierlichen Herstellung von fluoridiertem Kochsalz ist eine kontinuierliche Bestimmung des Fluoridgehaltes mit vernünftigen Mitteln kaum realisierbar. Aus Sicherheitsgründen drängt sich jedoch, besonders bei hohen Fluoridgehalten, eine lückenlose Produktionsüberwachung auf. Die Beurteilungspraxis der amtlichen Kontrollorgane in der Schweiz zeigt auch, dass der Fluorsalzhersteller hinsichtlich der Produktionskontrolle ähnliche Bedingungen erfüllen muss wie ein Produzent pharmazeutischer Produkte.

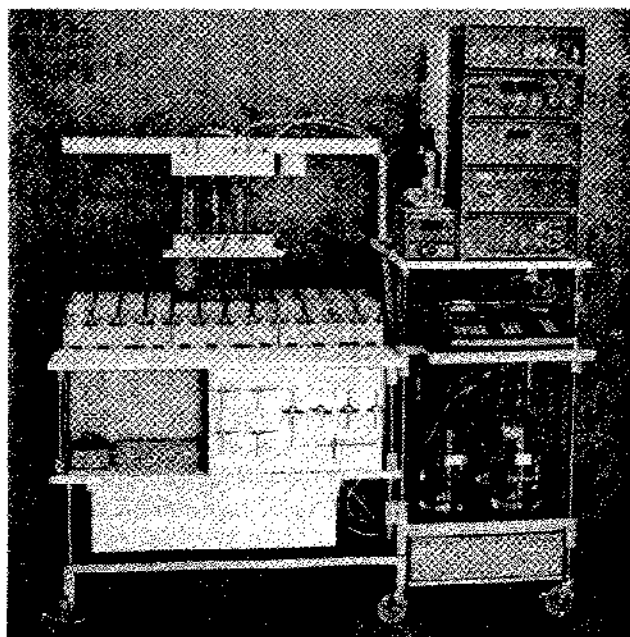
Um diese Anforderungen erfüllen zu können, wenden wir beim kontinuierlichen Herstellungsverfahren für Fluorsalz mit 90 ppm F folgendes Ueberwachungssystem an:

1. Bestimmung des Fluorid- und Jodidgehaltes der Natriumfluoridsuspension.
2. Wägung des hergestellten Fluorsalzes und Messung der verbrauchten Natriumfluoridsuspension.
3. Berechnung des Fluoridgehaltes aufgrund der hergestellten Menge Salz und dem Verbrauch an Natriumfluoridsuspension.
4. Laufende chemisch-analytische Untersuchungen in Abständen von 30 Min. des aus dem Mischer und Trockner ausfliessenden Produktes.
5. Untersuchung des verpackten Fluorsalzes.

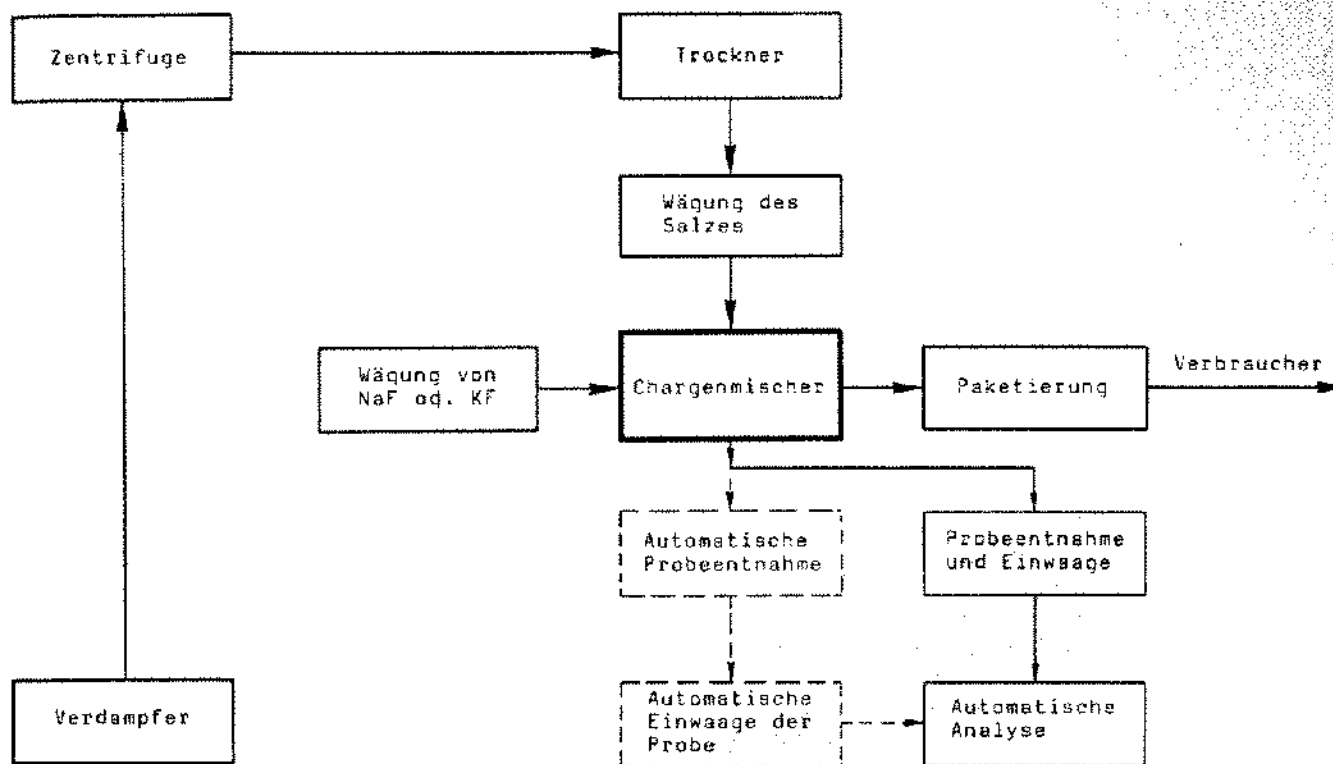
Spezielle Aufmerksamkeit ist bei der kontinuierlichen Herstellung des Fluorsalzes dem Anfang und Ende einer Fabrikation zu schenken, da in diesen Phasen des Herstellungsprozesses mit den grössten Schwankungen gerechnet werden muss.

Die diskontinuierliche Herstellung von Fluorsalz in einem Chargenmischer ist weniger aufwendig in der Ueberwachung. Der Mischer kann mit genau abgewogenen Mengen beschickt werden und das Gemisch fällt zwangsläufig in der vorbestimmten Zusammensetzung an. In der Regel genügt für die Ueberwachung eine Probe pro Charge. Bei grossen Mixern mit langer Mischzeit bzw. Verweilzeit ist es sogar möglich, das Produkt vor dem Verpacken zu kontrollieren. Bei Fehlfabrikationen kann dadurch der Verlust an Verpackungsmaterial vermieden werden.

Die Fluorid- und Jodidbestimmung wird im Laboratorium, nachdem die Probe abgewogen ist, automatisch durchgeführt. Die für diesen Zweck eingesetzte Apparatur (vergl. Fig. 3) besteht aus bewährten, im Handel erhältlichen Geräten, die wir durch verschiedene elektronische Anpassungsarbeiten miteinander kombiniert haben. Die Apparate sind auf einem fahrbaren Chassis aufgebaut. Das System besteht aus folgenden Elementen: 1) Probenvorbereitung und Probentransportsystem, 2) elektrometrische Indikations- und Messsysteme und 3) Rechner und Drucker. Das Analysengerät hat ein Fassungsvermögen von 44 Proben und eignet sich besonders für Serienanalysen von mehr als 10 Proben. Das Probenvolumen kann zwischen 25–200 ml liegen, was besonders für technische Analysen grosse Vorteile bietet.



Figur 3. Analysenautomat zur quantitativen Bestimmung der Fluorid- und Jodid-Konzentration in Speisesalz.



Figur 4. Diskontinuierliche Mischanlage zur Herstellung von fluoridiertem Kochsalz. Diese Anlage ermöglicht eine freie Wahl der Fluoridkonzentration im Salz.

Für die Fluorid- und Jodidbestimmung im Salz ergeben sich folgende Arbeitsgänge: 1) Probeentnahme im Betrieb, 2) Probeaufbereitung, Durchmischung; 3) Genaues Abwägen eines aliquoten Teils in ein numeriertes Probehgefäß und 4) Beschickung des Probenwechslers mit den in die Gefäße abgewogenen Proben.

Diese Arbeiten werden von Hand ausgeführt. Die nachfolgenden Arbeitsgänge laufen automatisch ab und müssen nicht beaufsichtigt werden: 5) Zugabe einer genau abgemessenen Wassermenge, 6) Auflösen des Salzes, 7) Messung der Fluoridionenkonzentration, Daten-Transfer, Berechnung und Auswertung des Ergebnisses, 8) Reagenz-Zugabe (KBR + HCl), 9) Coulometrische Jodtitration und 10) Daten-Transfer, Berechnung und Ausdrucken des Ergebnisses. Normalerweise werden die Fluorid- und Jodbestimmungen nacheinander in der gleichen Probe durchgeführt. Die Messung dauert 6–7 Minuten pro Probe. Für die Fluoridbestimmung allein werden 2,5 Minuten benötigt.

Die gleiche Apparatur wird noch für eine Anzahl anderer Serienuntersuchungen verwendet.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Für die Wahl des Verfahrens zur Herstellung von Fluorsalz sind in erster Linie die beim Salzproduzenten vorliegenden betrieblichen Verhältnisse ausschlaggebend. Der diskontinuierliche, chargenweise Mischprozess ist nach Möglichkeit dem kontinuierlichen Mischbetrieb vorzuziehen. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen im geringeren Überwachungsaufwand und der grösseren Sicherheit vor Qualitätsmängeln beim Endprodukt. Dies hat weiter zur Folge, dass sich zudem die Produktkontrolle auf eine Probe pro Charge beschränken kann, was ohne weiteres erlaubt, die Probeentnahme, die Einwägung der Probe und die Bestimmung des Fluor- bzw. Jodgehaltes zu automatisieren (vergl. Fig. 4).