

Čistota karboxymetylcelulózy

TERÉZIA VACOVÁ

Súhrn. Overili sa analytické metódy na kontrolu čistoty karboxymetylcelulózy podľa odporúčaní FAO, ktoré sa uplatnia pri prevádzkovej kontrole karboxymetylcelulózy po zavedení jej tuzemskej výroby. V jednotlivých štádiách vývoja technologického postupu purifikácie technického produktu sa analyzovali laboratórne pripravené vzorky z hľadiska predpísaných parametrov čistoty a v nadväznosti na výsledky sa postup purifikácie optimalizoval. Čistota karboxymetylcelulózy predloženej na schválenie odborovej normy vyhovuje požiadavkám FAO.

Karboxymetylcelulóza (KMC) je všeobecný názov sodnej soli karboxymetyl-éteru celulózy získanej reakciou monochlóroctanu sodného s alkalickou celulórou. Pre potravinárske, farmaceutické a kozmetické využitie sa prísne kontroluje čistota KMC. V komerčnom výrobku musí byť zabezpečený predpísaný obsah KMC, aby sa zachovalo na minimálnej úrovni množstvo solí a nízkomolekulových polymérov. Výsledky hygienicko-toxikologických štúdií dokazujú, že čistá KMC je zdravotne neškodná. KMC prechádza tráviacim traktom v nezmenenej forme a vylučuje sa neresorbovaná. Príliš vysoká koncentrácia KMC v strave (100 g.kg^{-1}) má laxatívny efekt, zodpovedajúci hydrofilným vlastnostiam produktu, podobne ako je to aj v prípade alginátu sodného a karbovej gummy. Zdravotnícke štúdie o KMC sa prakticky zhodujú v záveroch, že KMC je fyziologicky inertná. Komitét expertov pre potravinárske aditíva FAO/WHO pridelil KMC hodnotu ADI $0\text{--}25 \text{ mg.kg}^{-1}$ telesnej hmotnosti [1—3].

KMC je aditívna látka hydrokoloidného charakteru so širokými možnosťami uplatnenia v potravinárstve. V súčasnosti sa k nám dováža z KŠ, pričom najväčšie nároky na ňu uplatňuje VHJ Mliekársky priemysel. Z porovnania

Ing. Terézia Vacová, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

s medzinárodnými odporúčaniami FAO vyplývajú rozsiahlejšie možnosti uplatnenia KMC v našich podmienkach v prípade zabezpečenia jej väčších dodávok potravinárskemu priemyslu [4].

Na 8. päťročnicu sa plánuje zavedenie tuzemskej výroby KMC pre potravinárske účely v závode Červená Řečice, Škrobárny, o. p., Havlíčkův Brod. Technologiu purifikácie vypracovalo oddelenie odborového výskumu o. p. Škrobárny. Podľa navrhovaného technologického postupu purifikácie sa technická KMC, zodpovedajúca PND 27 00373, najprv melie a homogenizuje, potom sa suspenduje v roztoku rafinovaného etanolu a kyseliny chlorovodíkovej, ktorou sa neutralizujú zvyškové alkálie. Po filtrácii sa filtračný koláč suspenduje v roztoku etanolu a opätovne sa filtruje. Produkt sa po druhej filtrácii suší, melie a preosieva podľa veľkosti častíc [5, 6].

Základná štruktúra KMC zostáva pri uvedenom postupe purifikácie rovnaká, mení sa iba čistota produktu, ktorá musí zodpovedať parametrom FAO pre potravinársku KMC [7]. Keďže KMC je u nás pre potravinárske účely povolená, postačuje schválenie tuzemského výrobku z hľadiska čistoty, aby sa mohol tento výrobok aplikovať ako potravinárska prídavná látka, pričom treba rešpektovať dávkovanie pre jednotlivé typy požívatín v zmysle platných predpisov [8].

Cieľom našej práce bolo spolupracovať s oddelením odborového výskumu o. p. Škrobárny pri vývoji purifikovanej KMC, v zmysle sledovania čistoty vzoriek pripravovaných v laboratórnych podmienkach. V nadväznosti na priebežné výsledky analýz sa upravoval technologický postup purifikácie KMC tak, aby sa pre plánovanú výrobu zaručila čistota a zdravotná nezávadnosť produktu.

Materiál a metódy

Stanovila sa čistota vývojových vzoriek KMC pripravených v laboratórnych podmienkach uvedeného odborového výskumu. Na porovnanie a v záujme lepšieho overenia metód sme sledovali vybrané parametre aj vo vývojových vzorkách karboxymetylškrobu (KMŠ) pripravených na rovnakom pracovisku, vo vzorkách mikrokryštalickej celulózy (MKC) farmaceutickej a chemickej čistoty, vyrobených v Bukóze, n. p., Vranov nad Topľou, a v porovnateľnej vzorke zahraničnej KMC Blanose Cellulose Gum (vývojový výrobok fy Hercules, typ 7 HOFD). Vzorka KMC predložená na schválenie odborej normy (KMC — ON) sa pripravila optimalizovaným postupom purifikácie, vyvinutým na základe predchádzajúcich výsledkov.

Vychádzajúc z platných predpisov FAO/WHO sme prevzali a overili metódy odporúčané na stanovenie čistoty KMC a brali do úvahy platné zásady SI. Čistota KMC je definovaná týmito parametrami [7, 9, 10]:

pH 1 % roztoku	6,0—8,5
Sušina	najmenej 880 g.kg ⁻¹ po vysušení do konštantnej hmotnosti pri 105 °C
Arzén	najviac 3 mg.kg ⁻¹
Olovo	najviac 10 mg.kg ⁻¹
Ťažké kovy spolu	najviac 40 mg.kg ⁻¹
Chlorid sodný	najviac 5 g.kg ⁻¹ v sušine
Voľný glykolát	najviac 4 g.kg ⁻¹ vyjadrené ako glykolát sodný v sušine
Sodík	najviac 124 g.kg ⁻¹ v sušine
Stupeň substitúcie	v rozsahu 0,20—1,50

Metódy skúšania purifikovanej KMC tvoria samostatný podkladový materiál pre návrh odborovej normy, preto ich tu podrobnejšie neuvádzame [11].

Výsledky a diskusia

Metódy prevzaté podľa FAO sme overili v našich podmienkach. Vzhľadom na semikvantitatívny charakter stanovenia olova a arzénu v odporúčaných metódach je predpoklad, že sa tieto postupne nahradia preukaznejšími. V prípade stanovenia olova možno využiť tuzemskú prístrojovú techniku — polarografický analyzátor PA 3. Obsah olova v sledovaných vzorkách sa stanovil diferenčnou pulznou rozpúšťacou voltametrou na polarografe PA 3, pričom sa vzorky mineralizovali suchou cestou pri 450 °C a v štádiu šedého popola sa k nim pridávala kyselina dusičná. Popol sa rozpúšťal v definovanom množstve základného elektrolytu ($c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$).

Rovnako málo preukazný je v uvedenej forme test na detekciu súhrnného obsahu ťažkých kovov, založený na princípe vizuálneho porovnania zákalu sulfidov ťažkých kovov (po predchádzajúcej mineralizácii vzoriek) so zákalom štandardného roztoku sulfidu olovnatého. Pri podmienkach postupu je zákal slabý a dá sa pozorovať iba cez veľmi hrubú vrstvu roztoku, pričom ani veľké rozdiely v obsahu ťažkých kovov nemožno takto zreteľne odlíšiť. Test sme modifikovali tak, že sme upustili od prídavku hydroxylamóniumchloridu k vzorke a v konečnej fáze sme uplatnili objektívne meranie absorbancií slabo hnedo-sfarbených roztokov sulfidov ťažkých kovov na Spekole pri vlnovej dĺžke 420 nm, ktorá odpovedá maximu absorbie roztokov. Na základe kalibrač-

nej čiary vyhotovenej pre rozsah 20 až 160 mg.kg⁻¹ olova, bolo možné spoľah-
livo určiť priebeh kalibračnej čiary pre požadovaný rozsah, ako i odlíšiť podli-
mitné a nadlimitné obsahy ťažkých kovov vo vzorkách. Kalibračná čiara pri
uvedených podmienkach postupu zodpovedá funkčnej závislosti: $y = 0,0006x$
— 0,007.

Stupeň substitúcie je predpísaný parameter, poukazujúci na funkčné vlast-
nosti KMC a s touto hodnotou priamo súvisí aj obsah Na v sušine KMC. Vzhľa-
dom na časovú náročnosť odporúčanej gravimetrickej metódy na stanovenie
stupňa substitúcie sme overovali možnosť využitia titračnej metódy, ktorá sa
ukázala ako vhodný alternatívny postup. Výsledky porovnania oboch metód
sme už publikovali [12, 13].

Čistotu sledovaných vzoriek KMC a porovnateľných vzoriek KMŠ a MKC
dokumentuje tabuľka 1. Každý uvedený výsledok je priemernou hodnotou
najmenej troch paralelných stanovení. V tabuľke 1 sú uvedené aj štandardné
ochýľky použitých metód.

Sledovanie arzénu a ťažkých kovov podľa odporúčaných metód má semi-

Tabuľka 1. Čistota KMC a porovnateľných vzoriek MKC a KMŠ
Table 1. Purity of carboxymethylcellulose and the comparative samples of microcrystalline
cellulose and carboxymethylstarch

Vzorka ¹	pH	Sušina ² g.kg ⁻¹	Arzén ³ [mg.kg ⁻¹]	Olovo ⁴ [mg.kg ⁻¹]	Ťažké kovy spolu ⁵ [mg.kg ⁻¹]	NaCl v sušine ⁶ [g.kg ⁻¹]
Štandardná odchýlka ⁷ Sz	0,1	5,0		0,1		0,2
Povolené pre KMC podľa FAO ⁸	6,0—8,5	> 880	< 3	< 10	< 40	< 5
KMC ⁹ /27. 1. 84	6,1	906,3	< 3	6,0	< 40	0,9
KMC/21. 5. 84	6,3	856,6	< 3	1,8	< 40	10,5
KMC/13. 6. 84	6,2	850,9	< 3	1,7	< 40	5,2
KMC/17. 7. 84	6,3	944,3	< 3	5,5	< 40	6,0
KMC/10. 9. 84	6,1	905,6	< 3	0,9	< 40	11,1
KMC — ON	6,3	918,8	< 3	1,2	< 40	3,8
KMC — Blanose	6,4	912,8	< 3	4,5	< 40	0,0
MKC farm. č. ¹⁰	4,5	957,9	< 3	1,7	< 40	0,0
MKC chem. č. ¹¹	4,6	974,0	< 3	2,8	< 40	0,0
KMŠ/jan. 84 ¹²	7,4	916,6	< 3	4,6	< 40	18,7
KMŠ/júl 84 ¹³	5,6	924,1	< 3	5,2	< 40	20,9

¹Sample; ²Dry matter; ³Arsenic; ⁴Lead; ⁵Heavy metals together; ⁶NaCl in dry matter; ⁷Standard deviation; ⁸Permitted for carboxymethylcellulose according to FAO; ⁹Carboxymethylcellulose;

¹⁰Microcrystalline cellulose pharm. number, ¹¹Microcrystalline cellulose chem. number;

¹²Carboxymethylstarch/Jan. 84; ¹³Carboxymethylstarch/July 84.

kvantitatívny charakter, preto tu neuvádzame štandardné odchýlky a výsledky sú uvedené iba ako porovnanie s povolenými limitnými hodnotami. Pre nedostupnosť štandardnej látky — kyseliny glykolovej, nebolo možné dôkladnejšie overiť metódu na stanovenie voľného glykolátu. (Pre priebežnú kontrolu akosti vyrábanej KMC bude nevyhnutné túto analýzu vopred materiálne zabezpečiť.)

Z výsledkov vyplýva, že zahraničná vzorka KMC — Blanose zodpovedá požiadavkám FAO na čistotu. Čistota vývojových vzoriek tuzemskej KMC sa menila v závislosti od overovaného technologického postupu purifikácie. V dvoch prípadoch nebol dodržaný predpísaný obsah sušiny, v štyroch prípadoch išlo o nedokonalé vyčistenie KMC od zvyškov chloridu sodného. V analyzovaných vývojových vzorkách KMŠ bol obsah NaCl dokonca viacnásobne prekročený.

Na základe priebežne získaných výsledkov vyvinulo vývojové oddelenie o. p. Škrobárny optimalizovaný postup purifikácie technickej KMC, ktorého výsledkom je produkt, označený v tabuľke ako KMC — ON. Karboxymetylcelulóza s uvedenými parametrami čistoty, ktoré sú vyhovujúce v súlade s predpísanými požiadavkami FAO, bola predložená na schválenie pre aplikáciu do požívatín.

Záverom možno konštatovať, že optimalizovaným postupom purifikácie technickej KMC, vyvinutým v o. p. Škrobárny, Havlíčkův Brod, získa sa produkt vyhovujúci medzinárodným požiadavkám z hľadiska čistoty. Po schválení odborovej normy na KMC bude možné túto látku začať vyrábať pre potravinárske účely. Rozpracované analytické metódy sa uplatnia pri prevádzkovej kontrole vyrábanej KMC. Existuje reálny predpoklad, že sa sortiment aditívnych látok v krátkom čase obohatí o tuzemskú karboxymetylcelulózu. Jej aplikáciou v odporúčaných množstvách bude možné nahradiť rovnakú aditívnu látku doteraz dovážanú a súčasne sa tým rozšíria možnosti jej využitia v porovnaní s doterajším stavom.

Literatúra

1. Codex Alimentarius Commission, XIV, Rome, Ed. 1, FAO/WHO 1983.
2. ROSIVAL, L. — SZOKOLAY, A. a kol.: Cudzorodé látky v požívatínach. 2. vyd. Martin, Osveta 1983.
3. Hercules Cellulose Gum — Sodium Carboxymethylcellulose. Summary of toxicological Investigations. Techn. Data Bull. T-123 A, Hercules Inc. (b. r.).
4. Správa o súčasnom stave vo výrobe aditívnych látok a ich aplikácii v potravinárskom priemysle, Bratislava, Výskumný ústav potravinársky 1985.
5. KODET, J. — ŠTĚRBA, S. — KODETOVÁ, A.: Výzkum technologie výroby purifikované KMC a směsných preparátů. Výskumná správa. Červená Řečice 1984.

6. KODET, J. — ŠTĚRBA, S. — KODETOVÁ, A. — PAVOUKOVÁ, J.: Výzkum technologie výroby purifikované KMC a směsných preparátů. Výskumná správa. Červená Řečice 1985.
7. Specifications for Identity and Purity of Food Additives. FAO Food and Nutrition Paper 31/2, Rome, JECFA 1984.
8. Závazné opatrenia hlavného hygienika SSR, č. 35. Vestník MZ SSR, čiastka 19—20, 1977.
9. Guide to Specifications, FAO Food and Nutritional Paper 5, Rev. 1, JOINT FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Rome 1983.
10. RAUSCHER, K. — ENGST, R. — FEIMUTH, U.: Untersuchung von Lebensmitteln. Leipzig, VEB Fachbuchverlag 1972.
11. VACOVÁ, T.: Zloženie a vlastnosti vybraných povrchovoaktívnych aditívnych látok. Výskumná správa. Bratislava, Výskumný ústav potravinársky 1985.
12. LAUNEROVÁ, D.: Dôkaz a stanovenie čistoty KMC a KMŠ. Diplomová práca. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1984.
13. VACOVÁ, T. — KRKOŠKOVÁ, B., Bull. potrav. výsk., (4), 24, 1985, č. 4, s. 247.

Чистота карбоксиметилцеллюлозы

Резюме

Были проверены аналитические методы для контроля чистоты карбоксиметилцеллюлозы по рекомендации FAO, которые найдут себе применение в производственном контроле карбоксиметилцеллюлозы после введения ее в отечественное производство. На отдельных стадиях развития технологического способа очистки технического продукта были анализированы пробы, приготовленные в лаборатории, с точки зрения предписанных параметров чистоты и, в связи с результатами, способ очистки был оптимизован. Чистота карбоксиметилцеллюлозы, предоставленной на утверждение ведомственной нормы удовлетворяет требованиям FAO.

Purity of carboxymethylcellulose

Summary

The analytical methods for checking the purity of carboxymethylcellulose were verified according to FAO recommendations that will be applied for operational check of carboxymethylcellulose after its home production implementation. At the individual stages of the development of technological purification procedure of the technical product, the samples prepared under laboratory conditions were analysed from the aspect of prescribed purity parameters, and with respect to the results the purification procedure was optimized. The purity of carboxymethylcellulose subjected for the approval of the section standard corresponds to FAO requirements.