DIRECTIVE DU CONSEIL

du 22 novembre 1973

concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux méthodes de contrôle de la biodégradabilité des agents de surface anioniques

(73/405/CEE)

LE CONSEIL DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES,

vu le traité instituant la Communauté économique européenne, et notamment son article 100,

vu la directive du Conseil, du 22 novembre 1973, concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux détergents [1], et notamment son article 4,

vu la proposition de la Commission,

vu l'avis de l'Assemblée [2],

vu l'avis du Comité économique et social [3],

considérant que, pour permettre aux États membres de mesurer le taux de biodégradabilité des agents de surface anioniques, il est opportun de se référer aux méthodes de contrôle déjà utilisées à cet effet dans certains États membres ; qu'en revanche, en cas de contestation, il est nécessaire que le contrôle de la biodégradabilité soit effectué d'après une méthode de référence commune ;

considérant qu'il convient, ainsi que le prévoit l'article 4 de la directive du 22 novembre 1973, de fixer des tolérances appropriées pour la mesure de la biodégradabilité afin de se prémunir contre les incertitudes des méthodes de contrôle qui pourraient conduire à des décisions de rejet ayant des conséquences économiques importantes ; qu'une décision de rejet ne doit donc être prise que si une analyse indique un taux de biodégradabilité inférieur à 80 %,

A ARRÊTÉ LA PRÉSENTE DIRECTIVE:

Article premier

La présente directive concerne les méthodes de contrôle de la biodégradabilité des agents de surface anioniques.

Article 2

En conformité avec les prescriptions de l'article 4 de la directive du 22 novembre 1973, et compte tenu des incertitudes des méthodes de contrôle, les États membres interdisent la mise sur le marché et l'emploi sur leur territoire d'un détergent si la mesure du taux de biodégradabilité de ce détergent donne un résultat inférieur à 80 %, cette mesure étant effectuée par une seule analyse selon l'une des méthodes suivantes :

— méthode en vigueur en France, approuvée par arrêté du 11 décembre 1970 publié au Journal officiel de la République française n° 3 du 5 janvier 1971 et norme expérimentale T 73/-260 février 1971, éditée par l'Association française de normalisation (AFNOR),

— méthode en vigueur en république fédérale d'Allemagne, approuvée par le « Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln » du 1er décembre 1962, publiée au Bundesgesetzblatt 1962 partie I p. 698,

— méthode OCDE, publiée dans le rapport technique de l'OCDE du 29 décembre 1970 relatif à la « Détermination de la biodégradabilité des agents de surface synthétiques anioniques ».

Article 3

Dans le cadre de la procédure définie à l'article 5 paragraphe 2 de la directive du 22 novembre 1973, l'avis du laboratoire est donné pour ce qui concerne les agents de surface anioniques, sur la base de la méthode de référence constituée par le « test de confir-

[1] Voir p. 51 du présent Journal officiel.
[2] JO n° C 10 du 5. 2. 1972, p. 29.
[3] JO n° C 89 du 23. 8. 1972, p. 13.

mation » de la méthode OCDE et décrite en annexe à la présente directive.

Article 4

1. Les États membres mettent en vigueur les dispositions législatives, réglementaires et administratives nécessaires pour se conformer à la présente directive dans un délai de dix-huit mois à compter de sa notification et en informent immédiatement la Commission.

2. Les États membres veillent à communiquer à la Commission le texte des dispositions essentielles de droit interne qu'ils adoptent dans le domaine régi par la présente directive.

Article 5

Les États membres sont destinataires de la présente directive.

Fait à Bruxelles, le 22 novembre 1973.

Par le Conseil

Le président

J. KAMPMANN

ANNEXE

DÉTERMINATION DE LA BIODÉGRADABILITÉ DES AGENTS DE SURFACE ANIONIQUES

MÉTHODE DE RÉFÉRENCE

CHAPITRE 1

1.1. **Équipement nécessaire**

La méthode de mesure est basée sur l'emploi d'une installation de boue activée, schématisée dans la figure 1 et décrite de manière plus détaillée dans la figure 2.

L'équipement se compose d'un récipient A pour stocker les eaux résiduaires synthétiques, d'une pompe doseuse B, d'une cuve d'aération C, d'un décanteur D, d'une pompe à air comprimé E pour recycler la boue activée, et d'un récipient F pour recueillir l'effluent traité.

Les récipients A et F doivent être en verre ou en matière plastique transparente appropriée, et contenir au moins 24 litres. La pompe B doit assurer une alimentation régulière de la cuve d'aération en effluent synthétique; en cours de fonctionnement normal, cette cuve doit contenir 3 litres du mélange. Un verre fritté G destiné à l'aération est suspendu dans la cuve C, au sommet du cône inférieur de cette cuve. La quantité d'air insufflée par le dispositif d'aération doit être mesurée par un débitmètre H.

1.2. **Effluent synthétique**

Pour effectuer cet essai, on se sert d'un effluent synthétique en préparant 24 litres (débit par jour) d'une solution qui contient, par litre d'eau de ville, les éléments ci-après:

160 mg de peptone,
110 mg d'extrait de viande,
30 mg d'urée,
7 mg de chlorure de sodium,
4 mg de chlorure de calcium 2 H_2O,
2 mg de sulfate de magnésium 7 H_2O et
20 $\pm$ 2 mg de substance active au bleu de méthylène (MBAS).

On extrait la MBAS du produit faisant l'objet de l'essai au moyen de la méthode indiquée au chapitre 2 (2.1.2). L'effluent synthétique est préparé chaque jour.

1.3. **Préparation des échantillons**

1.3.1. Les produits de base renfermant uniquement des MBAS peuvent être essayés tels quels. La teneur en MBAS doit être dosée dans le but de préparer la solution (M) utilisée pour l'essai.

1.3.2. Dans le cas de formulations, on procède à la détermination des taux de MBAS et de savon. On procède à une extraction alcoolique dans les conditions suivantes:

1.3.2.1. Extraction à l'isopropanol si le taux de savon est inférieur au taux de MBAS (voir chapitre 2).

1.3.2.2. Extraction à l'isopropanol et élimination du savon si l'échantillon contient plus de savon que de MBAS (voir chapitre 2).

Les extraits sont desséchés et on procède à la détermination de leur teneur en MBAS en vue de préparer les solutions (M).

1.4 **Fonctionnement de l'installation**

Au départ, on remplit la cuve d'aération C et le décanteur D avec de l'effluent synthétique. Le décanteur D doit être fixé à une hauteur telle que la cuve d'aération C contienne 3 litres. On met ensuite en marche le dispositif d'admission d'air, la pompe à air comprimé E et le doseur B. L'effluent synthétique doit passer dans la cuve d'aération C à un débit horaire de 1 litre, ce qui donne un temps moyen de rétention de l'ordre de 3 heures.

Il faut régler le rythme d'aération de telle façon que le contenu de la cuve C reste constamment en suspension et que la teneur en oxygène dissous soit au minimum de 2 mg par litre. La formation de mousse doit être empêchée par des moyens appropriés; on n'utilisera cependant pas d'agents antimousse qui ont une action inhibitrice sur la boue activée ou qui contiennent de la MBAS. La pompe E doit être réglée de telle sorte qu'il y ait dans la cuve d'aération C un recyclage continu et régulier de la boue activée issue du décanteur. La boue qui s'est accumulée au sommet de la cuve d'aération C, au fond du décanteur D, ou dans le circuit de circulation doit être remise en circulation au moins une fois par jour par brossage ou tout autre moyen approprié. Quand la boue ne décante pas, on peut en augmenter la densité par addition, répétée si nécessaire, de portions de 2 ml d'une solution à 5 % de chlorure ferrique.

L'eau sortant du décanteur D est recueillie dans la cuve F pendant 24 heures; au bout de ce temps, on prélève un échantillon après avoir procédé à l'homogénéisation du mélange. La cuve F doit être nettoyée soigneusement.

1.5. **Contrôle du dispositif de mesure**

La teneur en MBAS (en mg/litre) de l'effluent synthétique est titrée immédiatement avant usage.

La teneur en MBAS (en mg/litre) de l'eau résiduaire collectée pendant 24 heures dans la cuve F doit être déterminée analytiquement par la même méthode, dès que possible après le prélèvement. La concentration doit être déterminée à 0,1 mg MBAS/1 près.

Pour vérifier le bon fonctionnement du processus, on mesure au moins deux fois par semaine la DCO de l'effluent synthétique stocké dans la cuve A, ainsi que celle des eaux résiduaires accumulées dans la cuve F. La DCO est déterminée après filtration. La diminution de la DCO s'exprime en %.

La diminution de la DCO doit se stabiliser lorsque la dégradation journalière de la MBAS est à peu près régulière, c'est-à-dire à la fin de la période initiale indiquée sur la figure 3.

La teneur en matières sèches de la boue activée contenue dans la cuve d'aération doit être déterminée deux fois par semaine (en g/litre). Si elle dépasse 2,5 g/litre, il faut éliminer l'excès de boue activée.

L'essai est effectué à la température ambiante; cette température doit être régulière et ne doit jamais descendre en dessous de 18 °C, ni dépasser 30 °C.

1.6. **Calcul de la biodégradabilité**

Le pourcentage de dégradation de la MBAS doit être calculé quotidiennement à partir de la teneur en MBAS (exprimée en mg/litre) de l'effluent synthétique et de l'eau résiduaire correspondante recueillie dans la cuve F.

Les chiffres de dégradation ainsi obtenus doivent être présentés graphiquement, comme sur la figure 3 (note 1.7.2).

On calcule la biodégradabilité de la MBAS comme étant la moyenne arithmétique des chiffres obtenus au cours des 21 jours suivant la période initiale, délai pendant lequel la dégradation doit avoir été régulière et l'installation doit avoir fonctionné sans aucune panne. En aucun cas la durée du temps d'adaptation ne dépassera six semaines.

1.7. **Notes**

1.7.1. Certaines législations font intervenir la teneur en savon dans le calcul de la biodégradabilité.

1.7.2. Dans certains cas, la fréquence des prélèvements peut être diminuée et ramenée au rythme d'un échantillon tous les deux ou trois jours. Pour calculer la moyenne, on utilisera cependant les résultats d'au moins 14 prélèvements journaliers, répartis sur la période de 21 jours dont question au paragraphe 1.6.

CHAPITRE 2

TRAITEMENT PRÉLIMINAIRE DES PRODUITS A EXAMINER

2.1. Extrait alcoolique

Le but de l'extraction est d'éliminer des produits commercialisés les composants insolubles et inorganiques qui peuvent, le cas échéant, perturber le test de dégradation.

Une élimination quantitative n'est pas plus nécessaire qu'un transfert quantitatif dans l'extrait des substances actives de lavage. On devrait cependant concentrer dans l'extrait au moins 90 % des substances réagissant au bleu de méthylène présentes dans le produit à examiner.

Deux méthodes peuvent être utilisées pour réaliser l'extraction alcoolique, l'une à l'éthanol et l'autre à l'isopropanol. La méthode à l'isopropanol convient particulièrement lorsqu'il s'agit d'extraire des quantités importantes, comme c'est le cas pour le test de confirmation.

2.1.1. *Extraction à l'éthanol*

2.1.1.1. Préparation de l'échantillon

(i) Produits en poudre:

Préparer un échantillon représentatif de 250 g environ, soit par la méthode des quarts alternés, soit suivant la recommandation ISO n° 607.

Passer cet échantillon dans un broyeur à couteaux, type ménager, de manière que la poudre obtenue ne présente pas de grains d'une grosseur supérieure à 200 microns.

Homogénéiser convenablement la poudre, la placer dans un poudrier.

(ii) Produits liquides:

Peser, à 0,1 g près, environ 40 g du produit, préalablement homogénéisé. Les placer dans le ballon décrit en 2.1.1.2 (iii).

Ajouter 50 ml d'éthanol — 2.1.1.2 (ii). Évaporer à sec au bain-marie, et en aspirant sous faible dépression les vapeurs, jusqu'à ce que deux pesées consécutives ne diffèrent pas de plus de 0,1 g. Les pésées peuvent être effectuées sur toute balance précise à 0,01 g près.

2.1.1.2. Préparation de la solution éthanolique de base

(i) Principe:

Extraction par l'éthanol d'une quantité de produit suffisante pour entreprendre les dosages de savon et d'anioniques autres que le savon, ainsi que les essais biologiques.

(ii) Réactif:

Éthanol 95-96 %.

(iii) Appareillage:

Matériel courant de laboratoire, en particulier:

ballon fond rond 1 litre, col court, rodage femelle CN 29/32, réfrigérant droit 400 mm, rodage mâle CN 29/32, filtre verre fritté porosité 10-20 microns, fiole jaugée 1 litre.

2.1.1.3. Mode opératoire

Placer 40 $\pm$ 1 g produit — 2.1.1.1 (i) — dans le ballon de 1 litre, ou prendre le ballon contenant l'extrait sec préparé en 2.1.1.1 (ii). Soit E la masse en grammes de la prise d'essai.

Ajouter 500 ml d'éthanol — 2.1.1.2 (ii); adapter le réfrigérant, puis faire bouillir 15 minutes à reflux, passer sur verre fritté la couche décantée, sous faible dépression et à chaud. Répéter l'opération sur résidu du ballon 2 fois avec, chaque fois, 200 ml d'éthanol. Rassembler quantitativement les extraits et le lavage du filtre dans la fiole jaugée. Compléter avec éthanol à un litre et homogénéiser.

2.1.2. *Extraction à l'isopropanol*

Calculer la quantité à mettre en œuvre à partir de la teneur en MBAS du produit commercial, de manière à obtenir un extrait de 50 g environ, suffisant pour deux essais.

2.1.2.1. Appareillage

Selon l'importance de la préparation:

Récipients, 3 à 25 l de capacité, par exemple fioles à col large et récipients émaillés.
Broyeurs à turbine ou broyeurs à billes.
Entonnoirs filtrants (Büchner), jusqu'à un diamètre de 30 cm.
Fioles à vide, jusqu'à 20 l de capacité.
Ampoules à décanter, jusqu'à 20 l de capacité.
Ballon de distillation, jusqu'à 10 l de capacité.
Récipients récepteurs, jusqu'à 10 l de capacité.
Capsules en porcelaine, environ 20 cm de diamètre.
Colonne à distiller, réfrigérants, bains-marie.

2.1.2.2. Réactifs

Eau distillée ou de pureté équivalente.
Isopropanol, pur.
Carbonate de potassium (K_2CO_3), chimiquement pur.
Hydroxyde de potassium (KOH), solution à 10 %.
Sulfite de sodium (Na_2SO_3), pur, anhydre.

2.1.2.3. Mode opératoire

(i) Traitement préalable

Produits solides: délayer à l'eau distillée—2.1.2.4 (i)—jusqu'à obtention d'une pâte fluide, afin de détruire les grains (agiter pendant 10 minutes). Pour 100 g d'eau utilisée, ajouter 60 g de carbonate de potassium et agiter jusqu'à dissolution (10 minutes).

Produits liquides ou pâteux: traiter, en principe, de la même façon que les produits solides. La partie liquide distillable au bain-marie, déterminée au cours d'un essai préalable sur 10 g de produit environ doit être considérée comme étant la teneur en eau, même s'il y a encore des solvants organiques volatils. En fonction de la teneur en eau trouvée, la prise d'essai doit être additionnée de carbonate de potassium.

Produits acides: neutraliser les suspensions ou solutions aqueuses par la solution à 10 % d'hydroxyde de potassium avant addition du carbonate de potassium.

Produits contenant du chlore actif: détruire le chlore en ajoutant du sulfite de sodium à leur suspension ou solution, avant la neutralisation. Un excès est sans importance.

(ii) Extraction

Ensuite, ajouter de l'isopropanol et agiter le tout pendant 30 minutes. Puis filtrer sous vide le mélange. Laver plusieurs fois le résidu restant sur le Büchner avec des petites quantités d'isopropanol. Transférer le filtrat, qui doit en tout cas se séparer en deux couches dans la fiole à vide, dans une ampoule à décanter. Rincer avec de l'isopropanol. Soutirer et rejeter la couche inférieure aqueuse. Filtrer sur filtre à plis la couche alcoolique supérieure et la placer dans le ballon de distillation. Distiller l'isopropanol — 2.1.2.4 (iii) — au bain-marie, le plus complètement possible. Transférer le résidu de distillation quantitativement dans une capsule en porcelaine et rincer à l'isopropanol. Concentrer le contenu de la capsule au bain-marie en agitant fréquemment. La concentration est terminée au moment où deux pesées réalisées à une heure d'intervalle diffèrent de moins de 10 g. Dissoudre l'extrait dans l'eau au bain-marie. Déterminer la teneur en MBAS de cette solution.

Appliquer la formule suivante:

$$\frac{\text{g MBAS dans la solution d'extrait}}{\text{g MBAS dans le produit commercialisé}} \times 100 = \% \text{ MBAS rendement de l'extraction}$$

2.1.2.4. Remarques

Lors de l'exécution de l'extraction, tenir compte des indications suivantes:

(i) Étant donné la variété des produits de lavage et de nettoyage, il est impossible d'indiquer une proportion numérique fixe généralement valable pour la quantité d'eau et d'isopropanol qui puisse être utilement mise en œuvre pour l'essai d'un produit donné. Par expérience, on sait que les quantités nécessaires varient dans les proportions (en parties) ci-dessous:

Produit de lavage et de nettoyage (en poids)	:	Eau (en volume)	:	Isopropanol (en volume)
1		0,5—2		1—2,5

Cependant, en principe, il n'y a pas de limites **supérieures** pour l'eau et l'isopropanol.

Plus la masse s'agglomère dans la suspension, plus grand est le besoin en eau. Il convient d'ajouter autant d'eau qu'il en faut pour qu'il n'y ait pas trace de dépôt lors de l'agitation.

La quantité utile d'isopropanol ne devrait pas être inférieure à la proportion suivante:

Produit de lavage et de nettoyage/isopropanol = 1/1

Une quantité supérieure d'isopropanol est nécessaire quand la teneur en MBAS du produit commercialisé dépasse largement 10 % ou si au cours de l'agitation on constate une séparation rapide des deux phases.

(ii) L'eau doit être saturée de carbonate de potassium. Un excès minime de ce dernier est sans importance. Si la concentration en carbonate de potassium est trop basse ou bien la séparation des couches ne se produit pas, ou bien la phase isopropanol reste trop hydratée, ce qui perturbe le pouvoir d'extraction.

(iii) L'isopropanol distillé contient de l'eau et peut être saturé avec le carbonate de potassium. La couche inférieure qui se sépare alors doit être éliminée. L'isopropanol restant peut être utilisé pour une nouvelle préparation d'extraction. Les produits de distillation en provenance de traitements de produits liquides qui sont susceptibles de contenir d'autres solvants sont à rejeter.

2.2 **Séparation du savon dans l'extrait à l'isopropanol**

L'essai de biodégradabilité d'un détergent commercial peut se trouver faussé, même si on utilise un extrait à l'isopropanol. Les courbes de dégradation d'un produit facilement biodégradable présentent parfois une allure similaire à celle obtenue dans le cas d'un produit difficilement dégradable (TBS). Avant de contrôler la biodégradabilité de la MBAS, il est alors nécessaire d'enlever de l'extrait à l'isopropanol une grande partie du savon qui peut gêner.

La présente prescription est prévue afin de pouvoir séparer de grandes quantités de savon de l'extrait à l'isopropanol, par une méthode de laboratoire. L'extrait ainsi obtenu ne sera utilisé que pour l'essai de dégradabilité de MBAS et non pour d'autres séparations ou déterminations analytiques.

2.2.1. *Principe*

Dissolution dans du méthanol d'une quantité suffisante d'extrait à l'isopropanol pour disposer de 25 g de MBAS au minimum. Acidification de la solution avec de l'acide chlorhydrique afin de libérer les acides gras du savon. Addition d'eau jusqu'à ce que la proportion de méthanol et d'eau atteigne 80 à 20, puis extraction des acides gras avec de l'hexane. Rejet de l'extrait ainsi obtenu. Réalcalinisation de la phase méthanol-eau, puis concentration par évaporation jusqu'à dessication complète.

Utilisation du résidu sec tel quel pour l'essai de dégradation après détermination de sa teneur en MBAS.

2.2.2. *Mode opératoire*

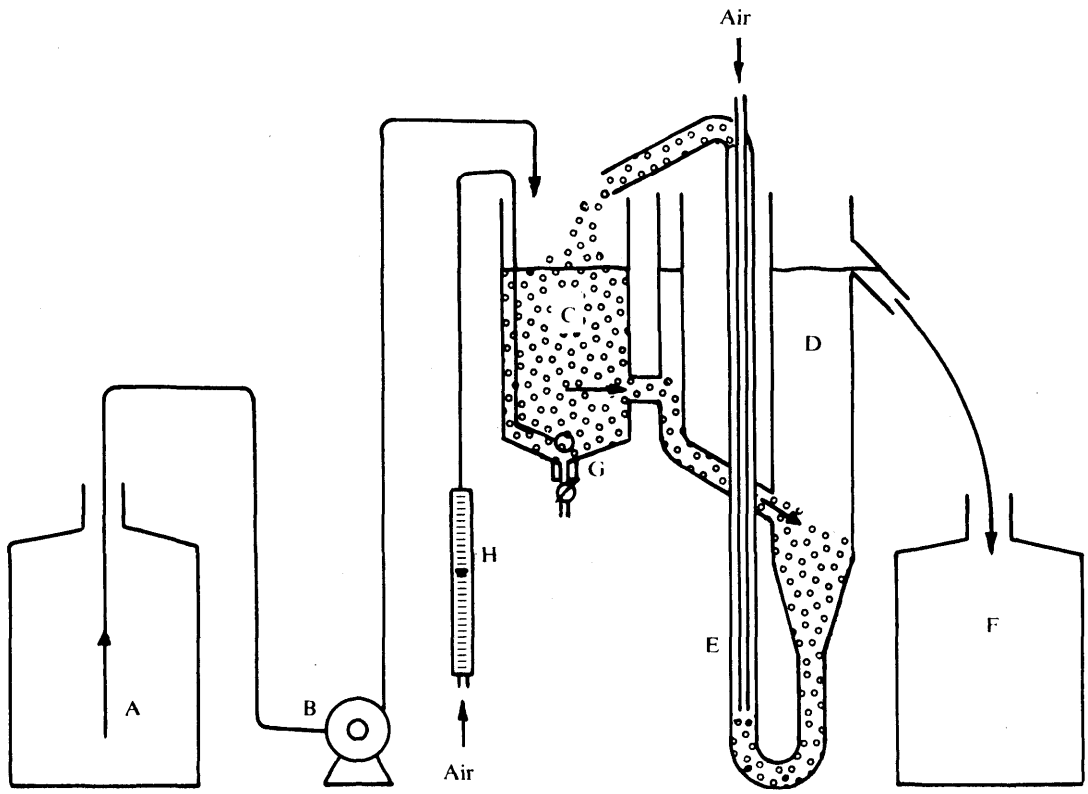
Dans une fiole conique de 2 l, dissoudre dans 100 ml environ de méthanol une quantité d'extrait à l'isopropanol contenant au minimum 30 g de MBAS en chauffant modérément. Après avoir ajouté en tout 800 ml de méthanol, ajouter 5 à 10 gouttes d'une solution de bleu de bromophénol (à 0,04 %) et amener le pH à 3 (coloration jaune) par addition d'acide chlorhydrique 2 N (Solution de bleu de bromophénol: dissoudre 0,4 g de bleu de bromophénol dans 200 ml d'éthanol à 96% et ajouter de l'eau distillée pour porter le volume à 1 000 ml). Compléter avec de l'eau distillée pour porter au total le volume à 1 000 ml, compte tenu de volume d'acide chlorhydrique ajouté.

Pour extraire les acides gras, placer la solution dans une ampoule à décanter de dimension appropriée, et l'agiter une fois avec 300 ml et deux fois avec 200 ml d'n-hexane. L'extraction peut aussi s'effectuer dans plusieurs petites ampoules à décanter. S'il se forme des couches intermédiaires troubles, les ajouter à la phase inférieure lors des deux premières extractions, et à la phase supérieure lors de la dernière extraction. En cas de très forte teneur en savon, si le volume de solvant ne suffit pas pour assurer la dissolution et l'extraction, utiliser des quantités plus importantes.

Rassembler les fractions d'n-hexane et les laver avec 200 ml d'un mélange de méthanol et d'eau (dans la proportion de 80 à 20). Laisser les couches intermédiaires troubles dans la phase d'n-hexane et les jeter.

Réunir les fractions méthanol/eau et en porter le pH à 9 par addition d'hydroxyde de sodium 1 N en vérifiant à la phénolphtaléine. Concentrer la solution au bain-marie jusqu'à évaporation du méthanol. Dissoudre de nouveau l'extrait dans l'eau au bain-marie. Déterminer la teneur en MBAS de cette solution par la méthode précédemment décrite.

Figure 1



A. Récipient de stockage
B. Pompe doseuse
C. Cuve d'aération (capacité 3 l)
D. Décanteur
E. Pompe à air comprimé
F. Récipient collecteur
G. Aérateur
H. Débitmèttre à air

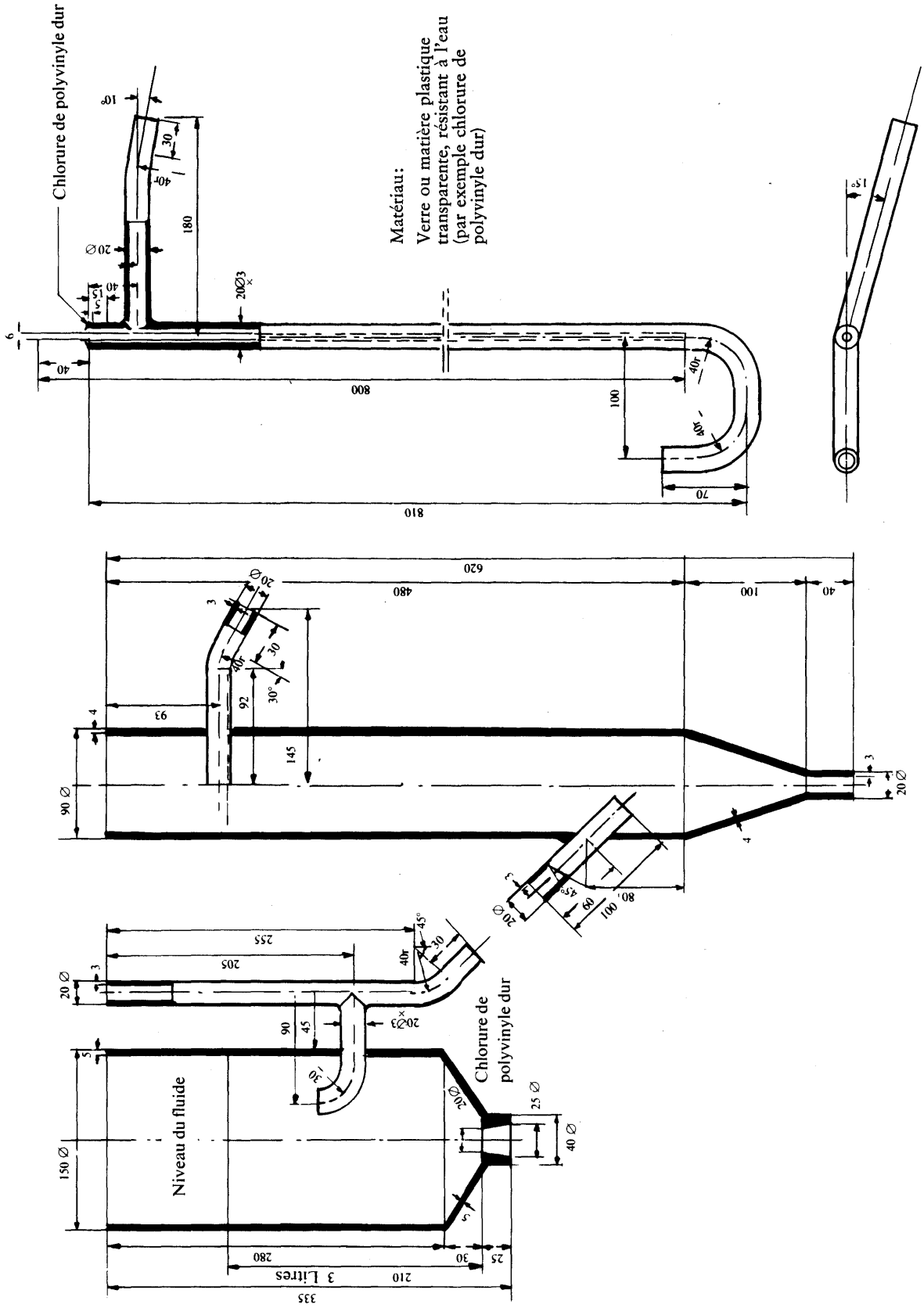

Chlorure de polyvinyle dur
Matériau:
Verre ou matière plastique transparente, résistant à l'eau (par exemple chlorure de polyvinyle dur)
Niveau du fluide
Chlorure de polyvinyle dur
3 Litres

Figure 2

Figure 3

Calcul de la biodégradabilité
Test de confirmation

