31973L0405

L 347/53 *ÚŘEDNÍ VĚSTNÍK EVROPSKÝCH SPOLEČENSTVÍ* 17.12.1973

SMĚRNICE RADY
ze dne 22. listopadu 1973
o sbližování právních předpisů členských států týkajících se metod zkoušení biologické rozložitelnosti aniontových povrchově aktivních látek

(73/405/EHS)

RADA EVROPSKÝCH SPOLEČENSTVÍ,

s ohledem na Smlouvu o založení Evropského hospodářského společenství, a zejména na článek 100 této smlouvy,

s ohledem na směrnici Rady ze dne 22. listopadu 1973 (1) o sbližování právních předpisů členských států týkajících se detergentů, a zejména na článek 4 uvedené směrnice,

s ohledem na návrh Komise,

s ohledem na stanovisko Evropského parlamentu (2),

s ohledem na stanovisko Hospodářského a sociálního výboru (3),

vzhledem k tomu, že aby členské státy mohly stanovit úroveň biologické rozložitelnosti aniontových povrchově aktivních látek, je žádoucí používat metody zkoušení, které se k tomuto účelu již v některých členských státech používají; že v případě sporu se musí biologická rozložitelnost zkoušet společnou metodou;

vzhledem k tomu, že v oblasti sbližování právních předpisů členských států týkajících se detergentů je nutno stanovit vhodné tolerance pro měření biologické rozložitelnosti, jak je rovněž uvedeno v článku 4 směrnice Rady ze dne 22. listopadu 1973, za účelem zohlednění nespolehlivosti zkušebních metod, která by mohla vést k zamítavým rozhodnutím se závažnými hospodářskými důsledky, že zamítavé rozhodnutí může být přijato pouze tehdy, když analýza ukáže úroveň biologické rozložitelnosti nižší než 80 %,

PŘIJALA TUTO SMĚRNICI:

Článek 1

Tato směrnice se týká metod zkoušení biologické rozložitelnosti aniontových povrchově aktivních látek.

Článek 2

V souladu s článkem 4 směrnice Rady ze dne 22. listopadu 1973 vzhledem k nespolehlivosti zkušebních metod členské státy zakáží uvádět na trh a používat na svém území detergenty, jejichž úroveň biologické rozložitelnosti je menší než 80 % a byla stanovena samostatnou analýzou v souladu s některou z těchto metod:

— metoda používaná ve Francii, schválená vyhláškou ze dne 11. prosince 1970, zveřejněná v „Journal officiel de la République français“ č. 3 ze dne 5. ledna 1971, a v experimentální normě T 73-260 z února 1971 zveřejněné v „Association française de normalisation“ (AFNGR),

— metoda používaná ve Spolkové republice Německo, schválená „Nařízením o rozložitelnosti detergentů v pracích a čisticích prostředcích“ ze dne 1. prosince 1962, zveřejněném v Bundesgesetzblatt, část I, s. 698,

— metoda OECD, zveřejněná v technické zprávě OECD ze dne 29. prosince 1970, „Stanovení biologické rozložitelnosti aniontových syntetických povrchově aktivních látek“.

Článek 3

Postupem stanoveným v čl. 5 ods. 2 směrnice Rady ze dne 22. listopadu 1973 bude stanovisko laboratoře k aniontovým

(1) Úř. věst. L 347, 17.12.1972, s. 51.
(2) Úř. věst. C 10, 5.2.1972, s. 29.
(3) Úř. věst. C 89, 23.8.1972, s. 13.

povrchově aktivním látká mzaloženo na postupu potvrzující zkoušky uvedenév metodě OECD, která je popsána v příloze této směrnice.

Článek 4

1. Členské státy uvedou v účinnost právní a správní předpisy nezbytné pro dosažení souladu s touto směrnicí do osmnácti měsíců od jejího oznámení a neprodleně o nich uvědomí Komisi.

2. Členské státy zajistí, aby Komise byla informována o znění hlavních vnitrostátních právních předpisů, které přijmou v oblasti působnosti této směrnice.

Článek 5

Tato směrnice je určena členským státům.

V Bruselu dne 22. listopadu 1973.

Za Radu

předseda

J. KAMPMANN

PŘÍLOHA

STANOVENÍ BIOLOGICKÉ ROZLOŽITELNOSTI ANIONTOVÝCH POVRCHOVĚ AKTIVNÍCH LÁTEK

REFERENČNÍ METODA

KAPITOLA 1

1.1 **Zařízení potřebné pro měření**

Měřicí metoda používá malé zařízení pracující s aktivovaným kalem znázorněné na obrázku 1 a podrobněji na obrázku 2.

Zařízení sestává ze zásobníku A pro syntetické odpadní vody, dávkovacího čerpadla B, provzdušňovací nádoby C, usazovací nádoby D, mamutky E k recyklaci aktivovaného kalu a nádoby F pro jímání upravené odtokové vody.

Nádoby A a F musí být ze skla nebo vhodného průhledného plastu o obsahu nejméně 24 l. Čerpadlo B musí zaručovat stálý průtok syntetické odpadní vody do provzdušňovací nádoby; tato nádoba obsahuje za běžného provozu 3 l směsné kapaliny. Sintrovaná provzdušňovací kostka G je zavěšena v nádobě C ve vrcholu kužele. Množství vzduchu procházejícího provzdušňovačem se sleduje průtokoměrem H.

1.2 **Syntetická odpadní voda**

Pro zkoušku se používá syntetická odpadní voda připravovaná denně v množství 24 l roztoku, který v každém litru vodovodní vody obsahuje tyto látky:

160 mg peptonu,

110 mg masového extraktu,

30 mg močoviny,

7 mg chloridu sodného,

4 mg chloridu vápenatého, $CaCl_2.2\ H_2O$,

2 mg síranu hořečnatého, $MgSO_4.7\ H_2O$ a

20 ± 2 mg látky aktivní na methylenovou modř (MBAS).

MBAS se extrahuje ze zkoušeného výrobku metodou uvedenou v bodu 2.1.2 kapitoly 2. Syntetická odpadní voda se připravuje denně čerstvá.

1.3 **Příprava vzorků**

1.3.1 Základní výrobky, které obsahují pouze MBAS, mohou být zkoušeny v původním stavu. Obsah MBAS musí být stanoven pro přípravu zkušebního roztoku (M).

1.3.2 Formulované výrobky se analyzují na obsah MBAS a mýdla. Musí se extrahovat alkoholem v souladu s těmito podmínkami:

1.3.2.1 Isopropanolová extrakce, jestliže vzorek obsahuje méně mýdla než MBAS (viz kapitola 2).

1.3.2.2 Isopropanolová extrakce a odstranění mýdla, jestliže vzorek obsahuje více mýdla než MBAS (viz kapitola 2).

Pro přípravu zkušebních roztoků (M) musí být znám obsah MBAS v obou extraktech.

1.4 **Činnost zařízení**

Nejdříve se naplní provzdušňovací nádoba C a usazovací nádoba D syntetickou odpadní vodou. Výšku nádoby D je třeba nastavit tak, aby objem obsažený v provzdušňovací nádobě C byl 3 litry. Poté se uvede do provozu provzdušňovací zařízení G, mamutka E a dávkovací zařízení B. Syntetická odpadní voda musí protékat provzdušňovací nádobou C rychlostí jednoho litru za hodinu; z toho vyplývá střední retenční doba 3 hodiny.

Rychlost provzdušňování je nutno regulovat tak, aby obsah nádoby C byl neustále udržován v suspenzi a obsah rozpuštěného kyslíku činil nejméně 2 mg/litr. Pěnění je nutno předcházet vhodnými prostředky. Nesmějí se používat činidla proti pěnění, která inhibují aktivovaný kal nebo obsahují MBAS. Mamutku E je třeba nastavit tak, aby se aktivovaný kal z usazovací nádoby kontinuálně a pravidelně recykloval do provzdušňovací nádoby C. Kal, který se nashromáždil kolem horní části provzdušňovací nádoby C, na dně usazovací nádoby D nebo v cirkulačním okruhu, je nutno vracet do cirkulace nejméně jednou denně seškrabáním kartáčem nebo jiným vhodným způsobem. Pokud se kal neusazuje, je možno zvýšit jeho hustotu přídavky 2 ml 5 % roztoku chloridu železitého, opakovanými podle potřeby.

Odtoková voda z usazovací nádoby D se jímá v nádobě F po dobu 24 hodin, po této době se po důkladném promísení odebere vzorek.

Nádobu F je pak nutno pečlivě vyčistit.

1.5 **Kontrola měřicího zařízení**

Obsah MBAS (v mg/litr) v syntetické odpadní vodě se stanoví bezprostředně před použitím.

Obsah MBAS (v mg/litr) v odtokové vodě jímané po dobu 24 hodin v nádobě F je třeba stanovit analyticky stejnou metodou co nejdříve po odběru. Koncentrace musí být stanovena s přesností na 0,1 mg MBAS/L.

Pro kontrolu účinnosti probíhajícího procesu se nejméně dvakrát týdně ve filtrované syntetické odpadní vodě, stejně tak jako v odtokové vodě jímané v nádobě F, změří chemická spotřeba kyslíku (CHSK). Úbytek CHSK se vyjadřuje v procentech.

Úbytek CHSK je ustálen, když se dosáhne přibližně pravidelného denního odbourávání MBAS, tzn. na konci záběhové doby, jak znázorňuje obrázek 3.

Ztráta žíháním sušiny v aktivovaném kalu v provzdušňovací nádobě by měla být stanovena dvakrát týdně (v g/litr). Je-li její hodnota vyšší než 2,5 g/L, musí být nadbytečný aktivovaný kal odstraněn.

Zkouška se provádí při pokojové teplotě; tato teplota musí být stálá a nesmí klesnout pod 18 °C ani přesáhnout 30 °C.

1.6 **Výpočet biologické rozložitelnosti**

Výpočet procenta rozkladu MBAS se provádí denně na základě obsahu MBAS v mg/litr v syntetické odpadní vodě a v odpovídající odtokové vodě jímané v nádobě F.

Takto získané hodnoty rozložitelnosti se znázorňují graficky tak, jak je uvedeno na obrázku 3 (poznámka 1.7.2).

Rozložitelnost MBAS se vypočte jako aritmetický průměr hodnot, získaných během 21 dní, které následují po záběhové době, během nichž byl rozklad pravidelný a provoz zařízení bezporuchový. V žádném případě nemá trvání záběhové doby přesáhnout šest týdnů.

1.7 **Poznámky**

1.7.1 Při stanovení biologické rozložitelnosti zohledňují některé právní předpisy obsah mýdla.

1.7.2 V některých případech je možno připustit nižší frekvenci odběru vzorků, zhruba 1 vzorek každé dva až tři dny, avšak pro výpočet průměrné hodnoty je třeba použít nejméně 14 výsledků získaných během 21 dní následujících po záběhové době.

KAPITOLA 2

PŘEDBĚŽNÁ ÚPRAVA ZKOUŠENÝCH VÝROBKŮ

2.1 Extrakce alkoholem

Účelem této extrakce je odstranit z komerčního výrobku nerozpustné a anorganické složky, které by za určitých podmínek mohly narušit zkoušky biologické rozložitelnosti.

Kvantitativní oddělení těchto složek není nutné, ani není nutná kvantitativní extrakce aktivních složek. I tak je však třeba, aby nejméně 90 % složek s aktivní reakcí na methylenovou modř z výrobku, který má být zkoušen, bylo zkoncentrováno v extraktu.

Pro přípravu alkoholových extraktů jsou vhodné dvě metody, jedna používající ethanol a druhá používající isopropanol. Isopropanolová metoda je zvláště vhodná, pokud se jedná o velká množství materiálu, jak vyžaduje potvrzující zkouška.

2.1.1 *Ethanolový extrakt*

2.1.1.1 Příprava vzorků

i) Prášky

Připraví se přibližně 250 g vzorku buď kvartováním, nebo podle Doporučení ISO č. 607.

Vzorek se rozdrtí na domácím rotačním mlýnku tak, aby výsledné částice prachu nebyly větší než 250 mikronů.

Prášek se opatrně promísí a uloží do vhodného obalu.

ii) Kapaliny

Odváží se asi 40 g homogenizované látky s přesností na 0,1 g a přenese se do baňky s kulatým dnem, popsané v 2.1.1.2 iii) níže.

Přidá se 50 ml ethanolu (2.1.1.2 ii)) a odpařuje se na vodní lázni do sucha za současného odsávání těkavých zplodin tak dlouho, až se dvě následná vážení neliší více než o 0,1 g. K vážení může být použita jakákoliv váha s přesností 0,01 g.

2.1.1.2 Příprava roztoku v ethanolu

i) Princip:

Ethanolová extrakce dostatečného množství látky pro stanovení obsahu mýdla nebo jiných aniontů nebo pro biologické zkoušky.

ii) Činidlo:

95 % až 96 % ethanol.

iii) Vybavení:

Běžné laboratorní vybavení, které obsahuje zvláště:

baňku o objemu 1 L s kulatým dnem, krátkým hrdlem a vnitřním zábrusem 29–32;

vertikální chladič s vnějším zábrusem 29–32 o délce 400 mm;

fritový filtr 10–20 mikronů; odměrnou baňku o objemu 1 litr.

2.1.1.3 Postup

Známá navážka E (t. j. 40 g ± 1 g) látky (2.1.1.1 i)) se nasype do 1 litrové baňky nebo se použije pevný extrakt připravený podle 2.1.1.1 ii)

Přidá se 500 ml ethanolu (2.1.1.2 ii)), připojí se chladič a vaří se po dobu 15 minut. Poté se slije kapalná vrstva a horká se odsaje přes fritový filt. Tento postup se aplikuje dvakrát na zbytky v baňce, k čemuž se použije dvou dávek ethanolu po 200 ml. Extrakty se spojí kvantitativně s oplachy filtru v odměrné baňce, doplní do 1 litru ethanolem a dokonale se promísí.

2.1.2 *Isopropanolový extrakt*

Potřebné množství, které odpovídá asi 50 g MBAS v extraktu, se vypočítá z obsahu MBAS v komerčním výrobku. Toto množství je dostačující pro dvě potvrzující zkoušky.

2.1.2.1 Vybavení

Podle rozsahu stanovení:

Nádoby: Objem 3 – 25 litrů, např. dlouhohrdlé láhve nebo smaltované nádoby.

Míchačky: Rychle rotující míchadla vrtulového nebo kuličkového typu.

Odsávací filtry (Büchner). Až do průměru 30 cm.

Odsávací baňky: Až do objemu 20 litrů.

Dělicí nálevky: Až do objemu 20 litrů.

Destilační baňky: Až do objemu 10 litrů.

Jímací baňky: Až do objemu 10 litrů.

Porcelánové misky: O průměru okolo 20 cm.

Destilační kolony, chladiče, vodní lázně.

2.1.2.2 Činidla

Destilovaná nebo demineralizovaná voda.

Isopropanol, čistý.

Uhličitan draselný (K_2CO_3), chemicky čistý.

Hydroxid draselný (KOH), 10 % roztok.

Siřičitan sodný (Na_2SO_3), čistý, bezvodý.

2.1.2.3 Postup

i) Předběžná úprava

Pevné komerční výrobky: smísí se s destilovanou vodou (2.1.2.4 i)) na jemnou pastu za účelem rozbití jakýchkoliv struktur přítomných v pastě (míchá se 10 minut). Na každých 100 g použité vody se přidá 60 g uhličitanu draselného a stále se míchá (10 minut) do rozpuštění.

Kapalné nebo polokapalné komerční výrobky: Upravují se v podstatě stejným způsobem jako pevné výrobky. Kapalný podíl odpařený na vodní lázni, který se stanoví předběžnou zkouškou na přibližně 10 g látky, se považuje za obsah vody, i když jsou zde ještě přítomna těkavá organická rozpouštědla. Množství přidaného uhličitanu draselného bude záviset na obsahu vody, stanoveném, jak je uvedeno výše.

Kyselé suspenze nebo roztoky: neutralizují se přidáním 10 % roztoku hydroxidu draselného ještě před přidáním uhličitanu draselného.

Komerční výrobky obsahující volný chlor: sníží se přídavkem siřičitanu sodného k vodné suspenzi nebo roztoku před neutralizací. Nadbytek siřičitanu sodného nevadí.

ii) Extrakce

Přidá se isopropanol, směs se míchá po dobu 30 minut a zfiltruje se odsáním. Opakovaně se opláchne zbytek na filtru malým množstvím isopropanolu. Filtrát, který se musí v každém případě rozdělit do 2 vrstev v odsávací baňce, se spláchne pomocí isopropanolu do dělící baňky. Spodní vodná vrstva se odpustí a odstraní; vrchní isopropanolová vrstva se zfiltruje přes skládaný filtr do destilační baňky a poté pokud možno kvantitativně oddestiluje na vodní lázni (2.1.2.4 iii)). Destilační zbytky se převedou kvantitativně opláchnutím isopropanolem do porcelánové misky a na vodní lázni se obsah za častého míchání zahustí. Zahušťovací proces pokračuje tak dlouho, až následná dvě vážení v rozmezí 1 hodiny vykazují rozdíl menší než 10 g. Extrakt se rozpustí ve vodě na vodní lázni a v tomto roztoku se stanoví obsah MBAS.

Pak:

$$\frac{\text{g MBAS v roztoku extraktu}}{\text{g MBAS v komerčním výrobku}} \times 100 = \text{\% MBAS extrakční výtěžek}$$

2.1.2.4 Poznámky

Při provádění extrakce je třeba vzít v úvahu toto:

(i) Rozdílnost komerčních výrobků je taková, že nelze specifikovat optimální relativní poměry vody a isopropanolu, které se mají použít při zkoušení daného výrobku, protože se mění případ od případu. Nicméně zkušenosti ukázaly, že potřebná množství jsou v těchto poměrech:

Komerční výrobek: (hmotnostní díl)	:	Voda: (obj. díl)	:	Isopropanol: (obj. díl)
1		0,5–2		1–2,5

V podstatě však neexistují horní limity pro vodu a isopropanol.

Čím více látky má tendenci se shlukovat do suspenze, tím více je třeba přidat vody; vodu je třeba přidávat, dokud je při míchání na dně sediment.

Objem isopropanolu v praxi nemá být menší, než uvádí tento vztah:

Komerční výrobek: isopropanol = 1: 1

Větší objem isopropanolu je potřeba, pokud obsah MBAS v komerčním výrobku značně přesáhne 10 % nebo jestliže při míchání dojde k rychlému oddělení isopropanolové a vodné fáze.

ii) Vodná fáze musí být saturována uhličitanem draselným; malý nadbytek není škodlivý. Jestliže koncentrace uhličitanu draselného je příliš malá, pak se fáze buď neoddělí, nebo isopropanolová fáze obsahuje příliš mnoho vody, což obojí má nežádoucí vliv na extrakční proces.

iii) Isopropanolový destilát obsahuje vodu a musí být nasycen uhličitanem draselným; spodní vrstva, která se oddělí, musí být odstraněna. Isopropanol, který zůstal, může být použit pro čerstvou extrakci. Destiláty získané při zkoušení kapalných komerčních výrobků se nesmějí použít s ohledem na možnou přítomnost jiných rozpouštědel.

2.2 **Oddělování mýdla z isopropanolového extraktu**

Zkoušení biologické rozložitelnosti MBAS u komerčních výrobků může být zkresleno, i když se použije isopropanolový (IPA) extrakt. Křivky rozkladu přirozeně snadno se rozkládajícího MBAS se pak mohou zdát podobné těm, které odpovídají nízké rozložitelnosti TBS. Před zkoušením rozložitelnosti MBAS je pak nutné oddělit rušivé mýdlo z alkoholového extraktu.

Tato specifikace je určena k zabezpečení preparačního odstraňování dosti velkého množství mýdla z IPA extraktu. Získaný extrakt je používán jen pro zkoušení rozložitelnosti MBAS a nesmí být použit pro další analytická stanovení a separace.

2.2.1 *Princip oddělování mýdla*

Dostatečné množství IPA extraktu k získání nejméně 25 g MBAS se rozpustí v methanolu. Roztok se okyselí kyselinou chlorovodíkovou, aby se uvolnily mastné kyseliny obsažené v mýdle. Po přidání vody v poměru 80:20 methanol/voda se mastné kyseliny extrahují petroletherem a extrakt se odstraní. Fáze methanol/voda se opět zalkalizuje a odpaří do sucha.

Pevný zbytek se použije přímo pro zkoušku rozložitelnosti po stanovení jeho obsahu MBAS.

2.2.2 *Postup*

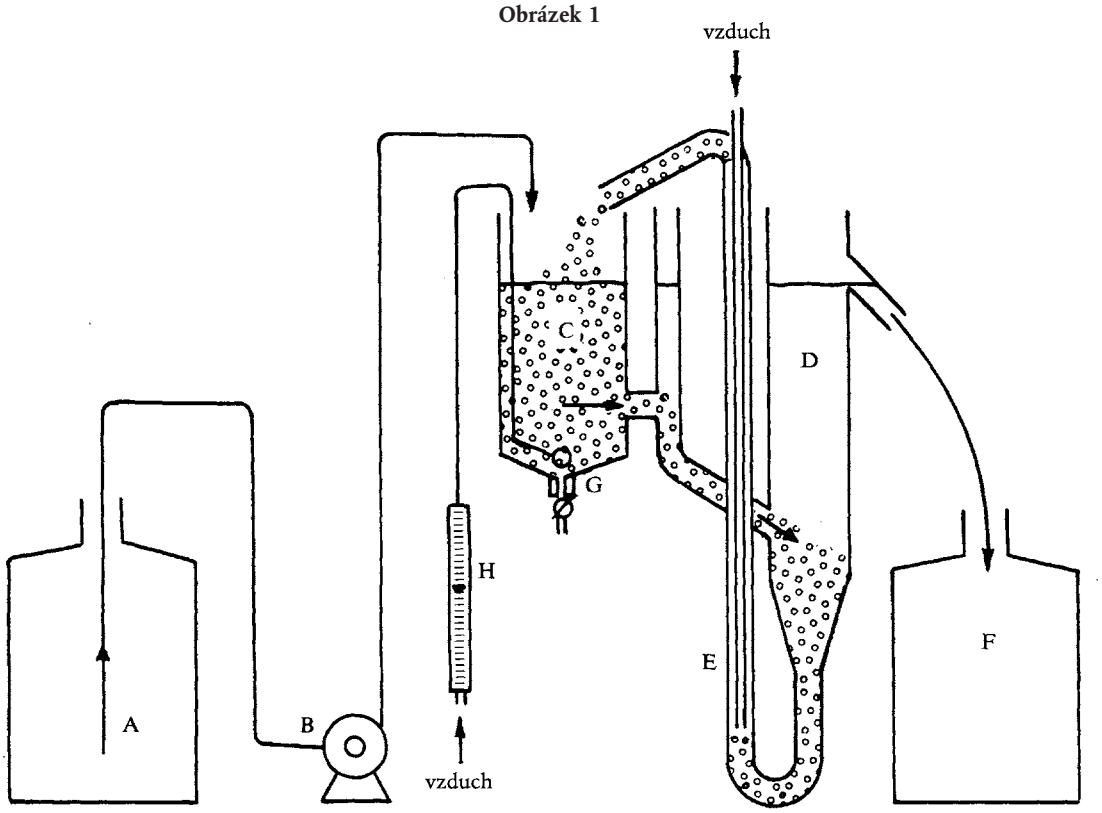
Ve 2litrové Erlenmayerově baňce se rozpustí množství IPA extraktu obsahující nejméně 30 g MBAS v přibližně 100 ml methanolu za mírného zahřívání. Po přidání celkem 800 ml methanolu se přidá 5–10 kapek roztoku bromfenolové modři (0,04 %) a titruje se na pH 3 (žluté zabarvení) 2N roztokem kyseliny chlorovodíkové. Po započtení objemu přidané kyseliny chlorovodíkové se doplní destilovanou vodou na celkový objem 1 litru. Roztok bromfenolové modři: 0,4 g bromfenolové modři se rozpustí ve 200 ml 96 % ethanolu a doplní se destilovanou vodou do 1 litru.

Za účelem extrakce mastných kyselin se protřepe roztok jednou s 300 ml a dvakrát s 200 ml n-hexanu v dělicí nálevce odpovídající velikosti. Je-li to nutné, může se extrakce provést v několika malých dělicích nálevkách. Když se objeví zakalené přechodné vrstvy, přidají se ke spodní fázi v prvních dvou extrakcích a k vrchní fázi poslední extrakce. Jestliže není průměrný objem roztoku dostačující pro rozpouštění a extrakci v případě velmi vysokého obsahu mýdla, může se použít odpovídající násobek.

Spojí se n-hexanové frakce a promyjí 200 ml směsi methanol-voda (80:20). Zakalené přechodné vrstvy se zachytí v n-hexanové fázi, která se odstraní.

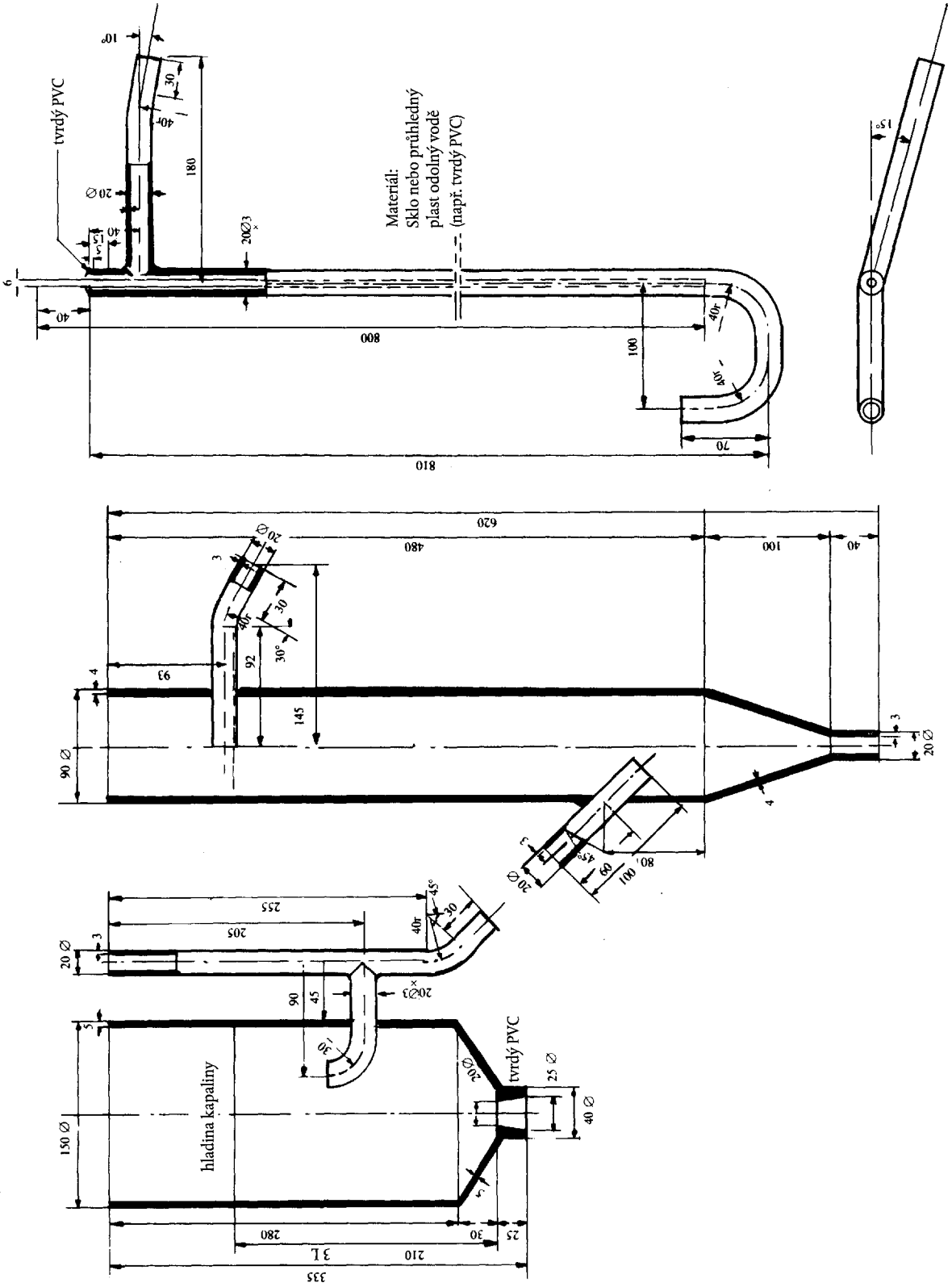
Spojí se methanol-vodné fáze a titruje se na pH 9 1N roztokem hydroxidu sodného na fenolftalein. Roztok se zahušťuje na vodní lázni tak dlouho, až se methanol odpaří a extrakt se na vodní lázni znovu rozpustí ve vodě. Obsah MBAS tohoto roztoku se stanoví pomocí výše popsané metody.

Obrázek 1



A. Zásobní nádoba
B. Dávkovací zařízení
C. Provzdušňovací komora (objem 3 L)
D. Usazovací nádoba
E. Mamutka
F. Sběrná nádoba
G. Provzdušňovač
H. Vzduchový průtokoměr

Obrázek 2


tvrdý PVC
Materiál:
Sklo nebo průhledný plast odolný vodě (např. tvrdý PVC)
hladina kapaliny
tvrdý PVC

Obrázek 3

Výpočet biologické rozložitelnosti

Potvrzující zkouška

