31973L0405

L 347/53 *URADNI LIST EVROPSKIH SKUPNOSTI* 17.12.1973

DIREKTIVA SVETA
z dne 22. novembra 1973
o približevanju zakonodaje držav članic v zvezi z metodami preskušanja biorazgradljivosti anionskih površinsko aktivnih snovi

(73/405/EGS)

SVET EVROPSKIH SKUPNOSTI JE

ob upoštevanju Pogodbe o ustanovitvi Evropske gospodarske skupnosti in zlasti člena 100 Pogodbe,

ob upoštevanju Direktive Sveta z dne 22. novembra 1973 [1] o približevanju zakonodaje držav članic v zvezi z detergenti in zlasti člena 4 Direktive,

ob upoštevanju predloga Komisije,

ob upoštevanju mnenja Evropskega parlamenta [2],

ob upoštevanju mnenja Ekonomsko-socialnega odbora [3],

ker je za omogočanje državam članicam določitve ravni biorazgradljivosti anionske površinsko aktivne snovi priporočljivo uporabljati metode preskušanja, ki so za ta namen že v uporabi v nekaterih državah članicah; ker je v primeru spora biorazgradljivost treba preskušati po enotni metodi;

ker je glede približevanja zakonodaje držav članic v zvezi z detergenti treba predvideti ustrezna dovoljena odstopanja pri merjenju biorazgradljivosti, kakor je predvideno v členu 4 Direktive Sveta z dne 22. novembra 1973, da bi se upoštevala nezanesljivost preskusnih metod, ki bi lahko vodila do sklepov o zavrnitvi, kar bi lahko imelo pomembne gospodarske posledice, in ker je sklep o zavrnitvi treba sprejeti samo, če preskus pokaže raven biorazgradljivosti, nižjo od 80 %,

SPREJEL NASLEDNJO DIREKTIVO:

Člen 1

Ta direktiva obravnava metode preskušanja biorazgradljivosti anionskih površinsko aktivnih snovi.

Člen 2

V skladu z določbami člena 4 Direktive Sveta z dne 22. novembra 1973 ob ustreznem upoštevanju nezanesljivosti preskusnih metod države članice prepovejo dajanje v promet in uporabo detergenta na svojem ozemlju, če je raven biorazgradljivosti tega detergenta manjša od 80 %, kar se določi z enotnim preskusom v skladu z eno od naslednjih metod:

— po metodi, ki se uporablja v Franciji, odobreni z odredbo z dne 11. decembra 1970, objavljeni v „Journal Officiel de la République française“ št. 3 z dne 5. januarja 1971, in po poskusnem standardu T 73-260 februarja 1971, ki ga je objavila „Association française de normalisation“ (AFNGR);

— po metodi, ki se uporablja v Zvezni republiki Nemčiji, odobreni z uredbo „Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln“ z dne 1. decembra 1962, objavljeni v Bundesgesetzblatt, del I, stran 698;

— po metodi OECD, objavljeni v tehničnem poročilu OECD z dne 29. decembra 1970 o „Določanju biorazgradljivosti anionskih sintetičnih površinsko aktivnih snovi“.

Člen 3

Po postopku iz člena 5(2) Direktive Sveta z dne 22. novembra 1973 mnenje laboratorija o anionskih površinsko

(1) UL L 347, 17.12.1973, str. 51.
(2) UL C 10, 5.2.1972, str. 29.
(3) UL C 89, 23.8.1972, str. 13.

aktivnih snoveh temelji na „potrdilnem preskusnem postopku“ iz metode OECD, opisane v Prilogi k tej direktivi.

Člen 4

1. Države članice sprejmejo zakonske in druge predpise, potrebne za uskladitev s to direktivo, v osemnajstih mesecih po njeni notifikaciji in o tem takoj obvestijo Komisijo.

2. Države članice zagotovijo, da bo Komisija obveščena o besedilu temeljnih določb nacionalne zakonodaje, sprejete na področju, ki ga ureja ta direktiva.

Člen 5

Ta direktiva je naslovljena na države članice.

V Bruslju, 22. novembra 1973

Za Svet

Predsednik

J. KAMPMANN

PRILOGA

DOLOČANJE BIORAZGRADLJIVOSTI ANIONSKIH POVRŠINSKO AKTIVNIH SNOVI

REFERENČNA METODA

POGLAVJE I

1.1 **Oprema za merjenje**

Postopek merjenja uporablja majhno aparaturo z aktivnim blatom, prikazano na sliki 1 in bolj podrobno na sliki 2.

Opremo sestavljajo posoda za shranjevanje A za sintetično odplako, dozirna črpalka B, prezračevalna posoda C, posoda za usedanje D, zračna črpalka E za recikliranje aktivnega blata in posoda F za zbiranje obdelane odplake.

Posodi A in F morata biti stekleni ali iz primerne prosojne plastike s prostornino najmanj 24 litrov. Črpalka B mora vzdrževati konstanten pretok sintetične odplake v prezračevalno posodo; med običajnim delovanjem ta posoda vsebuje 3 litre mešane tekočine. Sintran ventil za zrak G se obesi v posodo C na vrhu konusa. Količino vpihanega zraka skozi prezračevalnik je treba meriti z merilnikom pretoka.

1.2 **Sintetična odplaka**

Za preizkus se uporablja sintetična odplaka, tako da se pripravi 24 litrov raztopine (dnevno), ki v vsakem litru vode iz pipe vsebuje naslednje snovi:

160 mg peptona,

110 mg mesnega ekstrakta,

30 mg sečnine,

7 mg natrijevega klorida,

4 mg kalcijeva klorida, 2 H_2O,

2 mg magnezijeva sulfata, 7 H_2O, in

20 ± 2 mg metilen- modre aktivne snovi (MBAS).

MBAS se ekstrahira iz preskušanega proizvoda po postopku iz poglavja 2 (2.1.2). Vsak dan se pripravlja sveža sintetična odplaka.

1.3 **Priprava vzorcev**

1.3.1 Osnovni proizvodi, ki vsebujejo samo MBAS, se lahko preučijo v izvirnem stanju. Za pripravo preizkusne raztopine (M) je treba določiti vsebnost MBAS.

1.3.2 Pri sestavljenih detergentih se analizira vsebnost MBAS in mila. Izvede se alkoholna ekstrakcija v skladu z naslednjimi pogoji:

1.3.2.1 Ekstrakcija z izopropanolom, če vzorec vsebuje manj mila kakor MBAS (glej poglavje 2).

1.3.2.2 Ekstrakcija z izopropanolom in odstranitev mila, če vzorec vsebuje več mila kakor MBAS (gl. poglavje 2).

Za pripravo preskusne raztopine (M) mora biti znana vsebnost MBAS obeh ekstraktov.

1.4 **Delovanje aparature**

Najprej napolnimo prezračevalno posodo C in posodo za usedanje D s sintetično odplako. Višino posode D je treba določiti tako, da je prostornina v prezračevalni posodi C 3 litre. Nato vklopimo dovod zraka, zračno črpalko E in dozirno črpalko B. Sintetična odplaka mora teči skozi prezračevalno posodo C s hitrostjo enega litra na uro; tako dobimo srednji retenzijski čas 3 ur.

Dovod zraka je treba uravnati tako, da je vsebina posode C konstantno suspenzija, ob tem ko je vsebnost raztopljenega kisika najmanj 2 mg/L. Penjenje je treba preprečiti s primernimi sredstvi. Uporabljati se ne smejo sredstva proti penjenju, ki inhibirajo aktivno blato ali vsebujejo MBAS. Zračno črpalko E je treba namestiti tako, da se aktivno blato iz posode za usedanje nenehno in redno reciklira v prezračevalno posodo C. Blato, ki se nakopiči okoli vrha prezračevalne posode C, na dnu posode za usedanje D ali v procesu kroženja, je s krtačenjem ali drugim primernim sredstvom treba vrniti v obtok najmanj enkrat na dan. Če se blato ne poseda, njegovo gostoto lahko povečamo z dodajanjem 2-ml odmerkov 5 % raztopine železovega klorida, kar se po potrebi ponovi.

Odplaka iz posode za usedanje D se 24 ur zbira v posodi F, nato po temeljitem mešanju odvzamemo vzorec.

Posodo F moramo temeljito očistiti.

1.5 **Preverjanje merilne opreme**

Vsebnost MBAS (v mg/l) sintetične odplake se določi neposredno pred uporabo.

Vsebnost MBAS (v mg/l) odplake, zbrane v 24 urah v posodi F, moramo določiti analitično po enaki metodi, čim prej po zbiranju. Koncentracijo je treba določiti približno na 0,1 mg MBAS/l natančno.

Kot kontrola učinkovitosti procesa se vsaj dvakrat tedensko meri KPK filtrirane sintetične odplake v posodi A, kakor tudi KPK filtrata odplake, nakopičene v posodi F. Zmanjšanje kemijske potrebe po kisiku se izraža v odstotkih.

Zmanjšanje kemijske potrebe po kisiku se mora izravnati, ko se doseže približno redno dnevno zmanjšanje MBAS, tj. ob koncu uvajalnega obdobja, kot je prikazano na sliki 3.

Izgubo suhe snovi v aktivnem blatu v prezračevalni posodi pri žarjenju je treba določiti dvakrat tedensko (v g/l). Če je večja kakor 2,5 g/l, je treba prebitnoaktivno blato odstraniti.

Preizkus se izvaja pri sobni temperaturi; ta mora biti stalna in se ne sme nikoli znižati pod 18 °C ali presegati 30 °C.

1.6 **Izračun biorazgradljivosti**

Odstotek razgradnje MBAS je potrebno izračunati vsak dan na osnovi vsebnosti MBAS v mg/l sintetične odplake in ustrezne odplake, zbrane v posodi F.

Tako dobljeni rezultati razgradljivosti naj se predstavijo grafično, kot je prikazano na sliki 3 (Opomba 1.7.2).

Razgradljivost MBAS naj se izračuna kot aritmetična srednja vrednost rezultatov, dobljenih v obdobju 21 dni, ki sledi obdobju uvajanja, v katerem je bila razgradnja običajna in delovanje naprave brez motenj. V nobenem primeru aklimatizacija ne sme presegati šest tednov.

1.7 **Opombe**

1.7.1 Nekatere zakonodaje pri določanju biorazgradljivosti upoštevajo vsebnost mila.

1.7.2 V nekaterih primerih se sme dopustiti zmanjšanje pogostosti vzorčenja, recimo, 1 vzorec vsakih dva do tri dni, za izračun povprečja pa je treba uporabiti vsaj 14 rezultatov, zbranih prek 21 dni, navedenih v odstavku 1.6.

POGLAVJE 2

PREDHODNA OBDELAVA PROIZVODOV, NAMENJENIH PREIZKUŠANJU

2.1 **Alkoholni ekstrakt**

Namen ekstrakcije je odstraniti netopne in anorganske sestavine tržnega proizvoda, ki v nekaterih okoliščinah lahko motijo preskus razgradljivosti.

Kvantitativna odstranitev teh sestavin niti kvantitativna ekstrakcija aktivnih sestavin nista potrebni. V ekstraktu pa mora biti koncentriranih najmanj 90 % metilen-modro-aktivnih sestavin preskušanega proizvoda.

Za izdelavo alkoholnih ekstraktov sta primerni dve metodi, prva, ki uporablja etanol in druga, ki uporablja izopropanol. Izopropanolna metoda je zlasti primerna pri velikih količinah materiala, kakor to zahteva potrdilni preizkus.

2.1.1 *Etanolni ekstrakt*

2.1.1.1 Priprava vzorca

(i) Praški

Pripravimo vzorec s približno 250 g, bodisi z delitvijo na 4 dele ali v skladu z ISO priporočilom št. 607.

Vzorec uprašimo v gospodinjskem mlinčku z rotorjem, dokler ne dobimo prah z delci, ki niso večji od 200 mikronov.

Prah dobro premešamo in prenesemo v primerno posodo.

(ii) Tekočine

Stehtamo na 0,1 g natančno približno 40 g homogenizirane snovi in jo prenesemo v bučko z okroglim dnom, opisano pod 2.1.1.2 (iii) spodaj.

Dodamo 50 ml etanola (2.1.1.2) (ii) in uparimo do suhega nad vodno kopeljo, pri čemer izsesamo hlapne snovi, dokler med dvema zaporednima tehtanjema razlika ni večja od 0,1 g. Za tehtanje uporabljamo tehtnico z natančnostjo 0,01 g.

2.1.1.2 Priprava raztopine v etanolu

(i) Princip:

Etanolna ekstrakcija zadostne količine snovi za določitev vsebnosti mila ali drugih anionskih površinsko aktivnih snovi in za biološki preizkus.

(ii) Reagent:

95 % do 96 % etanol.

(iii) Oprema:

Običajna laboratorijska oprema, ki vključuje zlasti:

1 l bučko z okroglim dnom in kratkim vratom, z ženskim obrusom 29–32;

400 mm vertikalni hladilnik, z moškim obrusom 29–32;

10-20 mikronska frita, 1-litrsko merilno bučko.

2.1.1.3 Postopek

V 1-litrsko bučko damo znano maso E (tj. 40 g ± 1 g) snovi (2.1.1.1 (i)) ali pa uporabimo bučko, ki vsebuje posušen ekstrakt, pripravljen v skladu s točko 2.1.1.1 (ii.).

Dodamo 500 ml etanola (2.1.1.2 (ii)), namestimo hladilnik in pustimo refluktirati 15 minut. Odlijemo plast tekočine in jo z vsesavanjem vročo filtriramo skozi frito. Postopek dvakrat ponovimo z ostankom v bučki, pri tem vsakokrat uporabimo 200 ml etanola. Ekstrakte kvantitativno prenesemo v merilno bučko, dopolnimo z etanolom do 1 litra in dobro premešamo.

2.1.2 *Izopropanolni ekstrakt*

Količino, ki jo potrebujemo, da dobimo približno 50 g vsebnosti MBAS v ekstraktu izračunamo iz vsebnosti MBAS tržnega proizvoda. Ta količina zadostuje za dva potrdilna preizkusa.

2.1.2.1 Oprema

Glede na obseg postopka, potrebujemo:

Posode: s prostornino 3-25 l, npr. bučka z dolgim vratom ali emajlirana posoda.

Mešalniki: hitrorotirajoči mešalec s košaricami ali kroglico.

Presesalni filtri (Büchner). S premerom do 30 cm.

Presesalne bučke: s prostornino do 20 litrov.

Liji ločniki: s prostornino do 20 litrov.

Destilacijske bučke: s prostornino do 10 litrov.

Zbiralniki: s prostornino do 10 litrov.

Posoda iz porcelana: s premerom približno 20 cm.

Destilacijske kolone, hladilniki, vodne kopeli.

2.1.2.2 Reagenti

Destilirana ali demineralizirana voda.

Izopropanol, čist.

Kalijev karbonat (K_2CO_3), kemijsko čist.

Kalijev hidroksid (KOH), 10 % raztopina.

Natrijev sulfit (Na_2SO_3), čist, brezvodni.

2.1.2.3 Postopek

(i) Predhodna obdelava

Trdni tržni proizvodi: z destilirano vodo (2.1.2.4 (i)) jih zmešamo v fino pasto, da se zdrobijo morebitne še prisotne strukture (mešamo 10 minut). Na vsakih 100 g uporabljene vode dodamo 60 g kalijevega karbonata in nadaljujemo z mešanjem (10 minut) dokler se ne raztopi.

Tekoči ali poltekoči tržni proizvodi: z njimi v bistvu ravnamo kot s trdnimi. Tekoči del, ki se izgubi pri sušenju na vodni kopeli, kakor je določeno s predhodnim preskusom na približno 10 g snovi, se šteje kot vsebnost vode, tudi če so še prisotna hlapna organska topila. Količina dodanega kalijevega karbonata je odvisna od vsebnosti vode, kakor je določeno zgoraj.

Kisle suspenzije ali raztopine: nevtraliziramo z 10 % raztopino kalijevega hidroksida, preden dodamo kalijev karbonat.

Tržni proizvodi, ki vsebujejo razpoložljivi klor: ga pred nevtralizacijo zmanjšamo z dodajanjem natrijevega sulfita vodni suspenziji ali raztopini. Prebitek natrijevega sulfita ni škodljiv.

(ii) Ekstrakcija

Dodamo izopropanol, mešanico mešamo 30 minut in filtriramo s presesavanjem. Ostanek na presesalnem filtru večkrat izperemo z majhnimi količinami izopropanola. Filtrat, ki se mora v vakuumski bučki v vsakem primeru ločiti na dve plasti, z izopropanolom speremo v lij ločnik. Spodnjo vodno plast odlijemo in jo zavržemo; vrhnjo plast izopropanola filtriramo skozi nagubani filter papir v destilacijsko bučko in jo nad vodno kopeljo destiliramo v največji možni meri (2.1.2.4 (iii)). Ostanek destilacije kvantitativno prenesemo v porcelanasto skledo z izpiranjem z izopropanolom in vsebino koncentriramo nad vodno kopeljo z intenzivnim mešanjem. S postopkom koncentriranja nadaljujemo, dokler se dve zaporedni tehtanji v časovnem razmiku ene ure ne razlikujeta za manj kot 10 g. Ekstrakt raztopimo v vodi nad vodno kopeljo in določimo vsebnost MBAS te raztopine.

Nato:

$$\frac{\text{g MBAS raztopini ekstrakta}}{\text{g MBAS v tršnem proivzdu}} \times 100 = \text{\% MBAS izkoristek ekstrakcije}$$

2.1.2.4 Opombe

Pri izvajanju ekstrakcije je treba upoštevati naslednje:

(i) Tržni pripravki so tako raznoliki, da ni možno opredeliti optimalnega relativnega razmerja vode in izopropanola, ki se ju uporablja pri preskušanju danega proizvoda, ker se to razlikuje od primera do primera. Izkušnje pa kažejo, da so potrebne količine v okviru naslednjih razmerij:

Tržni proizvod: (delci na težo)	:	Voda: (delci na volumen)/	:	Izopropanol: (delci na volumen)/
1		0,5 – 2		1 – 2,5

Načeloma pa ni najvišjih mejnih vrednosti za vodo in izopropanol.

Bolj ko snov agregira v suspenzijo več vode je potrebno; voda se dodaja toliko časa, da na dnu med mešanjem ni nobene usedline.

Volumen uporabljenega izopropanola v praksi ne sme biti nižji od naslednjega:

Tržni proizvod: Izopropanol = 1 : 1

Večji volumen izopropanola je potreben, če vsebnost MBAS tržnega proizvoda močno presega 10 % ali če med mešanjem pride do hitrega ločevanja med izopropanolno in vodno fazo.

(ii) Vodna faza mora biti nasičena s kalijevim karbonatom; majhen prebitek ni škodljiv. Če je koncentracija kalijevega karbonata prenizka, se plasti ne ločijo ali pa v izopropanolni fazio stane preveč vode, kar oboje neugodno vpliva na postopek ekstrakcije.

(iii) Destilat izopropanola vsebuje vodo in se mora nasičiti s kalijevim karbonatom; spodnjo plast, ki se nato izloči, je treba zavreči. Preostali izopropanol se lahko uporablja za novo ekstrakcijo. Pri preskušanju tekočih tržnih proizvodov pa je dobljene destilate treba zavreči, ker so lahko prisotna druga topila.

2.2 **Izločitev mila iz izopropanolnega ekstrakta**

Preskušanje biorazgradljivosti MBAS tržnega proizvoda je lahko neuspešno četudi se uporablja izopropanolni ekstrakt (IPA). Krivulje degradacije po naravi lahko razgradljivih MBAS so potem lahko včasih podobne krivuljam slabo razgradljivih TBS. Pred preskušanjem razgradljivosti MBAS je treba izločiti milo, ki moti preizkus, iz alkoholnega ekstrakta.

Namen te tehnične zahteve je zagotoviti začetno odstranitev dokaj velikih količin mila iz IPA ekstrakta. Dobljeni ekstrakt se uporablja samo za preizkušanje razgradljivosti MBAS in se ne sme uporabljati za nadaljnja analizna določanja in separacije.

2.2.1 *Princip izločitve mila*

Dovolj veliko količino ekstrakta IPA, ki da najmanj 25 g MBAS, raztopimo v metanolu. Raztopino nakisamo s klorovodikovo kislino, da se sprostijo maščobne kisline iz mila. Po dodatku vode v razmerju 80: 20 metanol/voda, maščobne kisline ekstrahiramo s petroletrom, ekstrakt pa zavržemo. Fazo voda-metanol ponovno naalkalimo in uparimo do suhega.

Suhi ostanek uporabimo neposredno za preskus razgradljivosti, potem ko smo določili vsebnost MBAS.

2.2.2 *Postopek*

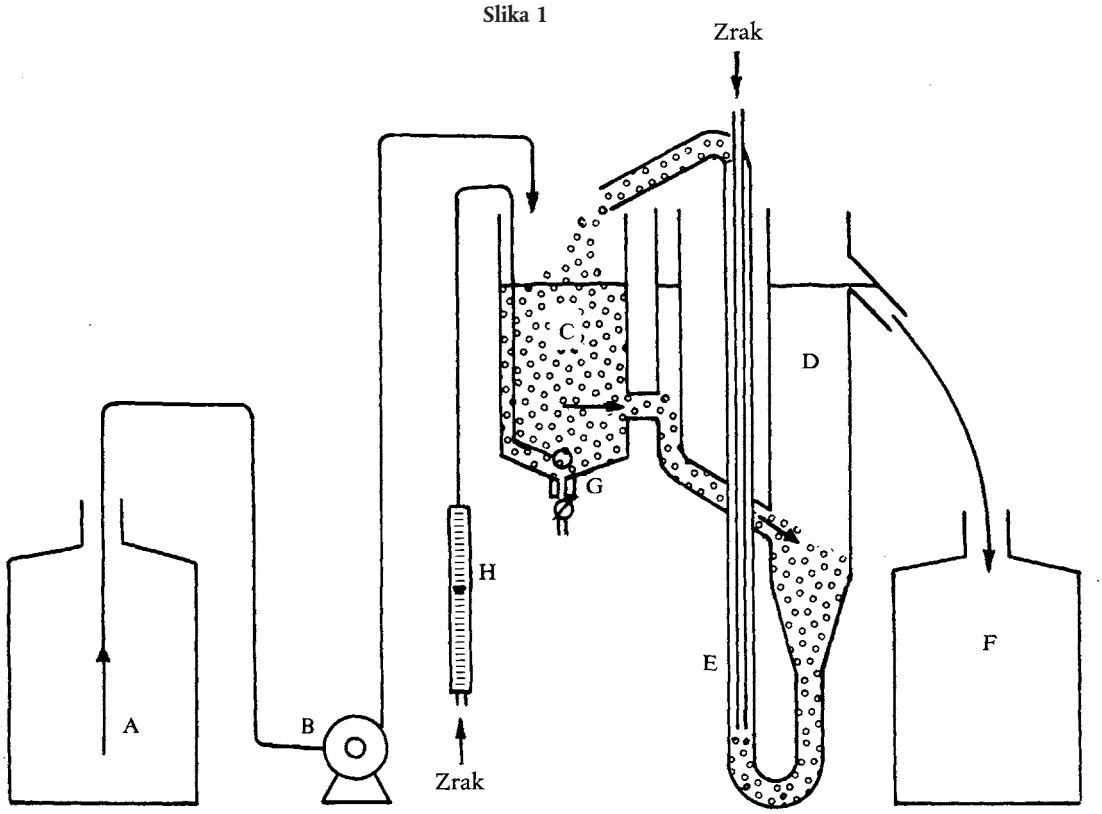
V 2-litrski erlenmajerici raztopimo količino ekstrakta IPA, ki vsebuje najmanj 30 g MBAS, v 100 ml metanola med rahlim segrevanjem. Dodamo skupaj 800 ml metanola in nato 5 do 10 kapljic raztopine bromofenol modro (0,04 %) in titriramo do pH 3 (rumeno obarvanje) z 2N klorovodikovo kislino. Ob upoštevanju volumna dodane klorovodikove kisline dopolnimo z destilirano vodo do skupaj 1 litra. Raztopina bromofenol modro: 0,4 g bromofenol modre raztopimo v 200 ml 96 % etanola in dopolnimo z destilirano vodo do enega litra.

Za ekstrakcijo maščobnih kislin raztopino stresamo enkrat s 300 ml in dvakrat z 200 ml n-heksanom v liju ločniku primernih dimenzij. Po potrebi se ekstrakcija lahko izvaja tudi v več manjših lijih ločnikih. Če se pojavijo motne vmesne plasti, se te dodajo k spodnji fazi v prvih dveh ekstrakcijah in k vrhnji fazi v zadnji ekstrakciji. Če povprečni volumen raztopine ne zadostuje za raztopitev in ekstrakcijo zaradi zelo visokih vsebnosti mila, se lahko uporabijo ustrezni večkratniki količine.

Frakcije n-heksana zbiramo in jih izperemo z 200-ml mešanico metanola in vode (80: 20). Motne vmesne plasti ostanejo v fazi n-heksana, ki jo zavržemo.

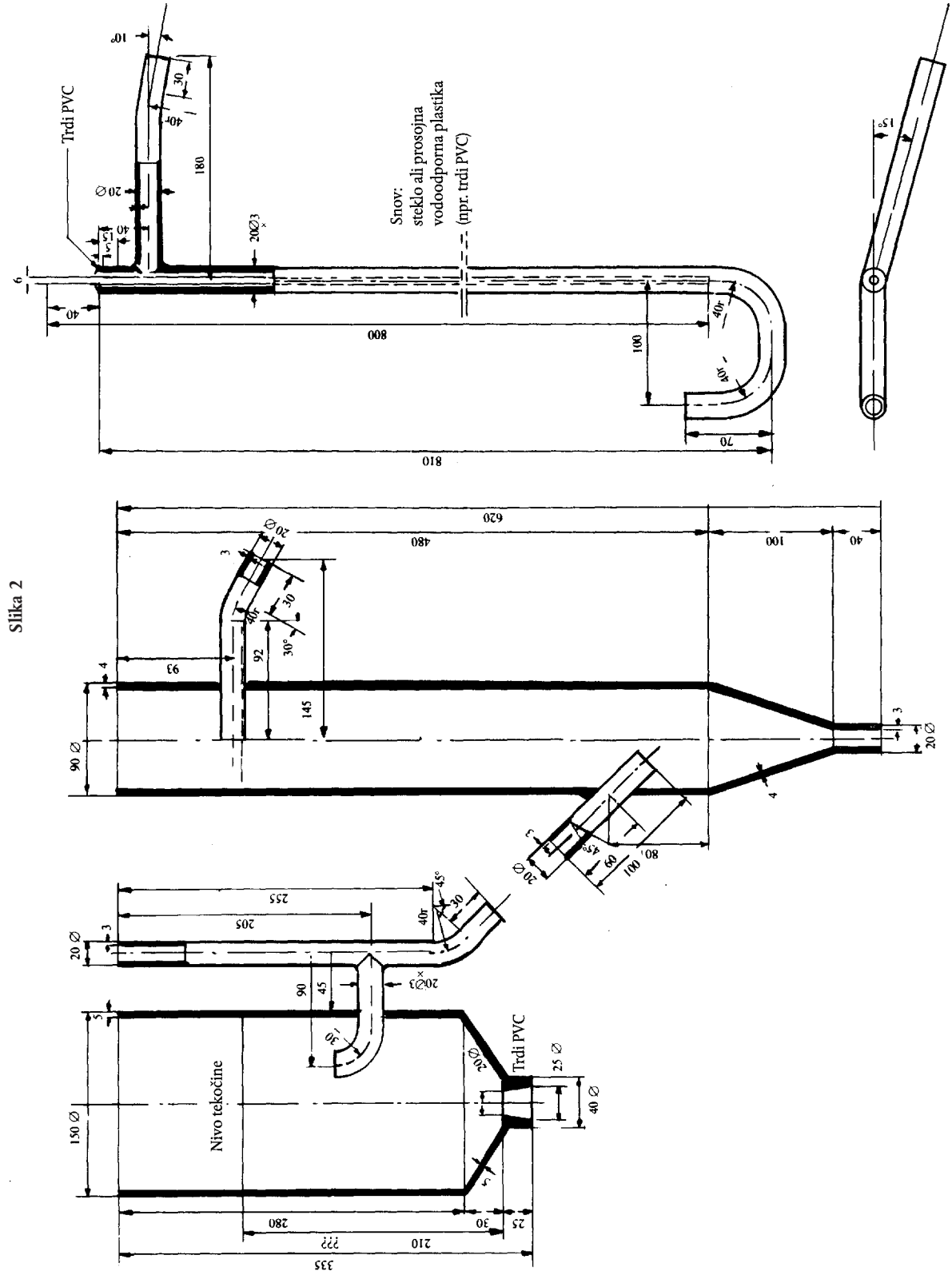
Frakcije metanola in vode zbiramo in jih titriramo do pH 9 z natrijevim hidroksidom 1N v prisotnosti fenolftaleina. Raztopino koncentriramo v vodni kopeli dokler metanol ne izpari in ekstrakt ponovno raztopimo v vodi nad vodno kopeljo. Vsebnost MBAS te raztopine nato določimo po zgoraj opisanem postopku.

Slika 1



A. Posoda za shranjevanje
B. Dozirna črpalka
C. Posoda za prezračevanje (s 3-litrsko prostornino)
D. Posoda za usedanje
E. Zračna črpalka
F. Posoda za zbiranje
G. Prezračevalnik
H. Merilnik pretoka zraka

Slika 2


Trdi PVC
Snov:
steklo ali prosojna
vodoodporna plastika
(npr. trdi PVC)
Nivo tekočine
Trdi PVC

Slika 3

Izračun biorazgradljivosti— potrdilni preizkus

