

RÅDETS DIREKTIV

af 22. november 1973

om harmonisering af medlemsstaternes lovgivning om kontrolmetoderne for de anion-
aktive overfladeaktive stoffers biologiske nedbrydningsevne

(73/405/EØF)

RÅDET FOR DE EUROPÆISKE
FÆLLESSKABER HAR

UDSTEDT FØLGENDE DIREKTIV:

Artikel 1

under henvisning til traktaten om oprettelse af Det
europæiske økonomiske Fællesskab, særlig artikel 100,

Dette direktiv angår kontrolmetoder for de anionak-
tive overfladeaktive stoffers biologiske nedbrydnings-
evne.

under henvisning til Rådets direktiv af 22. novem-
ber 1973 om harmonisering af medlemsstaternes lov-
givning om vaske- og rengøringsmidler ⁽¹⁾, særlig
artikel 4,

Artikel 2

under henvisning til forslag fra Kommissionen,

I overensstemmelse med bestemmelserne i artikel 4 i
direktiv af 22. november 1973, og under hensyn til
kontrolmetodernes usikkerhed forbyder medlems-
staterne omsætning og benyttelse på deres territorier
af et vaske- og rengøringsmiddel, hvis måling af
størrelsen af biologisk nedbrydningsevne for dette
vaske- eller rengøringsmiddel giver et resultat på
mindre end 80 %, idet denne måling foretages ved en
enkelt analyse ifølge en af følgende metoder.

under henvisning til udtalelse fra Europa-Parlamen-
tet ⁽²⁾,

under henvisning til udtalelse fra Det økonomiske og
sociale Udvalg ⁽³⁾, og

ud fra følgende betragtninger:

For at tillade medlemsstaterne at måle størrelsen af
de anionaktive overfladeaktive stoffers biologiske
nedbrydningsevne er det belejligt at henvise til kon-
trolmetoder, som allerede bliver benyttet til dette i
visse medlemsstater. I tilfælde af indvendinger er det
på den anden side nødvendigt, at kontrollen af den
biologiske nedbrydningsevne bliver foretaget efter en
fælles referencemetode;

— metode gældende i Frankrig stadfæstet ved arrêté
af 11. december 1970 offentliggjort i »Journal
officiel de la République française« nr. 3 af 5.
januar 1971 og forsøgsnorm T 73/-260 af fe-
bruar 1971 udgivet af Det franske Standardise-
ringskontor (AFNOR),

— metode gældende i forbundsrepublikken Tyskland
stadfæstet ved »Verordnung über die Abbaubar-
keit von Detergentien in Wasch- und Reinigungs-
mitteln« af 1. december 1962, offentliggjort i
»Bundesgesetzblatt« 1962. 1. del, s. 698,

— OECD-metode offentliggjort i OECD's tekniske
rapport af 29. december 1970 angående »Bestem-
melsen af de anionaktive syntetiske overfladeak-
tive stoffers biologiske nedbrydningsevne «

således bør man, som foreskrevet i artikel 4 i direktiv
af 22. november 1973, fastsætte passende tolerancer
på målingen af den biologiske nedbrydningsevne for
at sikre sig mod kontrolmetodernes usikkerhed, som
kunne føre til beslutninger om kassering, som kunne
have betydelige økonomiske følger; en beslutning om
kassering skal således ikke tages, medmindre en ana-
lyse påviser en størrelse af biologisk nedbrydnings-
evne på mindre end 80 %,

Artikel 3

Inden for rammerne af den fremgangsmåde, der er
defineret i artikel 5, stk. 2 i direktiv af 22. november
1973 fremsættes laboratoriets erklæring med hensyn

⁽¹⁾ Se side 51 i denne Tidende.

⁽²⁾ EFT nr. C 10 af 5. 2. 1972, s. 29.

⁽³⁾ EFT nr. C 89 af 23. 8. 1972, s. 13.

til de anionaktive overfladeaktive stoffer på grundlag af den referencemetode, der er indført ved OECD-medodens »kontrolprøve« beskrevet i bilaget til dette direktiv.

Artikel 4

1. Medlemsstaterne sætter de nødvendige administrative eller ved lov fastsatte bestemmelser i kraft, for at efterkomme dette direktiv inden for 18 måneder fra dets meddelelse og underretter omgående Kommissionen herom.

2. Medlemsstaterne drager omsorg for at meddele Kommissionen ordlyden af vigtige bestemmelser i

national ret, som de vedtager inden for rammerne af dette direktiv.

Artikel 5

Dette direktiv er rettet til medlemsstaterne.

Udfærdiget i Bruxelles, den 22. november 1973.

På Rådets vegne

J. KAMPMANN

Formand

BILAG

BESTEMMELSE AF DE ANIONAKTIVE OVERFLADEAKTIVE STOFFERS BIOLOGISKE NEDBRYDNINGSEVNE

REFERENCEMETODE

KAPITEL I

1.1. Nødvendigt udstyr

Målemetoden er baseret på anvendelse af et renseanlæg med aktiveret slam, der er skematiseret i fig. 1 og nærmere beskrevet i fig. 2.

Udstyret består af en beholder A til opbevaring af det kunstige spildevand, en doseringspumpe B, en udluftningsbeholder C, en skilleapparat D, en trykluftpumpe E til returløb af det aktiverede slam og en beholder F til opsamling af det behandlede spildevand.

Beholderne A og F skal være enten af glas eller af et egnet transparent plasticmateriale og rumme mindst 24 liter. Pumpen B skal sikre udluftningsbeholderen en regelmæssig tilførsel af det kunstige slam; under normale anvendelsesforhold skal denne beholder indeholde 3 liter blanding. Et sintret glas G der benyttes til udluftning, er anbragt i beholderen C øverst i dennes nedre kegle. Den luftmængde, der blæses ind af udluftningsanordningen, skal måles ved hjælp af en måler H (flowmeter).

1.2. Kunstigt spildevand

Til udførelse af denne test benytter man syntetisk spildevand, som består af 24 liter (svarende til gennemløbsmængden pr. dag) af en opløsning, som indeholder følgende stoffer pr. liter vandværksvand:

- 160 mg pepton
- 110 mg kødekstrakt
- 30 mg urinstof
- 7 mg natriumklorid
- 4 mg calciumklorid, 2 H₂O
- 2 mg magniumsulfat 7 H₂O og
- 20 ± 2 mg vaskeaktive stoffer (MBAS)

Man ekstraherer MBAS af det testede produkt der skal undersøges ifølge den i kapitel 2 (2.1.2.) angivne metode. Det kunstige spildevand fremstilles dagligt.

1.3. Tilberedning af prøver

- 1.3.1. Grundprodukterne, som udelukkende indeholder MBAS, kan afprøves i uændret form. MBAS-indholdet skal doseres med henblik på at kunne fremstille den til testen anvendte opløsning (M).
- 1.3.2. Når det drejer sig om sammensatte vaske- og rengøringsmidler foretages en bestemmelse af MBAS- og sæbeindhold. Man foretager en ekstraktion med alkohol under følgende betingelser:
 - 1.3.2.1. Ekstraktion med osopropanol, hvis sæbeindholdet er lavere end MBAS-indholdet (se kapitel 2).
 - 1.3.2.2. Ekstraktion med isopropanol og udskillelse af sæbe, hvis prøven indeholder mere sæbe end MBAS (se kapitel 2).

Udvidningsprodukterne tørres, og man bestemmer deres MBAS-indhold med henblik på at kunne fremstille opløsningerne (M).

1.4. Anlæggets virkemåde

Først fylder man udluftningsbeholderen C og skilleapparatet D med kunstigt spildevand. Skilleapparatet D skal fastgøres i en sådan højde, at udluftningsbeholderen C kan indeholde 3 liter. Derefter sætter man lufttilførselsanordningen, trykluft- og doseringspumperne E og B i gang. Det kunstige udløbsprodukts gennemløbsmængde pr. time i udluftningsbeholderen C er på 1 liter svarende til en gennemsnitlig opholdstid af størrelsesordenen 3 timer.

Man skal justere udluftningen på en sådan måde, at indholdet i beholderen C holdes konstant i opslemmet tilstand, og at det minimale opløste iltindhold er 2 mg pr. liter. Man skal forhindre skumdannelse ved hjælp af egnede midler; man må dog ikke anvende anti-skummidler, som har en hæmmende virkning på det aktive slam, eller som indeholder MBAS. Pumpen E skal justeres således, at der i udluftningsbeholderen C opretholdes et vedvarende og regelmæssigt returløb af aktiveret slam fra skilleapparatet. Det slam, der har samlet sig øverst i udluftningsbeholderen C, på bunden af skilleapparatet D eller i slangerne, skal igen bringes i omløb mindst én gang daglig ved hjælp af børstning eller enhver anden egnet fremgangsmåde. Såfremt slammet ikke samler sig, kan man tilsætte en 5 % ferrichloridopløsning 2 ml ad gangen, om nødvendigt flere gange.

Spildevandet fra skilleapparatet D opsamles i beholderen F i løbet af 24 timer; derefter udtager man en prøve efter at have foretaget en nøje homogenisering af blandingen. Beholderen F skal renses omhyggeligt.

1.5. Kontrol af måleanordningen

Det kunstige spildevandsindhold af MBAS (udtrykt i mg/l) bestemmes umiddelbart før anvendelse.

Indholdet af MBAS (udtrykt i mg/l) i spildevandet, der er opsamlet i løbet af 24 timer i beholderen F, skal analyseres efter samme metode så hurtigt som muligt efter prøveudtagningen. Koncentrationen skal måles med en nøjagtighed på 0,1 mg MBAS pr. l.

For at kontrollere at processen forløber tilfredsstillende, måler man mindst to gange om ugen COD for det kunstige spildevand, som oplagres i beholderen A, samt den tilsvarende faktor for det i beholderen F opsamlede spildevand. COD bestemmes efter filtrering. Faldet i COD udtrykkes i procent.

Faldet i COD vil kunne stabiliseres, når den daglige nedbrydning af MBAS er nogenlunde regelmæssig, d.v.s. ved slutningen af igangsættelsesfasen angivet i fig. 3.

Tørstofindholdet af det aktiverede slam i udluftningsbeholderen skal bestemmes to gange om ugen (udtrykt i g/l). Hvis dette overstiger 2,5 g/l, skal man udskille det overskydende aktiverede slam.

Testen foretages ved rumtemperatur; denne temperatur skal være nogenlunde jævn, d.v.s. aldrig falde under 18°C og ikke overstige 30°C.

1.6. Beregning af den biologiske nedbrydningsevne

Nedbrydningsgraden af MBAS udtrykt i procent skal beregnes daglig på grundlag af MBAS-indholdet i det kunstige spildevand (udtrykt i mg/l) og i det tilsvarende spildevand, der opsamles i beholderen F.

De nedbrydningsstal man får, skal fremstilles grafisk som vist i fig. 3 (tillæg 1.7.2.).

MBAS' biologiske nedbrydningsevne svarer til gennemsnittet af de tal, der er opnået i løbet af de 21 dage, som følger efter igangsættelsesfasen, inden for dette første tidsrum skal nedbrydningen have været regelmæssig, og anlægget skal have virket uden nogen-
somhelst afbrydelse. Processens tilpasningstid må under ingen omstændigheder overstige seks uger.

1.7. Bemærkninger

1.7.1. Visse lovgivninger tager hensyn til sæbeindholdet under beregningen af den biologiske nedbrydningsevne.

1.7.2. I visse tilfælde kan prøveudtagningshyppigheden begrænses og reduceres til én prøveudtagning hver anden eller tredje dag. Til beregning af gennemsnittet benyttes dog resultaterne fra mindst 14 dagsprøver fordelt over den i punkt 1.6. omtalte periode på 21 dage.

KAPITEL 2

FORBEHANDLING AF DE PRODUKTER, DER SKAL UNDERSØGES

2.1. Alkoholekstraktion

Formålet med ekstraktionen er at udskille de uopløselige og uorganiske bestanddele af handelsprodukter, da førstnævnte i givet fald kan virke forstyrrende på nedbrydnings-testen.

En kvantitativ udskillelse er ikke mere påkrævet end en kvantitativ overførelse i ekstraktet af rensedmidlets aktive bestanddele. Man bør imidlertid tilsigte en koncentration i ekstraktet svarende til mindst 90 % af de stoffer, der reagerer over for metylenblåt, og som er til stede i det produkt, der skal afprøves.

Ekstraktion kan foretages på to forskellige måder, nemlig dels med ethanol dels med isopropanol. Isopropanolmetoden er særlig velegnet, når det drejer sig om at udvinde store mængder stoffer, som det er tilfældet med kontrolprøven.

2.1.1. Ethanolekstraktion

2.1.1.1. Prøvefremstilling

(i) Produkter i pulverform:

Der fremstilles en repræsentativ prøve på ca. 250 g enten ved hjælp af fjerdedels-neddelingsmetoden eller ifølge fremgangsmåden ISO nr. 607.

Denne prøve anbringes i en knivmølle af husholdningstype, således at det opnåede pulver ikke fremviser partikelstørrelser, der overstiger 200 microns.

Pulveret homogeniseres omhyggeligt og opbevares i et lukket glas.

(ii) Flydende produkter:

Der afvejes ca. 40 g af det homogeniserede produkt med en nøjagtighed på 0,1 g, der hældes i en kolbe som beskrevet under 2.1.1.2. (iii).

Der tilsættes 50 ml ethanol — 2.1.1.2. (ii) —. Der inddampes til tørhed i dampbad, idet man opsuger dampene ved let undertryk, indtil to på hinanden følgende afvejninger ikke afviger med mere end 0,1 g. Afvejningerne kan foretages på enhver egnet vægt med en nøjagtighed på 0,01 g.

2.1.1.2. Fremstilling af ethanolbasisopløsning

(i) Princip:

Der foretages en ekstraktion med ethanol på en mængde produkt, der er tilstrækkelig stor til bestemmelse af henholdsvis sæbeindhold og alle de anionaktive stoffer, som ikke tilhører sæbetypen, samt til biologiske afprøvninger.

(ii) Reagens:

95-96 % ethanol.

(iii) Udstyr:

Almindeligt laboratorieudstyr, specielt:

en rund 1-liter-bundkolbe med kort hals og hunslib 29-32, en lige svaler med en længde af 400 mm og hunslib 29-32, et sintret glasfilter med en porøsitet på 10-20 microns, en 1-liter-målekolbe.

2.1.1.3. Fremgangsmåde

Anbring 40 ± 1 g produkt — 2.1.1.1. (i) — i 1-liter-kolben eller tag kolben, der indeholder den tørre ekstrakt fremstillet under punkt 2.1.1.1. (ii). E er prøvens vægt udtrykt i gram.

Der tilsættes 500 ml ethanol — 2.1.1.2. (ii) —; svaleren anbringes, og derefter koges prøven i 15 minutter med tilbagestrømning, det dekanterede lag filtreres på sintret glas ved svagt undertryk under opvarmning. Behandlingen gentages to gange på den remanens, som er i kolben, hver gang med 200 ml ethanol. De forskellige ekstrakter og renservæsken fra filtret opsamles i målekolben. Der fyldes op til 1 liter med ethanol og derefter kan der homogeniseres.

2.1.2. Ekstraktion med isopropanol

Den mængde, der skal behandles, beregnes ud fra handelsproduktets MBAS-indhold, således at man får en ekstraktmængde på ca. 50 g, der er tilstrækkelig til to kontrolprøver.

2.1.2.1. Udstyr

Alt efter prøvens størrelse anvendes:

Beholdere, der kan rumme 3 til 25 l, f.eks. flasker ned bred hals og emailjerede kar.

Turbomixere eller kuglemøller.

Büchnerfiltertragte med en diameter op til 30 cm.

Vakuumbolter op til 20 liters indhold.

Skilletragte op til 20 liters indhold.

Destillationsrundkolbe op til 10 liters indhold.

Samlebeholdere op til 10 liters indhold.

Porcelænsdigler med en diameter på ca. 20 cm.

Destillationssøile, svalere, dampbade.

2.1.2.2. Reagenser

Destilleret vand eller vand af lignende renhed Isopropanol, kemisk ren.

Kaliumkarbonat (K_2CO_3), kemisk ren.

Kaliumhydroxyd (KOH), 10 % opløsning.

Natriumsulfit (Na_2SO_3), kemisk ren, vandfri.

2.1.2.3. Fremgangsmåde

(i) Forbehandling

Faste stoffer: der fortyndes med destilleret vand — 2.1.2.4. (i) —, til man får en flydende konsistens med henblik på at kunne sondeklumperne (udrøring i 10 minutter). For hver 100 g anvendt vand tilsættes 60 g kaliumkarbonat, og der omrøres, indtil stoffet er opløst (10 minutter).

Flydende eller pastose produkter: der foretages i princippet samme type behandling, som det er tilfældet med de faste produkter. Den flydende bestanddel, som kan destilleres på dampbad, og som bestemmes ved en forudgående afprøvning på ca. 10 g produkt, skal betragtes som vandindholdet uanset den eventuelle tilstedeværelse af flygtige organiske opløsningsmidler. I forhold til det målte vandindhold skal prøven tilsættes en vis mængde kaliumkarbonat.

Sure produkter: suspensionerne eller de vandige opløsninger neutraliseres ved tilsætning af kaliumhydroxydopløsningen à 10 % før tilsætning af kaliumkarbonat.

Produkter, som indeholder aktivt klor: det tilstedeværende klor nedbrydes ved tilsætning af natriumsulfit til den klorholdige suspension eller opløsning, før man foretager neutralisering. Et overskud af natriumsulfit er uden betydning.

(ii) Ekstraktion

Derefter tilsættes isopropanol, og der omrystes i 30 minutter. Dernæst filtreres blandingen under vakuum. Remanensen, der ligger på Büchnertragten, skylles flere gange med isopropanol i små mængder. Filtratet, som under alle omstændigheder skal deles i to lag i vakuumbolten, overføres til en skilletragt. Der skylles med isopropanol. Det nederste vandige lag aftappes og bortkastes. Det øverste alkoholholdige lag filtreres på foldfilter og hældes over i en destillationskolbe. Isopropanol destilleres — 2.1.2.4. (iii) — på dampbad så meget som muligt. Destillationsresten overføres kvantitativt til en porcelænsdigel, og der skylles med isopropanol. Diglens indhold inddampes på dampbad under hyppig omrystning. Inddampningen betragtes som afsluttet, når to på hinanden følgende afvejninger, foretaget med en times mellemrum, viser en afgivelse på mindre end 10 g. Ekstraktet opløses i vand på dampbad. Denne opløsnings MBAS-indhold bestemmes.

Følgende formel anvendes:

$$\frac{\text{g MBAS i ekstraktopløsningen}}{\text{g MBAS i handelsproduktet}} \times 100 = \text{ekstraktionsydelse udtrykt i \% MBAS}$$

2.1.2.4. Bemærkninger

Under udførelse af ekstraktionen bør der tages hensyn til følgende angivelser:

- (i) På grund af den varierende sammensætning af vaske- og rengøringsmidler er det umuligt at angive et fast blandingsforhold, der normalt gælder for vand- og isopropanolmængder, og som med fordel kan benyttes til afprøvning af et bestemt produkt. Erfaringsmæssigt ved man, at de nødvendige mængder varierer i nedennævnte proportioner (udtrykt i dele):

Vaske- og rensmiddel efter (vægt)	Vand efter (volumen)	Isopropanol efter (volumen)
1	0,5-2	1-2,5

Imidlertid er der som regel ingen øverste grænser m.h.t. vand- og isopropanoltilsætning.

Jo mere tyktflydende suspensionen er, desto større er vandbehovet. Man bør tilsætte tilstrækkeligt vand for at hindre den eventuelle dannelse af et bundfald efter omrøringen.

Den fornødne mængde isopropanol bør ikke være mindre end følgende blandingsforhold:

Vaske- og rengøringsmiddel/isopropanol = 1/1

En større mængde isopropanol er påkrævet, når handelsproduktets MBAS-indhold overstiger 10 % i betydelig grad eller, hvis man under omrøringen konstaterer en hurtig fasedeling.

- (ii) Vandet skal være mættet med kaliumkarbonat. Et ubetydeligt overskud af sidstnævnte stof er uden betydning. Hvis kaliumkarbonatkonzentrationen er for lav, sker der enten, at fasedelingen ikke finder sted, eller isopropanolfasen forbliver for vandholdig, hvilket virker forstyrrende på ekstraktionsydelsen.
- (iii) Destilleret isopropanol indeholder vand og kan mættes med kaliumkarbonat. Det derved udskilte nederste lag skal fjernes. Den resterende isopropanolmængde kan benyttes til en ny ekstraktion. Destillater, som stammer fra behandling af prøver i flydende form, og som kan tænkes at indeholde andre opløsningsmidler, skal kasseres.

2.2. Sæbeudskillelse i isopropanolopløsningen

Afprøvningen af den biologiske nedbrydningsevne af et markedsført vaske- og rengøringsmiddel kan blive forvansket, selv om man anvender et isopropanolekstrakt. Nedbrydningskurverne, som er karakteristiske for et produkt, der er let at nedbryde biologisk, fremviser undertiden en form mage til den man opnår med et produkt, der er vanskeligt at nedbryde (TBS). Før man kontrollerer MBAS' biologiske nedbrydningsevne, er det nødvendigt at fjerne en betydelig del sæbe fra isopropanolekstraktet, da førstnævnte stof kan virke forstyrrende på det endelige resultat.

Nedennævnte forskrift er fastsat for at muliggøre udskillelse af store mængder sæbe fra isopropanolekstraktet ved hjælp af en laboratoriefremgangsmåde. Det ekstrakt man får anvendes kun til afprøvning af MBAS' nedbrydningsevne iog ikke til yderligere udskillelser eller analytiske bestemmelser.

2.2.1. Princip

Der opløses en tilstrækkelig mængde isopropanolekstrakt i metanol, således at man har mindst 25 g MBAS til rådighed. Opløsningen gøres sur ved hjælp af saltsyre; for at man kan frigøre fedtsyrer fra sæben. Der tilsættes vand, indtil forholdet metanol/vand når 80-20, og derefter foretages en fedtsyreekstraktion med hexan. Det opnåede ekstrakt kastes bort. Metanol-vandfasen gøres på ny alkalisk og derefter inddampes til fuldstændig tørhed.

Man anvender den tørre rest i uændret form til nedbrydningsafprøvning efter bestemmelse af dens MBAS-indhold.

2.2.2. Fremgangsmåde

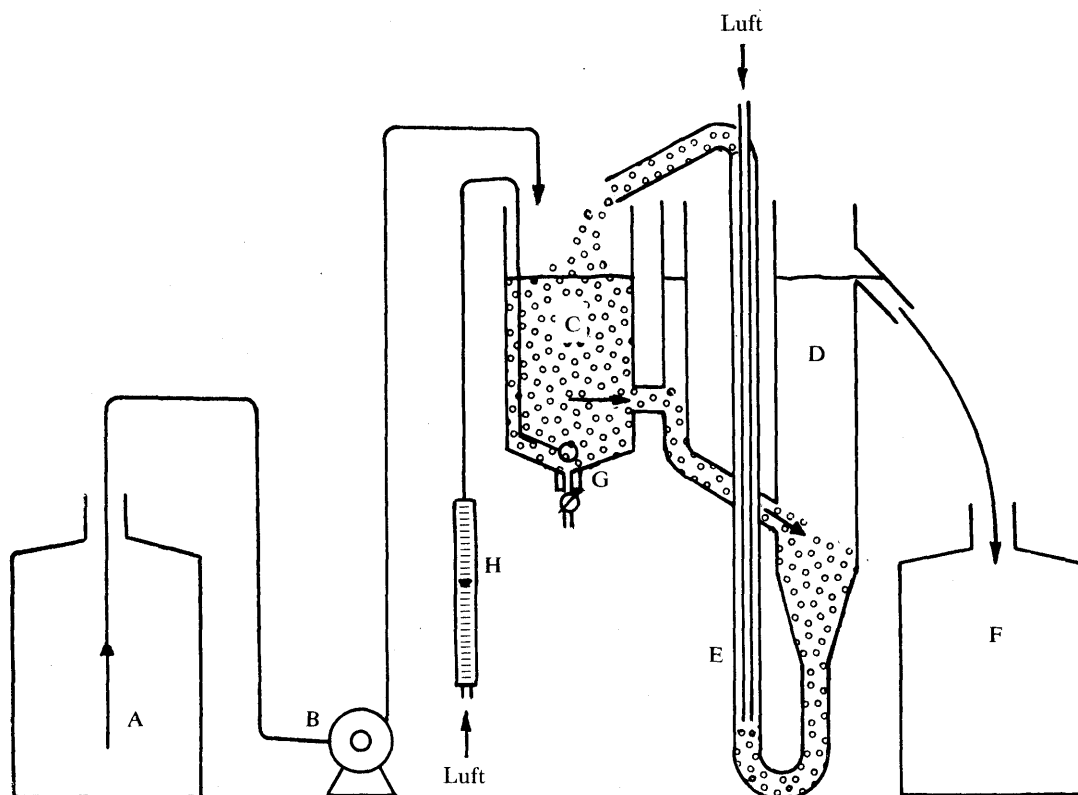
I en 2-liter-erlenmeyerkolbe med ca. 100 ml metanol opløses under moderat opvarmning en vis mængde isopropanolekstrakt, som indeholder mindst 30 g MBAS. Efter tilsætning af ialt 800 ml metanol tilsættes 5-10 dråber af en bromfenolblå opløsning (0,04 %) (bromfenolblå opløsning: 0,4 g bromfenolblå opløses i 200 ml 96 % ethanol, og der fyldes op til 1 000 ml med destilleret vand) og pH-værdien justeres til 3 (gul farve) ved tilsætning af saltsyre 2 N. Der fyldes op med destilleret vand til i alt 1 000 ml indbefattet det i forvejen tilsatte volumen saltsyre.

Til udvinding af fedtsyrer anbringer man opløsningen i en skilletragt af passende størrelse og ryster én gang med 300 ml n-hexan efterfulgt af to gange med 200 ml n-hexan. Udvingen kan også foretages i flere små skilletragte. Hvis der dannes uklare mellemlag, overføres disse til det nederste lag under de to første udvindinger og til det øverste lag under sidste udvinding. I tilfælde af et særdeles højt sæbeindhold anvendes større mængder opløsningsmiddel hvis dettes volumen er utilstrækkeligt til at sikre en god opløsning og ekstraktion.

N-hexan-fraktionerne samles og skylles med 200 ml af en metanolvandblanding (i forholdet 80-20). De uklare mellemlag efterlades i n-hexanfasen og bortkastes.

Metanol/vand-fraktionerne samles og pH-værdien justeres til 9 ved tilsætning af natriumhydroxydopløsning 1 N med tilstedeværelse af phenolphthalein. Opløsningen koncentrerer på dampbad, indtil metanol er fordampet. Ekstraktet opløses på ny i vand på dampbad. Denne opløsnings MBAS-indhold bestemmes ved den før beskrevne metode.

Fig. 1



- A. En beholder til opvarming af det kunstige spildevand
- B. Doseringspumpe
- C. Udluftsbeholder (3 l. indhold)
- D. Skilleapparat
- E. Trykluftpumpe
- F. Beholder til opsamling af det behandlede spildevand
- G. Udluftsanordning
- H. Flowmeter

Fig. 2

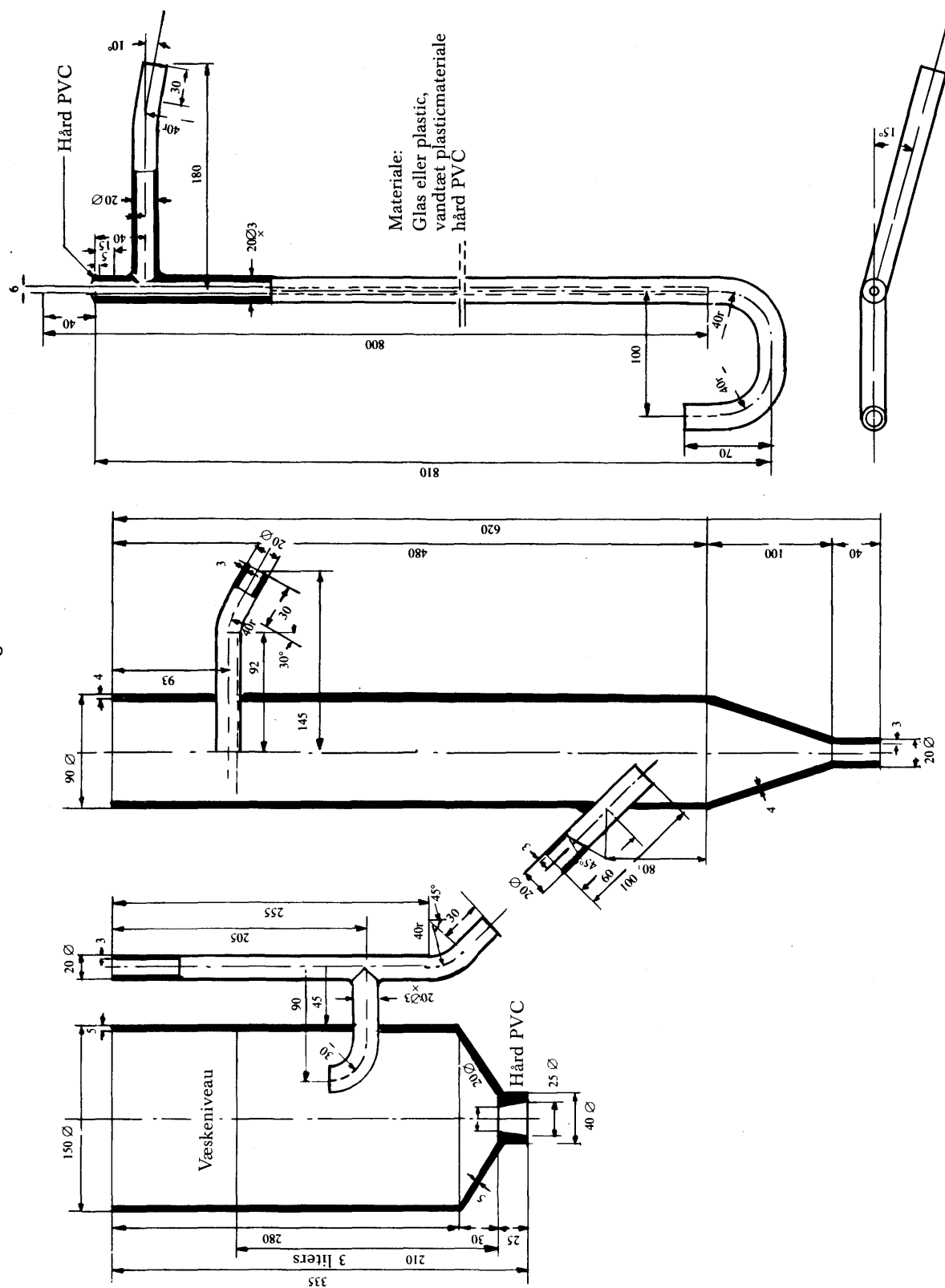


Fig. 3
Beregning af den biologiske nedbrydningssevne
Kontrolprøve

