

373L0405

17.12.73

Επίσημη Έφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων

Αριθ. Ν 347/53

## ΟΔΗΓΙΑ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ

της 22ας Νοεμβρίου 1973

περί προσεγγίσεως των νομοθεσιών των Κρατών μελών, των αναφερομένων στις μεθόδους έλέγχου της βιοδιασπασιμότητας των άνιονικών τασιενεργών ουσιών

(73/405/ΕΟΚ)

ΤΟ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟ ΤΩΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΩΝ ΚΟΙΝΟΤΗΤΩΝ,

ΕΞΕΔΩΣΕ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΟΔΗΓΙΑ:

Έχοντας υπόψη:

Άρθρο 1

τή συνθήκη περί ιδρύσεως της Ευρωπαϊκής Οικονομικής Κοινότητας, και ιδίως τό άρθρο 100,

Η παρούσα Όδηγία άφορά στις μεθόδους έλέγχου της βιοδιασπασιμότητας των άνιονικών τασιενεργών ουσιών

τήν όδηγία του Συμβουλίου της 22ας Νοεμβρίου 1973 περί προσεγγίσεως των νομοθεσιών των Κρατών μελών, που άφορούν στα άπορρυπαντικά<sup>(1)</sup>, και ιδίως τό άρθρο 4 αυτής,

Άρθρο 2

τήν πρόταση της Έπιτροπής,

Σύμφωνα με τίς διατάξεις του άρθρου 4 της όδηγίας του Συμβουλίου της 22ας Νοεμβρίου 1973, λαμβανομένης δεόντως υπόψη της πιθανότητας άνακριθείας των μεθόδων έλέγχου, τά Κράτη μέλη άπαγορεύουν τήν διάθεση στην άγορά και τήν χρήση στο έδαφος τους άπορρυπαντικού, του όποιου ή τιμή της βιοδιασπασιμότητας είναι κατώτερη του 80%, προσδιορισθείσα σε μία μόνο άνάλυση σύμφωνα με μία των άκολουθων μεθόδων:

τή γνώμη της Συνελεύσεως<sup>(2)</sup>,τή γνώμη της Οικονομικής και Κοινωνικής Έπιτροπής<sup>(3)</sup>,

Έκτιμώντας:

— τήν έν χρήσει μέθοδο στή Γαλλία, ή όποία έχει έγκριθεί με νομοθετικό διάταγμα της 11ης Δεκεμβρίου 1970, δημοσιευθέν στην «Επίσημη Έφημερίδα της Γαλλικής Δημοκρατίας» αριθ. 3 της 5ης Ιανουαρίου 1971 και με πειραματικό πρότυπο T 73-260 Φεβρουαρίου 1971, δημοσιευθέν από τήν «Association française de normalisation» (AFNOR).

δτι, για να είναι σε θέση τά Κράτη-μέλη να προσδιορίσουν τήν τιμή της βιοδιασπασιμότητας των άνιονικών τασιενεργών ουσιών, είναι σκόπιμο να χρησιμοποιούν μεθόδους έλέγχου ήδη έν χρήσει για τό σκοπό αυτό σε μερικά Κράτη μέλη, δτι, έν τούτοις, ή βιοδιασπασιμότητας πρέπει να έλέγχεται δια κοινής μεθόδου σε περίπτωση διαφωνίας:

— τήν έν χρήσει μέθοδο στην Όμοσπονδιακή Δημοκρατία της Γερμανίας ή όποία έχει έγκριθεί από τό «Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln» της 1ης Δεκεμβρίου 1962, δημοσιευθέν στο Bundesgesetzblatt, Μέρος I, σ. 698,

δτι πρέπει επίσης, όπως προβλέπεται στο άρθρο 4 της όδηγίας του Συμβουλίου της 22ας Νοεμβρίου 1973, να καθορισθούν κατάλληλα όρια άνοχής για τή μέτρηση της βιοδιασπασιμότητας, ώστε να ληφθεί υπόψη ή πιθανότητα άνακριθείας των μεθόδων έλέγχου, ή όποία δύναται να όδηγήσει σε άπορρυπτικές αποφάσεις με σημαντικές οικονομικές συνέπειες και δτι μία άπορρυπτική άπόφαση δύναται να ληφθεί μόνον έν ή άνάλυση δείξει τιμή βιοδιασπασιμότητας κατώτερη του 80%,

— τήν μέθοδο του ΟΟΣΑ δημοσιευθείσα στην τεχνική έκθεση του ΟΟΣΑ της 29ης Δεκεμβρίου 1970, επί του «Προσδιορισμού βιοδιασπασιμότητας των συνθετικών άνιονικών τασιενεργών ουσιών».

Άρθρο 3

(1) ΕΕ αριθ. Ν 347 της 17.12.73, σ. 51.

(2) ΕΕ αριθ. Α 10 της 5.2.1972, σ. 29.

(3) ΕΕ αριθ. Α 89 της 23.8.1972, σ. 13.

Κατά τή διαδικασία τήν προβλεπόμενη από τό άρθρο 5 παρ. 2 της όδηγίας του Συμβουλίου της 22ας Νοεμβρίου 1973, ή γνώμη του εργαστηρίου επί των

ἀνιονικῶν τασιενεργῶν οὐσιῶν πρέπει νά βασίζεται στή «διαδικασία ἐλέγχου ἐπιβεβαιώσεως» τῆς μεθόδου τοῦ ΟΟΣΑ, ἡ ὁποία περιγράφεται στό παράρτημα τῆς παρούσης ὁδηγίας.

#### Ἄρθρο 4

1. Τά Κράτη μέλη θέτουν σέ ἰσχύ τῆς νομοθετικές κανονιστικές καί διοικητικές διατάξεις, πού εἶναι ἀναγκαῖες γιά νά συμμορφωθοῦν πρός τήν παρούσα ὁδηγία, ἐντός δεκαοκτώ μηνῶν ἀπό τῆς κοινοποιήσεως τῆς καί ἐνημερώνουν ἀμέσως περί τούτου τήν Ἐπιτροπή.

2. Τά Κράτη μέλη γνωστοποιοῦν στήν Ἐπιτροπή τό

κείμενο τῶν οὐσιωδῶν διατάξεων ἐσωτερικοῦ δικαίου πού θεσπίζουν στόν τομέα πού διέπεται ἀπό τήν παρούσα ὁδηγία.

#### Ἄρθρο 5

Ἡ παρούσα ὁδηγία ἀπευθύνεται στά Κράτη μέλη.

Ἐγινε στίς Βρυξέλλες, στίς 22 Νοεμβρίου 1973.

Γιά τό Συμβούλιο

Ὁ Πρόεδρος

J. KAMPMANN

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΙΜΟΤΗΤΟΣ ΤΩΝ ΑΝΙΟΝΙΚΩΝ ΤΑΣΙ-  
ΕΝΕΡΓΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

## ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## 1.1. Άναγκαίος εξοπλισμός

Η μέθοδος μετρήσεως βασίζεται στη χρησιμοποίηση της εγκαταστάσεως ενεργοποιημένης ύλης, ή όποια παρίσταται στο Σχήμα 1 και λεπτομερέστερα στο Σχήμα 2.

Ο εξοπλισμός αποτελείται από δοχείο αποθηκεύσεως Α για συνθετικό λύμα, δοσμετρική αντλία Β, δοχείο αερισμού C, δοχείο μεταγίσεως ύλης D, καταθλιπτική αντλία Ε προς ανακύκλωση της ενεργοποιημένης ύλης και δοχείο F προς συλλογή του μετά την κατεργασία εκρέοντος υγρού.

Τά δοχεία Α και F πρέπει να είναι κατασκευασμένα εξ ύαλου ή καταλλήλου διαφανούς πλαστικού και να έχουν χωρητικότητα τουλάχιστον 24 λίτρων. Η αντλία Β πρέπει να εξασφαλίζει την κανονική τροφοδοσία του δοχείου αερισμού σε συνθετικό λύμα. Το δοχείο τούτο, κατά τη διάρκεια κανονικής λειτουργίας, πρέπει να περιέχει 3 λίτρα μίγματος. Πορώδες ύαλινο εξάρτημα αερισμού (G) είναι άνηρτημένο στο έσωτερικό του δοχείου C στην κορυφή του κώνου. Η ποσότης του αέρος, ο όποιος διοχετεύεται διά του εξαρτήματος αερισμού G πρέπει να μετράται με τη βοήθεια μετρητού ροής H.

## 1.2. Συνθετικό λύμα

Γιά τον έλεγχο χρησιμοποιείται συνθετικό λύμα, διά παρασκευής 24 λίτρων διαλύματος (ήμερησίως) περιέχοντος ανά λίτρον κοινού ύδατος, τά ακόλουθα συστατικά:

160 mg πεπτόνης,  
110 mg εκχυλίματος κρέατος,  
30 mg ούριας,  
7 mg χλωριούχου νατρίου,  
4 mg χλωριούχου άσβεστίου με 2H<sub>2</sub>O,  
2 mg θειϊκού μαγνησίου με 7H<sub>2</sub>O, και  
20 ± 2 mg ούσιας δραστηκής έναντι κυανού του μεθυλενίου (methylene-blue active substance (MBAS)).

Η MBAS παραλαμβάνεται δι' εκχυλίσεως εκ του προς έλεγχο προϊόντος διά της μεθόδου ή όποια περιγράφεται στο κεφάλαιο 2 (2.1.2). Τό συνθετικό λύμα παρασκευάζεται καθημερινώς.

## 1.3. Παρασκευή τών δειγμάτων

1.3.1. Τά προϊόντα δάσεως τά περιέχοντα μόνον MBAS δύναται να εξετασθούν ως έχουν. Προκειμένου να παρασκευασθούν τά προς εξέταση διαλύματα (M) πρέπει να προσδιορισθεί ή περιεκτικότης σε MBAS.

1.3.2. Σύνθετα προϊόντα ύφιστανται ανάλυση προς προσδιορισμό της περιεκτικότητος σε MBAS και σάπωνα. Αύτά πρέπει να υποβληθούν σε εκχύλιση με άλκοολη, υπό τίς ακόλουθες συνθήκες:

1.3.2.2. Έκχύλιση δι' ίσοπροπανόλης και απομάκρυνση του σάπωνος, εάν ή περιεκτικότης του δείγματος σε σάπωνα είναι μεγαλύτερη της περιεκτικότητός του σε MBAS (δλ. κεφάλαιο 2).

Τά εκχυλίσματα ξηραίνονται καί γίνεται ό προσδιορισμός τής περιεκτικότητός τους σε MBAS προκειμένου νά παρασκευασθοῦν τά πρὸς εξέταση διαλύματα (Μ).

#### 1.4. Λειτουργία τής ἐγκαταστάσεως

Ἀρχικῶς πληροῦται διὰ συνθετικοῦ λύματος τό δοχεῖο ἀερισμοῦ C καί τό δοχεῖο μεταγγίσεως ἰλύος D. Τό δοχεῖο D πρέπει νά ἔχει σταθεροποιηθεῖ στό κατάλληλο ὕψος ὥστε ὁ περιεχόμενος ὄγκος στό δοχεῖο ἀερισμοῦ C νά εἶναι 3 λίτρα. Τίθεται, ἀκολούθως, σέ λειτουργία ἡ διάταξη ἀερισμοῦ, ἡ καταθλιπτική ἀντλία E καί ἡ δοσιμετρική ἀντλία Β. Τό συνθετικό λύμα πρέπει νά διέρχεται διὰ τοῦ δοχείου ἀερισμοῦ C μέ ρυθμό ἑνός λίτρου ἀνά ὥρα, πράγμα τό ὁποῖο συνεπάγεται μέσο χρόνο κατακρατήσεως 3 ὥρων.

Ἡ ταχύτης τοῦ ἀερισμοῦ πρέπει νά ρυθμίζεται κατὰ τρόπο ὥστε τό ἐκάστοτε περιεχόμενο τοῦ δοχείου C νά εὐρίσκειται συνεχῶς ἐν αἰωρήσει καί τό διαλελυμένο ὀξυγόνο νά ἀνέρχεται τουλάχιστον σέ 2 mg ἀνά λίτρο. Ὁ ἀφρισμός πρέπει νά ἐμποδίζεται διὰ καταλλήλων μέσων. Παράγοντες παρεμποδίσεως τοῦ ἀφρισμοῦ οἱ ὁποῖοι δροῦν ἀνασταλτικῶς στήν ἐνεργοποιημένη ἰλύ ἢ περιέχουν MBAS, δέν πρέπει νά χρησιμοποιοῦνται. Ἡ λειτουργία τής καταθλιπτικῆς ἀντλίας E πρέπει νά ρυθμίζεται ὥστε ἡ ἐνεργοποιημένη ἰλύ νά ἀνακυκλοῦται συνεχῶς καί κανονικῶς ἐκ τοῦ δοχείου μεταγγίσεως D στό δοχεῖο ἀερισμοῦ C. Ἴλύς, ἡ ὁποία συσσωρεύεται γύρω ἀπό τήν κορυφή τοῦ δοχείου ἀερισμοῦ C, στή βάση τοῦ δοχείου μεταγγίσεως D ἢ στό κύκλωμα κυκλοφορίας πρέπει νά ἐπιναφέρεται στήν κυκλοφορία τουλάχιστον μία φορά τήν ἡμέρα μέ τή βοήθεια ψήκτρας ἢ ἄλλου καταλλήλου μέσου. Ἐάν ἡ ἰλύ δέν μεταγγίζεται δύναται ν' αὐξηθεῖ ἡ πυκνότης τής, διὰ διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου 5% προστιθεμένου κατὰ μικρά ποσά (2 ml), τής προσθήκης ἐπιαναλαμβανομένης ἐάν εἶναι ἀπαραίτητο.

Τό ὑγρό τό ὁποῖο ἐκρέει ἐκ τοῦ δοχείου μεταγγίσεως D, συλλέγεται στό δοχεῖο F ἐπί 24 ὥρες καί ἀκολούθως λαμβάνεται δείγμα του μετά ἀπό ὁμοιογενοποίηση τοῦ μίγματος.

Τό δοχεῖο F πρέπει νά καθαρίζεται ἐπιμελῶς.

#### 1.5. Ἐλεγχος μετρητοῦ

Ἡ περιεκτικότης τοῦ συνθετικοῦ λύματος σέ MBAS (εἰς mg/λίτρο) προσδιορίζεται ἀμέσως πρὸ τής χρήσεως.

Ἡ περιεκτικότης εἰς MBAS (εἰς mg/λίτρο) τοῦ ὑγροῦ τοῦ συλλεγόμενου ἀνά 24ωρ στό δοχεῖο F, πρέπει νά προσδιορίζεται διὰ τής αὐτῆς ἀναλυτικῆς μεθόδου, τό ταχύτερο δυνατό μετά τή συλλογή. Ἡ συγκέντρωση πρέπει νά προσδιορίζεται μέ προσέγγιση 0,1 mg MBAS/λίτρο.

Πρὸς ἔλεγχο τής ἀποτελεσματικότητος τής μεθόδου, μετρεῖται τουλάχιστον δύο φορές τήν ἑβδομάδα τό COD (Χημικῶς Ἀπαιτούμενο Ὄξυγόνο) τοῦ συνθετικοῦ λύματος τοῦ δοχείου A κατόπιν διηθήσεως καθῶς καί διηθήματος τοῦ ὑγροῦ τό ὁποῖο ἐκρέει καί συλλέγεται στό δοχεῖο F. Ἡ ἐλάττωση τοῦ COD ἐκφράζεται ἐπί τοῖς ἑκατό.

Ἡ ἐλάττωση τοῦ COD πρέπει νά σταθεροποιεῖται ὅταν ἐπιτυγχάνεται κανονική περιόπου ἡμερησία διάσπαση τής MBAS ἤτοι στό τέλος τής ἀρχικῆς περιόδου, ὅπως φαίνεται στό Σχῆμα 3.

Ἡ περιεκτικότης σέ ξηρά οὐσία τής ἐνεργοποιημένης ἰλύος τοῦ δοχείου ἀερισμοῦ πρέπει νά προσδιορίζεται δύο φορές τήν ἑβδομάδα (σέ g/λίτρο). Ἐάν εἶναι μεγαλύτερη τῶν 2,5 g/λίτρο, πρέπει νά ἀπομακρύνεται ἡ περίσσεια τής ἐνεργοποιημένης ἰλύος.

Ἡ δοκιμασία πραγματοποιεῖται στή θερμοκρασία δωματίου, ἡ ὁποία πρέπει νά εἶναι σταθερή καί νά μή κατέρχεται ποτέ κάτω τῶν 18°C οὔτε νά ἀνέρχεται ἄνω τῶν 30°C.

#### 1.6. Ὑπολογισμός τής βιοδιασπασιμότητος

Τό ποσοστό διασπάσεως τής MBAS πρέπει νά ὑπολογίζεται καθημερινῶς ἐπί τή βάσει τής περιεκτικότητος σέ MBAS, σέ mg/λίτρον, τοῦ συνθετικοῦ λύματος καί τοῦ ἀντιστοίχου ἐκρέοντος ὑγροῦ, τό ὁποῖο συλλέγεται στό δοχεῖο F.

Οἱ λαμβανόμενες ἔτι τιμές διασπάσεως πρέπει νά παρίστανται γραφικῶς ὅπως στό Σχῆμα 3 (Σημείωση 1.7.2).

ὅπως στό Σχῆμα 3 (Σημείωση 1.7.2).

Ἡ βιοδιασπασιμότης τής MBAS ὑπολογίζεται ὡς ὁ ἀριθμητικός μέσος ὄρος τῶν τιμῶν, πού λαμβάνονται κατὰ τίς 21 ἡμέρες, οἱ ὁποῖες ἔπονται τής ἀρχικῆς περιόδου λειτουργίας καί κατὰ τή διάφκεια τῶν ὁποῖων ἡ διάσπαση εἶναι κανονική καί ἡ λειτουργία τής ἐγκαταστάσεως ὁμαλή. Σέ καμία περίπτωση, ἡ διάρκεια τής ἀρχικῆς περιόδου προσαρμογῆς δέν πρέπει νά ὑπερβαίνει τίς ἔξι ἑβδομάδες.

#### 1.7. Σημειώσεις

1.7.1. Σέ μερικῆς νομοθεσίης λαμβάνεται ὑπόψη ἡ σέ σάπωνα περιεκτικότης κατὰ τόν προσδιορισμό τής βιοδιασπασιμότητος.

1.7.2. Σέ μερικῆς περιπτώσεως ἐπιτρέπεται ἡ ἐλάττωση τής συχνότητος τής δειγματοληψίας π.χ. μία δειγματοληψία ἀνά δύο ἢ τρεῖς ἡμέρες, πάντως γιά τόν ὑπολογισμό τοῦ μέσου ὄρου πρέπει νά χρησιμοποιοῦνται τουλάχιστον 14 ἀποτελέσματα ληφθέντα κατὰ τή διάρκεια τῶν 21 ἡμερῶν, πού ἀναφέρονται στήν παράγραφο 1.6.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΠΡΟΣ ΕΛΕΓΧΟ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

## 2.1. Ἀλκοολικό ἐκχύλισμα

Ὁ σκοπός τῆς ἐκχύλισης εἶναι ἡ ἀπομάκρυνση τῶν ἀδιαλύτων καὶ ἀνοργάνων συστατικῶν τοῦ προϊόντος τοῦ ἐμπορίου, τὰ ὁποῖα σέ μερικές περιπτώσεις δύναται νά διαταράξουν τή δοκιμασία διασπάσεως.

Ἡ ποσοτική ἀπομάκρυνση τῶν συστατικῶν αὐτῶν ὡς καὶ ἡ ποσοτική ἐκχύλιση τῶν δραστικῶν συστατικῶν δέν εἶναι ἀναγκαῖες. Ἐν τούτοις, τό 90% τουλάχιστον τῶν δραστικῶν ξαντι τοῦ κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου συστατικῶν τοῦ πρὸς ἔλεγχο προϊόντος πρέπει νά συγκεντρωθοῦν στό ἐκχύλισμα.

Δύο εἶναι οἱ κατάλληλες μέθοδοι πρὸς παραλαβή ἀλκοολικῶν ἐκχυλισμάτων, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ μία χρησιμοποιεῖ αἰθανόλη καὶ ἡ ἄλλη ἰσοπροπανόλη. Ἡ μέ ἰσοπροπανόλη μέθοδος εἶναι ἰδιαίτερος κατάλληλη ὅταν πρόκειται γιά μεγάλες ποσότητες ὑλικοῦ, ὡς ἀπαιτεῖται γιά τή δοκιμασία ἐπιθεβαιώσεως.

## 2.1.1. Ἐκχύλιση δι' αἰθανόλης

## 2.1.1.1. Παρασκευὴ τοῦ δείγματος

## ι) Κόνεις

Παρασκευάζεται ἀντιπροσωπευτικό δείγμα 250 g περίπου, εἴτε διὰ τῆς μεθόδου τῶν τεταρτημορίων εἴτε συμφώνως πρὸς τήν ὑπ' ἀρ. 607 Σύσταση τοῦ ISO (Διεθνούς Ὄργανισμοῦ Τυποποιήσεως).

Τό δείγμα αὐτό κοινοποιεῖται σέ οἰκιακῆς χρήσεως μύλο περιστροφικοῦ τύπου μέχρις ὅτου ἡ προκύπτουσα κόνις δέν περιέχει σωματίδια μεγαλύτερα τῶν 200 μικρῶν.

Ἡ κόνις ἀναμιγνύεται καλῶς καὶ μεταφέρεται σέ κατάλληλο περιέκτη.

## ιι) Ὑγρά

Ζυγίζονται, μέ ἀκρίβεια 0,1 g, 40 g περίπου ὁμοιογενοποιηθείσης οὐσίας καὶ φέρονται σέ σφαιρική φιάλη, μέ σφαιρικό πυθμένα, ὡς περιγράφεται κατωτέρω στό ιι. Προστίθενται 50 ml αἰθανόλης (2.1.1.2) (ιι) καὶ τό μίγμα ἐξατμίζεται μέχρι ξηροῦ σέ ἀτμόλουτρο, μέ σύγχρονη ἀπομάκρυνση τῶν πτητικῶν συστατικῶν ὑπὸ ἐλαττωμένη πίεση, μέχρις ὅτου δύο διαδοχικές ζυγίσεις δέν διαφέρουν μεταξύ τους περισσότερο τοῦ 0,1 g. Ὄποιοσδήποτε ζυγός ἀκριβείας 0,01 g εἶναι δυνατό νά χρησιμοποιηθεῖ.

## 2.1.1.2. Παρασκευὴ τοῦ αἰθανολικοῦ διαλύματος.

## ι) Ἀρχή:

Ἐκχύλιση δι' αἰθανόλης ἀρκετῆς ποσότητος ἐκ τῆς οὐσίας, πρὸς προσδιορισμό τῆς περιεκτικότητος σέ σάπωνα ἢ ἄλλους ἀνιονικούς παράγοντες ὡς καὶ πρὸς βιολογική δοκιμή.

## ιι) Ἀντιδραστήριο:

Αἰθανόλη 95% ὡς 96%

## ιιι) Συσκευές καὶ ὄργανα:

Συνήθης ἐξοπλισμός ἐργαστηρίου καὶ εἰδικότερον:

— βραχύλαιμος σφαιρική φιάλη μέ σφαιρικό πυθμένα 1 λίτρου, μέ θηλυκό ἐσμύρισμα CN 29/32, κατακόρυφος ψυκτήρ ὕψους 400 mm, μέ ἀρσενικό ἐσμύρισμα CN 29/32.

— ὑάλινος ἤθμος μέ πορώδη ὑάλινο πυθμένα διαμέτρου πόρων 10-12 μικρῶν.

— ὀγκομετρική φιάλη 1 λίτρου.

## 2.1.1.3. Τρόπος ἐργασίας

Ποσότης γνωστοῦ δάρους E (ἤτοι  $40g \pm 1g$ ) ἐκ τῆς οὐσίας (2.1.1.1ι) φέρεται ἐντός τῆς φιάλης τοῦ ἑνός λίτρου ἢ χρησιμοποιεῖται ἡ φιάλη ἡ ὁποία περιέχει τό ξηρό ὑπόλειμμα τῆς ἐκχύλισης, πού ἐλήφθη ὡς περιγράφεται στό 2.1.1.1 ιι).

Προστίθενται 500 ML αἰθανόλης (2.1.1.2 ιι), συνδέεται ὁ κατακόρυφος ψυκτήρ, τό ὕγρὸ δράζεται ἐπὶ 15 λεπτά. Ἡ σιβάς τοῦ ὕγρου ἀποχύνεται ἀκολούθως καὶ διηθεῖται ἐν θερμῷ διὰ ἤθμου μετά πορώδους ὑαλίνου πυθμένους, μέ ἠλαττωμένη πίεση. Ἡ ἐργασία αὐτὴ ἐπαναλαμβάνεται δύο φορές ἐπὶ τοῦ ὑπολείμματος τῆς φιάλης χρησιμοποιουμένων ἐκάστοτε 200 ml αἰθανόλης. Συνενοῦνται τὰ ἀλκοολικά διηθήματα καὶ φέρονται στήν ὀγκομετρική φιάλη, ἀραιοῦνται μέχρι τοῦ ἑνός λίτρου δι' αἰθανόλης καὶ ἀναμιγνύονται καλῶς.

## 2.1.2. Έκχυλιση δι' ισοπροπανόλης

Έκ της περιεκτικότητας MBAS του προϊόντος του εμπορίου, υπολογίζεται ή ποσότης του τελευταίου ή όποια απαιτείται ώστε ή περιεκτικότης του έκχυλισματος σε MBAS νά είναι περίπου 50g. Η ποσότης αὐτή είναι ἀρκετή γιά δύο δοκιμασίες επιβεβαιώσεως.

## 2.1.2.1. Συσκευές καί ὄργανα

Ἀναλόγως τῆς κλίμακος τοῦ παρασκευάσματος  
Δοχεῖα: περιεκτικότητος 3-25 λίτρων, π.χ. μακροῦλαιμος φιάλη ἢ ἐσμάλτωμένο (ἐμαγιέ) δοχεῖο.

Ἀναδευτήρες: Ταχέως περιστρεφόμενος ἀναδευτήρ τύπου κανίστρου ἢ σφαιρας.

Χωνία διηθήσεως Buchner: διαμέτρου μέχρι 30 cm.

Φιάλαι κενού: χωρητικότητος μέχρι 20 λίτρων.

Διαχωριστικαί χοάναι: χωρητικότητος μέχρι 20 λίτρων.

Ἀποστακτικαί φιάλαι: χωρητικότητος μέχρι 10 λίτρων.

Ὑποδοχεῖς: χωρητικότητος μέχρι 10 λίτρων.

Κάψαι πορσελάνης: διαμέτρου περίπου 20 cm.

Στήλαι διά τήν ἀπόσταξη, ψηκτήρες, ὑδρολούτρα.

## 2.1.2.2. Ἀντιδραστήρια

Ἀπεσταγμένο ἢ ἀπιονισμένο ὕδωρ.

Ἴσοπροπανόλη καθαρά.

Ἀνθρακικό κάλιο ( $K_2CO_3$ ), χημικῶς καθαρό.

Ὑδροξειδίου τοῦ καλίου (KOH), διάλυμα 10%.

Θειῶδες νάτριο ( $Na_2SO_3$ ) καθαρό, ἄνυδρο.

## 2.1.2.3. Τρόπος ἐργασίας

## ι) Προκατεργασία

Στερεά προϊόντα ἀναμιγνύονται μετ' ἀποσταγμένου ὕδατος (2.1.2.4 ι)) καί ἀναδεύονται (10 λεπτά) μέχρι λήψεως λεπτορρεύστου πολτοῦ ὥστε νά καταστραφοῦν ὄλα τά τυχόν συσσωματώματα. Ἀνά 100 g χρησιμοποιουμένου ὕδατος προστίθενται 60 g ἀνθρακικοῦ καλίου καί ἡ ἀνάδευση συνεχίζεται (10 λεπτά) μέχρι διαλύσεως.

Ὑγρά ἢ ἡμίρρευστα προϊόντα τοῦ εμπορίου: κατ' οὐσίαν κατεργάζονται ὅπως καί τά στερεά. Τό ὑγρό κλάσμα, τό ὅποιο ἀπομακρύνεται δι' ἐξατμίσεως σέ ὑδρολούτρο, προσδιορίζομενο διά προδοκιμῆς ἐπί 100 g περίπου οὐσίας, θά θεωρηθῆι ὡς περιεκτικότης σέ ὕδωρ, ἔστω καί ἐάν παραμένουν ἀκόμη καί πτητικοί ὀργανικοί διαλύτες. Ἡ ποσότης τοῦ προστιθέμενου ἀνθρακικοῦ καλίου ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς περιεκτικότητος σέ ὕδωρ, ἢ ὅποια προσδιορίζεται ὅπως περιγράφεται προηγουμένως.

Ὅξινα ἐναιωρήματα ἢ διαλύματα: ἐξουδετεροῦνται διά διαλύματος 10% ὑδροξειδίου τοῦ καλίου, πρὸ τῆς προσθήκης τοῦ ἀνθρακικοῦ καλίου.

Προϊόντα τοῦ εμπορίου περιέχοντα ἐνεργό χλώριο: ἀνάγονται διά προσθήκης θειῶδους νατρίου στό ὕδατικό ἐναιώρημα ἢ διάλυμα, πρὸ τῆς ἐξουδετερώσεως. Περίσσεια θειῶδους νατρίου δέν βλάπτει.

## ιι) Έκχυλιση

Προστίθεται ἰσοπροπανόλη καί τό μίγμα ἀναδεύεται ἐπί 30 λεπτά καί διηθεῖται ὑπό κενό. Τό ἐπί τοῦ ἤθμου παραμένον ὑπόλειμμα ἐκπλύνεται ἐπανεπιλημένως διά μικρῶν ποσοτήτων ἰσοπροπανόλης. Τό διήθημα, τό ὅποιο πρέπει σέ ὄλες τίς περιπτώσεις νά διαχωρισθῆι σέ δύο στιβάδες μέσα στή φιάλη διηθήσεως ὑπό κενό, μεταφέρεται σέ διαχωριστική χοάνη καί ἡ φιάλη ἐκπλύνεται δι' ἰσοπροπανόλης, ἢ ὅποια μεταφέρεται ἐπίσης στή χοάνη. Ἀπομακρύνεται ἡ ὕδατική στιβάς (ἢ κάτω) καί ἀπορρίπτεται. Ἡ στιβάς τῆς ἰσοπροπανόλης διηθεῖται διά πτυχωτοῦ ἤθμου ἐντός τῆς ἀποστακτικῆς φιάλης καί ἡ ἰσοπροπανόλη ἀποστάζεται ὅσο τό δυνατό πληρέστερα (2.1.2.4 ιι)). Μεταφέρεται ποσοτικῶς τό ὑπόλειμμα τῆς ἀποστάξεως σέ κάψα ἐκ πορσελάνης, δι' ἐκπλύσεως μέ ἰσοπροπανόλη, καί τό περιεχόμενο τῆς κάψης συμπυκνώνεται ἐπί ὑδρολούτρου, ὑπό συχνή ἀνάδευση. Ἡ συμπίκνωση συνεχίζεται, μέχρις ὅτου δύο διαδοχικές ζυγίσεις σέ διάστημα μιᾶς ὥρας διαφέρουν μεταξύ των ὀλιγότερον τῶν 10 g. Τό ὑπόλειμμα διαλύεται σέ ὕδωρ ἐπί τοῦ ὑδρολούτρου καί προσδιορίζεται ἡ περιεκτικότης σέ MBAS τοῦ προκύπτοντος διαλύματος.

Ἐφαρμόζεται ὁ ἀκόλουθος τύπος:

$$\frac{\text{g MBAS στό διάλυμα τοῦ ὑπολείμματος τῆς ἐκχύλισεως}}{\text{g MBAS στό προϊόν τοῦ εμπορίου}} \times 100 = \% \text{ MBAS ἀπόδοση τῆς ἐκχύλισεως}$$

## 2.1.2.4. Παρατηρήσεις

Κατά τήν ἐκτέλεση τῆς ἐκχύλισεως, πρέπει νά λαμβάνονται ὑπόψη τά ἀκόλουθα:

- ι) Η ποικιλία των παρασκευασμάτων πλύσεως και καθαρισμού του έμποριού είναι τόσο μεγάλη ώστε δεν είναι δυνατό να καθορισθούν οι ευνοϊκότερες σχετικές αναλογίες ύδατος και ισοπροπανόλης, οι οποίες πρέπει να χρησιμοποιηθούν κατά τον έλεγχο δοθέντος προϊόντος, δεδομένου ότι αυτές ποικίλλουν από περιπτώσεως σε περίπτωση. Έν τούτοις, η πείρα έδειξε ότι οι απαιτούμενες ποσότητες εύρισκονται εντός των ακόλουθων αναλογιών:

Προϊόν πλύσεως και καθαρισμού: (μέρη βάρους)	1	:	ύδωρ: (μέρη κατ' όγκο)	0,5—2	:	Ίσοπροπανόλη: (μέρη κατ' όγκο)	1—2,5
---	---	---	---------------------------	-------	---	-----------------------------------	-------

Έν τούτοις, κατ' αρχήν, δεν υπάρχουν άνωτερα όρια για τό ύδωρ και τήν ισοπροπανόλη.

Όσο περισσότερο ή ουσία τείνει να συσσωματωθεί στο έναίώρημα, τόσο περισσότερο ύδωρ απαιτείται. Πρέπει να προστίθεται ύδωρ, μέχρις ότου δεν παραμένει ίζημα στον πυθμένα κατά τήν ανάδευση.

Ό όγκος τής χρησιμοποιουμένης ισοπροπανόλης, στήν πράξη, δεν πρέπει να είναι μικρότερος του άναποκρινόμενου στήν ακόλουθη σχέση:

Προϊόν πλύσεως και καθαρισμού: ισοπροπανόλη = 1:1

Μεγαλύτερος όγκος ισοπροπανόλης απαιτείται όταν ή σε MBAS περιεκτικότης του προϊόντος του έμποριού είναι μεγαλύτερα του 10% ή όταν κατά τήν ανάδευση γίνεται ταχύς διαχωρισμός τής ύδατικής φάσεως και τής φάσεως τής ισοπροπανόλης.

- ιι) Η ύδατική φάση πρέπει να κορηννυται με άνθρακικό κάλιο, μικρά περίσσεια δεν βλάπτει. Έάν ή συγκέντρωση του άνθρακικού καλίου είναι πολύ μικρή, τότε ή οι στιβάδες δεν θά διαχωρισθούν ή ή στιβάς τής ισοπροπανόλης θά περιέχει πολύ ύδωρ και τά δύο επιδρούν δυσμενώς στήν καλή διεξαγωγή τής εκχυλίσεως.
- ιιι) Η άποσταζόμενη ισοπροπανόλη περιέχει ύδωρ και πρέπει να κορεσθεί με άνθρακικό και να άπορριφθεί ή κάτω ύδατική στιβάς, ή όποια άποχωρίζεται. Η άπομένουσα ισοπροπανόλη δύναται να χρησιμοποιηθεί για νέα εκχύλιση. Τά άποστάγματα, εν τούτοις, τά όποια λαμβάνονται κατά τήν κατεργασία υγρών προϊόντων του έμποριού, πρέπει να άπορρίπτονται, διότι είναι δυνατόν να περιέχουν και άλλους διαλύτες.

## 2.2. Άποχωρισμός σάπωνος εκ του εκχυλίματος τής ισοπροπανόλης

Ό έλεγχος τής ικανότητος προς βιοδιασπασιμότητα τής MBAS ενός προϊόντος του έμποριού είναι δυνατόν να δώσει λανθασμένα άποτελέσματα, έστω και έάν χρησιμοποιηθεί ή μέθοδος εκχυλίσεως δι' ισοπροπανόλης. Οι καμπύλες διασπάσεως ενός ευχερώς στήν πραγματικότητα διασπαζόμενου προϊόντος είναι δυνατόν να εμφανίζονται τότε όμοιες προς τήν αντίστοιχη καμπύλη ενός άτελώς διασπαζόμενου (TBS). Στήν περίπτωση αυτή, πρό του έλέγχου τής βιοδιασπασιμότητος τής MBAS, είναι άπαραίτητο να άποχωρισθεί από τό άλκοολικό εκχύλισμα ό σάπων, ό όποιος δύναται να άλλουώσει τά άποτελέσματα.

Η προδιαγραφη αυτή έχει σχεδιασθεί προς έξασφάλιση τής άπομακρύνσεως άρκετά μεγάλων ποσοτήτων σάπωνος εκ του εκχυλίματος τής ισοπροπανόλης. Τό λαμβανόμενο εκχύλισμα χρησιμοποιείται μόνον για έλεγχο τής ικανότητος προς βιοδιασπασιμότητα τής MBAS και δεν πρέπει να χρησιμοποιείται για άλλους αναλυτικούς προσδιορισμούς ή διαχωρισμούς.

### 2.2.1. Αρχή του διαχωρισμού του σάπωνος

Έπαρκής ποσότης ισοπροπανόλης εκχυλίματος ώστε να δώσει τουλάχιστον 25 g MBAS διαλύεται σε μεθανόλη. Τό διάλυμα όξινίζεται δι' ύδροχλωρικού όξέος προς άπελευθέρωση των λιπαρών όξέων του σάπωνος. Μετά προσθήκη ύδατος σε αναλογία 80:20 μεθανόλη/ ύδωρ, τά λιπαρά όξέα εκχυλίζονται δι' έξάνιου και τό εκχύλισμα άπορρίπτεται. Η φάση μεθανόλης-ύδατος καθίσταται άλκαλική εκ νέου και έξατμίζεται μέχρι ξηρού.

Τό ξηρό υπόλειμμα χρησιμοποιείται άπ' εϋθείας για τόν έλεγχο τής διασπάσεως άφου προσδιορισθεί ή περιεκτικότης του σε MBAS.

### 2.2.2. Τρόπος εργασίας

Έντός φιάλης Erlenmeyer των 2 λίτρων διαλύεται με έλαφρά θέρμανση σε 100 ml περίπου μεθανόλης ποσότης ισοπροπανολικού εκχυλίματος, περιέχουσα τουλάχιστον 30 g MBAS. Μετά προσθήκη συνολικώς 800 ml μεθανόλης, προστίθενται 5 έως 10 σταγόνες διαλύματος κυανού τής βρωμοφαινόλης (0,04%) και τό μίγμα όγκομετρείται μέχρι pH 3 (κίτρινος χρωματισμός) διά 2N ύδροχλωρικού όξέος.

Λαμβανομένου ύπόψη του όγκου του προστεθέντος ύδροχλωρικού όξέος αραιούται τό όλον μέχρις ενός λίτρου δι' άπεσταγμένου ύδατος (διάλυμα κυανού τής βρωμοφαινόλης: 0,4 g κυανού τής βρωμοφαινόλης διαλύονται σε 200 ml αιθανόλης 96% και τό διάλυμα αραιούται μέχρις ενός λίτρου δι' άπεσταγμένου ύδατος).

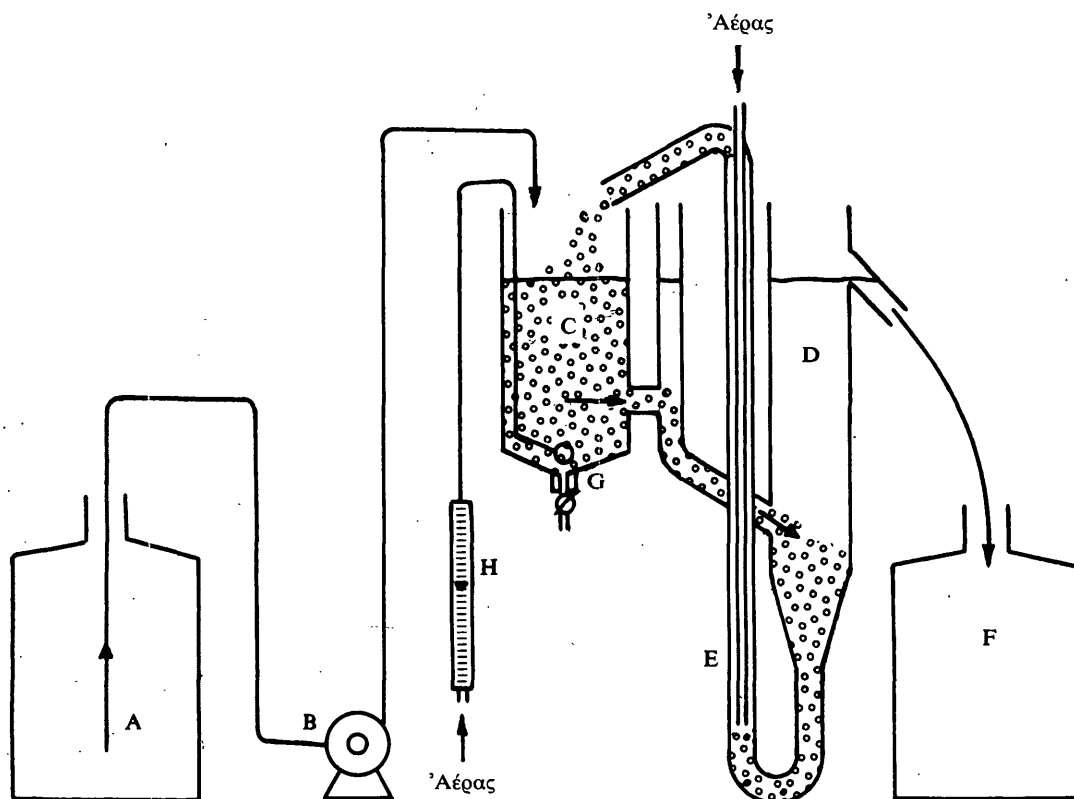
Πρὸς ἐκχύλιση τῶν λιπαρῶν ὀξέων, τὸ διάλυμα ἀναταράσσεται μία φορά μὲ 300 ml καὶ δύο φορές μὲ 200 ml κανονικοῦ ἔξανίου, ἐντὸς διαχωριστικῆς χοάνης καταλλήλων διαστάσεων. Ἄν εἶναι ἀναγκαῖο, ἡ ἐκχύλιση δύναται νὰ γίνῃ σὲ περισσότερες μικρὲς διαχωριστικὲς χοάνες. Ἐάν ἐμφανισθοῦν θολὲς ἐνδιάμεσες στιβάδες, αὐτὲς προστίθενται στὴν κάτω φάση κατὰ τὲς δύο πρῶτες ἐκχυλίσσεις καὶ στὴν ἄνω κατὰ τὴν τελευταία ἐκχύλιση. Ἄν ὁ μέσος ὄγκος τοῦ διαλύματος δὲν εἶναι ἐπαρκὴς γιὰ τὴ διάλυση καὶ τὴν ἐκχύλιση, σὲ περίπτωσι πολὺ μεγάλης περιεκτικότητος σὲ σάπωνα, δύναται νὰ χρησιμοποιηθοῦν ἀντίστοιχες πολλαπλάσιες ποσότητες.

Συλλέγονται τὰ κλάσματα τοῦ κανονικοῦ ἔξανίου καὶ πλύνονται διὰ 200 ml μίγματος μεθανόλης-ὑδατος (80:20). Οἱ ἐντὸς τῆς στιβάδος τοῦ κανονικοῦ ἔξανίου εὐρισκόμενες θολὲς ἐνδιάμεσες στιβάδες ἀπορρίπτονται.

Συλλέγονται τὰ ὕδατομεθανολικά κλάσματα καὶ φέρονται μὲ προσθήκη 1N ὕδροξειδίου τοῦ νατρίου, σὲ pH 9, παρουσία φαινολοφθαλεΐνης. Τὸ διάλυμα συμπυκνοῦται σὲ ὑδρόλουτρο μέχρις ἑξατμίσεως τῆς μεθανόλης καὶ τὸ ὑπόλειμμα ἀναδιαλύεται σὲ ὕδωρ ἐπὶ τοῦ ὑδρόλουτρο. Προσδιορίζεται, ἀκολουθῶς, ἢ σὲ MBAS περιεκτικότητος τοῦ διαλύματος αὐτοῦ διὰ τῆς προηγουμένως περιγραφείσης μεθόδου.



Σχήμα 1



- A. Δοχείο αποθηκείσεως
- B. Δοσομετρική αντλία
- Γ. Δοχείο αερισμού (χωρητικότητα 3 l)
- Δ. Δοχείο μεταγίσεως ιλύος
- E. Καταθλιπτική αντλία
- Z. Δοχείο συλλογής εκρέοντος υγρού
- H. Ύψόμετρο αερισμού
- Θ. Μετρητής ροής αέρος



Σχήμα 3  
Υπολογισμός της βιοδιασπασιμότητας  
Δοκιμή επιβεβαιώσεως

