

31982L0242

1982.4.22.

AZ EURÓPAI KÖZÖSSÉGEK HIVATALOS LAPJA

L 109/1

**A TANÁCS IRÁNYELVE****(1982. március 31.)****a nem ionos felületaktív anyagok biológiai lebonthatóságának vizsgálati módszereire vonatkozó tagállami jogszabályok közelítéséről, valamint a 73/404/EGK irányelv módosításáról**

(82/242/EGK)

AZ EURÓPAI KÖZÖSSÉGEK BIZOTTSÁGA,

felületaktív anyagok biológiai lebonthatóságának vizsgálati módszereire vonatkozó tagállami jogszabályok közelítéséről szóló, 1973. november 22-i 73/405/EGK tanácsi irányelv<sup>(1)</sup> az anionos felületaktív anyagokra megfelelő módszereket és tűréshatárokat állapított meg;

tekintettel az Európai Gazdasági Közösséget létrehozó szerződésre és különösen annak 100. cikkére,

tekintettel a Bizottság javaslatára<sup>(1)</sup>,

tekintettel a Közgyűlés véleményére<sup>(2)</sup>,

mivel annak érdekében, hogy a tagállamok a nem ionos felületaktív anyagok biológiai lebonthatóságát mérni tudják, célszerű az egyes tagállamokban erre a célra már használatos vizsgálati módszereket igénybe venni; mivel viszont a vitás ügyekben a biológiai lebonthatóság vizsgálatát egységes referenciamódszerrel kell elvégezni;

tekintettel a Gazdasági és Szociális Bizottság véleményére<sup>(3)</sup>,

mivel jóllehet az egyes tagállamokban hatályos ellenőrzési módszereknek azonos a célja, mégis mutatnak eltéréseket, ami hátrányosan befolyásolja a közös piac működését;

mivel a tisztítószerekre vonatkozó tagállami jogszabályok közelítéséről szóló, 1973. november 22-i 73/404/EGK tanácsi irányelv<sup>(4)</sup> 4. cikke a vizsgálati módszerekre, valamint a megfelelő tűréshatárookra vonatkozó irányelvek kibocsátását írja elő annak megállapítására, hogy teljesülnek-e az ezen irányelvben meghatározott követelmények; mivel ezenfelül az anionos

mivel figyelembe véve a tisztítószerekre vonatkozó tagállami jogszabályok közelítését, a 73/404/EGK irányelv 4. cikkében előírtak szerint, megfelelő tűréshatárokat kell a biológiai lebonthatóság méréséhez megállapítani a vizsgálati módszerek bizonytalanságai elleni védekezés érdekében, amelyek jelentős gazdasági következményekkel járó elutasító döntésekre vezethetnek; mivel tehát egy elutasító döntést csak akkor szabad meghozni, ha a 2. cikkben említett egyik eljárás azt mutatja, hogy a biológiai lebonthatóság 80 % alatt van;

<sup>(1)</sup> HL C 104., 1980.4.28., 112. o.

<sup>(2)</sup> HL C 197., 1980.8.4., 66. o.

<sup>(3)</sup> HL C 310., 1981.11.30., 7. o.

<sup>(4)</sup> HL L 347., 1973.12.17., 51. o.

<sup>(5)</sup> HL L 347., 1973.12.17., 53. o.

mivel a kis mennyiségű, alacsony biológiai lebonthatósági szintű nem ionos felületaktív anyagokat bizonyos célokra a műszaki nehézségek és az egészségre és a környezetre gyakorolt egyéb nem kívánatos hatások elkerülése érdekében használni kell; mivel mindazonáltal biztosítani kell az ilyen kisebb mértékben biológiailag lebontható felületaktív anyagok alkalmazásának a műszaki fejlődés figyelembevételével történő felülvizsgálati lehetőségét;

mivel a műszaki fejlődés a tisztítószerekre vonatkozó irányelvek műszaki előírásainak gyors kiigazítását teszi szükségessé; mivel az ehhez szükséges intézkedések bevezetésének előmozdítása érdekében létre kell hozni egy eljárást a Bizottság és a tagállamok közötti szoros együttműködés biztosítására egy, a tisztítószer-kereskedelem technikai akadályainak felszámolásáról szóló irányelveknek a műszaki fejlődéshez történő hozzáigazításával foglalkozó bizottság keretében,

ELFOGADTA EZT AZ IRÁNYELVET:

#### 1. cikk

Ez az irányelv a tisztítószerekben lévő nem ionos felületaktív anyagok biológiai lebonthatóságának vizsgálati módszereire vonatkozik a 73/404/EGK irányelv 1. cikkének értelmében.

#### 2. cikk

A 73/404/EGK irányelv 4. cikkével összhangban, a tagállamok a saját területükön megtiltják az olyan tisztítószerek forgalomba hozatalát és használatát, amelyeknél a bennük lévő nem ionos felületaktív anyagok biológiai lebonthatóságának mérése 80 %-nál kisebb értéket ad az alábbi módszerek egyikével mérve:

- OECD-módszer, amely az OECD 1976. június 11-i műszaki tájékoztatójában jelent meg, „Szintetikus tisztítószerekben lévő felületaktív anyagok biológiai lebonthatóságának meghatározására ajánlott módszer” címmel,
- a Németországban érvényes módszer, amelyet a Bundesgesetzblatt 1977. évi I. része 244. oldalán közzétett 1977. január 30-i „Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln” rendelet állapított meg, az említett rendeletet módosító, a Bundesgesetzblatt 1980. évi I. része 706. oldalán közzétett 1980. június 18-i rendelet változatában,
- a Franciaországban érvényes módszer, amelyet a Journal Officiel de la République Française 1978. január 18-i szám-

ában közzétett rendelet hagyott jóvá, valamint az Association Française de Normalisation (AFNOR) által kiadott 1974. márciusi T 73.270 vizsgálati szabvány szerint,

- az Egyesült Királyságban érvényes módszer, amelyet „Porous Pot Test”-nek neveznek, leírását lásd a Water Research Centre Nr. 70 (1978) műszaki tájékoztatójában.

#### 3. cikk

A 73/404/EGK irányelv 5. cikkének (2) bekezdésében megállapított eljárás keretében a laboratórium szakvéleményét nem ionos felületaktív anyagok esetében az ezen irányelv mellékletében leírt referenciamódszerrel (igazoló vizsgálat) állapítják meg.

#### 4. cikk

Azokat a módosításokat, amelyeket a mellékletnek a műszaki fejlődéshez való igazítása tesz szükségessé, a 73/404/EGK irányelv 7. cikkének b) pontjában szabályozott eljárásnak megfelelően fogadják el.

#### 5. cikk

A 73/404/EGK tanácsi irányelv az alábbi cikkel egészül ki:

##### „2a. cikk

(1) 1986. március 31-ig

- a) a tagállamok felmentést adhatnak a 2. cikk (1) bekezdésének követelményei alól kis habzású alkénoxid adalékokra, amelyeket olyan anyagokkal használnak, mint az alkohol, alkil-fenolok, glikolok, poliolkok, zsírsavak, amidok vagy aminok, amennyiben ezeket edénymosogatószerszolgáló tisztítószerekben alkalmazzák;
- b) a 2. cikk (1) bekezdése nem alkalmazható lúgálló, végfázisban blokkolt alkil és alkil-aril poliglikol éterekre, valamint az a) pontban említett anyagfajtákra, amennyiben ezeket az ételmiszer-, ital- és fémfeldolgozó ipar számára szolgáló tisztítószerekben használják.

(2) Az (1) bekezdést az 1983. szeptember 30-a után forgalomba hozott fent említett nem ionos felületaktív anyagokra csak akkor kell alkalmazni, ha biológiai lebonthatóságuk nagyobb, mint a hasonló célt szolgáló már létező termékeké.

(3) Az (1) és (2) bekezdésben említett nem ionos felületaktív anyagok használata, az átmeneti eltérések eredményeként, szokásos körülmények között, nem károsíthatja az emberek vagy állatok egészségét.

#### 7a. cikk

(1) Létrejön a tisztítószer-kereskedelem technikai akadályainak felszámolásáról szóló irányelveknek a műszaki fejlődéshez történő hozzáigazításával foglalkozó bizottság, a továbbiakban: bizottság, amely a tagállamok képviselőiből áll, és amelynek elnöke a Bizottság képviselője.

(2) A bizottság elfogadja saját eljárási szabályzatát.

#### 7b. cikk

(1) Amennyiben az e cikkben megállapított eljárás szerint kell eljárni, az elnök tájékoztatja a bizottságot, akár saját kezdeményezése, akár egy tagállam képviselőjének kérése alapján.

(2) A Bizottság képviselője a bizottság elé terjeszti a meghozandó intézkedések tervezetét. A bizottság, az elnöke által az ügy sürgősségére tekintettel megállapított határidőn belül, véleményt nyilvánít a tervezetről. A bizottság véleményéhez a Szerződés 148. cikkének (2) bekezdésében előírt minősített többség szükséges.

Az elnök nem szavaz.

- (3)
- a) A Bizottság a tervezett intézkedéseket elfogadja, ha azok összhangban vannak a bizottság véleményével.
  - b) Ha a tervezett intézkedések nincsenek összhangban a bizottság véleményével, vagy ha a bizottság nem nyilvánított véleményt, a Bizottság a meghozandó intézkedésekről haladéktalanul javaslatot terjeszt a Tanács elé. A Tanács minősített többséggel határoz.
  - c) Ha a javaslatnak a Tanácshoz való benyújtását követő három hónapon belül a Tanács nem határozott, a javaslatot a Bizottság fogadja el.

#### 7c. cikk

(1) A 7b. cikk szerinti eljárásnak megfelelően

- a 4. cikkben említett irányelvekben szereplő vizsgálati módszerekre vonatkozó utalásokat, szükség esetén, más tagállamokban bevezetett vizsgálati módszerekre történő más utalásokkal korszerűsítik vagy egészítik ki,
- a 4. cikkben említett irányelvek mellékleteiben szereplő referenciamódszereket (igazoló vizsgálatokat) a műszaki fejlődéshez történő igazításuk érdekében módosítják.

(2) Ezek a kiigazítások nem eredményezhetik a felületaktív anyagok biológiai lebonthatóságára vonatkozóan a 4. cikknek megfelelően már megállapított követelmények kedvezőtlen befolyását.”

#### 6. cikk

(1) A tagállamok hatályba léptetik azokat a rendelkezéseket, amelyek szükségesek ahhoz, hogy ennek az irányelvnek az értesítésétől számított 18 hónapon belül megfeleljenek. Erről haladéktalanul tájékoztatják a Bizottságot.

(2) A tagállamok közlik a Bizottsággal nemzeti joguknak azokat a rendelkezéseit, amelyeket az ezen irányelv által szabályozott területen fogadnak el.

#### 7. cikk

Ennek az irányelvnek a tagállamok a címzettjei.

Kelt Brüsszelben, 1982. március 31-én.

*a Tanács részéről*

*az elnök*

P. DE KEERSMAEKER

## MELLÉKLET

## NEM IONOS FELÜLETAKTÍV ANYAGOK BIOLÓGIAI LEBONTHATÓSÁGÁNAK MEGHATÁROZÁSA

## Referenciamódszer (igazoló vizsgálat)

## 1. FEJEZET

## 1.1. Fogalom meghatározás

Ennek az irányelvnek az alkalmazásában a nem ionos felületaktív anyagok olyan vegyületek, amelyeket egy, a 3. fejezetben megadott elemzési előírás szerinti kation- és anioncserélőn való áthaladás után bizmutaktív anyagként (BiAA) határoznak meg.

## 1.2. A szükséges berendezés

A mérés egy eleveniszapos berendezés alkalmazásával történik, amely az 1. ábrán elvi vázlatként, a 2. ábrán részletesen ábrázolva látható. A berendezés egy A. mesterségesen készített szennyvíz tartályából, egy B. adagolószivattyúból, egy C. levegőztető tartályból, egy D. ülepítő tartályból, egy az eleveniszap visszavezetésére szolgáló E. levegős szivattyúból (mammutszivattyú), és egy a kifolyó kezelt szennyvizet felfogó F. gyűjtő tartályból áll.

Az A. és az F. tartályoknak üvegből vagy alkalmas műanyagból kell készülniük és űrtartalmuk legalább 24 liter legyen. A B. szivattyúnak egyenletesen kell továbbítania a mesterségesen készített szennyvizet a levegőztető tartályba; rendes működtetésnél ennek a tartálynak 3 liter szennyvizet kell befogadnia. A C. tartály kúpos kialakítású fenekének végén levegőztetés céljából egy G. üvegűzűrő frittet kell beépíteni. Az ezen keresztül bevezetett levegőt egy H. mennyiségmérő készülékkel kell megmérni.

## 1.3. A mesterségesen készített szennyvíz

A vizsgálat elvégzéséhez mesterségesen készített szennyvizet kell használni. Ehhez minden liternyi ivóvízben az alábbiakat kell feloldani:

- 160 mg Pepton
- 110 mg Húskivonat
- 30 mg karbamid  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,
- 7 mg nátrium-klorid  $\text{NaCl}$ ,
- 4 mg kalcium-klorid  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- 2 mg magnézium-szulfát  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,
- 28 mg dikálium-hidrogénfoszfát  $\text{K}_2\text{HPO}_4$

és  $10 \pm 1$  mg BiAA.

A BiAA-t a vizsgálandó termékből a 2. fejezetben megadott módszerrel kell kivonni. A mesterségesen készített szennyvizet naponta szükséges frissen előállítani.

## 1.4. A minták előállítása

1.4.1. A tiszta felületaktív anyagokat előkezelés nélkül lehet vizsgálni. A mesterségesen készített szennyvíz (1.3.) előállításához meg kell határozni a BiAA-tartalmat.

1.4.2. Kereskedelmi mosó- és tisztítószerek esetében meg kell határozni a BiAA-t, MBAS-t és a szappantartalmat. Előbb alkoholos extrahálást, majd a BiAA elválasztását kell elvégezni (lásd a 2. fejezetet). Az extraktum BiAA-tartalmát a mesterségesen készített szennyvíz előállításához ismerni kell.

## 1.5. A vizsgálóberendezés működtetése

A vizsgálat kezdetén a C. levegőztetőtartályt és a D. ülepítőtartályt fel kell tölteni mesterségesen készített szennyvízzel. A D. ülepítőtartály magasságát úgy kell rögzíteni, hogy a C. levegőztető tartály 3 liter folyadékot tartalmazzon. A beoltás egy szennyvíztisztító derítőberendezéséből kifolyó, 3 ml jó minőségű vízzel történik, amelyet frissen kell kivenni egy túlnyomórészt háztartási szennyvíz biológiai tisztítására szolgáló berendezést elhagyó vízből. A vízmintát a vételezéstől a felhasználásig úgy kell tárolni, hogy az a levegővel érintkezzen. Ezután be kell kapcsolni a G. levegő-hozzávezetést, az E. levegős szivattyút és a B. adagoló szivattyút. A mesterségesen készített szennyvíz betáplálása a C. levegőztetőtartályba 1 liter/h legyen, ami átlagosan 3 óras tartózkodási időnek felel meg.

A levegőbevezetést úgy kell beállítani, hogy a C. levegőztetőtartály tartalma állandóan szuszpendált állapotban legyen és annak oldott oxigénkoncentrációja legalább 2 mg/l legyen. A habképződést megfelelő módszerek alkalmazásával meg kell akadályozni. Mindazonáltal nem szabad olyan habzáscsökkentő anyagokat használni, amelyek gátló hatással vannak az eleveniszapra, vagy BiAA-t tartalmaznak. Az E szivattyút úgy kell beállítani, hogy állandó egyenletes eleveniszapvisszaáramlás történjék a D. ülepítőtartályból a C. levegőztetőtartályba. A C. levegőztetőtartály felső részében, a D. ülepítőtartály alján vagy a visszafolyó vezetékben lerakódott iszapot legalább naponta egyszer ecset segítségével vagy más megfelelő módon újra körforgásba kell hozni. Ha az iszap nem rakódik le, lerakódási és besűrűsödési viselkedését, adott esetben megismételt, 2 ml 5 %-os vas(III)klorid-oldat hozzáadásával lehet javítani.

A D. ülepítőtartályból elfolyó vizet 24 órán át az F. gyűjtőtartályban kell felfogni; ennek az időnek az elteltével alapos felkeverés után kell a mintát venni. Ezt követően az F. gyűjtőtartályt gondosan ki kell tisztítani.

#### 1.6. A mérőberendezés ellenőrzése

A mesterségesen készített szennyvíz BiAA-tartalmát (mg/l-ben) közvetlenül a felhasználás előtt kell meghatározni.

Az F. gyűjtőtartályban 24 óra alatt felfogott víz BiAA-tartalmát (mg/l-ben) közvetlenül a minta vétele után ugyanazzal a módszerrel kell meghatározni; ha erre nincs lehetőség, a mintát (lehetőleg fagyasztással) konzerválni kell. A BiAA-koncentrációt 0,1 mg/l pontossággal kell meghatározni.

A mérőberendezés kifogástalan működésének ellenőrzése érdekében hetenként kétszer meg kell mérni az F. gyűjtőtartályban lévő, üveggypoton átszűrt szennyvíz és az A. készletartályban lévő megszűrt mesterségesen készített szennyvíz kémiai oxigénigényét (KOI) vagy oldott szerves szén (DOC) tartalmát.

Miután a BiAA napi biológiai lebomlása közel állandó értéket ér el, azaz a 3. ábra szerinti beállási idő leteltével, a KOI vagy a DOC csökkenésének messzemenően állandó értéket kell elérnie.

A levegőztető-tartályban az eleveniszap szárazanyag tartalmát (g/l-ben) hetenként kétszer kell meghatározni. Ha ez 2,5 g/l-nél több, az eleveniszap fölösleget el kell távolítani.

A lebonthatósági vizsgálatot közel állandó szobahőmérsékleten, 292 K és 297 K (19 -24 °C) közötti tartományban kell elvégezni.

#### 1.7. A biológiai lebonthatóság számítása

A BiAA biológiai lebontását naponta kell kiszámítani, százalékban kifejezve, a mesterségesen készített szennyvíz és az F. gyűjtőtartályban összegyűjtött víz BiAA mg/l-ben mért koncentrációja alapján.

A kiszámított lebontási értékeket a 3. ábrán látható módon, grafikusán kell ábrázolni.

A BiAA biológiai lebontási értékeinek kiszámításához azoknak a százalékosan kifejezett lebontási értékeknek a számtani átlagát kell képezni, amelyeket a beállási időszakot követő 21 egymás utáni napon, változatlanul maradó lebontás mellett, zavartalan üzemben határoztak meg. A beállási időszak semmilyen körülmények között se legyen hosszabb 6 hétnél.

A napi biológiai lebontási értékeket 0,1 %-os pontossággal kell meghatározni; mindazonáltal a végeredményt egész számra kell kerekíteni.

Egyes esetekben a meghatározások gyakoriságát csökkenteni lehet, de a középérték meghatározásához legalább 14 napi mintavétel eredményeit kell alapul venni, amelyeket a beállási időt követő 21 napra kell elosztani.

## 2. FEJEZET

## AZ ELEMEZNI KÍVÁNT ANYAG ELŐKÉSZÍTÉSE

2.1. **Előzetes megjegyzések**2.1.1. *A minták kezelése*

A nem ionos felületaktív anyagok és a mosó és tisztítószerke biológiai lebonthatóságának az igazoló vizsgálat útján történő meghatározásához szükséges kezelés tekintetében az alábbiak szerint kell eljárni:

Termékek	Kezelés
Nem ionos tenzidek	Nincs kezelés
Mosó és tisztítószerke	Alkoholos extrakciókat követő, a nem ionos tenzidek ioncserélővel történő elkülönítése

Az extrakció célja a kereskedelmi termékben lévő oldhatatlan és szervesetlen alkotórészek eltávolítása, mivel ezek megzavarhatják a biológiai lebonthatóság vizsgálatát.

2.1.2. *Az ioncserélő eljárás*

A biológiai lebonthatósági vizsgálat szabályszerű elvégzése érdekében szükség van a nem ionos tenzidek elkülönítésére és elválasztására a szappantól, valamint az anionos és kationos tenzidektől.

Ez az eredmény egy makroporosos ioncserélő gyantát és frakcionált eluálás céljára megfelelő kioldó anyagot alkalmazó ioncserélő eljárás útján érhető el. Ezen a módon a szappan, valamint az anionos és nem ionos tenzidek egyetlen munkamenetben szétválaszthatók.

2.1.3. *Analitikai ellenőrzés*

A mosó és tisztítószerkeben lévő anionos és nem ionos tenzidek koncentrációját homogenizálás után, az MBAS- és a BiAA-elemző eljárással határozzuk meg. A szappantartalmat egy megfelelő elemző módszerrel határozzuk meg.

Ez a termékelemzés azoknak a mennyiségeknek a kiszámításához szükséges, amelyek a biológiai lebonthatósági vizsgálathoz használt frakciók előállításához szükségesek.

Kvantitatív extrakcióra nincs szükség; mindazonáltal a nem ionos tenzideknek legalább a 80 %-át extrahálni kell. Rendszerint 90 %-ot vagy többet kapunk.

2.2. **Az alapelv**

A homogén mintából (por, paszta és előzőleg szárazra párolt folyadékok) etanol-extraktum nyerhető, amely a mosószer és tisztítószerminta tenzid, szappan és más alkoholban oldódó alkotóelemeit tartalmazza.

Az etanolextraktumot szárazra pároljuk, feloldjuk izopropanol és víz keverékében, és ezt az oldatot egy 323 K (50 °C) hőmérsékletre hevített, erősen savas kationcserélőből és makroporosos anioncserélőből álló ioncserélő rétegen bocsátjuk át. Erre a hőmérsékletre azért van szükség, hogy elkerülhető legyen a zsírsavak kicsapódása a savanyú közegekben.

A távozó folyadék besűrítésével megkapjuk a nem ionos tenzideket.

A kationos tenzideket, amelyek a lebonthatósági vizsgálatot és az elemzési eljárást megzavarhatnák, az anioncserélő gyanta rétegére helyezett kationcserélő eltávolítja.

2.3. **Vegyszerek és készülékek**

## 2.3.1. Ionmentes víz

2.3.2. Etanol, 95 térfogat % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

(denaturáló szerként megengedhető: metil-etil-eton vagy metanol)

- 2.3.3. Izopropanol és víz keverék (50/50 v/v):  
50 térfogatrész izopropanol ( $\text{CH}_3\text{CHOH-CH}_3$ )  
50 térfogatrész víz (2.3.1)
- 2.3.4. Ammónium-hidrogénkarbonát oldat (60/40 v/v):  
0,3 mol  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , 60 térfogatrész izopropanolból és 40 térfogatrész vízből (2.3.1.) álló 1000 ml izopropanol-víz keverékben
- 2.3.5. Kationcserélő (KCS), erősen savas, alkoholálló (50–100 mesh)
- 2.3.6. Anioncserélő (ACS), makropórusos, Merck Lewatit MP 7080 (70–150 mesh) vagy ezzel egyenértékű
- 2.3.7. Sósav 10 tömeg % HCl
- 2.3.8. Gömblombik, kúpos csiszolattal, visszafolyós hűtővel, 2000 ml beltérfogatú
- 2.3.9. Nuccs-szűrő (fűthető), 90 mm átmérőjű szűrőpapírhoz
- 2.3.10. Szívó palack, 2000 ml
- 2.3.11. Ioncserélő oszlop, fűtőköpennyel és csappal: A belső cső átmérője 60 mm, magassága 450 mm (4. ábra)
- 2.3.12. Vízfürdő
- 2.3.13. Vákuum szárítószekrény
- 2.3.14. Termosztát
- 2.3.15. Rotációs elgőzöltető

#### 2.4. Az extraktum előállítása és a nem ionos tenzidek leválasztása

##### 2.4.1. Az extraktum előállítása

A lebonthatósági vizsgálathoz felületaktív anyagként, mintegy 25 g BiAA-ra van szükség.

A lebonthatósági vizsgálathoz szükséges extraktum előállításához beküldendő termékmennyiség legfeljebb 2000 g legyen. Szükség lehet az előkészítési eljárás kétszeri vagy többszöri elvégzésére, a lebonthatósági vizsgálathoz elegendő mennyiség kinyeréséhez. A tapasztalatok szerint az extraktum adagokban történő kinyerése munkatechnikailag előnyösebb, mint a nagyobb mennyiségekkel való munka.

##### 2.4.2. Az alkoholban oldódó alkotórészek leválasztása

250 g vizsgálandó mosó- és tisztítószer 1250 ml etanolba öntünk, majd a keveréket visszafolyós hűtővel ellátott lombikban 1 órán át, keverés mellett melegítjük. A forró alkoholos oldatot egy 323 K (50 °C) hőmérsékletre melegített, nagypórusú szűrőréteggel rendelkező nuccs-szűrőre visszük, és gyorsan leszívátjuk. Ezt követően a lombikot és a nuccs-szűrőt 200 ml meleg etanollal kiöblítjük. Az átszűrt folyadékot és az öblítőalkoholt egy üres szívópalackban fogjuk fel.

Pasztaszerű és folyékony termékek esetében annyi anyagot mérünk be, hogy 25 g-nál több anionos tenzidnél és 35 g szappannál több ne legyen jelen. Ezt a kimért mennyiséget beszárítjuk. A maradékot 500 ml etanolban feloldjuk; ezután az előbbieken leírt módon járunk el.

Ha egy poralakú mosó- és tisztítószer ömlesztett állapotú térfogattömege jelentős mértékben kisebb 300 g/l-nél, ajánlatos az etanol mennyiségét egészen 20:1 keverékarányig megnövelni.

Az etanosz szűrletet –célszerűen egy rotációs elgőzöltetőt használva – szárazra pároljuk. Ha nagyobb extraktum-mennyiségre van szükség, az eljárást meg kell ismételni. A maradékot 5000 ml izopropanol-víz keverékben oldjuk fel.

#### 2.4.3. Az ioncserélő oszlopok előkészítése

##### Kationcserélő oszlop

600 ml KCS-t (2.3.5.) teszünk egy 3000 ml-es főzőpohárba és ráöntünk 2000 ml sósavat (2.3.7.). Időnként megkeverve 2 órán át állni hagyjuk, majd leöntjük a savat és a KCS-t ionmentes vízzel az oszlopba (2.3.11.) mossuk, amelybe előzőleg egy üvegyapotsomót helyeztünk. Az oszlopot ionmentes vízzel, 10–30 ml/min átfolyási sebesség mellett kloridmentesre mossuk. Ezt követően a vizet 2000 ml izopropanol-víz keverékkel (2.3.3.), ugyancsak 10–30 ml/min átfolyási sebesség mellett kiszorítjuk. Ezzel a KCS-oszlop használatra kész állapotban van.

##### Anioncserélő oszlop

600 ml ACS-t (2.3.6.) teszünk egy főzőpohárba és ráöntünk 2000 ml ionmentes vizet, hogy az teljesen ellepje. Ezután az ioncserélőt legalább 2 órán át duzzadni hagyjuk. Ezt követően az ACS-t ionmentes vízzel az oszlopba mossuk, amelybe előzőleg ugyancsak üvegyapotsomót helyeztünk.

Az oszlopot 0,3 M ammónium-hidrogénkarbonát oldattal (2.3.4.) kloridmentesre mossuk; ehhez mintegy 5000 ml oldatra van szükség. Ezt utánmosás követi 2000 ml ionmentes vízzel, majd a vizet 2000 ml izopropanol-víz keverékkel (2.3.3.) 10 - 30 ml/min átfolyási sebesség mellett kiszorítjuk. Ezzel az ACS-oszlop OH-formában van és a használatra kész.

#### 2.4.4 Az ioncserélő eljárás

Az ioncserélő oszlopokat úgy kapcsoljuk össze, hogy a KCS-oszlop az ACS-oszlop előtt legyen. Termosztát alkalmazásával az ioncserélő oszlopokat 323 K (50 °C) hőmérsékletre melegítjük. Ezután a 2.4.2.-ből kapott oldatból 5000 milliliternyi 333 K (60 °C) hőmérsékletre melegítünk, és a meleg oldatot 20 ml/min átfolyási sebesség mellett átengedjük a két oszlopon. Ezt követően az oszlopokat 1000 ml meleg izopropanol-víz keverékkel (2.3.3.) utánmossuk.

A nem ionos tenzidek kinyeréséhez az átfolyt oldatot és a mosóalkoholt összeöntjük és – célszerűen egy rotációs elgőzölgtetőben – szárazra pároljuk. A maradék tartalmazza a BiAA-t. Meghatározott térfogat elérésig ionmentes vizet adunk hozzá, és a maradék BiAA-tartalmát a 3.3. pont szerint határozzuk meg. Ezt az oldatot a nem ionos felületaktív anyagok törzsadataként használjuk a biológiai lebonthatósági vizsgálatához. Az oldatot 278 K (5 °C) alatti hőmérsékleten kell tárolni.

#### 2.4.5. A használt ioncserélő regenerálása

A kationcserélőt használat után el kell dobni.

Az anioncserélőt úgy regeneráljuk, hogy az oszlopon mintegy 5000–6000 ml ammónium-hidrogénkarbonát oldatot (2.3.4.) bocsátunk át kb. 10 ml/min átfolyási sebesség mellett, míg az eluátum már nem tartalmaz anionos tenzidet (metilkek-vizsgálat). Ezt követően még 2000 ml izopropanol-víz keveréket (2.3.3.) engedünk át az anioncserélőn. Ezután az anioncserélő ismét használható.

### 3. FEJEZET

## NEM IONOS FELÜLETAKTÍV ANYAGOK MEGHATÁROZÁSA A BIOLÓGIAI LEBONTHATÓSÁGI VIZSGÁLATNÁL

#### 3.1. Az alapelv

A felületaktív anyagokat töményítjük és kifúvatás útján választjuk el azokat. A felhasznált mintamennyiség nem ionos tenzid tartalma a 250 és 800 µg közötti tartományban legyen.

A leválasztott tenzidet etil-acetátban oldjuk fel.

Fáziszétválasztás és az oldószer elpárologtatása után a nem ionos tenzideket vizes oldatban módosított Dragendorff-reagenssel (KBiI<sub>4</sub> + BaCl<sub>2</sub> + ecetsav) csapatjuk ki.



A csapadékot szűrjük, ecetsavval átmoszuk és feloldjuk ammónium-tartarát oldatban. Az oldatban található bizmutot 4–5 pH érték mellett pirrolidin-ditio-karbamát oldattal egy csupasz platina indikátorelektroda és egy kalomel vagy ezüst/ezüstklorid referenciaelektroda alkalmazásával potenciometrikusan titráljuk.

Ez a módszer 6–30 alkilén-oxid csoportot tartalmazó nem ionos tenzideknél alkalmazható.

A titrálás eredményét 54-es empirikus hitelesítési tényezővel szorozzuk meg a 10 mol etilén-oxidos nonilfenol (NP 10) vonatkoztatási anyagra való átszámítása érdekében.

### 3.2. Vegyszerek és készülékek

Minden vizes oldatot ionmentes vízzel kell elkészíteni.

3.2.1. Tiszta etil-acetát, frissen desztillálva

3.2.2. Nátrium-hidrogénkarbonát ( $\text{NaHCO}_3$ ) p.a.

3.2.3. Hígított sósav (HCl) (20 ml tömény sósav p.a., vízzel 1000 ml-re feltöltve)

3.2.4. Metanol p.a., frissen desztillálva, üvegekben tárolva

3.2.5. Bróm-krezolbíbor, 0,1 g, 100 ml metanolban

3.2.6. Kicsapató reagens: A kicsapató reagens 2 térfogatrész A-oldat és 1 térfogatrész B-oldat keveréke. A keveréket barna üvegben kell tárolni, az oldat egy hétig tartható el.

3.2.6.1. A-oldat

1,7 g bizmut(III)nitrát p.a. ( $\text{BiO} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 20 ml ecetsavban feloldva és vízzel 100 ml-re feltöltve. Ezután 65 g kálium-jodidot oldunk fel 200 ml vízben. A két oldatot egy 1000 ml-es mérőlombikban összekeverjük, hozzáadunk 200 ml ecetsavat (3.2.7.) és vízzel a jelig feltöltjük.

3.2.6.2. B-oldat

290 g bárium-klorid ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) p.a., 1000 ml vízben feloldva

3.2.7. Ecetsav, 99–100 %-os (kisebb töménységű ecetsav nem felel meg)

3.2.8. Ammónium-tartarát oldat: 12,4 g borkősav p.a. és 12,4 ml ammóniakoldat p.a. ( $d = 0,91 \text{ g/ml}$ ) összekeverve és vízzel 1000 ml-re feltöltve (vagy használható azonos mennyiségű ammónium-tartarát, p.a.).

3.2.9. Ammóniakoldat: 40 ml ammóniakoldat p.a. ( $d = 0,91 \text{ g/ml}$ ) 1000 ml vízzel hígítva.

3.2.10. Standard acetát-pufferoldat: 40 g nátrium-hidroxidot p.a. egy főzőpohárba teszünk, kb. 500 ml vízzel feloldjuk és lehűtjük. Ezután 120 ml ecetsavat (3.2.7.) teszünk hozzá. Alapos keverés és lehűtés után az oldatot áttöltjük egy 1000 ml-es mérőlombikba és vízzel a jelig töltjük fel.

3.2.11. Pirrolidin-ditio-karbamát oldat (a továbbiakban: „karbátoldat”): 103 mg pirrolidin-ditio-kabonsav-nátriumsót ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) feloldunk mintegy 500 ml vízben, hozzáadunk 10 ml n-amilalkoholt p.a. és 0,5 g nátrium-hidrogénkarbonátot p.a. ( $\text{NaHCO}_3$ ) és vízzel feltöltjük 1000 ml-re.

3.2.12. Réz-szulfát oldat (a 3.2.11. oldat hitelesítéséhez).

Törzsoldat

1,249 g réz-szulfátot p.a. ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) összekeverünk 50 ml 1 N kénsavval és vízzel 1000 ml-re töltjük fel.

Hitelesítő oldat

50 ml törzsoldatot összekeverünk 10 ml 1 N kénsavval és vízzel 1000 ml-re töltjük fel.

3.2.13. Nátrium-klorid p.a.

- 3.2.14. Tenzidkifúvató készülék (lásd az 5. ábrát)
- Az üveg szűrőfritt és a henger átmérőjének azonosnak kell lennie.
- 3.2.15. Választótölcsér, 250 ml
- 3.2.16. Mágneses keverőkészülék 25–30 mm-es mágnesrúddal
- 3.2.17. Gooch-tégely, a perforált fenék átmérője 25 mm, G 4 típus
- 3.2.18. Kerek szűrő üvegrost-papírból, átmérő 27 mm, rostátmérő 0,5–1,5  $\mu\text{m}$ .
- 3.2.19. Két szívópalack, csatlakozóval és gumikarmantyúval, 250 és 500 ml.
- 3.2.20. Regisztráló potenciométer csupasz platina indikátorelektrodával, és egy kalomel vagy ezüst/ezüstklorid referenciaelektrodával, mérési tartomány 250 mV, 20–25 ml térfogatú automata bürettával vagy alternatívaként megfelelő kézi kezelésű berendezéssel.

### 3.3. Az eljárás

#### 3.3.1. A felületaktív anyagok dúsítása és elválasztása

A vizes anyagmintát egy durvapórusú szűrőn átszűrjük. A szűrlet első 100 ml-jét eldobjuk.

Az előzőleg etil-acetáttal átöblített kifúvató készülékbe mért mennyiségű anyagmintát teszünk, amely 250–800  $\mu\text{g}$  nem ionos tenzidet tartalmaz.

A hatékonyabb szétválasztás érdekében 100 g nátrium-kloridot és 5 g nátrium-hidrogénkarbonátot adunk hozzá.

Ha a minta térfogata 500 ml-nél nagyobb, ezeket a sókat szilárd alakban tesszük a kifúvató készülékbe és nitrogén gáz vagy levegő átvezetésével oldjuk fel őket.

Ha kisebb térfogatú mintát használunk, a sókat mintegy 400 ml vízben oldjuk fel és így adjuk hozzá.

A készüléket minden esetben a felső leeresztő csap szintjéig kell vízzel feltölteni.

A vizes fázisra óvatosan 100 ml etil-acetátot öntünk.

A (nitrogén vagy levegő) gázbevezető vezetékbe iktatott gázmosó palackot mintegy kétharmadig etil-acetáttal töltjük fel.

30–60 liter/h gázáramot vezetünk át a készüléken; ajánlatos gázáramlás mérőt beépíteni. Az átáramló gáz mennyiségét eleinte fokozatosan növeljük. A gáz mennyiségét úgy kell megválasztani, hogy a fázisok észrevehetően elkülönülve maradjanak és a fázisok keveredése, valamint az etil-acetát oldódása lehetőleg ne következzen be. Öt perc elteltével a gázáramot leállítjuk.

Ha a szerves fázis térfogata a vízben való oldódás következtében 20 %-nál többel csökkent, a munkafolyamatot kisebb gázátbocsátás mellett meg kell ismételni.

A szerves fázist egy választótölcsérbe engedjük le. Az választótölcsérben esetleg leülepedő vizes fázist – ez csak néhány ml lehet – visszaöntjük a kifúvató berendezésbe. Az etil-acetát fázist száraz, durvapórusú szűrőn át egy 250 ml-es főzőpohárba szűrjük.

A kifúvatóberendezésbe ismét beöntünk 100 ml etil-acetátot, és további öt percen át nitrogént vagy levegőt vezetünk át rajta. A szerves fázist a már az első leválasztásnál használt választótölcsérbe engedjük le. A vizes fázist eldobjuk, a szerves fázist pedig ugyanazon a szűrőn engedjük át. A választótölcsért és a szűrőt 20 ml etil-acetáttal leöblítjük.

Az etil-acetát extraktumot vízfürdőn, elszívófülke alatt szárazra pároljuk. Az elpárologtatás meggyorsítása érdekében az oldat felszínére enyhe légáramot vezetünk.

#### 3.3.2. Kicsapatás és szűrés

A 3.3.1. művelet után kapott száraz maradékot feloldjuk 5 ml metanolban, majd hozzáadunk 40 ml vizet és 0,5 ml hígított sósavat (3.2.3.), és az oldatot egy mágneses keverőkészülékkel keverjük.

Ehhez az oldathoz egy mérőhengerből 30 ml kicsapató reagenst (3.2.6.) adunk. A csapadék a folyamatos keverés alatt képződik. 10 perc után abbahagyjuk a keverést és az anyagot legalább 5 percig állni hagyjuk.

Ezután átszűrjük egy Gooch-tégelyen, amelynek feneke üvegrost-szűrőpapírral van ellátva. Előzőleg a szűrőt kb. 2 ml ecetsavval megnedvesítjük és leszívátjuk. A főzőpoharat, a mágnesrudat és a tégelyt ecetsavval alaposan kimossuk, ehhez mintegy 40–50 ml ecetsav szükséges. A főzőpohárra tapadó szilárd csapadékot nem kell mennyiségi okokból a szűrőre vinni, mert a csapadék oldata a szűrés előtt ismét a kicsapató főzőpohárba kerül és akkor az ott maradt csapadék is feloldódik.

### 3.3.3. A csapadék oldószere

A csapadékot forró ammónium-tartarát oldat (353 K, kb. 80 °C) (3.2.8.) hozzáadásával három, egyenként 10 ml-es adagban oldjuk fel. Minden adagot néhány percig állni hagyunk a szűrőben, mielőtt a szűrőn át leszívátnánk azt a szívópalackba.

A szívópalack tartalmát a kicsapásra használt főzőpohárba öntjük. Ezután további 20 ml ammónium-tartarát oldatot csurgatunk le a főzőpohár üvegfalán az összes maradék csapadék feloldása céljából.

A szűrőtégelyt, a szívópalackot és peremét 150–200 ml vízzel alaposan lemossuk, és ezt a vizet a kicsapató főzőpohárba öntjük.

### 3.3.4. A titrálás

Az oldatot a mágneses keverőkészülékkel (3.2.16.) megkeverjük, hozzáadunk néhány csepp bróm-krezolbíbor oldatot (3.2.5.) és a hígított ammóniák oldattal (3.2.9.) ibolyába való színátcsapásra állítjuk be (az oldat az utánmosásból származó ecetsavmaradékok miatt enyhén savanyú).

Ezután hozzáadunk 10 ml standard acetát pufferoldatot (3.2.10.), az elektródákat az oldatba helyezzük és bemerítve az oldatba a büretta csúcsát, potenciometrikan titrálunk a karbátoldattal (3.2.11.).

A titrálás sebessége ne haladja meg a 2 ml/min értéket.

A végpontot a potenciálgörbe két ágára fektetett érintők metszéspontja jelenti. A potenciálugrás esetleg megfigyelhető ellaposodása a platina elektróda (csiszolópapír segítségével történő) megtisztításával kiküszöbölhető.

### 3.3.5. A vakpróba

A tulajdonképpeni érték-meghatározásokkal párhuzamosan egy vakpróbát is el kell végezni, amelynél 5 ml metanolt és 40 ml vizet használunk és a továbbiakban a 3.3.2. pont szerint járunk el. A vakpróba során a mérőoldat-felhasználásnak 1 ml alatt kell lennie, ellenkező esetben kétségbevonható a reagensek (3.2.3. - 3.2.7. - 3.2.8. - 3.2.9. - 3.2.10.) tisztasága, különösen nehézfém-tartalmuk miatt; ebben az esetben új reagenseket kell alkalmazni, és a meghatározásokat meg kell ismételni. A vakpróba eredményét a számításnál figyelembe kell venni.

### 3.3.6. A karbátoldat faktorának ellenőrzése

A karbátoldat faktorát naponta kell meghatározni. Ehhez 10 ml réz-szulfát hitelesítő oldatot (3.2.12.) 100 ml víz és 10 ml standard acetát-pufferoldat (3.2.10.) hozzáadása után karbát-oldattal titráljuk. Ha a felhasznált mennyiség „a” ml, az „f” tényező az alábbiak szerint számítható:

$$f = \frac{10}{a}$$

a titrálás eredményeit ezzel a faktoriall kell megszorozni.

## 3.4. Az eredmények kiszámítása

Minden nem ionos tenzidnek, egy az összetételétől, különösen pedig alkén-oxid-láncának hosszúságától függő hitelesítési tényezője van. A nem ionos tenzid koncentrációit egy referenciaanyaghoz való arányuk fejezi ki: a referenciaanyag egy 10 etilénoxid-egységes nonil-fenol (NP 10). Az átszámítási tényező 0,054.

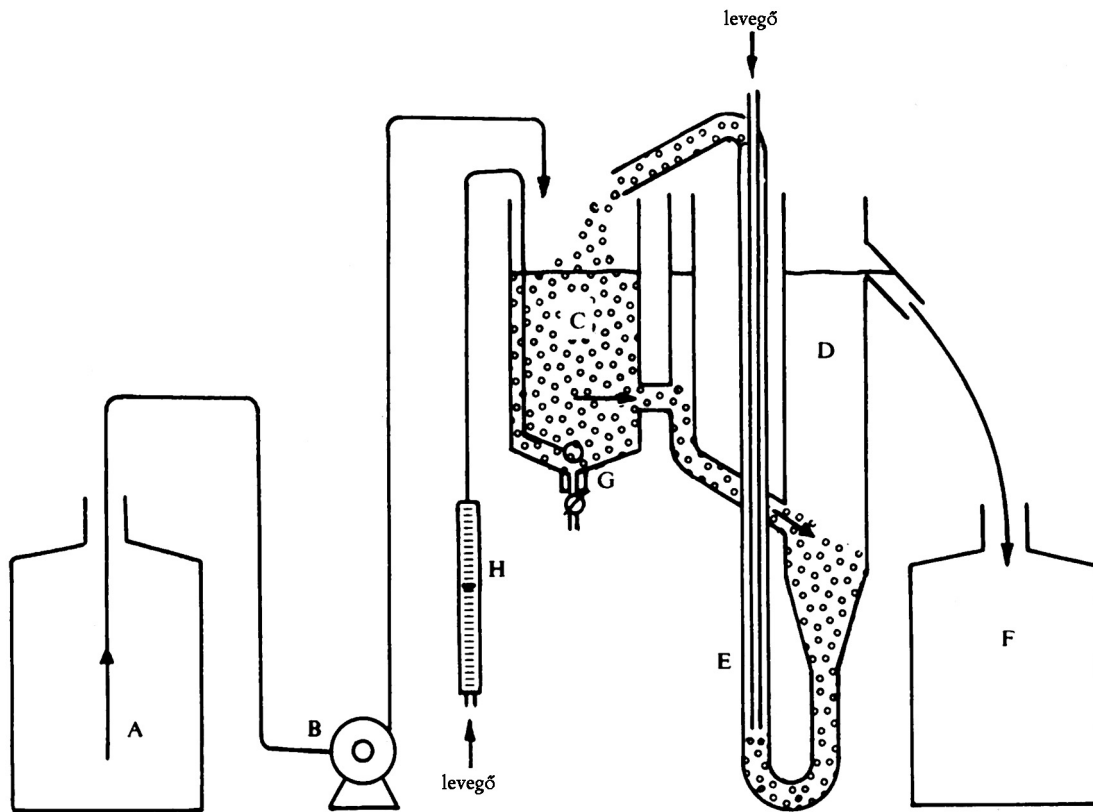
A mintában lévő tenzidek mennyisége ennek a tényezőnek a segítségével az alábbiak szerint számítható ki:  
(b - c) · f · 0,054 = mg nem ionos tenzid NP 10-ben kifejezve;

ahol: b = a minta karbát-oldat felhasználása ml-ben,  
c = a vakpróba karbát-oldat felhasználása ml-ben,  
f = a karbát-oldat faktora.

### 3.5. Az eredmények megadása

Az eredményeket mg/l-ben NP 10-ben kifejezve, 0,1 pontossággal kell megadni.

1. ábra



A. Tárolótartály

B. Adagolószivattyú

C. Levegőtétőtartály (3 liter)

D. Ülepítőtartály

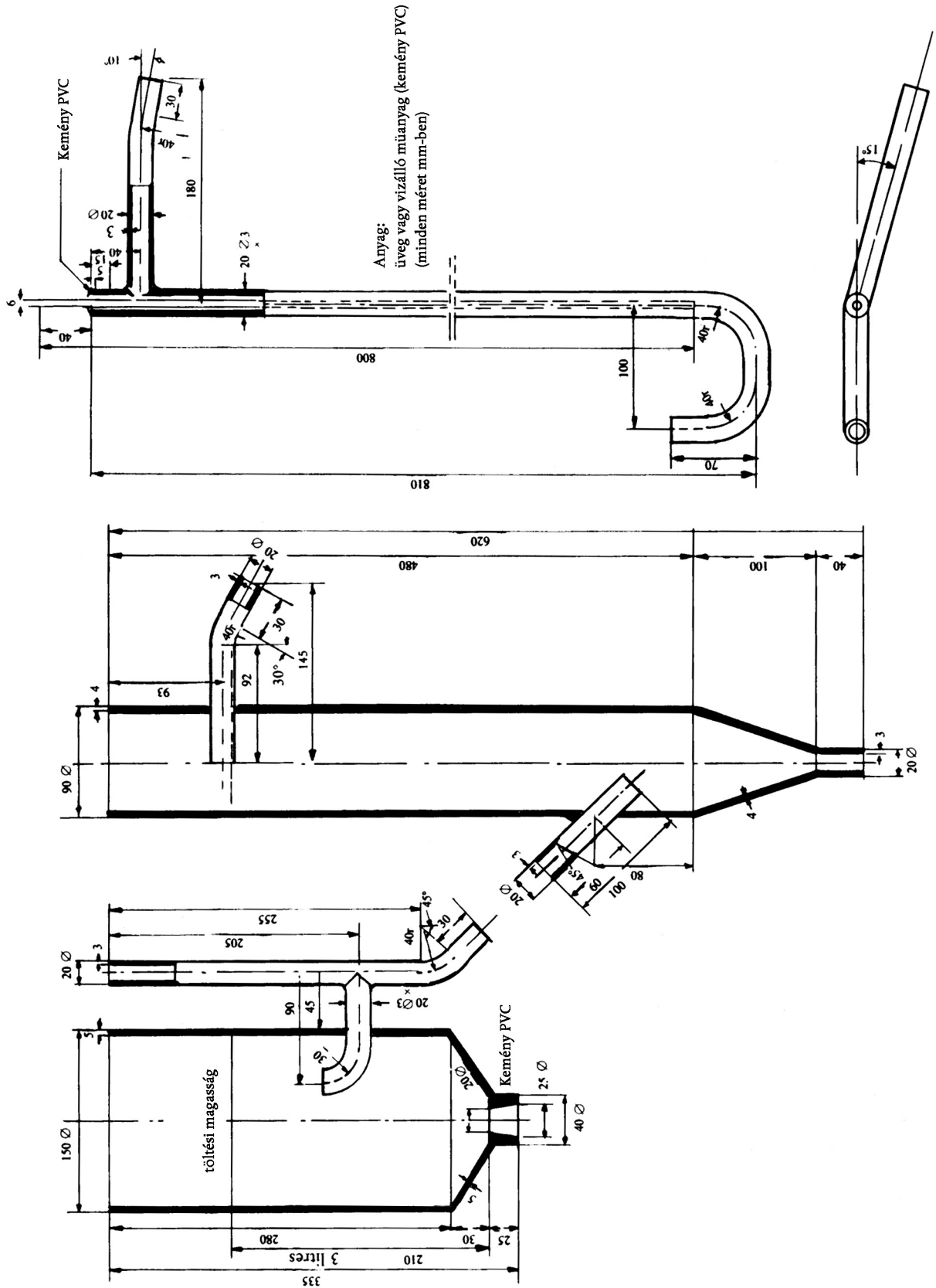
E. Levegős szivattyú

F. Gyűjtőtartály

G. Üvegszűrő fritt

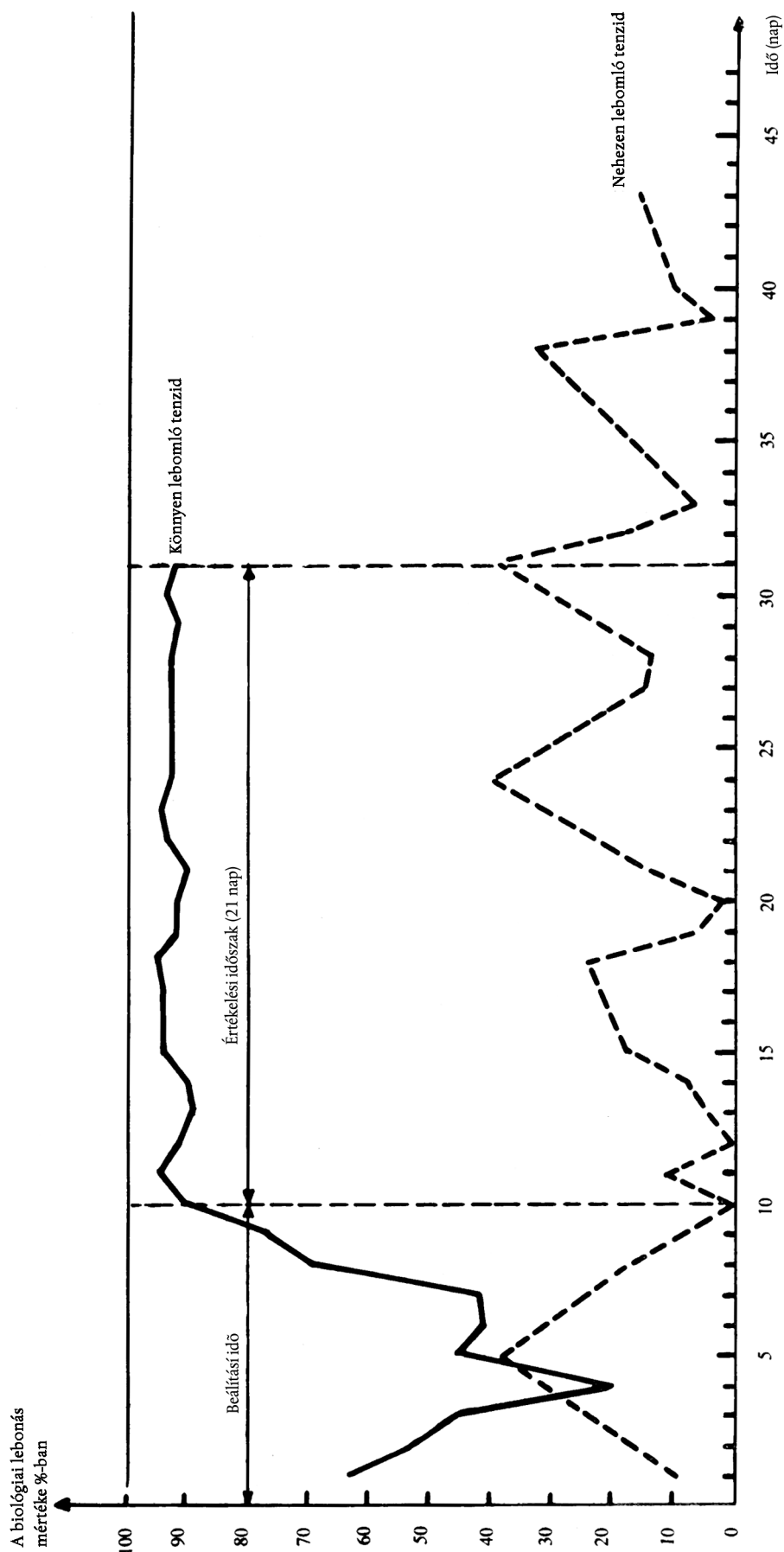
H. Levegőmennyiség mérő

2. ábra



3. ábra

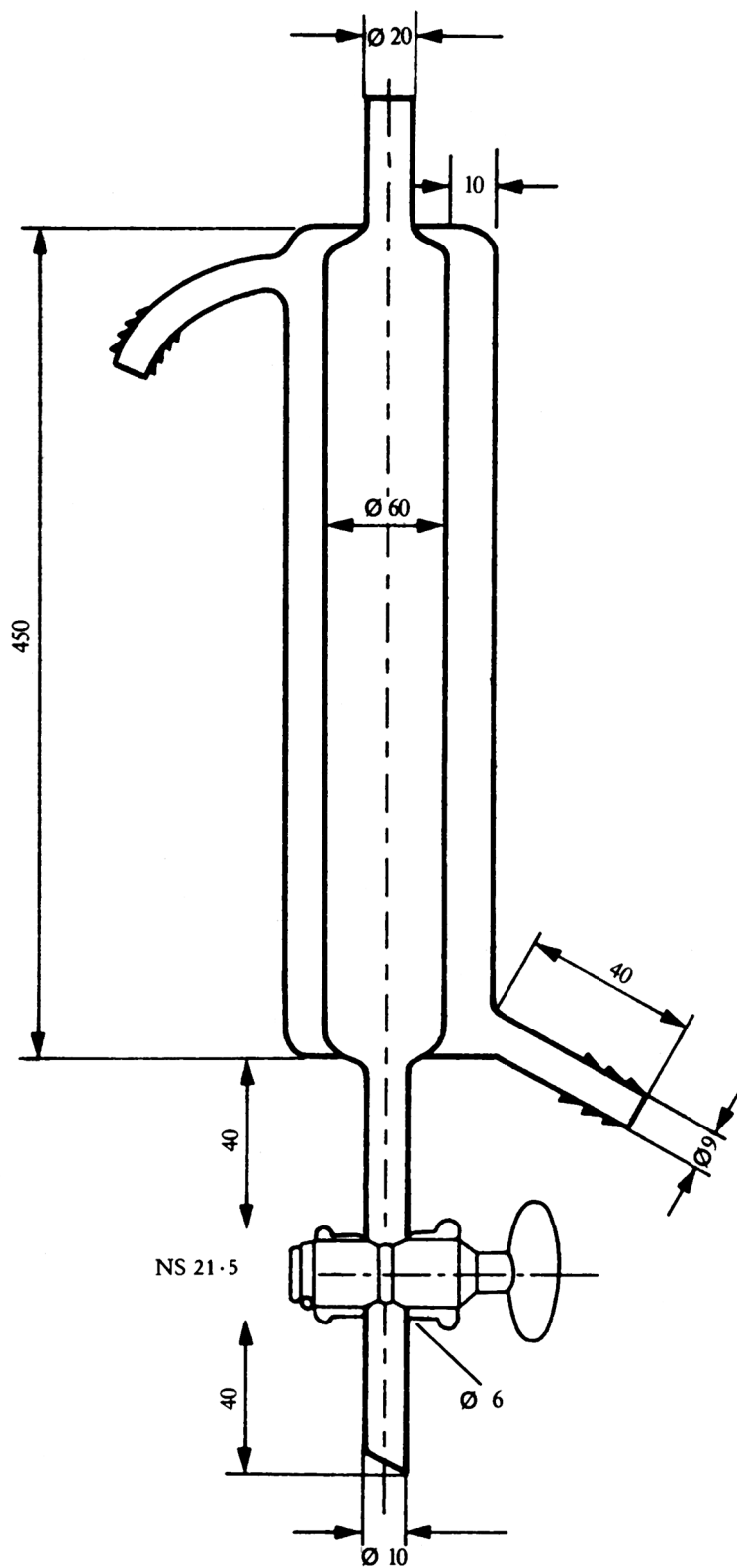
## A biológiai lebomthatóság számítása – igazoló vizsgálat



4. ábra

## Fűtött ioncserélő oszlop

(minden méret mm-ben)





5. ábra

## Tenzid-kifúvató készülék

(minden méret mm-ben)

