

DIRETTIVA DEL CONSIGLIO

del 22 novembre 1973

concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative ai metodi di controllo della biodegradabilità dei tensioattivi anionici

(73/405/CEE)

L CONSIGLIO DELLE COMUNITÀ EUROPEE,

HA ADOTTATO LA PRESENTE DIRETTIVA:

visto il trattato che istituisce la Comunità economica europea, in particolare l'articolo 100,

vista la direttiva del Consiglio del 22 novembre 1973 concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative ai detergenti ⁽¹⁾, in particolare l'articolo 4,

vista la proposta della Commissione,

visto il parere del Parlamento europeo ⁽²⁾,

visto il parere del Comitato economico e sociale ⁽³⁾,

considerando che, per consentire agli Stati membri di misurare il tasso di biodegradabilità dei tensioattivi anionici, è opportuno riferirsi ai metodi di controllo già applicati a tal fine in alcuni Stati membri; che, in caso di contestazione, è invece necessario che il controllo della biodegradabilità venga effettuato secondo un metodo di riferimento comune;

considerando che è opportuno, come prevede l'articolo 4 della direttiva del 22 novembre 1973, fissare tolleranze appropriate per la misura della biodegradabilità, onde premunirsi contro le incertezze dei metodi di controllo che potrebbero portare a decisioni di rigetto con gravi conseguenze economiche; che tali decisioni di rigetto devono pertanto essere prese soltanto se le analisi indicano un tasso di biodegradabilità inferiore all'80 %,

Articolo 1

La presente direttiva concerne i metodi di controllo della biodegradabilità dei tensioattivi anionici.

Articolo 2

Conformemente alle prescrizioni dell'articolo 4 della direttiva del 22 novembre 1973, tenuto conto delle incertezze dei metodi di controllo, gli Stati membri vietano la immissione sul mercato e l'impiego sul loro territorio di un detergente se la misurazione del tasso di biodegradabilità del medesimo dà un risultato inferiore all'80 %; tale misurazione viene effettuata con una sola analisi mediante uno dei seguenti metodi:

- metodo in vigore in Francia, approvato con decreto 11 dicembre 1970, pubblicato nel « Journal Officiel de la République française n. 3 del 5 gennaio 1971 e norma sperimentale T 73-260 febbraio 1971, pubblicata dall'« Association française de normalisation » (AFNOR);
- metodo in vigore nella Repubblica federale di Germania, approvato con « Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln » del 1° dicembre 1962, pubblicata nel « Bundesgesetzblatt » 1962, parte I, pag. 698;
- metodo OCSE, pubblicato nella relazione tecnica dell'OCSE del 29 dicembre 1970 relativa alla « Determinazione della biodegradabilità dei tensioattivi sintetici anionici ».

Articolo 3

Nell'ambito della procedura definita all'articolo 5, paragrafo 2 della direttiva del 22 novembre 1973, il parere del laboratorio è dato, per quanto riguarda i

⁽¹⁾ Vedasi pagina 51 della presente Gazzetta ufficiale.

⁽²⁾ GU n. C 10 del 5. 2. 1972, pag. 29.

⁽³⁾ GU n. C 89 del 23. 8. 1972, pag. 13.

tensioattivi anionici, in base al metodo di riferimento costituito dalla « prova di conferma » del metodo OCSE descritto in allegato alla presente direttiva.

Articolo 4

1. Gli Stati membri mettono in vigore le disposizioni legislative, regolamentari e amministrative necessarie per conformarsi alla presente direttiva entro il termine di diciotto mesi dalla notifica e ne informano immediatamente la Commissione.

2. Gli Stati membri provvedono a comunicare alla Commissione il testo delle disposizioni essenziali di

diritto interno che essi adottano nel settore disciplinato dalla presente direttiva.

Articolo 5

Gli Stati membri sono destinatari della presente direttiva.

Fatto a Bruxelles, addì 22 novembre 1973.

Per il Consiglio

Il Presidente

J. KAMPMANN

ALLEGATO

DETERMINAZIONE DELLA BIODEGRADABILITÀ DEI TENSIOATTIVI
ANIONICI

METODO DI RIFERIMENTO

CAPITOLO I

1.1. Attrezzatura necessaria

Il metodo di misura si basa sull'impiego di un impianto di fango attivato schematizzato nella figura 1 e descritto in modo più particolareggiato nella figura 2.

L'impianto è composto di un recipiente A per il deposito delle acque residue artificiali, di una pompa dosatrice B, di un serbatoio d'aerazione C, di un decantatore D, di una pompa per aria compressa E per la rimessa in circolazione del fango attivato e di un recipiente F per la raccolta del fluido trattato.

I recipienti A ed F saranno di vetro o di un'adeguata materia plastica trasparente e avranno una capacità di almeno 24 litri. La pompa B alimenterà regolarmente di fluido artificiale il serbatoio d'aerazione; in funzionamento normale, detto serbatoio conterrà 3 litri della miscela. In cima al cono inferiore del serbatoio C è sospeso un vetro sinterizzato G destinato all'aerazione.

La quantità d'aria immessa dal dispositivo d'aerazione sarà misurata con un flussometro H.

1.2. Fluido artificiale

Per effettuare questa prova servirsi di un fluido artificiale preparando 24 litri (quantità giornaliera) di una soluzione che contenga, per litro di acqua potabile, i seguenti elementi:

- 160 mg di peptone
- 110 mg di estratto di carne
- 30 mg di urea
- 7 mg di cloruro di sodio
- 4 mg di cloruro di calcio, 2 H₂O
- 2 mg di solfato di magnesio, 7 H₂O e
- 20 ± 2 mg di sostanza attiva al blu di metilene (SABM).

Estrarre la SABM del prodotto oggetto della prova secondo il metodo indicato nel capitolo 2 (2.1.2.). Preparare ogni giorno il fluido artificiale.

1.3. Preparazione dei campioni

- 1.3.1. I prodotti di base che contengono unicamente SABM possono essere provati tal quali. Calcolare il tenore di SABM allo scopo di preparare la soluzione (M) da utilizzare per la prova.
- 1.3.2. In caso di prodotti composti, determinare i tassi di SABM e di sapone. Estrarre l'alcol come segue:
 - 1.3.2.1. Estrazione all'isopropanolo se il tasso di sapone è inferiore a quello di SABM (vedi capitolo 2).
 - 1.3.2.2. Estrazione all'isopropanolo e eliminazione del sapone se il campione contiene più sapone che SABM (vedi capitolo 2).

Essiccare gli estratti e determinarne quindi il tenore di SABM per preparare le soluzione (M).

1.4. Funzionamento dell'impianto

Riempire anzitutto il serbatoio d'aerazione C e il decantatore D con fluido artificiale. Fissare il decantatore D ad un'altezza tale che il serbatoio d'aerazione C contenga 3 litri. Azionare quindi il dispositivo di immissione dell'aria, la pompa d'aria compressa E e la pompa dosatrice B. Il fluido artificiale deve passare nel serbatoio d'aerazione C con una portata di 1 litro all'ora corrispondente a un tempo medio di ritenzione di 3 ore.

Regolare il ritmo d'aerazione in modo che il contenuto del serbatoio C si mantenga costantemente in sospensione e che il tenore di ossigeno disciolto sia almeno di 2 mg al litro. Impedire la formazione di schiuma con mezzi adeguati; astenersi però dall'usare agenti antischiuma che esercitino un'azione inibitrice sul fango attivato o che contengano SABM. Regolare la pompa E in modo che nel serbatoio d'aerazione C la rimessa in circolazione del fango attivato proveniente dal decantatore sia continua e regolare. Rimettere in circolazione almeno una volta al giorno mediante spazzolatura o con qualsiasi altro mezzo idoneo il fango accumulatosi in cima al serbatoio d'aerazione C, nel fondo del decantatore D, o nel circuito di circolazione. Se il fango non decanta, aumentarne la densità aggiungendo, ripetutamente, se necessario, 2 ml di una soluzione al 5% di cloruro ferrico.

Tenere per ventiquattro ore nel serbatoio F la soluzione edotta dal decantatore D, trascorse le quali prelevare un campione, previa omogeneizzazione della miscela. Pulire accuratamente il serbatoio F.

1.5. Controllo del dispositivo di misura

Titolare immediatamente prima dell'uso il tenore di SABM (in mg/litro) del fluido artificiale.

Non appena possibile dopo il prelievo, determinare per analisi con lo stesso metodo il tenore di SABM (in mg/litro) dell'acqua residua raccolta per 24 ore nel serbatoio F. Determinare la concentrazione con un'approssimazione di 0,1 mg SABM/l.

Per controllare il funzionamento del dispositivo misurare almeno due volte alla settimana il COD del fluido artificiale raccolto nel serbatoio A e quello delle acque residue raccolte nel serbatoio F. Determinare il COD dopo filtrazione. Esprimere in percentuale la riduzione del COD.

La riduzione del COD deve stabilizzarsi quando la degradazione quotidiana della SABM è quasi regolare, vale a dire alla fine del periodo iniziale indicato nella figura 3.

Determinare due volte alla settimana (in g/litro) il tenore di materie secche contenuto nel fango attivato raccolto nel serbatoio d'aerazione. Se supera i 2,5 g/litro, eliminare l'eccesso di fango attivato. Eseguire la prova a temperatura ambiente; tale temperatura deve essere regolare e non deve mai essere inferiore ai 18 °C, né superiore ai 30 °C.

1.6. Calcolo della biodegradabilità

Calcolare ogni giorno la percentuale di degradazione della SABM a partire dal tenore di SABM (espresso in mg/litro) del fluido artificiale e della corrispondente soluzione residua raccolta nel serbatoio F.

Rappresentare graficamente, come nella figura 3 (nota 1.7.2.), i valori di degradazione calcolati.

Calcolare la biodegradabilità della SABM come se fosse la media aritmetica dei valori ottenuti nei ventun giorni successivi al periodo iniziale, durante i quali la degradazione deve essere stata regolare e l'impianto deve aver funzionato senza inconvenienti. In nessun caso la durata del tempo di adattamento dovrà superare le sei settimane.

1.7. Note

1.7.1. Alcune legislazioni tengono conto, nel calcolo della biodegradabilità del tenore di sapone.

1.7.2. In alcuni casi, la frequenza dei prelievi può essere ridotta ad un campione ogni due o tre giorni. Per calcolare la media, utilizzare però i risultati di almeno 14 prelievi quotidiani distribuiti sul periodo di 21 giorni di cui al paragrafo 1.6.

CAPITOLO 2

TRATTAMENTO PRELIMINARE DEI PRODOTTI DA ESAMINARE

2.1. Estratto alcolico

Scopo dell'estrazione è di eliminare dai prodotti in commercio le componenti insolubili e inorganiche che potrebbero falsare la prova di degradazione.

Un'eliminazione quantitativa non è altrettanto necessaria quanto il trasferimento quantitativo nell'estratto delle sostanze attive di lavaggio. Occorrerebbe però concentrare nell'estratto almeno il 90 % delle sostanze contenute nel prodotto da esaminare che reagiscono al blu di metilene.

Per l'estrazione alcolica si possono utilizzare due metodi: uno all'etanolo e uno all'isopropanolo. Il metodo all'isopropanolo è particolarmente adatto quando bisogna estrarre grandi quantità, come nel caso della prova di conferma.

2.1.1. Estrazione all'etanolo

2.1.1.1. Preparazione del campione

(i) Prodotti in polvere;

Preparare un campione rappresentativo di 250 g circa o con il metodo dei quarti alternati, o secondo la raccomandazione ISO n. 607.

Passare il campione in un tritatore a coltelli del tipo domestico in modo da ottenere una polvere i cui grani non siano più grossi di 200 micron.

Omogeneizzare convenientemente la polvere e metterla in un portapolvere.

(ii) Prodotti liquidi;

Pesare, con un'approssimazione di 0,1 g circa, 40 g del prodotto preventivamente omogeneizzato e versarlo nel pallone descritto al punto 2.1.1.2.(iii).

Aggiungere 50 ml di etanolo — 2.1.1.2. (ii) —. Evaporare a secco a bagno maria aspirando a debole depressione i vapori sino a quando la differenza fra due pesate consecutive sia inferiore a 0,1 g. Le pesate possono essere effettuate su qualsiasi bilancia che abbia una precisione di 0,01 g.

2.1.1.2. Preparazione della soluzione etanolica di base

(i) Criterio:

Estrazione mediante etanolo, di una quantità di prodotto sufficiente per effettuare i dosaggi di sapone e di anionici diversi dal sapone e per eseguire le prove biologiche.

(ii) Reattivo:

Etanolo 95 — 96 %.

(iii) Apparecchi:

Normale materiale di laboratorio, in particolare: pallone da 1 litro a fondo rotondo, collo corto, smerigliatura femmina CN 29/32

refrigerante dritto 400 mm, smerigliatura maschio CN 29/32, filtro di vetro sinterizzato porosità 10 — 20 micron, bottiglia graduata da 1 litro.

2.1.1.3. Metodo operativo

Versare 40 ± 1 g di prodotto — 2.1.1.1. (i) —, nel pallone da un litro o prendere il pallone contenente l'estratto secco preparato come detto al punto 2.1.1.1. (ii). Sia E la massa in grammi di campione di prova.

Aggiungere 500 ml di etanolo — 2.1.1.2. (ii) —; applicare il refrigerante, quindi far bollire per 15 minuti a refluxo e passare su vetro sinterizzato lo strato decantato a debole depressione e a caldo. Ripetere due volte l'operazione sul residuo del pallone impiegando ogni volta 200 ml di etanolo. Raccogliere quantitativamente nella bottiglia graduata gli estratti e l'alcool di lavaggio del filtro. Aggiungere etanolo sino ad ottenere 1 litro e omogeneizzare.

2.1.2. Estrazione all'isopropanolo

Calcolare la quantità da usare basandosi sul tenore di SABM del prodotto in commercio in modo da ottenere un estratto di 50 g circa sufficiente per due prove di conferma.

2.1.2.1. Apparecchi

Secondo l'importanza della preparazione:

Recipienti della capacità da 3 a 25 l, per esempio del tipo a collo largo e del tipo smaltato.

Frantumatori a turbina o frantumatori a sfere.

Imbuti filtranti (Büchner), sino ad un diametro di 30 cm.

Bottiglioni a vuoto, sino ad una capacità di 20 litri.

Matraci di decantazione, fino ad una capacità di 20 litri.

Pallone di distillazione, fino ad una capacità di 10 l.

Matraci di raccolta, fino ad una capacità di 10 l.

Capsule di porcellana di 20 cm circa di diametro.

Colonna di distillazione, refrigeranti, bagno maria.

2.1.2.2. Reattivi

Acqua distillata o di purezza equivalente.

Isopropanolo, puro.

Carbonato di potassio (K_2CO_3) chimicamente puro.

Idrossido di potassio (KOH), soluzione al 10%.

Solfito di sodio (Na_2SO_3) puro, anidro.

2.1.2.3. Metodo operativo

(i) Trattamento preventivo

Prodotti solidi: sciogliere in acqua distillata — 2.1.2.4. (i) — sino ad ottenere una pasta fluida per eliminare i grani (agitare per 10 minuti).

Per ogni 100 g di acqua utilizzata, aggiungere 60 g di carbonato di potassio e agitare sino a dissoluzione (10 minuti).

Prodotti liquidi o pastosi: trattarli in linea di massima come i prodotti solidi. La parte liquida distillabile a bagnomaria, determinata durante una prima prova su 10 g circa di prodotto, deve essere considerata come se fosse il tenore di acqua, anche se contiene ancora solventi organici volatili. In base al tenore di acqua misurato, aggiungere al campione di prova del carbonato di potassio.

Prodotti acidi: neutralizzare le sospensioni o le soluzioni acquose con una soluzione al 10% d'idrossido di potassio prima di aggiungere carbonato di potassio.

Prodotti contenenti cloro attivo: prima della neutralizzazione eliminare il cloro aggiungendo alla loro sospensione o soluzione del solfito di sodio. Un eccesso non ha importanza.

(ii) Estrazione

Aggiungere quindi dell'isopropanolo e agitare il tutto per 30 minuti. Filtrare sotto vuoto la miscela. Lavare più volte il residuo contenuto nel Büchner con piccole quantità di isopropanolo. Travasare il filtrato, che deve comunque separarsi in due strati nella bottiglia sotto vuoto, in un matraccio di decantazione. Sciacquare con isopropanolo. Estrarre e gettare lo strato inferiore acquoso. Filtrare su filtro a pieghe lo strato alcolico superiore e versarlo nel pallone di distillazione. Distillare a bagno maria la maggiore quantità possibile di isopropanolo — 2.1.2.4. (iii) —. Versare quantitativamente il residuo di distillazione in una capsula di porcellana e sciacquare con isopropanolo. Concentrare il contenuto della capsula a bagno maria agitando frequentemente. La concentrazione è terminata quando la differenza fra due pesate effettuato ad un'ora d'intervallo è inferiore a 10 g. Sciogliere l'estratto nell'acqua a bagno maria. Determinare il tenore di SABM della soluzione.

Applicare la seguente formula:

$$\frac{\text{g SABM nella soluzione di estratto}}{\text{g SABM nel prodotto in commercio}} \times 100 = \% \text{ SABM rendimento dell'estrazione}$$

2.1.2.4. Osservazioni

Nell'effettuare l'estrazione tener conto di quanto segue:

- (i) Data la varietà dei prodotti di lavaggio e di pulizia, è impossibile indicare una proporzione numerica fissa valida in genere per la quantità d'acqua e di isopropanolo che possa essere utilmente impiegata per la prova di un prodotto dato. Si sa per esperienza che le quantità necessarie variano nelle seguenti proporzioni (in parti):

Prodotti di lavaggio e di pulizia (in peso)	Acqua (in volume)	Isopropanolo (in volume)
1	0,5 — 2	1 — 2,5

In linea di massima però non esistono limiti *superiori* per l'acqua e per l'isopropanolo.

Più la massa si agglomera nella sospensione, maggiore è la necessità di acqua. Bisogna aggiungere tanta acqua quanta ne occorre per eliminare qualsiasi traccia di deposito al momento di agitare.

La quantità utile di isopropanolo non dovrebbe essere inferiore alla seguente proporzione:

Prodotto di lavaggio e di pulizia/isopropanolo = 1/1.

È necessaria una maggiore quantità di isopropanolo quando il tenore di SABM del prodotto in commercio superi ampiamente il 10 % o se agitando il prodotto si nota che le due fasi si separano rapidamente.

- (ii) L'acqua non dev'essere satura di carbonato di potassio. Un eccesso minimo di potassio non ha importanza. Se la concentrazione di carbonato di potassio è troppo bassa, o gli strati non si separano, oppure la fase isopropanolo resta troppo idratata il che diminuisce il potere di estrazione.
- (iii) L'isopropanolo distillato contiene acqua e può essere saturato con il carbonato di potassio. In questo caso lo strato inferiore che si separa dev'essere eliminato. L'isopropanolo residuo può essere utilizzato per una nuova preparazione di estrazione. I prodotti di distillazione provenienti dal trattamento di prodotti liquidi che possono contenere altri solventi debbono essere gettati.

2.2. Separazione del sapone nell'estratto all'isopropanolo

La prova di biodegradabilità di un detergente in commercio può essere falsata perfino se si impiega un estratto all'isopropanolo. Le curve di degradazione di un prodotto facilmente biodegradabile presentano a volte un andamento simile a quello ottenuto nel caso di un prodotto difficilmente degradabile (TBS). Prima di controllare la biodegradabilità della SABM, è necessario eliminare dall'estratto all'isopropanolo la maggior parte del sapone che può disturbare.

La presente prescrizione è prevista per poter separare grandi quantità di sapone dall'estratto all'isopropanolo con un metodo di laboratorio. L'estratto ottenuto verrà impiegato soltanto per le prove di degradabilità della SABM e non per altre separazioni o determinazioni analitiche.

2.2.1. Criterio

Dissoluzione in metanolo di una quantità di estratto all'isopropanolo sufficiente ad ottenere almeno 25 g di SABM. Acidificazione della soluzione con acido cloridrico per liberare gli acidi grassi del sapone. Aggiunta d'acqua sino ad ottenere una proporzione di metanolo e di acqua di 80 a 20, quindi estrazione degli acidi grassi con esano. Eliminazione dell'estratto ottenuto. Rialcalinizzazione della fase metanolo-acqua, quindi concentrazione per evaporazione fino a essiccazione completa.

Utilizzazione del residuo secco tal quale per la prova di degradazione previa determinazione del suo tenore di SABM.

2.2.2. Metodo operativo

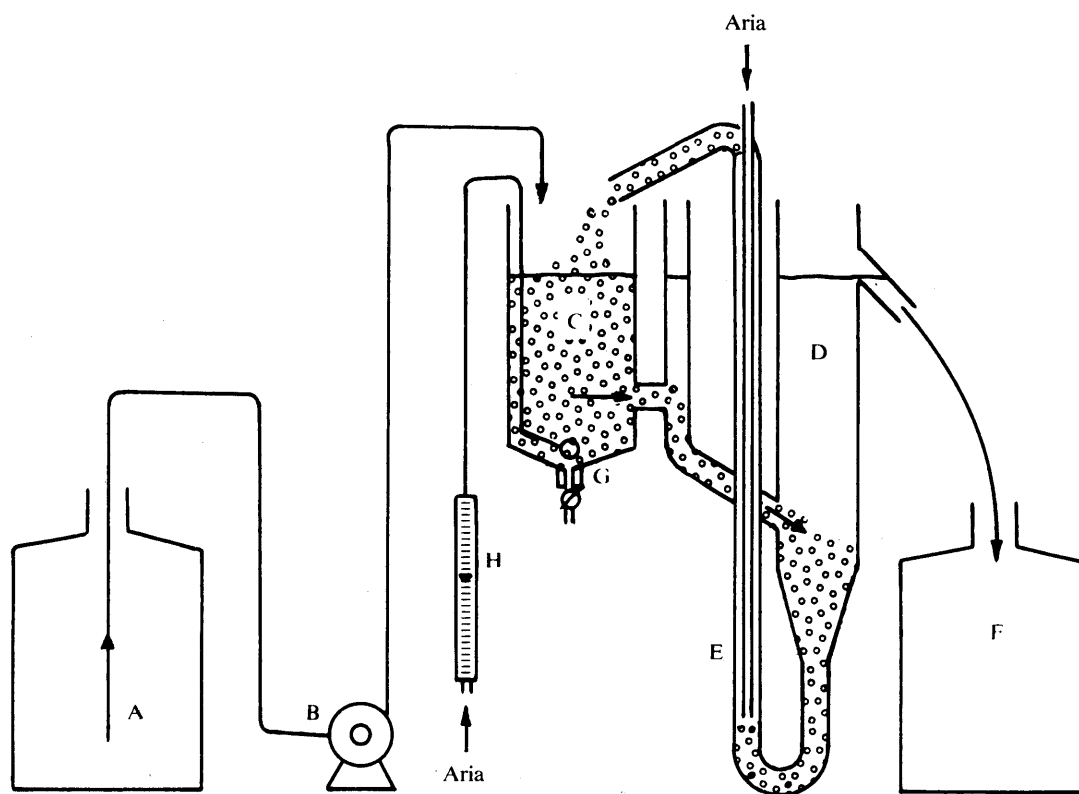
In una bottiglia conica da 2 l sciogliere in 100 ml circa di metanolo riscaldando moderatamente una quantità di estratto all'isopropanolo contenente almeno 30 g di SABM. Dopo aver aggiunto in tutto 800 ml di metanolo, incorporare da 5 a 10 gocce di una soluzione di blu di bromofenolo (allo 0,04 %) e portare il pH a 3 (colorazione gialla) mediante addizione di acido cloridrico 2 N (soluzione di blu di bromofenolo: sciogliere 0,4 g di blu di bromofenolo in 200 ml di etanolo al 96 % e aggiungere acqua distillata fino ad ottenere 1000 ml). Aggiungere acqua distillata sino ad ottenere complessivamente 1000 ml, tenendo conto della quantità di acido cloridrico aggiunto.

Per estrarre gli acidi grassi versare la soluzione in un matraccio di decantazione di dimensioni idonee e agitarla una volta con 300 ml e due volte con 200 ml di n-esano. Si può effettuare l'estrazione anche in vari piccoli matracci di decantazione. Qualora si formino strati intermedi torbidi, aggiungerli alla fase inferiore durante le due prime estrazioni e alla fase superiore durante l'ultima estrazione. Nel caso in cui il tenore di sapone fosse molto alto e se la quantità di solvente non fosse sufficiente a operare la dissoluzione e l'estrazione, utilizzare quantità maggiori.

Raccogliere le parti di n-esano e lavarle con 200 ml di una miscela composta di metanolo e di acqua (nelle proporzioni di 80 a 20). Lasciare gli strati intermedi torbidi nella fase di n-esano e gettarli.

Riunire le parti metanolo/acqua e portarne il pH a 9 aggiungendo idrossido di sodio 1 N e verificando alla fenoftaleina. Concentrare la soluzione a bagno maria sino a evaporazione del metanolo. Sciogliere nuovamente l'estratto in acqua a bagno maria. Determinare il tenore di SABM della soluzione secondo il metodo precedentemente descritto.

Figura 1



- A. Recipiente di deposito
- B. Pompa dosatrice
- C. Serbatoio d'aerazione (capacità 3 l)
- D. Decantatore
- E. Pompa per aria compressa
- F. Recipiente di raccolta
- G. Areatore
- H. Flussometro ad aria

