

II

(Besluiten waarvan de publikatie niet voorwaarde is voor de toepassing)

RAAD

RICHTLIJN VAN DE RAAD

van 31 maart 1982

betreffende de onderlinge aanpassing van de wetgevingen van de Lid-Staten inzake controlemethoden voor de biologische afbreekbaarheid van niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen en houdende wijziging van Richtlijn 73/404/EEG

(82/242/EEG)

DE RAAD VAN DE EUROPESE GEMEENSCHAPPEN,

Gelet op het Verdrag tot oprichting van de Europese Economische Gemeenschap, inzonderheid op artikel 100,

Gezien het voorstel van de Commissie ⁽¹⁾,

Gezien het advies van het Europese Parlement ⁽²⁾,

Gezien het advies van het Economisch en Sociaal Comité ⁽³⁾,

Overwegende dat de in de Lid-Staten vigerende controlemethoden weliswaar op hetzelfde doel zijn gericht, maar onderling bepaalde verschillen vertonen en dus nadelig zijn voor de goede werking van de gemeenschappelijke markt;

Overwegende dat in Richtlijn 73/404/EEG van de Raad van 22 november 1973 betreffende de onderlinge aanpassing van de wetgevingen der Lid-Staten inzake detergentia ⁽⁴⁾ in artikel 4 is voorzien in de vaststelling van richtlijnen waarin de controlemethoden alsmede de desbetreffende toleranties worden omschreven, ten einde het al dan niet in overeenstemming zijn met de vereisten van die richtlijn te constateren; dat in Richtlijn 73/405/EEG van de Raad van

22 november 1973 betreffende de onderlinge aanpassing van de wetgevingen der Lid-Staten inzake de controlemethoden met betrekking tot de biologische afbreekbaarheid van anionactieve, oppervlakte-actieve stoffen ⁽⁵⁾ dergelijke methoden en toleranties zijn omschreven voor anionactieve oppervlakte-actieve stoffen;

Overwegende dat het, ten einde de Lid-Staten in staat te stellen de mate van biologische afbreekbaarheid van niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen te meten, gewenst is de in sommige Lid-Staten daartoe reeds gevolgde controlemethoden aan te wenden; dat het daarentegen in geval van betwisting noodzakelijk is dat de controle op biologische afbreekbaarheid wordt uitgevoerd volgens een gemeenschappelijke referentiemethode;

Overwegende dat het, zoals is bepaald in artikel 4 van Richtlijn 73/404/EEG met betrekking tot de onderlinge aanpassing van de wetgevingen der Lid-Staten inzake detergentia, aanbeveling verdient om voor het meten van de biologische afbreekbaarheid passende toleranties vast te stellen, ten einde zich te vrijwaren tegen de onnauwkeurigheden van de controlemethoden die kunnen leiden tot verbodsmaatregelen met belangrijke economische consequenties; dat zulke verbodsmaatregelen eerst mogen worden getroffen indien bij onderzoek volgens een in artikel 2 aangegeven testmethode blijkt dat de biologische afbreekbaarheid minder dan 80 % bedraagt;

⁽¹⁾ PB nr. C 104 van 28. 4. 1980, blz. 112.

⁽²⁾ PB nr. C 197 van 4. 8. 1980, blz. 66.

⁽³⁾ PB nr. C 310 van 30. 11. 1981, blz. 7.

⁽⁴⁾ PB nr. L 347 van 17. 12. 1973, blz. 51.

⁽⁵⁾ PB nr. L 347 van 17. 12. 1973, blz. 53.

Overwegende dat thans kleine hoeveelheden specifieke niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen met een geringe mate van biologische afbreekbaarheid voor bepaalde doeleinden moeten worden aangewend wegens technische problemen en ter voorkoming van andere ongewenste gevolgen voor de hygiëne en voor het milieu; dat evenwel de mogelijkheid moet bestaan om het gebruik van deze in geringe mate afbreekbare oppervlakte-actieve stoffen te herzien op grond van de vooruitgang van de techniek;

Overwegende dat de vooruitgang van de techniek een snelle aanpassing van de technische voorschriften zoals vastgelegd in de richtlijnen inzake detergentia noodzakelijk maakt; dat om de tenuitvoerlegging van de hiertoe vereiste maatregelen te vergemakkelijken een procedure in het leven moet worden geroepen waarbij wordt voorzien in een nauwe samenwerking tussen de Lid-Staten en de Commissie in het kader van een Comité voor de aanpassing van de richtlijnen betreffende de opheffing van technische handelsbelemmeringen in de sector detergentia aan de vooruitgang van de techniek,

HEEFT DE VOLGENDE RICHTLIJN VASTGESTELD:

Artikel 1

Deze richtlijn heeft betrekking op de controlemethoden voor de biologische afbreekbaarheid van niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen in detergentia, zoals bedoeld in artikel 1 van Richtlijn 73/404/EEG.

Artikel 2

Overeenkomstig de voorschriften van artikel 4 van Richtlijn 73/404/EEG verbieden de Lid-Staten het op de markt brengen en het gebruik op hun grondgebied van een detergens indien de biologische afbreekbaarheid van de niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen in dat detergens, bepaald volgens één van onderstaande methoden, minder dan 80 % is:

- de OESO-methode, gepubliceerd in het Technisch rapport van de OESO van 11 juni 1976 betreffende een voorgestelde methode voor de bepaling van de biologische afbreekbaarheid van oppervlakte-actieve stoffen in synthetische was- en reinigingsmiddelen;
- de in Duitsland geldende methode, vastgelegd bij de „Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln” van 30 januari 1977, gepubliceerd in het „Bundesgesetzblatt” 1977, deel I, bladzijde 244, als gewijzigd bij de „Verordnung zur Änderung der Verordnung”

nung” van 18 juni 1980, gepubliceerd in het „Bundesgesetzblatt” 1980, deel I, bladzijde 706;

- de in Frankrijk geldende methode, goedgekeurd bij decreet van 28 december 1977, gepubliceerd in het „Journal officiel de la République française” van 18 januari 1978 en de experimentele norm T 73-270 van maart 1974, uitgegeven door de „Association française de normalisation” (AFNOR);
- de in het Verenigd Koninkrijk geldende methode „Porous Pot Test”, die is beschreven in het Technisch rapport nr. 70 (1978) van het „Water Research Centre”.

Artikel 3

In het kader van de procedure, omschreven in artikel 5, lid 2, van Richtlijn 73/404/EEG wordt door het laboratorium ten aanzien van niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen advies uitgebracht op grond van de in de bijlage van deze richtlijn beschreven referentiemethode (bevestigingstest).

Artikel 4

De maatregelen die noodzakelijk zijn om de bijlage aan de technische vooruitgang aan te passen, worden vastgesteld volgens de procedure van artikel 7 ter van Richtlijn 73/404/EEG.

Artikel 5

In Richtlijn 73/404/EEG worden de volgende artikelen ingevoegd:

„Artikel 2 bis

1. Tot en met 31 maart 1986

- a) kunnen de Lid-Staten toestaan dat de volgende producten niet voldoen aan de in artikel 2, eerste alinea, gestelde voorwaarden: laagschuimende additieproducten van alkeenoxide aan stoffen als alcoholen, alkylfenolen, glycolen, meerwaardige alcoholen, vetzuren, amiden en aminen die worden gebruikt in producten voor vaatwasmachines;
- b) zijn de in artikel 2, eerste alinea, gestelde voorwaarden niet van toepassing op alkali-bestendige alkyl- en alkylarylpolyglycoethers met geblokkeerde eindgroep alsook de stoffen van de sub a) bedoelde soorten die worden aangewend in reinigingsmiddelen waarvan gebruik wordt gemaakt in de levensmiddelen- en drankenindustrie en in de metaalverwerkende industrie.

2. Lid 1 is op bovengenoemde niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen die op de markt ko-

men na 30 september 1983, alleen van toepassing indien hun biologische afbreekbaarheid groter is dan die van de bestaande producten voor hetzelfde gebruiksdoel.

3. Het gebruik van de in de leden 1 en 2 vermelde niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen waarvoor een tijdelijke ontheffing geldt, mag bij normaal gebruik geen schade berokkenen aan de gezondheid van mens of dier.

Artikel 7 bis

1. Er wordt een Comité opgericht voor de aanpassing aan de vooruitgang van de techniek van de richtlijnen betreffende de opheffing van technische handelsbelemmeringen in de sector detergentia — hierna „Comité” te noemen — dat is samengesteld uit vertegenwoordigers van de Lid-Staten en onder voorzitterschap staat van een vertegenwoordiger van de Commissie.

2. Het Comité stelt zijn reglement van orde vast.

Artikel 7 ter

1. Indien de in dit artikel omschreven procedure wordt toegepast, wordt de procedure bij het Comité ingeleid door de voorzitter, hetzij op diens initiatief, hetzij op verzoek van een vertegenwoordiger van een Lid-Staat.

2. De vertegenwoordiger van de Commissie legt het Comité een ontwerp voor van de te nemen maatregelen. Het Comité brengt over dit ontwerp advies uit binnen een termijn die de voorzitter kan vaststellen naar gelang van de urgentie van het betrokken vraagstuk. Het spreekt zich uit met een gekwalificeerde meerderheid van stemmen als bepaald in artikel 148, lid 2, van het Verdrag.

De voorzitter neemt geen deel aan de stemming.

3. a) De Commissie stelt de beoogde maatregelen vast wanneer zij in overeenstemming zijn met het advies van het Comité.

b) Wanneer de beoogde maatregelen niet in overeenstemming zijn met het advies van het Comité of indien geen advies is uitgebracht, doet de Commissie de Raad onverwijld een voorstel inzake de vast te stellen maatregelen. De Raad besluit met gekwalificeerde meerderheid van stemmen.

c) Indien de Raad drie maanden na de indiening van het voorstel geen besluit heeft genomen, worden de voorgestelde maatregelen door de Commissie vastgesteld.

Artikel 7 quater

1. Overeenkomstig de procedure van artikel 7 ter

— dienen de verwijzingen naar de in artikel 4 genoemde controlemethoden zo nodig te worden bijgewerkt of aangevuld met andere verwijzingen naar in andere Lid-Staten vastgestelde controlemethoden;

— dienen de referentiemethoden (bevestigings-test) in de bijlagen van de richtlijnen bedoeld in artikel 4, te worden gewijzigd om hen aan te passen aan de vooruitgang van de techniek.

2. Deze aanpassingen mogen er niet toe leiden dat de reeds overeenkomstig artikel 4 vastgestelde eisen inzake de biologische afbreekbaarheid van oppervlakte-actieve stoffen in negatieve zin worden gewijzigd.”

Artikel 6

1. De Lid-Staten doen de nodige bepalingen in werking treden om binnen achttien maanden na de kennisgeving aan deze richtlijn te voldoen. Zij stellen de Commissie daarvan onverwijld in kennis.

2. De Lid-Staten delen de Commissie de tekst van de bepalingen van intern recht mede die zij op het onder deze richtlijn vallende gebied vaststellen.

Artikel 7

Deze richtlijn is gericht tot de Lid-Staten.

Gedaan te Brussel, 31 maart 1982.

Voor de Raad

De Voorzitter

P. de KEERSMAEKER

*BIJLAGE***BEPALING VAN DE BIOLOGISCHE AFBREEKBAARHEID VAN NIET-IONISCHE
OPPERVLAKTE-ACTIEVE STOFFEN****Referentiemethode (bevestigingstest)****HOOFDSTUK 1****1.1. Definitie**

In de zin van deze richtlijn wordt onder niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen verstaan oppervlakte-actieve stoffen die na het doorlopen van kationische en anionische ionenwisselaars overeenkomstig de in hoofdstuk 3 beschreven analysemethode als bismut-actieve stof (BiAS) worden bepaald.

1.2. Benodigde uitrusting

De meetmethode is gebaseerd op het gebruik van een in figuur 1 schematisch afgebeelde actief-slibinstallatie, die in figuur 2 meer gedetailleerd is weergegeven.

De apparatuur bestaat uit een voorraadvat A voor kunstmatig afvalwater, een doseerpomp B, een beluchtingsvat C, een decanteervat D, een luchtpomp E voor de terugvoer van het actieve slib en een vergaarbak F voor het opvangen van het behandelde afvalwater.

De vaten A en F moeten uit glas of geschikte kunststof bestaan en een inhoud van ten minste 24 liter hebben. Pomp B zorgt voor regelmatige toevoer van kunstmatig afvalwater naar het beluchtingsvat; bij normaal bedrijf moet dit vat 3 liter van het mengsel bevatten. Een plaatje G van gesinterd glas voor de beluchting hangt in vat C op de hoogte van de rand van de kegel van dit vat. De hoeveelheid via de beluchtingsinrichting ingeblazen lucht moet worden gecontroleerd met een debietmeter H.

1.3. Kunstmatig afvalwater

Voor het uitvoeren van deze proef wordt gebruik gemaakt van kunstmatig afvalwater. Los per liter leidingwater onderstaande stoffen op:

160 mg pepton,
110 mg vleesextract,
30 mg ureum ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$),
7 mg natriumchloride (NaCl),
4 mg calciumchloride ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
2 mg magnesiumsulfaat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),
28 mg dikaliumwaterstoffosfaat (K_2HPO_4) en
10 \pm 1 mg BiAS.

De BiAS wordt geëxtraheerd uit het te onderzoeken produkt volgens de in hoofdstuk 2 aangegeven methode. Het kunstmatige afvalwater wordt elke dag vers bereid.

1.4. Bereiding van de monsters

1.4.1. Niet-samengestelde oppervlakte-actieve stoffen kunnen als zodanig worden getest. Het gehalte aan BiAS moet worden bepaald voor het bereiden van het kunstmatige afvalwater (1.3).

1.4.2. Bij samengestelde produkten bepaalt men het gehalte aan BiAS, methyleenblauwactieve stof (MBAS) en zeep. Er wordt een alcoholextractie verricht en de BiAS wordt afgescheiden (zie hoofdstuk 2). Het BiAS-gehalte van het extract moet bekend zijn om het kunstmatige afvalwater te bereiden.

1.5. Werking van de installatie

Eerst worden beluchtingsvat C en decanteervat D gevuld met kunstmatig afvalwater. Decanteervat D moet op zodanige hoogte zijn aangebracht dat het beluchtingsvat C 3 liter

water bevat. Inoculatie geschiedt door inbrengen van 3 ml secundair afvalwater van goede kwaliteit, dat vers verzameld is uit een behandelingsinstallatie waar overwegend huishoudelijk afvalwater wordt behandeld. Dit afvalwater moet tussen monsterneming en toepassing onder aërobe omstandigheden worden bewaard. Vervolgens worden de beluchting G, de luchtpomp E en de doseerpomp B in werking gesteld. Het kunstmatige afvalwater moet met een debiet van 1 liter per uur in beluchtingsvat C stromen, zodat dit afvalwater gemiddeld 3 uur in het vat blijft.

De beluchting moet zodanig worden geregeld dat de inhoud van vat C constant in suspensie blijft en het gehalte aan opgeloste zuurstof ten minste 2 mg per liter bedraagt. Schuimvorming moet met geschikte middelen worden tegengegaan; er mogen evenwel geen anti-schuimmiddelen worden gebruikt die een remmende werking uitoefenen op het actieve slib of die BiAS bevatten. Pomp E moet zodanig worden ingesteld dat er in beluchtingsvat C een doorlopende en regelmatige terugvoer ontstaat van het uit het decanteervat komende actieve slib. Het zich ophopende slib boven in beluchtingsvat C, onder in decanteervat D of in het omloopcircuit moet ten minste eenmaal per dag weer in circulatie worden gebracht door roeren of ieder ander geschikt middel. Wanneer het slib niet bezinkt, kan het bezinken ervan worden bevorderd door eventueel herhaalde toevoeging van hoeveelheden van 2 ml van een 5 % ferrichloride-oplossing.

Het uit decanteervat D stromende water wordt gedurende 24 uur in vat F opgevangen; na verloop van deze tijd wordt een monster getrokken na homogenisatie van het mengsel. Vat F moet dan zorgvuldig worden gereinigd.

1.6. Controle op de meetinrichting

Het BiAS-gehalte (in mg/liter) van het kunstmatige afvalwater wordt onmiddellijk vóór het gebruik bepaald.

Het BiAS-gehalte (in mg/liter) van het uitstromende water dat gedurende 24 uur in vat F is opgevangen moet onmiddellijk na monsterneming op dezelfde wijze analytisch worden bepaald; anders moeten de monsters worden geconserveerd, bij voorkeur door bevriezing. De concentratie moet worden bepaald op 0,1 mg BiAS/liter nauwkeurig.

Ter controle van de goede werking van het proces wordt ten minste tweemaal per week het chemisch zuurstofverbruik (CZV) of de opgeloste organische koolstof (DOC) van het zich in vat F bevindende uitstromende door glasvezel gefiltreerde water en van het in vat A opgeslagen gefiltreerde kunstmatige afvalwater gemeten.

De afname van CZV of DOC moet zich stabiliseren wanneer de dagelijkse biologische afbraak van de BiAS min of meer regelmatig is, dat wil zeggen aan het eind van de in figuur 3 aangegeven beginperiode.

Het gehalte aan droge stof van het actieve slib in het beluchtingsvat moet tweemaal per week worden bepaald (in g/liter). Wanneer dit meer dan 2,5 g/liter bedraagt moet de overmaat aan actief slib worden verwijderd.

De biologische afbraakproef wordt uitgevoerd bij kamertemperatuur; deze temperatuur moet gelijkmatig zijn en gehouden worden tussen 292 en 297 K (19-24 °C).

1.7. Berekening van de biologische afbraak

Het biologische-afbraakpercentage van de BiAS moet dagelijks worden berekend op basis van het BiAS-gehalte (uitgedrukt in mg/liter) van het kunstmatige afvalwater en van de overeenkomstige uitloop in vat F.

De aldus verkregen waarden moeten in een grafiek worden weergegeven als geïllustreerd in figuur 3.

De biologische afbraak van de BiAS wordt berekend als het rekenkundig gemiddelde van de verkregen cijfers over 21 dagen volgend op de beginperiode, gedurende welk tijdvak de biologische afbraak regelmatig moet zijn geweest en de installatie zonder onderbreking goed moet hebben gefunctioneerd. In geen geval mag de beginperiode meer dan 6 weken bedragen.

De dagelijkse biologische afbraakwaarden dienen tot op 0,1 % nauwkeurig te worden berekend, maar het eindresultaat wordt op het laatste gehele getal afgerond.

In sommige gevallen kan de frequentie van de steekproeven worden verminderd. Voor de berekening van het gemiddelde gebruikt men echter de resultaten van ten minste 14 dagelijkse steekproeven, verdeeld over de periode van 21 dagen volgend op de beginperiode.

HOOFDSTUK 2

VOORBEHANDELING VAN DE TE ONDERZOEKEN PRODUCTEN

2.1. Inleiding

2.1.1. *Behandeling van de monsters*

Op de niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen en detergentia moet de volgende behandeling worden toegepast voordat de biologische afbreekbaarheid wordt bepaald door middel van de bevestigingsproef:

Producten	Behandeling
Niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen	Geen
Detergentia	Alcoholextractie en vervolgens afscheiding van de niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen door ionenwisseling

Het doel van de alcoholextractie is het verwijderen van de onoplosbare en anorganische bestanddelen uit de handelsproducten; genoemde bestanddelen kunnen namelijk eventueel de biologische afbraakproef verstoren.

2.1.2. *Ionenwisselingsproces*

Isolatie en afscheiding van de niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen uit zeep en uit anionactieve en kationactieve oppervlakte-actieve stoffen, zijn voor een goede uitvoering van biologische afbraakproeven noodzakelijk.

Een en ander wordt bereikt door toepassing van een ionenwisselingstechniek waarbij gebruik wordt gemaakt van macroporeus wisselingshars en van geschikte elutiemiddelen voor gefractioneerde elutie. Zeep, anionactieve en niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen kunnen dus in één proces worden afgezonderd.

2.1.3. *Analytische controle*

Na homogenisatie wordt het gehalte aan anionische en niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen in het detergens bepaald overeenkomstig de MBAS- en BiAS-analysemethode. Het zeepgehalte wordt aan de hand van een geschikte analysemethode bepaald.

Deze analyse van het produkt is noodzakelijk om de hoeveelheden te berekenen, die nodig zijn om de fracties voor de biologische afbreekbaarheidsproeven te bereiden.

Kwantitatieve extractie is niet noodzakelijk, echter ten minste 80 % van de niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen dient te worden geëxtraheerd. Doorgaans wordt 90 % en meer verkregen.

2.2. **Principe**

Uit een homogeen monster (poeders, pasta's en vloeistoffen die vooraf gedroogd zijn) wordt een ethanolextract verkregen, dat de oppervlakte-actieve stoffen, zeep en andere in alcohol oplosbare bestanddelen van het monster van het detergens bevat.

Het ethanolextract wordt drooggedampt en opgelost in een mengsel van isopropanol en water, waarna men de verkregen oplossing laat percoleren over een combinatie van een sterk zure kationenwisselaar en een macroporeuze anionenwisselaar, die tot 323 K (50 °C) wordt verhit. Deze temperatuur is noodzakelijk om precipitatie van vetzuren in zure media te voorkomen.

De niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen worden door verdamping van de uitlopende vloeistof verkregen.

Kationactieve oppervlakte-actieve stoffen die de afbreekbaarheidsproef en het analyseproces zouden kunnen verstoren, worden verwijderd door de kationenwisselaar, die op de anionenwisselaar wordt geplaatst.

2.3. **Chemicaliën en apparatuur**

2.3.1. Gedeïoniseerd water.

- 2.3.2. Ethanol, 95 % (v/v) (C₂H₅OH)
(toegestaan denatureringsmiddel: methylethylketon of methanol).
- 2.3.3. Mengsel van isopropanol en water (50/50 v/v):
50 delen isopropanol (CH₃CHOH · CH₃) en 50 delen water (2.3.1).
- 2.3.4. Ammoniumbicarbonaat-oplossing (60/40 v/v): 0,3 mol NH₄HCO₃ in 1 000 ml van een mengsel van isopropanol en water, bestaande uit 60 delen isopropanol en 40 delen water (2.3.1).
- 2.3.5. Kationenwisselaar (KAT), sterk zuur, bestand tegen alcohol (50-100 mesh).
- 2.3.6. Anionenwisselaar (AAT), macroporeus, Merck Lewatit MP 7080 (70-150 mesh) of equivalent.
- 2.3.7. Zoutzuur, 10 % HCl g/g.
- 2.3.8. Kolf met ronde bodem, met een inhoud van 2 000 ml, met ingeslepen stop en terugvloei-koeler.
- 2.3.9. Zuigfilter met een diameter van 90 mm (verwarmbaar) voor papieren filters.
- 2.3.10. Filtreerkolf van 2 000 ml.
- 2.3.11. Uitwisselingskolommen met verhittingsmantel en kraan:
binnenbuis: diameter 60 mm en hoogte 450 mm (figuur 4).
- 2.3.12. Waterbad.
- 2.3.13. Vacuümdroogoven.
- 2.3.14. Thermostaat.
- 2.3.15. Rotatieverdamer.

2.4. **Bereiding van het extract en afscheiding van de niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen**

2.4.1. *Bereiding van het extract*

De voor de afbreekbaarheidsproef benodigde hoeveelheid oppervlakte-actieve stoffen bedraagt ongeveer 25 g BiAS.

Bij de bereiding van extracten voor biologische afbreekbaarheidsproeven moet de te gebruiken hoeveelheid produkt tot een maximum van 2 000 g worden beperkt. Daarom kan het nodig zijn de bewerking tweemaal of vaker uit te voeren om de hoeveelheid te verkrijgen, die voor de afbreekbaarheidsproef voldoende is.

Uit ervaring is gebleken dat het aanbeveling verdient verscheidene kleine extracties uit te voeren in plaats van één grote.

2.4.2. *Isolatie van in alcohol oplosbare bestanddelen*

Voeg aan 1 250 ml ethanol 250 g van het te onderzoeken detergens toe, breng dit mengsel aan de kook en laat het gedurende een uur onder terugloop al roerend koken. Laat de hete alcoholische oplossing lopen over een grove zuigfilter verhit tot 323 K (50 °C) en zuig vlug af. Was kolf en zuigfilter met ongeveer 200 ml hete ethanol. Vang filtraat en filterwaswater op in een filtreerkolf.

Indien dikvloeibare of vloeibare produkten worden onderzocht, dient men zich ervan te vergewissen dat het monster niet meer dan 25 g anionische oppervlakte-actieve stoffen en 35 g zeep bevat. Damp dit gewogen monster volledig in. Los het residu op in 500 ml ethanol en ga te werk zoals hierboven is beschreven.

Voor poeders met een laag schudgewicht (< 300 g/liter) wordt aanbevolen een ethanol/monster verhouding van 20 : 1 te gebruiken.

Damp het ethanolbevattende filtraat volledig in, bij voorkeur met een rotatieverdamer. Herhaal een en ander indien een grotere hoeveelheid extract nodig is. Los het gehele residu op in 5 000 ml van een mengsel van isopropanol en water.

2.4.3. *Voorbereiding van de ionenwisselingskolommen*

Kationenwisselingskolom

Breng 600 ml kationenwisselingshars (2.3.5) in een bekeerglas van 3 000 ml en dek af door toevoeging van 2 000 ml zoutzuur (2.3.7). Laat dit ten minste 2 uren staan, waarbij af en toe wordt geroerd. Giet het zuur af en breng het hars met gedeïoniseerd water in de kolom (2.3.11) over. De kolom moet een stop van glaswol bevatten. Was de kolom met gedeïoniseerd water met een snelheid van 10-30 ml/min tot het eluaat chloridevrij is. Verplaats het water met 2 000 ml van het mengsel van isopropanol en water (2.3.3) in een tempo van 10-30 ml/min. De wisselingskolom is thans gebruiksklaar.

Anionenwisselingskolom

Breng 600 ml anionenwisselingshars (2.3.6) in een bekeerglas en dek af door toevoeging van 2 000 ml gedeïoniseerd water. Laat de wisselaar gedurende ten minste 2 uren opzwellen. Breng het hars met gedeïoniseerd water in de kolom over. De kolom moet een stop van glaswol bevatten.

Was de kolom met 0,3 M ammoniumbicarbonaatoplossing (2.3.4) tot deze chloridevrij is. Hiervoor is ongeveer 5 000 ml oplossing nodig. Was opnieuw met 2 000 ml gedeïoniseerd water. Verplaats het water met 2 000 ml van het mengsel van isopropanol en water (2.3.3) met een snelheid van 10-30 ml/min. De wisselingskolom vertoont thans de OH-vorm en is gebruiksklaar.

2.4.4. *Ionenwisselingsproces*

Verbind de wisselingskolommen op een zodanige wijze dat de kationenwisselingskolom zich op de anionenwisselingskolom bevindt. Verhit de wisselingskolommen tot 323 K (50 °C), waarbij gebruik wordt gemaakt van een thermostaat. Verhit 5 000 ml van de sub 2.4.2 verkregen oplossing tot 333 K (60 °C) en laat de oplossing door de wisselaarscombinatie lopen met een snelheid van 20 ml/min. Was de kolommen met 1 000 ml van het hete mengsel van isopropanol en water (2.3.3).

Vang, om de niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen te verkrijgen, het eluaat en het waswater op en damp deze volledig in, bij voorkeur met een rotatieverdamer. Het residu bevat de BiAS. Voeg gedeïoniseerd water toe totdat een bepaald volume is bereikt en bepaal op de sub 3.3 beschreven wijze het BiAS-gehalte in een aliquot deel. De oplossing wordt gebruikt als standaardoplossing van de niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen voor de biologische afbreekbaarheidsproef. De oplossing dient te worden bewaard bij een temperatuur van minder dan 278 K (5 °C).

2.4.5. *Regeneratie van de wisselingsharsen*

De kationenwisselaar wordt na gebruik weggegooid.

Het anionenwisselingshars wordt geregenereerd door ongeveer 5 000-6 000 ml ammoniumbicarbonaatoplossing (2.3.4) door de kolom te laten lopen met ongeveer 10 ml/min, totdat het eluaat vrij is van anionactieve oppervlakte-actieve stoffen (methyleenblauwtest). Laat vervolgens 2 000 ml van het mengsel van isopropanol en water (2.3.3) door de anionenwisselaar lopen om door te spoelen. De anionenwisselaar is dan opnieuw gebruiksklaar.

HOOFDSTUK 3

BEPALING VAN DE NIET-IONISCHE OPPERVLAKTE-ACTIEVE STOFFEN BIJ DE PROEF INZAKE DE BIOLOGISCHE AFBREEKBAARHEID

3.1. *Principe*

De oppervlakte-actieve stoffen worden door gasstripping geconcentreerd en geïsoleerd. Bij het gebruikte monster moet de hoeveelheid niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen gelegen zijn tussen 250 en 800 µg.

De gestripte oppervlakte-actieve stof wordt in ethylacetaat opgelost.

Na fase-afscheiding en verdamping van het oplosmiddel wordt de niet-ionische oppervlakte-actieve stof in een oplossing in water geprecipiteerd door toevoeging van gewijzigd Dragendorff-reagens (KBiJ₄ + BaCl₂ + ijsazijn).

Het precipitaat wordt gefiltreerd, met ijszijn gewassen en in een ammoniumtartraatoplossing opgelost. Het bismut in de oplossing wordt potentiometrisch getitreerd met een pyroli-dinedithiocarbamaatoplossing (pH 4-5), waarbij gebruik wordt gemaakt van een blank platina indicatorelektrode en een calomel of zilver/zilverchloride referentie-elektrode.

De methode is van toepassing op niet-ionische oppervlakte-actieve stoffen die 6-30 alkeen-oxydegroepen bevatten.

Het resultaat van de titratie wordt met de empirische factor 54 vermenigvuldigd voor om-zetting in de referentiestof — nonylfenol, gecondenseerd met 10 mol etheenoxye (NP 10).

3.2. Reagentia en apparatuur

Reagentia moeten worden aangelengd met gedeïoniseerd water.

3.2.1. Zuiver ethylacetaat, vers gedestilleerd.

3.2.2. Natriumbicarbonaat (NaHCO_3) p.a.

3.2.3. Verdund zoutzuur (HCl) (20 ml zoutzuur p.a., geconcentreerd, verdund tot 1 000 ml met water).

3.2.4. Methanol p.a., vers gedestilleerd en in een glazen fles bewaard.

3.2.5. Broomkresolpurper, 0,1 g in 100 ml methanol.

3.2.6. Neerslagmiddel: het neerslagmiddel is een mengsel van twee volumedelen oplossing A en een volumedeel oplossing B. Het mengsel wordt in een bruine fles bewaard en kan tot een week na de vermenging worden gebruikt.

3.2.6.1. Oplossing A

Los 1,7 g basisch bismutnitraat p.a. ($\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in 20 ml ijszijn op en vul aan met water tot 100 ml. Los vervolgens 65 g kaliumjodide p.a. in 200 ml water op. Vermeng deze twee oplossingen in een maatkolf met een inhoud van 1 000 ml, voeg aan het mengsel 200 ml ijszijn (3.2.7) toe en vul aan met water tot 1 000 ml.

3.2.6.2. Oplossing B

Los 290 g bariumchloride ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) p.a. op in 1 000 ml water.

3.2.7. Ijszijn 99-100 % (lagere concentraties zijn ongeschikt).

3.2.8. Ammoniumtartraatoplossing: vermeng 12,4 g wijnsteenzuur p.a. en 12,4 ml ammonium-oplossing p.a. ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) en vul tot 1 000 ml aan met water (of gebruik een equiva-lente hoeveelheid ammoniumtartraat p.a.).

3.2.9. Verdunde ammoniakoplossing: 40 ml ammoniakoplossing p.a. ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) die met water wordt verdund tot 1 000 ml.

3.2.10. Acetaatbuffer: los in een bekersglas 40 g vast natriumhydroxyde p.a. in 500 ml water op en laat afkoelen. Voeg hieraan 120 ml ijszijn (3.2.7) toe. Meng grondig, laat afkoelen, giet over in een 1 000 ml-maatkolf en vul tot de streep aan met water.

3.2.11. Pyroli-dinedithiocarbamaatoplossing (hierna te noemen „carbaatoplossing”): los 103 mg natriumpyroli-dinedithiocarbamaat ($\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in ongeveer 500 ml water op, voeg er 10 ml *n*-amylalcohol p.a. en 0,5 g NaHCO_3 p.a. aan toe en vul aan tot 1 000 ml met water.

3.2.12. Kopersulfaatoplossing (voor standaardisatie 3.2.11).

Voorraadoplossing

Meng 1 249 g kopersulfaat p.a. ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) met 50 ml 0,5 M zwavelzuur en vul aan tot 1 000 ml met water.

Standaardoplossing

Meng 50 ml voorraadoplossing met 10 ml 0,5 M H_2SO_4 en vul aan tot 1 000 ml met water.

- 3.2.13. Natriumchloride p.a.
- 3.2.14. Gasstripper (zie figuur 5). De diameter van de schijf van gesinterd materiaal moet gelijk zijn aan de binnendiameter van de cylinder.
- 3.2.15. Scheitrechter met een inhoud van 250 ml.
- 3.2.16. Magneetroerder met magneet van 25-30 mm.
- 3.2.17. Goochkroes, diameter van de geperforeerde bodem 25 mm, type G 4.
- 3.2.18. Rond filtreerpapier van glasvezel, diameter 27 mm met vezeldiameter 0,5-1,5 μm .
- 3.2.19. Twee filtreerkolven met verbindingstuk en rubberhals, met een inhoud van respectievelijk 500 ml en 250 ml.
- 3.2.20. Registrerende potentiometer met een blank-platina-indicatorelektrode en een calomel- of zilver/zilverchloridereferentie-elektrode met een meetgebied van 250 mV en met een automatische buret met een inhoud van 20-25 ml, of soortgelijke, met de hand bediende apparatuur.

3.3. **Werkwijze**

3.3.1. *Concentratie en afscheiding van de oppervlakte-actieve stof*

Filtreer het waterige monster over kwalitatief filtreerpapier. Gooi de eerste 100 ml van het filtraat weg.

Breng in de stripper, na spoeling met ethylacetaat, een zodanig afgemeten hoeveelheid van het monster dat dit 250-800 μg niet-ionische oppervlakte-actieve stof bevat.

Voeg hieraan, om de afscheiding te bevorderen, 100 g natriumchloride en 5 g natriumbicarbonaat toe.

Indien het volume van het monster meer dan 500 ml bedraagt, moeten deze zouten in vaste vorm aan de stripper worden toegevoegd en een en ander worden opgelost door stikstof of lucht door het apparaat te laten stromen.

Indien gebruik wordt gemaakt van een kleiner monster moeten de zouten in 400 ml water worden opgelost en vervolgens aan de stripper worden toegevoegd.

Voeg water toe om het niveau tot aan de bovenste afsluiter te brengen.

Voeg voorzichtig een laag van 100 ml ethylacetaat toe boven het water. Vul de wasfles in de gasleiding (stikstof of lucht) voor tweederde met ethylacetaat.

Laat een gasstroom van 30-60 liter/uur door de stripper gaan; hierbij verdient het aanbeveling een rotameter in te schakelen. De doorstroomsnelheid moet in het begin geleidelijk worden opgevoerd. De gastoevoersnelheid moet zodanig zijn geregeld dat de fasen merkbaar gescheiden blijven, ten einde vermenging van de fasen en oplossing van het ethylacetaat in het water zo klein mogelijk te houden. Sluit de gasstroom na 5 minuten.

Indien er een vermindering van het volume van de organische fase door oplossing in water met meer dan 20 % plaatsvindt, moet het verwijderen worden herhaald met een zwakkere gasstroom.

Laat de organische fase in een scheitrechter aflopen. Breng het water in de scheitrechter, dat afkomstig is van de waterige fase — dit mag slechts een hoeveelheid van enkele ml zijn — terug in de stripper. Filtreer de ethylacetaatfase over droog kwalitatief filtreerpapier in een 250 ml-bekerglas.

Breng nog 100 ml ethylacetaat in de stripper en laat er opnieuw gedurende 5 minuten stikstof of lucht doorstromen. Laat de organische fase afvloeien in de scheitrechter waarvan gebruik werd gemaakt bij de eerste scheiding, werp de waterige fase weg en laat de organische fase door dezelfde filter stromen als de eerste ethylacetaathoeveelheid. Spoel zowel scheitrechter als filter uit met 20 ml ethylacetaat.

Damp het ethylacetaatextract volledig in op een waterbad (zuurkast). Laat een lichte luchtstroom over het oppervlak van de oplossing gaan om de verdamping te bespoedigen.

3.3.2. *Precipitatie en filtratie*

Los het droge residu van 3.3.1 in 5 ml methanol op, voeg 40 ml water en 0,5 ml verdunde HCl (3.2.3) toe en roer het mengsel om met een magnetische roerder.

Voeg aan deze oplossing 30 ml neerslagmiddel (3.2.6) uit een maatcilinder toe. Het precipitaat vormt zich na herhaald roeren. Laat het mengsel na 10 minuten roeren ten minste 5 minuten staan.

Filtreer het mengsel door een Goochkroes, waarvan de bodem bedekt is met filtreerpapier van glasvezel. Was eerst de filter onder afzuiging met ongeveer 2 ml ijszijn. Was vervolgens het bekeerglas, de magneet en de kroes grondig met ijszijn, waarvan men ongeveer 40-50 ml nodig heeft. Het is niet noodzakelijk het precipitaat dat aan de wanden van het bekeerglas kleeft kwantitatief in de filter over te brengen, omdat de oplossing van het precipitaat voor de titratie weer in het bij de precipitatie gebruikte bekeerglas wordt overgebracht en het resterende precipitaat daarna opgelost zal worden.

3.3.3. *Oplossing van het precipitaat*

Los het precipitaat op in de filterkroes door toevoeging van de hete (ongeveer 353 K, 80 °C) ammoniumtartraatoplossing (3.2.8) in drie gedeelten van elk 10 ml. Laat elk gedeelte enkele minuten in de kroes staan alvorens het door de filter wordt afgezogen in de fles.

Breng de inhoud van de filtreerkolf in het bekeerglas waarvan gebruik werd gemaakt bij de precipitatie. Spoel de wanden van het bekeerglas af met nogmaals 20 ml tartraatoplossing ten einde de rest van het precipitaat op te lossen.

Was de kroes, het verbindingsstuk en de filtreerkolf zorgvuldig met 150-200 ml water en breng het spoelwater terug in het bekeerglas waarvan bij de precipitatie gebruik werd gemaakt.

3.3.4. *Titratie*

Roer de oplossing om met een magnetische roerinrichting (3.2.16), voeg er enkele druppels broomkresolpurper (3.2.5) aan toe en vervolgens de verdunde ammoniakoplossing (3.2.9) totdat de oplossing een paarse kleur vertoont (de oplossing is zwak zuur door het azijnzuurresidu waarvan gebruik werd gemaakt bij het uitspoelen).

Voeg vervolgens 10 ml acetaatbuffer (3.2.10) toe, dompel de elektroden in de oplossing en titreer potentiometrisch met standaard carbaatoplossing (3.2.11), waarbij het uiteinde van de buret in de oplossing is ondergedompeld. De titreersnelheid mag niet meer bedragen dan 2 ml/min.

Het eindpunt wordt gevormd door het snijpunt van de raaklijnen aan de twee takken van de potentiaalkromme. Soms vervlakt de buiging in de potentiaalkromme; dit kan worden voorkomen door zorgvuldige reiniging van de platina-elektrode (schuren met amarilpapier).

3.3.5. *Blanco bepalingen*

Pas tegelijkertijd de gehele procesgang toe op een blanco bepaling met 5 ml methanol en 40 ml water, overeenkomstig de instructies die sub 3.3.2 zijn gegeven. Bij titratie moet men beneden de 1 ml blijven omdat anders de zuiverheid van de reagentia (3.2.3 — 3.2.7 — 3.2.8 — 3.2.9 — 3.2.10), met name het gehalte ervan aan zware metalen, verdacht is en dan moeten zij worden vervangen. Met deze blanco bepaling dient bij de berekening van de resultaten rekening te worden gehouden.

3.3.6. *Bepaling van de factor van de carbaatoplossing*

Bepaal dagelijks voor gebruik de factor van de carbaatoplossing. Titreer daarvoor 10 ml van de standaard kopersulfaatoplossing (3.2.12) met carbaatoplossing na toevoeging van 100 ml water en 10 ml acetaatbuffer (3.2.10). Indien de gebruikte hoeveelheid „a” ml is, dan is:

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

Alle resultaten van de titraties moeten met deze factor worden vermenigvuldigd.

3.4. **Berekening van de resultaten**

Aangezien elke niet-ionische oppervlakte-actieve stof een eigen omrekeningsfactor heeft, die wordt bepaald door zijn samenstelling, in het bijzonder de lengte van de alkeenoxyde-

keten, worden de berekeningen van de concentratie van de niet-ionische stoffen gerelateerd aan een referentiestof. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van een nonylfenol met 10 etheenoxide-eenheden (NP 10), waarvan de omrekeningsfactor 0,054 bedraagt. Met behulp van deze factor wordt de hoeveelheid in het monster aanwezige oppervlakte-actieve stof gevonden en in mg NP 10 equivalent uitgedrukt aan de hand van de volgende formule:

$$0,054 f (b-c) = \text{mg niet-ionische oppervlakte-actieve stof als NP 10}$$

Hierin is: b = het volume carbaatoplossing gebruikt voor het monster (ml),

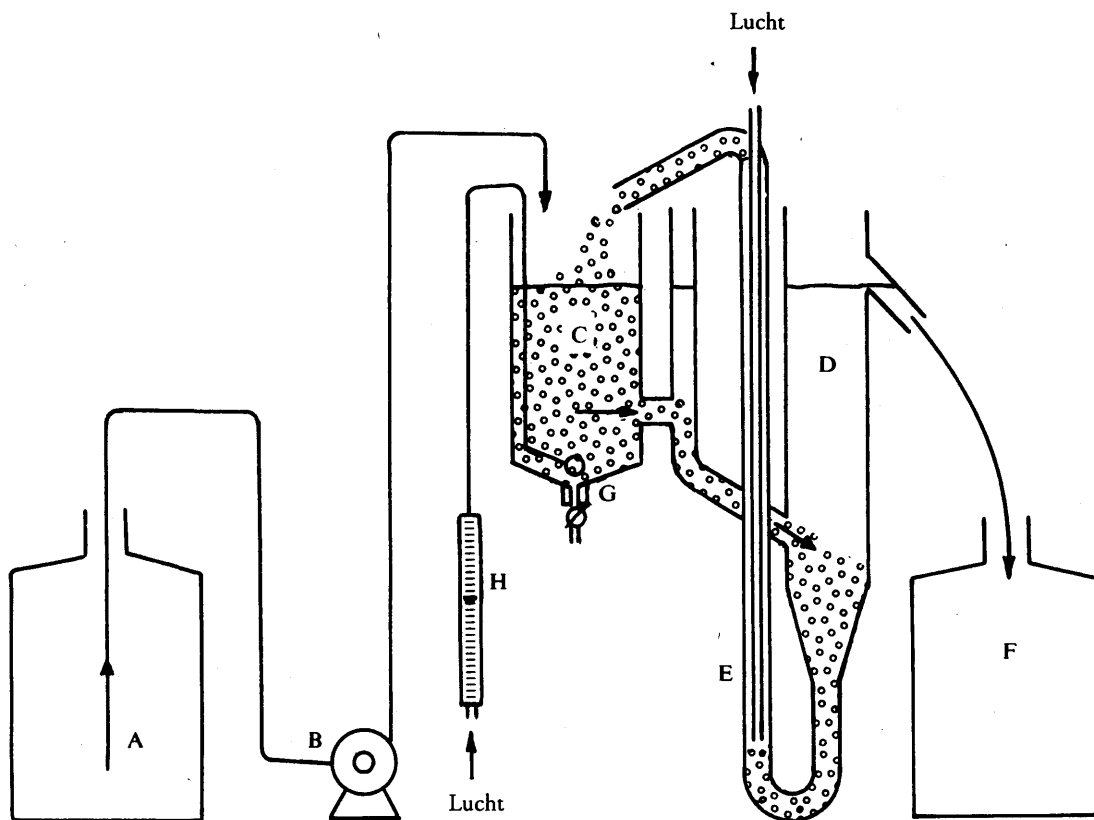
c = het volume carbaatoplossing gebruikt voor de blanco bepaling (ml),

f = de factor van de carbaatoplossing.

3.5. Weergave van de resultaten

Geef de resultaten weer in mg/liter als NP 10 en wel tot op 0,1 nauwkeurig.

Figuur 1



A: Voorraadvat

B: Doseerpomp

C: Beluchtingsvat (capaciteit 3 liter)

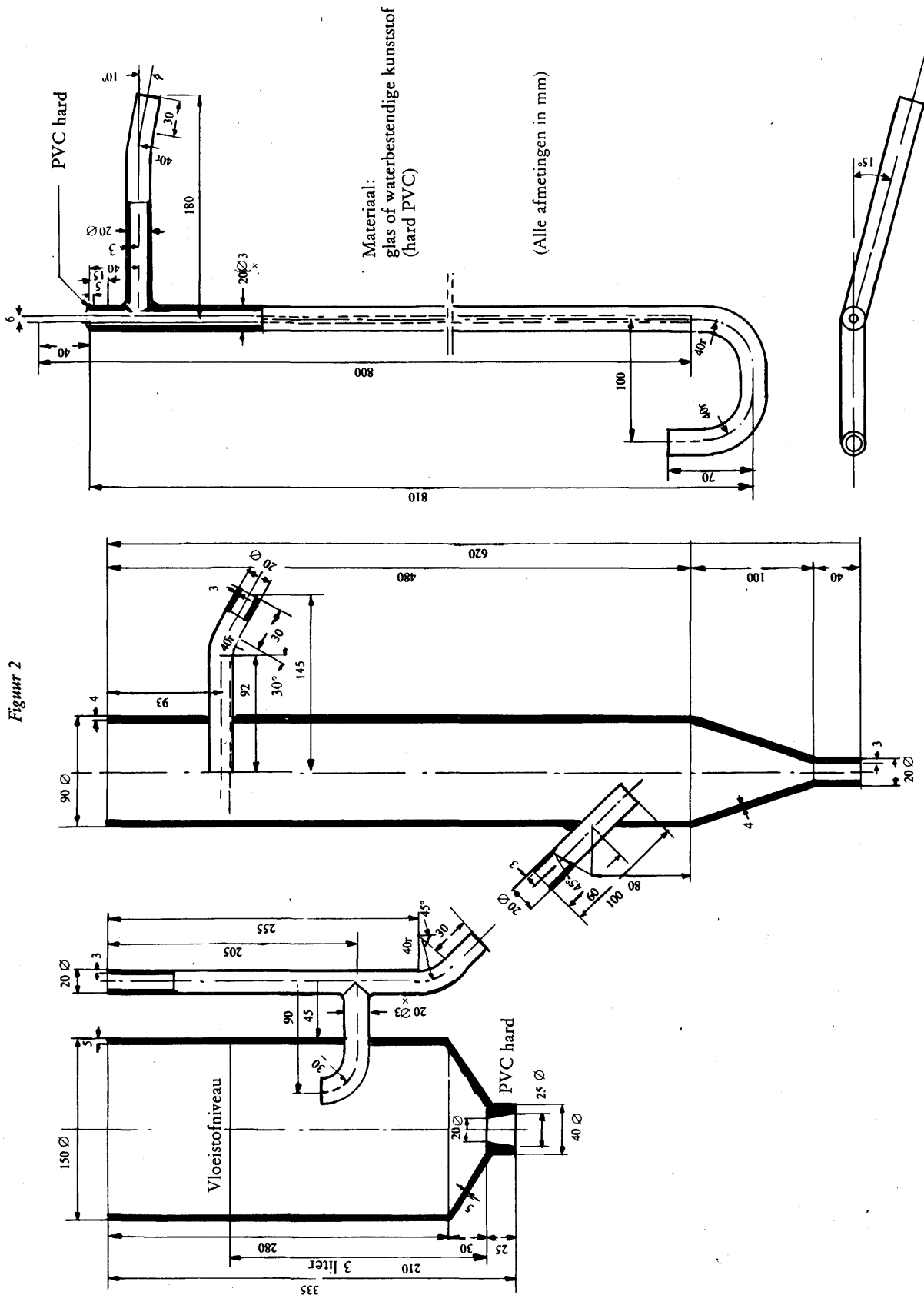
D: Decanteervat

E: Persluchtpomp

F: Vergaarbak

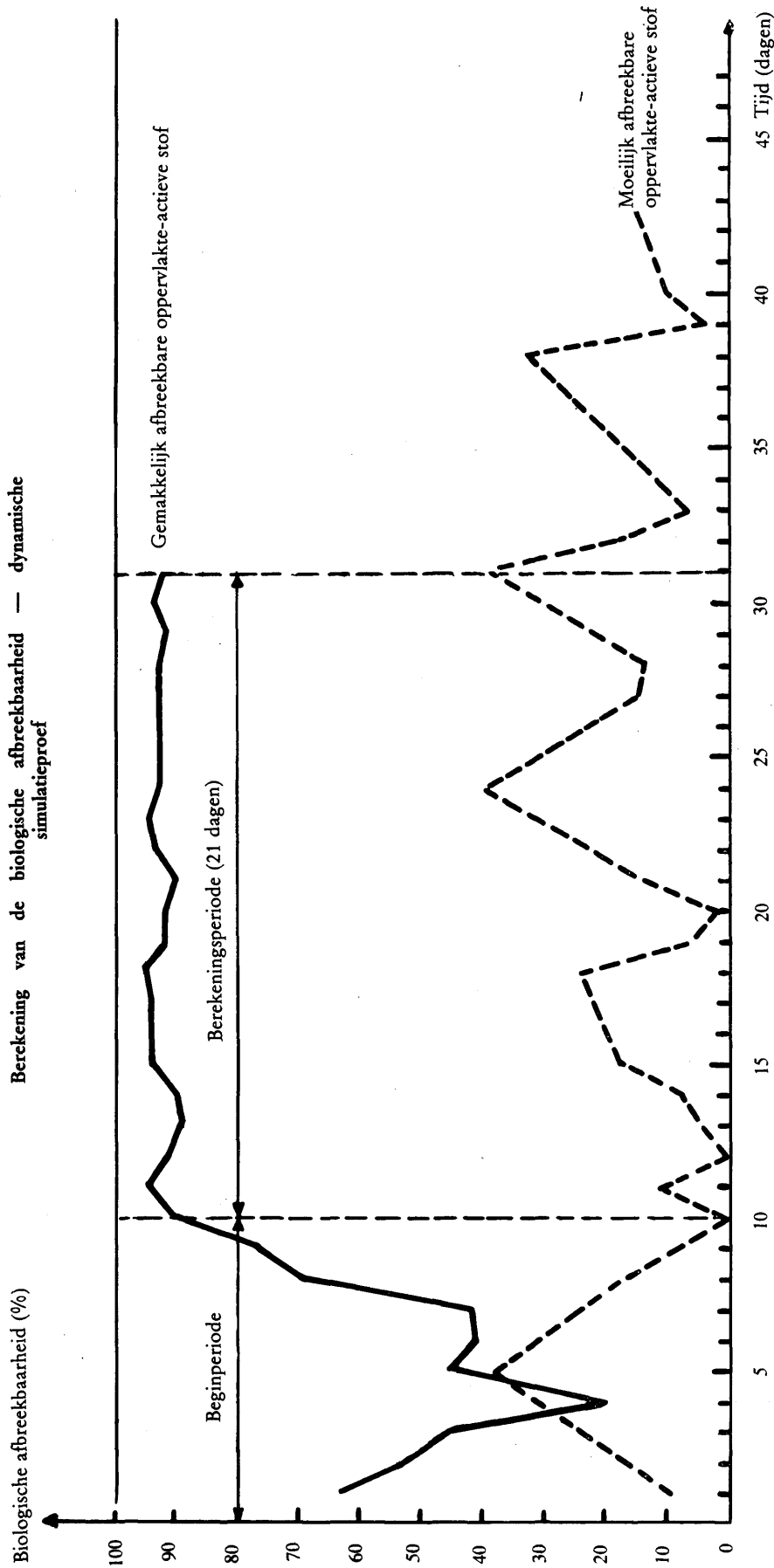
G: Luchtregelorgaan

H: Luchtdebietmeter



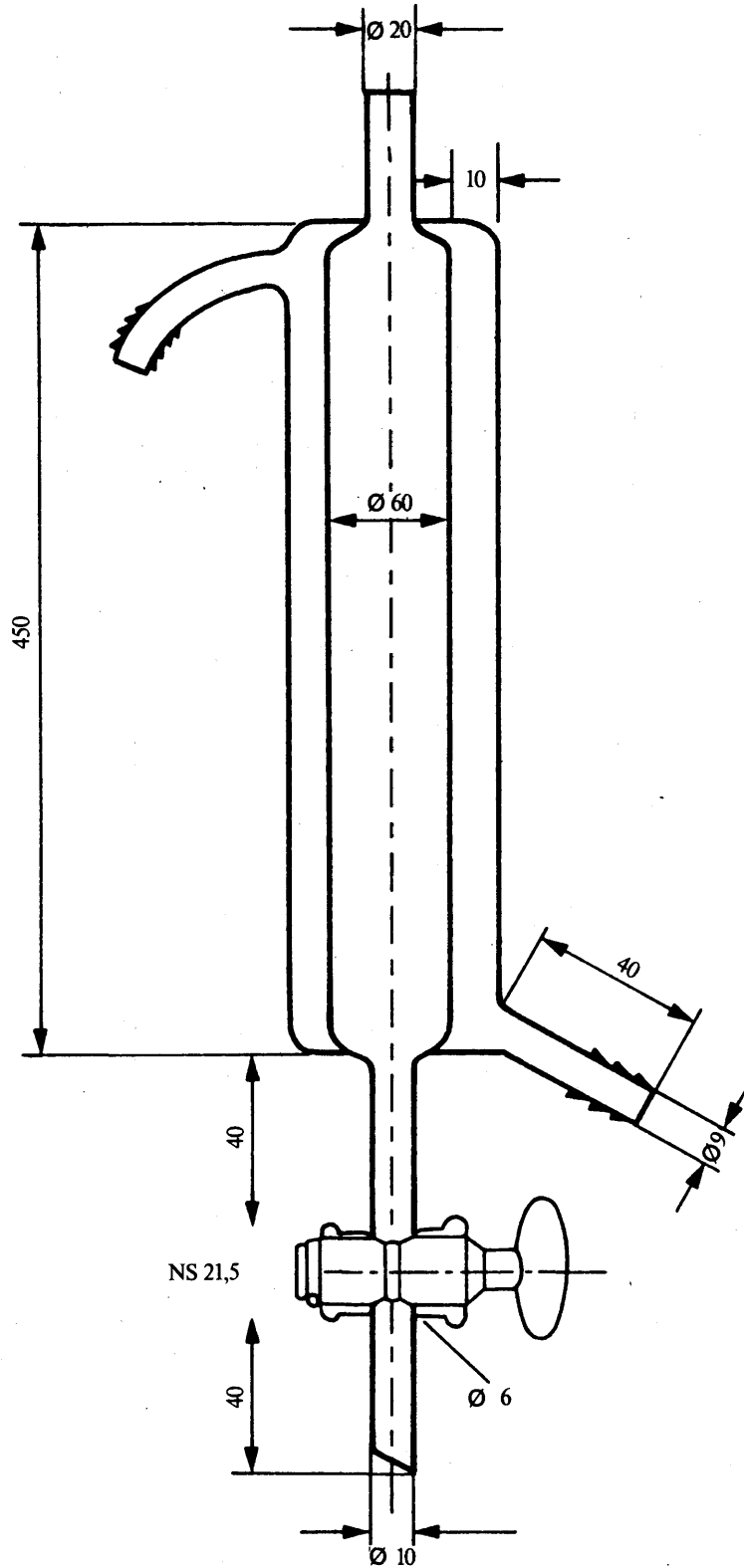
Фигура 3

Berekening van de biologische afbreekbaarheid — dynamische simulatieproef



Figuur 4

Verwarmde uitwisselkolom
(Alle afmetingen in mm)



Figuur 5

Gasstripper
(Alle afmetingen in mm)

