

31973L0405

L 347/53

ÚRADNÝ VESTNÍK EURÓPSKÝCH SPOLOČENSTIEV

17.12.1973

SMERNICA RADY
z 22. novembra 1973
o aproximácii právnych predpisov členských štátov o metódach kontroly biologickej odbúrateľnosti
aniónových povrchovo aktívnych látok

(73/405/EHS)

RADA EURÓPSKÝCH SPOLOČENSTIEV,

PRIJALA TÚTO SMERNICU:

so zreteľom na Zmluvu o založení Európskeho hospodárskeho spoločenstva, a najmä na jej článok 100,

Článok 1

so zreteľom na smernicu Rady z 22. novembra 1973 ⁽¹⁾ o aproximácii právnych predpisov členských štátov o detergentoch, najmä na jej článok 4,

Táto smernica sa vzťahuje na metódy zisťovania biologickej odbúrateľnosti aniónových povrchovo aktívnych látok.

so zreteľom na návrh Komisie,

Článok 2

so zreteľom na stanovisko Zhromaždenia ⁽²⁾,

V súlade s ustanoveniami článku 4 smernice Rady z 22. novembra 1973 so zohľadnením nespoľahlivosti skúšobných metód, členské štáty zakážu uviesť na trh a používať na svojom území detergent, ak miera biologickej odbúrateľnosti tohto detergentu, stanovená analýzou podľa niektorej z nasledovných metód, je nižšia ako 80 %:

so zreteľom na stanovisko Hospodárskeho a sociálneho výboru ⁽³⁾,

keďže s cieľom umožnenia členským štátom stanoviť úroveň biologickej odbúrateľnosti aniónových povrchovo aktívnych látok sa odporúča použiť metódy, ktoré sa už v niektorých členských štátoch na tento účel používajú; keďže biologická odbúrateľnosť sa však musí zisťovať jednotnou metódou pre prípad sporu;

— metódou používanou vo Francúzsku, schválenou nariadením z 11. decembra 1970, uverejnenou v „*Journal Officiel de la République française*“ č. 3 z 5. januára 1971 v experimentálnej norme T 73-260, február 1971, uverejnenou asociáciou „*Association française de normalisation*“ (AFNOR),

— metódou používanou v Spolkovej republike Nemecko, schválenou nariadením „*Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln*“ z 1. decembra 1962, uverejneným v *Bundesgesetzblatt*, časť I, s. 698,

keďže je v oblasti aproximácie právnych predpisov členských štátov o detergentoch potrebné stanoviť vyhovujúce tolerance pre meranie biologickej odbúrateľnosti ako je podobne stanovené v článku 4 smernice Rady z 22. novembra 1973, aby sa zohľadnila nespoľahlivosť skúšobných metód, ktorá by mohla mať za následok zamietnutie rozhodnutí s významnými hospodárskymi dôsledkami a keďže zamietavé rozhodnutie sa môže prijať len vtedy, keď sa analýzou zistí nižšia miera biologickej odbúrateľnosti ako 80 %,

— metóda OECD uverejnená v technickej správe OECD z 29. decembra 1970 o „*Stanovení biologickej odbúrateľnosti aniónových syntetických povrchovo aktívnych látok*“.

Článok 3

⁽¹⁾ Ú. v. ES L 347, 17.12.1973, s. 51.

⁽²⁾ Ú. v. ES C 10, 5.2.1972, s. 29.

⁽³⁾ Ú. v. ES C 89, 23.8.1972, s. 13.

Podľa postupu stanoveného v článku 5 ods. 2 smernice Rady z 22. novembra 1973 musí byť stanovisko laboratória k aniónovým

povrchovo aktívnym látkam založené na „potvrdzujúcomtestovacompостupe“ metódy OECD, ktorá je uvedená v prílohe tejto smernice.

Článok 4

1. Členské štáty uvedú do účinnosti zákony, iné právne predpisy a správne opatrenia potrebné na dosiahnutie súladu s touto smernicou do osemnástich mesiacov od jej oznámenia a bezodkladne o tom informujú Komisiu.

2. Členské štáty zabezpečia, aby bola Komisia informovaná o textoch základných ustanovení vnútroštátnych právnych predpisov, ktoré prijali v oblasti pôsobnosti tejto smernice.

Článok 5

Táto smernica je adresovaná členským štátom.

V Bruseli 22. novembra 1973

Za Radu

predseda

J. KAMPMANN

PRÍLOHA

STANOVENIE BIOLOGICKEJ ODBÚRATELNOSTI ANIÓNOVÝCH POVRCHOVO AKTÍVNYCH LÁTOK

REFERENČNÁ METÓDA

KAPITOLA 1

1.1. Zariadenie potrebné na meranie

Táto metóda merania využíva malé zariadenie s aktivovaným kalom znázornené na obrázku 1 a detailnejšie na obrázku 2.

Toto zariadenie sa skladá zo zásobnej nádoby A, dávkovacieho čerpadla B, prevzdušňovacej nádoby C, usadzovacej nádoby D, vzduchového čerpadla na tlakový vzduch E na recirkuláciu aktivovaného kalu a nádoby F na zber vyčistenej odpadovej vody.

Nádoby A a F musia byť zo skla alebo vhodného priesvitného plastu s minimálnym obsahom 24 litrov. Čerpadlo B musí zabezpečovať stály prietok syntetickej odpadovej vody do prevzdušňovacej nádoby; táto nádoba obsahuje za normálnej prevádzky 3 litre zmiešanej kvapaliny. Prevzdušňovač G sa zavesí v nádobe C vo vrchole kužela. Množstvo vzduchu prúdiaceho prevzdušňovacím zariadením sa sleduje prietokomerom.

1.2. Syntetická odpadová voda

Pri skúške sa používa syntetická odpadová voda prípravou 24 litrov roztoku (každý deň), obsahujúceho v každom litri vody z vodovodu tieto látky:

- 160 mg peptónu,
- 110 mg mäsového extraktu,
- 30 mg močoviny,
- 7 mg chloridu sodného,
- 4 mg chloridu vápenatého ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$),
- 2 mg síranu horečnatého ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) a
- 20 ± 2 mg MBAS.

MBAS sa extrahuje z testovaného materiálu metódou uvedenou v kapitole 2 (2.1.2). Syntetická odpadová voda sa pripravuje denne čerstvá.

1.3. Príprava vzoriek

- 1.3.1. Základné výrobky obsahujúce len MBAS sa môžu skúšať v pôvodnom stave. Obsah MBAS je potrebné stanoviť, aby sa mohli pripraviť testovacie roztoky (M).
- 1.3.2. Formulované výrobky sa analyzujú s cieľom stanovenia obsahu MBAS a mydla. Musia sa podrobiť alkoholovej extrakcii podľa týchto podmienok:
 - 1.3.2.1. Extrakcii izopropanolom, ak vzorka obsahuje menej mydla ako MBAS (pozri kapitolu 2).
 - 1.3.2.2. Extrakcii izopropanolom a odstránenie mydla, ak vzorka obsahuje viac mydla ako MBAS (pozri kapitolu 2).

Obsah MBAS oboch extraktov musí byť známy, aby sa mohli pripraviť testovacie roztoky (M).

1.4. **Prevádzka zariadenia**

Najprv naplňte prevzdušňovaciu nádobu C a usadzovaciu nádobu D syntetickou odpadovou vodou. Výšku nádoby D treba nastaviť tak, aby objem kvapaliny v prevzdušňovacej nádobe C bol 3 l. Potom uveďte prevzdušňovač, vzduchové čerpadlo na tlakový vzduch E a dávkovacie čerpadlo do prevádzky. Syntetická odpadová voda musí prechádzať cez prevzdušňovaciu nádobu C rýchlosťou 1 l/hod; tak sa

dosiahne priemerná retenčná doba 3 hod.

Rýchlosť prevzdušňovania treba regulovať tak, aby obsah nádoby C bol neustále v suspenzii, pričom obsah rozpusteného kyslíka má byť minimálne 2 mg/l. Vhodným spôsobom sa musí predchádzať peneniu. Nesmú sa použiť odpeňovacie prostriedky, ktoré majú inhibičný vplyv na aktivovaný kal, alebo ktoré obsahujú MBAS. Vzduchové čerpadlo na tlakový vzduch E sa musí nastaviť tak, aby sa aktivovaný kal z usadzovacej nádoby D kontinuálne a pravidelne recykloval do prevzdušňovacej nádoby C. Kal, ktorý sa nahromadil okolo horného okraja prevzdušňovacej nádoby C, na dne usadzovacej nádoby D alebo v recirkulačnom okruhu, je potrebné vracat do obehu minimálne raz za deň zoškrabávaním kefov alebo iným vhodným spôsobom. Ak sa kal neusadzuje, môže sa jeho hustota zvýšiť pridaním 2 ml dávok 5 % — ného roztoku chloridu železitého, opakovaných podľa potreby.

Voda odtekajúca z usadzovacej nádoby D sa zhromažďuje v nádobe F 24 hodín, potom sa z nej po dôkladnom premiešaní odoberie vzorka.

Nádoba F potom musí byť dôkladne vyčistená.

1.5. **Kontrola meracieho zariadenia**

Obsah MBAS (v mg/liter) v syntetickej odpadovej vode sa stanoví bezprostredne pred použitím.

Obsah MBAS (v mg/liter) v odtokovej vode zhromaždenej počas 24 hodín v nádobe F sa stanoví analyticky tou istou metódou podľa možnosti čo najskôr po nazhromaždení. Koncentrácia sa musí stanoviť s presnosťou na 0,1 mg MBAS/l.

Na kontrolu efektívnosti tohto procesu sa minimálne dvakrát za týždeň meria chemická spotreba kyslíka filtrovanej syntetickej odpadovej vody v nádobe A ako aj chemická spotreba kyslíka filtrátu odpadovej vody akumulovanej v nádobe F. Zníženie chemickej spotreby kyslíka sa vyjadrí v percentách.

Zníženie chemickej spotreby kyslíka by sa malo vyrovnáť, keď sa dosiahne približne pravidelná denná degradácia MBAS, t. j. na konci nábehovej doby znázornenej na obrázku 3.

U sušiny aktivovaného kalu v prevzdušňovacej nádobe sa stanovuje strata žíhaním dvakrát za týždeň (v g/liter). Ak je vyššia ako 2,5 g/l, potom sa nadbytočný aktivovaný kal musí odstrániť.

Test sa vykonáva pri izbovej teplote; táto teplota by mala byť stála a nemala by klesnúť pod 18°C ani prekročiť 30°C.

1.6. **Výpočet biologickej odbúrateľnosti**

Percentuálna odbúrateľnosť MBAS sa musí vypočítať každý deň na základe obsahu MBAS v mg/liter syntetickej odpadovej vody a zodpovedajúcej odtokovej vody akumulovanej v nádobe F.

Takto získané hodnoty odbúrateľnosti sa znázornia graficky podľa obrázku 3 (pozri 1.7.2).

Odbúrateľnosť MBAS sa vypočíta ako aritmetický priemer hodnôt odbúrateľnosti získaných počas 21 dní nasledujúcich po nábehovej dobe pri pravidelnej odbúrateľnosti v bezporuchovej prevádzke. Doba nábehu by v žiadnom prípade nemala byť dlhšia ako šesť týždňov.

1.7. **Poznámky**

1.7.1. Niektoré právne predpisy berie do úvahy pri stanovení biologickej odbúrateľnosti obsah mydla.

1.7.2. V niektorých prípadoch je možné pripustiť nižšiu frekvenciu odberu vzoriek, povedzme na 1 vzorku každé dva až tri dni, ale na výpočet priemeru treba zhromaždiť minimálne 14 výsledkov za 21 dní, ako je uvedené v bode 1.6.

KAPITOLA 2

PREDBEŽNÁ ÚPRAVA TESTOVANÝCH VÝROBKOV

2.1. **Extrakcia alkoholom**

Cieľom extrakcie je odstrániť nerozpustné a anorganické zložky v komerčnom výrobku, ktoré by za určitých podmienok mohli narušiť test biologickej odbúrateľnosti.

Kvantitatívne odstránenie týchto zložiek, ani kvantitatívna extrakcia aktívnych zložiek nie je nutná. Minimálne 90 % aktívnych zložiek MBA výrobku, ktorý sa má skúšať, by však malo byť koncentrovaných v extrakte.

Na prípravu alkoholových extraktov sú vhodné dve metódy. Jedna z nich využíva etanol a druhá izopropanol. Metóda s izopropanolom je vhodná najmä vtedy, keď sa spracovávajú veľké množstvá materiálu, čo je potrebné pre potvrdzujúci test.

2.1.1. *Etanový extrakt*2.1.1.1. *Príprava vzorky*i) *Prášky*

Prípravte cca 250 g vzorky buď štvrtením, alebo podľa odporúčaní ISO č. 607.

Drvte túto vzorku v kuchynskom elektrickom mlynčeku, až kým výsledný prášok nebude obsahovať častice väčšie ako 200 mikrónov.

Dôkladne tento prášok premiešajte a presypte ho do vhodnej nádoby.

ii) *Kvapaliny*

Odvážte 40 g homogenizovanej látky s presnosťou na 0,1 g a naplňte ňou banku s okrúhlym dnom, pozri bod 2.1.1.2 iii) nižšie.

Pridajte 50 ml etanolu (2.1.1.2 ii) a odparujte vodný kúpeľ do sucha. Prchavé látky odsávajte dovtedy, kým sa dve po sebe nasledujúce vážená nebudú líšiť o viac ako 0,1 g. Môžu sa použiť akékoľvek vhodné váhy s presnosťou 0,01 g.

2.1.1.2. *Príprava roztoku etanolu*i) *Princíp:*

Extrakcia etanolom z dostatočného množstva látky s cieľom stanovenia obsahu mydla alebo iných aniónových zlúčenín a s cieľom biologického testu.

ii) *Činidlo:*

95 % - 96 % etanol.

iii) *Aparatúra:*

Bežné laboratórne zariadenie, súčasťou ktorého je:

1 l banka s okrúhlym dnom a krátkym hrdlom s vnútorným zábrusom (29-32);

400 ml vertikálny chladič s vonkajším zábrusom (29-32);

10-20 mm filter zo sintrovaného skla, 1 litrová odmerná banka.

2.1.1.3. *Postup*

Dajte látku (2.1.1.1 i) so známou hmotnosťou E (t. j. 40 g ± 1 g) do 1 — litrovej banky alebo použite banku s vysušeným extraktom pripraveným podľa bodu 2.1.1.1. ii).

Pridajte 500 ml etanolu (2.1.1.2 ii), pripojte spätný chladič a nechajte ho 15 minút v prevádzke. Potom odlejte vrstvu kvapaliny a prefiltrujte cez sintrované sklo s nasávaním. Postup dvakrát opakujte so zvyškom v banke, vždy pritom použite 200 ml etanolu. Zachytávajte výluh aj zvyšky z prepierania filtračného koláča v odmernej banke, dolejte do 1 litra etanolu a dôkladne premiešajte.

2.1.2. Izopropanolový extrakt

Množstvo potrebné na dosiahnutie cca 50 g obsahu MBAS v extrakte sa vypočíta z obsahu MBAS v komerčnom výrobku. Toto množstvo stačí na dve overovacie testy.

2.1.2.1. Aparatúra

Podľa rozsahu skúšky:

Nádoby: s objemom 3-25 l, napr. banka s dlhým hrdlom alebo smaltovaná nádoba.

Miešacie zariadenie: miešadlo bubnového alebo guľového typu s rýchlou rotáciou.

Nasávacie filtre (Büchnerove) s priemerom do 30 cm.

Termosky: s kapacitou do 20 l.

Oddeľovacie lieviky: s kapacitou do 20 l.

Destilačné banky: s kapacitou do 10 l.

Porcelánové misky: s priemerom cca 20 cm.

Destilačné kolóny, chladiče, vodné kúpele.

2.1.2.2. Činidlá

Destilovaná alebo demineralizovaná voda.

Izopropanol, čistý.

Uhličitan draselný (K_2CO_3), chemicky čistý.

Hydroxid draselný (KOH), 10 % roztok.

Siričitan sodný (Na_2SO_3), čistý, bezvodý.

2.1.2.3. Postup

i) Predbežné spracovanie

Tuhé komerčné produkty: zmiešajte s destilovanou vodou (2.1.2.4 i) na riedku pastu, aby sa rozpustili kusy (miešajte 10 minút). Na každých 100 g použitej vody pridajte 60 g uhličitanu draselného a pokračujte v miešaní (10 minút), kým sa všetko nerozpustí.

Tekuté alebo polotekuté komerčné výrobky: spracujte v zásade rovnako ako tuhé. Kvapalná frakcia odparená sušením vodného kúpeľa, stanovená predbežnou skúškou približne na 10 g látky, sa považuje za obsah vody, aj keď sú ešte prítomné prchavé organické rozpúšťadlá. Množstvo pridaného uhličitanu draselného bude závisieť od obsahu vody, ako je stanovené vyššie.

Kyslé suspenzie alebo roztoky: neutralizujte 10 % — ným roztokom hydroxidu draselného predtým, ako pridáte uhličitan draselný.

Komerčné výrobky obsahujúce chlór: redukujte pridaním siričitanu sodného k vodnej suspenzii alebo roztoku pred neutralizáciou. Prebytok siričitanu sodného nie je na škodu.

ii) Extrakcia

Pridajte izopropanol, zmes miešajte 30 minút a filtrujte za podtlaku. Zvyšok, ktorý zostal na podtlakovom filtri, znova premyte malými množstvami izopropanolu. Filtrát, ktorý sa musí v každom prípade rozdeliť v termoske do dvoch vrstiev, je potrebné premyť izopropanolom do oddeľovacieho lievika. Vypustite nižšiu vodnú vrstvu; prefiltrujte vrstvu izopropanolu, ktorá je nad ňou cez skladaný filter do destilačnej banky, a potom ju čo najdokonalejšie oddelte destiláciou od vodného kúpeľa (2.1.2.4 iii)). Preneste kvantitatívne destilačný zvyšok do porcelánovej misky premývaním izopropanolom, a potom koncentrujte obsah nad vodným kúpeľom častým miešaním. Pokračujte v procese koncentrácie dovtedy, kým sa dve po sebe nasledujúce vážená uskutočnená v rozmedzí jednej hodiny nelíšia o menej ako 10 g. Rozpusťte extrakt vo vode nad vodným kúpeľom a stanovte obsah MBAS v tomto roztoku.

Potom:

$$\frac{\text{g MBAS v roztoku extraktu}}{\text{g MBAS v komerčnom výrobku}} \times 100 = \% \text{ MBAS extrakčného výťažku}$$

2.1.2.4. Poznámky

Pri extrakcii treba pamätať na to, že:

- i) Komerčné prípravky sú tak rozmanité, že nie je možné špecifikovať optimálne relatívne podiely vody a izopropanolu, ktoré treba použiť pri skúšaní daného produktu, pretože sú v každom prípade iné. Skúsenosti však ukázali, že potrebné množstvá sa pohybujú v týchto medziach:

Komerčný produkt: (hmotnostné diely)	:	Voda: (objemové diely)	:	Izopropanol: (objemové diely)
1	:	0,5 – 2	:	1 – 2,5

V zásade však nie sú stanovené horné limity pre vodu a izopropanol.

Čím má látka väčší sklon zhlukovať sa do suspenzie, tým treba viac vody; vodu treba pridávať dovtedy, kým pri miešaní nezostáva na dne sediment.

Objem použitého izopropanolu nemá byť v praxi nižší ako:

Komerčný produkt: Izopropanol = 1 : 1

Väčší objem izopropanolu je potrebný vtedy, keď obsah MBAS komerčného produktu vysoko prekročí 10 %, alebo ak pri miešaní dôjde k rýchlej separácii izopropanolu a vodnej fázy.

- ii) Vodná fáza sa saturuje uhličitanom draselným; malý nadbytok nie je na škodu. Ak je koncentrácia uhličitanu draselného príliš nízka, potom sa vrstvy buď neoddelia, alebo izopropanolová fáza zostane príliš vodnatá, oba tieto prípady ovplyvňujú negatívne proces extrakcie.
- iii) Izopropanolový destilát obsahuje vodu a treba ho saturovať uhličitanom draselným; spodná vrstva, ktorá sa potom oddelí, sa musí vyliať. Zostávajúci izopropanol sa môže použiť na novú extrakciu. Destiláty získané pri skúšaní kvapalných komerčných produktov sa však musia vyliať, pretože môžu byť prítomné iné rozpúšťadlá.

2.2. Separácia mydla z izopropanolového extraktu

Stanovenie biologickej odbúrateľnosti MBAS komerčného produktu môže skresliť dokonca aj použitie izopropanolového extraktu (IPA). Krivky odbúrateľnosti inherentne dobre rozložiteľnej MBAS sa niekedy môžu podobáť krivkám zle rozložiteľnej TBS. Pred skúšaním odbúrateľnosti MBAS treba v takom prípade oddeliť z alkoholového extraktu mydlo, ktoré skresľuje výsledky.

Táto špecifikácia má zaistiť predbežné odstránenie pomerne veľkého množstva mydla z izopropanolového extraktu. Takto získaný extrakt sa použije len na stanovenie odbúrateľnosti MBAS a nesmie sa použiť na ďalšie analytické stanovenia a separácie.

2.2.1. Princíp separácie mydla

Dostatočné množstvo izopropanolového extraktu (IPA) s výťažkom minimálne 25 g MBAS sa rozpustí v metanole. Tento roztok sa okyslí kyselinou chlorovodíkovou, aby sa uvoľnili mydlové mastné kyseliny. Po pridaní vody v pomere 80: 20 metanol/voda sa extrahujú mastné kyseliny petrolejovým éterom a extrakt sa vyleje. Fáza voda — metanol sa znova upraví na zásaditú a odparí sa do sucha.

Stanoví sa obsah MBAS v sušine, a potom sa táto sušina použije priamo na skúšku odbúrateľnosti.

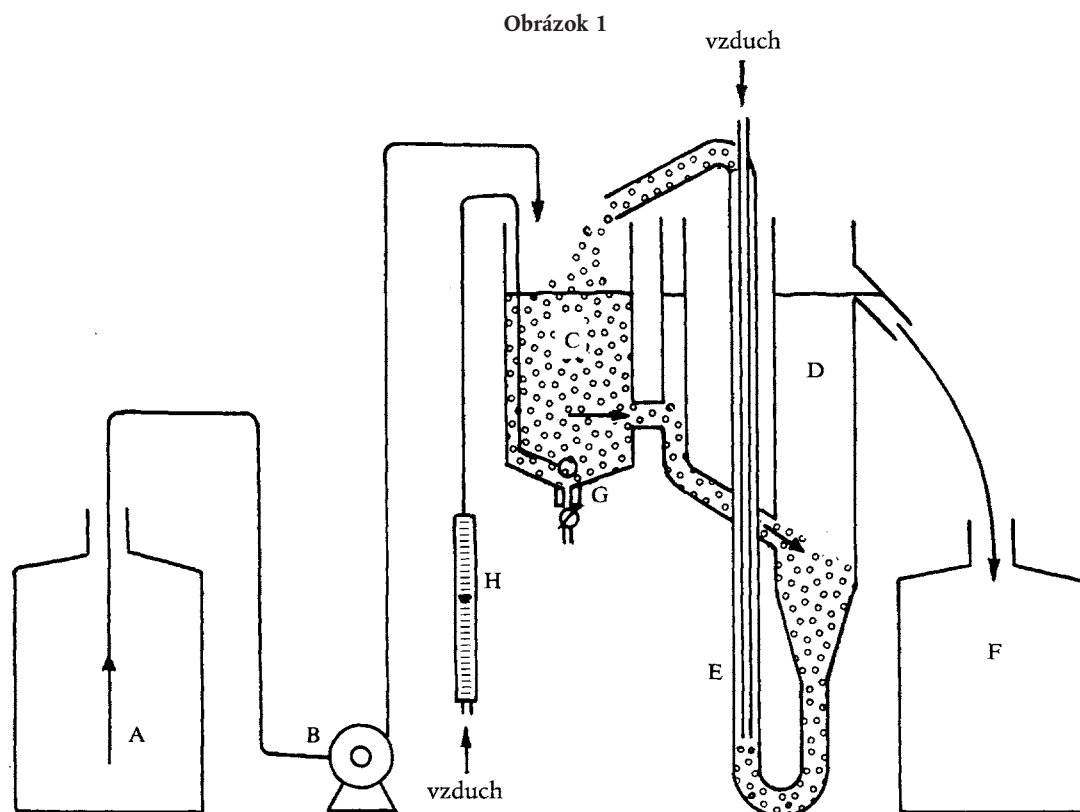
2.2.2. Postup

V dvojlitrovej Erlenmeyerovej banke rozpustíte množstvo IPA obsahujúce minimálne 30 g MBAS v približne 100 ml metanolu za mierneho ohrievania. Po pridaní celkovo 800 ml metanolu pridajte 5-10 kvapiek roztoku brómfenolovej modrej (0,04 %) a titrujte na pH 3 (žlté sfarbenie) s 2N kyselinou chlorovodíkovou. So zreteľom na objem pridanej kyseliny chlorovodíkovej dolejte destilovanou vodou na 1 liter. Roztok brómfenolovej modrej: 0,4 g brómfenolovej modrej rozpustenej v 200 ml 96 % etanolu doliate na jeden liter destilovanou vodou.

S cieľom extrakcie mastných kyselín pretraste tento roztok raz s 300 ml a dvakrát s 200 ml n – hexánu v oddeľovacom lieviku vhodných rozmerov. V prípade potreby sa extrakcia môže vykonať v niekoľkých malých oddeľovacích lievikoch. Ak sa objavia kalné medzivrstvy, tieto sa pridajú k dolnej fáze v prvých dvoch extrakciách a k hornej fáze v poslednej extrakcii. Ak priemerný objem roztoku nie je dostatočný na rozpustenie a extrakciu v prípade veľmi vysokého obsahu mydla, môžu sa použiť príslušné násobky.

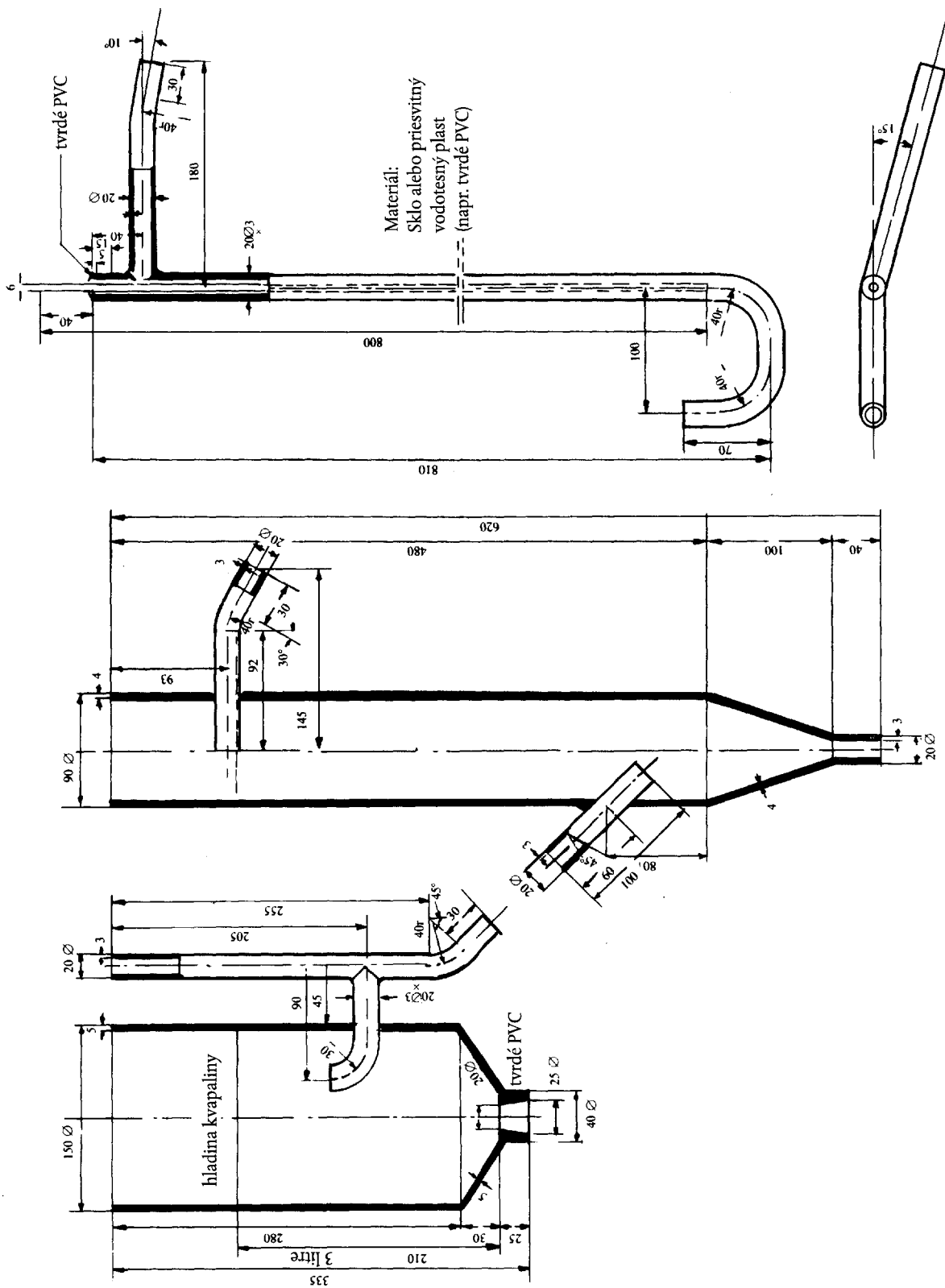
Zachyťte frakcie n – hexánu a prepierajte s 200 ml metanol – voda (80: 20). Kalné medzivrstvy sa ponechajú vo fáze n – hexánu, ktorá sa vyleje.

Zachyťte frakcie metanol – voda a titrujte na pH 9 s 1N hydroxidom sodným za prítomnosti fenolftaleínu. Koncentrujte tento roztok vo vodnom kúpeli, kým sa metanol neodparí a znova rozpustite extrakt vo vode vo vodnom kúpeli. Obsah MBAS tohto roztoku sa potom stanoví metódou opísanou v predchádzajúcej časti.



- A. Zásobná nádoba
- B. Dávkovacie čerpadlo
- C. Prevzdušňovacia nádoba (kapacita 3 l)
- D. Usadzovacia nádoba
- E. Vzduchové čerpadlo na tlakový vzduch
- F. Zberná nádrž
- G. Prevzdušňovač
- H. Vzduchový prietokomer

Obrázok 2



Obrázok 3
 Výpočet biologickej odbúrateľnosti
 Potvrdzujúci test

