

373L0405

17.12.73

EUROPEISKA GEMENSKAPERNA OFFICIELLA TIDNING

Nr L 347/53

RÅDETS DIREKTIV

av den 22 november 1973

om tillnärmning av medlemsstaternas lagar om testmetoder för anjoniska ytaktiva ämnens biologiska nedbrytbarhet

(73/405/EEG)

EUROPEISKA GEMENSKAPERNA RÅD HAR ANTAGIT
DETTA DIREKTIV

HÄRIGENOM FÖRESKRIVS FÖLJANDE.

med beaktande av Fördraget om upprättandet av Europeiska ekonomiska gemenskapen, särskilt artikel 100 i detta,

Artikel 1

Detta direktiv avser metoder för att testa den biologiska nedbrytbarheten hos anjon-ytaktiva ämnen.

med beaktande av rådets direktiv av den 22 november 1973⁽¹⁾ om tillnärmning av medlemsstaternas lagar om tvätt- och rengöringsmedel, särskilt artikel 4 i detta,

Artikel 2

I överensstämmelse med artikel 4 i rådets direktiv av den 22 november 1973, varigenom testmetodernas otillförlitlighet beaktas, skall medlemsstaterna förbjuda att tvätt- och rengöringsmedel släpps ut på marknaden eller används inom staternas territorier, om medlens biologiska nedbrytbarhet är mindre än 80 procent, bestämd genom en analys enligt en av följande metoder:

med beaktande av kommissionens förslag,

med beaktande av Europaparlamentets yttrande⁽²⁾,

med beaktande av Ekonomiska och sociala kommitténs yttrande⁽³⁾, och

— Den metod som används i Frankrike och godkänts genom förordningen den 11 december 1970, publicerad i *Journal officiel de la République française*, nr 3 den 5 januari 1971, och experimentstandard T 73-260 februari 1971, utgiven av "Association française de normalisation" (AFNOR).

med beaktande av följande:

— Den metod som används i Förbundsrepubliken Tyskland, fastställd genom "Verordnung Über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln" av den 1 december 1962, publicerad i *Bundesgesetzblatt*, del 1 s. 698.

För att göra det möjligt för medlemsstaterna att fastställa graden av biologisk nedbrytbarhet hos ett anjon-ytaktivt ämne är det lämpligt att utnyttja testmetoder som redan används för detta ändamål i vissa medlemsstater. Vid en eventuell tvist måste dock den biologiska nedbrytbarheten testas med en gemensam metod.

— OECD-metoden, publicerad i OECDs tekniska rapport av den 19 december 1970 om "Determination of the Biodegradability of anionic synthetic surface active agents".

För tillnärmningen av medlemsstaternas lagar om tvätt- och rengöringsmedel bör lämpliga toleransgränser för mätningen av biologisk nedbrytbarhet fastställas, som föreskrivs i artikel 4 i rådets direktiv av den 22 november 1973, för att inte testmetodernas otillförlitlighet skall leda till avslagsbeslut med avsevärda ekonomiska konsekvenser. Ett beslut om avslag bör därför fattas endast om analysen visar en biologisk nedbrytbarhet som understiger 80 procent.

Artikel 3

I enlighet med det förfarande som fastställs i artikel 5.2 i rådets direktiv av den 22 november 1973 skall laboratorieutlåtandet om anjon-ytaktiva ämnen baseras på det *kontrollprov* i OECD-metoden, som beskrivs i bilagan till detta direktiv.

⁽¹⁾ EGT nr L 347, 17.12.1973, s. 51.

⁽²⁾ EGT nr C 10, 5.2.1972, s. 29.

⁽³⁾ EGT nr C 89, 23.8.1972, s. 13.

Artikel 4

1. Medlemsstaterna skall sätta i kraft de lagar och andra författningar som är nödvändiga för att följa detta direktiv inom 18 månader efter dagen för anmälan och skall genast underrätta kommissionen om detta.

2. Medlemsstaterna skall se till att till kommissionen överlämna texterna till centrala bestämmelser i nationell lagstiftning som de antar inom det område som omfattas av detta direktiv.

Artikel 5

Detta direktiv riktar sig till medlemsstaterna.

Utfärdat i Bryssel den 22 november 1973.

På rådets vägnar

J. KAMPMANN

Ordförande

BILAGA

BESTÄMNING AV DEN BIOLOGISKA NEDBRYTBARHETEN HOS ANJON-YTAKTIVA ÄMNEN

REFERENSMETOD

KAPITEL 1

1.1 Erforderlig mätutrustning

Mätmetoden utnyttjar en liten aktivslam-anläggning som visas i figur 1 och mer detaljerat i figur 2. Utrustningen består av ett lagringskärl A för syntetiskt avloppsvatten, doseringspump B, luftningskärl C, sedimenteringskärl D, luftpump E för återföring av det aktiva slammet samt kärl F för uppsamling av det behandlade avloppsvattnet.

Kärlen A och F måste vara av glas eller lämplig genomskinlig plast och rymma minst 24 liter. Pumpen B måste ge ett konstant flöde syntetiskt avloppsvatten till luftningskärlet, vilket under normal drift innehåller 3 liter blandad vätska. En sintrad luftningskub G är upphängd i kärlet C vid den koniska delens spets. Den luftmängd som blåses genom luftaren skall mätas med en flödesmätare.

1.2 Syntetiskt avloppsvatten

För provningen av syntetiskt avloppsvatten bereds 24 liter (varje dag) av en lösning där varje liter vattenledningsvatten innehåller följande ämnen:

- 160 mg pepton
- 110 mg köttextrakt
- 30 mg karbamid
- 7 mg natriumklorid
- 4 mg kalciumklorid, 2H₂O
- 2 mg magnesiumsulfat, 7H₂O och
- 20 ± 2 mg metylenblått (MBAS)

MBAS extraheras från den produkt som skall testas med den metod som beskrivs i kapitel 2 (2.1.2). Nytt syntetiskt avloppsvatten skall beredas varje dag.

1.3 Beredning av prover

1.3.1 Basprodukter som endast innehåller MBAS kan analyseras i sitt ursprungliga tillstånd. MBAS-halten måste fastställas för att kunna bereda provlösningarna (M).

1.3.2 Formulerade produkter analyseras med avseende på halten av MBAS och tvål. Dessa skall alkoholextraheras under följande betingelser:

1.3.2.1 Isopropanolextraktion om provet innehåller mindre tvål än MBAS (se kapitel 2).

1.3.2.2 Isopropanolextraktion och utdrivning av tvålen om provet innehåller mer tvål än MBAS (se kapitel 2).

MBAS-halten i båda extrakten måste vara känd för att kunna bereda provlösningarna (M).

1.4 Användning av utrustningen

Fyll först luftningskärlet C och sedimenteringskärlet D med syntetiskt avloppsvatten. Kärlet D skall vara så högt placerat att luftningskärlet innehåller tre liter. Starta sedan luftaren, luftpumpen E och doseringsapparaten B. Det syntetiska avloppsvattnet skall passera genom luftningskärlet C med en hastighet av en liter i timmen, vilket ger en genomsnittlig retentionstid på tre timmar.

Luftningshastigheten skall regleras så att innehållet i kärlet C ständigt hålls suspenderat och halten löst syre är minst 2 mg/l. Skumbildning måste förhindras på lämpligt sätt. Skumdämpande medel som hämmar det aktiva slammet eller innehåller MBAS får inte användas. Luftpumpen E skall vara inställd så att det aktiva slammet från sedimenteringskärlet ständigt och regelbundet återförs till luftningskärlet C. Slam som samlats kring toppen av luftningskärlet C, i botten av sedimenteringskärlet D eller i rörsystemet skall återföras till cirkulationen minst en gång om dagen genom avborstning eller på annat sätt. Om slammet inte sedimenterar, kan man öka dess densitet genom att tillsätta en 5 %-lösning av järnklorid, 2 ml i taget, så många gånger som behövs.

Utflodet från sedimenteringskärlet D samlas upp i kärlet F under 24 timmar, varefter man tar ut ett prov efter omsorgsfull blandning.

Rengör sedan kärlet F omsorgsfullt.

1.5 Kontroll av mätutrustningen

MBAS-halten (i mg/l) i det syntetiska avloppsvattnet bestäms omedelbart före användningen.

MBAS-halten (i mg/l) i det utflöde som samlats upp i kärlet F under 24 timmar bör bestämmas analytiskt med samma metod snarast efter uppsamlingen. Halterna skall bestämmas med en noggrannhet av 0,1 mg MBAS per liter.

Som kontroll på processens effektivitet mäter man minst två gånger i veckan COD i det filtrerade syntetiska avloppsvattnet i kärlet A samt det filtrat från utflodet som samlats upp i kärlet F. COD-minskningen uttrycks i procent.

Reduceringen av COD bör plana ut när MBAS-nedbrytningen är ungefär densamma varje dag, dvs. mot slutet av inkörningsperioden enligt figur 3.

Mängden torrsbstans i det aktiva slammet i luftningstanken bör fastställas två gånger i veckan (i g/l). Om förlusten uppgår till mer än 2,5 g/l skall överskottet av det aktiva slammet kasseras.

Testen utförs i rumstemperatur, som skall hållas stabil och inte får bli lägre än 18° C eller högre än 30° C.

1.6 Beräkning av biologisk nedbrytbarhet

Den procentuella nedbrytbarheten av MBAS skall beräknas varje dag på grundval av MBAS-halten i mg/l i det syntetiska avloppsvattnet och motsvarande utflöde som samlats upp i kärlet F.

De värden för nedbrytningen som då erhålls skall presenteras grafiskt enligt figur 3 (kommentar 1.7.2).

Nedbrytningen av MBAS bör beräknas som medeltalet av de värden som erhålls under de 21 dagar som följer efter inkörningsperioden, under vilken tid nedbrytningen har varit regelbunden och anläggningen har fungerat utan problem. Under alla förhållanden bör anpassningsperioden aldrig vara längre än sex veckor.

1.7 Kommentarer

1.7.1 I vissa föreskrifter beaktas tvålhalten vid bestämningen av den biologiska nedbrytbarheten.

1.7.2 I vissa fall kan det vara tillåtet att minska provtagningsfrekvensen till t.ex. ett prov varannan eller var tredje dag, men minst 14 resultat insamlade under de 21 dagarna enligt punkt 1.6 skall användas vid beräkning av genomsnittet.

KAPITEL 2

FÖRBEREDANDE BEHANDLING AV VAROR SOM SKALL TESTAS

2.1 Alkoholextraktion

Avsikten med extraktionen är att driva ut olösliga och oorganiska beståndsdelar i den kommersiella varan, vilka i vissa fall kan störa provningen av nedbrytbarheten.

Kvantitativ utdrivning av dessa beståndsdelar erfordras inte, inte heller kvantitativ extraktion av de aktiva beståndsdelarna. Men minst 90 % av de metylenblåaktiva beståndsdelarna i varan bör koncentreras i extraktet.

Det finns två lämpliga metoder att framställa alkoholextrakt, en med användning av etanol och en med användning av isopropanol. Isopropanolmetoden är särskilt lämplig när man har stora materialmängder, vilket erfordras vid bekräftande provning.

2.1.1 *Etanolextraktion*

2.1.1.1 Beredning av provet

i) Pulver

Bered ett prov på cirka 250 g, antingen genom provdelning eller enligt ISO-rekommendation nr 607.

Pulvrисera provet i en hushållskvarn av rotortyp tills det erhållna pulvret inte innehåller partiklar större än 200 mikron.

Blanda pulvret omsorgsfullt och överför det till en lämplig behållare.

ii) Vätskor

Väg upp cirka 40 g (noggrannhet 0,1 g) av det homogeniserade ämnet och placera det i en rundkolv enligt beskrivningen i 2.1.2 iii nedan.

Tillsätt 50 ml etanol (2.1.1.2 ii) och låt allt vatten avdunsta på ett vattenbad, samtidigt som flyktiga produkter sugas undan, tills två vägningar efter varandra inte varierar mer än 0,1 g. Varje väg som kan vägas med en noggrannhet på 0,01 g kan användas.

2.1.1.2 Beredning av lösningen i etanol

i) Princip

Etanolextraktion av så mycket av ämnet som erfordras för bestämning av halten av tvål och andra anjonaktiva medel och för den biologiska analysen.

ii) Reagens

95–96 % etanol.

iii) Apparatur

Vanlig laboratorieutrustning, framför allt:

En rundkolv med kort hals, kapacitet 1 liter med slipad honanslutning 29–32.

400 mm vertikal kylare med slipad hananslutning 29–32.

Sintrat glasfilter, 10–20 mikron, kolv graderad till 1 liter.

2.1.1.3 Förfarande

Lägg en känd vikt E (t.ex. 40 g \pm 1 g) av ämnet (2.1.1.1 i) i enlitterskolven eller använd den kolv som innehåller det torkade extrakt som beretts i (2.1.1.1 ii).

Tillsätt 500 ml etanol (2.1.1.2 ii), sätt upp kylaren och släpp på återflödet i 15 minuter. Häll sedan av vätskeskiktet och filtrera varmt genom sintrat glas med sugning. Upprepa detta två gånger på restmaterialet i kolven, varje gång med 200 ml etanol. Samla upp extrakten och filtrera det avtvättade materialet kvantitativt ned i mätkolven. Fyll på etanol till en liter och blanda omsorgsfullt.

2.1.2 *Isopropanolextraktion*

Den mängd som erfordras för att få en MBAS-halt på cirka 50 g i extraktet beräknas från MBAS-halten i den kommersiella varan. Mängden räcker för två kontrollprov.

2.1.2.1 Apparatur

Beroende på provets omfattning:

Kärl: Kapacitet 3–25 l, t.ex. en kolv med lång hals eller ett emaljerat kärl.

Omrörare: Snabbroterande omrörare av korg- eller kulotyp.

Sugfilter (Büchner): Diameter max. 30 cm.

Vakuumbolvar: Kapacitet max. 20 liter.

Separertrattar: Kapacitet max. 20 liter.

Destillationskolvar: Kapacitet max. 10 liter.

Mottagningskärl: Kapacitet max. 10 liter.

Porslinsfat: Diameter ca 20 cm.

Destillationskolonner, kylare, vattenbad.

2.1.2.2 Reagenser

Destillerat eller demineraliserat vatten.
 Isopropanol, rent.
 Kaliumkarbonat (K_2CO_3), kemiskt rent.
 Kaliumhydroxid (KOH), 10 % lösning.
 Natriumsulfit (Na_2SO_3), rent, vattenfritt.

2.1.2.3 Förfarande

i) Förbehandling

Fasta kommersiella varor: Blanda med destillerat vatten (2.1.2.4 i) till en tunn pasta för att bryta ner eventuella klumpar (rör i 10 minuter). Tillsätt 60 g kaliumkarbonat för varje 100 g vatten som används och fortsätt omrörningen (i 10 minuter) tills detta lösts upp.

Flytande eller halvflytande kommersiella varor: Behandlas på i huvudsak samma sätt som fasta. Den flytande andel som förloras vid torkning på ett vattenbad enligt bestämningen i en preliminär provning av ungefär 10 g av ämnet bör uppfattas som vattenhalten, även om det fortfarande förekommer flyktiga organiska lösningsmedel. Hur mycket kaliumkarbonat som tillsätts beror på vattenhalten, bestämd enligt ovan.

Syrhaltiga suspensioner eller lösningar: Neutralisera med 10 %-lösning av kaliumhydroxid innan kaliumkarbonatet tillsätts.

Kommersiella varor som innehåller fritt klor: Reducera genom att tillsätta natriumsulfit till den vattenhaltiga suspensionen eller lösningen före neutraliseringen. Eventuellt överskott av natriumsulfit saknar betydelse.

ii) Extraktion

Tillsätt isopropanol, rör blandningen i 30 minuter och sugfiltrera. Tvätta flera gånger det restmaterial som blir kvar på sugfiltret med små mängder isopropanol. Filtratet, som alltid skall särskiljas i två lager i vakuumbollen, skall sköljas med isopropanol ned i en separertratt. Tappa av det nedre vattenskiktet och kassera det. Filtrera det övre isopropanol-skiktet genom ett veckfilter ned i en destillationskolv och destillera på ett vattenbad så fullständigt som möjligt (2.1.2.4 iii). Överför kvantitativt restmaterialet från destillationen till ett porslinsfat genom att tvätta med isopropanol. Koncentrera sedan innehållet på ett vattenbad under flitig omrörning. Fortsätt koncentrationen tills två vägningar efter varandra med en timmes mellanrum inte varierar mer än 10 g. Lös upp extraktet i vatten på vattenbadet och bestäm MBAS-halten i denna lösning.

Då är:

$$\frac{\text{g MBAS i extraktlösningen}}{\text{g MBAS i den kommersiella produkten}} \times 100 = \% \text{ MBAS extraktionsprodukt}$$

2.1.2.4 Kommentarer

Nedanstående bör beaktas vid extraktionen:

- i) Kommersiella beredningar skiljer sig i så hög grad att det inte går att ange optimala relativa andelar av vatten och isopropanol vid testning av en viss vara, eftersom dessa kommer att variera från fall till fall. Men erfarenheten har visat att de mängder som behövs ligger inom följande gränser:

$$\frac{\text{Kommersiell vara:}}{\text{(viktandelar)}} : \frac{\text{Vatten:}}{\text{(volymandelar)}} : \frac{\text{Isopropanol:}}{\text{(volymandelar)}} \\ 1 : 0,5 - 2 : 1 - 2,5$$

I princip finns det dock inga övre gränser för vatten och isopropanol.

Ju större benägenhet ämnet har att aggregera i suspensionen, desto mer vatten erfordras. Vatten bör tillsättas, under omrörning, tills inget sediment återstår på botten.

Den mängd isopropanol som används bör i praktiken inte vara mindre än:

Kommersiell vara: Isopropanol = 1:1

En större mängd isopropanol erfordras när MBAS-halten i den kommersiella varan överskrider 10 % med bred marginal, eller om man vid omrörningen snabbt får en separation av isopropanol och vatten.

- ii) Vattenfasen bör vara mättad med kaliumkarbonat och ett litet överskott innebär inget problem. Om kaliumkarbonathalten är för låg, kommer skikten inte att separera ordentligt, eller också kommer isopropanolfasen att innehålla för mycket vatten. Båda dessa möjligheter stör extraktionsprocessen.
- iii) Isopropanoldestillatet innehåller vatten och bör vara mättat med kaliumkarbonat, vars lägre skikt som sedan separeras måste kasseras. Den isopropanol som återstår kan användas till en ny extraktion. Det destillat som erhålls vid testning av flytande kommersiella varor bör emellertid kasseras, eftersom andra lösningsmedel kan vara närvarande.

2.2 Separering av tvål från isopropanolextrakt

Den biologiska nedbrytbarheten av MBAS i en kommersiell vara kan störas även när man använder isopropanolextrakt (IPA). Nedbrytningskurvorna för lättnedbrytbar MBAS kan ibland likna dem för svårnedbrytbar TBS. Innan man undersöker MBAS-nedbrytbarheten måste alkoholextraktet befrias från den tvål som stör värdena.

Detta förfarande är avsett att som förberedelse driva ut ganska stora mängder tvål från IPA-extraktet. Det extrakt som erhålls används enbart för testning av nedbrytbarheten hos MBAS och får inte användas för ytterligare analytiska bestämningar eller separeringar.

2.2.1 *Tvålsepareringens princip*

Lös upp i metanol så mycket IPA-extrakt att det blir minst 25 g MBAS. Lösningen surgörs med saltsyra för att frigöra fettsyror från tvålen. Efter att ha tillsatt vatten i förhållandet 80:20 metanol/vatten extraherar man fettsyrorna med petroleumeter och kasserar extraktet. Vatten/metanolfasen görs åter basisk, varpå all vätska får avdunsta.

Det torra restmaterialet används direkt för testning av nedbrytbarheten när MBAS-halten har fastställts.

2.2.2 *Förfarande*

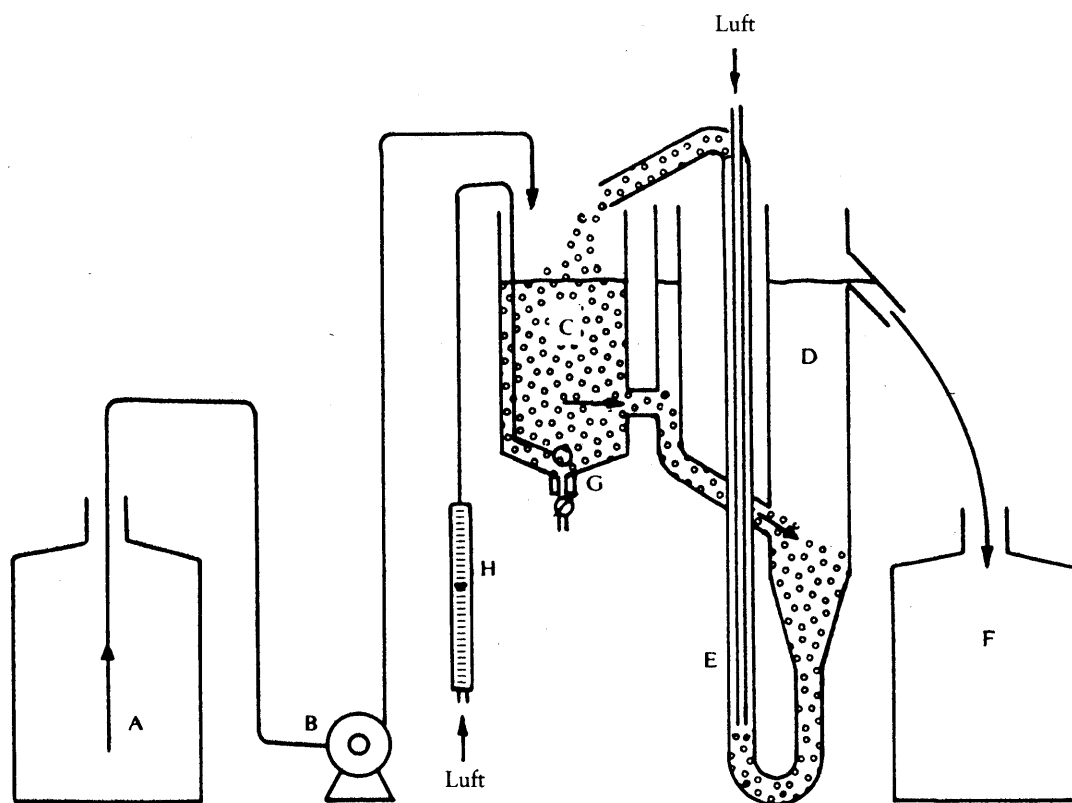
Lös upp så mycket IPA-extrakt i ca 100 ml metanol i en 2-liters Erlenmeyerkolv att det blir minst 30 g MBAS. Värm lösningen försiktigt. Tillsätt 800 ml metanol, 5–10 droppar bromofenolblått (0,04 % lösning) och titrera med saltsyra (2N) till pH 3 (gulvärgning). Notera mängden tillsatt saltsyra och späda upp till en liter med destillerat vatten. Bromofenolblåttlösning: 0,4 g bromofenolblått upplöst i 200 ml 96 % etanol och utspädd med destillerat vatten så att det blir en liter.

Extrahera fettsyrorna genom att skaka lösningen en gång med 300 ml och två gånger med 200 ml n-hexan i en separertratt av lämplig storlek. Om så erfordras kan man utföra extraktionen i flera mindre separertrattar. Om det uppstår grumliga mellanskikt, medtages dessa till underfasen i de två första extraktionerna och till överfasen i den sista extraktionen. Om genomsnittsvolymen lösning inte räcker till för upplösning och extraktion vid mycket höga tvålhalter, upprepas motsvarande extraktion.

Samla upp n-hexanfraktionerna och tvätta med 200 ml metanol-vatten (80:20). De grumliga mellanskikten finns kvar i n-hexanfasen, som kasseras.

Samla upp metanol-vattenfraktionerna och titrera med natriumhydroxid (1N) till pH 9 mot fenolftalein. Koncentrera lösningen i vattenbadet tills metanolen har avdunstat och lös upp extraktet i vatten i vattenbadet. MBAS-halten i lösningen bestäms sedan med den metod som beskrivits ovan.

Figur 1



- A. Lagringskärl
- B. Doseringsapparat
- C. Luftningskärl (kapacitet 3 liter)
- D. Sedimenteringskärl
- E. Luftpump
- F. Uppsamlingskärl
- G. Luftare
- H. Luftflödesmätare

Figur 2

