

## Unterrichtung durch die Bundesregierung

### Vorschlag für eine Richtlinie des Rates zur Änderung der Richtlinie 73/405/EWG zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über die Methoden zur Kontrolle der biologischen Abbaubarkeit anionischer grenzflächenaktiver Substanzen

»EG-Dok. Nr. 6023/81«

DER RAT DER EUROPÄISCHEN  
GEMEINSCHAFTEN —

gestützt auf den Vertrag zur Gründung der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft, insbesondere auf Artikel 100,

auf Vorschlag der Kommission,

nach Stellungnahme des Europäischen Parlaments,

nach Stellungnahme des Wirtschafts- und Sozialausschusses,

in Erwägung nachstehender Gründe:

Die Richtlinie 73/405/EWG des Rates<sup>1)</sup> muß dem neuesten Stand von Wissenschaft und Technik angepaßt werden. Deshalb sind:

- die Referenzen der im Artikel 2 aufgeführten Methoden auf den neuesten Stand zu bringen;
- der Artikel 2 durch eine weitere Meßmethode zu ergänzen, und zwar durch die im Vereinigten Königreich geltenden;
- die für Streitfälle vorgesehene Referenzmethode (Bestätigungstest) zu verbessern.

1) ABl. EG Nr. L 347 vom 17. Dezember 1973, S. 53

Wie in Artikel 4 der Richtlinie 73/404/EWG des Rates vom 22. November 1973 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Detergentien<sup>2)</sup> vorgesehen, sollten zur Absicherung gegen die Unsicherheiten der Kontrollmethoden, die zu Ablehnungsbescheiden mit erheblichen wirtschaftlichen Konsequenzen führen können, geeignete Toleranzen für die Messung der biologischen Abbaubarkeit vorgesehen werden. Ein Ablehnungsbescheid darf also nur ergehen, wenn die Ergebnisse eines der in Artikel 2 der Richtlinie 405 aufgeführten Verfahrens erweisen, daß die biologische Abbaubarkeit unter 80 v. H liegt —

Zusätzlicher Erwägungsgrund:

Da gewisse Unklarheiten hinsichtlich des Geltungsbereichs der Richtlinie 73/405/EWG aufgetreten sind, ist es notwendig, klarzustellen, daß die Richtlinie nur für in Detergentien verwendeten grenzflächenaktiven Substanzen gilt und daß es in Artikel 2 um den Gehalt der biologischen Abbaubarkeit der anionischen grenzflächenaktiven Substanzen geht, die in Detergentien verwendet werden, und nicht um den Gehalt der biologischen Abbaubarkeit der Detergentien selbst —

2) ABl. EG Nr. L 347 vom 17. Dezember 1973, S. 51

Gemäß Artikel 2 Satz 2 des Gesetzes vom 27. Juli 1957 zugeleitet mit Schreiben des Chefs des Bundeskanzleramtes vom 13. April 1981 — 14 — 68070 — E — Re 133/81.

Dieser Vorschlag ist mit Schreiben des Herrn Präsidenten der Kommission der Europäischen Gemeinschaften vom 31. März 1981 dem Herrn Präsidenten des Rates der Europäischen Gemeinschaften übermittelt worden.

Die Anhörung des Europäischen Parlaments und des Wirtschafts- und Sozialausschusses zu dem genannten Kommissionsvorschlag ist vorgesehen.

Der Zeitpunkt der endgültigen Beschlußfassung durch den Rat ist noch nicht abzusehen.

HAT FOLGENDE RICHTLINIE ERLASSEN:

#### Artikel 1

Die Richtlinie 73/405/EWG wird wie folgt geändert:

1. Dem Artikel 1 werden folgende Worte hinzugefügt:  
„die in Detergentien verwendet werden“.
2. Die Artikel 2 und 3 werden durch nachstehende Artikel ersetzt:

#### „Artikel 2

Gemäß Artikel 4 der Richtlinie 73/404/EWG über Detergentien untersagen die Mitgliedstaaten in Anbetracht der Unsicherheit der Kontrollmethoden das Inverkehrbringen und die Verwendung derjenigen Detergentien in ihrem Hoheitsgebiet, bei denen die Messung der biologischen Abbaubarkeit der in ihnen enthaltenen anionischen grenzflächenaktiven Substanzen einen Satz von weniger als 80 v. H. ergibt. Diese Messung wird nach einem der folgenden Verfahren durchgeführt:

- OECD-Methode, veröffentlicht im technischen Bericht der OECD vom 11. Juni 1976 über einen Vorschlag für eine Methode zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit in synthetischen Detergentien verwendeter grenzflächenaktiver Substanzen;
- in Frankreich geltende Methode, genehmigt durch den Erlaß vom 28. Dezember 1978, der im Journal Officiel de la République Française vom 18. Januar 1979, S. 514/515, veröffentlicht worden ist, und Versuchsnorm T 73-260, Februar 1971, herausgegeben von der Association Française de Normalisation (AFNOR);

- in der Bundesrepublik Deutschland geltende Methode, festgelegt durch die Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln vom 30. Januar 1977, in der Fassung der Verordnung zur Änderung dieser Verordnung vom 18. Juni 1980, die im Bundesgesetzblatt 1980, Teil I, S. 706 veröffentlicht worden ist;
- der als „Porous Pot Test“ im Vereinigten Königreich geltenden Methode, die im technischen Bericht Nr. 70 (1978) des Water Research Center beschrieben ist.

#### Artikel 3

Bei Anwendung des Verfahrens nach Artikel 5 Absatz 2 der Richtlinie 73/404/EWG über Detergentien wird das Gutachten des Laboratoriums bei anionischen grenzflächenaktiven Substanzen nach der im Anhang dieser Richtlinie beschriebenen Referenzmethode (Bestätigungstest) erstellt.“

3. Der Anhang erhält die Fassung des Anhangs der vorliegenden Richtlinie.

#### Artikel 2 -

Die Mitgliedstaaten setzen 1982 die erforderlichen Rechtsvorschriften in Kraft, um dieser Richtlinie bis zum 1. Juni nachzukommen. Sie setzen die Kommission hiervon unverzüglich in Kenntnis.

#### Artikel 3

Diese Richtlinie ist an die Mitgliedstaaten gerichtet.

## Anhang

**Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit anionischer grenzflächenaktiver Substanzen**

Referenzmethode

(Bestätigungstest)

## KAPITEL 1

1.1 **Begriffsbestimmung**

Anionische grenzflächenaktive Substanzen (Tenside) im Sinne dieser Richtlinie sind Verbindungen, die nach Durchgang durch einen Kationen- und Anionenaustauscher durch fraktionierte Elution getrennt und nach der unter Nr. 3 beschriebenen Analysenvorschrift als methylenblauaktive Substanz (MBAS) bestimmt werden.

1.2 **Erforderliche Ausrüstung**

Die Messung erfolgt unter Verwendung einer kleinen Belebtschlammanlage, die in Abb. 1 schematisch und in Abb. 2 ausführlicher dargestellt ist. Die Ausrüstung besteht aus einem Vorratsgefäß A für die synthetischen Abwässer, einer Dosierpumpe B, einem Belüftungsgefäß C, einem Absetzgefäß D, einer Druckluftpumpe (Mammutpumpe) E für den Belebtschlammrücklauf und einem Sammelgefäß F für das ablaufende behandelte Abwasser.

Die Gefäße A und F müssen aus Glas oder geeignetem Kunststoff bestehen und mindestens 24 Liter fassen. Die Pumpe B muß einen gleichmäßigen Zufluß des synthetischen Abwassers zum Belüftungsgefäß gewährleisten. Im normalen Betrieb muß dieses Gefäß 3 Liter Gemisch fassen können. Ein Glassinterfilter G zur Belüftung ist im Gefäß C in der Spitze des konisch geformten Gefäßbodens aufgehängt. Die durch das Sinterfilter eingeblasene Luftmenge muß mit einem Mengenmeßgerät H gemessen werden.

1.3 **Synthetisches Abwasser**

Zur Durchführung des Tests ist ein synthetisches Abwasser zu verwenden; hierzu werden pro Liter Trinkwasser gelöst:

- 160 mg Pepton
- 110 mg Fleischextrakt
- 30 mg Harnstoff  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
- 7 mg Natriumchlorid  $\text{NaCl}$
- 4 mg Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 4 mg Magnesiumsulfat,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 28 mg Dikaliumhydrogenphosphat  $\text{K}_2\text{HPO}_4$

und  $20 \pm 2$  mg MBAS.

Die MBAS wird aus dem zu prüfenden Produkt mit Hilfe der in Kapitel 2 angegebenen Methode extrahiert. Das synthetische Abwasser wird täglich frisch hergestellt.

1.4 **Herstellung der Proben**

1.4.1 Reine grenzflächenaktive Substanzen können unverändert getestet werden. Der Gehalt an MBAS muß zur Herstellung des synthetischen Abwassers (1.3) bestimmt werden.

1.4.2 Bei konfektionierten Reinigungsmitteln wird der Gehalt an MBAS und Seife ermittelt. Es wird eine alkoholische Extraktion und dann eine Abtrennung der MBAS durchgeführt (siehe Kapitel 2).

Der Gehalt an MBAS des Extrakts muß zur Herstellung des synthetischen Abwassers bekannt sein.

1.5 **Betrieb der Meßanordnung**

Zu Beginn des Tests werden das Belüftungsgefäß C sowie das Absetzgefäß D mit synthetischem Abwasser gefüllt und das Absetzgefäß D in der Höhe so fixiert, daß das Belüftungsgefäß C 3 l aufnimmt. Die Impfung erfolgt mit 3 ml eines Kläranlagenablaufs guter Qualität, der frisch dem Ablauf einer biologischen Kläranlage für vorwiegend häusliches Abwasser entnommen wird. Die Ablaufprobe muß von der Entnahme bis zur Verwendung aerob gehalten werden. Dann sind die Luftzufuhr, die Druckluftpumpe E und die Dosiereinrichtung B einzuschalten. Der Zulauf des synthetischen Abwassers in das Belüftungsgefäß C muß einen Liter je Stunde betragen, was einer Aufenthaltszeit von etwa drei Stunden entspricht.

Die Luftzufuhr ist so einzustellen, daß der Inhalt des Belüftungsgefäßes C ständig in Suspension verbleibt und ein Mindestgehalt an gelöstem Sauerstoff von 2 mg/l aufrechterhalten wird. Schaumbildung ist durch geeignete Mittel zu verhindern; jedoch dürfen keine Entschäumer verwendet werden, die eine hemmende Wirkung auf den Belebtschlamm ausüben oder MBAS enthalten. Die Pumpe E muß so eingestellt sein, daß stets ein gleichmäßiger Rücklauf von Belebtschlamm aus dem Absetzgefäß D zum Belüftungsgefäß C erfolgt; der im oberen Teil des Belüftungsgefäßes C, am Boden des Absetzgefäßes D oder in der Rücklaufleitung sich ansammelnde Schlamm muß mindestens einmal täglich durch Bürsten oder durch andere geeignete Mittel in den Umlauf zurückgebracht werden. Wenn der Schlamm sich nicht absetzt, kann seine Dichte durch gegebenenfalls wiederholte Zugabe von je 2 ml einer 5%igen Eisenchloridlösung erhöht werden.

Das aus dem Absetzgefäß D abfließende Wasser wird in dem Sammelgefäß F während 24 Stunden

den aufgefangen. Nach Ablauf dieser Zeit wird nach gründlichem Durchmischen die Probe entnommen. Das Sammelgefäß F ist sorgfältig zu reinigen.

### 1.6 Überwachung der Meßanordnung

Der Gehalt des synthetischen Abwassers an MBAS (in mg/l) wird unmittelbar vor dem Gebrauch bestimmt.

Der Gehalt des Ablaufs aus dem Sammelgefäß F an MBAS (in mg/l) wird analytisch nach derselben Methode unmittelbar nach der Probenahme bestimmt. Ist dies nicht möglich, muß die Probe konserviert werden (vorzugweise durch Einfrieren). Die Konzentration ist auf 0,1 mg MBAS/l genau zu bestimmen.

Zur Überwachung des einwandfreien Betriebs der Meßanordnung wird zweimal wöchentlich der chemische Sauerstoffbedarf (COD) oder der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) des gefilterten Abwassers im Sammelgefäß F und des gefilterten synthetischen Abwassers im Vorratsgefäß A gemessen.

Nach Erreichen eines pro Tag nahezu gleichbleibenden biologischen Abbaus der MBAS, d. h. nach Ende der Einarbeitungszeit gemäß Abb. 3, sollte die Verringerung des COD oder DOC weitgehend stetig verlaufen.

Die beim Glühen auftretenden Verluste suspendierter Trockensubstanz im Belebtschlamm (in g/l) im Belüftungsgefäß ist zweimal wöchentlich zu ermitteln. Übersteigen sie 2,5 g/l, so ist der Überschuß an Belebtschlamm zu entfernen.

Der Abbaustest ist bei annähernd gleichbleibender Raumtemperatur im Bereich zwischen 291 K und 298 K (18 bis 25° C) durchzuführen.

### 1.7 Berechnung der biologischen Abbaubarkeit

Der biologische Abbau des MBAS in Prozenten ist täglich aus dem Gehalt an MBAS im mg/l des synthetischen Abwassers und des im Sammelgefäß F gesammelten Ablaufs zu errechnen.

Die errechneten Abbauwerte werden entsprechend Abb. 3 graphisch dargestellt.

Für die Errechnung der biologischen Abbauwerte der MBAS ist das arithmetische Mittel aus den Abbauwerten in Prozenten zu bilden, die nach dem Ende der Einarbeitungszeit an 21 aufeinanderfolgenden Tagen bei gleichbleibendem Abbau in störungsfreiem Betrieb ermittelt wurden.

In keinem Fall soll die Einarbeitungszeit länger als sechs Wochen dauern.

Die täglichen biologischen Abbauwerte werden auf die nächsten 0,1 v. H. berechnet. Das Endergebnis ist jedoch durch die nächstliegende ganze Zahl wiederzugeben.

In manchen Fällen kann die Häufigkeit der Bestimmungen beschränkt werden, jedoch sind zur Ermittlung des Mittelwerts die Ergebnisse von wenigstens 14 Tagesprobenahmen zugrunde zu legen, die auf den auf die Einarbeitungszeit folgenden Zeitraum von 21 Tagen zu verteilen sind.

## KAPITEL 2

### Vorbereitung des Analysenmaterials

#### 2.1 Vorbemerkungen

##### 2.1.1 Behandlung der Proben

In bezug auf die Behandlung anionischer grenzflächenaktiver Stoffe und zusammengesetzter Detergentien zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit durch den Bestätigungstest ist wie folgt zu verfahren:

Produkte	Behandlung
Anionische Tenside	Keine
konfektionierte Detergentien	Alkoholische Extraktionen mit anschließender Trennung durch Ionenaustausch und fraktionierter Elution aus dem Anionenaustauscher

Zweck der Extraktion ist die Entfernung unlöslicher und anorganischer Bestandteile des kommerziellen Produkts, die die biologische Abbauprüfung stören könnten.

##### 2.1.2 Ionenaustauscher-Verfahren

Zur korrekten Durchführung der Tests der biologischen Abbaubarkeit ist die Isolierung und Abtrennung der anionischen Tenside von der Seife, den nichtionischen und kationischen Stoffen erforderlich.

Dieses Ergebnis wird durch ein Ionenaustauscherverfahren mittels eines makroporösen Anionenaustauscherharzes und geeigneter Elutionsmittel für fraktionierte Elution erzielt. Auf diese Weise werden Seife, anionische und nichtionische Tenside in einem einzigen Arbeitsgang isoliert.

##### 2.1.3 Analytische Kontrolle

Der Gehalt an anionischen Tensiden in dem synthetischen Detergens wird nach Homogenisieren nach den MBAS-Analysenverfahren bestimmt. Der Seifengehalt wird mittels einer geeigneten Analysenmethode bestimmt.

Diese Analyse des Produkts ist zur Berechnung der Mengen erforderlich, die zur Herstellung der Fraktionen für die biologische Abbauprüfung erforderlich sind.

Eine quantitative Extraktion ist nicht erforderlich; doch sollten mindestens 80 v. H. der anionischen Tenside extrahiert werden. In der Regel werden 90 v. H. und mehr erhalten.

## 2.2 Prinzip

Aus der homogenen Probe (Pulver, getrocknete Pasten und getrocknete Flüssigkeiten) wird ein Äthanolextrakt gewonnen, der die Tenside, die Seife und andere alkohollösliche Bestandteile der Probe des synthetischen Wasch- oder Reinigungsmittels enthält.

Der Äthanolextrakt wird eingedampft, in einem Isopropanol-Wasser-Gemisch gelöst, und diese Lösung durch eine auf 323 °K (50 °C) erhitzte Austauscherkombination aus stark saurem Kationenaustauscher und makroporösen Ionenaustauscher gegeben. Diese Temperatur ist erforderlich, um die Fällung von Fettsäuren in sauren Medien zu vermeiden.

Die nichtionischen Tenside verbleiben im Filtrat. Die Seifen-Fettsäuren werden durch Elution mit CO<sub>2</sub>-haltigem Äthanol abgetrennt. Die anionischen Tenside werden sodann durch Elution mit einer wässrigen Ammoniumbikarbonat-Isopropanollösung als Ammoniumsalze erhalten. Diese Ammoniumsalze werden für den Abbaubarkeitstest verwendet. Kationische Tenside, die den Abbautest und das Analysenverfahren stören können, werden durch den über dem Anionenaustauscher eingesetzten Kationenaustauscher eliminiert.

## 2.3 Chemikalien und Geräte

### 2.3.1 Entsalztes Wasser

### 2.3.2 Äthanol, 95 Vol-% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (zulässig als Vergällungsmittel: Methylethylketon oder Methanol).

### 2.3.3 Isopropanol-Wasser-Gemisch (50/50): 50 Volumenteile Isopropanol (CH<sub>3</sub>CHOH · CH<sub>3</sub>) auf 50 Volumenteile Wasser (2.3.1)

### 2.3.4 CO<sub>2</sub>-Lösung in Äthanol (rund 0,1 v. H. CO<sub>2</sub>); man verwende ein Überführungsrohr mit eingebauter Fritte und lasse das CO<sub>2</sub> 10 min lang durch das Äthanol strömen. Nur frische Lösungen verwenden.

### 2.3.5 Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung (60/40). NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> (0,3 molar) in 1000 ml Isopropanol-Wassergemisch aus 60 Volumenteilen Isopropanol und 40 Volumenteilen Wasser (2.3.1)

### 2.3.6 Kationenaustauscher (KAT), stark sauer, alkoholfest (50 bis 100 mesh)

### 2.3.7 Anionenaustauscher (AAT), makroporös, Merck Lewatit MP 7080 (70 bis 150 mesh) oder gleichwertig

### 2.3.8 Salzsäure, 10 v. H. HCL w/w

### 2.3.9 Rundkolben mit Schliff und Rückflußkühler, Inhalt 2000 ml

### 2.3.10 Nutsche (heizbar) für Papierfilter, Durchmesser 90 mm

### 2.3.11 Saugflasche, 2000 ml

### 2.3.12 Austauschersäule mit Heizmantel und Hahn: Durchmesser des Innenrohres 30 mm, Höhe 200 mm (Abb. 4)

### 2.3.13 Wasserbad

### 2.3.14 Vakuumtrockenschrank

### 2.3.15 Thermostat

### 2.3.16 Rotationsverdampfer

## 2.4 Extraktion und Abtrennung der anionischen grenzflächenaktiven Substanzen

### 2.4.1 Herstellung des Extrakts

Für den Test der biologischen Abbaubarkeit sind etwa 50 g MBAS als grenzflächenaktive Substanz erforderlich.

Normalerweise werden höchstens 1000 g extrahiert, doch kann die Extraktion weiterer Probenmengen notwendig sein. Aus praktischen Gründen liegt die Höchstgrenze in den meisten Fällen bei 5000 g.

Erfahrungsgemäß ist diese chargenweise Gewinnung der Extrakte für die Abbaubarkeitstests (Probemengen von 250 g) arbeitstechnisch vorteilhafter als eine einmalige Extraktion einer größeren Menge. Die vorgeschriebenen Austauschermengen entsprechen einer Arbeitskapazität von 600 bis 700 Mol-Tensiden und Seife.

### 2.4.2 Abtrennung der alkoholischen Bestandteile

Man extrahiere aliquote Probesteile von 250 g durch Hinzugabe von je 1250 ml Äthanol und erwärme 1 Stunde unter Rühren und Rückfluß zum Sieden. Die heiße alkoholische Lösung wird über eine auf 323 °K (50 °C) aufgeheizte Nutsche mit einem grobporigen Filter gegeben und rasch gefiltert. Anschließend spült man Kolben und Nutsche mit rund 200 ml heißem Äthanol nach. Filtrat und Spülalkohol werden in einer leeren Saugflasche aufgefangen.

Bei Pasten und Flüssigkeiten wägt man so viel ein, daß nicht mehr als 55 g anionisches Tensid und 35 g Seife in der Probe vorhanden sind. Diese Einwaage wird zur Trockne gebracht. Rückstand in 2000 ml Äthanol lösen und wie vorstehend beschrieben verfahren.

Das Äthanolfiltrat wird – vorzugsweise mit einem Rotationsverdampfer – zur Trockne eingedampft. Wird eine größere Extraktmenge benötigt, so wird das Verfahren wiederholt. Der Rückstand wird in 5000 ml Isopropanol-Wassergemisch gelöst.

### 2.4.3 Herstellung der Ionenaustauschersäule

Kationenaustauschersäule.

600 ml KAT (2.3.6) werden in ein 3000-ml-Behrglas gegeben und darin mit 2000 ml Salzsäure (2.3.8) übergossen. Man läßt mindestens

zwei Stunden unter gelegentlichem Umrühren stehen, dekantiert die Säure und spült dann den KAT mit entsalztem Wasser in die Säule (2.3.12) ein, in die man zuvor einen Glaswollebausch eingelegt hat. Die Säule wird mit entsalztem Wasser bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 10 bis 30 ml/min chloridfrei gewaschen. Anschließend verdrängt man das Wasser mit 2000 ml Isopropanol-Wasser-Gemisch (2.3.3) ebenfalls bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 10 bis 30 ml/min. Damit ist die KAT-Säule betriebsbereit.

#### Anionenaustauschersäule

600 ml AAT (2.3.7) werden in ein Becherglas gegeben und darin mit 2000 ml entsalztem Wasser vollständig übergossen. Dann läßt man den Austauscher mindestens zwei Stunden lang quellen. Anschließend spült man den AAT mit entsalztem Wasser in die Säule, in die zur Stützung des Austauschers ebenfalls ein Glaswollebausch eingebracht wurde.

Die Säule wird mit 0,3 Mol Ammoniumhydrogencarbonat-Lösung (2.3.4) chloridfrei gewaschen. Hierzu werden etwa 5000 ml Lösung benötigt. Anschließend wird mit 2000 ml entsalztem Wasser nachgewaschen und dann das Wasser mit 2000 ml Isopropanol-Wassergemisch (2.3.3) mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 10 bis 30 ml/min verdrängt. Die AAT-Säule befindet sich nun in der OH-Form und ist betriebsbereit.

#### 2.4.4 Verfahren des Ionenaustausches

Man verbindet beide Austauschersäulen derart miteinander, daß sich die KAT-Säule vor der AAT-Säule befindet. Unter Verwendung eines Thermostaten werden die Austauschersäulen auf 323 °K (50 °C) aufgeheizt. Dann werden 5000 ml der nach 2.4.2 erhaltenen Lösung auf 333 °K (60 °C) erwärmt und die heiße Lösung durch die Säulenkombination mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 20 ml/min durchgegeben. Anschließend wäscht man mit 1000 ml des heißen Isopropanol-Wasser-Gemisches die Säulen nach (2.3.3).

Zur Gewinnung der anionischen synthetischen Detergentien (MBAS) wird die Kationensäule abgetrennt. Mit 5000 ml Äthanol/CO<sub>2</sub>-Lösung (323 °K, 50 °C) (2.3.4) Seifenfettsäuren aus der AAT-Säule eluieren. Eluat verwerfen.

Anschließend MBAS mit 5000 ml Ammoniumhydrogencarbonatlösung (2.3.5) aus der AAT-Säule herauseluieren. Eluat im Dampfbad oder Rotationsverdampfer trocknen. Der Rückstand enthält die MBAS (als Ammoniumsalz) und möglicherweise nichttensidische anionische Stoffe, die den Test der biologischen Abbaubarkeit nicht beeinträchtigen. Bis zu einem bestimmten Volumen entsalztes Wasser zum Rückstand hinzufügen und den MBAS-Gehalt nach Kapitel 3 in einem Aliquot bestimmen. Die

Lösung wird als Stammlösung des anionischen synthetischen Detergens für den Test der biologischen Abbaubarkeit verwendet. Sie ist bei einer Temperatur unter 278 °K (5 °C) aufzubewahren.

#### 2.4.5 Regenerierung der verwendeten Ionenaustauscher

Der Kationenaustauscher wird nach Gebrauch verworfen. Der Anionenaustauscher wird durch etwa 5000 bis 6000 ml Ammoniumhydrogencarbonatlösung (2.3.5) bei einer Durchflußgeschwindigkeit von etwa 10 ml/min regeneriert, bis das Eluat von anionischen Stoffen (Methylenblau-Test) frei ist. Anschließend werden noch 2000 ml Isopropanol-Wassergemisch (2.3.3) durch den Anionenaustauscher gegeben. Danach ist der Anionenaustauscher wieder einsatzbereit.

### KAPITEL 3

#### Bestimmung anionischer grenzflächenaktiver Substanzen bei der Prüfung der biologischen Abbaubarkeit

##### 3.1 Prinzip

Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß der kationische Farbstoff Methylenblau mit anionischen Tensiden blaue Salze bildet, die mit Chloroform extrahiert werden können. Zur Vermeidung von Interferenzen erfolgt die Extraktion zuerst aus alkalischer Lösung; sodann wird der Extrakt mit saurer Methylenblau-Lösung geschüttelt. Die Extinktion der abgetrennten organischen Phase wird photometrisch bei einer Wellenlänge mit einer Höchstabsorption von 650 nm gemessen.

##### 3.2 Chemikalien und Geräte

###### 3.2.1 Pufferlösung pH 10:

24 g Natriumhydrogencarbonat (NaHCO<sub>3</sub>) (p.a.-Präparat) und 27 g wasserfreies Natriumcarbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (p.a.-Präparat) in entsalztem Wasser lösen und auf 1000 ml verdünnen.

###### 3.2.2 Neutrale Methylenblaulösung:

0,35 g Methylenblau (B.P.-Qualität) in entsalztem Wasser lösen und auf 1000 ml verdünnen. Lösung mindestens 24 Stunden vor Gebrauch zubereiten. Die Extinktion der blanken Chloroformphase darf bei 650 nm 0,015 je cm Schichtdicke nicht überschreiten.

###### 3.2.3 Saure Methylenblaulösung:

0,35 g Methylenblaulösung (B.P.-Qualität) in 500 ml entsalztem Wasser auflösen und mit 6,5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d = 1,84) mischen. Mit entsalztem Wasser auf 1000 ml verdünnen. Diese Lösung mindestens 24 Stunden vor Gebrauch zubereiten. Die Extinktion der blanken Chloroformphase darf gegenüber Chloroform bei 650 nm 0,015 je cm Schichtdicke nicht übersteigen.

3.2.4 Trichlormethan (Chloroform)  $\text{CHCl}_3$  oder Dichlormethan (Methyldichlorid)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (frisch destilliert).

3.2.5 Dodecylbenzolsulfonsäuremethylester

3.2.6 Kaliumhydroxidlösung (KOH 0,1 M) in Äthanol

3.2.7 Äthanol, rein  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

3.2.8 Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 molar

3.2.9 Phenolphthaleinlösung:

1 g Phenolphthalein in 50 ml Äthanol und 50 ml entsalztem Wasser unter Umrühren lösen. Irgendwelchen Niederschlag abfiltrieren.

3.2.10 Salzsäure in Methanol: 250 ml konzentrierte Salzsäure (p.a.-Präparat) und 750 ml Methanol

3.2.11 Scheidetrichter, 250 ml

3.2.12 Meßkolben, 50 ml

3.2.13 Meßkolben, 500 ml

3.2.14 Meßkolben, 1000 ml

3.2.15 Wägebepipette

3.2.16 Flasche mit rundem Boden, Glasstopfen und Rückflußkühler, 250 ml; „Siedeperlen“ (boiling granules)

3.2.17 pH-Meter

3.2.18 Photometer für Messungen bei 650 nm mit 1- bis 5-cm

3.2.19 Qualitätsfilterpapier

### 3.3 Verfahren

Die Analyseproben dürfen nicht durch eine Schaumschicht entnommen werden.

Nach eingehender Reinigung mit Wasser sind die Analysegeräte vor Verwendung mit Methanol-Salzsäure (3.2.10) und anschließend mit entsalztem Wasser gut zu spülen.

Proben des zu prüfenden Zu- und Abflusses der Belebtschlammanlage bei der Probeentnahme sofort filtern. Erste 100 ml des Filtrats verwerfen.

Eine abgemessene Probemenge gegebenenfalls nach Neutralisierung in einen 250-ml-Scheidetrichter (3.2.11) geben. Die Probemenge sollte 20 bis 150 µg MBAS enthalten. Bei niedrigstem MBAS-Gehalt können bis zu 100 ml Probe benutzt werden. Werden weniger als 100 ml verwendet, so ist mit entsalztem Wasser auf 100 ml zu verdünnen. 10 ml Pufferlösung (3.2.1), 5 ml neutrale Methylenblaulösung (3.2.2) und 15 ml Chloroform oder Dichlormethan (3.2.4) zur Probe hinzuzufügen. Gemisch eine Minute gleichmäßig und nicht zu stark schütteln. Nach Phasentrennung Chloroformschicht in einen zweiten Trenntrichter mit 110 ml entsalztem Wasser und 5 ml saurer Methylenblaulösung (3.2.3) geben. Gemisch eine Minute schütteln.

Chloroformschicht durch einen mit Chloroform benetzten Wattefilter in einen Meßkolben geben (3.2.12).

Alkalische und saure Lösungen dreimal extrahieren, wobei bei der zweiten und dritten Extraktion je 10 ml Chloroform zu verwenden sind. Kombinierte Chloroformextrakte durch denselben Wattefilter filtrieren und bis zur Marke des 50-ml-Kolbens (3.2.12) mit dem zum Nachwaschen der Watte benutzten Chloroform verdünnen. Extinktion der Chloroformlösung gegenüber Chloroform bei 650 nm in 1- bis 5-cm-Zellen messen. Das ganze Verfahren mit einem Blindversuch durchführen.

### 3.4 Eichkurve

Aus der Standardsubstanz Dodecylbenzolsulfonsäuremethylester (Tetrapropylen Typ MG 340) nach Verseifung in Kaliumhydroxid eine Eichlösung herstellen. Die MBAS wird als Natriumdodecylbenzolsulfonat (MG 348) berechnet.

Aus der Einwägebepipette 400 bis 450 mg Dodecylbenzolsulfonsäuremethylester (3.2.5) möglichst auf 0,1 mg genau in einen Rundkolben geben und 50 ml Äthanol-Kaliumhydroxidlösung und einige Siedeperlen hinzugeben. Rückflußkühler anbringen und eine Stunde lang kochen. Nach Abkühlung Kühler mit 30 ml Äthanol waschen und die hierzu verwendete Flüssigkeit zum Kolbeninhalt hinzugeben. Lösung mit Schwefelsäure gegenüber Phenolphthalein bis zur Farblosigkeit titrieren. Diese Lösung in einen 1000-ml-Meßkolben (3.2.14) übergießen, bis zur Marke mit entsalztem Wasser nachfüllen und mischen.

Ein Teil dieser Tensid-Stammlösung ist sodann weiter zu verdünnen. 25 ml entnehmen, in einen 500-ml-Meßkolben (3.2.13) geben, mit entsalztem Wasser bis zur Marke nachfüllen und mischen. Diese Standardlösung ent-

hält  $\frac{E \times 1.023}{20000}$  mg MBAS je ml, wobei E =

Gewicht der Probe in mg bedeutet.

Zur Festlegung der Eichkurve sind 1, 2, 4, 6, 8 ml Standardlösung zu entnehmen und mit entsalztem Wasser auf jeweils 100 ml zu verdünnen. Anschließend wie in 3.3 beschrieben (einschließlich des Blindtests) verfahren.

### 3.5 Berechnung der Ergebnisse

Der Gehalt an anionischen Tensiden in Form von MBAS in der Probe wird aus der Eichkurve (3.4) abgelesen. Der MBAS-Gehalt der Probe ergibt sich aus:

$$\frac{\text{mg MBAS} \times 1000}{V} = \text{mg MBAS/l}$$

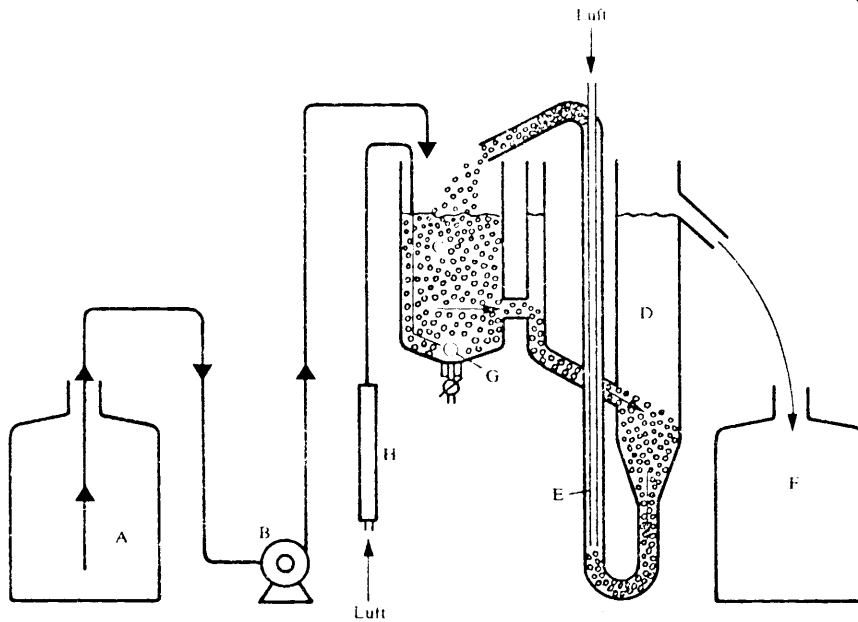
wobei V = ml Volumen der benutzten Probe bedeutet.

Die Ergebnisse sind als Natriumdodecylbenzolsulfonat (MW 348) anzugeben.

3.6

**Darstellung der Ergebnisse**

Die Ergebnisse sind auf 0,1 genau in mg MBAS/l auszudrücken.



A. Vorratsgefäß  
B. Dosiereinrichtung  
C. Belebungsgefäß (Inhalt 3 l)  
D. Absetzgefäß

E. Mammutpumpe  
F. Sammelgefäß  
G. Fritte  
H. Luftmengenmesser

Abbildung 1

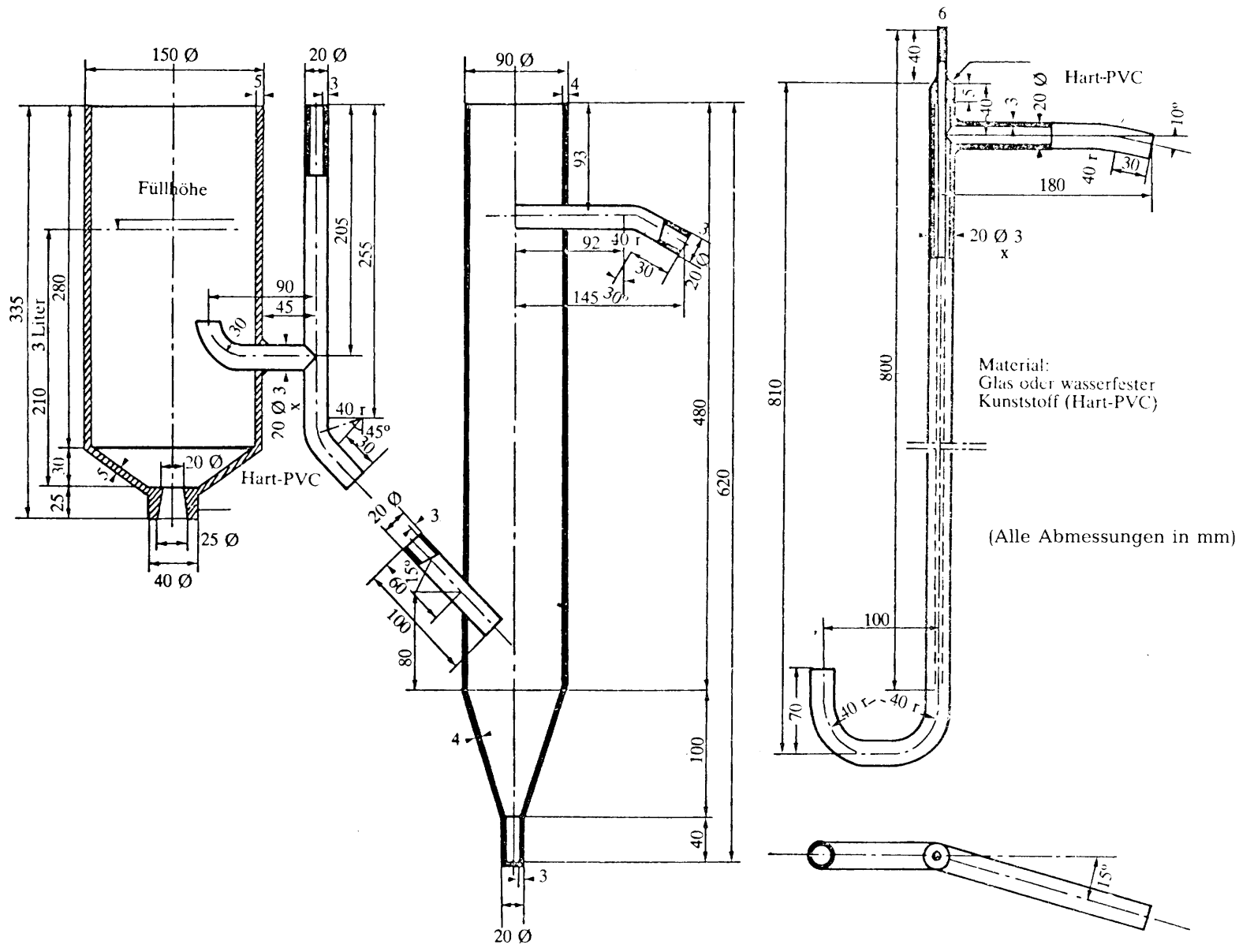


Abbildung 2

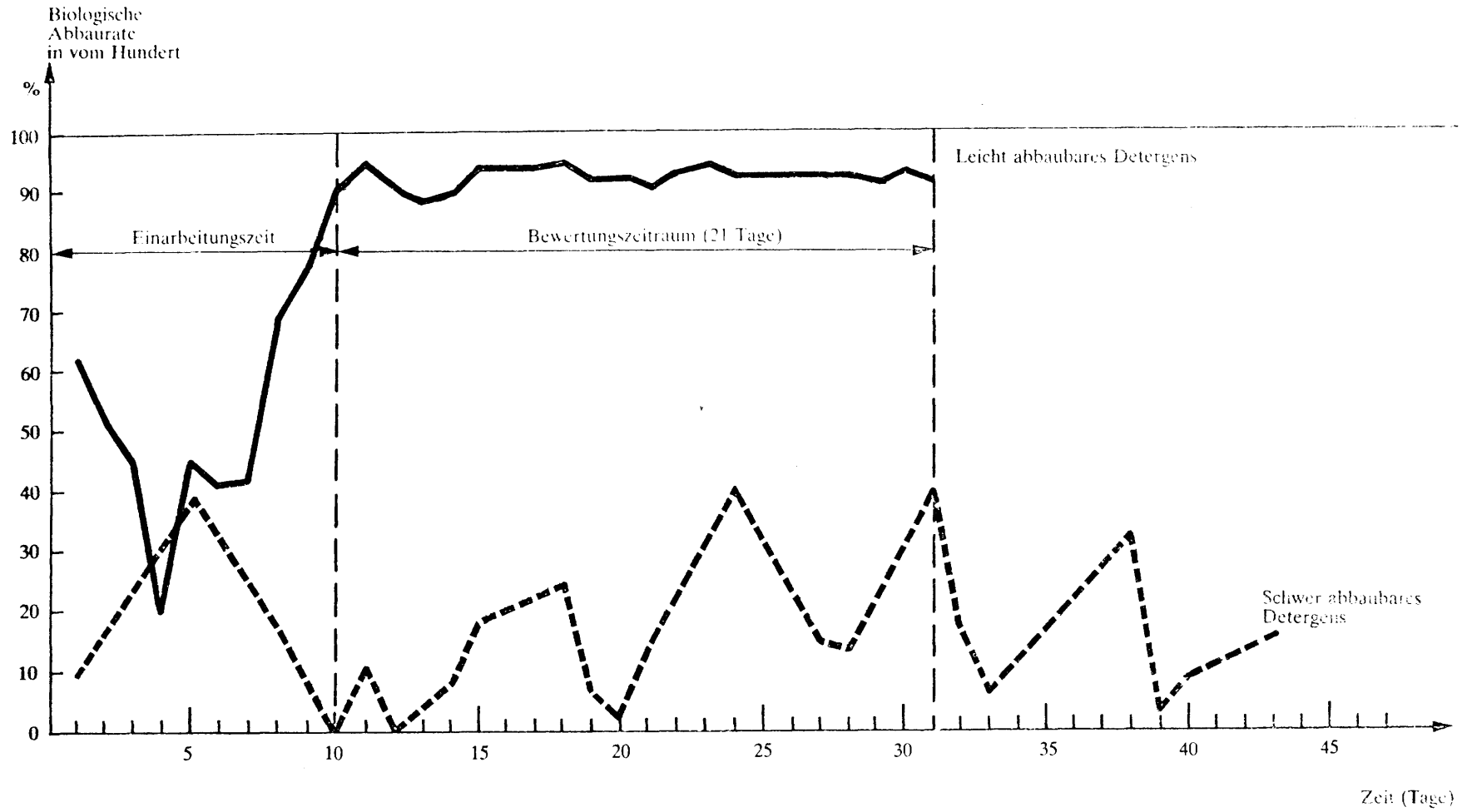
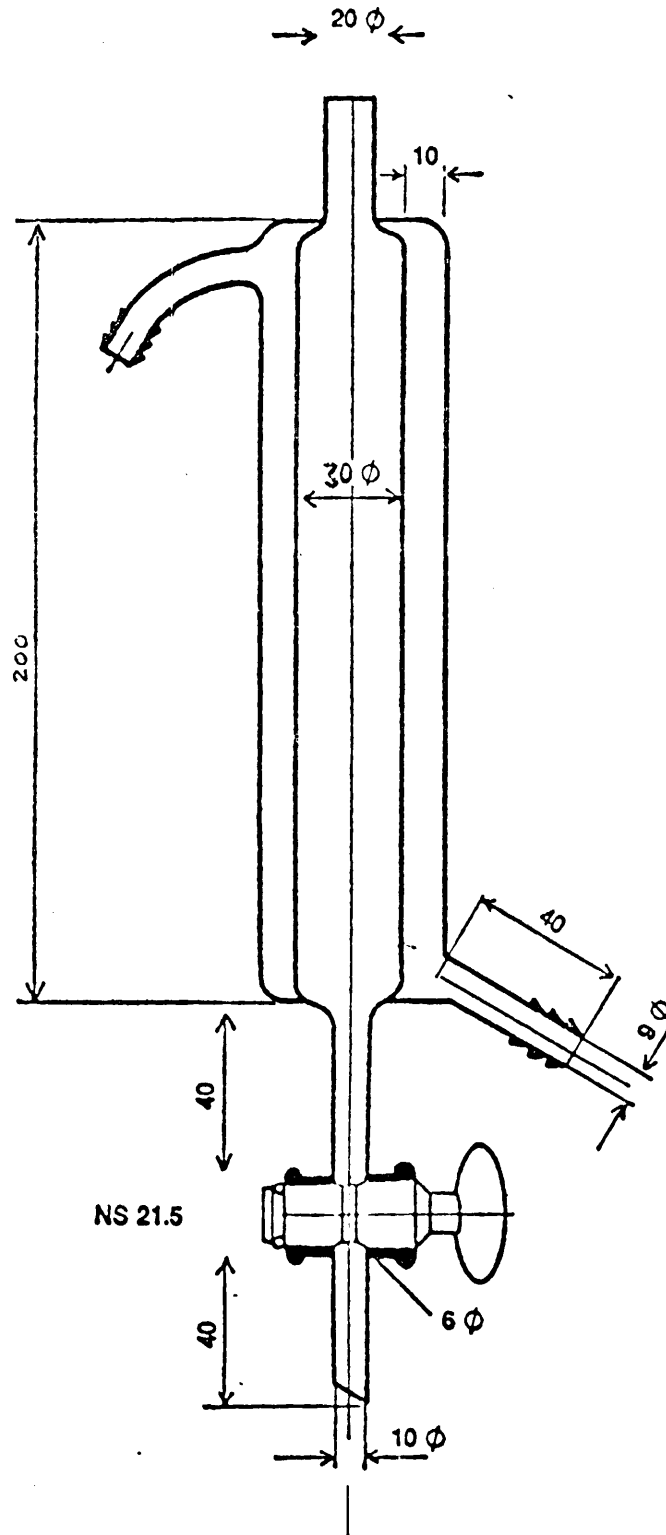


Abbildung 3  
Berechnung der biologischen Abbaubarkeit  
Bestätigungstest

Abbildung 4  
Beheizte Austauschersäule

(Alle Abmessungen in mm)



**Begründung****I. Allgemeines**

Die Richtlinie des Rates 73/405/EWG über die Methoden zur Kontrolle der biologischen Abbaubarkeit anionischer grenzflächenaktiver Substanzen<sup>1)</sup>, die mit dem vorliegenden Vorschlag geändert wird, gehört zu dem vom Rat am 28. Mai 1969 gebilligten Allgemeinen Programm zur Beseitigung der technischen Handelshemmnisse. Auf dem Gebiet der Detergentien (gewisse Wasch- und Reinigungsmittel) bestehen bis jetzt zwei Richtlinien. Der Vorschlag für eine dritte Richtlinie ist von der Kommission am 18. Februar 1980<sup>2)</sup> dem Rat zur Annahme vorgelegt worden. Alle diese Richtlinien haben zwei Hauptziele, nämlich die Verbesserung des Umweltschutzes und die Sicherung des freien Warenverkehrs innerhalb der europäischen Gemeinschaft.

Der vorliegende Vorschlag dient hauptsächlich dazu, die im Anhang beschriebene Methode zur Kontrolle der biologischen Abbaubarkeit von anionischen grenzflächenaktiven Substanzen (Bestätigungstest) an den technischen Fortschritt anzupassen. Diese Notwendigkeit hat sich insbesondere bei der Ausarbeitung des vor einem Jahr dem Rat vorgelegten Vorschlags für Methoden zur Kontrolle der nichtionischen grenzflächenaktiven Substanzen ergeben. Es ist unerlässlich, daß der in beiden Richtlinien vorgeschlagene Bestätigungstest soweit wie möglich übereinstimmt. Dieser Test ist gemäß Artikel 5 Abs. 2 der Richtlinie 73/404/EWG betr. Detergentien<sup>3)</sup> im Streitfalle durchzuführen und dient der Kommission als Grundlage für ihre Entscheidung.

Der vorliegende Vorschlag bringt außerdem die in verschiedenen Mitgliedstaaten bestehenden Meßmethoden auf den neuesten Stand und fügt eine weitere Methode hinzu.

Bei dieser Gelegenheit soll auch der Geltungsbereich der Richtlinie klarer abgegrenzt werden, denn der bisherige Text hat zu Interpretationsschwierigkeiten geführt.

1) ABl. EG Nr. L 347 vom 17. Dezember 1973, S. 53

2) ABl. EG Nr. C 104 vom 28. April 1980, S. 112

3) ABl. EG Nr. L 347 vom 17. Dezember 1973, S. 51

**II. Anmerkungen zu den Artikeln****Artikel 1**

Die Hinzufügung zum Artikel 1 dient der genaueren Bestimmung des Geltungsbereichs der Richtlinie. Damit wird klargestellt, daß die Richtlinie nur für grenzflächenaktive Substanzen gilt, die in Detergentien verwendet werden. Die Richtlinie gilt also nicht für grenzflächenaktive Substanzen, die Bestandteil anderer Erzeugnisse als Detergentien sind. Das ging aus dem bisherigen Text nicht klar hervor.

Außerdem werden die im Artikel 2 der Richtlinie aufgeführten Hinweise auf die in gewissen Mitgliedstaaten bestehender Methoden auf den neuesten Stand gebracht und die im Vereinigten Königreich geltende Methode hinzugefügt. Auch werden, auf Grund der gemachten Erfahrungen, die Texte der bestehenden Artikel 2 und 3 präziser abgefaßt.

**Artikel 2**

Die im Anhang beschriebene Referenzmethode (Bestätigungstext) wird, in Anlehnung an die für nichtionische grenzflächenaktive Substanzen vorgesehene Methode, dem neuesten Stand von Wissenschaft und Technik angepaßt. In Zukunft soll eine solche Anpassung an den technischen Fortschritt mittels des Ausschußverfahrens geschehen, das in dem im Abschnitt I erwähnten Vorschlag für eine dritte Richtlinie enthalten ist.

**Artikel 3 und 4**

Diese Artikel sind allen Richtlinien gemeinsam.

**III. Anhörung der einschlägigen Kreise**

Der Richtlinienvorschlag wurde in enger Zusammenarbeit mit Sachverständigen der Mitgliedstaaten gearbeitet. Die von den Vertretern der einschlägigen Industriezweige abgegebenen Stellungnahmen wurden berücksichtigt.

**IV. Anhörung des Europäischen Parlaments und des Wirtschafts- und Sozialausschusses**

Die Stellungnahme dieser beiden Organe ist gemäß Artikel 100 Abs. 2 des EWG-Vertrages erforderlich.