

**REGULAMENTUL (CE) NR.
648/2004 AL PARLAMENTULUI EUROPEAN ȘI AL CONSILIULUI**

din 31 martie 2004

privind detergenții

(Text cu relevanță pentru SEE)

PARLAMENTUL EUROPEAN ȘI CONSILIUL UNIUNII EUROPENE,

având în vedere Tratatul de instituire a Comunității Europene, în special articolul 95,

având în vedere propunerea Comisiei,

având în vedere avizul Comitetului Economic și Social European¹,

hotărând în conformitate cu procedura prevăzută la articolul 251 din Tratat²,

întrucât:

- (1) Directiva 73/404/CEE a Consiliului din 22 noiembrie 1973 privind apropierea legislației statelor membre în domeniul detergenților³, Directiva 73/405/CEE a Consiliului din 22 noiembrie 1973 privind apropierea legislației statelor membre în domeniul metodelor de testare a biodegradabilității surfactanților anionici⁴, Directiva 82/242/CEE a Consiliului din 31 martie 1982 privind apropierea legislației statelor membre referitoare la metodele de testare a biodegradabilității surfactanților neionici⁵, Directiva 82/243/CEE a Consiliului din 31 martie 1982 de modificare a Directivei 73/405/CEE privind apropierea legislației statelor membre în domeniul metodelor de testare a biodegradabilității surfactanților anionici⁶ și Directiva 86/94/CEE a Consiliului din 10 martie 1986 de modificare pentru a doua oară a Directivei 73/404/CEE privind apropierea legislației statelor membre în domeniul detergenților⁷ au fost modificate semnificativ de mai multe ori. Din motive de claritate și raționalizare, este de dorit să se reformeze dispozițiile în discuție prin cumularea lor într-un text unic. Recomandarea 89/542/CEE a Comisiei din 13 septembrie 1989⁸, privind dispozițiile de etichetare referitoare la detergenți și produse de curățare ar trebui, de asemenea, să se includă în textul unic.

¹ JO C 95, 23.4.2003, p. 24.

² Avizul Parlamentului European din 10 aprilie 2003 (nepublicat încă în Jurnalul Oficial), Poziția Comună a Consiliului din 4 noiembrie 2003 (JO C 305 E, 16.12.2003, p. 11) și Poziția Parlamentului European din 14 ianuarie 2004 (nepublicată încă în Jurnalul Oficial). Decizia Consiliului din 11 martie 2004.

³ JO L 347, 17.12.1973, p. 51. Directivă modificată ultima dată de Regulamentul (CE) nr. 807/2003 (JO L 122, 16.5.2003, p. 36).

⁴ JO L 347, 17.12.1973, p. 53. Directivă modificată ultima dată de Directiva 82/243/CEE (JO L 109, 22.4.1982, p. 11).

⁵ JO L 109, 22.4.1982, p. 1.

⁶ JO L 109, 22.4.1982, p. 18.

⁷ JO L 80, 25.3.1986, p. 51.

⁸ JO L 291, 10.10.1989, p. 55.

- (2) Deoarece, în lipsa unor criterii tehnice comune în întreaga Comunitate, statele membre nu pot să îndeplinească, într-o măsură suficientă, obiectivul prezentului regulament pentru a asigura piața internă cu privire la detergenți și care, prin urmare, se poate realiza mai bine la nivel comunitar, Comunitatea poate să ia măsuri în conformitate cu principiul subsidiarității stabilit la articolul 5 din tratat. În conformitate cu principiul proporționalității, stabilit la articolul menționat, prezentul regulament nu depășește ceea ce este necesar pentru îndeplinirea obiectivului menționat. Un regulament reprezintă instrumentul juridic corespunzător, deoarece impune direct producătorilor cerințe precise care trebuie să fie puse în aplicare în același timp și în același mod în întreaga Comunitate; în domeniul legislației tehnice, este necesară o aplicare uniformă în statele membre și acest lucru se poate garanta numai printr-un regulament.
- (3) Este necesară o nouă definiție pentru detergenți care să includă utilizările echivalente și să țină seama de evoluțiile la nivelul statelor membre.
- (4) Este necesar să se introducă o definiție a agenților tensioactivi, care lipsea din legislația existentă.
- (5) Este important să se ofere o descriere clară și precisă a tipurilor relevante de biodegradabilitate.
- (6) Pentru a se asigura funcționarea pieței interne și pentru a se evita limitarea concurenței în Comunitate, ar trebui să se ia măsuri referitoare la detergenți.
- (7) După cum este stipulat în Carta albă a Comisiei privind strategia pentru o politică viitoare în domeniul substanțelor chimice, ar trebui ca măsurile corespunzătoare referitoare la detergenți să asigure un grad înalt de protecție a mediului, în special a mediului acvatic.
- (8) Detergenții sunt deja supuși anumitor dispoziții comunitare referitoare la producerea și manipularea, utilizarea și etichetarea corespunzătoare a acestora, în special cu trimitere la Recomandarea 89/542/CEE a Comisiei și Recomandarea 98/480/CE a Comisiei din 22 iulie 1998 privind buna practică de mediu pentru detergenții de rufe de uz casnic¹; Directiva 1999/45/CE a Parlamentului European și a Consiliului din 31 mai 1999 privind apropierea actelor cu putere de lege și a actelor administrative ale statelor membre referitoare la clasificarea, ambalarea și etichetarea preparatelor periculoase² se aplică detergenților.
- (9) Clorura de dimetildiocetadecilamoniu (DTDMAC) și nonilfenolul [inclusiv derivații etoxilați-etoxilați alchilfenolului (APEs)] sunt substanțe prioritare care, la nivel comunitar, fac obiectul activităților de evaluare a riscului, în conformitate cu Regulamentul (CEE) nr. 793/93 al Consiliului din 23 martie 1993 privind evaluarea și controlul riscurilor prezentate de substanțele existente³ și, prin urmare, ar trebui să se recomande și să se pună în aplicare, după caz, strategii adecvate pentru limitarea riscurilor de expunere la substanțele menționate, în cadrul altor dispoziții comunitare.

¹ JO L 215, 1.8.1998, p. 73.

² JO L 200, 30.7.1999, p. 1. Directivă modificată ultima dată de Regulamentul (CE) nr. 1882/2003 al Parlamentului European și al Consiliului (JO L 284, 31.10.2003, p. 1).

³ JO L 84, 5.4.1993, p. 1. Regulament modificat de Regulamentul (CE) nr. 1882/2003.

- (10) Legislația existentă privind biodegradabilitatea agenților tensioactivi din detergenți se referă numai la biodegradabilitatea primară¹ și se aplică numai în cazul agenților tensioactivi anionici² și neionici³; prin urmare, ar trebui să se înlocuiască cu o nouă legislație care să pună accentul în principal pe biodegradabilitatea finală și să răspundă preocupărilor referitoare la posibila toxicitate a metaboliților permanenți.
- (11) Acest lucru necesită introducerea unui nou set de teste pe baza standardelor EN ISO și a orientărilor OCDE, care să reglementeze acordarea autorizărilor directe pentru introducerea detergenților pe piață.
- (12) Pentru a asigura un nivel înalt de protecție a mediului, detergenții care nu îndeplinesc cerințele stabilite de prezentul regulament nu ar trebui să fie introduși pe piață.
- (13) La 25 noiembrie 1999, Comitetul științific pentru toxicitate, ecotoxicitate și mediu și-a dat avizul cu privire la biodegradabilitatea agenților tensioactivi din detergenți și la relevanța metodelor de testare utilizate pentru controlul de reglementare în domeniul respectiv.
- (14) Cerințele existente referitoare la biodegradabilitatea primară ar trebui să se mențină la un al doilea nivel ierarhic și să se completeze cu o evaluare suplimentară a riscurilor pentru acei agenți tensioactivi care dau rezultate negative la testele de biodegradabilitate finală; în plus, pentru agenții tensioactivi care dau rezultate negative la testele de biodegradabilitate primară nu ar trebui să se elibereze autorizație de comercializare prin derogare.
- (15) Cerințele pentru biodegradabilitate primară ar trebui să se extindă la toți agenții tensioactivi, în special la cei cationici și amfoteri, care permit, în același timp, posibilitatea de aplicare a analizelor instrumentale în cazurile în care metodele analitice semi-specifice nu sunt potrivite.
- (16) Determinarea metodelor de testare a biodegradabilității și păstrarea listelor de derogări sunt aspecte tehnice și ar trebui să fie revizuite, ținând seama de evoluția tehnicii și științei, precum și de evoluția reglementărilor.
- (17) Metodele de testare ar trebui să genereze date care să ofere o asigurare suficientă cu privire la biodegradabilitatea agenților tensioactivi din detergenți.
- (18) Metodele de testare a biodegradabilității agenților tensioactivi din detergenți pot să dea rezultate variabile. În aceste cazuri, metodele ar trebui completate de evaluări suplimentare pentru determinarea riscurilor la utilizare continuă.
- (19) De asemenea, ar trebui să se stabilească dispoziții referitoare la introducerea pe piață, în cazuri excepționale, a agenților tensioactivi din detergenți care dau rezultate negative la testele de biodegradabilitate finală și acest lucru ar trebui să aibă loc pe baza unor informații pertinente pentru a asigura protecția mediului și de la caz la caz.
- (20) Măsurile necesare pentru punerea în aplicare a prezentului regulament ar trebui să fie luate în conformitate cu Decizia 1999/468/CE a Consiliului din 28 iunie 1999 de

¹ Directivele 73/404/CEE și 86/94/CEE.

² Directivele 73/405/CEE și 82/243/CEE.

³ Directiva 82/242/CEE.

stabilire a modalităților de exercitare a competențelor de punere în aplicare conferite Comisiei¹.

- (21) Este oportun să se amintească de faptul că se poate aplica agenților tensioactivi din detergenți o altă legislație orizontală, în special Directiva 76/769/CEE a Consiliului din 27 iulie 1976 privind apropierea actelor cu putere de lege și a actelor administrative ale statelor membre referitoare la restricțiile de comercializare și utilizare a anumitor substanțe și preparate periculoase² prin care ar putea să fie interzise sau limitate comercializarea și utilizarea substanțelor periculoase specificate de prezentul regulament, Directiva 67/548/CEE a Consiliului din 27 iunie 1967 privind apropierea actelor cu putere de lege și a actelor administrative referitoare la clasificarea, ambalarea și etichetarea substanțelor periculoase³, Directiva 93/67/CEE a Comisiei din 20 iulie 1993 de stabilire a principiilor de evaluare a riscurilor pentru om și pentru mediu prezentate de substanțele notificate în conformitate cu Directiva 67/548/CEE a Consiliului⁴, Regulamentul (CEE) nr. 793/93 și Regulamentul (CE) nr. 1488/94 al Comisiei din 28 iunie 1994 de stabilire a principiilor de evaluare a riscurilor pentru populație și mediu prezentate de anumite substanțe existente⁵; Directiva 98/8/CE a Parlamentului European și a Consiliului din 16 februarie 1998 privind introducerea pe piață a produselor biocide⁶; Directiva 2004/10/CE a Parlamentului European și a Consiliului din 11 februarie 2004 privind armonizarea actelor cu putere de lege și a actelor administrative referitoare la aplicarea principiilor bunei practici de laborator și la verificarea aplicării acestora la testările substanțelor chimice (versiunea codificată)⁷; Directiva 2004/9/CE a Parlamentului European și a Consiliului din 11 februarie 2004 privind inspecția și verificarea bunei practici de laborator (BPL) (versiunea codificată)⁸; și Directiva 86/609/CEE a Consiliului din 24 noiembrie 1986 privind apropierea actelor cu putere de lege și a actelor administrative ale statelor membre referitoare la protecția animalelor utilizate în scopuri experimentale și în alte scopuri științifice⁹.
- (22) Ar trebui ca producătorii să aibă responsabilitatea de a nu comercializa detergenți care nu corespund prezentului regulament și de a pune la dispoziția autorităților naționale dosarele tehnice pentru toate substanțele și preparatele care constituie obiectul prezentului regulament; același lucru ar trebui să se aplice și în cazul agenților tensioactivi care au dat rezultate negative la testele menționate de anexa III.
- (23) Ar trebui ca producătorii să aibă posibilitatea să solicite o derogare de la Comisie, care ar trebui să aibă posibilitatea să acorde o astfel de derogare în conformitate cu procedura menționată la articolul 12 alineatul (2).
- (24) Autoritățile competente ale statelor membre ar trebui să aibă posibilitatea să aplice măsuri pentru controlul detergenților de pe piață, dar ar trebui să evite repetarea testelor efectuate de laboratoarele competente.

¹ JO L 184, 17.7.1999, p. 23.

² JO L 262, 27.9.1976, p. 201. Directivă modificată ultima dată de Directiva 2004/21/CE a Comisiei (JO L 57, 25.2.2004, p. 4).

³ JO L 196, 16.8.1967, p. 1. Directivă modificată ultima dată de Regulamentul (CE) nr. 807/2003.

⁴ JO L 227, 8.9.1993, p. 9.

⁵ JO L 161, 29.6.1994, p. 3.

⁶ JO L 123, 24.4.1998, p. 1. Directivă modificată de Regulamentul (CE) nr. 1882/2003.

⁷ JO L 50, 20.2.2004, p. 44.

⁸ JO L 50, 20.2.2004, p. 28.

⁹ JO L 358, 18.12.1986, p. 1. Directivă modificată de Directiva 2003/65/CE a Parlamentului European și a Consiliului (JO L 230, 16.9.2003, p. 32).

- (25) Dispozițiile existente pentru etichetarea detergenților ar trebui menținute, inclusiv cele din Recomandarea 89/542/CEE, care sunt incluse în prezentul regulament pentru îndeplinirea obiectivului de modernizare a normelor privind detergenții. Se introduce etichetarea specifică pentru informarea consumatorilor cu privire la substanțele parfumate și conservanții prezenți în detergenți. Personalul medical ar trebui să aibă posibilitatea să obțină de la producător, la cerere, lista completă cu toate ingredientele unui detergent, care să-i ajute în cercetarea unei posibile legături cauzale între apariția unei reacții alergice și expunerea la o anumită substanță chimică, iar statele membre ar trebui să aibă posibilitatea să ceară ca această listă să fie pusă și la dispoziția unui organism public specific, desemnat să ofere aceste informații personalului medical.
- (26) Toate punctele menționate anterior fac necesară o nouă legislație care să o înlocuiască pe cea existentă; cu toate acestea, pentru o anumită perioadă, statele membre pot să continue aplicarea legislației existente.
- (27) Anexele tehnice la prezentul regulament ar trebui adaptate în conformitate cu procedura menționată la articolul 12 alineatul (2).
- (28) Ar trebui să existe posibilitatea ca detergenții care respectă prezentul regulament să fie introduși pe piață, fără a aduce atingere altor dispoziții comunitare relevante.
- (29) Pentru a asigura protecția oamenilor și a mediului față de riscurile imprevizibile ale detergenților, este necesară o clauză de salvagardare.
- (30) Testele specificate pentru determinarea biodegradabilității agenților tensioactivi ar trebui să se efectueze în laboratoare care respectă un standard recunoscut la nivel internațional, respectiv EN ISO/CEI/17025 sau principiile bunei practici de laborator; nu s-ar justifica solicitarea de aplicare a acestei ultime cerințe la agenții tensioactivi existenți, în măsura în care testele disponibile pentru aceștia au fost efectuate înainte de intrarea în vigoare a standardului menționat anterior și încă mai oferă un nivel comparabil al calității științifice.
- (31) Comisia ar trebui să examineze aspectele referitoare la biodegradarea anaerobă, biodegradarea componentelor organice, care nu sunt agenți tensioactivi, din detergenți, precum și la conținutul de fosfați, care nu sunt abordate în prezentul regulament și ar trebui să se prezinte Parlamentului European și Consiliului o propunere, după caz. Până la o altă armonizare, statele membre pot să mențină sau să stabilească norme naționale referitoare la chestiunile menționate anterior.
- (32) Cele cinci directive și recomandarea Comisiei menționate la motivul (1), care sunt înlocuite de prezentul regulament, ar trebui să se abroge,

ADOPTĂ PREZENTUL REGULAMENT:

Articolul 1

Obiective și domeniu de aplicare

1. Prezentul regulament stabilește norme pentru realizarea liberei circulații a detergenților și agenților tensioactivi pentru detergenți pe piața internă, asigurând, în același timp, un grad înalt de protecție a mediului și a sănătății umane.

2. În acest sens, prezentul regulament armonizează normele prezentate în continuare pentru introducerea pe piață a detergenților și a agenților tensioactivi pentru detergenți.

- biodegradabilitatea agenților tensioactivi din detergenți;
- restricții sau interdicții privind agenții tensioactivi din motive de biodegradabilitate;
- etichetarea suplimentară a detergenților, care să includă parfumurile alergene și
- informațiile pe care producătorii trebuie să le pună la dispoziția autorităților competente și personalului medical din statele membre.

Articolul 2

Definiții

În sensul prezentului regulament:

1. „Detergent” reprezintă orice substanță sau preparat care conține săpunuri și/sau alți agenți tensioactivi destinați proceselor de spălare și curățare. Detergenții pot fi sub forme diferite (lichidă, pulbere, pastă, bucăți, blocuri, piesă turnată, piesă fasonată etc.) și să se comercializeze pentru uz casnic, în scopuri instituționale sau industriale.

Alte produse care se pot considera detergenți sunt:

- „Preparat auxiliar de spălare”, destinat înmuierii (prespălării), clătirii sau albirii hainelor, lenjeriei de uz casnic etc.;
 - „Balsam pentru rufe”, destinat modificării tușeului țesăturilor în operațiile de completare a spălării țesăturilor;
 - „Preparat de curățare”, pentru produsele de întreținere domestică de uz general și/sau alte produse de curățare pentru suprafețe (de exemplu: materiale, produse, mașini, instalații mecanice, mijloace de transport și echipamente conexe, instrumente, aparatură etc.);
 - „Alte preparate de curățare și spălare”, destinate altor procese de spălare și curățare.
2. „Spălarea” reprezintă curățarea rufelor, țesăturilor, vaselor și a altor suprafețe dure.
 3. „Curățarea” este definită de EN ISO 862.
 4. „Substanța” reprezintă elementele chimice și compușii acestora în stare naturală sau obținuți prin orice proces de producție, care includ orice aditiv necesar pentru menținerea stabilității produselor și orice impuritate rezultată din procedeul utilizat, dar exclud orice solvent care poate să fie separat fără să afecteze stabilitatea substanței sau să modifice compoziția acesteia.
 5. „Preparatul” reprezintă un amestec sau o soluție compusă din două sau mai multe substanțe.
 6. „Agentul tensioactiv” reprezintă orice substanță organică și/sau preparat organic utilizat în detergenți, care are proprietăți tensioactive și care conține una sau mai multe grupe hidrofile și una sau mai multe grupe hidrofobe de natură și dimensiuni care să facă posibile reducerea tensiunii superficiale a apei și formarea unor monostraturi întinse sau adsorbite la interfața apă-aer, precum și formarea de emulsii și/sau microemulsii și/sau micle și adsorbția la interfețele apă-solid.

7. „Biodegradarea primară” reprezintă modificarea structurală (transformarea) a unui agent tensioactiv de către microorganisme, care conduce la pierderea proprietăților tensioactive ale acestuia datorită degradării substanței de bază și pierderii, în consecință, a proprietății tensioactive determinate prin metodele de testare specificate la anexa II.
8. „Biodegradarea aerobă finală” reprezintă nivelul biodegradării rezultate atunci când microorganismele utilizează agentul tensioactiv în totalitate, în prezența oxigenului, ducând la descompunerea acestuia în bioxid de carbon, apă și săruri minerale ale oricăror altor elemente prezente (mineralizare), determinate prin metodele de testare specificate la anexa III, și noi componente celulare microbiene (biomasă).
9. „Introducerea pe piață” reprezintă introducerea pe piața comunitară și prin aceasta punerea la dispoziția unor terțe părți, contra cost sau nu. Importul pe teritoriul vamal comunitar se consideră introducere pe piață.
10. „Producătorul” reprezintă persoana fizică sau juridică responsabilă de introducerea pe piață a unui detergent sau a unui agent tensioactiv pentru un detergent; în special un producător, importator, ambalator care lucrează pe cont propriu sau orice persoană care schimbă caracteristicilor unui detergent sau ale unui agent tensioactiv pentru un detergent sau realizează sau modifică etichetarea acestora se consideră a fi producător. Un distribuitor care nu schimbă caracteristicile etichetării sau ambalării unui detergent sau ale unui agent tensioactiv pentru un detergent nu se consideră a fi producător, cu excepția cazului în care exercită o activitate de importator.
11. „Personal medical” reprezintă o persoană autorizată care practică medicina, sau o persoană care-și desfășoară activitatea sub îndrumarea unei persoane autorizate care practică medicina, care oferă îngrijire medicală, pune diagnostice sau administrează tratamente și care trebuie să respecte secretul profesional.
12. „Detergentul industrial și instituțional” reprezintă un detergent pentru spălare și curățare în afara sferei domestice, realizate de personal specializat care utilizează produse specifice.

Articolul 3

Introducerea pe piață

1. La introducerea pe piață, detergenții și agenții tensioactivi pentru detergenți menționați la articolul 1 se conformează condițiilor, caracteristicilor și limitelor stabilite de prezentul regulament și anexele acestuia și, după caz, Directivei 98/8/CE și oricărei alte legislații comunitare relevante. Agenții tensioactivi care sunt și substanțe active în sensul Directivei 98/8/CE și care se utilizează ca dezinfectanți sunt exceptați de la aplicarea dispozițiilor din anexele II, III, IV și VIII la prezentul regulament, cu condiția ca:

- (a) să fie specificați în lista din anexa I sau IA la Directiva 98/8/CE sau
- (b) să fie componente ale produselor biocide autorizate conform Directivei 98/8/CE articolul 15 alineatul (1) sau (2) sau
- (c) să fie componente ale produselor biocide autorizate conform măsurilor de tranziție sau sub rezerva programului de lucru de 10 ani prevăzut de Directiva 98/8/CE articolul 16.

În schimb, se consideră că acești agenți tensioactivi sunt dezinfectanți și detergenți în compoziția cărora intră sunt supuși dispozițiilor de etichetare pentru dezinfectanți din anexa VII A.

2. Producătorii de detergenți și/sau de agenți tensioactivi pentru detergenți sunt stabiliți în Comunitate.

3. Producătorii sunt responsabili de conformitatea detergenților și/sau a agenților tensioactivi pentru detergenți cu dispozițiile din prezentul regulament și din anexele acestuia,

Articolul 4

Limitările bazate pe biodegradabilitatea agenților tensioactivi

1. Conform prezentului regulament, agenții tensioactivi și detergenții ce conțin agenți tensioactivi care îndeplinesc criteriile pentru biodegradarea aerobă finală prevăzute de anexa III se pot introduce pe piață fără alte limitări referitoare la biodegradabilitate.

2. În cazul în care un detergent conține agenți tensioactivi cu un nivel de biodegradare aerobă finală mai scăzut decât cel stipulat la anexa III, producătorii de detergenți industriali sau instituționali ce conțin agenți tensioactivi și/sau de agenți tensioactivi pentru detergenți industriali sau instituționali pot să solicite o derogare. Solicitățile de derogare se fac și se soluționează conform articolelor 5, 6 și 9.

3. Nivelul biodegradabilității primare se măsoară pentru toți agenții tensioactivi din detergenții care nu dau rezultate corespunzătoare la testele de biodegradare aerobă. Pentru agenții tensioactivi din detergenți cu un nivel de biodegradabilitate primară mai scăzut decât cel stipulat la anexa II nu se acordă derogare.

Articolul 5

Acordarea derogării

1. Solicitarea derogării de către un producător se face prin trimiterea unei cereri autorității competente a statului membru în cauză, menționată la articolul 8 alineatul (1) și Comisiei, oferind dovezi referitoare la criteriile menționate la articolul 6 alineatul (1). Statele membre pot condiționa solicitarea derogării de o taxă plătită autorității competente a statului membru. Aceste taxe posibile se percep fără discriminare și nu depășesc costul analizării cererii.

2. Cererile includ o documentație tehnică care furnizează toate informațiile și justificările necesare pentru evaluarea aspectelor de siguranță referitoare la utilizarea specifică a agenților tensioactivi din detergenții care nu respectă limitele de biodegradabilitate stabilite la anexa III.

Pe lângă rezultatele testelor stipulate la anexa III, documentația tehnică include informațiile și rezultatele testelor stipulate la anexele II și IV.

Testele prevăzute de anexa IV, punctul (4) se realizează pe baza unei proceduri în etape. Procedura în etape se definește într-un document de orientare tehnică ce urmează a fi adoptat în conformitate cu procedura menționată la articolul 12 alineatul (2) până la 8 aprilie 2007. Documentul de orientare menționat mai specifică, după caz, testele la care ar trebui să se aplice principiile bunei practici de laborator.

3. Autoritatea competentă a statului membru care primește cererile pentru derogare în conformitate cu alineatele (1) și (2) examinează cererile, evaluează conformitatea acestora cu condițiile de derogare și informează Comisia cu privire la rezultate în termen de șase luni de la primirea cererii complete.

În cazul în care autoritatea competentă a statului membru apreciază că este necesar pentru evaluarea riscului pe care poate să-l provoace o substanță și/sau un preparat, solicită, în termen de trei luni de la primirea cererii, informații suplimentare, verificarea și/sau teste de confirmare referitoare la substanțele și/sau preparatele respective sau la produsele rezultate în urma transformării acestora, pentru care a primit notificări sau informații conform prezentului regulament. Intervalul de timp necesar pentru evaluarea dosarului de către autoritatea competentă a statului membru începe să curgă numai după completarea dosarului cu informațiile suplimentare. În cazul în care informațiile solicitate nu sunt oferite în termen de 12 luni, cererea se consideră incompletă și nu mai este valabilă. În acest caz nu se aplică articolul 6 alineatul (2).

În cazul în care se cer informații suplimentare despre metaboliți, ar trebui să se utilizeze strategii de testare în trepte pentru a garanta utilizarea maximă a metodelor de test *in-vitro* și a altor metode de testare care nu utilizează animale.

4. Pe baza, în special, a evaluării realizate de statele membre, Comisia poate să acorde o derogare conform procedurii menționate la articolul 12 alineatul (2). După caz, înaintea acordării acestei derogări, Comisia procedează la o evaluare suplimentară a elementelor indicate la alineatul (3) din prezentul articol. Comisia decide în termen de 12 luni de la primirea evaluării de la statul membru, cu excepția situației din Decizia 1999/468/CE articolul 5 alineatele (4) și (6), pentru care termenul este de 18 luni.

5. Aceste derogări pot să permită, să limiteze sau să restrângă în mod serios introducerea pe piață și utilizarea agenților tensioactivi drept componente ale detergenților, în funcție de rezultatele evaluării complementare a riscurilor, definite la anexa IV. Acestea pot să includă o perioadă de retragere progresivă pentru introducerea pe piață și utilizarea agenților tensioactivi drept componente în detergenți. Comisia poate să revizuiască o derogare de îndată ce dispune de informații care să justifice o revizuire semnificativă a documentației tehnice ce însoțește cererea de derogare. În acest sens, producătorul prezintă Comisiei, la cerere, o documentație tehnică actualizată, referitoare la elementele menționate de anexa IV punctul (2). Pe baza acestor informații actualizate, Comisia poate să decidă prelungirea, modificarea sau revocarea derogării. Alineatele (1)-(4) și (6) din prezentul articol și articolul 6 se aplică *mutatis mutandis*.

6. Comisia publică lista agenților tensioactivi pentru care s-a obținut derogare, împreună cu condițiile sau limitările de utilizare corespunzătoare, conform anexei V.

Articolul 6

Condiții pentru acordarea derogării

1. În cazul în care Comisia ia în considerare acordarea unei derogări, aceasta procedează conform procedurii menționate la articolul 12 alineatul (2) și pe baza criteriilor următoare:

- utilizarea mai degrabă în aplicații slab dispersive, decât în aplicații puternic dispersive;
- utilizarea numai în aplicații industriale și/sau instituționale specifice;

- riscul pentru mediu sau pentru sănătate, prezentat de volumul de vânzări și de modul de utilizare în întreaga Comunitate este scăzut în comparație cu avantajele socio-economice, inclusiv siguranța alimentelor și standardele de igienă.
2. Atât timp cât Comisia nu hotărăște cu privire la o cerere de derogare, introducerea pe piață și utilizarea agentului tensioactiv în cauză se pot continua, cu condiția ca producătorul să poată prezenta dovezi că agentul tensioactiv se utiliza deja pe piața comunitară la data intrării în vigoare a prezentului regulament și că cererea de derogare s-a făcut în termen de doi ani de la data respectivă.
 3. În cazul în care Comisia refuză acordarea unei derogări, o face în termen de 12 luni de la primirea evaluării, menționate la articolul 5 alineatul (3), de la un stat membru, cu excepția cazului în care se aplică articolul 5 alineatele (4) și (6) din Decizia 1999/468/CE, când termenul este de 18 luni. Se poate stabili o perioadă de tranziție în care să se procedeze la o retragere progresivă de pe piață și din uz a agentului tensioactiv în cauză. Perioada de tranziție este de maxim doi ani de la data hotărârii Comisiei.
 4. Comisia publică la anexa VI lista agenților tensioactivi identificați că nu respectă prezentul regulament.

Articolul 7

Testarea agenților tensioactivi

Toate testele menționate la articolele 3 și 4 și la anexele II, II, IV și VIII se realizează conform standardelor menționate de anexa I.1 și conform cerințelor de testare prevăzute de Regulamentul (CEE) nr. 793/93 articolul 10 alineatul (5). În acest sens, este suficient să se aplice fie standardul EN ISO/CEI, fie principiile bunei practici de laborator, cu excepția acelor teste pentru care principiile bunei practici de laborator au devenit obligatorii. Pentru agenții tensioactivi utilizați în detergenții care au fost introduși pe piață înainte de intrarea în vigoare a standardului menționat anterior, se pot accepta, de la caz la caz, testele existente care s-au realizat cu utilizarea celor mai bune cunoștințe științifice disponibile și după un standard comparabil cu cele menționate la anexa I. Producătorul sau statul membru poate să prezinte Comisiei orice caz asupra căruia există îndoieli sau un litigiu. Atunci se ia o decizie conform procedurii stabilite la articolul 12 alineatul (2).

Articolul 8

Obligațiile statelor membre

1. Statele membre numesc autoritatea sau autoritățile competente însărcinate cu transmiterea și schimbul de informații referitoare la aplicarea prezentului regulament și informează Comisia cu privire la denumirea și adresa completă a autorităților respective.
2. Fiecare stat membru comunică celorlalte state membre și Comisiei lista cu denumirea și adresa completă a laboratoarelor acreditate care sunt competente și autorizate să realizeze testele prevăzute de prezentul regulament. Statele membre prezintă dovada competenței laboratoarelor menționate anterior conform standardului EN ISO/CEI 17025 menționat de anexa I.1. Cerința menționată se consideră îndeplinită în cazul în care statul membru verifică conformitatea laboratoarelor cu principiile bunei practici de laborator conform Directivei 2004/9/CE articolul 2.

3. În cazul în care autoritatea competentă a unui stat membru are motive să estimeze că un laborator acreditat nu are competența menționată la alineatul (2), aceasta sesizează comitetul menționat la articolul 12 cu privire la acest subiect. În cazul în care Comisia decide că laboratorul nu are competența necesară, denumirea laboratorului acreditat se elimină din lista menționată la alineatul (4). Se aplică articolul 15 alineatul (2), cu excepția cazului laboratoarelor care fac dovada respectării cerințelor bune practici de laborator, pentru care se aplică dispozițiile cu privire la neconformitate din Directiva 2004/9/CE, articolele 5 și 6.

4. Comisia publică anual listele cu autoritățile competente menționate la alineatul (1) și cu laboratoarele acreditate menționate la alineatul (2) în *Jurnalul Oficial al Uniunii Europene* în măsura în care intervin schimbări.

Articolul 9

Informațiile pe care trebuie să le furnizeze producătorii

1. Fără a aduce atingere articolului 17 din Directiva 1999/45/CE, producătorii care introduc pe piață substanțele și/sau preparatele specificate în prezentul regulament pun la dispoziția autorităților competente ale statelor membre următoarele:

- informații privind unul sau mai multe rezultate ale testelor menționate de anexa III;
- pentru acei agenți tensioactivi care dau rezultate negative la testele menționate de anexa III și care fac obiectul unei cereri de derogare conform articolului 5:
 - (i) o documentație tehnică privind rezultatele testelor menționate de anexa II,
 - (ii) o documentație tehnică privind rezultatele testelor și informațiile menționate de anexa IV.

2. Ori de câte ori substanțele și/sau preparatele specificate în prezentul regulament sunt introduse pe piață, producătorul este responsabil de realizarea corectă a testelor pertinente menționate anterior. De asemenea, producătorul trebuie să facă disponibilă documentația privind testele realizate pentru a dovedi că respectă prezentul regulament și că este abilitat să beneficieze de drepturile de proprietate referitoare la rezultatele testelor, cu excepția acelor rezultate ale testelor care sunt deja de domeniul public.

3. Producătorii care introduc pe piață preparatele specificate de prezentul regulament pun la dispoziția oricărui membru al personalului medical, la cerere, fără întârziere și cu titlu gratuit, o fișă tehnică a componentelor, stipulată în anexa VII C.

Aceasta nu aduce atingere dreptului unui stat membru de a solicita ca această fișă tehnică să fie transmisă unui anumit organism public specific pe care statul membru l-a numit pentru a furniza aceste informații personalului medical.

Organismul public specific și personalul medical respectă caracterul confidențial al informațiilor conținute în fișa tehnică, utilizată numai în scopuri medicale.

Articolul 10

Măsurile de control

1. Autoritățile competente ale statelor membre pot să aplice detergenților introduși pe piață, după caz, toate măsurile de control necesare pentru a asigura conformitatea produsului cu dispozițiile prezentului regulament. Metodele de referință sunt metodele de testare și analitice

menționate de anexa VIII. Măsurile de control menționate nu-i obligă pe producători la repetarea testelor realizate de laboratoarele care îndeplinesc condițiile indicate la articolul 8 alineatul (2) sau la plata testelor repetate sau suplimentare, cu condiția ca testul inițial să dovedească conformitatea detergenților sau a agenților tensioactivi, utilizați drept componente ale detergenților, cu prezentul regulament.

2. În cazul în care există temerea că un test realizat conform metodelor specificate în anexele II, III, IV sau VIII a dat rezultate pozitive false, autoritățile competente ale statului membru informează Comisia cu privire la aceasta și Comisia verifică, în conformitate cu procedura stabilită la articolul 12 alineatul (2), rezultatele respective și ia măsurile necesare.

Articolul 11

Etichetarea

1. Dispozițiile prezentului articol nu aduc atingere dispozițiilor referitoare la clasificarea, ambalarea și etichetarea substanțelor și preparatelor periculoase din Directivele 67/548/CEE și 1999/45/CE.

2. Informațiile prezentate în continuare trebuie să apară cu caractere lizibile, vizibile și indelebile pe ambalajul în care se introduce detergențul pentru comercializare către consumator:

(a) denumirea și denumirea comercială a produsului;

(b) Numele sau denumirea comercială ori marca de comerț și adresa completă și numărul de telefon al părții responsabile cu introducerea produsului pe piață;

(c) Adresa, adresa de e-mail, în cazul în care există, precum și numărul de telefon de la care se poate obține fișa tehnică menționată la articolul 9 alineatul (3).

Aceleași informații trebuie să apară pe toate documentele care însoțesc detergenții transportați în vrac.

3. Ambalajul detergenților trebuie să indice conținutul, conform specificațiilor prevăzute de anexa VII A. Acesta trebuie să indice, de asemenea, instrucțiuni de utilizare și măsuri de precauție speciale, după caz.

4. În plus, ambalajul detergenților comercializați publicului larg, destinați utilizării ca detergenți de rufe, poartă informațiile prevăzute de anexa VII B.

5. În cazul în care un stat membru are o cerință națională de etichetare în limba sau limbile naționale, producătorul și distribuitorul respectă cerința respectivă pentru informațiile specificate la alineatele (3) și (4).

6. Alineatele (1) – (5) nu aduc atingere normelor naționale existente, conform cărora reprezentările grafice ale fructelor care pot să inducă în eroare utilizatorul cu privire la utilizarea produselor lichide nu trebuie să figureze pe ambalajele în care se introduc detergenții pentru a fi comercializați consumatorului.

Articolul 12

Procedura comitetului

1. Comisia este asistată de un comitet.
2. În cazul în care se face trimitere la prezentul alineat, se aplică articolele 5 și 7 din Decizia 1999/468/CE, având în vedere dispozițiile de la articolul 8.

Termenul prevăzut la articolul 5 alineatul (6) din Decizia 1999/468/CE se stabilește la trei luni.

3. Comitetul își stabilește regulamentul de procedură.

Articolul 13

Adaptarea anexelor

1. Modificările necesare pentru adaptarea anexelor se adoptă conform procedurii menționate la articolul 12 alineatul (2) și utilizează, ori de câte ori este posibil, standardele europene.
2. În special modificările sau adăugările necesare pentru aplicarea normelor prezentului regulament la detergenții pe bază de solvenți se adoptă în conformitate cu procedura menționată la articolul 12 alineatul (2).

Articolul 14

Clauza privind libera circulație

Statele membre nu interzic, restrâng sau împiedică introducerea pe piață a detergenților și/sau a agenților tensioactivi pentru detergenți care respectă cerințele prezentului regulament, din motive enumerate în prezentul regulament.

Până la o altă armonizare, statele membre pot să mențină sau să stabilească norme naționale referitoare la utilizarea fosfaților în detergenți.

Articolul 15

Clauza de salvagardare

1. În cazul în care un stat membru are motive justificate să considere că un anumit detergent, deși respectă cerințele prezentului regulament, constituie un risc pentru siguranța sau sănătatea oamenilor sau a animalelor sau un risc pentru mediu, poate să interzică temporar introducerea detergentului respectiv pe piață pe teritoriul său sau să-l supună temporar unor condiții speciale.

Statul membru informează de îndată celelalte state membre și Comisia cu privire la aceasta și prezintă motivele deciziei sale.

2. După consultarea statelor membre sau, după caz, a comitetului tehnic sau științific competent al Comisiei, se adoptă o decizie în termen de nouăzeci de zile, conform procedurii menționate la articolul 12 alineatul (2).

Articolul 16

Revizuirea

1. Până la 8 aprilie 2007, Comisia procedează la evaluare și prezintă un raport cu privire la aceasta și, după caz, prezintă o propunere legislativă privind utilizarea fosfaților în vederea unei retrageri progresive sau restricții care se impune la aplicațiile specifice.
2. Până la 8 aprilie 2009, Comisia realizează o revizuire a aplicării prezentului regulament, acordând o atenție deosebită biodegradabilității agenților tensioactivi, procedează la evaluare și prezintă un raport privind aceasta și, după caz, prezintă propuneri legislative referitoare la:
 - biodegradarea anaerobă,
 - biodegradarea principalelor componente organice care nu sunt agenți tensioactivi din detergenți.

Articolul 17

Legislația ce urmează să fie abrogată

1. Următoarele directive se abrogă cu efect de la 8 octombrie 2005.
 - Directiva 73/404/CEE;
 - Directiva 73/405/CEE;
 - Directiva 82/242/CEE;
 - Directiva 82/243/CEE și
 - Directiva 86/94/CEE.
2. Recomandarea 89/542/CEE se abrogă cu efect de la 8 octombrie 2005.
3. Trimiterile la directivele abrogate se interpretează ca trimiteri la prezentul regulament.
4. În ziua intrării în vigoare a prezentului regulament, statele membre abrogă actele cu putere de lege și actele administrative adoptate în conformitate cu directivele prevăzute la alineatul (1) sau cu recomandarea menționată la alineatul (2).

Articolul 18

Sanțiuni

1. Până la 8 octombrie 2005, statele membre adoptă:
 - măsurile juridice sau administrative corespunzătoare care să se aplice în cazul încălcării prezentului regulament și
 - sancțiunile de descurajare, eficiente și proporționale pentru orice caz de încălcare.

Acestea includ măsuri care permit statelor membre să rețină transporturile de detergenți care nu respectă dispozițiile prezentului regulament.

2. Statele membre informează de îndată Comisia cu privire la aceasta.

Articolul 19

Intrarea în vigoare

Prezentul regulament intră în vigoare la 8 octombrie 2005.

Prezentul regulament este obligatoriu în toate elementele sale și se aplică direct în toate statele membre.

Adoptat la Strasbourg, 31 martie 2004.

Pentru Parlamentul European
Președintele
P. COX

Pentru Consiliu
Președintele
D. ROCHE

ANEXA I

Standarde de acreditare, bună practică de laborator și protecția animalelor referitoare la laboratoarele competente și autorizate să furnizeze serviciul necesar pentru verificarea conformității detergenților cu cerințele prezentului regulament și cu anexele acestuia

1. Standardele aplicabile la nivelul laboratoarelor:

EN ISO/CEI 17025, Cerințele generale referitoare la competența laboratoarelor de testare și etalonare;

Directiva 2004/10/CE;

Directiva 86/609/CEE a Consiliului.

2. Standarde aplicabile la nivelul organismelor de acreditare și al autorităților care monitorizează buna practică de laborator:

EN 45003, Sisteme de acreditare a laboratoarelor de etalonare și încercări. Condiții generale pentru funcționare și recunoaștere;

Directiva 2004/9/CE.

ANEXA II

METODE DE TESTARE A BIODEGRADABILITĂȚII PRIMARE LA AGENȚII TENSIOACTIVI DIN DETERGENȚI

Biodegradabilitatea primară se măsoară prin determinarea, în lichidele biodegradate, a nivelului rezidual al agenților tensioactivi de bază. Prezenta anexă începe o listă a metodelor de testare comune tuturor claselor de agenți tensioactivi și enumeră ulterior la pozițiile A – D procedurile de testare analitice specifice fiecărei clase de agenți tensioactivi.

Criteriul de reușită a testului de biodegradabilitate primară este un nivel de cel puțin 80%, măsurat conform metodelor de testare prezentate în continuare.

Metoda de referință pentru testarea în laborator a agenților tensioactivi specificată în prezentul regulament se bazează pe procedura testului de confirmare din metoda OCDE, descrisă în anexa VIII.1. Sunt permise modificări ale procedurii testului de confirmare, cu condiția să respecte EN ISO 11733.

Metode de testare

- (1) Metoda OCDE publicată în raportul tehnic al OCDE din 11 iunie 1976 privind „Modelul propus pentru determinarea biodegradabilității agenților tensioactivi din detergenții sintetici”.
- (2) Metoda utilizată în Franța, aprobată de „*arrêté du 24 décembre 1987*” publicat în *Journal officiel de la République française* din 30 decembrie 1987, p. 15385 și de standardul NF 73-260 din iunie 1981, publicat de *Association française de normalisation* (AFNOR).
- (3) Metoda utilizată în Germania, stabilită de „*Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln*” din 30 ianuarie 1977, publicată în *Bundesgesetzblatt* din 1977, partea I, p. 244, prevăzută de Regulamentul de modificare a Regulamentului din 4 iunie 1986, publicat în *Bundesgesetzblatt* din 1986, partea I, p. 851.
- (4) Metoda utilizată în Regatul Unit, denumită „Porous Pot Test” și descrisă în Raportul Tehnic nr. 70 (1978) al Water Research Centre,
- (5) „Procedura testului de confirmare” din metoda OCDE, descrisă la anexa VIII.1 (inclusiv posibilele modificări ale condițiilor de aplicare, propuse în EN ISO 11733). Aceasta este și metoda de referință care se utilizează pentru soluționarea litigiilor.

A. METODE ANALITICE PENTRU AGENȚII TENSIOACTIVI ANIONICI

În teste, determinarea agenților tensioactivi anionici se realizează prin analiza cu substanța activă la albastru de metilen (MBAS) conform criteriilor stabilite în anexa VIII.2. Pentru acei agenți tensioactivi anionici care nu reacționează la metoda MBAS menționată anterior sau în cazul în care, din motive de eficiență sau precizie, se consideră că sunt mai potrivite, se aplică analizele instrumentale specifice corespunzătoare cum ar fi cromatografia lichidă de înaltă

performanță (HPLC) sau gaz-cromatografia (GC). Producătorul furnizează autorităților competente ale statelor membre, la cerere, probe ale agentului tensioactiv pur respectiv.

B. METODE ANALITICE PENTRU AGENȚII TENSIOACTIVI NEIONICI

În teste, determinarea agenților tensioactivi neionici se realizează prin metoda de analiză a substanței active la bismut (BiAS), conform procedurii analitice stabilite la anexa VIII.3.

Pentru acei agenți tensioactivi neionici care nu reacționează la metoda BiAS menționată anterior sau în cazul în care, din motive de eficiență sau precizie, se consideră că sunt mai potrivite, se aplică analizele instrumentale specifice corespunzătoare cum ar fi cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC) sau gaz-cromatografia (GC). Producătorul furnizează autorităților competente ale statelor membre, la cerere, probe ale agentului tensioactiv pur respectiv.

C. METODE ANALITICE PENTRU AGENȚII TENSIOACTIVI CATIONICI

În teste, determinarea agenților tensioactivi cationici se realizează prin metoda de analiză a substanței active la albastru de disulfoniu (DBAS), conform următoarelor proceduri DBAS:

Metoda utilizată în Republica Federală Germania, (1989) DIN 38 409 – Ausgabe: 1989-07.

Pentru acei agenți tensioactivi cationici care nu reacționează la metoda de testare menționată anterior sau în cazul în care, din motive de eficiență sau precizie (acest lucru trebuie să fie justificat), se consideră că sunt mai potrivite, se aplică analizele instrumentale specifice corespunzătoare cum ar fi cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC) sau gaz-cromatografia (GC). Producătorul furnizează autorităților competente ale statelor membre, la cerere, probe ale agentului tensioactiv pur respectiv.

D. METODE ANALITICE PENTRU AGENȚII TENSIOACTIVI AMFOTERI

În teste, determinarea agenților tensioactivi amfoteri se realizează prin analiză conform procedurilor prezentate în continuare:

1. În cazul în care sunt absenți cei cationici,

Metoda utilizată în Republica Federală Germania, (1989) DIN 38 409 -Teil 20.

2. Altfel:

Metoda Orange II (Boiteux, 1984).

Pentru acei agenți tensioactivi amfoteri care nu reacționează la metodele de testare menționate anterior sau în cazul în care, din motive de eficiență sau precizie (acest lucru trebuie să fie justificat), se consideră că sunt mai potrivite, se aplică analizele instrumentale specifice corespunzătoare cum ar fi cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC) sau gaz-cromatografia (GC). Producătorul furnizează autorităților competente ale statelor membre, la cerere, probe ale agentului tensioactiv pur respectiv.

ANEXA III

METODE DE TESTARE A BIODEGRADABILITĂȚII FINALE (MINERALIZĂRII) LA AGENȚII TENSIOACTIVI DIN DETERGENȚI

- A. Metoda de referință pentru testarea în laborator a biodegradabilității finale a agenților tensioactivi specificată în prezentul regulament se bazează pe standardul EN ISO 14593: 1999 (testul headspace CO₂).

Se consideră că agenții tensioactivi din detergenți sunt biodegradabili în cazul în care nivelul biodegradabilității (mineralizării) măsurate conform uneia din cele cinci teste prezentate în continuare¹ este de cel puțin 60% în termen de douăzeci și opt de zile:

1. Standardul EN ISO 14593: 1999. Calitatea apei. – Evaluarea biodegradabilității aerobe finale a compușilor organici în mediu apos. – Metoda de analiză a carbonului anorganic din vasele sigilate (testul headspace CO₂). Nu se recurge la preadaptare. Nu se aplică principiul ferestrei de zece zile. (Metodă de referință).
2. Metoda din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.4-C [Degajarea bioxidului de carbon (CO₂) -testul Sturm modificat]: Nu se recurge la preadaptare. Nu se aplică principiul ferestrei de zece zile.
3. Metoda din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.4-E (Sticlă închisă): Nu se recurge la preadaptare. Nu se aplică principiul ferestrei de zece zile.
4. Metoda din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.4-D (Respirometrie manometrică): Nu se recurge la preadaptare. Nu se aplică principiul ferestrei de zece zile.
5. Metoda din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.4-F (MITI: Ministerul Comerțului Internațional și al Industriei din Japonia): Nu se recurge la preadaptare. Nu se aplică principiul ferestrei de zece zile.

- B. În funcție de caracteristicile fizice ale agentului tensioactiv, se poate utiliza una dintre metodele enumerate în continuare, în cazul în care există o justificare corespunzătoare². Ar trebui subliniat că, la aceste metode, criteriul de reușită de cel puțin 70% se consideră echivalent cu criteriul de reușită de cel puțin 60% menționat la metodele enumerate la punctul A. Oportunitatea alegerii metodelor enumerate în continuare se stabilește pe baza unei confirmări de la caz la caz, conform articolului 5 din prezentul regulament.

1. Metoda din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.4-A [Dispariția carbonului organic dizolvat (COD)]: Nu se recurge la preadaptare. Nu se aplică principiul ferestrei de zece zile. Criteriul de reușită pentru biodegradabilitatea măsurată conform acestor teste este de cel puțin 70% în termen de douăzeci și opt de zile.

¹Cele cinci încercări menționate au fost identificate ca cele mai potrivite pentru surfactanți.

²Metodele cu COD pot să dea rezultate privind eliminarea și nu biodegradarea finală. S-ar putea ca respirometria manometrică și MITI să nu fie potrivite în unele cazuri, datorită concentrației mari a testului inițial, care ar putea să aibă un efect de inhibare.

2. Metoda din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.4-B (Metoda OCDE de screening, modificată – dispariția COD): Nu se aplică principiul ferestrei de zece zile. Criteriul de reușită pentru biodegradabilitatea măsurată conform acestor teste este de cel puțin 70% în termen de douăzeci și opt de zile.

N.B. – Toate metodele menționate anterior, luate din Directiva 67/548/CEE a Consiliului, se mai pot găsi în publicația „Clasificarea, ambalarea și etichetarea substanțelor periculoase din Uniunea Europeană”, partea a 2-a: „Metode de testare”. Comisia Europeană 1997. ISBN 92-828-0076-8.

ANEXA IV

EVALUAREA COMPLEMENTARĂ A RISCURILOR PREZENTATE DE AGENȚII TENSIOACTIVI DIN DETERGENȚI

Pentru acei agenți tensioactivi pentru care există o evaluarea a riscurilor pentru mediu în contextul Directivei 93/67/CEE sau al Regulamentului (CEE) nr. 793/93 și al Regulamentului (CE) nr. 1488/94, precum și al documentelor de orientare tehnică, evaluarea respectivă a riscului se consideră împreună cu evaluarea complementară a riscului, efectuată în cadrul prezentului regulament.

Evaluarea complementară a riscurilor efectuată în cadrul prezentului regulament, pentru cazul în care este posibilă producerea unor metaboliți recalcitranți, este luată în considerare în contextul evaluărilor realizate pe baza Directivei 93/67/CEE sau a Regulamentului (CEE) nr. 793/93. Evaluarea respectivă trebuie să se realizeze de la caz la caz, în special pe baza rezultatelor testelor menționate de partea 3.

Studiul va avea ca obiect componenta acvatică a mediului. Comitetul menționat la articolul 12 alineatul (2) poate, de la caz la caz, să solicite informații suplimentare referitoare la problemele specifice evaluării riscurilor. Informațiile suplimentare ar putea să includă alte componente ale mediului cum ar fi nămolul de epurare și solul. Se adoptă o procedură în trepte, referitoare la informațiile solicitate pentru documentația tehnică menționată la articolele 5 și 9. Documentația conține cel puțin informațiile descrise la punctele (1), (2) și (3) prezentate în continuare.

Cu toate acestea, pentru scăderea numărului de teste, în special pentru a evita testele inutile pe animale, studiile suplimentare enumerate la punctul (4.2.2) ar trebui să se solicite numai în cazul în care aceste informații sunt necesare și proporționale. În cazul unui litigiu referitor la cantitatea de informații suplimentare necesare, se poate adopta o decizie în conformitate cu procedura stabilită la articolul 12 alineatul (2).

Conform indicațiilor din articolul 3, orientările incluse în prezenta anexă pentru decizia de derogare se pot adapta, după caz, pe baza experienței acumulate.

1. *Identitatea agentului tensioactiv (conform dispozițiilor stabilite în Directiva 67/548/CEE anexa VII.A)*
 - 1.1. Denumirea
 - 1.1.1. Denumirile din nomenclatura IUPAC
 - 1.1.2. Alte denumiri
 - 1.1.3. Numărul CAS și denumirea CAS (după caz)
 - 1.1.4. Numerele EINECS¹ sau ELINCS² (după caz)
 - 1.2. Formula moleculară și structurală

¹ Inventarul european al substanțelor (chimice) existente introduse pe piață.

² Lista europeană a substanțelor chimice notificate.

1.3. Compoziția agentului tensioactiv

2. *Informații privind agentul tensioactiv*

2.1. Cantitățile de agent tensioactiv utilizate în detergenți

2.2. Informațiile privind modalitățile de utilizare oferite la prezentul punct sunt suficiente pentru a permite o estimare aproximativă, dar realistă, a funcției și a expunerii mediului la agentul tensioactiv utilizat în detergenți. Acestea includ următoarele:

- importanța aplicării (valoarea socială),
- condițiile de utilizare (scenariul degajării),
- volumul utilizat,
- disponibilitatea și potrivirea alternativelor (aspecte de performanță și economice),
- evaluarea informațiilor importante referitoare la mediu.

3. *Informații privind potențialii metaboliți recalcitrați*

Se furnizează informații privind toxicitatea lichidelor rezultate din teste. În cazul în care nu există date privind identitatea reziduurilor, se pot solicita informațiile menționate la punctul (4.2.1), în funcție de riscul potențial, importanța și cantitatea agentului tensioactiv utilizat în detergenți. În cazurile de conflict referitoare la aceste informații, se poate adopta o decizie în conformitate cu procedura stabilită la articolul 12 alineatul (2).

4. *Studii suplimentare*

4.1. Teste de biodegradabilitate

4.1.1. Inoculator preadaptat

Oricare din testele descrise în anexa III se pot efectua cu un inoculator preadaptat pentru a oferi dovada importanței preadaptării pentru agent tensioactiv.

4.1.2. Testele de biodegradabilitate intrinsecă

Trebuie să conțină cel puțin una din metodele de testare prezentate în continuare:

- metoda din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.12 (testul SCAS modificat),
- metoda din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.9 (Zahn-Wellens)

Un rezultat negativ la testul de biodegradabilitate intrinsecă ar indica o posibilă persistență care, în termeni generali, ar putea să fie considerată ca suficientă pentru a interzice introducerea pe piață a agentului tensioactiv respectiv, cu excepția cazurilor în care criteriile stabilite la articolul 6 indică faptul că refuzarea acordării unei derogări nu se justifică.

4.1.3. *Teste de simulare a biodegradabilității nămolurilor activate*

Se includ testele prezentate în continuare:

- metoda din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.10 (care include posibilele modificări ale condițiilor de funcționare propuse în EN ISO 11733).

Un rezultat negativ al testului de simulare a biodegradabilității nămolurilor activate ar indica posibilitatea eliberării de metaboliți la tratarea reziduurilor lichide, ceea ce, în termeni generali, s-ar putea considera ca o dovadă a necesității unei evaluări mai complete a riscurilor.

4.2. Controlul toxicității lichidelor rezultate din testele de biodegradare

Se furnizează informații privind toxicitatea lichidelor rezultate din teste, care conțin următoarele:

4.2.1. Datele chimice și fizice, ca:

- identitatea metabolitului (și mijloacele analitice prin care se obține);
- principalele proprietăți fizico-chimice [solubilitatea în apă, coeficientul de partiție octanol:apă (Log Po/w etc.)].

4.2.2. Efectele asupra organismelor. Testele trebuie să se realizeze în conformitate cu principiile bunei practici de laborator.

Pești: testul recomandat este cel din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.1.

Daphnia: testul recomandat este cel din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.2.

Alge: testul recomandat este cel din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.3.

Bacterii: testul recomandat este cel din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.11.

4.2.3. Degradarea:

Biotică: testul recomandat este cel din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.5.

Abiotică: testul recomandat este cel din Directiva 67/548/CEE anexa V.C.7.

Informațiile care urmează să fie furnizate se referă și la potențialul de bioconcentrare a metaboliților, precum și la partiția acestora în faza de sediment.

În plus, în cazul în care anumiți metaboliți sunt suspectați că au o activitate de perturbare a sistemului endocrin, se recomandă să se stabilească dacă aceștia pot să genereze efecte contrare, de îndată ce sunt disponibile protocoalele testelor validate de evaluare a acestor efecte contrare.

N.B. Toate testele menționate anterior se pot consulta și în publicația: Classification, Packaging and Labelling of Dangerous Substances in European Union (Clasificarea, ambalarea și etichetarea substanțelor periculoase din Uniunea Europeană); partea 2: „Metode de testare”, Comisia Europeană 1997. ISBN 92-828-0076-8.

ANEXA V

LISTA AGENȚILOR TENSIOACTIVI PENTRU CARE S-A OBȚINUT DEROGARE

Următorii agenți tensioactivi din detergenți, care dau rezultate satisfăcătoare la testele stipulate la anexa II, dar rezultate negative la testele stipulate la anexa III, se pot introduce pe piață cu ajutorul derogării stipulate la articolul 5 și în conformitate cu procedura stabilită la articolul 12 alineatul (2):

Denumirea din nomenclatura IUPAC	Numărul EINECS sau ELINCS	Numărul CAS și denumirea CAS	Limitări

„EINECS” reprezintă Inventarul european al substanțelor (chimice) existente introduse pe piață. Acest inventar conține lista definitivă a tuturor substanțelor considerate că se aflau pe piața comunitară la 18 septembrie 1981.

„ELINCS” reprezintă lista noilor substanțe în sensul Directivei 92/32/CEE a Consiliului din 30 aprilie 1992 de modificare pentru a șaptea oară a Directivei 67/548/CEE privind apropierea actelor cu putere de lege și actelor administrative referitoare la clasificarea, ambalarea și etichetarea substanțelor periculoase¹.

¹ JO L 154, 5.6.1992, p. 1.

ANEXA VI

LISTA AGENȚILOR TENSIOACTIVI A CĂROR UTILIZARE ÎN DETERGENȚI ESTE INTERZISĂ SAU LIMITATĂ

Următorii agenți tensioactivi pentru detergenți au fost identificați că nu respectă dispozițiile prezentului regulament:

Denumirea din nomenclatura IUPAC	Numărul EINECS sau ELINCS	Numărul CAS și denumirea CAS	Limitări

„EINECS” reprezintă Inventarul european al substanțelor (chimice) existente introduse pe piață. Acest inventar conține lista definitivă a tuturor substanțelor considerate că se aflau pe piața comunitară la 18 septembrie 1981.

„ELINCS” reprezintă lista noilor substanțe în sensul Directivei 92/32/CEE a Consiliului.

ANEXA VII

ETICHETAREA ȘI FIȘA TEHNICĂ A COMPONENTELOR

A. Etichetarea conținutului

La ambalajele detergenților care se vând publicului larg se aplică dispozițiile următoare cu privire la etichetare:

Se utilizează procentele în greutate cuprinse între următoarele limite:

- mai puțin de 5 %,
- 5 % sau mai mult, dar mai puțin decât 15%,
- 15 % sau mai mult, dar mai puțin de 30 %,
- 30 % și mai mult,

pentru a exprima conținutul componentelor enumerate în continuare, în cazul în care se adaugă într-o concentrație mai mare de 0,2% în greutate:

- fosfați,
- fosfonați,
- agenți tensioactivi anionici,
- agenți tensioactivi cationici,
- agenți tensioactivi amfoteri,
- agenți tensioactivi neionici,
- înălbitori pe bază de oxigen,
- înălbitori pe bază de clor,
- EDTA și sărurile sale,
- NTA (acid nitrilotriacetic) și sărurile sale,
- fenoli și fenoli halogenați,
- paradiclorobenzen,
- hidrocarburi aromatice,
- hidrocarburi alifatice,
- hidrocarburi halogenate,
- săpun,
- zeoliți,
- policarboxilați.

Se indică următoarele clase de componente, în cazul în care se adaugă, indiferent de concentrația acestora:

- enzime,
- dezinfectanți,
- agenți pentru împrăștierea culorilor,
- parfumuri.

În cazul în care se adaugă conservanți, aceștia se indică, indiferent de concentrație, utilizând, după caz, nomenclatura comună stabilită în temeiul articolului 8 din Directiva 76/768/CEE a

Consiliului din 27 iulie 1976 privind apropierea legislațiilor statelor membre cu privire la produsele cosmetice¹.

În cazul în care se adaugă ca atare, la concentrații mai mari de 0,01% în greutate, agenții de parfumare alergeni care apar pe lista substanțelor din anexa III partea 1 la Directiva 76/768/CEE, modificată de Directiva 2003/15/CE a Parlamentului European și a Consiliului² pentru a include componentele parfumate alergene din prima listă stabilită de Comitetul științific pentru cosmetice și produse nealimentare (SCCNFP) în avizul acestuia SCCNFP/0017/98, se indică cu ajutorul nomenclaturii din directiva menționată și la fel se va proceda cu orice alți agenți de parfumare care se adaugă ulterior la anexa III partea 1 la Directiva 76/768/CEE odată cu adaptarea anexei menționate la progresul tehnic.

În cazul în care SCCNFP stabilește ulterior limite ale concentrațiilor individuale în funcție de risc, Comisia propune adoptarea, conform articolului 12 alineatul (2), a acestor limite pentru înlocuirea limitei de 0,01 % menționată anterior.

Pentru detergenții destinați să fie utilizați în sectorul industrial și care nu sunt puși la dispoziția publicului larg, nu trebuie să fie îndeplinite cerințele menționate anterior, în cazul în care se furnizează informații echivalente prin intermediul fișelor tehnice, fișelor tehnice de siguranță sau într-un mod corespunzător similar.

B. Etichetarea informațiilor privind dozajul

În temeiul articolului 11 alineatul (4), pentru ambalajele detergenților care se vând publicului larg se aplică dispozițiile prezentate în continuare, referitoare la etichetare. Ambalajele detergenților care se vând publicului larg și sunt destinați a fi utilizați ca detergenți pentru rufe poartă următoarele indicații:

- Cantitățile recomandate și/sau instrucțiunile de dozare, exprimate în mililitri sau grame pentru o încărcare standard a mașinii de spălat, pentru clasele de duritate mică, medie și mare a apei și instrucțiuni pentru procesele de spălare cu unul sau două cicluri;
- Pentru detergenții de mare putere, numărul de încărcări standard ale mașinii de spălat cu țesături „normal de murdare” și, pentru detergenții pentru țesături delicate, numărul de încărcări standard ale mașinii cu țesături puțin murdare, care se pot spăla cu conținutul ambalajului atunci când se utilizează apă de duritate medie, care corespunde la 2,5 milimoli CaCO₃/l;
- În cazul în care odată cu produsul se livrează o cupă de măsurare, capacitatea acesteia trebuie să se indice în mililitri sau grame și să fie prevăzută cu marcaje care să indice doza de detergent corespunzătoare unei încărcări standard a mașinii de spălat pentru clase de duritate mică, medie și mare a apei.

Încărcările standard ale mașinii de spălat sunt de 4,5 kg țesături uscate pentru detergenții de mare putere și de 2,5 kg țesături uscate pentru detergenții de mică putere, conform definițiilor date în Decizia 1999/476/CE a Comisiei din 10 iunie 1999 de stabilire a criteriilor ecologice de acordare a etichetei ecologice comunitare pentru detergenții de rufe³. Un detergent este

¹ JO L 262, 27.9.1976, p. 169. Directivă modificată ultima dată de Directiva 2003/83/CE a Comisiei (JO L 238, 25.9.2003, p. 23).

² JO L 66, 11.3.2003, p. 26.

³ JO L 187, 20.7.1999, p. 52. Decizie modificată ultima dată de Decizia 2003/200/CE (JO L 76, 22.3.2003, p. 25).

considerat detergent de mare-putere, cu excepția cazului în care indicațiile producătorului promovează în principal utilizări care menajează țesăturile, respectiv spălarea la temperaturi joase, fibre și culori delicate.

C. Fișa tehnică a componentelor

La enumerarea componentelor în fișa tehnică menționată la articolul 9 alineatul (3) se aplică dispozițiile prezentate în continuare.

În fișa tehnică se indică denumirea detergentului și a producătorului.

Se menționează toate componentele; acestea sunt enumerate în ordinea descrescătoare a greutății și lista este subîmpărțită în funcție de limitele procentelor în greutate, după cum urmează:

- 10 % sau mai mult,
- 1 % sau mai mult, dar mai puțin decât 10 %,
- 0,1 % sau mai mult, dar mai puțin decât 1 %,
- mai puțin decât 0,1 %.

Impuritățile nu se consideră componente.

Pentru fiecare componentă se indică denumirea chimică comună sau denumirea IUPAC¹, numărul CAS și, în cazul în care există, denumirea INCI² și denumirea din Farmacopeea europeană.

D. Publicarea listei componentelor

Producătorii fac disponibilă pe o pagină de Internet fișa tehnică a componentelor menționate anterior, cu excepția următoarelor informații:

- limitele procentajelor în greutate,
- componentele parfumurilor și ale uleiurilor esențiale,
- componentele coloranților.

Obligația menționată nu se aplică detergentilor industriali sau instituționali ce conțin agenți tensioactivi sau agenților tensioactivi pentru detergenți industriali sau instituționali, pentru care este disponibilă o fișă tehnică sau o fișă de securitate.

¹ Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată.

² Nomenclatura internațională pentru componente cosmetice.

ANEXA VIII

METODE DE TESTARE ȘI METODE ANALITICE

La procedurile pentru controlul detergenților de pe piață, realizat de statele membre, se aplică următoarele metode de testare și analitice:

1. Metoda de referință (testul de confirmare)

1.1. Definiția

Prezenta metodă descrie un model de laborator de instalație nămol activat + decantor secundar care este proiectată pentru simularea tratamentului apelor uzate urbane. Condițiile descrise sunt cele din directivele care au precedat prezentul regulament. La această metodă se pot aplica condițiile de funcționare moderne îmbunătățite, în conformitate cu EN ISO 11733.

1.2. Instalația necesară pentru măsurători

Metoda de măsurare utilizează o mică instalație cu nămol activat prezentată în figura 1 și mai detaliat în figura 2. Instalația constă dintr-un vas A pentru stocarea apei uzate sintetice, o pompă dozatoare B, un vas de aerare C, un decantor D, o pompă cu aer comprimat E pentru recircularea nămolului activat și un vas F pentru colectarea apei uzate tratate.

Vasele A și F trebuie să fie din sticlă sau un material plastic potrivit și să aibă o capacitate de cel puțin douăzeci și patru de litri. Pompa B trebuie să asigure o alimentare constantă a vasului de aerare cu apă uzată; în condiții normale, vasul de aerare conține trei litri de amestec lichid. Un cub sinterizat de aerare G este suspendat în vasul C la vârful conului. Cantitatea de aer suflat prin aerator se controlează cu ajutorul unui debitmetru H.

1.3. Apa uzată sintetică

Pentru test se utilizează o apă uzată sintetică. În fiecare litru de apă curentă se dizolvă următoarele:

- 160 mg peptonă;
- 110 mg extract de carne;
- 30 mg uree, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
- 7 mg clorură de sodiu, NaCl ;
- 4 mg clorură de calciu, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- 2 mg sulfat de magneziu, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- 28 mg fosfat acid de potasiu, K_2HPO_4
- și 10 ± 1 mg agent tensioactiv.

Apa uzată sintetică se prepară proaspăt în fiecare zi.

1.4. Pregătirea probelor

Agenții tensioactivi care nu fac parte dintr-un preparat se analizează ca atare. Pentru prepararea apei uzate sintetice (1.3) trebuie să se determine conținutul de substanță activă din probele de agent tensioactiv.

1.5. *Funcționarea instalației*

Inițial, se umple vasul de aerare C și decantorul D cu apă uzată sintetică. Vasul D ar trebui să se fixeze la o înălțime, astfel încât vasul de aerare C să conțină un volum de trei litri. Inocularea se realizează prin introducerea a 3 ml de apă uzată secundară de bună calitate, proaspăt colectată de la o instalație de tratare a apelor uzate, predominant domestice. Apa uzată trebuie să se păstreze în condiții aerobe în intervalul de timp dintre prelevarea probelor și utilizare. Apoi, se pun în funcțiune aeratorul G, pompa cu aer comprimat E și cea dozatoare B. Apa uzată sintetică trebuie să treacă prin vasul de aerare C cu un debit de un litru pe oră; în acest fel se obține un timp mediu de reținere de trei ore.

Debitul de aer ar trebui reglat astfel încât conținutul vasului C să fie menținut constant în suspensie și conținutul de oxigen dizolvat să fie de cel puțin 2 mg/l. Trebuie prevenită spumarea prin mijloace adecvate. Nu este permisă utilizarea agenților antispumanți care inhibă nămolul activat sau conțin agenți tensioactivi. Pompa cu aer comprimat E trebuie să fie reglată astfel încât să asigure recircularea continuă și regulată a nămolul activat din decantor în vasul de aerare C. Nămolul care se acumulează în jurul vârfului vasului de aerare C, la baza decantorului D sau în circuitul circulației se readuce în circulație cel puțin o dată pe zi prin periere sau prin orice alte mijloace corespunzătoare. În cazul în care nămolul nu reușește să sedimenteze, capacitatea de sedimentare a acestuia poate să fie crescută prin adăugarea unor porțiuni de 2 ml de soluție 5 % de clorură ferică, care se repetă, dacă este necesar.

Apa uzată din decantorul D se acumulează în vasul F timp de douăzeci și patru de ore, după care se ia o probă după o ușoară amestecare. Apoi vasul F trebuie curățat cu grijă.

1.6. *Controlul instalației pentru măsurători*

Conținutul de agent tensioactiv (mg/l) din apa uzată sintetică se determină chiar înainte utilizării.

Conținutul de agent tensioactiv (mg/l) din apa uzată colectată în douăzeci și patru de ore în vasul F ar trebui să se determine analitic prin aceeași metodă, imediat după colectare: în caz contrar, probele trebuie să fie conservate, de preferință prin congelare. Concentrațiile trebuie să se determine cu o precizie de 0,1 mg/l agent tensioactiv.

Pentru a verifica eficiența funcționării, cel puțin de două ori pe săptămână, se măsoară consumul chimic de oxigen (COD) sau carbonul organic dizolvat (DOC) în apa uzată filtrată pe fibre de sticlă, acumulată în vasul F și în apa uzată sintetică filtrată din vasul A.

Atunci când se obține o degradare zilnică a agentului tensioactiv prea uniformă, respectiv la sfârșitul perioadei inițiale prezentate în figura 3, se impune stabilizarea diminuării COD și DOC.

Conținutul de substanță uscată din nămolul activat conținut în vasul de aerare se ar trebui să se determine de două ori pe săptămână, în g/l. În cazul în care este mai mare de 2,5 g/l, excesul de nămol activat se descarcă.

Testul de degradare se realizează la temperatura camerei; aceasta ar trebui să fie menținută constantă între limitele 19 - 24°C.

1.7. *Calcularea biodegradabilității*

Degradarea, în procente, a agentului tensioactiv trebuie să se calculeze în fiecare zi pe baza conținutului de agent tensioactiv în mg/l din apa uzată sintetică și din apa uzată corespunzătoare acumulată în vasul F.

Valorile astfel obținute pentru degradabilitate ar trebui să se prezinte grafic ca în figura 3.

Degradabilitatea agentului tensioactiv ar trebui să se calculeze ca media aritmetică a valorilor obținute în douăzeci și una de zile următoare perioadei de inițiere și aclimatizare, în care degradarea a fost uniformă și instalația a funcționat fără probleme. În orice caz, perioada inițială nu ar trebui să fie mai mare de șase săptămâni.

Valorile degradării zilnice se calculează cu o precizie de 0,1 %, iar rezultatul final este apropiat de un număr întreg.

În anumite cazuri, se admite reducerea frecvenței de prelevare a probelor, dar pentru calcularea mediei este necesar să se utilizeze cel puțin paisprezece rezultate de la probe colectate în douăzeci și una de zile după perioada de inițiere.

2. **Determinarea agenților tensioactivi anionici în testele de biodegradabilitate**

2.1. *Principiu*

Metoda se bazează pe principiul formării unor săruri de culoare albastră de către colorantul cationic albastru de metilen cu agenții tensioactivi anionici (MBAS), care se pot supune extracției cu cloroform. Pentru a evita interferența, extracția se efectuează mai întâi din soluție alcalină și extractul este apoi agitat cu soluție acidă de albastru de metilen. Gradul de absorbție a fazei organice separate se măsoară fotometric la lungimea de undă a absorbției maxime de 650 nm.

2.2. *Reactivi și echipament*

2.2.1. Soluție tampon cu pH 10

Se dizolvă 24 g bicarbonat de sodiu, NaHCO_3 (p.a.) și 27 g carbonat de sodiu anhidru (Na_2CO_3) p.a. în apă deionizată și se completează până la 1 000 ml.

2.2.2. Soluție neutră de albastru de metilen

Se dizolvă 0,35 g albastru de metilen p.a. în apă deionizată și se completează până la 1 000 ml. Soluția se prepară cu cel puțin douăzeci și patru de ore înainte de utilizare.

Gradul de absorbție al fazei de cloroform din proba martor, măsurat comparativ cu cloroformul pur, nu trebuie să depășească 0,015 pentru un strat cu grosimea de 1 cm la 650 nm.

2.2.3. Soluție acidă de albastru de metilen

Se dizolvă 0,35 g albastru de metilen p.a. în 500 ml apă deionizată și se amestecă cu 6,5 ml H_2SO_4 ($d=1,84$ g/ml). Se completează până la 1 000 ml cu apă deionizată. Soluția se prepară cu cel puțin douăzeci și patru de ore înainte de utilizare. Gradul de absorbție a fazei de cloroform din proba martor, măsurat comparativ cu cloroformul pur, nu trebuie să depășească 0,015 pentru un strat cu grosimea de 1 cm la 650 nm.

2.2.4. Cloroform (triclorometan) p.a., proaspăt distilat

2.2.5. Esterul metilic al acidului dodecil benzen sulfonic

2.2.6. Soluție de hidroxid de potasiu în etanol, KOH 0,1 M

2.2.7. Etanol pur, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

2.2.8. Acid sulfuric, H_2SO_4 , 0,5 M

2.2.9. Soluție de fenolftaleină

Se dizolvă 1 g de fenolftaleină în 50 ml etanol și se adaugă 50 ml apă deionizată sub agitare continuă. Se filtrează pentru îndepărtarea precipitatului.

2.2.10. Acid clorhidric în metanol: 250 ml acid clorhidric p.a. și 750 ml metanol

2.2.11. Pâlnie de separare, 250 ml

2.2.12. Flacon gradat, 50 ml

2.2.13. Flacon gradat, 500 ml

2.2.14. Flacon gradat, 1 000 ml

2.2.15. Balon cu fundul rotund cu dop rodat, 250 ml, prevăzut cu condensator cu reflux; granule de fierbere

2.2.16. pH metru

2.2.17. Fotometru pentru măsurători la 650 nm, cu celule de 1-5 cm

2.2.18. Hârtie de filtru de grad calitativ

2.3. *Procedură*

Probele de analizat nu trebuie să se preleveze printr-un strat de spumă.

După o spălare atentă cu apă, aparatura utilizată pentru analiză se clătește cu grijă cu acid clorhidric în metanol (2.2.10) și apoi cu apă deionizată înainte de utilizare.

Se filtrează apa uzată care intră și cea care iese din instalația cu nămol activat pentru examinare imediată în momentul prelevării probelor. A se elimina primii 100 ml din filtrate.

Se introduce volumul măsurat de probă, neutralizat, dacă este necesar, într-o pâlnie de separare de 250 ml (2.2.11). Volumul de probă ar trebui să conțină 20-150 g MBAS. La un conținut mai mic de MBAS, se pot utiliza până la 100 ml de probă. În cazul în care se utilizează mai puțin de 100 ml, se completează până la 100 ml cu apă deionizată. Se adaugă la probă 10 ml soluție tampon (2.2.1), 5 ml soluție neutră de albastru de metilen (2.2.2) și 15 ml de cloroform (2.2.4). Se agită amestecul, nu prea tare, pentru uniformizare timp de un minut. După separarea fazelor, se trece stratul de cloroform într-o a doua pâlnie de separare, care conține 110 ml apă deionizată și 5 ml soluție acidă de albastru de metilen (2.2.3). Se agită amestecul timp de un minut. Se trece stratul de cloroform printr-un filtru de vată spălat în prealabil și umectat cu cloroform într-un flacon gradat (2.2.12).

Soluția alcalină și cea acidă se supun extracției de trei ori, utilizând 10 ml de cloroform pentru a doua și a treia extracție. Se filtrează amestecul de extracte cu cloroform prin același filtru de vată și se completează până la semn în flaconul de 50 ml (2.2.12) cu cloroformul utilizat la spălarea repetată a filtrului de vată. Se măsoară gradul de absorbție a soluției de cloroform cu un fotometru la 650 nm în celule de 1-5 cm comparativ cu cloroformul pur. Se efectuează o determinare martor pentru toată procedura.

2.4. *Curba de etalonare*

Se prepară o soluție de etalonare din substanța etalon - esterul metilic al acidului dodecilbenzen sulfonic (tip tetrapropilenă, greutatea moleculară 340) - după saponificare în sare de potasiu. Se calculează MBAS sub formă de dodecilbenzen sulfonat de sodiu (greutatea moleculară 348).

Se dozează cu o pipetă 400-450 mg de ester metilic al acidului dodecilbenzen sulfonic (2.2.5) cu o precizie de 0,1 mg într-un balon cu fundul rotund și se adaugă 50 ml soluție de hidroxid de potasiu în etanol (2.2.6) și câteva granule de fierbere. După montarea condensatorului cu reflux, se fierbe timp de o oră. După răcire, se spală condensatorul și cuplajul din sticlă rodată cu aproximativ 30 ml etanol și se adaugă spălările la conținutul flaconului. Se titrează soluția cu acid sulfuric comparativ cu fenolftaleina până devine incoloră. Se transferă această soluție într-un flacon gradat de 1 000 ml (2.2.14), se completează până la semn cu apă deionizată și se amestecă.

O parte din această soluție-mamă de agent tensioactiv se diluează în continuare. Se extrag 25 ml, care se transferă într-un flacon gradat de 500 ml (2.2.13), se completează până la semn cu apă deionizată și se amestecă.

Această soluție etalon conține:

$$\frac{E \times 1,023 \text{ mg MBAS per ml}}{20\,000}$$

unde E este greutatea probei în mg.

Pentru trasarea curbei de calibrare, se extrag porțiuni de 1, 2, 4, 6, 8 ml din soluția etalon și se diluează fiecare până la 100 ml cu apă deionizată. Apoi se procedează ca la punctul (2.3), inclusiv o determinare martor.

2.5. *Calcularea rezultatelor*

Cantitatea de agent tensioactiv anionic (MBAS) din probă se citește din curba de etalonare (2.4). Conținutul de MBAS din probă este dat de relația:

$$\frac{\text{mg MBAS} \times 1\,000}{V} = \text{MBAS mg/l}$$

unde: V = volumul probei analizate, ml.

Rezultatele se exprimă în dodecilbenzen sulfonat de sodiu (greutatea moleculară 348).

2.6. *Exprimarea rezultatelor*

Rezultatele se exprimă în MBAS, mg/l, cu o precizie de 0,1.

3. **Determinarea agenților tensioactivi neionici în teste de biodegradare a lichidelor**

3.1. *Principiu*

Agenții tensioactivi se concentrează și se izolează prin antrenare cu gaze. În proba analizată, cantitatea de agent tensioactiv neionic ar trebui să fie între limitele 250-800 g.

Agentul tensioactiv antrenat se dizolvă în acetat de etil.

După separarea fazelor și evaporarea solventului, agentul tensioactiv anionic se precipită în soluție apoasă cu reactiv Dragendorff modificat ($\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{acid acetic glacial}$).

Precipitatul se filtrează, se spală cu acid acetic glacial și se dizolvă în soluție de tartrat de amoniu. Bismutul din soluție se titrează potențimetric cu soluție de pirolidinditiocarbamat la pH 4-5, utilizând un electrod indicator din platină șlefuită și un electrod de referință din calomel sau argint/clorură de argint. Metoda se poate aplica la agenții tensioactivi neionici care conțin 6-30 grupe de alchilenoxid.

Rezultatul titrării se înmulțește cu factorul empiric 54 pentru exprimarea rezultatelor în nonilfenol condensat cu 10 moli de etilenoxid (NP 10).

3.2. *Reactivi și echipament*

Reactivii se prepară în apă deionizată.

3.2.1. Acetat de etil pur, proaspăt distilat.

3.2.2. Bicarbonat de sodiu, NaHCO_3 , p.a.

- 3.2.3. Acid clorhidric diluat [20 ml acid clorhidric concentrat (HCl) diluat până la 1 000 ml cu apă].
- 3.2.4. Metanol p.a., proaspăt distilat, păstrat în sticlă.
- 3.2.5. Purpură de bromocresol, 0,1 g în 100 ml metanol.
- 3.2.6. Agent de precipitare: agentul de precipitare este un amestec din două volume de soluție A și un volum de soluție B. Amestecul se păstrează în sticlă brună și se poate utiliza timp de până la o săptămână de la preparare.

3.2.6.1. Soluția A

Se dizolvă 1,7 g nitrat de bismut, $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ p.a., în 20 ml acid acetic glacial și se completează până la 100 ml cu apă. Apoi, se dizolvă 65 g iodură de potasiu p.a. în 200 ml apă. Se amestecă cele două soluții rezultate într-un flacon gradat de 1 000 ml, se adaugă 200 ml acid acetic glacial (3.2.7) și se completează până la 1 000 ml cu apă.

3.2.6.2. Soluția B

Se dizolvă 290 g clorură de bariu, $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ p. a., în 1 000 ml de apă.

- 3.2.7. Acid acetic glacial 99-100 % (concentrațiile mai mici nu sunt potrivite).
- 3.2.8. Soluție de tartrat de amoniu: amestec de 12,4 g acid tartric p.a. și 12,4 ml soluție de amoniac p.a. ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) și se completează până la 1 000 ml cu apă (sau se utilizează cantitatea echivalentă de tartrat de amoniu p.a.).
- 3.2.9. Soluție diluată de amoniac: se diluează 40 ml soluție de amoniac p.a. ($d=0,910 \text{ g/ml}$) până la 1 000 ml cu apă.
- 3.2.10. Tampon acetat etalon: se dizolvă 40 g hidroxid de sodiu solid p.a. în 500 ml apă într-un pahar și se lasă să se răcească. Se adaugă 120 ml acid acetic glacial (3.2.7). Se amestecă cu grijă, se răcește și se transferă într-un flacon volumetric de 1 000 ml. Se completează până la semn cu apă.
- 3.2.11. Soluție de pirolidinditiocarbamat (cunoscută sub denumirea de „soluție carbat”): se dizolvă 103 mg pirolidinditiocarbamat de sodiu, $\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, în aproximativ 500 ml apă, se adaugă 10 ml alcool n-amilic p.a. și 0,5 g NaHCO_3 p.a. și se completează până la 1 000 ml cu apă.
- 3.2.12. Soluție de sulfat de cupru (pentru etalonarea de la 3.2.11).

SOLUȚIA-MAMĂ

Se amestecă 1,249 g sulfat de cupru, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a., cu 50 ml acid sulfuric 0,5 M și se completează până la 1 000 ml cu apă.

SOLUȚIA ETALON

Se amestecă 50 ml sol soluție-mamă cu 10 ml H_2SO_4 0,5M și se completează până la 1 000 ml cu apă.

3.2.13. Clorură de sodiu p.a.

3.2.14. Aparat de separare prin antrenare cu gaze (vezi figura 5).

Diametrul discului sinterizat trebuie să fie egal cu diametrul interior al cilindrului.

3.2.15. Pâlnie de separare, 250 ml.

3.2.16. Agitator magnetic cu magnet de 25-30 mm.

3.2.17. Creuzet Gooch, cu diametrul bazei perforate = 25 mm, tip G4.

3.2.18. Filtru circular din fibre de sticlă, cu diametrul de 27 mm și diametrul fibrelor de sticlă de 0,3-1,5 μm .

3.2.19. Două flacoane de filtrare cu alonje și manșoane din cauciuc, de 500 și, respectiv, 250 ml.

3.2.20. Potențiomtru cu înregistrare dotat cu un electrod indicator din platină șlefuită și un electrod de referință din calomel sau argint/clorură de argint cu o gamă de măsurare de 250 mV, cu biuretă automată cu o capacitate de 20-25 ml sau un echipament manual alternativ.

3.3. *Metoda*

3.3.1. Concentrarea și separarea agenților tensioactivi

Proba apoasă se filtrează prin hârtie de filtru calitativă. Primii 100 ml de filtrat se elimină.

În aparatul de separare, spălat în prealabil cu acetat de etil, se introduce o cantitate măsurată de probă, astfel încât să conțină 250-800 g agent tensioactiv neionic.

Pentru a îmbunătăți separarea, se adaugă 100 g clorură de sodiu și 5 g bicarbonat de sodiu.

În cazul în care volumul probei este mai mare de 500 ml, se adaugă sărurile menționate, în formă solidă, în aparatul de separare și se dizolvă prin trecerea de azot sau aer prin aparat.

În cazul în care se utilizează o probă de dimensiuni mai mici, se dizolvă sărurile în 400 ml apă și apoi se adaugă în aparatul de separare.

Se adaugă apă pentru a aduce la nivelul robinetului superior.

Se adaugă cu grijă 100 ml acetat de etil deasupra apei.

Se umple sticla de spălare de pe conducta de gaz (azot sau aer) până la două treimi cu acetat de etil.

Se trece prin aparat un debit de gaz de 30-60 l/h; se recomandă utilizarea unui debitmetru. Viteza de aerare se crește treptat la început. Debitul gazului se reglează, astfel încât fazele să rămână în principal separate pentru a minimiza amestecarea fazelor cu soluția de acetat de etil în apă. Debitul de gaz se oprește după cinci minute.

În cazul în care volumul fazei organice se reduce cu mai mult de 20% prin dizolvare în apă, operația se repetă, acordând o atenție deosebită debitului de gaz.

Se transferă faza organică într-o pâlnie de separare. Se returnează apa provenită din faza apoasă din pâlnia de separare – ar trebui să fie numai câțiva ml - în aparatul de separare. Se filtrează faza de acetat de etil printr-o hârtie de filtru calitativă uscată într-un pahar de 250 ml.

Se toarnă alți 100 ml de acetat de etil în aparatul de separare și se trece din nou azot sau aer prin aparat timp de cinci minute. Se scurge faza organică în pâlnia de separare utilizată la prima separare, se elimină faza apoasă și se trece faza organică prin același filtru ca prima porțiune de acetat de etil. Se spală atât pâlnia de separare, cât și filtrul cu aproximativ 20 ml acetat de etil.

Se evaporă extractul de acetat de etil la sec folosind baie de apă (hotă de tiraj). Pentru accelerarea evaporării, se suflă ușor aer pe suprafața soluției.

3.3.2. Precipitarea și filtrarea

Se dizolvă reziduul uscat de la 3.3.1 în 5 ml metanol, se adaugă 40 ml apă și 0,5 ml HCl diluat (3.2.3) și se agită amestecul cu un agitator magnetic.

La această soluție, se adaugă 30 ml agent de precipitare (3.2.6) dintr-un cilindru gradat. Sub agitare continuă, se formează precipitatul. După agitare timp de zece minute, se lasă amestecul liniștit timp de cel puțin cinci minute.

Se filtrează amestecul prin creuzet Gooch, pe fundul căruia se așază hârtie filtru din fibre de sticlă. Se spală mai întâi filtrul sub vid cu aproximativ 2 ml acid acetic glacial. Apoi se spală, cu grijă, paharul, magnetul și creuzetul cu acid acetic glacial, din care sunt necesari aproximativ 40-50 ml. Nu este necesar transferul cantitativ pe filtru al precipitatului ce aderă pe marginea paharului, deoarece soluția precipitatului pentru titrare se întoarce în paharul de precipitare și atunci se dizolvă precipitatul rămas.

3.3.3. Dizolvarea precipitatului

Precipitatul din creuzetul de filtrare se dizolvă prin adăugare de soluție de tartrat de amoniu fierbinte (aproximativ 80°C) (3.2.8) în trei porțiuni de câte 10 ml. Se lasă fiecare porțiune în creuzet timp de câteva minute înainte de a fi absorbită prin hârtie de filtru în flacon.

Se introduce conținutul flaconului de filtrare în paharul utilizat pentru precipitare. Se spală marginile paharului cu alți 20 ml de soluție de tartrat pentru a dizolva restul precipitatului.

3.3.4. Titrarea

Se adaugă apoi 10 ml tampon acetat etalon (3.2.10), se imersează electrozii în soluție și se titrează potențiomtric cu soluție etalon „soluție carbat” (3.2.11), cu vârful biuretei imersat în soluție.

Viteza de titrare nu ar trebui să depășească 2 ml/min.

Punctul final este reprezentat de intersecția tangentelor la două fragmente ale curbei de potențial.

Ocazional, se observă că inflexiunea curbei de potențial se aplatizează; acest lucru se poate elimina prin curățirea cu grijă a electrodului de platină (prin șlefuire cu hârtie abrazivă).

3.3.5. Determinări martor

Concomitent, pe toată durata procedurii, se realizează determinări martor cu 5 ml metanol și 40 ml apă, conform instrucțiunilor de la 3.3.2. Titrarea martor ar trebui să fie sub 1 ml, în caz contrar puritatea reactivilor (3.2.3, 3.2.7, 3.2.8, 3.2.9, 3.2.10) este suspectă, în special conținutul de metale grele din aceștia și trebuie să fie înlocuiți. Martorul trebuie să se ia în considerare la calcularea rezultatelor.

3.3.6. Controlul factorului „soluției carbat”

Factorul pentru soluția carbat se determină în ziua utilizării. Pentru aceasta, se titrează 10 ml soluție de sulfat de cupru (3.2.12) cu „soluției carbat”, după adăugarea a 100 ml apă și 10 ml de tampon acetat etalon (3.2.10). În cazul în care se utilizează o cantitate de a ml, factorul f este:

$f =$

și toate rezultatele titrării se înmulțesc cu acest factor.

3.4. Calcularea rezultatelor

Fiecare agent tensioactiv neionic are un factor propriu, în funcție de compoziția sa, în special privind lungimea catenei alchenoxidului. Concentrația agentului tensioactiv neionic se exprimă în raport cu o substanță etalon – nonilfenol cu zece unități de etilenoxid (NP 10) – pentru care factorul de conversie este 0,054.

Prin utilizarea factorului menționat, cantitatea de agent tensioactiv prezent în probă se află exprimată în mg de echivalent NP 10, după cum urmează:

$$(b - c) \times f \times 0,054 = \text{mg agent tensioactiv neionic sub formă de NP 10}$$

unde:

b = volumul „soluției carbat” utilizat de probă (ml),

c = volumul „soluției carbat” utilizat de martor (ml),

f = factorul „soluției carbat”.

3.5. *Exprimarea rezultatelor*

Rezultatele se exprimă în mg/l sub formă de echivalent NP 10, cu o precizie de 0,1.

4. **Tratamentul preliminar al agenților tensioactivi anionici ce urmează să fie supuși testelor**

4.1. *Observații preliminare*

4.1.1. Tratamentul probelor

Tratamentul agenților tensioactivi anionici și al detergenților preparați, înaintea determinării biodegradabilității primare în testul de confirmare este prezentat în tabelul următor:

Produse	Tratament
Agenți tensioactivi anionici	Nici unul
Detergenți preparați	Extracție cu alcool, urmată de separarea agenților tensioactivi anionici cu schimb de ioni

Scopul extracției cu alcool constă în eliminarea componentelor anorganice și insolubile din produsul comercial, care în unele situații ar putea să perturbe testul de biodegradabilitate.

4.1.2. Procedura schimbului de ioni

Izolarea și separarea agenților tensioactivi anionici din săpun, agenți tensioactivi neionici și cationici sunt necesare pentru teste de biodegradabilitate corecte.

Acest lucru se poate realiza printr-un procedeu cu schimb de ioni care utilizează o rășină schimbătoare de anioni macroporoasă și eluenți corespunzători pentru eluție fracționată. Astfel, săpunul și agenții tensioactivi anionici și neionici se pot izola printr-o singură procedură.

4.1.3. Controlul analitic

După omogenizare, concentrația agenților tensioactivi anionici din detergenții sintetici se determină conform metodei analitice MBAS. Conținutul de săpun se determină printr-o metodă analitică corespunzătoare.

Această analiză a produselor este necesară pentru calcularea cantităților necesare pentru prepararea fracțiunilor destinate testului de biodegradabilitate.

Extracția cantitativă nu este necesară; cu toate acestea, este necesară extracția a cel puțin 80 % din agenții tensioactivi anionici. De obicei, se obține 90 % sau mai mult.

4.2. *Principiu*

Din proba omogenă (pulberi, paste și lichide deshidratate) se obține un extract cu etanol care conține agenți tensioactivi, săpun și alte componente solubile în alcool ale probei de detergent sintetic.

Extractul cu etanol se evaporă la sec, se dizolvă într-un amestec izopropanol/apă și soluția obținută se trece printr-o combinație cu schimb de cationi puternic acidă/schimb de anioni macroporos, încălzită la 50°. Temperatura menționată este necesară pentru a preveni precipitarea eventualilor acizi grași prezenți în mediile acide.

Agenții tensioactivi neionici rămân în apa uzată.

Acizii grași din săpun se separă prin extracție cu etanol ce conține CO₂. Agenții tensioactivi anionici se obțin apoi, sub formă de săruri de amoniu, prin eluție cu o soluție de bicarbonat de amoniu în amestec apă/izopropanol. Sărurile de amoniu menționate se utilizează în testul de degradare.

Agenții tensioactivi cationici, care ar putea să perturbe testul de biodegradabilitate și procedura analitică, se elimină cu schimbătorul de cationi dispus deasupra schimbătorului de anioni.

4.3. *Produse chimice și echipament*

4.3.1. Apă deionizată

4.3.2. Etanol, C₂H₅OH 95 % (v/v) (denaturant admis: metil etil cetona sau metanol)

4.3.3. Amestec izopropanol/apă (50/50 v/v):

- 50 părți în volum izopropanol, CH₃CHOHCH₃ și
- 50 părți în volum apă (4.3.1)

4.3.4. Soluție de bioxid de carbon în etanol (aproximativ 0,1% CO₂); cu ajutorul unui tub de alimentare prevăzut cu un disc sinterizat încorporat, se trece bioxid de carbon, CO₂, prin etanol (4.3.2) timp de zece minute. Se utilizează numai soluție proaspătă.

4.3.5. Soluție de bicarbonat de amoniu (60/40 v/v); 0,3 moli NH₄HCO₃ în 1 000 ml dintr-un amestec izopropanol/apă ce conține 60 părți în volum izopropanol și 40 părți în volum apă (4.3.1)

4.3.6. Schimbător de cationi (KAT); puternic acid, rezistent la alcool (50-100 mesh)

- 4.3.7. Schimbător de anioni (AAT), macroporos, Merck Lewatit MP 7080 (70-150 mesh) sau unul echivalent
- 4.3.8. Acid clorhidric, HCl 10 % (gr/gr)
- 4.3.9. Balon cu fundul rotund, de 2 000 ml, cu dop rodat și cu condensator de reflux
- 4.3.10. Filtru cu vid cu diametrul de 90 mm (cu posibilitate de încălzire) pentru hârtii de filtru
- 4.3.11. Flacon de filtrare de 2 000 ml
- 4.3.12. Coloană de schimb cu manta de încălzire și robinet: diametrul tubului interior de 60 mm și înălțimea de 450 mm (vezi figura 4)
- 4.3.13. Baie de apă
- 4.3.14. Etuvă de uscare cu vid
- 4.3.15. Termostat
- 4.3.16. Evaporator rotativ

4.4. *Prepararea extractului și separarea agenților tensioactivi anionici*

4.4.1. Prepararea extractului

Cantitatea de agenți tensioactivi necesară pentru testul de biodegradare este de aproximativ 50 g MBAS.

În mod normal, cantitatea de produs ce urmează să fie extras nu este mai mare de 1 000 g, dar s-ar putea să fie necesar să se extragă cantități suplimentare de probă. Din motive practice, cantitatea de produs utilizată ar trebui, în majoritatea cazurilor, să fie limitată la 5 000 g în prepararea extractelor pentru testul de biodegradare.

Experiența a arătat existența unor avantaje în utilizarea unei serii de extracții limitate față de o singură extracție cu o cantitate mare de produs. Cantitățile specificate pentru schimbători sunt proiectate pentru o capacitate de lucru de 600-700 mmoli de agent tensioactiv și săpun.

4.4.2. Izolarea componentelor solubile în alcool

Se adaugă 250 g de detergent sintetic ce urmează să fie analizat la 1 250 ml etanol, se încălzește amestecul până la temperatura de fierbere și se supune la reflux timp de o oră sub agitare. Se trece soluția alcoolică fierbinte printr-un filtru cu vid, cu pori mari, încălzit la 50°C și se filtrează rapid. Se spală flaconul și filtrul de vid cu aproximativ 200 ml etanol fierbinte. Se colectează filtratul și spălările filtrului într-un flacon de filtrare.

Pentru produsele sub formă de pastă sau lichid ce urmează să fie analizate, asigurați-vă că proba nu conține mai mult de 55 g agenți tensioactivi anionici și 35 g săpun. Proba menționată cântărită se supune evaporării până la sec. Se dizolvă reziduul în 2000 ml etanol și

se procedează ca în cazul anterior. Pentru pulberi cu densitate aparentă mică ($< 300 \text{ g/l}$) se recomandă creșterea proporției de etanol până la un raport de 20:1. Se evaporă filtratul etanolic la sec, de preferință cu ajutorul unui evaporator rotativ. În cazul în care este necesară o cantitate mai mare de extract, se repetă operația. Se dizolvă reziduul în 5 000 ml amestec izopropanol/apă.

4.4.3. Prepararea coloanelor schimbătoare de ioni

COLOANA SCHIMBĂTOARE DE CATIONI

Se introduc 600 ml de rășină schimbătoare de cationi (4.3.6) într-un pahar de 3 000 ml și se acoperă prin adăugarea a 2 000 ml acid clorhidric (4.3.8). Se lasă să stea cel puțin două ore, agitând din când în când.

Se decantează acidul și se transferă rășina în coloană (4.3.12) cu ajutorul apei deionizate. Coloana ar trebui să conțină un tampon din vată de sticlă.

Se spală coloana cu apă deionizată la un debit de 10-30 ml/min până la eliminarea clorurii din eluat.

Se înlocuiește apa cu 2 000 ml amestec izopropanol/apă (4.3.3) la un debit de 10-30 ml/min. Acum coloana este pregătită pentru funcționare.

COLOANA SCHIMBĂTOARE DE ANIONI

Se introduc 600 ml de rășină schimbătoare de anioni (4.3.7) într-un pahar de 3 000 ml și se acoperă prin adăugarea a 2 000 ml de apă deionizată.

Se lasă cel puțin două ore pentru umflarea rășinii.

Se transferă rășina în coloană cu ajutorul apei deionizate. Coloana ar trebui să conțină un tampon din vată de sticlă.

Se spală coloana cu soluție de bicarbonat de amoniu 0,3 M (4.3.5) până la eliminarea clorurii. Pentru aceasta sunt necesari aproximativ 5 000 ml soluție. Se repetă spălarea cu 2 000 ml apă deionizată. Se înlocuiește apa cu 2 000 ml amestec izopropanol/apă (4.3.3) la un debit de 10-30 ml/min. Acum coloana este în formă OH și pregătită pentru funcționare.

Procedura cu schimbători de ioni

4.4.4. Se conectează coloanele schimbătoare, astfel încât coloana schimbătoare de cationi să fie plasată deasupra coloanei schimbătoare de anioni.

Se încălzesc coloanele schimbătoare la 50°C , utilizând un termostat.

Se încălzesc 5 000 ml de soluție obținută conform punctului (4.4.2) la 60°C și se trece soluția prin combinația de schimbători la un debit de 20 ml/min. Se spală coloanele cu 1 000 ml amestec fierbinte de izopropanol/apă (4.3.3).

Pentru a obține agenți tensioactivi anionici (MBAS), se deconectează coloana KAT. Pentru eliminarea prin eluție a acizilor grași din săpun din coloana KAT, se utilizează 5 000 ml soluție etanol/CO₂ la 50° C (4.3.4). Se aruncă eluatul.

Apoi se elimină prin eluție MBAS din coloana AAT cu 5 000 ml soluție de bicarbonat de amoniu (4.3.5). Se evaporă eluatul la sec folosind baie de aburi sau un evaporator rotativ.

Reziduul conține MBAS (sub formă de sare de amoniu) și eventuale produse anionice care nu sunt agenți tensioactivi și care nu influențează negativ testul de biodegradare. Se adaugă apă deionizată la reziduu până se obține un volum stabilit și se determină conținutul de MBAS dintr-un alicot. Soluția se utilizează ca soluție etalon de detergenți sintetici anionici în testul de biodegradare. Soluția ar trebui să se păstreze la o temperatură mai mică de 5°C.

Regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni

4.4.5. Schimbătorul de cationi se aruncă după utilizare.

Pentru regenerarea rășinii schimbătoare de anioni, se trece prin coloană o cantitate suplimentară de soluție bicarbonat de amoniu (4.3.5) la un debit de aproximativ 10 ml/min până la eliminarea agenților tensioactivi anionici din eluat (testul cu albastru de metilen).

Apoi se trec 2 000 ml de amestec izopropanol/apă (4.3.3) prin schimbătorul de anioni pentru spălare. Schimbătorul de anioni este pregătit pentru o nouă operație.

Tratamentul preliminar al agenților tensioactivi neionici ce urmează să fie supuși testelor

5. Note preliminare

5.1. *Tratamentul probelor*

5.1.1. Tratamentul agenților tensioactivi neionici și al detergenților preparați înaintea determinării biodegradabilității primare în testul de confirmare este prezentat în tabelul următor:

Produse	Tratament
Agenți tensioactivi neionici	Nici unul
Detergenți preparați	Extracție cu alcool, urmată de separarea agenților tensioactivi neionici cu schimbător de ioni

Scopul extracției cu alcool constă în eliminarea componentelor anorganice și insolubile din produsul comercial, care în unele situații ar putea să perturbe testul de biodegradabilitate.

Procedura cu schimbători de ioni

5.1.2. Izolarea și separarea agenților tensioactivi neionici din săpun, agenți tensioactivi anionici și cationici sunt necesare pentru teste de biodegradabilitate corecte.

Acest lucru se realizează printr-un procedeu cu schimbători de ioni care utilizează o rășină schimbătoare de anioni macroporoasă și eluenți corespunzători pentru eluție fracționată. Astfel, săpunul și agenții tensioactivi anionici și neionici se pot izola printr-o singură operație.

Controlul analitic

5.1.3. După omogenizare, concentrația agenților tensioactivi anionici și neionici din detergenți se determină conform metodelor analitice MBAS și BiAS. Conținutul de săpun se determină printr-o metodă analitică corespunzătoare.

Această analiză a produsului este necesară pentru calcularea cantităților necesare pentru prepararea fracțiunilor destinate testului de biodegradabilitate.

Extracția cantitativă nu este necesară; cu toate acestea, este necesară extracția a cel puțin 80 % din agenții tensioactivi neionici. De obicei, se obține 90 % sau mai mult.

Principiu

5.2. Dintr-o probă omogenă (pulberi, paste și lichide deshidratate) se obține un extract cu etanol care conține agenți tensioactivi, săpun și alte componente solubile în alcool ale probei de detergent.

Extractul cu etanol se evaporă la sec, se dizolvă într-un amestec izopropanol/apă și soluția obținută se trece printr-o combinație de schimbător de cationi puternic acid/schimbător de anioni macroporos, încălzită la 50°. Temperatura menționată este necesară pentru a preveni precipitarea eventualilor acizilor grași prezenți în mediile acide. Agenții tensioactivi neionici se obțin din apa uzată prin evaporare.

Agenții tensioactivi cationici care ar putea să perturbe testul de degradare și metoda analitică se elimină cu schimbătorul de cationi dispus deasupra schimbătorului de anioni.

Produse chimice și echipament

5.3 Apă deionizată

5.3.1. Etanol, C₂H₅OH 95 % (v/v) (denaturant admis: metil etil cetona sau metanol)

5.3.2. Amestec izopropanol/apă (50/50 v/v):

- 50 părți în volum izopropanol, CH₃CHOHCH₃ și
- 50 părți în volum apă (5.3.1)

5.3.3. Soluție de bicarbonat de amoniu (60/40 v/v); 0,3 moli NH₄HCO₃ în 1 000 ml dintr-un amestec izopropanol/apă ce conține 60 părți în volum izopropanol și 40 părți în volum apă (5.3.1)

- 5.3.4. Schimbător de cationi (KAT); puternic acid, rezistent la alcool (50-100 mesh)
- 5.3.5. Schimbător de anioni (AAT), macroporos, Merck Lewatit MP 7080 (70-150 mesh) sau unul echivalent
- 5.3.6. Acid clorhidric, HCl 10 % (gr/gr)
- 5.3.7. Balon cu fundul rotund, de 2 000 ml, cu dop rodat și cu condensator de reflux
- 5.3.8. Filtru cu vid cu diametrul de 90 mm (cu posibilitate de încălzire) pentru hârtii de filtru
- 5.3.9. Flacon de filtrare de 2 000 ml
- 5.3.10. Coloană de schimb cu manta de încălzire și robinet: diametrul tubului interior de 60 mm și înălțimea de 450 mm (vezi figura 4)
- 5.3.11. Baie de apă
- 5.3.12. Etuvă de uscare cu vid
- 5.3.13. Termostat
- 5.3.14. Evaporator rotativ

Prepararea extractului și separarea agenților tensioactivi neionici

5.4. *Prepararea extractului*

5.4.1. Cantitatea de agent tensioactiv necesară pentru testul de biodegradare este de aproximativ 25 g BiAS.

În prepararea extractelor pentru teste de biodegradare, cantitatea de produs utilizată ar trebui să fie limitată la maxim 2 000 g. Prin urmare, s-ar putea să fie necesar să se repete operația de două sau mai multe ori pentru a obține o cantitate suficientă pentru testele de biodegradare.

Experiența a arătat existența unor avantaje în utilizarea unei serii de extracții limitate față de o singură extracție cu o cantitate mare de produs.

Izolarea componentelor solubile în alcool

5.4.2 Se adaugă 250 g de detergent sintetic ce urmează să fie analizat la 1 250 ml etanol, se încălzește amestecul până la temperatura de fierbere și se supune la reflux timp de o oră cu agitare. Se trece soluția alcoolică fierbinte printr-un filtru cu vid, cu pori mari, încălzit la 50°C și se filtrează rapid. Se spală flaconul și filtrul de vid cu aproximativ 200 ml etanol fierbinte. Se colectează filtratul și spălările filtrului într-un flacon de filtrare.

Pentru produsele sub formă de pastă sau lichid ce urmează să fie analizate, asigurați-vă că proba nu conține mai mult de 25 g agenți tensioactivi anionici și 35 g săpun. Proba menționată cântărită se supune evaporării până la sec. Se dizolvă reziduul în 500 ml etanol și se procedează ca în cazul anterior.

Pentru pulberi cu densitate aparentă mică ($< 300 \text{ g/l}$) se recomandă creșterea proporției de etanol până la un raport de 20:1.

Se evaporă filtratul etanolic la sec, de preferință cu ajutorul unui evaporator rotativ. În cazul în care este necesară o cantitate mai mare de extract, se repetă operația. Se dizolvă reziduul în 5 000 ml amestec izopropanol/apă.

5.4.3. Prepararea coloanelor schimbătoare de ioni

COLOANA SCHIMBĂTOARE DE CATIONI

Se introduc 600 ml de rășină schimbătoare de cationi (5.3.5) într-un pahar de 3 000 ml și se acoperă prin adăugarea a 2 000 ml acid clorhidric (5.3.7). Se lasă să stea cel puțin două ore, agitând din când în când.

Se decantează acidul și se transferă rășina în coloană (5.3.11) cu ajutorul apei deionizate. Coloana ar trebui să conțină un tampon din vată de sticlă. Se spală coloana cu apă deionizată la un debit de 10-30 ml/min până la eliminarea clorurii din eluat.

Se înlocuiește apa cu 2 000 ml amestec izopropanol/apă (5.3.3) la un debit de 10-30 ml/min. Acum coloana este pregătită pentru funcționare.

COLOANA SCHIMBĂTOARE DE ANIONI

Se introduc 600 ml de rășină schimbătoare de anioni (5.3.6) într-un pahar și se acoperă prin adăugarea a 2 000 ml de apă deionizată. Se lasă cel puțin două ore pentru umflarea rășinii. Se transferă rășina în coloană cu ajutorul apei deionizate. Coloana ar trebui să conțină un tampon din vată de sticlă.

Se spală coloana cu soluție de bicarbonat de amoniu 0,3 M (5.3.4) până la eliminarea clorurii. Pentru aceasta sunt necesari aproximativ 5 000 ml soluție. Se repetă spălarea cu 2 000 ml apă deionizată.

Se înlocuiește apa cu 2 000 ml amestec izopropanol/apă (5.3.3) la un debit de 10-30 ml/min. Acum coloana este în formă OH și pregătită pentru funcționare.

5.4.4. Procedura cu schimbători de ioni

Se conectează coloanele schimbătoare, astfel încât coloana schimbătoare de cationi să fie plasată deasupra coloanei schimbătoare de anioni. Se încălzesc coloanele schimbătoare la 50°C , utilizând un termostat. Se încălzesc 5 000 ml de soluție obținută conform punctului (5.4.2) la 60°C și se trece soluția prin combinația de schimbători la un debit de 20 ml/min. Se spală coloanele cu 1 000 ml amestec fierbinte de izopropanol/apă (5.3.3).

Pentru a obține agenți tensioactivi neionici, se colectează filtratul și spălările filtrului și se evaporă la sec, de preferință cu ajutorul unui evaporator rotativ. Reziduul obținut conține BiAS. Se adaugă apă deionizată la reziduu până se obține un volum stabilit și se determină conținutul de BiAS dintr-un alicot. Soluția se utilizează ca

soluție etalon de agenți tensioactivi neionici în testul de biodegradare. Soluția ar trebui să se păstreze la o temperatură mai mică de 5°C.

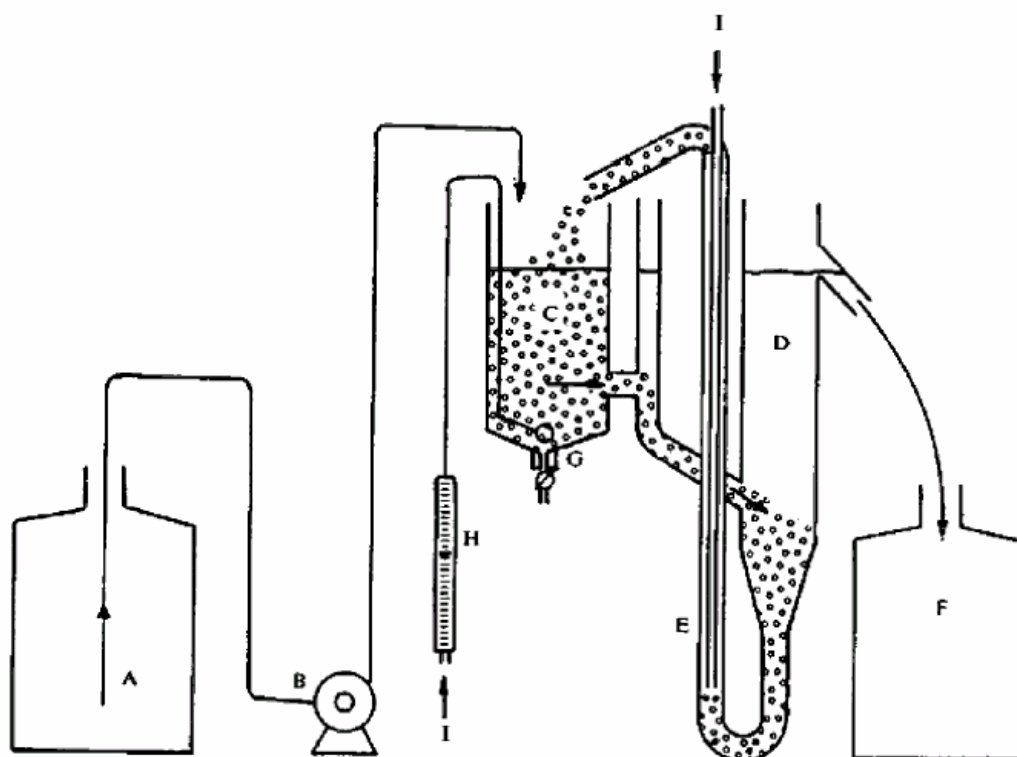
5.4.5. Regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni

Schimbătorul de cationi se aruncă după utilizare.

Pentru regenerarea rășinii schimbătoare de anioni, se trece prin coloană o cantitate de aproximativ 5 000 – 6 000 ml de soluție bicarbonat de amoniu (5.3.4) la un debit de aproximativ 10 ml/min până la eliminarea agenților tensioactivi anionici din eluat (testul cu albastru de metilen). Apoi se trec 2 000 ml de amestec izopropanol/apă (5.3.3) prin schimbătorul de anioni pentru spălare. Schimbătorul de anioni este pregătit pentru o nouă operație.

Figura 1

Instalație cu nămol activat: reprezentare schematică



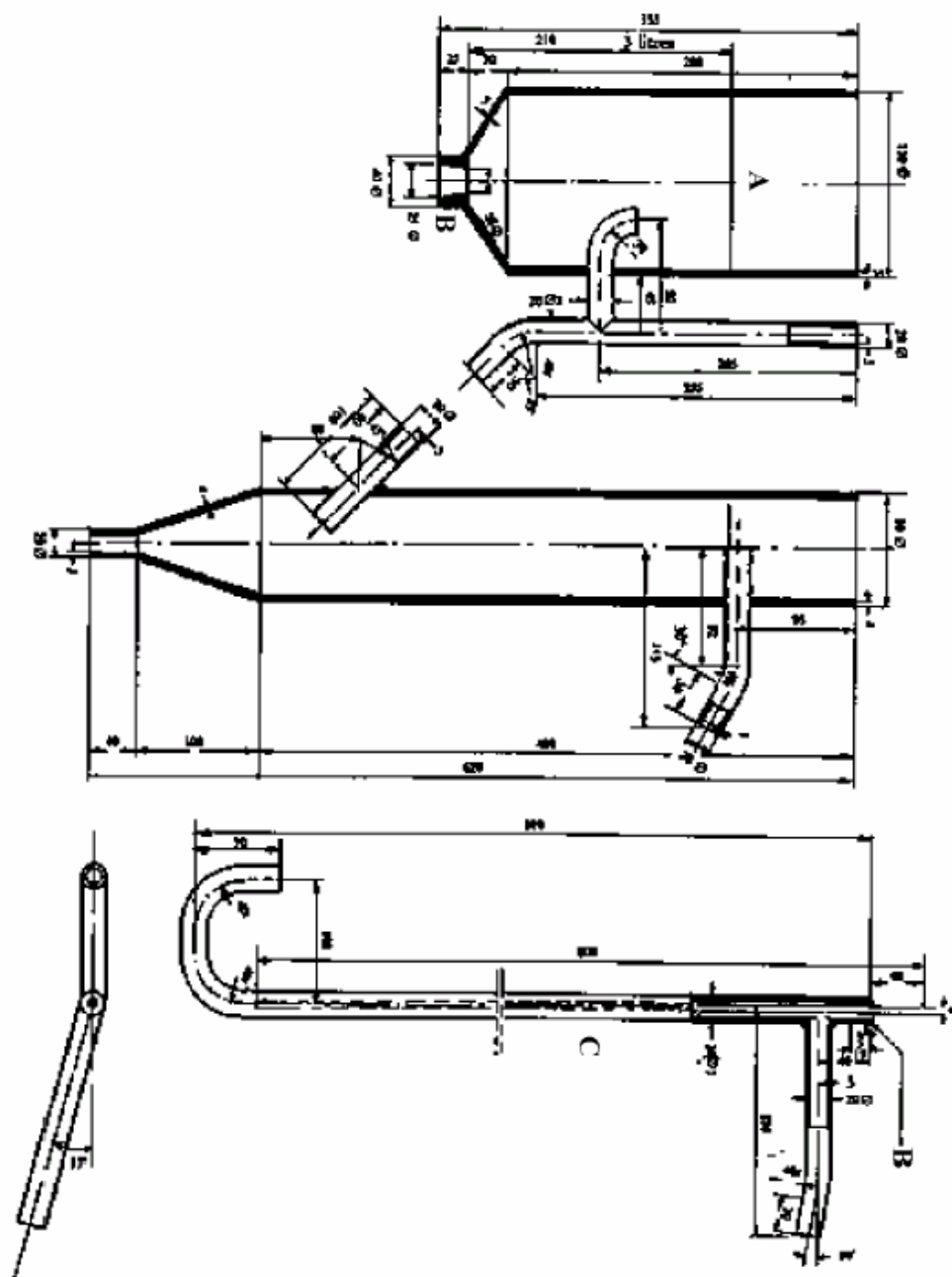
- A Vas de stocare
- B Dozator
- C Vas de aerare (capacitate trei litri)
- D Decantor
- E Pompă cu aer comprimat
- F Colector
- G Aerator sinterizat

H	Debitmetru pentru aer
I	Aer

Figura 2

Instalație cu nămol activat: reprezentare detaliată

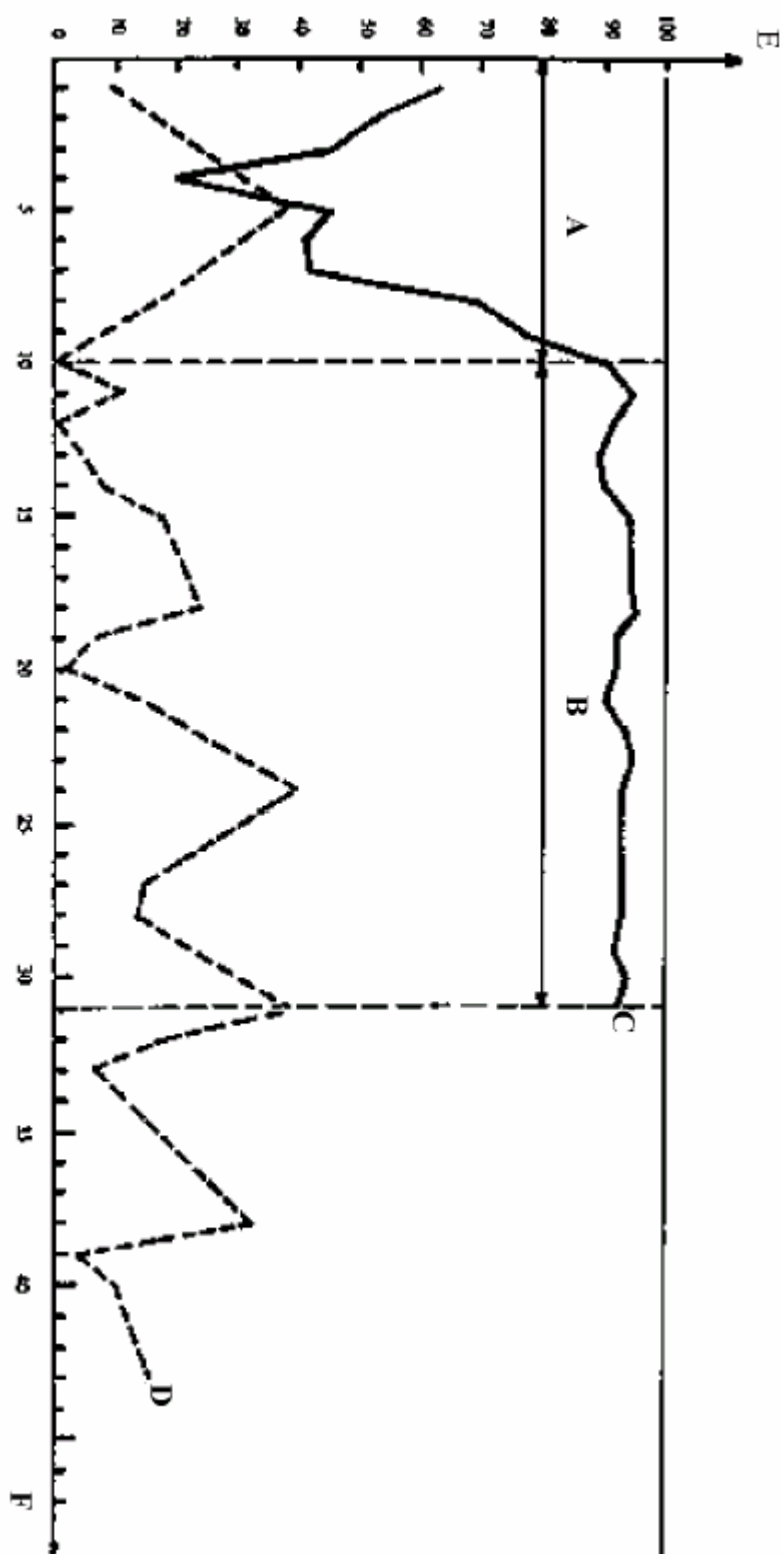
(dimensiunile în milimetri)



- A Nivelul lichidului
- B PVC rigid
- C Sticlă sau material plastic hidrofof (PVC rigid)

Figura 3

Calcularea biodegradabilității –testul de confirmare



- A Perioada inițială
- B Perioada utilizată în calcul (douăzeci și una de zile)
- C Agent tensioactiv ușor biodegradabil
- D Agent tensioactiv greu biodegradabil
- E Biodegradare (%)
- F Timpul (zile)

Figura 4

Coloană de schimb încălzită

(dimensiunile în milimetri)

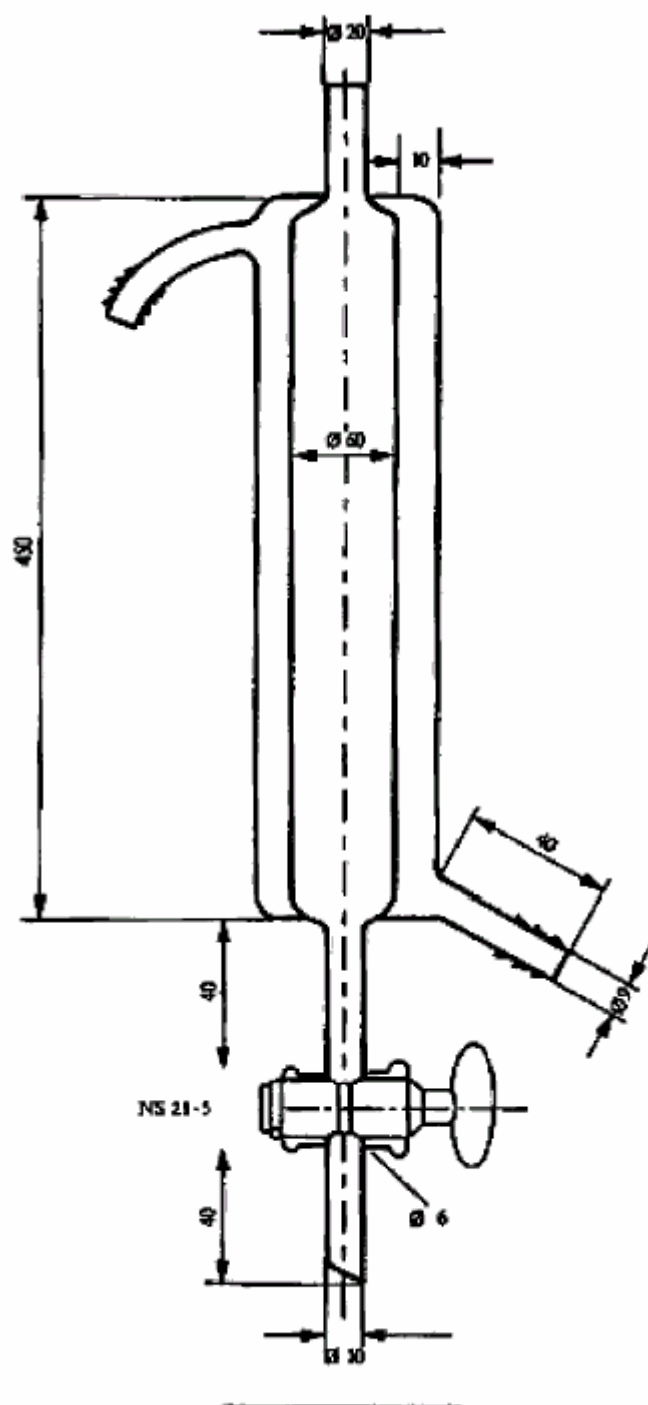
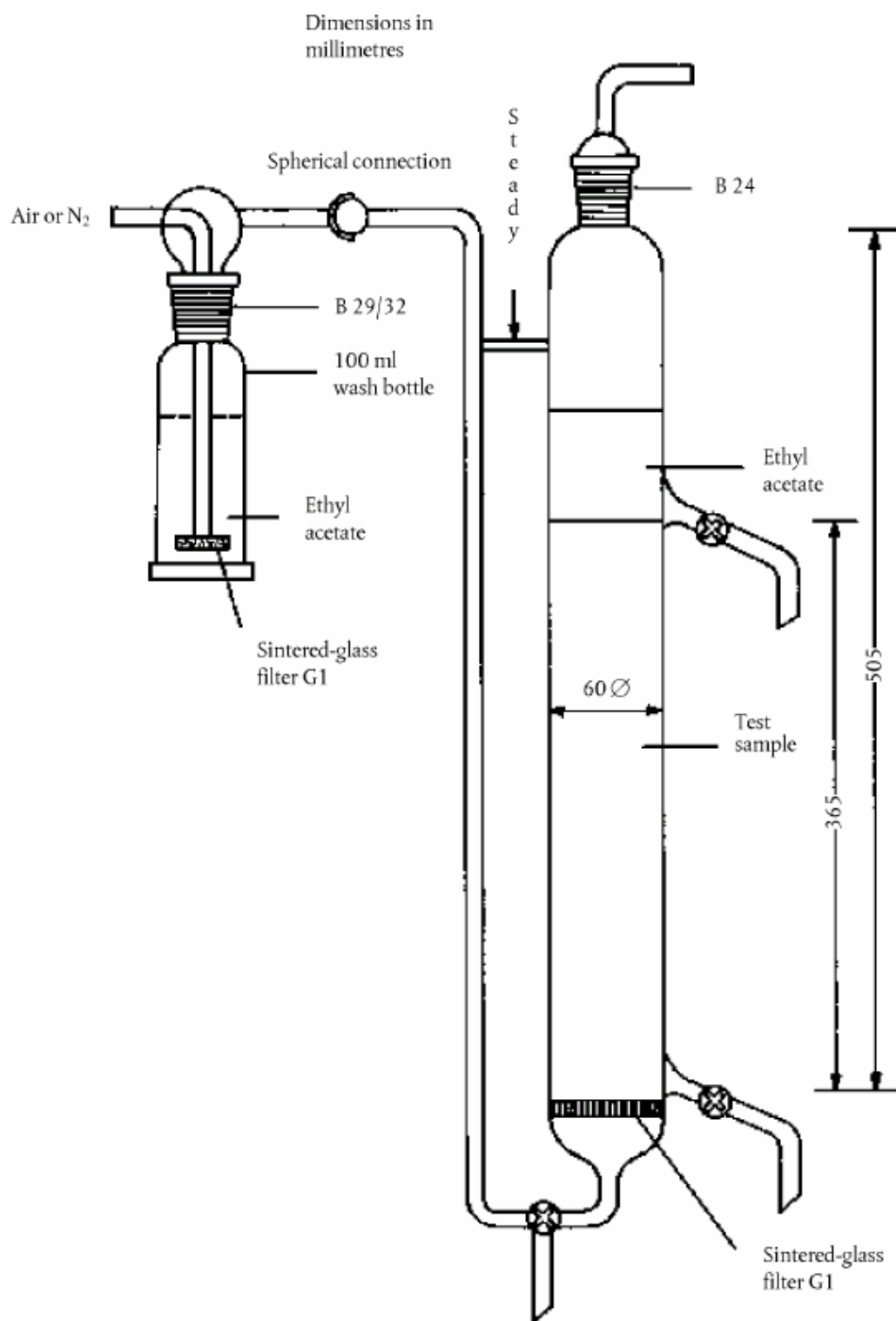


Figura 5

Aparat de separare cu gaze

(dimensiunile în milimetri)



Conexiune sferică

Aer sau N₂

Sticlă de spălare de 100 ml

Acetat de etil

Filtru din sticlă sinterizată G1

Acetat de etil

Proba analizată

Filtru din sticlă sinterizată G1

Constant