

Bruksela, 2 maja 2023 r.
(OR. en)

Międzyinstytucjonalny numer
referencyjny:
2023/0124(COD)

8904/23
ADD 1

MI 357
ENT 89
ENV 440
CHIMIE 39
IND 210
CONSOM 153
SAN 227
IA 92
CODEC 762

PISMO PRZEWODNIE

Od:	Sekretarz generalna Komisji Europejskiej (podpisała dyrektor Martine DEPREZ)
Data otrzymania:	28 kwietnia 2023 r.
Do:	Thérèse BLANCHET, sekretarz generalna Rady Unii Europejskiej
Nr dok. Kom.:	COM(2023) 217 final
Dotyczy:	ZAŁĄCZNIKI do wniosku dotyczącego rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie detergentów i środków powierzchniowo czynnych, zmieniającego rozporządzenie (UE) 2019/1020 i uchylającego rozporządzenie (WE) nr 648/2004

Delegacje otrzymują w załączeniu dokument COM(2023) 217 final.

Załącznik: COM(2023) 217 final



KOMISJA
EUROPEJSKA

Bruksela, dnia 28.4.2023 r.
COM(2023) 217 final

ANNEXES 1 to 8

ZAŁĄCZNIKI

do

**wniosku dotyczącego rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady
w sprawie detergentów i środków powierzchniowo czynnych, zmieniającego
rozporządzenie (UE) 2019/1020 i uchylającego rozporządzenie (WE) nr 648/2004**

{SEC(2023) 170 final} - {SWD(2023) 113 final} - {SWD(2023) 114 final} -
{SWD(2023) 115 final}

ZAŁĄCZNIK I

WYMOGI DOTYCZĄCE BIODEGRADOWALNOŚCI, O KTÓRYCH MOWA W ART. 4

KRYTERIA I METODY BADANIA BIODEGRADOWALNOŚCI CAŁKOWITEJ ŚRODKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH I ŚRODKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH W DETERGENTACH

1. Metoda referencyjna laboratoryjnego badania biodegradowalności całkowitej środka powierzchniowo czynnego podana w niniejszym rozporządzeniu oparta jest na normie EN ISO 14593: 1999 (badanie CO₂ w przestrzeni nad cieczą).
2. Środki powierzchniowo czynne i środki powierzchniowo czynne zawarte w detergentach muszą ulegać biodegradacji całkowitej zgodnie z kryteriami określonymi w pkt 3.
3. Środki powierzchniowo czynne i środki powierzchniowo czynne zawarte w detergentach uznaje się za ulegające biodegradacji całkowitej, jeżeli spełniają jedno z następujących kryteriów:
 - a) poziom biodegradacji (mineralizacji) osiągnie w ciągu 28 dni co najmniej 60 % przy pomiarze zgodnie z jedną z podanych poniżej metod badawczych:
 - (i) norma EN ISO 14593: 1999 – Jakość wody – Oznaczanie całkowitej biodegradacji tlenowej związków organicznych w środowisku wodnym – Metoda oznaczania węgla nieorganicznego w naczyniach szczelnie zamkniętych (badanie CO₂ w przestrzeni nad cieczą);
 - (ii) metoda C.4-C, badanie wydzielania dwutlenku węgla (CO₂) (zmodyfikowane badanie Sturm), opisane w części C część IV załącznika do rozporządzenia Komisji (WE) nr 440/2008¹;
 - (iii) metoda C.4-D, badanie respirometrii manometrycznej, opisane w części C część V załącznika do rozporządzenia (WE) nr 440/2008;
 - (iv) metoda C.4-E, badanie „zamkniętej butli”, opisane w części C część VI załącznika do rozporządzenia (WE) nr 440/2008;
 - (v) metoda C.4-F, badanie M.I.T.I. (Ministerstwo Handlu Międzynarodowego i Przemysłu – Japonia), opisane w części C część VII załącznika do rozporządzenia (WE) nr 440/2008;
 - (vi) ISO 10708: 1997 – Jakość wody – Oznaczanie całkowitej biodegradacji tlenowej związków organicznych w środowisku wodnym – Określanie biochemicznego zapotrzebowania na tlen w dwufazowym badaniu metodą zamkniętej butli;
 - b) poziom biodegradacji (mineralizacji) osiągnie w ciągu 28 dni co najmniej 70 % przy pomiarze zgodnie z jedną z podanych poniżej metod badawczych:

¹ Rozporządzenie Komisji (WE) nr 440/2008 z dnia 30 maja 2008 r. ustalające metody badań zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) (Dz.U. L 142 z 31.5.2008, s. 1).

- (i) metoda C.4-A, badanie metodą DOC „Die-Away”, opisane w części C część II załącznika do rozporządzenia (WE) nr 440/2008;
- (ii) metoda C.4-B, zmodyfikowane badanie przesiewowe OECD, opisane w części C część III załącznika do rozporządzenia (WE) nr 440/2008.

W żadnej z metod badawczych, o których mowa w lit. a) i b), nie stosuje się wstępnej adaptacji ani nie ma zastosowania zasada 10-dniowego okna.

4. Badania, o których mowa w pkt 3, muszą być przeprowadzane przez laboratoria spełniające którykolwiek z poniższych warunków:
- a) laboratoria przestrzegają zasad dobrej praktyki laboratoryjnej przewidzianych w dyrektywie 2004/10/WE Parlamentu Europejskiego i Rady² lub w normach międzynarodowych uznanych za równoważne;
 - b) laboratoria są akredytowane zgodnie z normą dotyczącą laboratoriów, o której mowa w rozporządzeniu (WE) nr 765/2008.

² Dyrektywa 2004/10/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie harmonizacji przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych odnoszących się do stosowania zasad dobrej praktyki laboratoryjnej i weryfikacji jej stosowania na potrzeby badań substancji chemicznych (Dz.U. L 50 z 20.2.2004, s. 44).

ZAŁĄCZNIK II

WYMOGI DOTYCZĄCE DETERGENTÓW ZAWIERAJĄCYCH MIKROORGANIZMY, O KTÓRYCH TO WYMOGACH MOWA W ART. 5

1. Mikroorganizmy celowo dodane do detergentów muszą spełniać następujące warunki:
 - a) muszą posiadać numer amerykańskiej kolekcji kultur typu (ATCC), należeć do kolekcji organu depozytu międzynarodowego (IDA) lub ich DNA musi być zidentyfikowane zgodnie z protokołem identyfikacji szczepu (przy użyciu sekwencjonowania rybosomalnego DNA 16S lub równoważnej metody);
 - b) muszą zaliczać się do obu poniższych grup:
 - (i) grupa ryzyka I zgodnie z dyrektywą 2000/54/WE – czynniki biologiczne w miejscu pracy;
 - (ii) wykaz dotyczący uznanego domniemania bezpieczeństwa (QPS) sporządzony przez Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA).

Niniejszy punkt nie ma zastosowania do mikroorganizmów celowo dodanych do detergentów wprowadzanych do obrotu do celów badań i rozwoju.
2. W żadnym ze szczepów zawartych w produkcie końcowym i zbadanych przy użyciu wskazanych metod badawczych lub równoważnych metod nie mogą występować wymienione poniżej czynniki chorobotwórcze:
 - a) *E. Coli*, metoda badawcza ISO 16649-3:2005;
 - b) *Streptococcus (Enterococcus)*, metoda badawcza ISO 21528-1:2004;
 - c) *Staphylococcus aureus*, metoda badawcza ISO 6888-1;
 - d) *Bacillus cereus*, metoda badawcza ISO 7932:2004 lub ISO 21871;
 - e) *Salmonella*, metoda badawcza ISO 6579:2002 lub ISO 19250.
3. Celowo dodane mikroorganizmy nie mogą być mikroorganizmami zmodyfikowanymi genetycznie.
4. Celowo dodane mikroorganizmy muszą – z wyjątkiem oporności wrodzonej – być wrażliwe na każdą z głównych klas antybiotyków, a mianowicie aminoglikozydy, antybiotyki makrolidowe, antybiotyki beta-laktamowe, tetracyklinę i fluorochinolony, zgodnie z metodą krążkowo-dyfuzyjną Europejskiego Komitetu ds. Oznaczania Lekowrażliwości (EUCAST) lub równorzędną metodą.
5. Przy wprowadzaniu do obrotu detergenty zawierające mikroorganizmy muszą mieć standardową liczbę kolonii równą co najmniej 1×10^5 jednostek tworzących kolonie (jtk) na ml zgodnie z ISO 4833-1:2014.
6. Minimalny okres trwałości detergentu zawierającego mikroorganizmy nie może być krótszy niż 24 miesiące, a liczba drobnoustrojów nie może spadać o więcej niż 10 % co 12 miesięcy zgodnie z ISO 4833-1:2014.
7. Mikroorganizmy zawarte w detergentach wprowadzanych do obrotu w spryskiwaczu muszą przejść pomyślnie badanie ostrej toksyczności inhalacyjnej zgodnie z metodą badawczą B.2 opisaną w części B załącznika do rozporządzenia (WE) nr 440/2008.

8. Detergentów zawierających mikroorganizmy nie można wprowadzać do obrotu w postaci przeznaczonej do własnego napełniania.
9. Wszystkie twierdzenia producenta dotyczące działań mikroorganizmów zawartych w produkcie muszą być poparte badaniami przeprowadzonymi przez stronę trzecią.
10. Zakazuje się deklarowania lub sugerowania na etykiecie lub w innej formie przekazu, że detergent ma działanie przeciwdrobnoustrojowe lub dezynfekujące, chyba że detergent jest zgodny z rozporządzeniem (UE) nr 528/2012.
11. Badania, o których mowa w pkt 2, 5, 6, 7 i 9, muszą być przeprowadzane przez laboratoria spełniające którykolwiek z poniższych warunków:
 - a) laboratoria przestrzegają zasad dobrej praktyki laboratoryjnej przewidzianych w dyrektywie 2004/10/WE Parlamentu Europejskiego i Rady³ lub w normach międzynarodowych uznanych za równoważne;
 - b) laboratoria są akredytowane zgodnie z normą dotyczącą laboratoriów, o której mowa w rozporządzeniu (WE) nr 765/2008.

³ Dyrektywa 2004/10/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie harmonizacji przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych odnoszących się do stosowania zasad dobrej praktyki laboratoryjnej i weryfikacji jej stosowania na potrzeby badań substancji chemicznych (Dz.U. L 50 z 20.2.2004, s. 44).

ZAŁĄCZNIK III

OGRANICZENIA DOTYCZĄCE ZAWARTOŚCI FOSFORANÓW I INNYCH ZWIĄZKÓW FOSFORU, O KTÓRYCH TO OGRANICZENIACH MOWA W ART. 6

Detergent	Ograniczenia
Detergenty dla konsumentów przeznaczone do prania	Nie mogą być wprowadzane do obrotu, jeśli całkowita zawartość fosforu jest równa lub większa niż 0,5 g w zalecanej ilości detergentu przeznaczonej dla głównego cyklu prania przy standardowym wsadzie pralki zgodnie z definicją w części B załącznika V dla wody twardej: – dla „średnio zabrudzonych” tkanin w przypadku detergentów przeznaczonych do prania intensywnego, – dla „lekko zabrudzonych” tkanin w przypadku detergentów przeznaczonych do prania delikatnego.
Detergenty dla konsumentów przeznaczone do automatycznych zmywarek do naczyń	Nie mogą być wprowadzane do obrotu, jeśli całkowita zawartość fosforu jest równa lub większa niż 0,3 g na standardowe dozowanie zgodnie z definicją w części B załącznika V.

ZAŁĄCZNIK IV

PROCEDURA OCENY ZGODNOŚCI, O KTÓREJ MOWA W ART. 7 UST. 2

Moduł A – Wewnętrzny protokół produkcji

1. Opis modułu

Wewnętrzna kontrola produkcji to procedura oceny zgodności, według której producent wywiązuje się z obowiązków określonych w pkt 2, 3 i 4, oraz, na swoją wyłączną odpowiedzialność, zapewnia i oświadcza, że dany detergent lub środek powierzchniowo czynny spełnia wymogi niniejszego rozporządzenia mające do niego zastosowanie.

2. Dokumentacja techniczna

2.1. Producent sporządza dokumentację techniczną. Dokumentacja umożliwia ocenę detergentu lub środka powierzchniowo czynnego pod względem jego zgodności z odpowiednimi wymogami oraz obejmuje odpowiednią analizę i ocenę ryzyka.

2.2. Dokumentacja techniczna zawiera mające zastosowanie wymogi i obejmuje, w stopniu odpowiednim dla takiej oceny, projekt, produkcję i zamierzone zastosowanie detergentu lub środka powierzchniowo czynnego. Dokumentacja techniczna zawiera, w stosownych przypadkach, co najmniej następujące elementy:

- a) ogólny opis detergentu lub środka powierzchniowo czynnego oraz opis zamierzonego zastosowania;
- b) sprawozdania z badań wykazujące zgodność z załącznikiem I oraz, w stosownych przypadkach, z załącznikami II i III;
- c) wykaz metod badawczych stosowanych w celu wykazania zgodności z wymogami niniejszego rozporządzenia;
- d) wyniki wykonanych obliczeń i przeprowadzonych badań;
- e) arkusz danych dotyczących składników, który spełnia następujące wymogi:
 - (i) zawiera wykaz wszystkich celowo dodanych substancji i środków konserwujących, o których mowa w części A załącznika V;
 - (ii) dla każdego składnika podaje się zwyczajową nazwę chemiczną lub nazwę IUPAC, i, jeśli są dostępne, nazwę INCI, numer CAS oraz nazwę Farmakopei Europejskiej;
 - (iii) na arkuszu danych, w porządku malejącym według masy, umieszcza się wszystkie składniki, a wykaz jest podzielony na następujące zakresy procentowe masy:
 - 1) 10 % lub więcej;
 - 2) 1 % lub więcej, lecz mniej niż 10 %;
 - 3) 0,1 % lub więcej, lecz mniej niż 1 %;
 - 4) mniej niż 0,1 %.

Do celów lit. e) kompozycję zapachową, olejek eteryczny lub barwnik uznaje się za pojedynczy komponent.

3. Produkcja

Producent wprowadza wszelkie środki niezbędne do tego, aby proces produkcji i jego monitorowanie zapewniały zgodność detergentu lub środka powierzchniowo czynnego z dokumentacją techniczną, o której mowa w pkt 2, oraz z wymogami niniejszego rozporządzenia mającymi do niego zastosowanie.

ZAŁĄCZNIK V

WYMOGI DOTYCZĄCE OZNAKOWANIA

CZĘŚĆ A – OZNAKOWANIE DOTYCZĄCE ZAWARTOŚCI

Informacje, które należy umieszczać na etykietach detergentów i środków powierzchniowo czynnych udostępnianych na rynku

1. Zakresy procentowe masy „mniej niż 5 %”, „5 % lub więcej, lecz mniej niż 15 %”, „15 % lub więcej, lecz mniej niż 30 %” oraz „30 % i więcej” stosuje się do wskazania zawartości wymienionych poniżej składników, gdy są one dodawane w stężeniu powyżej 0,2 % masy:
 - a) fosforany;
 - b) fosfoniany;
 - c) anionowe środki powierzchniowo czynne;
 - d) kationowe środki powierzchniowo czynne;
 - e) amfoteryczne środki powierzchniowo czynne;
 - f) niejonowe środki powierzchniowo czynne;
 - g) środki wybielające na bazie tlenu;
 - h) środki wybielające na bazie chloru;
 - i) EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy) i jego sole;
 - j) NTA (kwas nitrylotrójoctowy) i jego sole;
 - k) fenole i halogenowane fenole;
 - l) paradichlorobenzen;
 - m) węglowodory aromatyczne;
 - n) węglowodory alifatyczne;
 - o) halogenowane węglowodory;
 - p) mydło;
 - q) zeolity;
 - r) polikarboksylany.
2. Następujące rodzaje składników, jeżeli są dodawane, należy umieścić w wykazie, niezależnie od ich stężenia:
 - a) enzymy;
 - b) mikroorganizmy;
 - c) rozjaśniacze optyczne;
 - d) kompozycje zapachowe.
3. W wykazie należy umieścić środki konserwujące, stosując w miarę możliwości system, o którym mowa w art. 33 rozporządzenia (WE) nr 1223/2009, niezależnie od ich stężenia, o ile spełniają następujące warunki:

- a) przyczyniają się do zakwalifikowania detergentu jako wyrobu poddanego działaniu produktów biobójczych w rozumieniu art. 3 ust. 1 lit. l) rozporządzenia (UE) nr 528/2012;
- b) są oznakowane jako składnik detergentu.

Warunek wymieniony w akapicie pierwszym w lit. b) nie musi być spełniony, jeżeli środki konserwujące nie przekraczają wartości granicznych wywołujących reakcję alergiczną, o których mowa w pkt 3.4.3.3 (w tabeli 3.4.6) w załączniku I do rozporządzenia (WE) nr 1272/2008 lub nie pełnią już funkcji konserwującej w produkcie końcowym, nawet w synergii z innymi środkami konserwującymi.

- 4. Jeżeli zostały dodane w stężeniach przekraczających 0,01 % masy, substancje zapachowe mogące powodować alergie, wymienione w pozycjach 45, 67–92 i [X]–[X] załącznika III do rozporządzenia (WE) nr 1223/2009, oznakowuje się, stosując system, o którym mowa w art. 33 tego rozporządzenia. Zdanie pierwsze nie ma zastosowania do substancji zapachowych mogących powodować alergie, które to substancje spełniają progi dotyczące oznakowania określone w rozporządzeniu (WE) nr 1272/2008.
- 5. Wymogi, o których mowa w pkt 1–4, nie mają zastosowania do detergentów i środków powierzchniowo czynnych do użytku profesjonalnego, pod warunkiem że w sekcji 15 karty charakterystyki sporządzonej zgodnie z art. 31 rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 podano informacje równoważne informacjom wymagany w tych punktach.
- 6. Oprócz informacji wymienionych w pkt 1–5, stosownie do przypadku, etykieta detergentów zawierających mikroorganizmy musi zawierać następujące informacje:
 - a) wskazanie lub zwrot wskazujący środki ostrożności, zgodnie z którym produktu nie należy stosować na powierzchniach mających kontakt z żywnością;
 - b) wskazanie okresu trwałości produktu;
 - c) w stosownych przypadkach instrukcje stosowania lub informacje o specjalnych środkach ostrożności.

CZĘŚĆ B – OZNAKOWANIE DOTYCZĄCE INFORMACJI O DOZOWANIU

Informacje, które należy umieszczać na etykietach detergentów dla konsumentów, przeznaczonych do prania, i detergentów dla konsumentów, przeznaczonych do automatycznych zmywarek do naczyń

- 1. Etykieta detergentów dla konsumentów, przeznaczonych do prania, musi zawierać następujące informacje:
 - a) zalecane ilości lub sposób dozowania wyrażone w mililitrach lub gramach, odpowiednie dla standardowego wsadu pralki, dla wody o poziomach twardości: miękka, średnia oraz twarda z odniesieniem do prania jedno- i dwukąpielowego;
 - b) dla detergentów przeznaczonych do prania intensywnego – liczbę standardowych wsadów pralki dla „średnio zabrudzonych” tkanin oraz dla detergentów przeznaczonych do prania delikatnego – liczbę standardowych wsadów pralki dla „lekko zabrudzonych” tkanin, które mogą być wyprane

ilością detergentu zawartą w opakowaniu, z użyciem wody o twardości średniej, odpowiadającej 2,5 milimolom CaCO_3/l ;

- c) objętość każdego kubka pomiarowego, jeśli go udostępniono, musi być wyrażona w mililitrach lub gramach, a także musi być oznaczona ilość detergentu właściwa dla standardowego wsadu pralki dla wody o poziomach twardości: miękka, średnia i twarda.
2. Do celów pkt 1 standardowym wsadem pralki jest 4,5 kg suchej tkaniny dla detergentów do prania intensywnego i 2,5 kg suchej tkaniny dla detergentów do prania delikatnego. Dany detergent uznaje się za przeznaczony do prania intensywnego, chyba że producent deklaruje głównie dbałość o tkaniny, a mianowicie pranie niskotemperaturowe oraz troskę o delikatne włókna i kolory.
3. Na etykiecie detergentów dla konsumentów, przeznaczonych do automatycznych zmywarek do naczyń, wskazuje się standardowe dozowanie wyrażone w gramach lub mililitrach albo jako liczba tabletek w głównym cyklu mycia w przypadku średnio zabrudzonej zastawy stołowej dla w pełni załadowanej zmywarki o pojemności 12 kompletów, z dostosowaniem standardowego dozowania – w razie potrzeby – do twardości wody: miękkiej, średniej i twardej.

CZĘŚĆ C – OZNAKOWANIE CYFROWE

Informacje dotyczące zawartości wymienionych poniżej składników, o których to informacjach mowa w części A, mogą być umieszczane tylko na etykiecie cyfrowej, zgodnie z art. 16 ust. 1 akapit drugi, w sposób określony w tejże części:

- a) anionowe środki powierzchniowo czynne;
- b) kationowe środki powierzchniowo czynne;
- c) amfoteryczne środki powierzchniowo czynne;
- d) niejonowe środki powierzchniowo czynne;
- e) fosforany;
- f) fosfoniany;
- g) mydło.

CZĘŚĆ D – UPROSZCZONE INFORMACJE O DOZOWANIU DETERGENTÓW DLA KONSUMENTÓW, PRZEZNACZONYCH DO PRANIA

Uproszczona tabela dozowania musi zawierać następujące informacje:

- a) podstawowe instrukcje stosowania, w stosownych przypadkach;
- b) zalecane ilości w oparciu o średnią/przeciętną twardość wody i różne stopnie zabrudzenia tkaniny; oraz
- c) wskazanie wsadu pralki.

ZAŁĄCZNIK VI
PASZPORT PRODUKTU

Paszport produktu musi zawierać następujące informacje:

- a) unikatowy identyfikator produktu dla detergentu lub środka powierzchniowo czynnego;
- b) imię i nazwisko lub nazwę oraz adres producenta lub jego upoważnionego przedstawiciela, a także unikatowy identyfikator podmiotu dla producenta;
- c) określenie detergentu lub środka powierzchniowo czynnego umożliwiające identyfikowalność, w tym kolorowy obraz wystarczająco wyraźny, aby umożliwić identyfikację detergentu lub środka powierzchniowo czynnego;
- d) kod towaru, pod którym detergent lub środek powierzchniowo czynny jest sklasyfikowany w momencie utworzenia paszportu produktu, jak określono w rozporządzeniu Rady (EWG) nr 2658/87⁴;
- e) odesłania do aktów prawnych Unii, z którymi detergent lub środek powierzchniowo czynny jest zgodny;
- f) pełny wykaz substancji celowo dodanych do detergentu lub środka powierzchniowo czynnego oraz środków konserwujących oznakowanych zgodnie z częścią A pkt 3 akapit pierwszy lit. b) załącznika V, z użyciem Międzynarodowego nazewnictwa składników kosmetycznych lub, w przypadku gdy nazwa taka nie istnieje – nazwy w Farmakopei Europejskiej oraz, w przypadku gdy również tej nazwy nie ma – zwyczajowej nazwy chemicznej lub nazwy Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej.

Obowiązek, o którym mowa w lit. f), nie ma zastosowania do detergentów do użytku profesjonalnego ani do środków powierzchniowo czynnych przeznaczonych do detergentów do użytku profesjonalnego, dla których dostępna jest karta charakterystyki, o której mowa w art. 31 rozporządzenia (WE) nr 1907/2006.

⁴ Rozporządzenie Rady (EWG) nr 2658/87 z dnia 23 lipca 1987 r. w sprawie nomenklatury taryfowej i statystycznej oraz w sprawie Wspólnej Taryfy Celnej (Dz.U. L 256 z 7.9.1987, s. 1).

ZAŁĄCZNIK VII

METODY BADAWCZE, O KTÓRYCH MOWA W ART. 22 UST. 2

1. METODA REFERENCYJNA (TEST POTWIERDZAJĄCY)

1.1. Definicja

Niniejsza metoda dotyczy procesu badania biodegradacji prowadzonego w laboratoryjnym urządzeniu składającym się z reaktora z osadem czynnym oraz wtórnego osadnika zaprojektowanego do symulacji pracy komunalnej oczyszczalni ścieków. Możliwy do zastosowania w tej metodzie badawczej zmodernizowany sposób prowadzenia oznaczania opisano w normie EN ISO 11733.

1.2. Aparatura niezbędna do pomiarów

Przy prowadzeniu pomiaru stosuje się małogabarytową instalację z osadem czynnym przedstawioną schematycznie na rys. 1 i bardziej szczegółowo na rys. 2. Urządzenie to składa się ze zbiornika A na ściek syntetyczny, pompy dozującej B, zbiornika napowietrzającego C, osadnika D, powietrznego podnośnika cieczy E do recyrkulacji osadu czynnego i odbieralnika F do zbierania odpływu po oczyszczeniu.

Zbiorniki A i F muszą być wykonane ze szkła lub odpowiedniego tworzywa sztucznego i mieć pojemność co najmniej 24 litrów. Pompa B musi zapewniać stały przepływ ścieków syntetycznych do zbiornika napowietrzającego; zbiornik ten podczas normalnego działania zawiera trzy litry mieszanki płynów. Spiekana kostka napowietrzająca G jest zawieszana w zbiorniku C w wierzchołku stożka. Ilość powietrza wdmuchiwanego przez napowietrzacz musi być monitorowana przy pomocy przepływomierza H.

1.3. Ścieki syntetyczne

Do badania wykorzystuje się ścieki syntetyczne. Rozpuścić w każdym litrze wody wodociągowej:

- 160 mg peptonu,
- 110 mg ekstraktu mięsa,
- 30 mg mocznika, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,
- 7 mg chlorku sodu, NaCl ,
- 4 mg chlorku wapnia, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
- 2 mg siarczanu magnezu, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
- 28 mg wodorofosforanu dipotasu, K_2HPO_4
- oraz 10 ± 1 mg środka powierzchniowo czynnego.

Świeże ścieki syntetyczne przygotowuje się codziennie.

1.4. Przygotowanie próbek

Niespreparowane środki powierzchniowo czynne są badane w postaci oryginalnej. W celu przygotowania syntetycznych ścieków (pkt 1.3) należy oznaczyć aktywną zawartość w próbkach środka powierzchniowo czynnego.

1.5. Obsługiwanie sprzętu

Na wstępie należy napełnić zbiornik napowietrzający C i osadnik D ściekami syntetycznymi. Wysokość zbiornika D powinna być tak dobrana, aby objętość zawarta w zbiorniku napowietrzającym C wynosiła trzy litry. Zaszczepianie przebiega poprzez wprowadzenie 3 ml ścieków drugiego stopnia, dobrej jakości, świeżo zebranych z zakładu oczyszczania ścieków zajmującego się głównie ściekami domowymi. Odpływ należy przetrzymywać w warunkach tlenowych w okresie między dobraniem próbki a zastosowaniem. Następnie należy włączyć napowietrzacz G, podnośnik powietrzny E i urządzenie dozujące B. Ścieki syntetyczne muszą przechodzić przez zbiornik napowietrzający C z prędkością jednego litra na godzinę; daje to przeciętny czas retencji trzech godzin.

Szybkość napowietrzania powinna być taka, by zawartość zbiornika C utrzymywana była stale w zawiesinie, przy zawartości rozpuszczonego tlenu równej co najmniej 2 mg/l. Należy użyć właściwych metod zabezpieczających przed wytwarzaniem się piany. Nie wolno używać substancji przeciwpianących, które hamują działanie osadu czynnego lub zawierają środki powierzchniowo czynne. Powietrzny podnośnik cieczy E musi być tak ustawiony, aby osad czynny z osadnika był w sposób ciągły i niezakłócony przenoszony do zbiornika napowietrzającego C. Osad, który zebrał się wokół górnej części zbiornika napowietrzającego C, na dnie osadnika D lub w obwodzie łączącym, należy ponownie wprowadzić do obiegu przynajmniej raz dziennie za pomocą szczotki lub innych odpowiednich sposobów. Jeżeli osadu nie udaje się oddzielić, jego opadalność można zwiększyć przez dodawanie porcji po 2 ml roztworu chlorku żelaza o stężeniu 5 %, powtarzane w razie potrzeby.

Odpływ z osadnika D gromadzi się w zbiorniku F przez 24 godziny, po czym po dokładnym wymieszaniu pobierana jest próbka. Zbiornik F musi następnie zostać dokładnie oczyszczony.

1.6. Kontrola urządzeń pomiarowych

Zawartość środka powierzchniowo czynnego (w mg/l) w ściekach syntetycznych jest określana bezpośrednio przed użyciem.

Zawartość środka powierzchniowo czynnego (w mg/l) w odpływie zebranym po 24 godzinach w zbiorniku F należy oznaczyć analitycznie przy użyciu tej samej metody, bezpośrednio po zebraniu: w przeciwnym razie próbki należy zabezpieczyć, najlepiej przez zamrożenie. Stężenia muszą być określone z dokładnością do 0,1 mg/l środka powierzchniowo czynnego.

W celu sprawdzenia wydajności procesu, co najmniej dwa razy w tygodniu, mierzy się chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) lub rozpuszczony węgiel organiczny (RWO) w przefiltrowanym przez sącdek z włókna szklanego odpływie zgromadzonym w zbiorniku F i w przefiltrowanych ściekach syntetycznych w zbiorniku A.

Zmniejszanie ChZT lub RWO powinno się wyrównać w sytuacji, kiedy uzyska się w miarę regularną dzienną degradację środka powierzchniowo czynnego pod koniec okresu rozruchu przedstawionego na rys. 3.

Zawartość suchej masy w osadzie czynnym zgromadzonym w zbiorniku napowietrzającym należy określać dwa razy w tygodniu w g/l. Jeżeli jest ona większa niż 2,5 g/l, należy odrzucić nadmiar osadu czynnego.

Badanie degradacji jest wykonywane w temperaturze pokojowej; powinna być ona stała i utrzymywana w przedziale 19–24 °C.

1.7. Obliczenie biodegradowalności

Procentową degradację środka powierzchniowo czynnego należy obliczać codziennie na podstawie zawartości środka powierzchniowo czynnego w ściekach syntetycznych, w mg/l, i w odpowiadającym im odpływie zgromadzonym w zbiorniku F.

Otrzymane w ten sposób wartości podatności na degradację powinny być przedstawione graficznie w sposób podany na rys. 3.

Podatność na degradację środka powierzchniowo czynnego należy obliczyć jako średnią arytmetyczną wartości otrzymanych w ciągu 21 dni od zakończenia okresu rozruchu i aklimatyzacji, w czasie których degradacja była regularna, a urządzenie działało bezawaryjnie. W żadnym przypadku okres rozruchu nie powinien przekroczyć sześciu tygodni.

Wartości dziennej degradacji są obliczane z dokładnością do 0,1 %, lecz ostateczny wynik podany jest w przybliżeniu do najbliższej liczby całkowitej.

W niektórych przypadkach można zezwolić na zredukowanie częstotliwości pobierania próbek, lecz przy obliczaniu średniej należy wykorzystać co najmniej 14 wyników uzyskanych w ciągu 21 dni następujących po okresie rozruchu.

2. OZNACZANIE ANIONOWYCH ŚRODKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH W BADANIACH BIODERADOWALNOŚCI

2.1. Zasada

Metoda opiera się na tym, iż błękit metylenowy jako barwnik kationowy tworzy niebieskie sole z anionowymi środkami powierzchniowo czynnymi (MBAS), które można ekstrahować chloroformem. W celu eliminacji zakłóceń w pierwszej fazie dokonuje się ekstrakcji z roztworu alkalicznego, a następnie ekstrakt jest wytrząsany z kwasowym roztworem błękitu metylenowego. Absorpcja oddzielonej fazy organicznej mierzona jest fotometrycznie przy długości fali maksymalnej absorpcji wynoszącej 650 nm.

2.2. Odczynniki i sprzęt

2.2.1. Roztwór buforowy pH 10

Rozpuścić 24 g wodorowęglanu sodu (NaHCO_3) (cz.d.a.) i 27 g bezwodnego węglanu sodu (Na_2CO_3) (cz.d.a.) w wodzie dejonizowanej i rozcieńczyć do 1 000 ml.

2.2.2. Roztwór obojętny błękitu metylenowego

Rozpuścić 0,35 g błękitu metylenowego (cz.d.a.) w wodzie dejonizowanej i rozcieńczyć do 1 000 ml. Roztwór przygotować co najmniej 24 godziny przed użyciem. Absorpcja fazy czystego chloroformu mierzona w stosunku do chloroformu nie może przekroczyć 0,015 na 1 cm grubości warstwy przy 650 nm.

2.2.3. Roztwór kwasowy błękitu metylenowego

Rozpuścić 0,35 g błękitu metylenowego (cz.d.a.) w 500 ml wody dejonizowanej i zmieszać z 6,5 ml H_2SO_4 (d = 1,84 g/ml). Rozcieńczyć do 1 000 ml wodą dejonizowaną. Roztwór przygotować co najmniej 24 godziny przed użyciem.

Absorpcja fazy czystego chloroformu mierzona w stosunku do chloroformu nie może przekroczyć 0,015 na 1 cm grubości warstwy przy 650 nm.

2.2.4. *Chloroform (trichlorometan) (cz.d.a.) świeżo destylowany*

2.2.5. *Ester metylowy kwasu dodecylobenzenosulfonowego*

2.2.6. *Roztwór etanolowy wodorotlenku potasu, KOH 0,1 M*

2.2.7. *Czysty alkohol etylowy, C₂H₅OH*

2.2.8. *Kwas siarkowy, H₂SO₄ 0,5 M*

2.2.9. *Roztwór fenoloftaleiny*

Rozpuścić 1 g fenoloftaleiny w 50 ml etanolu i dodać 50 ml wody dejonizowanej, stale mieszając. Odfiltrować jakikolwiek wytrącony osad.

2.2.10. *Roztwór metanolowy kwasu chlorowodorowego: 250 ml kwasu chlorowodorowego (cz.d.a.) i 750 ml metanolu*

2.2.11. *Rozdzielacz, 250 ml*

2.2.12. *Kolba miarowa, 50 ml*

2.2.13. *Kolba miarowa, 500 ml*

2.2.14. *Kolba miarowa, 1 000 ml*

2.2.15. *Kolba okrągłodenna ze szlifowanym korkiem szklanym i chłodnicą zwrotną, 250 ml; granulki ułatwiające wrzenie*

2.2.16. *Pehametr*

2.2.17. *Fotometr do wykonywania pomiarów przy 650 nm, z naczynkami 1–5 cm*

2.2.18. *Bibuła filtracyjna jakościowa*

2.3. Procedura

Próbki do analizy nie mogą być pobierane przez warstwę piany.

Po dokładnym umyciu wodą sprzęt używany do analizy musi być przed użyciem dokładnie przepłukany roztworem metanolowym kwasu chlorowodorowego (pkt 2.2.10), a następnie wodą dejonizowaną.

Przefiltrować strumienie dopływowy i odpływowy z instalacji z osadem czynnym, które są przeznaczone do analizy bezpośrednio po pobraniu próbek. Odrzucić pierwsze 100 ml filtratu.

Umieścić odmierzoną objętość próbki, w razie potrzeby zubożonej, w rozdzielaczu o objętości 250 ml (pkt 2.2.11.) Objętość próbki powinna zawierać 20–150 g MBAS. Przy niższej zawartości MBAS można użyć do 100 ml próbki. Przy użyciu ilości mniejszej niż 100 ml rozcieńczyć do 100 ml wodą dejonizowaną. Dodać do próbki 10 ml roztworu buforowego (pkt 2.2.1), 5 ml obojętnego roztworu błękitu metylenowego (pkt 2.2.2) i 15 ml chloroformu (pkt 2.2.4). Potrząsać mieszaniną równomiernie i ostrożnie przez minutę. Po rozdzieleniu faz przenieść oddzieloną warstwę chloroformową do drugiego rozdzielacza, zawierającego 110 ml wody dejonizowanej i 5 ml kwasowego roztworu błękitu metylenowego (pkt 2.2.3). Wstrząsać mieszaniną przez minutę. Przepuścić warstwę chloroformową przez bawełniany filtr, wcześniej umyty i zwilżony chloroformem, do kolby miarowej (pkt 2.2.12).

Ekstrahować roztwory alkaliczne i kwasowe trzykrotnie, używając 10 ml chloroformu do drugiej i trzeciej ekstrakcji. Przefiltrować połączone ekstrakty chloroformu przez ten sam bawełniany filtr i rozcieńczyć do kreski na kolbie o objętości 50 ml (pkt 2.2.12) chloroformem użytym do ponownego umycia bawełnianego filtra. Zmierzyć absorpcję roztworu chloroformu za pomocą fotometru przy 650 nm, w naczynkach 1–5 cm, w stosunku do chloroformu. Przeprowadzić ślepą próbę poprzez całą procedurę.

2.4. Krzywa kalibracji

Przygotować roztwór kalibracyjny z substancji wzorcowej – estru metylowego kwasu dodecylobenzenosulfonowego (typu tetrapropylenowego o masie cząsteczkowej 340) po zmydleniu do soli potasowej. MBAS jest obliczane jako dodecylobenzenosulfonian sodu (o masie cząsteczkowej 348).

Z pipety wagowej odważyć 400–450 mg estru metylowego kwasu dodecylobenzenosulfonowego (pkt 2.2.5) z dokładnością do 0,1 mg do kolby okrągłodennej, dodać 50 ml etanolowego roztworu wodorotlenku potasu (pkt 2.2.6) i trochę granulek ułatwiających wrznięcie. Po zamontowaniu chłodnicy zwrotnej gotować przez godzinę. Po ochłodzeniu umyć chłodnicę i szlif szklany za pomocą 30 ml etanolu, następnie dodać powstały w ten sposób płyn do zawartości kolby. Miareczkować roztwór za pomocą kwasu siarkowego wobec fenoloftaleiny, aż stanie się bezbarwny. Przenieść ten roztwór do kolby miarowej o objętości 1 000 ml (pkt 2.2.14), rozcieńczyć do kreski wodą dejonizowaną i wymieszać.

Część roztworu podstawowego środków powierzchniowo czynnych jest następnie dodatkowo rozcieńczana. Odląć 25 ml, przenieść do kolby miarowej o objętości 500 ml (pkt 2.2.13), rozcieńczyć do kreski wodą dejonizowaną i wymieszać.

Ten roztwór wzorcowy zawiera:

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

gdzie E jest masą próbki w mg.

W celu ustalenia krzywej kalibracji odlać porcje po 1, 2, 4, 6 i 8 ml roztworu wzorcowego i rozcieńczyć każdą do 100 ml wodą dejonizowaną. Następnie postępować według pkt 2.3, włączając ślepą próbę.

2.5. Obliczanie wyników

Sumę anionowych środków powierzchniowo czynnych (MBAS) w próbce odczytuje się z krzywej kalibracji (pkt 2.4). Zawartość MBAS w próbce oblicza się ze wzoru:

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

gdzie: V = objętość użytej próbki w ml.

Wyrazić wyniki jako dodecylobenzenosulfonian sodu (masa cząsteczkowa 348).

2.6. Przedstawienie wyników

Przedstawić wyniki jako MBAS w mg/l z dokładnością do 0,1.

3. OZNACZANIE NIEJONOWYCH ŚRODKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH W CIECZACH BADANYCH NA BIODEGRADACJĘ

3.1. Zasada

Środki powierzchniowo czynne są zatężane i wydzielane przez odpędzanie gazem. W użytej próbce ilość niejonowych środków powierzchniowo czynnych powinna być w zakresie 250–800 g.

Oddzielony środek powierzchniowo czynny rozpuszcza się w octanie etylu.

Po rozdzieleniu faz i odparowaniu rozpuszczalnika niejonowy środek powierzchniowo czynny jest wytrącany w roztworze wodnym za pomocą zmodyfikowanego odczynnika Dragendorffa ($\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{kw. octowy lodowaty}$).

Osad filtruje się, przemywa kwasem octowym lodowatym i rozpuszcza w roztworze winianu amonu. Bizmut w roztworze jest miareczkowany potencjometrycznie za pomocą roztworu pirolidynoditiokarbaminianu przy pH 4–5, z użyciem błyszczącej platynowej elektrody wskaźnikowej i kalomelowej lub chlorosrebrowej elektrody odniesienia. Metoda ma zastosowanie do niejonowych środków powierzchniowo czynnych zawierających 6–30 grup tlenku alkilenu.

Wynik miareczkowania mnoży się przez empiryczny współczynnik 54 w celu przeliczenia na substancję odniesienia, nonylofenol skondensowany z 10 molami tlenku etylenu (NP 10).

3.2. Odczynniki i sprzęt

Odczynniki należy przygotować w wodzie dejonizowanej.

3.2.1. Czysty octan etylu, świeżo destylowany.

3.2.2. Wodorowęglan sodu, NaHCO_3 (cz.d.a.).

3.2.3. Rozcieńczony kwas chlorowodorowy [20 ml stężonego kwasu (HCl) rozcieńczonego wodą do 1 000 ml].

3.2.4. Metanol (cz.d.a.), świeżo destylowany, przechowywany w szklanej butli.

3.2.5. Czerwień bromokrezolowa, 0,1 g w 100 ml metanolu.

3.2.6. Środek strącający osad: środek strącający jest mieszaniną dwóch objętości roztworu A i jednej objętości roztworu B. Mieszanina jest przechowywana w brązowej butli i może być użyta do tygodnia po zmieszaniu.

3.2.6.1. Roztwór A

Rozpuścić 1,7 g azotanu bizmutu, $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cz.d.a.), w 20 ml kwasu octowego lodowatego i dopełnić do 100 ml wodą. Następnie rozpuścić 65 g jodku potasu (cz.d.a.) w 200 ml wody. Zmieszać te dwa roztwory w kolbie miarowej o objętości 1 000 ml, dodać 200 ml kwasu octowego lodowatego (pkt 3.2.7) i dopełnić wodą do 1 000 ml.

3.2.6.2. Roztwór B

Rozpuścić 290 g chlorku baru, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cz.d.a.), w 1 000 ml wody.

- 3.2.7. Kwas octowy lodowaty 99–100 % (niższe stężenia są nieodpowiednie).
- 3.2.8. Roztwór winianu amonu: zmieszać 12,4 g kwasu winowego (cz.d.a.) z 12,4 ml roztworu amoniaku (cz.d.a.) ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) i dopełnić wodą do 1 000 ml (lub użyć równoważną ilość winianu amonu (cz.d.a.)).
- 3.2.9. Rozcieńczony roztwór amoniaku: 40 ml roztworu amoniaku (cz.d.a.) ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) rozcieńczonego wodą do 1 000 ml.
- 3.2.10. Standardowy bufor octanowy: rozpuścić 40 g stałego wodorotlenku sodu (cz.d.a.) w 500 ml wody w zlewce i odstawić do ostygnięcia. Dodać 120 ml kwasu octowego lodowatego (pkt 3.2.7). Dokładnie wymieszać, ostudzić i przenieść do kolby miarowej o objętości 1 000 ml. Dopełnić wodą do kreski.
- 3.2.11. Roztwór pirolidynoditiokarbaminianu (znany jako „roztwór karbaminianu”): rozpuścić 103 mg pirolidynoditiokarbaminianu sodu, $\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, w około 500 ml wody, dodać 10 ml alkoholu n-amyłowego (cz.d.a.) i $0,5 \text{ g NaHCO}_3$ (cz.d.a.), dopełnić wodą do 1 000 ml.
- 3.2.12. Roztwór siarczanu miedzi (do określenia miana roztworu z pkt 3.2.11).

ROZTWÓR PODSTAWOWY

Zmieszać 1,249 g siarczanu miedzi, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (cz.d.a.), z 50 ml kwasu siarkowego 0,5 M i uzupełnić wodą do 1 000 ml.

ROZTWÓR WZORCOWY

Zmieszać 50 ml roztworu podstawowego z 10 ml H_2SO_4 0,5 M i dopełnić wodą do 1 000 ml.

- 3.2.13. Chlorek sodu (cz.d.a.).
- 3.2.14. Aparat do odpędzania gazem (zob. rys. 5). Średnica spieku musi być taka sama jak średnica wewnętrzna cylindra.
- 3.2.15. Rozdzielacz, 250 ml.
- 3.2.16. Mieszanina magnetyczna z magnezem 25–30 mm.
- 3.2.17. Tygiel Goocha, średnica perforowanej podstawy = 25 mm, typ G4.
- 3.2.18. Okrągłe sączi z włókna szklanego, średnica 27 mm, średnica włókna $0,3\text{--}1,5 \mu\text{m}$.
- 3.2.19. Dwie kolby filtracyjne ze złączkami i pierścieniami gumowymi, o objętości odpowiednio 500 i 250 ml.
- 3.2.20. Potencjometr rejestrujący z błyszczącą platynową elektrodą wskaźnikową i kalomelową lub chlorosrebrową elektrodą odniesienia, o zakresie 250 mV, z automatyczną biuretą o pojemności 20–25 ml, lub alternatywne wyposażenie ręczne.

3.3. Metoda

3.3.1. Zatężanie i wydzielanie środka powierzchniowo czynnego

Przefiltrować próbkę wodną przez bibułę filtracyjną jakościową. Odrzucić pierwsze 100 ml filtratu.

W aparacie do odpędzania, uprzednio przepłukanym octanem etylu, umieścić odmierzoną ilość próbki, tak by zawierała 250–800 g niejonowego środka powierzchniowo czynnego.

Dla poprawy oddzielenia dodać 100 g chlorku sodu i 5 g wodorowęglanu sodu.

Jeżeli objętość próbki przekracza 500 ml, dodać te sole do aparatu do odpędzania w postaci stałej i rozpuścić za pomocą przepuszczanego azotu lub powietrza.

Jeżeli stosuje się mniejsze próbki, rozpuścić sole w 400 ml wody i następnie dodać do aparatu do odpędzania.

Dodać wody, tak by poziom płynu sięgał do górnego zaworu odcinającego.

Ostrożnie dodać 100 ml octanu etylu na górną powierzchnię wody.

Płuczkę zainstalowaną w linii przepływu gazu (azotu lub powietrza) napęlnić w dwóch trzecich objętości octanem etylu.

Przepuścić przez aparat strumień gazu z prędkością 30–60 l/godz.; wskazane jest użycie przepływomierza. Na początku szybkość napowietrzania musi wzrastać stopniowo. Szybkość gazu musi być tak ustawiona, by fazy zostały zauważalnie oddzielone w celu zminimalizowania mieszania się faz i roztworu octanu etylu w wodzie. Po upływie pięciu minut przerwać przepływ gazu.

Jeżeli następuje zmniejszenie objętości fazy organicznej o więcej niż 20 % w wyniku rozpuszczania w wodzie, należy powtórzyć oddzielenie, zwracając szczególną uwagę na szybkość przepływu gazu.

Przenieść fazę organiczną do rozdzielacza. Zawrócić całą wodę z fazy wodnej znajdującą się w rozdzielaczu – powinno to być najwyżej kilka mililitrów – do aparatu do odpędzania. Przefiltrować fazę octanu etylu przez suchą bibułę filtracyjną jakościową do zlewki o objętości 250 ml.

Umieścić kolejne 100 ml octanu etylu w aparacie do odpędzania i ponownie przepuszczać przez niego azot lub powietrze przez pięć minut. Ściągnąć fazę organiczną do rozdzielacza używanego przy pierwszym oddzieleniu, odrzucić fazę wodną i przepuścić fazę organiczną przez ten sam filtr jak przy pierwszej porcji octanu etylu. Przepłukać zarówno rozdzielacz, jak i filtr, używając do tego około 20 ml octanu etylu.

Odparować ekstrakt octanu etylu do sucha, stosując łaźnię wodną (dygestorium). Skierować delikatny strumień powietrza nad powierzchnię roztworu dla przyspieszenia odparowania.

3.3.2. *Strącanie osadu i filtracja*

Rozpuścić suchą pozostałość z pkt 3.3.1 w 5 ml metanolu, dodać 40 ml wody i 0,5 ml rozcieńczonego HCl (pkt 3.2.3) i mieszać mieszaninę na mieszadle magnetycznym.

Do tego roztworu dodać 30 ml środka strącającego (pkt 3.2.6) z cylindra miarowego. Osad tworzy się po powtarzaniu mieszania. Po mieszanii przez dziesięć minut odstawić mieszaninę na co najmniej pięć minut.

Przefiltrować mieszaninę przez tygiel Goocha, którego podstawa jest pokryta sączkiem z włókna szklanego. Najpierw przemyć filtr, stosując podciśnienie i używając około 2 ml kwasu octowego lodowatego. Następnie dokładnie przemyć zlewkę, magnes i tygiel za pomocą kwasu octowego lodowatego, którego ilość

potrzebna do tego celu wynosi około 40–50 ml. Nie jest konieczne ilościowe przeniesienie do filtra osadu przywierającego do ścianek zlewki, ponieważ roztwór osadu do miareczkowania jest zwracany do zlewki, w której zachodzi wytrącanie, zatem pozostałości osadu są rozpuszczane.

3.3.3. *Rozpuszczanie osadu*

Rozpuścić osad w tyglu filtracyjnym poprzez dodanie gorącego roztworu winianu amonu (około 80 °C) (pkt 3.2.8) w trzech porcjach po 10 ml każda. Pozwolić każdej porcji na pozostanie w tyglu przez kilka minut przed odsączeniem za pomocą podciśnienia przez filtr do kolby.

Umieścić zawartość kolby filtracyjnej w zlewce używanej do wytrącania osadu. Przepłukać ścianki zlewki za pomocą kolejnych 20 ml roztworu winianu w celu rozpuszczenia reszty osadu.

Starannie umyć tygiel, złączkę i kolbę filtracyjną przy pomocy 150–200 ml wody i zawrócić wodę użytą do płukania do zlewki używanej do strącania osadu.

3.3.4. *Miareczkowanie*

Mieszać roztwór przy pomocy mieszadła magnetycznego (pkt 3.2.16), dodać kilka kropli czerwieni bromokrezolowej (pkt 3.2.5) i dodawać rozcieńczony roztwór amoniaku (pkt 3.2.9) do momentu zmiany barwy na fioletową (początkowo roztwór jest słabo kwasowy z powodu pozostałości kwasu octowego użytego do przepłukania).

Następnie dodać 10 ml standardowego buforu octanowego (pkt 3.2.10), zanurzyć elektrody w roztworze i miareczkować potencjometrycznie mianowanym „roztworem karbaminianu” (pkt 3.2.11), z końcówką biurety zanurzoną w roztworze.

Szybkość miareczkowania nie powinna przekraczać 2 ml/min.

Punktem końcowym miareczkowania jest punkt przecięcia stycznych do dwóch gałęzi krzywej potencjału.

Sporadycznie obserwuje się, że przegięcie krzywej potencjału spłaszcza się; można to wyeliminować przez staranne oczyszczenie elektrody platynowej (przez polerowanie papierem ściernym).

3.3.5. *Ślepa próba*

W tym samym czasie przeprowadzić ślełą próbę poprzez całą procedurę, stosując 5 ml metanolu i 40 ml wody zgodnie z instrukcjami przedstawionymi w pkt 3.3.2. Ślepe miareczkowanie powinno być poniżej 1 ml, w przeciwnym razie podejrzana jest czystość odczynników (pkt 3.2.3, 3.2.7, 3.2.8, 3.2.9, 3.2.10), zwłaszcza zawartość w nich metali ciężkich, i należy je wymienić. Wyniki ślepego miareczkowania muszą być wzięte pod uwagę przy obliczaniu wyników.

3.3.6. *Kontrola współczynnika „roztworu karbaminianu”*

Miano roztworu karbaminianu powinno być sprawdzone w dniu użycia. W tym celu należy zmiareczkować 10 ml roztworu siarczanu miedzi (pkt 3.2.12) za pomocą „roztworu karbaminianu” po dodaniu 100 ml wody i 10 ml standardowego buforu octanowego (pkt 3.2.10). Jeżeli użyta ilość w mililitrach równa się a , to współczynnik f wynosi:

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

a wszystkie wyniki miareczkowania należy pomnożyć przez ten współczynnik.

3.4. Obliczanie wyników

Wszystkie niejonowe środki powierzchniowo czynne posiadają swój własny współczynnik, który zależy od ich składu, szczególnie od długości łańcucha tlenu alkeny. Stężenie niejonowego środka powierzchniowo czynnego jest wyrażone w stosunku do substancji wzorcowej – nonylofenolu z dziesięcioma cząsteczkami tlenu etylenu (NP 10) – dla którego współczynnik przeliczeniowy wynosi 0,054.

Stosując ten współczynnik, ilość środka powierzchniowo czynnego obecnego w próbce znajduje się, wyrażając ją w mg równoważnika NP 10 w następujący sposób:

$(b - c) \times f \times 0,054 = \text{mg niejonowego środka powierzchniowo czynnego jako NP 10}$

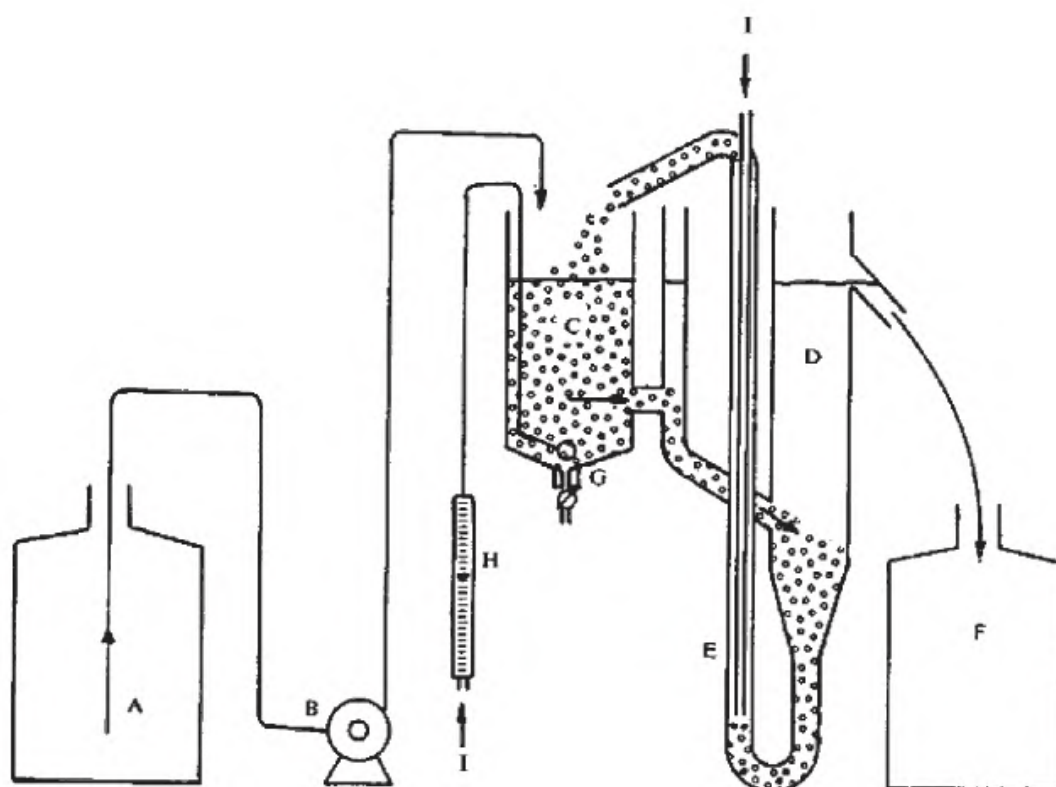
gdzie:

b	=	objętość „roztworu karbaminianu” użytego w próbce (ml),
c	=	objętość „roztworu karbaminianu” użytego w ślepych oznaczeniach (ml),
f	=	współczynnik „roztworu karbaminianu”.

3.5. Przedstawienie wyników

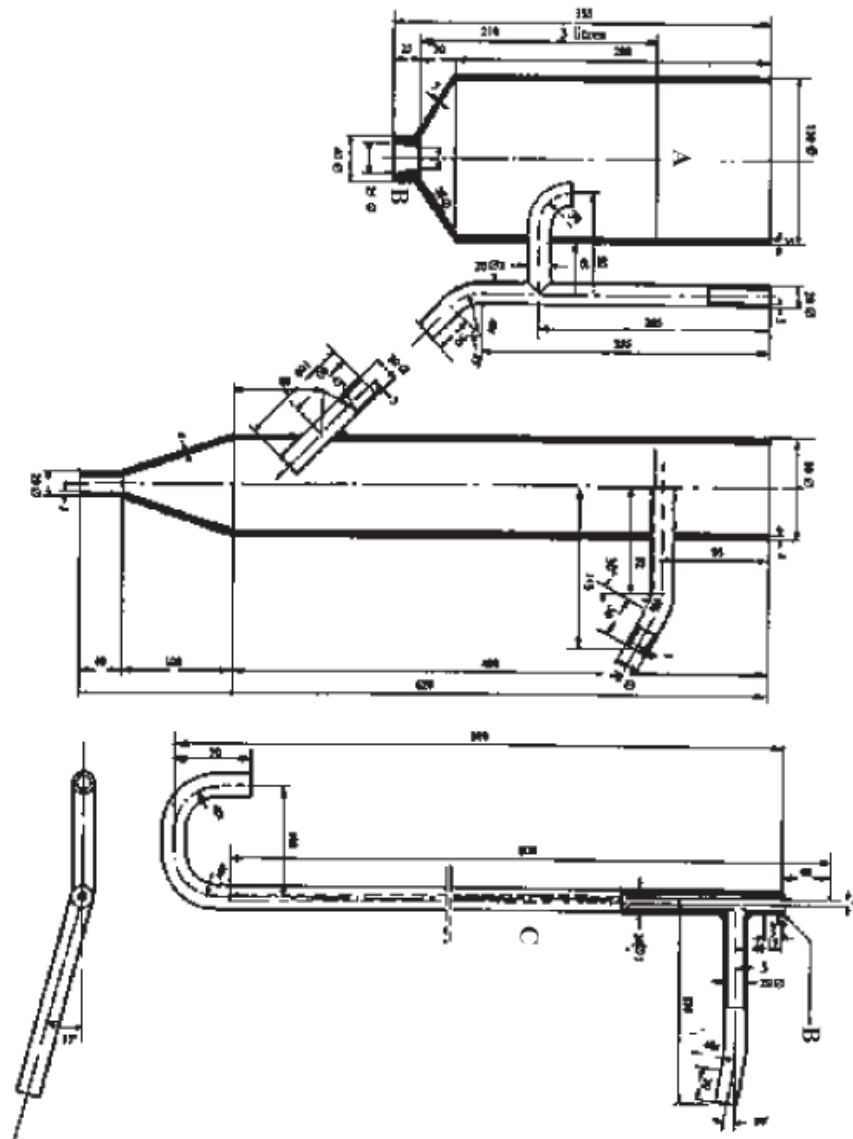
Przedstawić wyniki w mg/l jako NP 10 z dokładnością do 0,1.

Rys. 1 – Instalacja z osadem czynnym: schemat



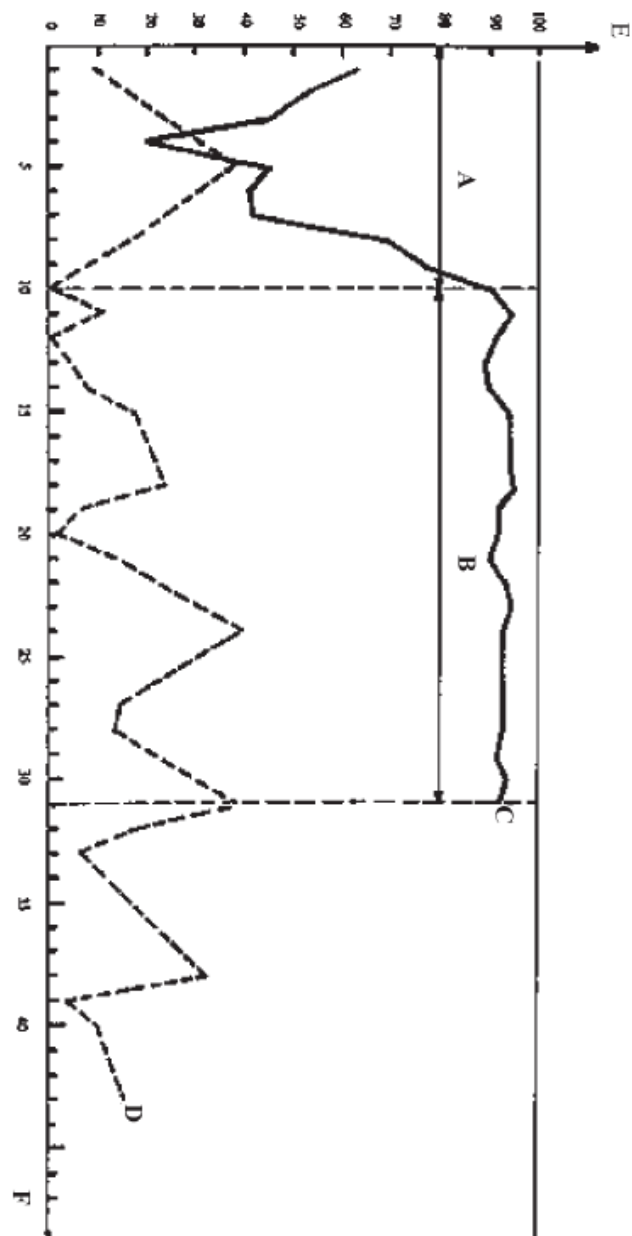
A	Zbiornik
B	Dozownik
C	Komora napowietrzająca (objętość trzy litry)
D	Osadnik
E	Powietrzny podnośnik cieczy
F	Kolektor
G	Napowietrzacz ze spiekanego szkła
H	Przepływomierz powietrza
I	Powietrze

Rys. 2 – Instalacja z osadem czynnym: szczegóły (wymiary w milimetrach)



A	Poziom cieczy
B	Twarde PVC
C	Szkło lub wodoodporne tworzywo sztuczne (twarde PVC)

Rys. 3 – Obliczenie biodegradowalności – test potwierdzający



A	Okres rozruchu
B	Okres przyjęty do obliczeń (21 dni)
C	Łatwo biodegradowalny środek powierzchniowo czynny
D	Środek powierzchniowo czynny trudno biodegradowalny
E	Biodegradacja (%)
F	Czas (dni)

ZAŁĄCZNIK VIII
TABELA KORELACJI

Rozporządzenie (WE) nr 648/2004	Niniejsze rozporządzenie
Art. 1 ust. 1	Art. 1 ust. 1
Art. 1 ust. 2	-
Art. 2 pkt 1	Art. 2 pkt 1
Art. 2 pkt 1a	Art. 2 pkt 2
Art. 2 pkt 1b	Art. 2 pkt 3
Art. 2 pkt 2	-
Art. 2 pkt 3	Art. 2 pkt 6
Art. 2 pkt 4	Art. 2 pkt 7
Art. 2 pkt 5	Art. 2 pkt 8
Art. 2 pkt 6	Art. 2 pkt 11
Art. 2 pkt 7	-
Art. 2 pkt 8	Art. 2 pkt 12
Art. 2 pkt 9	Art. 2 pkt 14
Art. 2 pkt 9a	Art. 2 pkt 13
Art. 2 pkt 10	Art. 2 pkt 15
Art. 2 pkt 11	-
Art. 2 pkt 12	Art. 2 pkt 5
Art. 3 ust. 1	Art. 3 ust. 1 oraz art. 4 ust. 2
Art. 3 ust. 2	-
Art. 3 ust. 3	Art. 7 ust. 1
Art. 4 ust. 1	Art. 4 ust. 1
Art. 4 ust. 2	-
Art. 4 ust. 3	-
Art. 4a	Art. 6
Art. 5 ust. 1	-
Art. 5 ust. 2	-
Art. 5 ust. 3	-
Art. 5 ust. 4	-
Art. 5 ust. 5	-
Art. 5 ust. 6	-
Art. 6 ust. 1	-

Art. 6 ust. 2	-
Art. 6 ust. 3	-
Art. 6 ust. 4	-
Art. 7	-
Art. 8 ust. 1	-
Art. 8 ust. 2	-
Art. 8 ust. 3	-
Art. 8 ust. 4	-
Art. 9 ust. 1	Art. 8 ust. 2
Art. 9 ust. 2	-
Art. 9 ust. 3	Art. 7 ust. 6
Art. 10 ust. 1	-
Art. 10 ust. 2	Art. 22 ust. 2
Art. 11 ust. 1	Art. 1 ust. 2 lit. b)
Art. 11 ust. 2 i 3	Art. 15 ust. 3
Art. 11 ust. 4	Art. 15 ust. 4
Art. 11 ust. 5	Art. 15 ust. 5
Art. 11 ust. 6	-
Art. 12	Art. 28
Art. 13	Art. 26
Art. 13a ust. 1	Art. 27 ust. 1
Art. 13a ust. 2	Art. 27 ust. 2
Art. 13a ust. 3	Art. 27 ust. 3
Art. 13a ust. 4	Art. 27 ust. 5
Art. 13a ust. 5	Art. 27 ust. 6

Art. 14 ust. 1	Art. 3 ust. 2
Art. 14 ust. 2	-
Art. 14 ust. 3	-
Art. 14 ust. 4	-
Art. 14 ust. 5	-
Art. 15 ust. 1 akapit pierwszy	Art. 24 ust. 1
Art. 15 ust. 1 akapit drugi	Art. 24 ust. 3
Art. 15 ust. 2	Art. 25 ust. 4
Art. 16 ust. 1	-
Art. 16 ust. 2	-
Art. 17	Art. 33
Art. 18	Art. 29
Art. 19	Art. 35