



COMMISSIONE DELLE COMUNITÀ EUROPEE

Bruxelles, 4.9.2002
COM(2002) 485 definitivo

2002/0216 (COD)

Proposta di

REGOLAMENTO DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO

relativo ai detergenti

(presentata dalla Commissione)

RELAZIONE

Articolo 1 - Obiettivi

Obiettivo principale del presente regolamento è la libera circolazione dei detergenti nel mercato interno. In particolare, esso aggiorna le attuali direttive in tema di detergenti per quanto riguarda la biodegradabilità dei tensioattivi e la protezione dell'ambiente in relazione a questo aspetto fondamentale. Le nuove prove di biodegradabilità proposte assicurano un più elevato livello di protezione ambientale e sono al tempo stesso applicabili a tutti i tipi di tensioattivi presenti nei detergenti. Inoltre per i prodotti coperti dal presente regolamento diventano obbligatori i requisiti di cui alla raccomandazione 89/542 della Commissione relativa all'etichettatura dei prodotti detergenti e prodotti di pulizia nonché la fornitura ai consumatori di informazioni specifiche sulla presenza nei detergenti di sostanze aromatiche.

Articolo 2 e allegato I. - Definizioni

La definizione proposta di “detergente” estende il campo di applicazione dell'attuale normativa ad altri usi analoghi per perseguire gli obiettivi della presente proposta coerentemente con l'esperienza maturata nella fase di attuazione degli Stati membri.

Viene introdotta una definizione di tensioattivi, assente nella normativa attuale.

Infine, si forniscono definizioni dei concetti di biodegradazione cui si fa ricorso nel regolamento in modo da favorire una corretta attuazione delle disposizioni.

Vengono infine definiti altri concetti (“pulizia”, “lavaggio”, “sostanza”, “preparato”, “immissione sul mercato”, ecc.) che possono risultare utili per l'applicazione del presente regolamento.

Articoli da 3 a 7. - Limitazioni all'immissione sul mercato

Questi articoli si riferiscono esplicitamente ai requisiti relativi al divieto di immissione delle sostanze sul mercato e alle condizioni per la concessione di deroghe.

Si è ritenuto opportuno fissare un periodo di transizione di due anni a partire dalla data di entrata in vigore del regolamento per consentire ai fabbricanti (termine che nel presente testo comprende anche gli importatori) delle sostanze interessate di chiedere una deroga.

La gerarchia delle prove si basa sulle preoccupazioni ambientali e al tempo stesso cerca di ridurre al minimo gli oneri per gli operatori economici, infatti solo una frazione delle sostanze interessate dovrà essere sottoposta all'intera serie di prove previste. Sarà necessario solo per quelle sostanze.

Una deroga per le sostanze che non superano le prove del tipo biodegradabilità completa, come previsto dall'allegato III, può essere concessa dietro esplicita richiesta da parte dei fabbricanti e in base ad una decisione della Commissione da adottarsi caso per caso mediante procedura di comitato.

La concessione di una deroga richiede come prerequisito il rispetto delle prescrizioni in materia di biodegradabilità primaria di cui all'allegato II e dipende dalla valutazione delle ulteriori informazioni da fornire a norma dell'allegato IV.

Si è ritenuto opportuno far riferimento in questo articolo alle altre norme in materia, in particolare alla direttiva 76/769/CEE, in base alla quale le sostanze disciplinate dal presente regolamento possono essere oggetto di restrizioni all'immissione sul mercato, come ad esempio per quelle interessate da raccomandazioni o decisioni Parcom.

Si intende trasferire la responsabilità ai fabbricanti che dovranno garantire la realizzazione di tutte le prove pertinenti, al contrario di quanto previsto dalla situazione attuale, molto più legata alle iniziative degli Stati membri.

Articolo 8. - Obblighi degli Stati membri

Si è ritenuto fondamentale per gli obiettivi del regolamento stabilire con precisione le azioni principali che comportano una responsabilità diretta delle autorità competenti designate dagli Stati membri oltre a quanto stabilito all'articolo 3 in materia di limitazione all'immissione sul mercato.

Come nella normativa precedente, gli Stati membri devono notificare l'elenco dei laboratori autorizzati ad effettuare le prove di riferimento come stabilito dagli allegati II e III.

Articolo 9 - Obblighi dei fabbricanti

I fabbricanti di detergenti e/o di tensioattivi per detergenti devono mettere a disposizione delle autorità nazionali i relativi fascicoli tecnici per tutte le sostanze interessate. Gli Stati membri devono adottare le misure necessarie, compresi interventi attivi, al fine di garantire il rispetto della disposizione in questione.

Spetta ai fabbricanti di detergenti garantire che preparati detergenti contenenti tensioattivi non conformi alla normativa non vengano immessi sul mercato e che tutta la necessaria documentazione tecnica sia disponibile.

Articolo 10 - Misure di controllo

Le autorità competenti degli Stati membri devono poter applicare misure di controllo atte a garantire che i fabbricanti rispettino il presente regolamento.

Articolo 11 e allegato VIII. - Etichettatura e scheda tecnica degli ingredienti

Tale articolo e l'allegato connesso mantengono in vigore come necessario le attuali disposizioni in materia di etichettatura. Al tempo stesso e, al fine di tener conto degli sviluppi introdotti dalla raccomandazione 89/542/CEE relativa all'etichettatura dei detergenti e dei prodotti di pulizia, le relative disposizioni di cui agli articoli 2 e 3 diventano obbligatorie.

La raccomandazione è stata efficace, nel senso che gli Stati membri vi si sono conformati in misura molto consistente. La presente proposta costituisce tuttavia un'utile opportunità per associare le norme di etichettatura con altre sulla commercializzazione dei detergenti.

Questa trasformazione va considerata come un esito positivo della raccomandazione e non va interpretata in alcun modo come un approccio contrario agli accordi volontari. La raccomandazione 98/480/CE della Commissione sulla buona pratica ambientale relativa ai detersivi da bucato per uso domestico, resta comunque invariata giacché riguarda settori che non sono contemplati dal presente regolamento.

Data la crescente importanza delle sostanze aromatiche e degli agenti conservanti, questi vengono inseriti come nuovo elemento in relazione alla raccomandazione 89/542/CEE.

Viene aggiunta una nuova disposizione che obbliga i fabbricanti di detergenti a mettere a disposizione degli operatori sanitari l'elenco completo degli ingredienti contenuti nei detergenti allo scopo di aiutare i medici a stabilire se esiste un legame causale tra lo sviluppo di una reazione allergica e l'esposizione ad una particolare sostanza chimica.

Articolo 12. - Procedura di comitato

La procedura di comitato proposta è una procedura di regolamentazione, come stabilito dalla nuova decisione 1999/468/CE.

Articolo 13. - Adeguamento degli allegati

Si propone che la revisione degli allegati da I a IX segua la procedura di comitato dato che questi ultimi riguardano questioni scientifiche e tecniche e non compromettono l'impianto gerarchico fondamentale del testo del regolamento.

La procedura di comitato va applicata anche agli articoli 4, 5, 7, 8 e 13 connessi con l'immissione sul mercato di sostanze e preparati.

Articolo 14.- Clausola di libera circolazione

Si tratta di un esplicito complemento delle clausole che prevedono la limitazione dell'immissione in commercio e riguarda le sostanze e i preparati conformi alle disposizioni del regolamento.

Articolo 15. - Clausola di salvaguardia

Il fatto che una sostanza risulti facilmente biodegradabile non elimina la possibilità che sorgano preoccupazioni per quanto riguarda i prodotti della degradazione e i tassi di biodegradazione in relazione a certi tipi di uso, in particolare nel caso di consistenti immissioni negli ecosistemi.

Articolo 16. - Normativa da sostituire

Tale articolo stabilisce quali direttive devono essere abrogate e sostituite dal presente regolamento che copre le disposizioni pertinenti.

Articolo 17. - Sanzioni previste in caso di inadempienza

Tale articolo stabilisce che gli Stati membri devono istituire sanzioni per il mancato rispetto del presente regolamento.

Allegato I. - Prodotti che rientrano nella definizione di detergente

Tale allegato elenca i prodotti contenenti sapone o altri tensioattivi che rientrano nella nuova definizione di detergente di cui all'articolo 2 e ne fornisce altresì una definizione.

Allegato II. - Metodi di prova della biodegradabilità primaria

Questo allegato stabilisce i sistemi di prova e le metodologie di analisi per la valutazione della biodegradabilità primaria dei tensioattivi: anionici, non ionici, cationici e anfoteri.

I principali cambiamenti rispetto ai metodi previsti dall'attuale normativa sono stati apportati al fine di tener conto per la prima volta dei tensioattivi cationici e anfoteri ed anche di quelli anionici e non ionici che non rispondono alle prove previste dall'attuale normativa. È previsto il ricorso all'analisi strumentale in modo da disciplinare anche tensioattivi che non rispondono ai metodi semispecifici e coprire in questo modo tutti i tensioattivi.

A tali prove si ricorre nei casi in cui non vengono superate quelle di biodegradabilità completa previste dall'allegato III, e saranno esaminate dal comitato caso per caso. Si è ritenuto opportuno mantenere l'attuale possibilità di scelta in materia di prove della biodegradabilità primaria, ma vengono stabiliti metodi di riferimento in caso di risultati contrastanti nei diversi Stati membri. Tali prove saranno inoltre necessarie per calcolare le concentrazioni ambientali previste della sostanza madre per la valutazione dei rischi.

Allegato III: - Metodi di prova della biodegradabilità completa

L'approccio si basa sull'allegato V, parte C.4 (determinazione della "facile" biodegradabilità) della direttiva 67/548/CEE.

Tuttavia, si è tenuto conto della necessità di adeguare al progresso scientifico la prova scelta a fini di riferimento come stabilito dall'ISO.

L'uso di alcune prove non ritenute adatte, in generale, ai tensioattivi è subordinato ad una autorizzazione specifica decisa con procedura di comitato.

Lo studio "Surfactant Ring Test-I" del maggio 1999 (WRC) è giunto alla conclusione che preesporre fanghi ad un tensioattivo per sette giorni in una unità SCAS prima di sottoporre il tensioattivo al metodo "headspace" non presenta effetti uniformi in termini di biodegradazione ottenuta e della sua variabilità, sebbene in generale il grado di biodegradazione risulti maggiore. Non vale la pena di prelevare i risultati da tutti i laboratori utilizzando questa forma alquanto blanda di esposizione preliminare poiché comporta notevoli sforzi e benefici non rilevanti.

Il proposto allegato III è pienamente coerente con le raccomandazioni formulate dal CSTEА nel suo parere, che sono sintetizzate come segue:

1. Le prove del tipo biodegradabilità completa proposte rappresentano un miglioramento rispetto alla biodegradabilità primaria.
2. I metodi ISO "headspace", OCSE 301 B¹ e OCSE 301 D² sono adatti ma i due metodi OCSE presentano alcuni limiti di applicabilità.
3. I metodi OCSE 301 A³, OCSE 301 C⁴, OCSE 301 E⁵ e OCSE 301 F⁶ sono meno adatti di quelli citati in precedenza.
4. Non si considera auspicabile il preadattamento.

¹ Metodo della direttiva 67/548/CEE Allegato V C.4-C.

² Metodo della direttiva 67/548/CEE Allegato V C.4-E.

³ Metodo della direttiva 67/548/CEE Allegato V C.4-A.

⁴ Metodo della direttiva 67/548/CEE Allegato V C.4-F.

⁵ Metodo della direttiva 67/548/CEE Allegato V C.4-B.

⁶ Metodo della direttiva 67/548/CEE Allegato V C.4-D.

5. Non si considera auspicabile il periodo di 10 giorni.

I metodi di prova dell'allegato III sono quindi i migliori metodi di prova standardizzati per la biodegradabilità completa. Essi sono inoltre più impegnativi di quelli per la biodegradabilità primaria usati nell'attuale normativa UE. Si valuta che il 3% dei tensioattivi in grado di superare la prova della biodegradabilità primaria a norma dell'attuale normativa UE non siano in grado di superare la prova della biodegradabilità completa di cui all'allegato III. Oltre ad essere più severa dell'attuale prova, la nuova prova copre un'importante parte di mercato costituita dai tensioattivi cationici e anfoteri, che corrispondono a circa il 10% di tutti i tensioattivi per detersivi e che non erano precedentemente compresi nelle prove esistenti.

Allegato IV - Valutazione complementare dei rischi

L'allegato fissa le informazioni aggiuntive necessarie per le sostanze che non superano le prove dell'allegato III ma che superano quelle dell'allegato II e che sono soggette a deroga ai sensi dell'articolo 3, paragrafo 3.

Il regolamento (CEE) n. 793/93 del Consiglio, relativo alla valutazione e al controllo dei rischi presentati dalle sostanze esistenti, stabilisce norme particolareggiate in materia di raccolta, diffusione e accesso alle informazioni sulle sostanze esistenti nonché sulla valutazione dei rischi che esse comportano per l'uomo e per l'ambiente al fine di assicurarne una migliore gestione nel quadro delle disposizioni comunitarie.

La valutazione dei rischi prima dell'immissione sul mercato di nuove sostanze in base alle procedure concordate è un altro dei tipi previsti di valutazione. La valutazione e una opportuna notifica all'autorità competente prima dell'immissione sul mercato sono previste per le sostanze chimiche dalla direttiva 92/32/CEE recante settima modifica della direttiva 67/548/CEE concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari e amministrative relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura delle sostanze pericolose. I prodotti fitosanitari e gli altri biocidi saranno a loro volta soggetti ad una valutazione completa dei rischi prima che ne venga autorizzata la commercializzazione.

L'approccio prescelto prevede una valutazione complementare ad hoc che non deve essere strettamente parallela alla procedura di valutazione dei rischi delle due normative citate in precedenza. L'intento della fase di valutazione complementare è invece valutare le ragioni del mancato superamento del primo livello di prove e l'opportunità di consentire la commercializzazione purché il rispetto del requisito della biodegradabilità primaria sia assicurato.

Occorre tenere presente che in ogni caso ciò si applica nei casi previsti alle sostanze disciplinate dal futuro regolamento sui detersivi.

Occorre tenere presente che i detersivi e i rispettivi ingredienti sono anche disciplinati da tutta la normativa orizzontale sulle sostanze e i preparati e le relative valutazioni dei rischi.

Seguendo tale impostazione, l'approccio prescelto è quello di concentrarsi sugli elementi che aiutano a stabilire se un risultato negativo nelle prove del tipo "facile biodegradabilità" rappresenti un esito erroneamente negativo e fornire inoltre altri elementi ritenuti essenziali per valutare l'impatto ambientale del tensioattivo in questione e dei relativi prodotti di biodegradazione.

Si è tenuto conto delle raccomandazioni contenute nel parere del CSTEa sul fatto che la valutazione dei rischi dovrebbe prestare attenzione ai possibili metaboliti e sulla necessità di

informazioni sulla loro tossicità oltre che sul loro potenziale di bioconcentrazione e sulla loro distribuzione nella fase di sedimentazione. È stata sottolineata la necessità di effettuare una valutazione dei rischi qualora si producano metaboliti resistenti in conformità della pertinente normativa UE sulle sostanze pericolose e dei relativi documenti tecnici di orientamento. Inoltre, nei casi in cui si sospetti che alcuni metaboliti esercitino un impatto perturbatore a livello endocrino si raccomanda di disporre di dati su tale rischio specifico non appena siano disponibili protocolli convalidati per la valutazione di questo tipo di effetto.

Allegato V. - Elenco delle deroghe

L'allegato riporta tutti i tensioattivi cui è stata concessa una deroga.

Allegato VI. - Elenco dei tensioattivi vietati o soggetti a limitazione a norma del presente regolamento

L'allegato riporta tutti i tensioattivi individuati come non conformi alle disposizioni del presente regolamento o il cui uso è limitato in conseguenza di esso.

Allegato VII. - Elenco dei tensioattivi vietati in applicazione di altri atti normativi comunitari

L'allegato riporta i tensioattivi disciplinati dal presente regolamento e vietati o soggetti a limitazioni ai sensi di altri atti normativi comunitari, in particolare della direttiva 76/769/CEE.

Allegato VIII. - Etichettatura e scheda tecnica degli ingredienti

L'allegato indica come l'imballaggio dei detergenti vada etichettato per alcuni ingredienti, segnalando le quantità raccomandate di detergente per un carico lavatrice standard e il numero di carichi lavatrice standard effettuabili con il contenuto dell'imballaggio. Esso stabilisce inoltre il formato da utilizzare per elencare gli ingredienti nella scheda tecnica destinata agli operatori sanitari.

Allegato IX. - Elenco dei metodi di prova e dei metodi di analisi

Sono elencati i metodi di prova e i metodi di analisi applicabili alle procedure di controllo dei detergenti commercializzati dagli Stati membri, allegati all'attuale normativa sui detergenti.

Proposta di

REGOLAMENTO DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO
relativo ai detergenti
(testo rilevante ai fini del SEE)

IL PARLAMENTO EUROPEO E IL CONSIGLIO DELL'UNIONE EUROPEA,

visto il trattato che istituisce la Comunità europea, in particolare l'articolo 95,

vista la proposta della Commissione⁷,

visto il parere del Comitato economico e sociale⁸,

deliberando secondo la procedura di cui all'articolo 251 del trattato⁹,

considerando quanto segue:

- (1) Per motivi di chiarezza ed efficacia, la direttiva 73/404/CEE del Consiglio, del 22 novembre 1973, concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative ai detergenti¹⁰, modificata da ultimo dalla direttiva 86/94/CEE del Consiglio¹¹, la direttiva 73/405/CEE del Consiglio, del 22 novembre 1973, concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative ai metodi di controllo della biodegradabilità dei tensioattivi anionici¹², modificata da ultimo dalla direttiva 82/243/CEE del Consiglio¹³, e la direttiva 82/242/CEE del Consiglio, del 31 marzo 1982, concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative ai metodi di controllo della biodegradabilità dei tensioattivi non ionici e recante modifica della direttiva 73/404/CEE¹⁴, vanno aggiornate e sostituite da un testo unico; vanno incluse le disposizioni relative all'etichettatura dei detergenti e dei prodotti di pulizia di cui alla raccomandazione 89/542/CEE della Commissione, del 13 settembre 1989, relativa all'etichettatura dei prodotti detergenti e prodotti di pulizia¹⁵.
- (2) Conformemente ai principi di sussidiarietà e proporzionalità di cui all'articolo 5 del trattato, gli obiettivi dell'azione proposta, ossia garantire il mercato interno dei detergenti, non possono essere raggiunti singolarmente dagli Stati membri in assenza di criteri tecnici comuni a tutta la Comunità e possono quindi essere perseguiti in modo migliore grazie ad un'iniziativa comunitaria. Detta iniziativa si limita ai

⁷ GU C , ... , pag. .

⁸ GU C , ... , pag. .

⁹ Parere del Parlamento europeo del ...

¹⁰ GU L 347 del 17.12.1973, pag. 51.

¹¹ GU L 80 del 25.3.1986, pag. 51.

¹² GU L 347 del 17.12.1973, pag. 53.

¹³ GU L 109 del 22.4.1982, pag. 18.

¹⁴ GU L 109 del 22.4.1982, pag. 1.

¹⁵ GU L 291 del 10.10.1989, pag. 55.

provvedimenti minimi per conseguire questi obiettivi e non supera quanto necessario a tale scopo. Un regolamento è lo strumento giuridico adeguato giacché impone direttamente ai fabbricanti requisiti precisi da attuare contemporaneamente e allo stesso modo in tutto il territorio comunitario. Nell'ambito della legislazione tecnica è necessaria un'applicazione uniforme in tutti gli Stati membri che può essere garantita solo da un regolamento.

- (3) È necessaria una nuova definizione dei detergenti per disciplinare gli usi equivalenti ed assicurare la coerenza con gli sviluppi a livello degli Stati membri.
- (4) È necessario introdurre una definizione dei tensioattivi assente nella attuale normativa.
- (5) È importante dare una descrizione chiara e precisa dei pertinenti tipi di biodegradabilità.
- (6) Le misure da adottare riguardo ai detergenti assicurano il funzionamento del mercato interno ed evitano restrizioni della concorrenza nella Comunità.
- (7) Come conferma il Libro bianco della Commissione *Strategia per una politica futura in materia di sostanze chimiche*¹⁶, tali misure devono garantire un livello elevato di protezione dell'ambiente, in particolare di quello acquatico.
- (8) I detergenti sono già disciplinati da apposite disposizioni comunitarie in materia di fabbricazione, corretta manipolazione, uso ed etichettatura, in particolare dalla raccomandazione 89/542/CEE della Commissione e dalla raccomandazione 98/480/CE della Commissione, del 22 luglio 1998, sulla buona pratica ambientale relativa ai detersivi da bucato per uso domestico¹⁷; la direttiva 1999/45/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 31 maggio 1999, concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative degli Stati membri relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura dei preparati pericolosi¹⁸ si applica ai detergenti.
- (9) Il cloruro di bis(alchile di sego idrogenato) dimetilammonio (DTDMAC) e il nonilfenolo (compresi i derivati etossilati APE) sono sostanze prioritarie per le attività di valutazione dei rischi a livello comunitario, conformemente al regolamento (CEE) n. 793/93, del 23 marzo 1993, relativo alla valutazione e al controllo dei rischi presentati dalle sostanze esistenti¹⁹ e, se necessario, si raccomanderanno e attueranno opportune strategie per limitare i rischi di esposizione a tali sostanze nell'ambito di altri pertinenti strumenti CE.
- (10) La normativa vigente sulla biodegradabilità dei tensioattivi presenti nei detergenti contempla unicamente la biodegradabilità primaria²⁰ e si applica solo ai tensioattivi anionici²¹ e non ionici²². Essa deve essere sostituita da una nuova normativa che si

¹⁶ COM(2001) 88 def.

¹⁷ GU L 215 dell' 1.8.1998, pag. 73.

¹⁸ GU L 200 del 30.7.1999, pag. 1.

¹⁹ GU L 84 del 5.4.1993, pag. 1.

²⁰ Direttiva 73/404/CEE del Consiglio (GU L 347 del 17.12.1973, pag. 51) e direttiva 86/94/CEE del Consiglio (GU L 80 del 25.3.1986, pag. 51).

²¹ Direttiva 73/405/CEE del Consiglio (GU L 347 del 17.12.1973, pag. 53) e direttiva 82/243/CEE del Consiglio (GU L 109 del 22.4.1982, pag. 18).

²² Direttiva 82/242/CEE del Consiglio (GU L 109 del 22.4.82, pag. 1).

basi principalmente sulla biodegradabilità completa e risponda alle gravi preoccupazioni sollevate dalla potenziale tossicità e persistenza dei metaboliti.

- (11) A tal fine è necessario introdurre una nuova serie di prove basate sulle norme EN ISO e sui principi direttivi dell'OCSE, che disciplini la concessione di autorizzazioni dirette per la commercializzazione dei detergenti.
- (12) Allo scopo di garantire un livello elevato di protezione dell'ambiente, i detergenti che non soddisfano le prescrizioni di cui al presente regolamento non possono essere commercializzati.
- (13) Il 25 novembre 1999 il comitato scientifico per tossicità, ecotossicità e ambiente ha espresso un parere sulla biodegradabilità dei tensioattivi presenti nei detergenti e sulla pertinenza dei metodi di prova per il controllo normativo in questo ambito.
- (14) I requisiti attualmente previsti dalla biodegradabilità primaria devono essere mantenuti al secondo posto nella gerarchia per i tensioattivi che non superano le prove del tipo biodegradabilità completa. I tensioattivi che non superano le prove della biodegradabilità primaria non possono ottenere un'autorizzazione all'immissione sul mercato mediante deroga.
- (15) I requisiti relativi alla biodegradabilità primaria devono essere estesi a tutti i tensioattivi, in particolare a quelli cationici e anfoteri, consentendo al tempo stesso di applicare analisi strumentali nei casi in cui non siano adatti i metodi analitici semispecifici.
- (16) La determinazione dei metodi di prova della biodegradabilità, la definizione di criteri per le deroghe e la registrazione di elenchi di deroghe sono questioni tecniche che vanno riviste alla luce degli sviluppi tecnici e scientifici e di quelli normativi.
- (17) I metodi di prova devono produrre dati che diano garanzia sufficiente della biodegradabilità aerobica dei tensioattivi presenti nei detergenti.
- (18) I metodi di prova della biodegradabilità dei tensioattivi presenti nei detergenti possono dare luogo a risultati variabili e può quindi risultare necessario completarli con ulteriori valutazioni al fine di determinare i rischi che un loro uso continuato comporta.
- (19) Vanno inoltre fissate disposizioni per commercializzare, in casi eccezionali, tensioattivi nei detergenti che non superano le prove di biodegradabilità completa, tenendo conto di tutte le informazioni pertinenti per garantire la tutela dell'ambiente e caso per caso.
- (20) Giacché i provvedimenti necessari per attuare il presente regolamento costituiscono misure di portata generale a termini dell'articolo 2 della decisione 1999/468/CE del Consiglio, del 28 giugno 1999, recante modalità per l'esercizio delle competenze di esecuzione conferite alla Commissione²³, essi vanno presi seguendo la procedura di regolamentazione di cui all'articolo 5 di detta decisione.

²³

GUL 184 del 17.7.1999, pag. 23.

- (21) È opportuno fare riferimento ad altre disposizioni legislative orizzontali applicabili ai tensioattivi presenti nei detergenti, in particolare alla direttiva 76/769/CEE del Consiglio, del 27 luglio 1976, in base alla quale potrebbero essere vietati o limitati la commercializzazione e l'uso di talune sostanze pericolose di cui al presente regolamento²⁴, alla direttiva 67/548/CEE del Consiglio, del 27 giugno 1967, concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura delle sostanze pericolose²⁵, alla direttiva 93/67/CEE della Commissione, del 20 luglio 1993, che stabilisce i principi per la valutazione dei rischi per l'uomo e per l'ambiente delle nuove sostanze²⁶ o al regolamento (CEE) n. 793/93 nonché al regolamento (CE) n. 1488/94 della Commissione, del 28 giugno 1994, che stabilisce i principi per la valutazione dei rischi per l'uomo e per l'ambiente delle sostanze esistenti²⁷.
- (22) Il fabbricante deve astenersi dall'immettere sul mercato detergenti non conformi alle disposizioni del presente regolamento e deve tenere a disposizione delle autorità nazionali i relativi fascicoli tecnici per tutte le sostanze e i preparati da esso disciplinati. Questo si applica anche ai tensioattivi che non hanno superato le prove di cui all'allegato III.
- (23) I fabbricanti devono poter chiedere una deroga e la Commissione deve poterla concedere conformemente alla procedura del comitato di cui al presente regolamento.
- (24) Le autorità competenti degli Stati membri devono poter applicare misure di controllo ai detergenti presenti sul mercato, ma devono evitare di ripetere le prove effettuate da laboratori competenti.
- (25) È necessario mantenere in vigore le disposizioni in materia di etichettatura e aggiungere quelle contenute nella raccomandazione 89/542/CEE relativa all'etichettatura dei prodotti detergenti e prodotti di pulizia al fine di conseguire l'obiettivo dell'aggiornamento delle norme in materia di detergenti. Viene introdotta un'etichettatura specifica per informare i consumatori delle sostanze aromatiche e degli agenti conservanti presenti nei detergenti. Gli operatori sanitari devono poter ottenere dal fabbricante, su richiesta, l'elenco completo di tutti gli ingredienti di un detergente per poter analizzare se esiste un legame causale fra lo sviluppo di una reazione allergica e l'esposizione a una particolare sostanza chimica.
- (26) Quanto precede richiede una nuova normativa che sostituisca quella attualmente in vigore. Gli Stati membri possono tuttavia continuare ad applicare le normative vigenti per un periodo non superiore ai diciotto mesi.
- (27) Gli allegati tecnici del presente regolamento vanno adattati in base alla procedura del comitato.
- (28) I detergenti conformi al presente regolamento possono essere immessi sul mercato fatte salve le altre disposizioni comunitarie pertinenti.

²⁴ GUL 262 del 27.9.1976, pag. 201.

²⁵ GUL 196 del 16.8.1967, pag. 1.

²⁶ GUL 227 dell' 8.9.1993, pag. 9.

²⁷ GUL 161 del 29.6.1994, pag. 3.

- (29) È necessaria una clausola di salvaguardia per garantire la protezione dell'uomo e dell'ambiente contro i rischi non previsti dei detergenti.
- (30) Le prove di biodegradabilità dei tensioattivi vanno realizzate in laboratori conformi a una norma riconosciuta a livello internazionale, ossia la norma EN/ISO/IEC/17025. Non sarebbe giustificato chiedere l'applicazione di quest'ultimo requisito ai tensioattivi esistenti nella misura in cui le prove per essi disponibili sono state realizzate prima dell'entrata in vigore di detta norma e continuano ad offrire un livello comparabile di qualità scientifica.
- (31) Le questioni relative alla biodegradazione anaerobica, alla biodegradazione dei principali ingredienti organici non tensioattivi dei detergenti e al contenuto di fosfati vanno riviste dalla Commissione e, qualora necessario, va presentata una proposta al Parlamento europeo e al Consiglio.
- (32) Le cinque direttive e la raccomandazione della Commissione di cui alla considerazione preliminare 1, sostituite dal presente regolamento, vanno abrogate,

HANNO ADOTTATO IL PRESENTE REGOLAMENTO:

Articolo 1

Finalità e campo di applicazione

1. Il presente regolamento stabilisce norme atte a conseguire la libera circolazione dei detergenti e dei tensioattivi per detergenti nel mercato interno e a garantire, nel contempo, un elevato livello di protezione dell'ambiente.
2. A tal fine, il presente regolamento stabilisce norme per:
 - la biodegradabilità dei tensioattivi presenti nei detergenti;
 - l'etichettatura dei detergenti.

Articolo 2

Definizioni

Ai fini del presente regolamento si intende per

1. “detergente”: qualsiasi sostanza o preparato contenente saponi o altri tensioattivi destinato ad attività di lavaggio con acqua. I detergenti possono assumere qualsiasi forma (liquido, polvere, pasta, barre, pani, pezzi e soggetti ottenuti a stampo ecc.) ed essere utilizzati a livello domestico e/o istituzionale e/o industriale. Altri prodotti che rientrano in questa definizione sono elencati nell'allegato I.A;
2. “lavaggio”: la pulizia di indumenti, tessuti, piatti o utensili da cucina;
3. “pulizia”: l'attività definita dalla norma EN ISO 862;
4. “sostanza”: elementi chimici e loro componenti allo stato naturale o ottenuti mediante un processo di produzione, compresi gli additivi necessari a conservare la stabilità dei prodotti e le impurità derivanti dal processo utilizzato, ma esclusi i

solventi che possono essere separati senza ripercussioni sulla stabilità della sostanza o modifiche della sua composizione;

5. “preparato”: miscela o soluzione costituita da due o più sostanze;
6. “tensioattivo”: qualsiasi sostanza organica e/o preparato utilizzato nei detergenti, aggiunto intenzionalmente per lavare, risciacquare, ammorbidire i tessuti e/o per qualsiasi altro scopo a causa delle sue proprietà tensioattive. Consiste di uno o più gruppi idrofili e di uno o più gruppi idrofobi di natura e dimensioni tali da consentire la formazione di micelle;
7. “biodegradazione primaria”: la modifica strutturale (trasformazione) di un tensioattivo da parte di microrganismi che ne provoca la perdita delle proprietà tensioattive a causa della degradazione della sostanza madre e la conseguente perdita della proprietà tensioattiva, come misurato nei metodi di prova elencati nell'allegato II;
8. “biodegradazione aerobica completa”: il livello di biodegradazione ottenuto quando un tensioattivo viene utilizzato completamente dai microrganismi in presenza di ossigeno provocandone la scomposizione in biossido di carbonio, acqua e sali minerali di qualsiasi altro elemento presente (mineralizzazione), come misurato nei metodi di prova elencati nell'allegato III, e nuove componenti cellulari microbiche (biomassa);
9. “immissione sul mercato”: l'introduzione nel mercato comunitario, che comporta la messa a disposizione a terzi, dietro pagamento o meno. L'importazione nel territorio doganale comunitario viene considerata come immissione sul mercato;
10. “fabbricante”: la persona fisica o giuridica (compresi gli importatori) che immette sul mercato un detergente e/o un tensioattivo per detergenti.

Articolo 3

Immissione sul mercato

1. I detergenti e i tensioattivi per detergenti di cui all'articolo 1 devono conformarsi alle condizioni, alle caratteristiche e ai limiti stabiliti dal presente regolamento e dai suoi allegati al momento della loro immissione sul mercato comunitario.
2. I fabbricanti di detergenti e/o tensioattivi per detergenti devono essere stabiliti nella Comunità.
3. I fabbricanti sono responsabili della conformità dei detergenti e dei tensioattivi per detergenti alle disposizioni del presente regolamento e dei suoi allegati.

Articolo 4

Limitazioni all'immissione sul mercato

1. Se un detergente contiene tensioattivi per i quali il livello di biodegradazione aerobica completa è inferiore a quanto stabilito nell'allegato III, i fabbricanti di detergenti contenenti tensioattivi e/o di tensioattivi per detergenti possono chiedere

una deroga. Le richieste di deroga vanno effettuate in conformità delle disposizioni degli articoli 5 e 9.

2. Il livello di biodegradabilità primaria deve essere misurato per tutti i tensioattivi per detersivi che non superano le prove di biodegradazione aerobica completa. Nessuna deroga può essere concessa ai tensioattivi per detersivi per i quali il livello di biodegradabilità primaria è inferiore a quanto stabilito nell'allegato II.

Articolo 5

Concessione di deroghe

1. I fabbricanti che chiedono una deroga presentano una richiesta a tal fine alle autorità competenti dello Stato membro interessato, a cui si riferisce l'articolo 8, paragrafo 1, e alla Commissione, fornendo le informazioni relative ai criteri di cui all'articolo 6, paragrafo 1.
2. Le richieste di deroga sono accompagnate da un fascicolo tecnico contenente tutte le informazioni e i documenti giustificativi per valutare la sicurezza in relazione all'uso specifico di tensioattivi nei detersivi che non rispettano i limiti di biodegradabilità, come stabilito dagli allegati II e III.

Oltre ai risultati delle prove di cui all'allegato III, il fascicolo tecnico contiene i risultati delle prove di cui agli allegati II e IV.

3. Le autorità competenti degli Stati membri che ricevono le richieste di deroga in conformità dei paragrafi 1 e 2 di cui sopra esaminano le richieste, valutano la loro rispondenza alle condizioni previste per le deroghe e informano tempestivamente la Commissione dei risultati.

Inoltre, qualora si dimostri necessario per la valutazione dei possibili rischi derivanti da una determinata sostanza e/o preparato, le autorità nazionali competenti possono richiedere ulteriori informazioni e prove di verifica e/o di conferma relative alle sostanze e/o ai preparati o ai prodotti di trasformazione di queste ultime loro notificati o su cui abbiano ricevuto informazioni ai sensi del presente regolamento.

4. La Commissione può concedere una deroga in conformità della procedura di cui all'articolo 12, paragrafo 2. Se necessario, prima della concessione della deroga, la Commissione può procedere a una valutazione aggiuntiva degli aspetti indicati al paragrafo 3 di cui sopra.
5. Tali deroghe possono consentire, limitare o severamente ridurre l'immissione sul mercato nonché l'uso dei tensioattivi presenti nei detersivi, a seconda dei risultati delle valutazioni complementari dei rischi definite all'allegato IV del presente regolamento. Possono comprendere un periodo di transizione per l'immissione sul mercato e l'uso dei tensioattivi nei detersivi.
6. La Commissione pubblica l'elenco dei tensioattivi che hanno ottenuto una deroga con le relative condizioni e limitazioni d'uso, conformemente all'allegato V.

Articolo 6
Rifiuto di concedere una deroga

1. La Commissione può rifiutare di concedere una deroga in base ai seguenti criteri:
 - l'uso in volumi elevati;
 - l'uso in applicazioni molto dispersive, come l'uso da parte del pubblico invece dell'uso in applicazioni scarsamente dispersive, come per la pulizia industriale specializzata e/o istituzionale;
 - i vantaggi socio-economici sono insufficienti rispetto all'impatto sulla salute dell'uomo e sull'ambiente.
2. Fino a quando la Commissione non ha deciso su una richiesta di deroga, il tensioattivo in questione potrà continuare ad essere utilizzato a condizione che il fabbricante possa dimostrare che esso era già presente sul mercato comunitario alla data di entrata in vigore del presente regolamento e che la richiesta di deroga è stata presentata nei due anni successivi a quella data. Se la Commissione rifiuta di concedere una deroga per un tensioattivo, essa può fissare un periodo di transizione durante il quale l'uso del tensioattivo in questione viene gradualmente eliminato. Tale periodo di transizione non deve superare i due anni.

Articolo 7
Prove dei tensioattivi ed elenco dei tensioattivi il cui uso è vietato o limitato

1. Tutte le prove di cui agli articoli 3 e 4 e agli allegati II, III, IV e IX vengono effettuate in conformità della norma di cui all'allegato I.B.1. Qualora i tensioattivi vengano utilizzati in detergenti commercializzati prima dell'entrata in vigore della suddetta norma, le prove esistenti effettuate utilizzando le migliori conoscenze scientifiche disponibili e a un livello comparabile a quello della norma di cui all'allegato I.B.1 possono essere accettate caso per caso. Il fabbricante o lo Stato membro possono presentare alla Commissione i casi oggetto di dubbio o di controversia. Una decisione viene presa secondo la procedura di cui all'articolo 12, paragrafo 2.
2. I tensioattivi il cui uso è vietato o limitato per mancata conformità al presente regolamento sono elencati nell'allegato VI.
3. L'uso nei detergenti dei tensioattivi elencati nell'allegato VII è vietato o limitato, indipendentemente dai risultati delle prove di cui agli allegati II, III e IV, in applicazione di altre normative comunitarie e in particolare della direttiva 76/769/CEE.

Articolo 8
Obblighi degli Stati membri

1. Gli Stati membri designano la o le autorità competenti responsabili della comunicazione e dello scambio delle informazioni relative alla gestione del presente regolamento e comunicano alla Commissione la loro denominazione e l'indirizzo completo.

2. Ogni Stato membro notifica agli altri Stati membri e alla Commissione l'elenco dei laboratori approvati, con la loro denominazione completa e l'indirizzo, competenti e autorizzati ad effettuare le prove richieste dal presente regolamento e dai suoi allegati. Gli Stati membri dimostrano la competenza dei suddetti laboratori in conformità degli standard di cui all'allegato I.B.
3. Qualora l'autorità competente di uno Stato membro abbia motivo di credere che un laboratorio approvato non possiede le competenze di cui al suddetto paragrafo 2, essa presenta la questione al comitato di cui all'articolo 12. Se la Commissione decide che il laboratorio non possiede le competenze necessarie indicate al paragrafo 2, il nome del laboratorio approvato viene ritirato dall'elenco di cui al paragrafo 4. In tal caso si applica l'articolo 15, paragrafo 2.
4. La Commissione pubblica gli elenchi delle autorità competenti di cui al paragrafo 1 e dei laboratori approvati di cui al paragrafo 2 nella *Gazzetta ufficiale delle Comunità europee*.

Articolo 9 **Obblighi dei fabbricanti**

1. I fabbricanti che immettono sul mercato i preparati e/o le sostanze contemplate dal presente regolamento devono tenere a disposizione delle autorità competenti degli Stati membri:
 - le informazioni su uno o più risultati delle prove di cui all'allegato III;
 - per i tensioattivi che non hanno superato le prove di cui all'allegato III e per i quali è stata presentata una richiesta di deroga come indicato nell'articolo 5:
 - i) un fascicolo tecnico sui risultati delle prove come stabilito all'allegato II;
 - ii) un fascicolo tecnico sui risultati delle prove come stabilito all'allegato IV.
2. Quando le sostanze e i preparati di cui al presente regolamento sono immessi sul mercato, il fabbricante è responsabile della corretta realizzazione delle prove di cui sopra. Egli deve inoltre tenere a disposizione la documentazione sulle prove effettuate per dimostrare la conformità al regolamento nonché la facoltà di beneficiare dei diritti di proprietà relativi ai risultati delle prove quando questi non siano di dominio pubblico.
3. I fabbricanti che immettono sul mercato i preparati di cui al presente regolamento devono, su richiesta, mettere a disposizione degli operatori sanitari, gratuitamente e senza ritardi, una scheda tecnica con l'elenco di tutti gli ingredienti come stabilito all'allegato VIII.C.

Articolo 10 **Misure di controllo**

1. Le autorità competenti degli Stati membri applicano, se opportuno, misure di controllo ai detergenti commercializzati applicando i metodi di prova e di analisi di cui all'allegato IX. Queste misure di controllo non obbligano i fabbricanti a ripetere

le prove effettuate dai laboratori che soddisfano le condizioni di cui all'articolo 8, paragrafo 2 o a pagare una prova aggiuntiva o ripetuta a condizione che la prova iniziale abbia dimostrato la conformità dei detergenti o dei tensioattivi presenti nei detergenti al presente regolamento.

2. Qualora vi sia il sospetto che i metodi di prova di cui agli allegati II, III, IV o IX forniscano risultati erroneamente positivi, le autorità competenti degli Stati membri notificano questo fatto alla Commissione e quest'ultima può verificare tali risultati e prendere i provvedimenti necessari secondo la procedura di cui all'articolo 12, paragrafo 2.

Articolo 11 **Etichettatura**

1. Le disposizioni del presente articolo non pregiudicano quelle relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura delle sostanze e dei preparati pericolosi di cui alla direttiva 67/548/CEE e alla direttiva 1999/45/CE concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative degli Stati membri relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura dei preparati pericolosi.
2. Le seguenti informazioni devono figurare a caratteri leggibili, visibili ed indelebili sulla confezione con cui i detergenti sono venduti al consumatore:
 - a) la denominazione del prodotto;
 - b) il nome o la denominazione commerciale e l'indirizzo o il marchio depositato del responsabile dell'immissione del prodotto in commercio;
 - c) l'indirizzo presso il quale può essere ottenuta la scheda tecnica di cui all'articolo 9, paragrafo 3.

Le stesse indicazioni devono figurare su tutti i documenti di accompagnamento dei detergenti trasportati alla rinfusa.

3. Sull'imballaggio dei detergenti è riportata l'indicazione del contenuto in conformità delle specifiche di cui all'allegato VIII.A.
4. Inoltre l'imballaggio dei detergenti messi in vendita al pubblico e destinati ad essere utilizzati come detergenti per bucato deve riportare le informazioni di cui all'allegato VIII.B.
5. Quando uno Stato membro richieda sul proprio territorio l'etichettatura nella lingua o nelle lingue nazionali, lo notifica alla Commissione e il fabbricante deve conformarsi a tale requisito per le informazioni di cui ai paragrafi 3 e 4 suddetti.

Articolo 12 **Procedura di comitato**

1. La Commissione è assistita da un comitato composto da rappresentanti degli Stati membri e presieduto dal rappresentante della Commissione.

2. Nei casi in cui è fatto riferimento al presente paragrafo, si applicano gli articoli 5 e 7 della decisione 1999/468/CE , in osservanza dell'articolo 8 della stessa.
3. Il periodo di cui all'articolo 5, paragrafo 6 della decisione 1999/468/CE è di tre mesi.
4. Il comitato adotta il proprio regolamento interno.

Articolo 13

Adeguamento degli allegati

Gli emendamenti necessari per adeguare gli allegati I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII e IX vengono adottati in conformità della procedura di cui all'articolo 12, paragrafo 2 e si basano, per quanto possibile, sulle norme europee.

Articolo 14

Clausola di libera circolazione

Gli Stati membri non possono vietare, limitare o ostacolare l'immissione sul mercato di detergenti e/o di tensioattivi per detergenti che sono conformi ai requisiti del presente regolamento.

Articolo 15

Clausola di salvaguardia

1. Se uno Stato membro ha motivi fondati per ritenere che un determinato detergente, benché conforme alle prescrizioni del presente regolamento, rappresenti un rischio per la sicurezza o la salute umana, degli animali o dell'ambiente, tale Stato può provvisoriamente vietare o sottoporre a condizioni particolari l'immissione in commercio di tale detergente sul proprio territorio.

Esso ne informa immediatamente gli altri Stati membri e la Commissione, motivando la sua decisione.

2. Dopo aver consultato gli Stati membri o, se opportuno, il pertinente comitato tecnico e scientifico della Commissione, viene presa una decisione in materia entro novanta giorni in osservanza della procedura di cui all'articolo 12, paragrafo 2.

Articolo 16

Normativa da sostituire

1. Le seguenti direttive sono abrogate a decorrere dalla data di entrata in vigore del presente regolamento:
 - Direttiva 73/404/CEE;
 - Direttiva 73/405/CEE;
 - Direttiva 82/242/CEE;
 - Direttiva 82/243/CEE;

- Direttiva 86/94/CEE.
- 2. I riferimenti a dette direttive si considerano riferimenti al presente regolamento.
- 3. Viene abrogata la raccomandazione 89/542/CEE per l'etichettatura dei detergenti che rientrano nel campo di applicazione del presente regolamento.

Articolo 17

Sanzioni previste in caso di inadempienza

1. Entro il giorno di entrata in vigore del presente regolamento gli Stati membri stabiliscono:
 - adeguati provvedimenti giuridici o amministrativi in caso di inadempienza delle disposizioni del presente regolamento;
 - adeguate ed efficaci sanzioni dissuasive per tutti i casi di inadempienza.
2. Essi ne informano immediatamente la Commissione.

Articolo 18

Entrata in vigore

Il presente regolamento entra in vigore diciotto mesi dopo la sua pubblicazione nella *Gazzetta ufficiale delle Comunità europee*.

Il presente regolamento è obbligatorio in tutti suoi elementi e direttamente applicabile in ciascuno degli Stati membri.

Fatto a,

Per il Parlamento europeo
Il Presidente

Per il Consiglio
Il Presidente

ALLEGATO I

A. Elenco di prodotti che rientrano nella definizione di detergente

I seguenti prodotti contenenti sapone o altri tensioattivi rientrano nella definizione di detergente di cui all'articolo 2, paragrafo 1:

- “Preparazione ausiliaria per lavare” destinata all'ammollo (pre-lavaggio), al risciacquo o al candeggio di indumenti, biancheria da casa ecc.;
- “Ammorbidente per tessuti” destinato a modificare i tessuti al tatto in processi complementari al loro lavaggio;
- “Preparazione per pulire” destinata ai prodotti generali per la pulizia domestica e/o ad altri prodotti di pulizia a base d'acqua per le superfici (ad es. materiali, prodotti, macchine, apparecchi meccanici, mezzi di trasporto e attrezzature connesse, strumenti, apparecchi, ecc.);
- “Altre preparazioni per pulire e lavare” destinate a tutti gli altri processi a base di acqua.

B. Norme di accreditamento relative ai laboratori competenti e autorizzati a prestare i servizi necessari per verificare la rispondenza dei detergenti CE ai requisiti di cui al presente regolamento e ai suoi allegati

1. Norme applicabili a livello di laboratori:

EN ISO/IEC 17025, Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e taratura.

2. Norme applicabili a livello di organismi di accreditamento:

EN 45003, Sistema di accreditamento dei laboratori di prova e taratura, prescrizioni generali per la gestione e il riconoscimento.

ALLEGATO II

Metodi di prova della biodegradabilità primaria per i tensioattivi contenuti nei detersivi

La biodegradabilità primaria è misurata dalla determinazione del livello restante di tensioattivi originali in soluzioni biodegradate. Il presente allegato comincia con un elenco dei metodi di prova comuni a tutte le classi di tensioattivi per poi passare ad elencare alle voci da A a D le procedure di prova analitiche specifiche per ogni classe di tensioattivo.

La biodegradabilità primaria si considera soddisfacente a un livello minimo dell'80%, misurato secondo le prove in appresso.

Il metodo di riferimento utilizzato per le prove di laboratorio sui tensioattivi nel presente regolamento si basa sulla "procedura della prova di conferma" del metodo OCSE descritta all'allegato IX.1. È possibile apportare modifiche alla procedura della prova di conferma purché siano conformi alla norma EN ISO 11733.

METODI DI PROVA

1. Il metodo OCSE, pubblicato nella relazione tecnica dell'OCSE dell'11 giugno 1976 "Proposed Method for the Determination of the Biodegradability of Surfactants in Synthetic Detergents" - (Metodo proposto per la determinazione della biodegradabilità dei tensioattivi nei detersivi sintetici).
2. Metodo in vigore in Francia, approvato con decreto del 24 dicembre 1987 pubblicato nel "Journal Officiel de la République française" del 30 dicembre 1987, pag. 15385 e dalla norma NF 73-260 del giugno 1981, pubblicata dalla "Association française de normalisation" (AFNOR).
3. Metodo in vigore nella Repubblica federale di Germania, approvato con "Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln" del 30 gennaio 1977, pubblicata nel "Bundesgesetzblatt", Parte I, pag. 244, come stabilito dal regolamento che modifica il regolamento del 18 giugno 1980, pubblicato nella Bundesgesetzblatt, Parte I, pag. 706.
4. Metodo in vigore nel Regno Unito, denominato "Porous Pot Test" e descritto nella relazione tecnica n. 70 (1978) del Water Research Centre.
5. "Procedura della prova di conferma" del metodo OCSE, descritta nell'allegato IX.1 (comprese eventuali modifiche delle condizioni operative come proposto nella norma EN ISO 11733). Si tratta anche del metodo di riferimento utilizzato per la risoluzione di controversie.

A. Metodi di analisi per tensioattivi anionici

La determinazione dei tensioattivi anionici nelle prove viene effettuata con il metodo della sostanza attiva al blu di metilene (MBAS) secondo i criteri stabiliti nell'allegato IX.2.

Per i tensioattivi anionici che non reagiscono al suddetto metodo MBAS o qualora sembri più opportuno per ragioni di efficienza e di esattezza (da giustificare) si applicano analisi strumentali specifiche per il tensioattivo in esame. Campioni del tensioattivo puro in

questione sono forniti, dietro richiesta, dal fabbricante alle autorità nazionali competenti degli Stati membri.

B. Metodi di analisi per tensioattivi non ionici

La determinazione dei tensioattivi non ionici nelle prove viene effettuata con il metodo della sostanza attiva al bismuto (BiAS) secondo la procedura di analisi di cui all'allegato IX.3.

Per i tensioattivi non ionici che non reagiscono al suddetto metodo (BiAS) o qualora sembri più opportuno per ragioni di efficienza e di esattezza (da giustificare) si applicano analisi strumentali specifiche per i tensioattivi in esame. Campioni del tensioattivo puro in questione sono forniti, dietro richiesta, dal fabbricante alle autorità nazionali competenti degli Stati membri.

C. Metodi di analisi per tensioattivi cationici

La determinazione dei tensioattivi cationici nelle prove viene effettuata con il metodo della sostanza attiva al blu di disulfina (DBAS) secondo le seguenti procedure DBAS:

Il metodo in vigore nella Repubblica federale di Germania, (1989) DIN 38 409; Ausgabe: 1989-07.

Per i tensioattivi cationici che non reagiscono al suddetto metodo o qualora sembri più opportuno per ragioni di efficienza e di esattezza (da giustificare) si applicano analisi strumentali specifiche per i tensioattivi in esame. Campioni del tensioattivo puro in questione sono forniti, dietro richiesta, dal fabbricante alle autorità nazionali competenti degli Stati membri.

D. Metodi di analisi per tensioattivi anfoteri

La determinazione dei tensioattivi anfoteri nelle prove viene effettuata per analisi secondo le seguenti procedure:

1. *in assenza di cationi:*

il metodo in vigore nella Repubblica federale di Germania, (1989) DIN 38 409 Teil 20;

2. *negli altri casi:*

il metodo Orange II (Boiteux, 1984).

Per i tensioattivi anfoteri che non reagiscono al suddetto metodo o qualora sembri più opportuno per ragioni di efficienza e di esattezza (da giustificare) si applicano analisi strumentali specifiche per i tensioattivi in esame. Campioni del tensioattivo puro in questione sono forniti, dietro richiesta, dal fabbricante alle autorità nazionali competenti degli Stati membri.

ALLEGATO III:
Metodi di prova della biodegradabilità completa (mineralizzazione) dei tensioattivi contenuti nei detersivi

A. Il metodo di riferimento utilizzato per le prove di laboratorio sulla biodegradabilità completa dei tensioattivi nel presente regolamento si basa sulla norma EN ISO Standard 14593: 1999 (CO₂ headspace test).

La biodegradabilità dei tensioattivi nei detersivi si considera soddisfacente se il livello di biodegradabilità (mineralizzazione) misurato in base ad una delle cinque prove seguenti²⁸ è almeno del 60% entro un termine di ventotto giorni:

1. EN ISO Standard 14593: 1999. Qualità dell'acqua. - Valutazione della biodegradabilità completa dei composti organici in mezzo acquoso. - Metodo dell'analisi del carbonio inorganico in recipiente chiuso (CO₂ headspace test). Non occorre effettuare preadattamento. Il principio del periodo dei 10 giorni ("time window") non si applica. (Metodo di riferimento).
2. metodo della direttiva 67/548/CEE allegato V.C.4.C (evoluzione del biossido di carbonio (CO₂): metodo di Sturm modificato): non occorre effettuare il preadattamento. Il principio dei dieci giorni ("time window") non si applica.
3. metodo della direttiva 67/548/CEE allegato V.C.4.E (metodo della bottiglia chiusa): non occorre effettuare il preadattamento. Il principio del periodo di dieci giorni ("time window") non si applica.
4. Metodo della direttiva 67/548/CEE allegato V.C.4.D (respirometria manometrica): non occorre effettuare il preadattamento. Il principio del periodo dei 10 giorni ("time window") non si applica.
5. Metodo della direttiva 67/548/CEE allegato V.C.4.F (MITI-Ministero del Commercio internazionale dell'industria - Giappone): Non occorre effettuare il preadattamento. Il principio del periodo dei 10 giorni ("time window") non si applica.

B. A seconda delle caratteristiche fisiche del tensioattivo è possibile usare uno dei metodi di seguito elencati purché adeguatamente giustificato²⁹. Si noti che la soglia minima del 70% di questi metodi deve essere considerata equivalente alla soglia minima del 60% di cui ai metodi elencati alla lettera A. L'adeguatezza della scelta dei metodi elencati in appresso viene decisa mediante conferma caso per caso conformemente all'articolo 5 del presente regolamento.

1. Metodo della direttiva 67/548/CEE allegato V.C.4.A (esaurimento del carbonio organico disciolto (COD)): non occorre effettuare il preadattamento. Il principio del

²⁸ Queste cinque prove sono state individuate come le più adatte per i tensioattivi.

²⁹ I metodi COD possono fornire risultati sull'eliminazione ma non sulla biodegradazione completa. La Respirometria manometrica e il procedimento MITI non sarebbero adeguati in taluni casi poiché l'elevata concentrazione iniziale potrebbe risultare inibitoria.

periodo dei 10 giorni ("time window") non si applica. La soglia di biodegradabilità misurata in base al test deve essere almeno del 70% entro 28 giorni.

2. Metodo della direttiva 67/548/CEE allegato V.C.4.B (screening test OCSE modificato-esaurimento del COD): non occorre effettuare il preadattamento. Il principio del periodo dei 10 giorni ("time window") non si applica. La soglia di biodegradabilità misurata in base al test deve essere almeno del 70% entro 28 giorni.

N.B. Tutti i suddetti metodi previsti dalla direttiva 67/548/CEE possono essere consultati nella pubblicazione *Classification, Packaging and Labelling of Dangerous Substances in the European Union*. Part 2: Testing Methods, Commissione europea, 1997, ISBN 92-828-0076-8.

ALLEGATO IV

Valutazione complementare dei rischi dei tensioattivi contenuti nei detergenti

Per i tensioattivi per cui è disponibile una valutazione del rischio ambientale nel contesto della direttiva 93/67/CEE, o del regolamento (CEE) n. 793/93 e del regolamento (CE) n. 1488/94 e relativa documentazione tecnica, sarà presa in considerazione tale valutazione unitamente alla valutazione complementare dei rischi di cui al presente regolamento.

La valutazione complementare dei rischi di cui al presente regolamento, qualora sia probabile che vengano prodotti metaboliti recalcitranti, viene considerata nel contesto delle valutazioni effettuate sulla base della direttiva 93/67/CEE e del regolamento (CEE) n. 793/93. Ciò va valutato caso per caso e in particolare sulla base dei risultati delle prove di cui al punto 3 del presente allegato.

Lo studio deve avere per oggetto il compartimento acquatico dell'ambiente. Ulteriori informazioni relative ad aspetti specifici della valutazione dei rischi possono essere richieste dal comitato caso per caso. Ulteriori informazioni possono comprendere altri elementi e componenti ambientali come i fanghi di depurazione e il terreno.

Come rilevato agli articoli 12(2) e 13, le indicazioni del presente allegato per le decisioni in materia di deroghe possono essere opportunamente modificate sulla base dell'esperienza.

La scheda tecnica di cui agli articoli 5 e 9 deve contenere almeno le informazioni elencate in appresso.

1. **Identità del tensioattivo** (conformemente alle disposizioni di cui all'allegato VII.A della direttiva 67/548/CEE.)
 - 1.1. *Denominazione*
 - 1.1.1. Denominazione secondo la nomenclatura IUPAC
 - 1.1.2. Altre denominazioni
 - 1.1.3. Numero CAS e denominazione CAS (se disponibile)
 - 1.1.4. Numeri EINECS³⁰ o ELINCS³¹ (se disponibili)
 - 1.2. *Formula bruta e formula di struttura*
 - 1.3. *Composizione del tensioattivo*

³⁰ Inventario europeo delle sostanze chimiche esistenti.

³¹ Lista europea delle sostanze chimiche notificate.

2. **Dati relativi al tensioattivo**

2.1. *Quantitativo del tensioattivo utilizzato nei detergenti*

2.2. Le informazioni fornite in questa parte devono essere sufficienti per consentire una stima approssimativa ma realistica della funzione e dell'esposizione ambientale alle sostanze tensioattive in rapporto al loro impiego nei detergenti. Ciò può comprendere i seguenti aspetti:

- importanza dell'applicazione (valore sociale)
- condizioni d'uso (scenario di emissione)
- volume d'uso
- disponibilità e praticabilità di alternative (considerazioni economiche e di efficienza)
- valutazione dei pertinenti dati ambientali

3. **Informazioni su potenziali metaboliti recalcitranti**

Occorre fornire dati sulla tossicità dei liquidi risultanti dalle prove. Se non sono disponibili dati sull'identità del residuo, possono essere richieste le informazioni di cui al punto 4.2.1 infra, a seconda del rischio potenziale, dell'importanza e della quantità del tensioattivo utilizzato nei detergenti. Qualora tali informazioni siano in conflitto, può essere presa una decisione in base all'articolo 12(2).

4. **Ulteriori studi**

4.1. *Prove di biodegradabilità:*

4.1.1. Inoculo pre-adattato

Tutte le prove prescelte descritte nell'allegato III possono essere effettuate con inoculo preadattato al fine di fornire prova della rilevanza del preadattamento per il tensioattivo in questione.

4.1.2. Prove di biodegradabilità intrinseca

Deve essere prevista almeno una delle seguenti prove:

- metodo della direttiva 67/548/CEE allegato V.C.12 (test SCAS modificato)
- metodo della direttiva 67/548/CEE allegato V.C.9 (Zahn-Wellens).

Il mancato superamento della prova di biodegradabilità intrinseca indica un potenziale di persistenza che, in termini generali, può essere considerato sufficiente per proibire l'immissione sul mercato del tensioattivo in questione a meno che, come specificato all'articolo 5, non vi siano altri giustificati motivi per la concessione di una deroga.

4.1.3. Prove di simulazione della biodegradabilità con fango attivo

Devono essere previste le seguenti prove:

- metodo della direttiva 67/548/CEE allegato V.C.10

(comprese eventuali modifiche delle condizioni di svolgimento come proposto nella norma EN ISO 11733).

Un risultato negativo nella prova di simulazione della biodegradabilità con fango attivo sarebbe indicativo del potenziale rilascio di metaboliti nel trattamento di depurazione, che può essere ritenuto in termini generali come una prova della necessità di una più completa valutazione dei rischi.

4.2. *Prove di tossicità dei liquidi delle prove di biodegradazione:*

Occorre fornire dati sulla tossicità dei liquidi delle prove relativamente ai seguenti aspetti:

4.2.1. Informazioni di natura chimica e fisica, quali:

- identità del metabolito (e mezzi analitici con cui è stato ottenuto);
- principali proprietà fisico-chimiche (solubilità in acqua, ottanolo: coefficiente di ripartizione (Log Po/p, ecc.).

4.2.2. Effetti sugli organismi:

pesci: la prova raccomandata è quella dell'allegato V.C.1 della direttiva 67/548/CEE

daphnia: la prova raccomandata è quella dell'allegato V.C.2 della direttiva 67/548/CEE

alghe: la prova raccomandata è quella dell'allegato V.C.3 della direttiva 67/548/CEE.

batteri: la prova raccomandata è quella dell'allegato V.C.11 della direttiva 67/548/CEE

4.2.3. Degradazione:

biotica: la prova raccomandata è quella dell'allegato V.C.5 della direttiva 67/548/CEE

abiotica: la prova raccomandata è quella dell'allegato V.C.7 della direttiva 67/548/CEE. Le informazioni da fornire riguardano anche il potenziale di bio-concentrazione dei metaboliti e la loro scomposizione nella fase di sedimentazione.

Inoltre, qualora vi sia il sospetto che alcuni metaboliti svolgano un'attività perturbatrice a livello endocrino si raccomanda di stabilire se sono potenzialmente in grado di dar luogo ad effetti dannosi non appena siano disponibili programmi di prova convalidati mediante il quali effettuarne una valutazione.

N.B. Nota: tutti i suddetti metodi previsti dalla direttiva 67/548/CEE possono essere consultati nella pubblicazione *Classification, Packaging and Labelling of Dangerous Substances in the European Union*. Part 2: Testing Methods, Commissione europea, 1997, ISBN 92-828-0076-8.

ALLEGATO V
Elenco dei tensioattivi che hanno ottenuto una deroga

I seguenti detergenti tensioattivi che hanno superato le prove di cui all'allegato II ma non quelle di cui all'allegato III, possono essere messi sul mercato con deroga ai sensi dell'articolo 5 conformemente alla procedura di cui all'articolo 12(2) del presente regolamento:

DENOMINAZIONE NELLA NOMENCLATURA IUPAC	NUMERO EINECS o ELINCS	NUMERO E DENOMINAZIONE CAS	LIMITAZIONI

L'EINECS è l'inventario europeo delle sostanze commerciali esistenti. Questo inventario contiene l'elenco definitivo di tutte le sostanze considerate presenti sul mercato comunitario alla data del 18 settembre 1981.

L'ELINCS è l'elenco delle nuove sostanze chimiche notificate di cui alla direttiva 92/32/CEE del Consiglio del 30 aprile 1992 recante settimana modifica della direttiva 67/548/CEE concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari e amministrative relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura delle sostanze pericolose³².

³² G U L 154, del 5.6.1992, pag. 1.

ALLEGATO VI
Elenco dei tensioattivi vietati o soggetti a limitazioni

Le seguenti sostanze tensioattive sono state individuate come non conformi alle disposizioni del presente Regolamento.

DENOMINAZIONE NELLA NOMENCLATURA IUPAC	NUMERO EINECS o ELINCS	NUMERO E DENOMINAZIONE CAS	LIMITAZIONI

L'EINECS è l'inventario europeo delle sostanze commerciali esistenti. Questo inventario contiene l'elenco definitivo di tutte le sostanze considerate presenti sul mercato comunitario alla data del 18 settembre 1981.

ELINCS si riferisce all'elenco di nuove sostanze ai sensi della direttiva 92/32/CEE.

ALLEGATO VII
Elenco dei tensioattivi proibiti o soggetti a limitazioni
in applicazione di altri atti normativi comunitari

Il seguente elenco di detergenti tensioattivi comprende i tensioattivi coperti dal presente regolamento che sono proibiti o limitati da altri strumenti legislativi comunitari, in particolare dalla direttiva 76/769/CEE ³³:

DENOMINAZIONE NELLA NOMENCLATURA IUPAC	APPLICAZIONE DELLA LEGISLAZIONE	NUMERO EINECS o ELINCS	NUMERO E DENOMINAZIONE CAS	LIMITAZIONI

L'EINECS è l'inventario europeo delle sostanze commerciali esistenti. Questo inventario contiene l'elenco definitivo di tutte le sostanze considerate presenti sul mercato comunitario alla data del 18 settembre 1981.

ELINCS si riferisce all'elenco di nuove sostanze ai sensi della direttiva 92/32/CEE.

³³ L'elenco può fare riferimento, se del caso, all'applicazione di accordi o disposizioni di organizzazioni internazionali.

ALLEGATO VIII

Etichettatura e scheda tecnica degli ingredienti

A. Indicazione del contenuto

Come prescritto dall'articolo 11(3) del presente regolamento, le seguenti disposizioni in materia di etichettatura si applicano al confezionamento di detergenti destinati alla vendita al pubblico generale.

Le seguenti percentuali in termini di peso:

- inferiore al 5 %,
- uguale o superiore al 5 % ma inferiore al 15 %,
- uguale o superiore al 15 % ma inferiore al 30 %,
- 30 % ed oltre,

vengono utilizzate per indicare il contenuto dei componenti in appresso qualora presenti in concentrazioni superiori allo 0,2% in peso:

- fosfati;
- fosfonati;
- tensioattivi anionici;
- tensioattivi cationici;
- tensioattivi anfoteri;
- tensioattivi non ionici;
- sbiancanti a base di ossigeno;
- sbiancanti a base di cloro;
- EDTA,
- acido nitrilotriacetico;
- fenoli e fenoli alogenati;
- paradiclorobenzene;
- idrocarburi aromatici;
- idrocarburi alifatici;
- idrocarburi alogenati;
- sapone;

- zeoliti;
- polycarbossilati.

Nel caso di altre componenti, non vengono applicate né le percentuali di cui sopra né la soglia di concentrazione dello 0,2%. Le seguenti classi di componenti, qualora presenti, devono essere riportate indipendentemente dalla concentrazione:

- enzimi
- disinfettanti.

Gli eventuali agenti conservanti devono essere elencati, indipendentemente dalla concentrazione, utilizzando ove possibile la nomenclatura comune definita in base all'articolo 8 della direttiva 76/768/CEE.

Qualora presenti, le fragranze riportate nell'elenco di ingredienti aromatici allergizzanti stabilito dal comitato scientifico per i prodotti cosmetici e non alimentari con parere SCCNFP/0017/98³⁴, vengono elencate utilizzando la nomenclatura stabilita da tale comitato, indipendentemente dalla concentrazione.

Per detergenti destinati ad usi industriali, e non disponibili al pubblico generale, i requisiti di cui sopra non devono essere soddisfatti purché le informazioni equivalenti vengano fornite mediante schede informative a carattere tecnico, schede di sicurezza o equivalenti.

B. Informazioni di dosaggio

Come prescritto dall'articolo 11(4) del presente regolamento, le seguenti disposizioni di etichettatura si applicano alle confezioni di detergenti vendute al pubblico generale. L'imballaggio dei detergenti venduti al pubblico generale per essere utilizzati come detersivi per bucato deve recare le seguenti informazioni:

- Quantità raccomandate di detersivo da utilizzare, e/o istruzioni di dosaggio, espresse in millilitri o grammi per il carico standard delle lavatrici per bucato e per le specifiche classi di durezza dell'acqua tenendo conto di processi di lavaggio ad uno o due cicli.
- Numero dei normali carichi di lavatrice di indumenti in condizioni normali che possono essere lavati con il contenuto della confezione utilizzando acqua di durezza media, corrispondente a 2,5 millimoli di CaCO_3/l .
- La capacità di ogni misurino fornito deve essere indicata in millilitri o grammi.

Il carico standard delle lavatrici è di 4,5 kg di indumenti asciutti per detersivi normali e di 2,5 kg di indumenti asciutti per i detersivi per tessuti delicati, conformemente alle definizioni di cui alla decisione della Commissione 1999/476/CE che stabilisce i criteri per l'assegnazione di un marchio comunitario di qualità ecologica ai detersivi per bucato. Un detersivo viene considerato normale a meno che non venga principalmente promosso dal fabbricante o

³⁴ http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sccp/out98_en.html

dall'importatore come detersivo destinato alla protezione dei tessuti, ossia per lavaggi a bassa temperatura, fibre delicate e colori.

C. Scheda degli ingredienti

Le disposizioni che seguono si applicano all'elenco degli ingredienti della scheda informativa di cui all'articolo 9(3) del presente regolamento.

La scheda deve riportare il nome del detergente e quello del fabbricante.

Devono essere elencati tutti gli ingredienti; essi devono essere elencati in ordine decrescente di peso, e l'elenco deve essere suddiviso nelle seguenti categorie percentuali di peso:

- uguale o superiore al 10 %,
- uguale o superiore all'1 % ma inferiore al 10 %,
- uguale o superiore allo 0,1% ma inferiore all'1 %,
- inferiore allo 0,1 %

Le eventuali impurità non sono considerate ingredienti.

Per ciascun ingrediente devono essere indicati la denominazione chimica comune oppure la denominazione IUPAC³⁵, il numero CAS, e, se disponibile, la denominazione INCI³⁶, nonché la denominazione della farmacopea europea.

³⁵ International Union of Pure and Applied Chemistry
³⁶ International Nomenclature Cosmetic Ingredient

ALLEGATO IX

Elenco dei metodi di prova e dei metodi di analisi

I seguenti metodi di analisi e di prova si applicano alle procedure di controllo dei detergenti sul mercato di competenza degli Stati membri:

1. Metodo di riferimento (prova di conferma)

1.1. Definizione

Il metodo descrive un modello di laboratorio del fango attivo + sedimentatore secondario destinato a simulare un impianto municipale di trattamento delle acque di rifiuto. Le condizioni descritte sono quelle di cui alle direttive che hanno preceduto il presente regolamento. Al metodo possono essere applicate modalità operative più perfezionate come previsto alla norma EN ISO 11733.

1.2. Attrezzatura necessaria

Il metodo di misurazione si basa sull'impiego di un piccolo impianto di fanghi attivi schematizzato nella figura 1 e descritto in modo più particolareggiato nella figura 2. L'impianto è composto da un recipiente di alimentazione A contenente l'effluente sintetico, una pompa dosatrice B, un serbatoio di aerazione C, un sedimentatore D, una pompa ad aria compressa E per riciclare i fanghi attivi e un recipiente F per la raccolta dell'effluente trattato.

I recipienti A ed F devono essere di vetro o idonea materia plastica e di una capacità di almeno 24 litri. La pompa B deve permettere un flusso regolare di effluente sintetico al serbatoio di aerazione; in funzionamento normale, detto serbatoio conterrà tre litri della miscela. In cima al cono interno del serbatoio C è sospeso un setto poroso in vetro g destinato all'aerazione. La quantità di aria immessa dal dispositivo di aerazione sarà misurata con flussometro H.

1.3. Effluente sintetico

Per effettuare questa prova servirsi di un effluente sintetico. Disciogliere per ogni litro di acqua potabile le seguenti sostanze :

- 160 mg di peptone;
- 110 mg di estratto di carne;
- 30 mg di urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
- 7 mg di cloruro di sodio (NaCl);
- 4 mg di cloruro di calcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- 2 mg di solfato di magnesio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- 28 mg di fosfato bipotassico (K_2HPO_4);
- e 10 ± 1 mg di tensioattivo.

Rinnovare ogni giorno tale effluente sintetico.

1.4. Preparazione dei campioni

I tensioattivi non ionici puri possono essere esaminati tali quali. Il contenuto attivo dei campioni di tensioattivo deve essere determinato la fine di preparare il liquame sintetico (1.3).

1.5. Funzionamento dell'impianto

Riempire anzitutto il serbatoio di aerazione C e il sedimentatore D con effluente sintetico. Fissare il sedimentatore D ad un'altezza tale che il serbatoio di aerazione C contenga 3 litri. L'inoculazione avviene introducendo 3 ml di un effluente secondario di buona qualità, raccolto di recente da un impianto di trattamento di liquami di origine prevalentemente domestica. l'effluente dev'essere mantenuto in condizioni aerobiche nel periodo compreso tra la campionatura e l'utilizzazione. Azionare quindi il dispositivo di aerazione g, la pompa ad aria compressa E e la pompa dosatrice B. L'effluente sintetico deve passare nel serbatoio di aerazione C in ragione di 1 litro all'ora; ciò corrisponde a un tempo medio di ritenzione di tre ore.

Regolare il ritmo d'aerazione in modo che il contenuto del serbatoio C si mantenga costantemente in sospensione e che il tenore di ossigeno disciolto sia almeno di 2 mg/l. Impedire la formazione di schiuma con mezzi adeguati. Astenersi però dall'usare agenti antischiuma che esercitino una azione inibitrice sui fanghi attivi o che contengano tensioattivi. Regolare la pompa E in modo che nel serbatoio di aerazione C la rimessa in circolazione dei fanghi attivi provenienti dal sedimentatore sia continua e regolare. Rimettere in circolazione almeno una volta al giorno, mediante spazzolatura o con qualsiasi altro mezzo idoneo, i fanghi accumulatisi sulla parte superiore del serbatoio di aerazione C, nel fondo del sedimentatore D, o nel circuito di circolazione. Se il fango non decanta, favorirne la sedimentazione aggiungendo, ripetutamente se necessario, 2 ml di una soluzione al 5 % di cloruro ferrico.

Raccogliere per ventiquattro ore nel serbatoio F la soluzione uscente dal sedimentatore D, dopo tale periodo prelevare un campione, previa omogeneizzazione della miscela. Pulire quindi accuratamente il serbatoio F.

1.6. Controllo del dispositivo di misura

Determinare immediatamente prima dell'uso il tenore di tensioattivi (in mg/l) dell'effluente sintetico.

Subito dopo il prelievo, determinare, per analisi con lo stesso metodo, il tenore di tensioattivi (mg/l) dell'acqua residua raccolta per ventiquattro ore nel serbatoio F: in caso contrario i campioni devono essere conservati, preferibilmente per congelazione. Determinare la concentrazione di tensioattivi con un'approssimazione di 0,1 mg/l.

Per controllare il buon funzionamento del dispositivo, misurare almeno due volte alla settimana la domanda chimica in ossigeno (COD) o il carbonio organico disciolto (DOC) dell'effluente filtrato attraverso fibre di vetro accumulatosi nel serbatoio F e dell'effluente sintetico filtrato del serbatoio A.

La riduzione COD (domanda chimica di ossigeno) o DOC (carbonio organico disciolto) dovrebbe stabilizzarsi quando la degradazione quotidiana del tensioattivo è sostanzialmente regolare, vale a dire alla fine del periodo iniziale indicato nella figura 3.

Determinare due volte alla settimana in g/l il tenore di sostanze secche minerali in sospensione nei fanghi attivi raccolti nel serbatoio di aerazione. Se questo supera i 2,5 g/l, eliminare l'eccesso di fanghi attivi.

Eseguire la prova di biodegradabilità a temperatura ambiente; la temperatura deve rimanere costante fra 19-24 °C.

1.7. Calcolo della biodegradabilità

Calcolare ogni giorno la percentuale di degradazione del tensioattivo a partire dal tenore di tensioattivo espresso in mg/l dell'effluente sintetico e del corrispondente effluente residuo raccolto nel serbatoio F.

Rappresentare graficamente, come nella figura 3, i valori di biodegradabilità ottenuti.

La degradabilità del tensioattivo viene calcolata come la media aritmetica dei valori ottenuti nel corso dei ventuno giorni seguenti al periodo di attivazione e acclimatazione, durante il quale la degradazione e il funzionamento dell'impianto siano stati regolari. In nessun caso la durata del periodo iniziale dovrà superare le sei settimane.

Calcolare la biodegradazione quotidiana con un'approssimazione dello 0,1 %, ma il risultato finale deve essere arrotondato all'unità più vicina.

In alcuni casi, la frequenza dei prelievi può essere ridotta, ma per calcolare la media utilizzare i risultati di almeno quattordici prelievi quotidiani distribuiti sul periodo di ventuno giorni che fa seguito al periodo iniziale.

2. DETERMINAZIONE DEI TENSIOATTIVI ANIONICI NELLE PROVE DI BIODEGRADABILITÀ

2.1. Principio

Il metodo si basa sul fatto che il blu di metilene (colorante cationico) forma sali blu con tensioattivi anionici[MBAS³⁷] che possono essere estratti mediante cloroformio. Per eliminare eventuali interferenze, l'estrazione viene effettuata dapprima mediante una soluzione alcalina e l'estratto viene quindi trattato con una soluzione acida al blu di metilene. L'assorbimento della fase organica separata viene misurato fotometricamente alla lunghezza d'onda di assorbimento massimo, pari a 650 nm.

2.2. Reattivi e attrezzature

2.2.1. Soluzione tampone pH 10:

disciogliere 24 g di bicarbonato di sodio (NaHCO_3) p.a. e 27 g di carbonato di sodio anidro (Na_2CO_3) p.a. in acqua deionizzata e diluire a 1 000 ml.

2.2.2. Soluzione neutra al blu di metilene:

disciogliere 0,35 g di blu di metilene p.a. in acqua deionizzata e diluire a 1 000 ml. Preparare la soluzione almeno ventiquattro ore prima dell'uso. L'assorbimento della fase cloroformica

³⁷ MBAS = Methylene Blue Active Substances (Sostanze attive al blu di metilene).

della prova in bianco, misurata contro cloroformio puro, non deve superare 0,015 impiegando una cella con un cammino ottico di 1 cm a 650 nm.

2.2.3. *Soluzione acida al blu di metilene:*

disciogliere 0,35 g di blu di metilene p.a. in 500 ml di acqua deionizzata e mescolare con 6,5 ml di H_2SO_4 ($d = 1,84$ g/ml). Diluire a 1 000 ml con acqua deionizzata. Preparare la soluzione almeno ventiquattro ore prima dell'uso. L'assorbimento della fase cloroformica della prova in bianco, misurata contro cloroformio puro, non deve superare 0,015 impiegando una cella con un cammino ottico di 1 cm a 650 nm.

2.2.4. *Cloroformio (triclorometano) p.a., di recente distillazione*

2.2.5. *Estere metilico dell'acido dodecilbenzensolfonico*

2.2.6. *Soluzione etanolica di idrossido di potassio, KOH 0,1 M*

2.2.7. *Etanolo puro, C_2H_5OH*

2.2.8. *Acido solforico, H_2SO_4 0,5 M*

2.2.9. *Soluzione di fenoltaleina*

sciogliere un grammo di fenoltaleina in 50 ml di etanolo ed aggiungere 50 ml di acqua deionizzata agitando continuamente. Eliminare mediante filtrazione l'eventuale precipitato ottenuto.

2.2.10. *Soluzione metanolica di acido cloridrico : 250 ml di acido cloridrico concentrato p.a. e 750 ml di metanolo*

2.2.11. *Imbuto separatore da 250 ml*

2.2.12. *Matraccio tarato da 50 ml*

2.2.13. *Matraccio tarato da 500 ml*

2.2.14. *Matraccio tarato da 1 000 ml*

2.2.15. *Pallone a fondo tondo con tappo conico di vetro smerigliato e condensatore a riflusso da 250 ml ; granuli per facilitare l'ebollizione.*

2.2.16. *pH-metro.*

2.2.17. *Fotometro per misurazioni a 650 nm, con celle di 1-5 cm.*

2.2.18. *Carta da filtro qualitativa.*

2.3. **Metodo**

I campioni per analisi non debbono essere prelevati attraverso uno strato di schiuma.

Dopo accurato lavaggio con acqua, la vetreria utilizzata per l'analisi deve essere risciacquata a fondo con soluzione metanolica di acido cloridrico (2.2.10) e quindi con acqua deionizzata prima dell'uso.

Filtrare l'affluente e l'effluente dell'impianto a fanghi attivi da esaminare immediatamente dopo la campionatura. Scartare i primi 100 ml del filtrato.

Prelevare una determinata quantità di campione, se necessario neutralizzata, in un imbuto separatore da 250 ml (2.2.11). Il volume del campione dovrebbe contenere da 20 a 150 µg di MBAS. Per tenori più bassi in MBAS possono essere utilizzati sino a 100 ml del campione. Se il quantitativo utilizzato è inferiore a 100 ml, diluire a 100 ml con acqua deionizzata. Aggiungere al campione 10 ml di soluzione tampone (2.2.1), 5 ml di soluzione neutra al blu di metilene (2.2.2) e 15 ml di cloroformio (2.2.4.). Agitare uniformemente la miscela, ma non troppo energicamente, per un minuto. Dopo la separazione della fase, versare lo strato di cloroformio in un secondo imbuto separatore contenente 110 ml di acqua deionizzata e 5 ml di soluzione acida al blu di metilene (2.2.3.) Agitare la miscela per un minuto. Filtrare la fase cloroformica attraverso un filtro di ovatta idrofila previamente trattato con alcole e inumidito di cloroformio in un matraccio tarato (2.2.12).

Estrarre le soluzioni alcaline e acide tre volte, utilizzando 10 ml di cloroformio per la seconda e la terza estrazione. Filtrare gli estratti cloroformici combinati attraverso lo stesso filtro di ovatta idrofila e portare a volume in un matraccio tarato da 50 ml (2.2.12) con il cloroformio utilizzato per il lavaggio del filtro. Misurare l'assorbimento della soluzione cloroformica con un fotometro a 650 nm in cellette da 1-5 cm rispetto al cloroformio. Effettuare una determinazione del bianco con la procedura completa.

2.4. Curva di taratura

Preparare una soluzione a titolo noto usando l'estere metilico dell'acido dodecilbenzensolfonico (tetrapropilene tipo PM 340) dopo saponificazione a sale di potassio. La MBAS è calcolata come dodecilbenzensolfonato di sodio (PM = 348).

Pesare con una pipetta da 400 a 450 mg di estere metilico dell'acido dodecilbenzensolfonico (2.2.5) con un'approssimazione di 0,1 mg in un pallone a fondo tondo ed aggiungere 50 ml di soluzione etanolica di idrossido di potassio (2.2.6) ed alcuni granuli per facilitare l'ebollizione. Dopo avere montato il condensatore a riflusso, far bollire per un'ora. Raffreddare e lavare il condensatore ed il giunto di vetro smerigliato con circa 30 ml di etanolo, ed aggiungere queste acque di lavaggio al contenuto del pallone. Titolare la soluzione con acido solforico rispetto alla fenoltaleina fino a scomparsa della colorazione. Trasferire questa soluzione in un matraccio tarato da 1 000 ml (2.2.14), portare a volume con acqua deionizzata e mescolare.

Una parte di questa soluzione concentrata di tensioattivo viene quindi ulteriormente diluita. Prelevare 25 ml, trasferire in un matraccio da 500 ml (2.2.13) e portare a volume con acqua deionizzata, quindi mescolare.

Questa soluzione standard contiene:

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

ove E è il peso del campione in mg.

Per costruire la curva di taratura, prelevare frazioni di 1, 2, 4, 6, 8 ml della soluzione standard e diluire ciascuna di queste frazioni fino a 100 ml con acqua deionizzata. Procedere quindi come indicato al punto 2.3, inclusa una determinazione in bianco.

2.5. Calcolo dei risultati

Il tenore del tensioattivo anionico (MBAS) nel campione è desunto dalla curva di taratura (2.4). Il contenuto di MBAS del campione è dato dalla formula seguente:

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

dove V = volume del campione utilizzato in ml.

Esprimere i risultati come dodecilbenzenilsolfonato di sodio (PM 348).

2.6. Espressione dei risultati

Esprimere i risultati come MBAS mg/l con un'approssimazione dello 0,1.

3. DETERMINAZIONE DEI TENSIOATTIVI NON IONICI NEI LIQUIDI DI PROVA DI BIODERAGADAZIONE

3.1 Principio

I tensioattivi sono concentrati e isolati mediante « stripping » gassoso. Nel campione usato, la quantità di tensioattivi non ionici deve essere compresa tra 250 e 800 µg.

Il tensioattivo così estratto è disciolto nell'acetato di etile.

Dopo separazione delle fasi ed evaporazione del solvente, precipitare il tensioattivo non ionico in soluzione acquosa con il reattivo di Dragendorff modificato ($\text{KBiI}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{acido acetico glaciale}$).

Filtrare il precipitato, lavarlo con acido acetico glaciale e scioglierlo in una soluzione di tartrato di ammonio. Titolare potenziometricamente il bismuto presente nella soluzione con una soluzione di pirrolidinditiocarbammato a pH 4-5 usando un elettrodo indicatore al platino brillante ed un elettrodo di riferimento al calomelano oppure ad argento/cloruro di argento. Il metodo si applica ai tensioattivi non ionici che contengono gruppi di ossido di alchene 6-30.

Moltiplicare il risultato della titolazione per il fattore 54 per esprimerlo come sostanza di riferimento [nonilfenolo, condensato con 10 moli di ossido di etilene (NP 10)].

3.2. Reattivi e attrezzatura

I reattivi devono essere preparati in acqua deionizzata.

3.2.1. *Acetato di etile, puro e di recente distillazione*

3.2.2. *Bicarbonato di sodio (NaHCO_3) p.a.*

3.2.3. *Acido cloridrico diluito [20 ml di acido cloridrico (HCl) concentrato diluito a 1 000 ml con acqua]*

3.2.4. *Metanolo p.a. di recente distillazione, tenuto in bottiglia di vetro*

3.2.5. *Porpora di bromocresolo, 0,1 g in 100 ml di metanolo)*

3.2.6. *Agente precipitante : l'agente precipitante è costituito da una miscela di 2 volumi di soluzione A ed 1 volume di soluzione B. La miscela è raccolta in una bottiglia scura e può essere usata sino ad una settimana dopo la sua preparazione.*

3.2.6.1. Soluzione A

Sciogliere 1,7 g di nitrato di bismuto, $\text{BiO} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ p.a., in 20 ml di acido acetico glaciale e portare con acqua ad un volume di 100 ml. Sciogliere quindi 65 g di ioduro di potassio p.a. in 200 ml di acqua. Mescolare le due soluzioni in un pallone tarato da 1 000 ml, aggiungere 200 ml di acido acetico glaciale (3.2.7) e portare a 1 000 ml con acqua.

3.2.6.2. Soluzione B

Sciogliere 290 g di cloruro di bario, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a, in 1 000 ml di acqua.

3.2.7. *Acido acetico glaciale 99-100 % (concentrazioni inferiori sono inadeguate).*

3.2.8. *Soluzione di tartrato di ammonio : mescolare 12,4 g di acido tartarico p.a. con 12,4 ml di ammoniaca p.a. ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) e portare a 1 000 ml con acqua (oppure usare la quantità equivalente di tartrato ammonio p.a.).*

3.2.9. *Soluzione di ammoniaca diluita : 40 ml di ammoniaca p.a. ($d = 0,910 \text{ g/ml}$) portati a 1 000 ml con acqua.*

3.2.10. *Soluzione tampone standard all'acetato : sciogliere 40 g di idrossido di sodio solido p.a. in 500 ml di acqua in un becher e fare raffreddare. Aggiungere 120 ml di acido acetico glaciale (3.2.7). Mescolare energicamente, fare raffreddare, trasferire in un pallone tarato da 1 000 ml e portare a volume aggiungendo acqua.*

3.2.11. *Soluzione di pirrolidinditiocarbammato (« soluzione di carbato »): sciogliere 103 mg di pirrolidinditiocarbammato sodico, $\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in 500 ml circa di acqua, aggiungere 10 ml di alcole n-amilico p.a. e 0,5 g di NaHCO_3 p.a., e portare a 1 000 ml con acqua.*

3.2.12. *Soluzione di solfato di rame (per standardizzazione del punto 3.2.11).*

SOLUZIONE CONCENTRATA

Mescolare 1 249 g di solfato di rame, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a., con 50 ml di acido solforico 0,5 M e portare a 1 000 ml con acqua.

SOLUZIONE STANDARD

Mescolare 50ml di soluzione concentrata con 10 ml di H_2SO_4 0,5 M e portare a 1 000 ml con acqua.

3.2.13. *Cloruro di sodio p.a.*

3.2.14. *Apparecchiatura per « stripping » gassoso (vedi figura 5).*

Il diametro del disco sinterizzato deve essere identico a quello del diametro interno del cilindro.

3.2.15. *Imbutto separatore da 250 ml.*

- 3.2.16. *Agitatore magnetico con magnete 25-30 mm.*
- 3.2.17. *Crogiolo di Gooch, diametro della base perforata = 25 mm, tipo g 4.*
- 3.2.18. *Filtri circolari in fibra di vetro, aventi un diametro di 27 mm, con diametro delle fibre 0,3-1,5 μm .*
- 3.2.19. *Due beute per filtrazione a vuoto con adattorie e anelli di gomma, rispettivamente di 500 ml e 250 ml.*
- 3.2.20. *Potenziometro registratore, munito di un elettrodo indicatore al platino e di un elettrodo di riferimento al calomelano oppure ad argento/cloruro di argento con una gamma di misura di 250 mV, con buretta automatica di capacità di 20-50 ml. Un dispositivo manuale analogo può essere usato in alternativa.*

3.3. Metodo

3.3.1. Concentrazione e separazione del tensioattivo

Filtrare il campione acquoso attraverso una carta da filtro per analisi qualitativa. Eliminare i primi 100 ml del filtrato.

Introdurre nell'apparecchio di « stripping », precedentemente sciacquato con acetato di etile, una porzione misurata di campione, tal da contenere 250-800 μg di tensioattivo non ionico.

Per migliorare la separazione, aggiungere 100 g di cloruro di sodio e 5 g di bicarbonato di sodio.

Se il volume del campione supera i 500 ml, aggiungere questi sali in forma solida all'apparecchio di « stripping » e scioglierli facendovi passare dell'azoto o dell'aria.

Qualora venisse usato un campione di dimensione minore, sciogliere i sali in 400 ml di acqua e trasferire nell'apparecchio di « stripping ».

Aggiungere acqua per portare il livello sino al rubinetto superiore.

Aggiungere con cautela 100 ml di acetato di etile alla superficie della fase acquosa.

Riempire per due terzi il flacone di lavaggio nella linea gas (azoto o aria) con acetato di etile.

Fare passare una corrente gassosa di 30-60 l/h attraverso l'apparecchio; si raccomanda l'uso di un flussometro. La portata del gas deve essere aumentata gradatamente all'inizio. La portata del gas deve essere regolata in modo che le fasi rimangano chiaramente separate per ridurre al minimo la miscela tra le stesse e la soluzione dell'acetato di etile nell'acqua. Arrestare il flusso di gas dopo cinque minuti.

Qualora si riscontri una riduzione superiore al 20 % nel volume della fase organica dovuto alla soluzione in acqua, l'operazione va ripetuta rivolgendo particolare attenzione alla velocità di flusso del gas.

Raccogliere la fase organica in un imbuto separatore. Reintrodurre nell'apparecchio di « stripping » i liquidi della fase acquosa eventualmente presenti nell'imbuto separatore

(dovrebbero essere solo pochi millilitri). Filtrare la fase di acetato di etile attraverso una carta asciutta da filtro per analisi qualitativa in un becher da 250 ml.

Rimettere altri 100 ml di acetato di etile nell'apparecchio di « stripping » e farvi nuovamente scorrere azoto o aria per cinque minuti. Spillare la fase organica nell'imbuto separatore usato per la prima separazione, scartare la fase acquosa e far passare la fase organica attraverso lo stesso filtro usato nella prima porzione di acetato di etile. Sciacquare l'imbuto separatore ed il filtro con 20 ml circa di acetato di etile.

Evaporare l'estratto di acetato di etile sino ad essiccazione, su bagnomaria (sotto cappa). Dirigere una leggera corrente di aria sulla superficie della soluzione per accelerare l'evaporazione.

3.3.2. *Precipitazione e filtrazione*

Sciogliere il residuo secco di cui al punto 3.3.1 in 5 ml di metanolo, aggiungere 40 ml di acqua e 0,5 ml di acido cloridrico diluito (3.2.3), agitare quindi la miscela con un agitatore magnetico.

Aggiungere a questa soluzione 30 ml di agente precipitante (3.2.6) con un cilindro graduato. Il precipitato si forma dopo ripetuta agitazione. Agitare per dieci minuti e lasciare quindi la miscela a riposo per almeno cinque minuti.

Filtrare la miscela attraverso un crogiuolo di Gooch, la cui base sia costituita da un filtro in fibra di vetro. Lavare quindi il filtro sotto aspirazione con circa 2 ml di acido acetico glaciale. Lavare quindi a fondo il becher, il magnete e il crogiuolo con acido acetico glaciale di cui bastano 40 o 50 ml. Non è necessario trasferire quantitativamente nel filtro il precipitato che aderisce alle pareti del becher in quanto la soluzione del precipitato per la titolazione viene rimessa nel becher di precipitazione e il precipitato rimanente viene in tal modo disciolto.

3.3.3. *Dissoluzione del precipitato*

Sciogliere il precipitato nel crogiuolo filtrante aggiungendo tre porzioni separate di 10 ml ciascuna di una soluzione calda (circa 80 °C) di tartrato di ammonio (3.2.8). Lasciare a riposo ciascuna porzione nel crogiuolo per alcuni minuti prima di filtrarla nella beuta.

Mettere il contenuto della beuta per filtrazione nel becher usato per la precipitazione. Sciacquare le pareti del becher con altri 20 ml di soluzione di tartrato per sciogliere i residui del precipitato.

Lavare accuratamente il crogiuolo, l'adattatore e la beuta per filtrazione con 150-200 ml di acqua e rimettere l'acqua di risciacquo nel becher usato per la precipitazione.

3.3.4 *Titolazione*

Agitare la soluzione con un agitatore magnetico (3.2.16), aggiungere alcune gocce di porpora di bromocresolo (3.2.5) nonché la soluzione di ammoniaca diluita (3.2.9) fino ad ottenere una colorazione violetta (la soluzione è leggermente acida a causa del residuo di acido acetico usato per il risciacquo).

Aggiungere quindi 10 ml di soluzione tampone standard all'acetato (3.2.10), immergere gli elettrodi nella soluzione e titolare potenziometricamente con la «soluzione di carbato» standard (3.2.11) mantenendo l'estremità della buretta nella soluzione.

La velocità di titolazione non deve superare 2 ml/minuto.

Il punto finale è l'intersezione delle tangenti ai due rami della curva potenziale. Si potrà osservare occasionalmente l'appiattimento della flessione della curva potenziale; questo fenomeno può essere eliminato pulendo accuratamente l'elettrodo di platino (mediante carta smerigliata).

3.3.5. *Determinazione del bianco*

Eseguire contemporaneamente una determinazione del bianco, mediante analoga procedura completa, con 5 ml di metanolo e 40 ml di acqua, conformemente alle indicazioni del punto 3.3.2. La titolazione del bianco deve essere inferiore a 1 ml; in caso contrario, è da considerarsi sospetta la purezza dei reagenti (3.2.3, 3.2.7, 3.2.8, 3.2.9, 3.2.10), soprattutto per il loro contenuto di metalli pesanti, per cui devono essere sostituiti. È necessario tener conto del bianco nel calcolo dei risultati.

3.3.6. *Controllo del fattore della « soluzione di carbato »*

Determinare ogni giorno prima dell'impiego il fattore della soluzione di carbato. A tal fine, titolare 10 ml della soluzione di solfato di rame (3.2.12) con una soluzione di carbato previa aggiunta di 100 ml di acqua e di 10 ml di soluzione tampone standard all'acetato (3.2.10). Se la quantità usata è pari ad a ml, il fattore f è :

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

e tutti i risultati delle titolazioni vengono moltiplicati per questo fattore.

3.4. **Calcolo dei risultati**

Poiché ogni tensioattivo non ionico ha un fattore proprio, determinato in funzione della composizione, e in particolare della lunghezza della catena di ossido di alchene, le concentrazioni in tensioattivi non ionici sono espresse rapportandole ad una sostanza di riferimento--un nonilfenolo con 10 unità di ossido di etilene (NP 10)--per la quale il fattore di conversione è 0,054.

Grazie a questo fattore, la quantità di tensioattivi presenti nel campione si ottiene espressa in mg di equivalente NP 10, nel modo seguente :

$$(b - c).f.0,054 = \text{mg di tensioattivo non ionico come NP 10}$$

dove:

b = volume di « soluzione di carbato » impiegata per il campione (ml)

c = volume di « soluzione di carbato » impiegata nel bianco (ml)

f = fattore della « soluzione di carbato ».

3.5 **Espressione dei risultati**

Esprimere i risultati in mg/l come NP 10 con approssimazione dello 0,1.

4. TRATTAMENTO PRELIMINARE DEI TENSIOATTIVI ANIONICI DA SOTTOPORRE A PROVA

4.1. Osservazioni preliminari

4.1.1. Trattamento dei campioni

Il trattamento dei tensioattivi anionici e dei detergenti, prima della determinazione del grado di biodegradabilità nella prova di conferma, è il seguente:

PRODOTTI	TRATTAMENTO
Tensioattivi anionici;	Nessuno
Detergenti	Estrazione alcolica seguita dalla separazione dei tensioattivi anionici mediante scambio degli ioni

Lo scopo dell'estrazione alcolica è di eliminare dai prodotti in commercio i componenti insolubili ed inorganici che potrebbero falsare la prova di biodegradabilità.

4.1.2. Metodo di scambio ionico

Per eseguire correttamente le prove di biodegradabilità, è necessario isolare e separare i tensioattivi anionici dal sapone e dai tensioattivi non ionici e cationici.

Questo risultato è ottenuto con una tecnica di scambio ionico usando una resina scambiatrice macroporosa e opportuni eluenti per l'eluizione frazionata. In tal modo vengono isolati con un'unica operazione il sapone e i tensioattivi anionici e non ionici.

4.1.3. Controllo analitico

Dopo l'omogeneizzazione, la concentrazione dei tensioattivi anionici nel detergente viene determinata sulla base della procedura analitica del tenore di MBAS. Il tenore di sapone è determinato con un opportuno metodo. Questa analisi del prodotto serve per calcolare le quantità necessarie alla preparazione delle frazioni destinate alle prove di biodegradabilità.

L'estrazione quantitativa non è necessaria ; tuttavia è opportuno estrarre almeno l'80 % dei tensioattivi anionici. Normalmente si ottiene il 90 % e più.

4.2. Principio

Da un campione omogeneo (polvere, paste e liquidi previamente essiccati) si ottiene un estratto etanologico che contiene i tensioattivi, il sapone e altri componenti solubili in alcole del campione sintetico di detergente.

L'estratto etanologico viene evaporato sino ad essiccazione, disciolto in una miscela isopropanolo/acqua e la soluzione ottenuta viene passata attraverso un dispositivo misto, composto di uno scambiatore cationico fortemente acido e di uno scambiatore anionico macroporoso scaldato fino a 50 °C. Questa temperatura è necessaria per evitare la precipitazione di acidi grassi in ambiente acido.

I tensioattivi non ionici rimangono nell'effluente.

Gli acidi grassi del sapone vengono separati mediante eluizione con etanolo contenente CO₂. I tensioattivi anionici sono allora ottenuti sotto forma di sali di ammonio mediante eluizione

con una soluzione acquosa isopropanolica di bicarbonato di ammonio. Detti sali di ammonio vengono utilizzati nella prova di degradazione.

I tensioattivi cationici, che potrebbero falsare la prova di biodegradabilità ed il metodo di analisi, sono eliminati dallo scambiatore cationico posto sopra lo scambiatore anionico.

4.3. Sostanze chimiche e attrezzatura

4.3.1. *Acqua deionizzata*

4.3.2. *Etanolo, 95 % (v/v) C₂H₅OH (denaturante ammesso : metiletilchetone o metanolo)*

4.3.3. *Miscela isopropanolo/acqua (50/50 v/v):*

– 50 parti in volume di isopropanolo (CH₃CHOH CH₃) e

– 50 parti in volume di acqua (4.3.1)

4.3.4. *Soluzione di biossido di carbonio in etanolo (approssimativamente 0,1 % di CO₂): mediante un tubicino di alimentazione munito di un setto di vetro poroso incorporato passare il biossido di carbonio, CO₂, attraverso l'etanolo (4.3.2) per 10 minuti. Usare soltanto soluzioni preparate di fresco.*

4.3.5. *Soluzione di bicarbonato di ammonio (60/40 v/v): 0,3 mol di NH₄HCO₃ in 1 000 ml di miscela isopropanolo/acqua composta di 60 parti di isopropanolo e 40 parti di acqua (2.3.1).*

4.3.6. *Scambiatore di cationi (KAT), fortemente acido, resistente all'alcole (50-100 mesh).*

4.3.7. *Scambiatore di anioni (AAT), macroporoso, Merck Lewatit, MP 7080 (70-150 mesh) o equivalente.*

4.3.8. *Acido cloridrico (10 % HCl p/p).*

4.3.9. *Pallone da 2 000 ml a fondo tondo con tappo conico di vetro smerigliato e condensatore a riflusso.*

4.3.10. *Imbuto-filtro di 90 mm di diametro (riscaldabile) per filtri di carta.*

4.3.11. *Beuta per filtrazione a vuoto avente una capacità di 2 000 ml.*

4.3.12. *Colonne di scambio con camicia riscaldante e rubinetto : tubo interno di 60 mm di diametro e 450 mm di altezza (figura 4).*

4.3.13. *Bagnomaria.*

4.3.14. *Forno per essiccazione a vuoto.*

4.3.15. *Termostato.*

4.3.16. *Evaporatore rotante.*

4.4. Estrazione e separazione dei tensioattivi anionici

4.4.1. Preparazione dell'estratto

La quantità di tensioattivi necessaria alla prova di degradabilità è di circa 50 g di MBAS.

Di norma, la quantità di prodotto da estrarre non deve superare 1 000 g, ma può rivelarsi necessario estrarre maggiori quantità di campione. Per motivi di ordine pratico, il limite massimo è fissato, nella maggior parte dei casi, a 5 000 g nella preparazione degli estratti per le prove di biodegradabilità.

L'esperienza ha dimostrato che è più vantaggioso ricorrere a varie piccole estrazioni anziché ad un'estrazione di grande quantità. Per quanto concerne gli scambiatori, le quantità specificate sono sufficienti per lavorare con 600-700 mmoli di tensioattivi e sapone.

4.4.2. Isolamento dei componenti solubili in alcole

Aggiungere 250 g del detergente da analizzare a 1 250 ml di etanolo e, agitando, portare la miscela all'ebollizione sotto riflusso per un'ora. Filtrare rapidamente la soluzione alcolica bollente attraverso un filtro a pori larghi posto su di un imbuto scaldato 50 °C. Lavare la beuta e l'imbuto filtrante con 200 ml circa di etanolo caldo. Raccogliere il filtrato e il liquido di lavaggio in una beuta per filtrazione a vuoto.

In caso di prodotti pastosi o liquidi, accertarsi che il campione nn contenga più di 55 g di tensioattivi anionici e 35 g di sapone. Evaporare il campione pesato sino ad essiccazione. Disciogliere il residuo in 2000 ml di etanolo e procedere come sopra.

In caso di polveri di bassa densità apparente (< 300 g/l) si raccomanda di portare il tasso di etanolo a 20:1. Evaporare il filtrato etanologico fino ad essiccazione, preferibilmente mediante un evaporatore rotante. Ripetere l'operazione se occorre una maggiore quantità di estratto. Disciogliere la totalità del residuo in 5 000 ml di una miscela di isopropanolo/acqua.

4.4.3. Preparazione delle colonne di scambio ionico

COLONNA DI SCAMBIO CATIONICO

Versare 600 ml di resina scambiatrice di cationi (4.3.6) in un becher di 3 000 ml e aggiungere 2 000 ml di acido cloridrico (4.3.8). Lasciare riposare per circa due ore agitando ad intervalli. Decantare l'acido e trasferire la resina nella colonna (4.3.12) mediante acqua deionizzata. La colonna deve contenere un supporto di lana di vetro. Lavare la colonna con acqua deionizzata ad una velocità di flusso di 10 - 30 ml/minuto fino a che l'eluato sia esente da cloruri. Spostare l'acqua con 2 000 ml di miscela isopropanolo/acqua (4.3.3) ad una velocità di flusso di 10 - 30 ml/minuto. La colonna di scambio è ora pronta per l'operazione.

COLONNA DI SCAMBIO ANIONICO

Versare 600 ml di resina scambiatrice di anioni (4.3.7) in un becher di 3 000 ml e aggiungere 2 000 ml di acqua deionizzata. Lasciare gonfiare lo scambiatore per almeno due ore. Trasferire la resina nella colonna mediante acqua deionizzata. La colonna deve contenere un inserto di lana di vetro.

Lavare la colonna con una soluzione di bicarbonato di ammonio a 0,3 M (4.3.5) fino a completa eliminazione del cloruro. Questa operazione richiede circa 5 000 ml di soluzione.

Lavare nuovamente con 2 000 ml di acqua deionizzata. Spostare l'acqua con 2 000 ml di miscela isopropanolo/acqua (4.3.3) ad una velocità di flusso di 10 - 30 ml/minuto. La colonna scambiatrice è ora in forma OH e pronta per l'uso.

4.4.4. Metodo di scambio ionico

Collegare le colonne scambiatrici in modo che la colonna scambiatrice di cationi sia situata alla sommità della colonna scambiatrice di anioni. Riscaldare le colonne a 50 °C con l'impiego di un termostato. Riscaldare 5 000 ml della soluzione ottenuta al punto 4.4.2 a 60 °C e filtrare la soluzione attraverso la combinazione di scambiatori alla velocità di 20 ml/minuto. Lavare le colonne con 1 litro di miscela calda isopropanolo/acqua (4.3.3).

Per ottenere i tensioattivi anionici (MBAS) disinserire la colonna KAT. Utilizzando 5 000 ml di soluzione di etanolo/CO₂ a 50 °C (4.3.4), eluire gli acidi grassi del sapone della colonna AAT. Scartare l'eluato.

Eluire quindi le sostanze MBAS della colonna AAT con 5 000 ml di soluzione di bicarbonato di ammonio (4.3.5). Evaporare l'eluato sino ad essiccazione su un bagno di vapore o in un evaporatore rotante. Il residuo contiene MBAS (sotto forma di sale di ammonio) e gli eventuali prodotti anionici non tensioattivi che non alterano la prova di biodegradabilità. Aggiungere acqua deionizzata sino ad un volume determinato e calcolare il tenore di MBAS in una frazione come al capitolo 3. La soluzione viene impiegata come soluzione standard dei detergenti anionici per la prova di biodegradabilità. Mantenere la soluzione ad una temperatura inferiore a 5 °C.

4.4.5. Rigenerazione delle resine scambiatrici

Gettare lo scambiatore cationico dopo l'uso.

Il passaggio di un quantitativo addizionale di soluzione di bicarbonato di ammonio (4.3.5) nella colonna ad una velocità di circa 10 ml/min finché l'eluato è libero da tensioattivi anionici (prova del blu di metilene) rigenera la resina dello scambiatore anionico. Lavare quindi lo scambiatore anionico facendovi passare 2 000 ml di miscela isopropanolo/acqua (4.3.3). Lo scambiatore anionico è nuovamente pronto per l'uso.

5. TRATTAMENTO PRELIMINARE DEI TENSIOATTIVI NON IONICI DA SOTTOPORRE A PROVA

5.1. Osservazioni preliminari

5.1.1 Trattamento dei campioni

Il trattamento dei tensioattivi non ionici e dei detergenti, prima della determinazione del grado di biodegradabilità nella prova di conferma, è il seguente:

PRODOTTI	TRATTAMENTO
Tensioattivi non ionici;	Nessuno
Detergenti	Estrazione alcolica seguita dalla separazione dei tensioattivi non ionici mediante scambio di ioni

Lo scopo dell'estrazione alcolica è di eliminare dai prodotti commerciali i componenti insolubili ed inorganici che potrebbero falsare la prova di biodegradabilità.

5.1.2. Metodo di scambio ionico

Per eseguire correttamente le prove di biodegradabilità, è necessario isolare e separare i tensioattivi non ionici dal sapone e dai tensioattivi anionici e cationici.

Questo risultato è ottenuto con una tecnica di scambio ionico usando una resina scambiatrice macroporosa e opportuni eluenti per l'eluizione frazionata. In tal modo vengono isolati con un'unica operazione il sapone e i tensioattivi anionici e non ionici.

5.1.3. Controllo analitico

Dopo l'omogeneizzazione, la concentrazione di tensioattivi anionici e non ionici nel detergente viene determinata sulla base del tenore di MBAS e di BiAS. Il tenore di sapone è determinato con un opportuno metodo.

Questa analisi del prodotto serve per calcolare le quantità necessarie alla preparazione delle frazioni destinate alle prove di biodegradabilità.

L'estrazione quantitativa non è necessaria; tuttavia è opportuno estrarre almeno l'80 % dei tensioattivi non ionici. Normalmente si ottiene il 90 % e più.

5.2. Principio

Da un campione omogeneo (polvere, paste e liquidi previamente essiccati) si ottiene un estratto etanologico che contiene i tensioattivi, il sapone e altri componenti solubili in alcole del campione di detergente.

L'estratto etanologico viene evaporato sino ad essiccazione, disciolto in una miscela isopropanolo/acqua e la soluzione ottenuta viene passata attraverso un dispositivo misto, composto di uno scambiatore cationico fortemente acido e di uno scambiatore anionico macroporoso scaldato fino a 50 °C. Questa temperatura è necessaria per evitare la precipitazione di acidi grassi in ambiente acido. I tensioattivi non ionici sono ottenuti dall'effluente mediante evaporazione.

I tensioattivi cationici, che potrebbero falsare la prova di biodegradabilità ed il metodo di analisi, sono eliminati dallo scambiatore cationico posto sopra lo scambiatore anionico.

5.3. Sostanze chimiche e attrezzatura

5.3.1. Acqua deionizzata

5.3.2. Etanolo, 95 % v/v, C_2H_5OH , (denaturante ammesso : metiletilchetone o metanolo)

5.3.3. Miscela isopropanolo/acqua (50/50 v/v):

- 50 parti in volume di isopropanolo, $CH_3CHOH CH_3$, e
- 50 parti in volume di acqua (5.3.1)

5.3.4. Soluzione di bicarbonato di ammonio (60/40 v/v):

0.3 mol NH_4HCO_3 in 1 000 ml di miscuglio acqua/isopropanolo comprendente 60 parti di isopropanolo in volume e 40 parti di acqua in volume (5.3.1)

- 5.3.5. *Scambiatore di cationi (KAT), fortemente acido, resistente all'alcole (50-100 mesh)*
- 5.3.6. *Scambiatore di anioni (AAT), macroporoso, Merck Lewatit, MP 7080 (70-150 mesh) o equivalente*
- 5.3.7. *Acido cloridrico al 10 %, HCl p/p*
- 5.3.8. *Pallone da 2 000 ml a fondo tondo con tappo conico di vetro smerigliato e condensatore a riflusso*
- 5.3.9. *Imbuto-filtro di 90 mm di diametro (riscaldabile) per filtri di carta*
- 5.3.10. *Beuta per filtrazione a vuoto avente una capacità di 2 000 ml*
- 5.3.11. *Colonne di scambio con camicia riscaldante e rubinetto : tubo interno di 60 mm di diametro e 450 mm di altezza (figura 4)*
- 5.3.12. *Bagnomaria*
- 5.3.13. *Forno per essiccazione a vuoto*
- 5.3.14. *Termostato*
- 5.3.15. *Evaporatore rotante*

5.4. Estrazione e separazione dei tensioattivi non ionici

5.4.1. Preparazione dell'estratto

La quantità di tensioattivi necessaria alla prova di degradabilità è di circa 25 g di MBAS.

Nella preparazione degli estratti per le prove di degradazione, la quantità da utilizzare deve essere limitata a un massimo di 2 000 g. Pertanto, può essere necessario ripetere due o più volte l'operazione allo scopo di ottenere un quantitativo sufficiente per le prove di degradazione. L'esperienza ha dimostrato che è preferibile ricorrere a varie piccole estrazioni anziché ad un'estrazione di grande quantità.

5.4.2. Isolamento dei componenti solubili in alcole

Aggiungere 250 g del detergente da analizzare a 1 250 ml di etanolo e, agitando, portare la miscela all'ebollizione sotto riflusso per un'ora. Filtrare rapidamente la soluzione alcolica bollente attraverso un filtro a pori larghi posto su di un imbuto scaldato a 50 °C. Lavare la beuta e l'imbuto filtrante con 200 ml circa di etanolo caldo. Raccogliere il filtrato e il liquido di lavaggio in una beuta per filtrazione a vuoto.

In caso di prodotti pastosi o liquidi, accertarsi che il campione nn contenga più di 25 g di tensioattivi anionici e 35 g di sapone. Evaporare il campione pesato sino ad essiccazione. Disciogliere il residuo in 500 ml di etanolo e procedere come sopra.

Nel caso di polveri di bassa densità apparente (< 300 g/l) si raccomanda di portare il tasso di etanolo ad un livello di 20:1.

Far evaporare il filtrato di etanolo sino a essiccazione, di preferenza con un evaporatore rotante. Ripetere l'operazione se occorre una maggiore quantità di estratto. Disciogliere la totalità del residuo in 5 000 ml di una miscela di isopropanolo/acqua.

5.4.3 *Preparazione delle colonne di scambio ionico*

COLONNA DI SCAMBIO CATIONICO

Versare 600 ml di resina scambiatrice di cationi (5.3.5) in un becher di 3 000 ml e aggiungere 2 000 ml di acido cloridrico (5.3.7). Lasciare riposare per circa due ore agitando ad intervalli. Decantare l'acido e trasferire la resina nella colonna (5.3.11) mediante acqua deionizzata. La colonna deve contenere un inserto di lana di vetro. Lavare la colonna con acqua deionizzata ad una velocità di flusso di 10 - 30 ml/minuto fino a che l'eluato sia esente da cloruri. Spostare l'acqua con 2 000 ml di miscela isopropanolo/acqua (5.3.3) ad una velocità di flusso di 10 - 30 ml/minuto. La colonna di scambio è ora pronta per l'operazione.

COLONNA DI SCAMBIO ANIONICO

Versare 600 ml di resina scambiatrice di anioni (5.3.6) in un becher e aggiungere 2 000 ml di acqua deionizzata. Lasciare gonfiare lo scambiatore per almeno due ore. Trasferire la resina nella colonna mediante acqua deionizzata. La colonna deve contenere un inserto di lana di vetro.

Lavare la colonna con una soluzione di bicarbonato di ammonio 0,3 M (5.3.4) fino a completa eliminazione del cloruro. Questa operazione richiede circa 5 000 ml di soluzione. Lavare nuovamente con 2 000 ml di acqua deionizzata. Spostare l'acqua con 2 000 ml di miscela isopropanolo/acqua (5.3.3) ad una velocità di flusso di 10 - 30 ml/minuto. La colonna scambiatrice è ora in forma OH e pronta per l'uso.

5.4.4 *Metodo di scambio ionico*

Collegare le colonne scambiatrici in modo che la colonna scambiatrice di cationi sia situata alla sommità della colonna scambiatrice di anioni. Riscaldare le colonne a 50 °C con l'impiego di un termostato. Riscaldare 5 000 ml della soluzione ottenuta al punto 5.4.2 a 60 °C e filtrare la soluzione attraverso la combinazione di scambiatori alla velocità di 20 ml/minuto. Lavare le colonne con 1 litro di miscela calda isopropanolo/acqua (5.3.3).

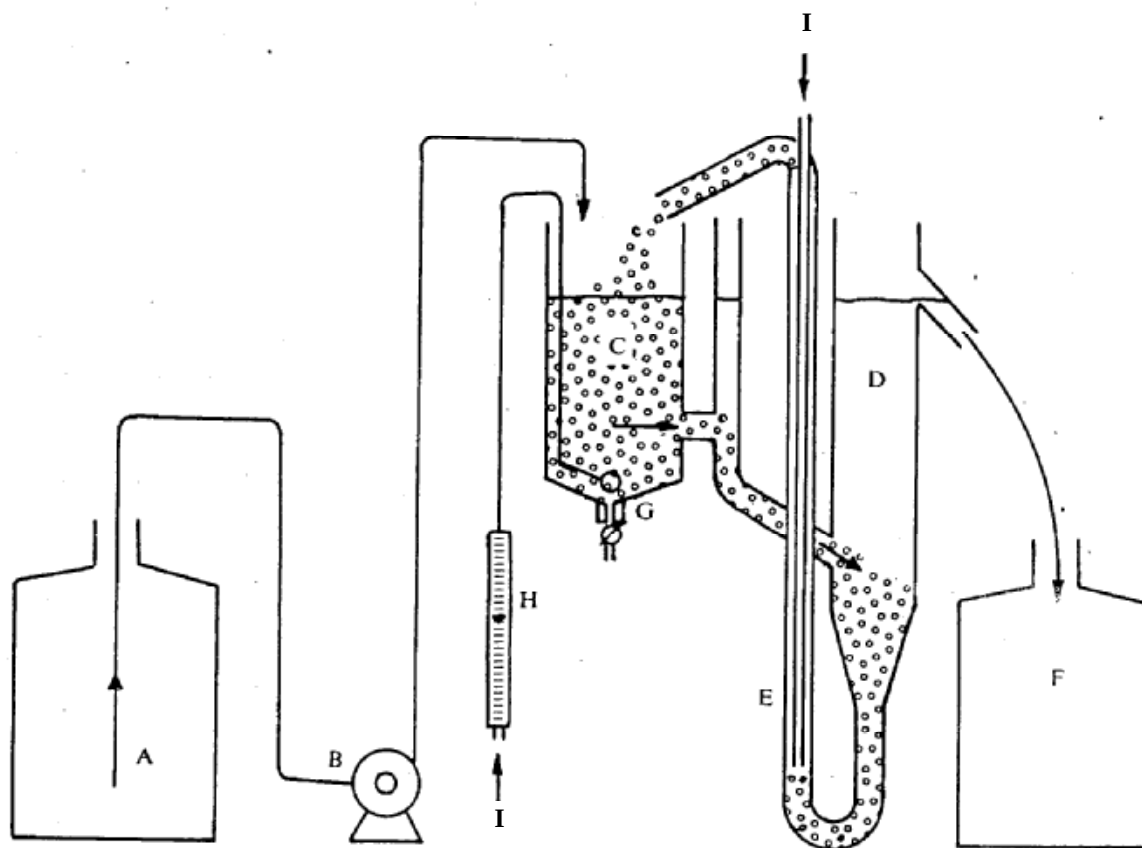
Per ottenere i tensioattivi non ionici, raccogliere il filtrato e i liquidi di filtrazione ed evaporare sino ad essiccazione preferibilmente mediante un evaporatore rotante. Il residuo contiene il BiAS. Aggiungere acqua deionizzata fino ad un volume determinato e calcolare il tenore di BiAS in una frazione. La soluzione viene impiegata come soluzione standard di tensioattivi non ionici per la prova di biodegradabilità. Mantenere la soluzione ad una temperatura inferiore a 5 °C.

5.4.5 *Rigenerazione delle resine scambiatrici*

Gettare lo scambiatore cationico dopo l'uso.

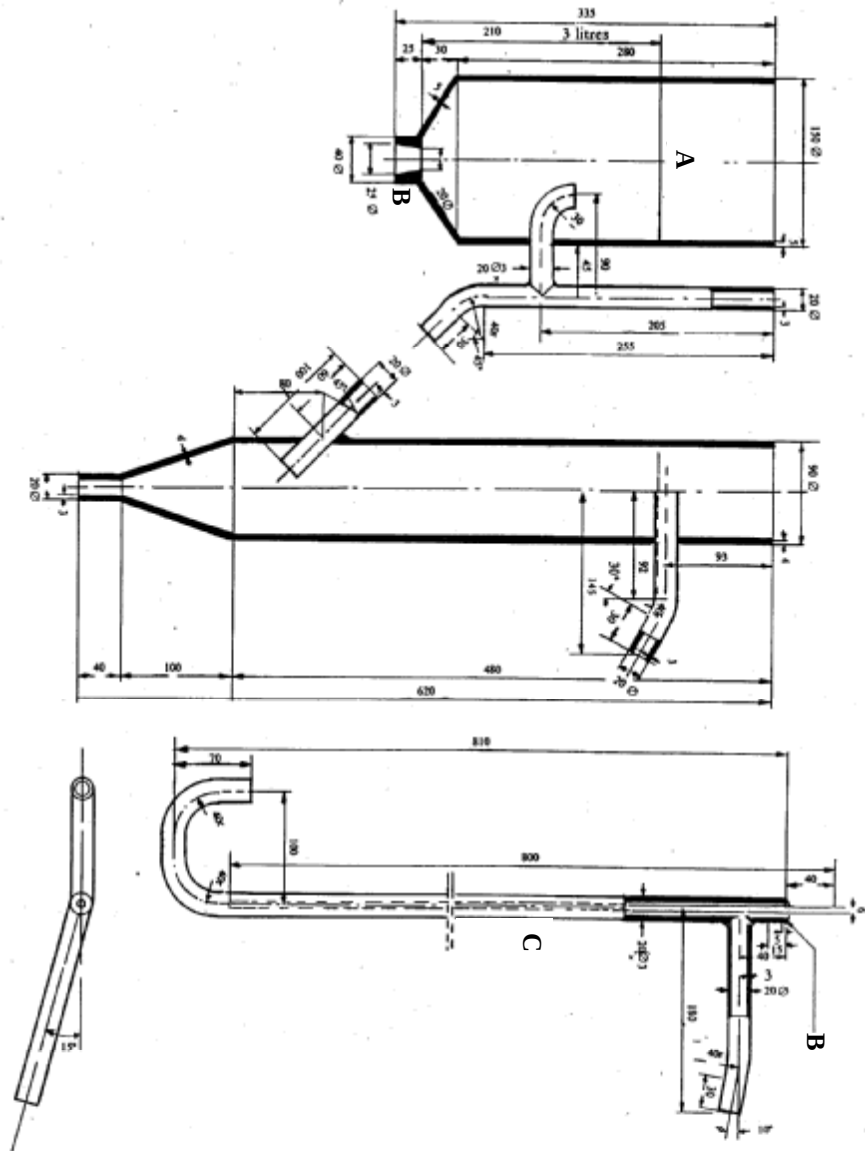
Il passaggio di circa 5 000-6 000 ml di soluzione di bicarbonato di ammonio (5.3.4) attraverso la colonna ad un tasso di circa 10 ml/min finché l'eluato è libero da tensioattivi anionici (prova del blu di metilene) rigenera la resina dello scambiatore anionico. Lavare quindi lo scambiatore anionico facendovi passare 2 000 ml di miscela isopropanolo/acqua (5.3.3). Lo scambiatore anionico è nuovamente pronto per l'uso.

Figura 1
Impianto di trattamento attivato: schema generale



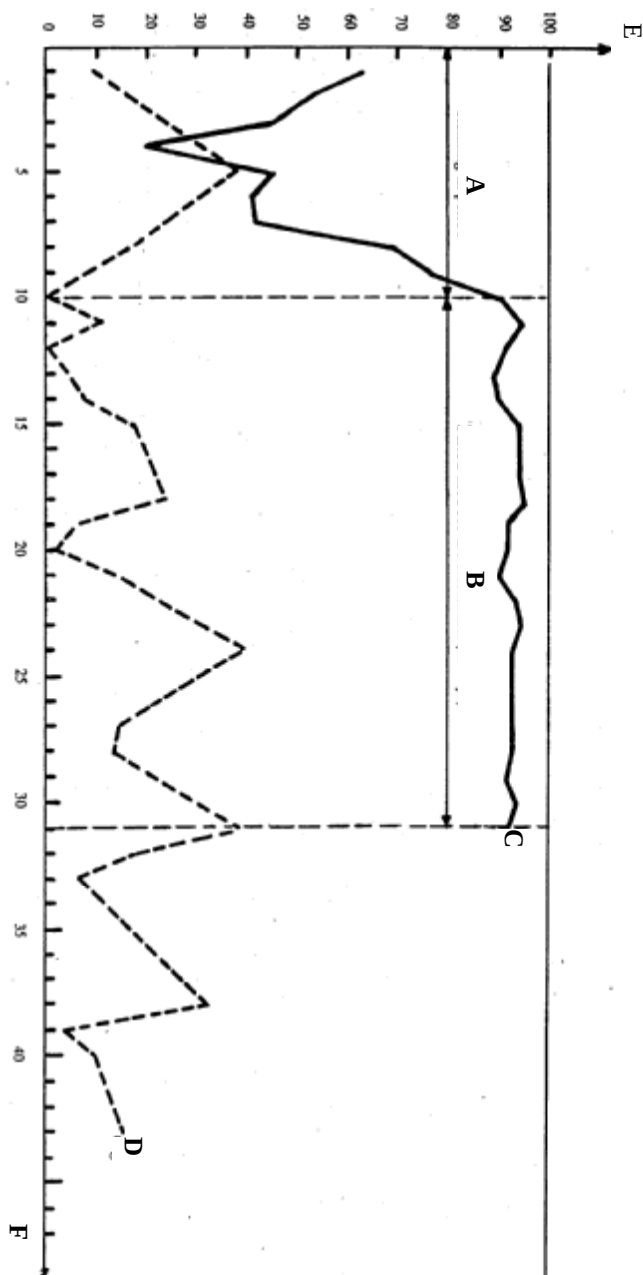
- A. Recipiente di alimentazione
- B. Pompa dosatrice
- C. Serbatoio di aerazione (*capacità tre litri*)
- D. Sedimentatore
- E. Pompa ad aria compressa
- F. Collettore
- G. Aeratore sinterizzato
- H. Flussometro
- I. Aria

Figura 2
Impianto di trattamento attivato: particolari
 (dimensioni in millimetri)



- A. Livello del liquido
- B. PVC duro
- C. Vetro o plastica impermeabile (PVC duro)

Figura 3
Calcolo della biodegradabilità - Prova di conferma



- A. Periodo di attivazione
- B. Periodo utilizzato per il calcolo (*ventuno giorni*)
- C. Tensioattivo prontamente biodegradabile
- D. Tensioattivo non prontamente biodegradabile
- E. Biodegradazione (%)
- F. Tempo (giorni)

Figura 4
Colonna di scambio riscaldata
(dimensioni in millimetri)

