

Ek-1

Deterjanların, Bu Tüzüğün ve Eklerinin Gereklerine Uygunluğunu Tespit Edebilmek İçin Gereken Hizmetin Sağlanabilmesi Amacıyla Yetkili ve Onaylanmış Laboratuvarlara İlişkin Akreditasyon Standartları, İyi Laboratuvar Uygulamaları ve Hayvanların Korunması

1. Laboratuvarlar düzeyinde uygulanabilen standartlar:

TS EN ISO IEC/17025 Deney ve kalibrasyon laboratuvarlarının yeterliliği için genel şartlar; İyi Laboratuvar Uygulamaları prensipleri, 04/03/2013 tarihli ve 8/2013 sayılı Hayvan Refahı Yasası hükümleri.

2. Akreditasyon kuruluşları ve iyi laboratuvar uygulamalarını izleme otoriteleri düzeyinde, geçerli standartlar:

TS EN ISO/IEC 17011¹ Uygunluk değerlendirmesi- Uygunluk değerlendirmesi yapan kuruluşları akredite eden akreditasyon kuruluşları için genel şartlar. İyi Laboratuvar Uygulamaları hükümleri.

¹EN 45003: Kalibrasyon ve test laboratuvarları akreditasyon sistemi, işletme ve tanıma için temel gerekler standardını kapsamaktadır.

Ek-2

Deterjanlarda Bulunan Yüzey Aktif Maddeler İçin Birincil Biyoparçalanabilirlik Test Metotları

Birincil biyoparçalanabilirlik, ana yüzey aktif maddelerin kalıntı seviyesinin, biyoparçalanmaya uğratılmış çözeltilerinde belirlenerek ölçülür. Bu ek, bütün yüzey aktif madde sınıfları için ortak test metotlarının bir listesi ile başlamakta, daha sonra, her bir yüzey aktif madde sınıfı için spesifik analitik test prosedürlerini A'dan D'ye kadar olan başlıklar altında listelemektedir.

Birincil Biyoparçalanabilirlik için geçme kriteri, aşağıda belirtilen testlere göre ölçüldüğünde en az %80 düzeyinde olmalıdır.

Bu Tüzükteki yüzey aktif maddelerin laboratuvar testleri için referans metodu, ek-8/1'de tanımlanan OECD metodundaki Confirmatory Test Prosedürüne dayanmaktadır. Söz konusu Confirmatory Test Prosedürü için yapılacak olan değişikliklere, TS EN ISO 11733'e (Su kalitesi-Sulu ortamdaki organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve biyoparçalanabilirlik tayini-Aktif çamur simülasyon deneyi) uygun olduğu sürece izin verilebilir.

Test Metotları

- (1) OECD metodu: OECD'nin 11 Haziran 1976 tarihli teknik raporunda yayımlanan; "Sentetik Deterjanlarda Yüzey Aktif Maddelerin Biyoparçalanabilirliğinin Belirlenmesi için Önerilen Metot"
- (2) Fransa'da kullanılan metot: 30 Aralık 1987 tarihinde Fransız Resmi Gazetesinde (s.15385) yayımlanan ve Fransız Standardizasyon Kurumu'nun (AFNOR) yayımladığı Haziran 1981 tarihli NF 73-260 Standardı
- (3) Almanya'da kullanılan metot: Bundesgesetzblatt 1977, Bölüm I, sayfa 244'te yayınlanan, 4 Haziran 1986'da bu Tüzüğü değiştiren Bundesgesetzblatt 1986, Bölüm I, sayfa 851'de yayınlanan 30 Ocak 1977 tarihli 'Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln' tarafından belirlenen Almanya'da kullanılan yöntem.
- (4) İngiltere'de kullanılan metot: Birleşik Krallık'ta kullanımda olan 'Porous Pot Test' olarak adlandırılan ve Su Araştırma Merkezi'nin 70 (1978) sayılı Teknik Rapor'da tanımlanan metot
- (5) Ek 8.1'de tanımlanan OECD metodundaki 'Confirmatory test prosedürü' (TS EN ISO 11733:Su kalitesi-Sulu ortamdaki organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve biyoparçalanabilirlik tayini-Aktif çamur simülasyon deneyinde öngörüldüğü üzere çalışma koşullarındaki olası değişiklikleri içeren). Bu aynı zamanda hukuki davaları çözüme ulaştırmak için de kullanılan referans metottur.

A. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler İçin Analitik Metotlar

Testlerde anyonik yüzey aktif maddelerin belirlenmesi, bu Tüzüğün ek 8.2'de belirtilen kriterlere göre "Metilen Mavisi Aktif Maddesi" (MBAS) metodu ile yapılmalıdır. Yukarıdaki MBAS metoduna cevap vermeyen anyonik yüzey aktif maddeler için; ya da etkinlik ve doğruluk nedenleriyle daha uygun görüldüğü takdirde, yüksek basınçlı likitkromatografi (HPLC) ya da gaz kromatografisi (GC) gibi uygun spesifik enstrümantal analiz metotları da uygulanabilir. Söz konusu saf yüzey aktif maddelerin örnekleri, imalatçılar tarafından, talep üzerine, Bakanlığa verilir.

B. Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler İçin Analitik Metotlar

Testlerde noniyonik yüzey aktif maddelerin belirlenmesi "Bizmut Aktif Maddesi" (BIAS) metodu ile bu Tüzüğün ek 8.3'te belirtilen analitik prosedüre uygun olarak yapılır.

Yukarda bahsedilen BİAS metoduna cevap vermeyen noniyonik yüzey aktif maddeler için; ya da etkinlik ve doğruluk nedenleriyle daha uygun görüldüğü takdirde, HPLC ya da GC gibi uygun spesifik enstrümantal analizler de uygulanacaktır. Söz konusu saf yüzey aktif maddelerin örnekleri, imalatçılar tarafından, talep üzerine, Bakanlığa verilir.

C. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler İçin Analitik Metotlar

Testlerde katyonik yüzey aktif maddelerin belirlenmesi, Almanya’da kullanımda olan (1989- DIN 38 409 – Ausgabe:1989-07) DBAS prosedürlerine uygun olarak, “Disülfin Mavi Aktif Maddesi” (DBAS) metodu ile yapılacaktır.

Yukarda bahsedilen test metoduna cevap vermeyen katyonik yüzey aktif maddeler için; ya da etkinlik ve doğruluk nedenleriyle daha uygun görüldüğü takdirde (bu gerekçelendirilmelidir), HPLC ya da GC gibi uygun spesifik enstrümantal analizler uygulanacaktır. Söz konusu saf yüzey aktif maddelerin örnekleri, imalatçılar tarafından, talep üzerine, Bakanlığa verilir.

D. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler İçin Analitik Metotlar

Testlerde, Amfoterik yüzey aktif maddelerin belirlenmesi, aşağıda belirtilen prosedürleri takip eden analizler kullanılarak yapılacaktır:

1-Eğer katyonikler yoksa: Almanya’da kullanımda olan metot, (1989) DIN 38 409 – Teil 20

2-Aksi halde: Orange II metodu (Boiteux, 1984)

Yukarda bahsedilen testlere cevap vermeyen amfoterik yüzey aktif maddeler için; ya da etkinlik ve doğruluk nedenleriyle daha uygun görüldüğü takdirde (bu gerekçelendirilmelidir), HPLC ya da GC gibi uygun spesifik enstrümantal analizler uygulanacaktır. Söz konusu saf yüzey aktif maddelerin örnekleri, imalatçılar tarafından, talep üzerine, Bakanlığa verilir.

Ek-3

Deterjanlarda Bulunan Yüzey Aktif Maddeler İçin Nihai Biyoparçalanabilirlik (Mineralizasyon) Test Metotları

A. Bu Tüzükteki yüzey aktif maddesinin nihai Biyoparçalanabilirlik laboratuvar testi için referans metot, TS ISO standardına 14593: 2001 (CO₂headspace testi) dayanmaktadır. Deterjanlar içerisindeki yüzey aktif maddeler, Biyoparçalanabilirlik seviyesi aşağıda belirtilen testlerden⁽²⁾ birine göre, 28 gün içerisinde en az % 60 olarak ölçülürse, biyoparçalanabilir olarak kabul edilir:

1. TS ISO Standardı 14593: 2001. Su kalitesi – Sulu ortamda organik bileşiklerin nihai aerobik biyoparçalanabilirliğinin değerlendirilmesi. – Sızdırmaz kaplarda inorganik karbon analizi metodu (Sıvı üstü boşlukta CO₂ deneyi - CO₂headspace test-). Ön adaptasyon kullanılmayacaktır. 10 günlük pencere prensibi uygulanmayacaktır. (Referans metodu).

2. Metod. C.4-C [Karbon dioksit (CO₂) Evolution Modified Sturm Testi]: Ön adaptasyon kullanılmayacaktır. 10 günlük pencere prensibi uygulanmayacaktır.

3. Metod. C.4-E (Kapalı Şişe): Ön adaptasyon kullanılmayacaktır. 10 günlük pencere prensibi uygulanmayacaktır.

4. Metod. C.4-D (Manometrik Respirometri): Ön adaptasyon kullanılmayacaktır. 10 günlük pencere prensibi uygulanmayacaktır.

5. Metod. C.4-F (MITI: Uluslararası Ticaret ve Endüstri Bakanlığı – Japonya): Ön adaptasyon kullanılmayacaktır. 10 günlük pencere prensibi uygulanmayacaktır.

6. TS ISO 10708:1997-Su kalitesi- Organik bileşiklerin sulu ortamda nihai aerobik biyoparçalanabilirliğinin değerlendirilmesi- iki fazlı kapalı şişe testinde biyokimyasal oksijen ihtiyacının belirlenmesi. Ön adaptasyon kullanılmayacaktır. 10 günlük pencere prensibi uygulanmayacaktır.

B. Yüzey aktif maddenin fiziksel özelliklerine bağlı olarak, aşağıda listelenmiş olan metotlardan biri eğer uygun bir şekilde gerekçelendirilirse kullanılabilir⁽³⁾. Bu metotlardaki en az % 70'lik olan geçme kriterinin A maddesinde belirtilen metotlardaki en az % 60'lık geçme kriterine denk tutulacağı göz önünde bulundurulmalıdır. Aşağıda listelenmiş metotların seçiminin yeterliliğine, her bir durum itibarıyla doğrulanması yoluyla, bu Tüzüğün (14)'üncü maddesine uygun olarak karar verilecektir.

1. Metod.C.4-A (Çözülmüş Organik Karbon –dissolvedorganiccarbon: DOC- Die-away): Ön adaptasyon kullanılmayacaktır. 10 günlük pencere prensibi uygulanmayacaktır. Bu teste göre ölçülen Biyoparçalanabilirlik için geçme kriteri 28 gün içerisinde en az % 70 olacaktır.

2. Metod.C.4-B (Değiştirilmiş OECD Görüntüleme- DOC Die-away): Ön adaptasyon kullanılmayacaktır. 10 günlük pencere prensibi uygulanmayacaktır. Bu teste göre ölçülen Biyoparçalanabilirlik için geçme kriteri 28 gün içerisinde en az % 70 olacaktır.

Ek- 4

Deterjanlarda Bulunan Yüzey Aktif Maddeler İçin Tamamlayıcı Risk Değerlendirmesi

Kimyasallar Yasası hükümleri ve Teknik Kılavuz Dokümanlarında çevresel risk değerlendirmesi olan yüzey aktif maddeler için, risk değerlendirmesi bu Tüzük kapsamındaki tamamlayıcı risk değerlendirmesiyle birlikte dikkate alınır.

Bu Tüzük kapsamındaki tamamlayıcı risk değerlendirmesi dirençli metabolitlerin üretilmesi olasılığına karşı Kimyasallar Yasasına dayanılarak yapılan değerlendirmeler kapsamında düşünülecektir. Bu, her bir durum için ayrı ayrı ve özellikle bu ekin 3. bölümünde belirtilen testlerin sonuçlarına bakılarak değerlendirilir.

² Bu testler yüzey aktif maddeler için en uygun olanlardır.

³ DOC metotları kalıntı üzerinde sonuç verir ancak nihai biyoparçalanabilir üzerinde sonuç vermez. Yüksek başlangıç test konsantrasyonu inhibitör olabileceği için Manometrik Respirometri, MITI ve iki fazlı BOD metotları bazı durumlarda uygun olmayabilir.

Söz konusu çalışma sucul çevre konularını kapsayacaktır. Her bir durum için ayrı ayrı olmak üzere, Bakanlık tarafından spesifik risk değerlendirmeleri hakkında ek bilgiler talep edilebilir. Ek bilgiler atıksu çamuru ve toprak gibi diğer çevresel konuları da kapsayabilir. Bu Tüzüğün (13)'üncü ve (10)'uncu maddelerinde belirtilen teknik dosya için talep edilen bilgi ile ilgili olarak sıralı bir yaklaşım benimsenecektir. Söz konusu dosya, en az aşağıda 1, 2 ve 3 nolu maddelerde belirtilmiş olan bilgileri kapsayacaktır.

Ancak, testleri asgari seviyeye düşürmek ve özellikle gereksiz yere hayvanlar üzerinde test yapılmasını önlemek amacıyla, 4.2.2 nolu maddede listelenmiş olan ek çalışmalar sadece böyle bir bilgi gerekli ve uygun olduğu durumlarda talep edilmelidir. Talep edilen ek bilginin içeriği hakkında bir anlaşmazlık çıkması durumunda Bakanlıkça belirtilen karar alınır.

İstisnaya ilişkin kararlar için bu ekte yer alan kılavuz değerler, edinilen deneyimlere dayanılarak, uyarlanır.

1. Yüzey aktif maddenin tanımlanması (Tehlikeli Kimyasalların Sınıflandırılması, Etiketlenmesi ve Paketlenmesi hükümlerine uygun olarak)

1.1 Adı

1.1.1. IUPAC terminolojisindeki adları

1.1.2. Diğer adları

1.1.3. CAS numarası ve CAS adı (eğer varsa)

1.1.4. Eines (4) ya da Elincs (5) numaraları (eğer varsa)

1.2. Moleküler ve yapısal formülü

1.3. Yüzey aktif maddenin bileşimi

2. Yüzey aktif madde hakkında bilgi

2.1. Deterjanlarda kullanılan yüzey aktif maddenin miktarları

2.2. Bu bölümde verilen kullanım şekillerine ilişkin bilgiler, yüzey aktif maddelerin deterjanlarda kullanımı ile ilgili olarak fonksiyonuna ve çevrenin bu maddelere maruz kalmasına ilişkin yaklaşık, ancak gerçekçi bir tahmini ortaya koymak için yeterli olur. Bu, aşağıda belirtilen bilgileri kapsar:

- uygulamanın önemi (toplumsal değeri),
- kullanım şartları (çevreye salınımı)
- kullanım hacmi,
- alternatiflerin mevcut durumu ve uygunluğu (performans ve ekonomik düşünceler),
- ilgili çevresel bilginin değerlendirilmesi.

3. Potansiyel dirençli metabolitler hakkında bilgi

Test çözeltileri hakkındaki toksisite bilgisi sağlanacaktır. Kalıntının tanımlanması hakkında hiç bir bilgi yoksa deterjanlarda kullanılan yüzey aktif maddenin potansiyel riski, önemi ve miktarına bağlı olarak, bu ekin 4.2.1'de belirtilmiş olan bilgi talep edilebilir. Bu bilgiyle ilgili bir anlaşmazlık olduğu durumlarda, Bakanlıkça karar alınır.

4. Ek çalışmalar

4.1. Biyoparçalanabilirlik testleri

4.1.1. Ön adaptasyonu yapılmış ekim

Bu Tüzüğün ek-3'ünde tanımlanan testlerden herhangi biri söz konusu yüzey aktif maddenin ön adaptasyonu ile ilgili olarak kanıt sağlanabilmesi için ön adaptasyonu yapılmış ekimle beraber uygulanabilir.

4.1.2. Doğal Biyoparçalanabilirlik testleri⁶

Aşağıda belirtilmiş olan testlerden en az bir tanesi kullanılacaktır:

⁴ Mevcut Ticari Maddelerin Avrupa Envanteri

⁵ Bildirilen Kimyasal Maddelerin Avrupa Listesi

- Metot, (Değiştirilmiş SCAS testi)
- Metot, (Zahn-Wellens).

Doğal Biyoparçalanabilirlik testini geçememe, kalıcılık potansiyeline işaret eder ve bu Tüzüğün (14)'üncü maddesinde ortaya koyulan kriterlerin istisnanın reddedilmesi için hiçbir gerekçe olmadığını gösterdiği haller dışında, böyle bir yüzey aktif maddenin piyasaya arzının yasaklanması için yeterli bir neden olarak gösterilebilir.

4.1.3. Aktive Edilmiş Çamur Simülasyonu Biyoparçalanabilirlik Testleri

Aşağıda belirtilen testler kullanılacaktır:

- Metot, (TS EN ISO 11733- Su kalitesi-Sulu ortamdaki organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve biyoparçalanabilirlik tayini-Aktif çamur simülasyon deneyinde öne sürülen çalışma şartlarındaki muhtemel değişiklikler dahil)

Aktive edilmiş çamur simülasyonu Biyoparçalanabilirlik testini geçememe durumu atık su arıtma ile metabolitlerin salınımı potansiyeline işaret eder, bu da daha kapsamlı bir risk değerlendirmesi yapılması gereksinimi olduğunu gösterir.

4.2. Biyoparçalanma test çözeltilerinin toksisite testleri

Test çözeltilerine ilişkin sağlanacak olan toksisite bilgileri:

4.2.1. Kimyasal ve fiziksel bilgi, örneğin:

- metabolitin tanımı (ve elde edildiği analitik yöntem)
- Temel fiziksel ve kimyasal özellikler (su çözünürlüğü, Oktanol: Su bölünme katsayısı- Log Po/w, vs.).

4.2.2. Organizmalar üzerindeki etkisi.

İyi laboratuvar uygulaması prensiplerine uygun olarak uluslararası kabul görmüş testler, Balıklar, Daphnia (Su Piresi) Defne, Alg (Su yosunları) ve Bakteriler için uygulanır.

4.2.3. Parçalanma.

Biyotik ve Abiyotik parçalanma için uluslararası kabul görmüş testler kullanılır. Sağlanacak bilgi, biyo-konsantrasyon için metabolitlerin potansiyelini ve onların sediment fazına ayrılmalarını da dikkate alacaktır.

Ayrıca bazı metabolitlerin endokrin bozma aktivitesine neden olduğundan şüphelenilirse, bunların olumsuz sonuç verme potansiyeli olup olmadığını tespit etmek ve bu olumsuz sonuçları değerlendirmek için validasyonu yapılmış test yöntemlerinin kullanılması tavsiye edilir.

Ek-5

İstisnayı Hak Etmiş Yüzey Aktif Maddelerin Listesi

Bu Tüzüğün ek-2'sinde şart koşulan testleri geçen ancak bu Tüzüğün ek-3'ünde şart koşulan testleri geçemeyen aşağıdaki deterjan yüzey aktif maddeleri, bu Tüzüğün (13)'üncü, (14)'üncü ve (15)'inci maddelerine uygun olarak istisna kabul edilerek, piyasaya arz edilebilir ve aşağıda belirtilen limitlere uygun olarak kullanılabilir.

IUPAC terminolojisindeki adı	AB numarası	CAS numarası	Sınırlar
"Alkoller, Yüzey Aktif Madde"	Yok (polimer)	147993-59-7	27 Haziran 2019 a kadar aşağıdaki

(Guerbet), C16-20, etoksilat, n-butil eter(7-8 EO)”			endüstriyel uygulamalar için kullanılabilir: - Şişe yıkamasında, - Yerinde temizlemede (CIP), - Metal temizliğinde
---	--	--	---

Ek -6
Yasaklı veya Kısıtlı Deterjan Yüzey Aktif Maddeleri Listesi

Aşağıdaki deterjan yüzey aktif maddelerin, bu Tüzüğün hükümlerine uymadığı kabul edilir.

IUPAC terminolojisindeki adı	AB numarası	CAS numarası	Sınırlar

EK-6A
Kısıtlamalar ve Yasaklamalar

1. Fosfatlar ve diğer fosfor bileşiklerinin kısıtlanması aşağıdaki tabloya göre yapılacaktır.

Deterjan	Limitler
Tüketicinin kullanımına yönelik çamaşır deterjanları	Piyasaya sürülen, halkın kullanımına yönelik çamaşır deterjanlarında, deterjana ait standart yıkama dozu başına toplam fosfor miktarı 0.5g ve üzeri değerlerde kullanılamaz.
Tüketicinin kullanımına yönelik bulaşık makinesi deterjanları	Piyasaya sürülen, halkın kullanımına yönelik bulaşık makinesi deterjanlarında, deterjana ait standart yıkama dozu başına toplam fosfor miktarı 0.3g ve üzeri değerlerde kullanılamaz.

Ek -7 Etiketleme ve İçerik Veri Belgesi

A. İçeriğin Etiketle belirtilmesi

Halka satılan deterjanların ambalajlanmasında aşağıdaki etiketleme hükümleri uygulanır.

- < % 5 (%5'ten az)
- % 5 - %15 (%5 veya daha çok, ancak %15'ten az)
- %15 - % 30 (%15 veya daha çok, ancak %30'dan az)
- ≥ % 30 (% 30 ve daha çok)

şeklinde bir dağılımı olan ağırlıkça yüzdelik oranları, aşağıda listelenen ve ağırlıkça %0.2'nin üzerinde bir konsantrasyonda eklenen bileşenlerin içeriğini göstermek için kullanılır:

- fosfatlar,
- fosfonatlar,
- anyonik yüzey aktif maddeleri,
- kationik yüzey aktif maddeleri,
- amfoterik yüzey aktif maddeleri,
- noniyonik yüzey aktif maddeleri,
- oksijen bazlı ağartıcılar,
- klor bazlı ağartıcılar,
- EDTA ve tuzları,
- fenoller ve halojenli fenoller,
- paradiklorobenzen,
- aromatik hidrokarbonlar,
- alifatik hidrokarbonlar,
- halojenli hidrokarbonlar,
- sabun (hayvansal yağlar ile imal edilenler hariç),
- zeolitler,
- polikarboksilatlar,

Aşağıdaki bileşen sınıflarının eklenmeleri halinde, konsantrasyonları hesaba katılmaksızın listelenir:

- enzimler,
- dezenfektanlar,
- optik parlaticılar,
- parfümler.

Eklenmeleri halinde koruyucu maddeler konsantrasyonlarına bakılmaksızın, uygun olduğunda Kozmetik mevzuatı kapsamında belirtilen ortak terminoloji kullanılarak listelenir.

İlk kez Kozmetikler ve Gıda Dışındaki Ürünler Bilimsel Komitesi (SCCNFP) tarafından SCCNFP/0017/98 sayılı görüş ile oluşturulan listedeki alerjen parfüm içeriğini kapsayacak şekilde, Kozmetik Ürünler mevzuatında yer alan koku alerjenleri, ağırlıkça %0,01'ini geçen konsantrasyonlarda eklenmesi halinde, Kozmetik ürünler mevzuatı terminolojisi kullanılarak listelenir.

Bu Tüzüğün ek-7'nin D Bölümünde belirtilen içerik listesinin yer aldığı internet sitesinin adresi ambalajın üzerinde belirtilir.

Endüstriyel ve kurumsal sektörde kullanılması amaçlanan ve halkın kullanımı için piyasaya arz edilmeyen deterjanlar için; teknik veri belgesi, malzeme güvenlik veri belgesi veya

benzer şekildeki belgeler aracılığı ile eş değer bilgilerin temin edilmesi halinde, yukarıda bahsi geçen gerekliliklerin karşılanması zorunlu değildir.

B. Dozaj bilgileri

Çamaşır deterjanı olarak kullanılmak üzere, halka satılacak olan deterjanların ambalajlarında aşağıdaki bilgiler yer almalıdır:

- Yumuşak, orta ve sert su sertlik dereceleri için; standart çamaşır makinesi yüküne uygun ve bir (standart) veya iki kez (ön yıkamalı) yıkama işlemlerini sağlayacak şekilde mililitre veya gram cinsinden önerilen miktarlar ve/veya dozaj talimatları
- 2,5 milimol CaCO_3/L 'ye tekabül eden orta sertlikte su ile ağır kir deterjanları kullanıldığında ambalajın içeriği ile yıkanabilecek olan normal kirlilikteki kumaşların standart çamaşır makinesi yükleri sayısı ile hassas kumaş deterjanları kullanıldığında ambalajın içeriği ile yıkanabilecek olan az kirlilikteki kumaşların standart çamaşır makinesi yükleri sayısı
- Ölçek kabı verildiği takdirde, kapasitesi mililitre veya gram olarak ifade edilir; yumuşak, orta ve sert su sertlik derecelerinde yıkama yapmak için standart çamaşır makinesi yüküne uygun olan deterjan dozunu gösteren işaretler belirlenir.

Çamaşır Deterjanlarının standart çamaşır makinesi yükleri ağır kir deterjanları için 4.5 kg kuru kumaş ve hafif kir deterjanları için 2.5 kg kuru kumaş olarak belirlenmiştir. İmalatçı özellikle kumaş bakımı ile ilgili, düşük ısıda yıkama, hassas elyaflar ve renkliler gibi hususları ön plana çıkartmadığı sürece; deterjanın cinsi, ağır kir deterjanı olarak kabul edilir.

C. İçerik Veri Belgesi

Veri sayfası, deterjanın ve imalatçısının adını içerir.

Bütün içerikler, ağırlıkça azalan oranda listelenir ve liste aşağıda verilen ağırlıkça yüzdelik sıralamasına göre bölünür:

- > %10 (%10 veya daha çok)
- %1 - %10 (%1 veya daha çok, ancak %10'dan az)
- %0,1 - %1 (%0,1 veya daha çok, ancak %1'den az)
- < %0,1 (%0,1'den daha az)

Yabancı maddeler içerik olarak sayılmaz.

“İçerik”, bir deterjanın bileşimini oluşturan sentetik veya doğal kaynaklı kimyasal maddeler anlamına gelir. Bu ekin amacına uygun olarak; parfüm, esans yağı veya renk verici madde yalnızca tek bir içerik maddesi olarak düşünülür ve bunların içindeki maddelerin hiç biri listelenmez. Ancak koku alerjenleri Kozmetik Ürünler Mevzuatında belirli sınırlamalar dışında kozmetik ürünlerin içermemesi gereken maddeler listesinde yer alıyor ise; bu alerjik koku maddelerinin deterjan içerisindeki toplam konsantrasyonunun bu ekin A bölümündeki limiti geçmesi halinde, bu maddeler listelenecektir.

Bileşime giren her bir içerik için; ortak kimyasal ad veya IUPAC⁷ adı ve mevcut olduğunda INCI⁸ adı, CAS numarası ve Avrupa Farmakope adı yazılır.

D. Ürünün İçeriğini Oluşturan Maddelerin Listesinin Yayınlanması

İmalatçılar, aşağıdaki bilgiler dışında, yukarıda bahsedilen içerik veri belgesini internet sitelerinde bulunduracaklardır:

⁷ Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği

⁸ Uluslararası Kozmetik İçerik İsimlendirme/Terminolojisi

- Ağırlıkça yüzde dağılımı hakkında bilgi talep edilmez.
- CAS numaraları talep edilmez.
- İçeriğindeki maddelerin adları, INCI adı veya bunun mevcut olmadığı durumda Avrupa Farmakope adı verilir. Bu iki adlandırma mevcut olmadığında, bunun yerine ortak kimyasal ad veya IUPAC adı kullanılır. Parfüm için “parfüm” kelimesi ve renk verici madde için “renk verici” kelimesi kullanılır. Parfüm, esans yağı veya renk verici madde yalnızca tek bir içerik maddesi olarak düşünülür ve bunların içindeki maddelerin hiçbiri listelenmez. Ancak koku alerjenleri Kozmetik yönetmeliğine göre belirli sınırlamalar dışında kozmetik ürünlerin içermemesi gereken maddeler listesinde yer alıyor ise; bu koku alerjenlerinin deterjan içerisindeki toplam konsantrasyonunun bu ekin A bölümündeki limiti geçmesi halinde, bu maddeler listelenecektir.

Web sitesine erişim, herhangi bir kısıtlama ya da şarta tabi olmayacaktır. Web sitesinin içeriği güncelliğini koruyacaktır. Web sitesi EU Farmakos web sitesine veya INCI adları, Avrupa Farmakope adları ve CAS numaraları arasında bir karşılaştırma tablosu sağlamaya uygun olan başka bir web sitesine bağlantı içerecektir.

Bu zorunluluk; teknik veri belgesi veya güvenlik bilgi formu mevcut olan endüstriyel veya kurumsal deterjanlara ve endüstriyel veya kurumsal deterjanların yüzey aktif maddelerine uygulanmaz.

Ek-8 Test Metotları ve Analitik Metotlar

Aşağıdaki test ve analitik metotlar, Bakanlık tarafından yürütülecek piyasadaki deterjanların kontrol işlemlerinde uygulanır:

1. Referans metodu (doğrulama testi)

1.1 Tanım

Bu metot, şehir atık su arıtma işlemleri için tasarlanmış olan aktif çamur ve ikincil çökeltme sistemi için tanımlanan bir laboratuvar modelidir. Belirtilen şartlar, bu Tüzükten önce gelen Tüzükten alınmıştır. TS EN ISO 11733- Su kalitesi-Sulu ortamdaki organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve biyoparçalanabilirlik tayini-Aktif çamur simülasyon deneyinde tanımlandığı üzere, bu test metoduna, geliştirilmiş modern işletme şartları uygulanabilir.

1.2 Ölçüm için gerekli ekipman

Ölçme işleminde, genel hatları Şekil 1’de ve ayrıntıları Şekil 2’de verilen deney donanımı (küçük bir aktif çamur tesisi) kullanılır. Donanım, aşağıda belirtilen kısımlardan oluşur:

- Sentetik atık su deposu A (Sentetik atık suyu depolamak için kullanılır),
- Besleme ayar pompası B,
- Havalandırma kabı C,
- Çöktürme kabı D,
- Hava pompası E (Aktif çamurun C kabına tekrar tekrar beslenmesini sağlar),
- Kap F (İşlemden geçirilmiş atık sıvı depolama kabı).

A ve F kapları camdan veya uygun bir plastikten yapılmış olmalı ve en az 24 litrelik bir hacme sahip olmalıdır. B pompası, sentetik atık suyun, havalandırma kabına sabit bir debide akışını sağlamalıdır. Bu kap, normal işlem esnasında, üç litre sıvı karışım ihtiva eder. C kabının koni şeklindeki taban kısmının üst bölgesinde asılı halde sinterlenmiş bir G havalandırma kabı bulunur. Havalandırıcıdan geçirilen hava miktarı, H debi ölçeriyle sürekli izlenmelidir.

1.3. Sentetik atık su

Deneyde, sentetik atık su kullanılır. Bu amaçla, bir litre çeşme suyunda, aşağıda belirtilen maddeler çözülür:

- 160 mg pepton
- 110 mg et ekstraktı
- 30 mg üre [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]
- 7 mg sodyum klorür (NaCl)
- 4 mg kalsiyum klorür ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- 2 mg magnezyum sülfat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- 28 mg dipotasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4)
- Ve 10 ± 1 mg yüzey aktif madde

Sentetik atık su, kullanılacağı gün hazırlanmalıdır.

1.4 Örneklerin hazırlanması

Başka maddeler katılmamış yüzey aktif maddeler, olduğu gibi deneye tabi tutulur. Sentetik atık suyun hazırlanabilmesi için, yüzey aktif madde numunesinin aktif içeriğinin belirlenmesi gereklidir (1.3).

1.5 Ekipmanın çalıştırılması

İlk olarak, C havalandırma kabı ve D çöktürme kabı sentetik atıksu ile doldurulur. D kabının yüksekliği, C havalandırma kabının hacmi üç litre olacak şekilde sabitlenir. Esas itibarıyla evsel kaynaklı atıksuların işlendiği bir atıksu arıtma tesisinden yeni alınmış, iyi kalitede 3 ml'lik ikinci kademe sıvı atığı sentetik atıksuya ilave edilerek aşılama yapılır. Bu aşılama sıvısı, numune alma ve uygulama işlemleri arasındaki dönemde aerobik şartlarda (havalandırılarak) muhafaza edilmelidir. Aşılamadan sonra, G havalandırıcısı, E hava pompası ve B besleme ayar pompası çalıştırılır. Sentetik atıksu, besleme debisi 1 litre/saat olacak şekilde, C havalandırma kabından geçirilir. Bu şekilde, pis suyun C kabındaki ortalama bekleme süresi üç saate ayarlanmış olur.

Havalandırma hızı, C kabındaki karışım sürekli süspansiyon halinde kalacak ve çözünmüş oksijen miktarı en az 2 mg/L olacak şekilde ayarlanır. Bu esnada, uygun yollarla köpüklenme önlenmelidir. Aktif çamuru inhibe eden veya yüzey aktif madde içeren köpük önleyici maddeler kullanılmamalıdır. E hava pompası, çöktürme kabındaki aktif çamur, C havalandırma kabına sürekli ve düzenli olarak tekrar beslenecek şekilde ayarlanır. C havalandırma kabının üst kısmında, D çöktürme kabının tabanında veya dolaşım hattında birikmiş çamur, fırça veya başka uygun bir metot ile günde en az bir defa kazınarak dolaşıma verilmelidir. Çamurda çökeltme durduğunda, 2 ml'lik bölümler halinde % 5'lik Demir (III) klorür çözeltisi ilave edilerek yoğunluğu artırılabilir. Gerektiğinde, bu işlem tekrar edilir.

D çöktürme kabından taşan atık sıvı 24 saat müddetle F kabında toplanır ve çok iyi karıştırıldıktan sonra numune alınır. Bu işlemi takiben F kabı dikkatlice temizlenir.

1.6 Ölçme ekipmanının kontrolü

Sentetik atık suyun mg/L cinsinden yüzey aktif madde muhtevası, kullanımdan hemen önce tayin edilmelidir.

24 saat süreyle F kabında toplanmış bulunan sıvıdan alınan numunenin mg/L cinsinden yüzey aktif madde muhtevası, hiç beklenilmeden, aynı metotla analitik olarak tayin edilir. Tayin hemen yapılamayacaksa, numuneler tercihen dondurularak korunmalıdır. Yüzey aktif madde konsantrasyonları 0.1 mg/L yaklaşımla belirlenmelidir.

Prosesin verimliliğini kontrol amacıyla, F kabında toplanan cam elyaftan geçirilmiş atık sıvının ve A kabındaki filtrelanmış sentetik atık suyun kimyasal oksijen ihtiyacı (COD) veya çözünmüş organik karbon (DOC) muhtevası haftada en az iki defa tayin edilir.

Şekil 3'te görüldüğü gibi, ön işlem periyodu sonunda, yüzey aktif maddedeki günlük parçalanabilirlik değerleri düzenli hale geldiğinde, DOC veya COD değerlerindeki azalma hemen hemen sıfıra inmelidir.

Havalandırma kabındaki aktif çamur içinde asılı halde bulunan katıların kuru madde muhtevası (g/L) haftada iki defa tayin edilmelidir. Kuru madde muhtevası 2.5 g/L'den fazla ise, çamurun bir bölümü alınmalıdır.

Parçalanma deneyi, oda sıcaklığında yapılır. Ancak, sıcaklık kararlı durumda olmalı ve 19 °C–24 °C aralığında tutulmalıdır.

1.7 Biyoparçalanabilirliğinin hesaplanması

Yüzey aktif maddenin parçalanma yüzdesi, günlük olarak, sentetik atık suyun ve F kabında toplanan sıvının mg/L cinsinden yüzey aktif madde muhtevası temel alınarak hesaplanmalıdır. Elde edilen parçalanabilirlik değerleri, Şekil 3'te gösterildiği gibi grafiğe geçirilir.

Yüzey aktif maddenin parçalanabilirliği, parçalanmanın düzenli olduğu ve donanımın problemsiz olarak çalıştığı sürece, ön işlem ve yeni ortama alıştırılma periyodunu takip eden 21 gün ve üzeri sürede elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması olarak hesaplanmalıdır. Ön

işlem periyodu, hiç bir durumda altı haftayı geçmemelidir. Günlük parçalanma değerleri % 0.1 yaklaşımla hesaplanmalı, ancak nihai değer en yakın tam sayıya yuvarlatılarak verilmelidir.

Bazı durumlarda, numune alma sıklığı azaltılabilir, ancak ortalama değer hesaplanmasında, ön işlem periyodundan sonra gelen 21 günlük dönem boyunca alınmış en az 14 adet numune kullanılmalıdır.

2. Biyoparçalanabilirlik testlerinde anyonik yüzey aktif maddelerinin tayini

2.1. Prensip

Tayin metodu, boyar özelliklere sahip katyonik metilen mavisinin, anyonik yüzey aktif maddelerle(MBAS) reaksiyona girerek kloroformla ekstrakte edilebilen mavi renkli tuzlar oluşturması prensibine dayanır. Girişimleri önlemek için, önce alkali çözeltiyle muamele edildikten sonra asidik metilen mavisi çözeltisi ile ekstraksiyon yapılır. Ayrılan organik fazın absorbansı, absorpsiyonun maksimum olduğu 650 nm dalga boyunda fotometrik olarak ölçülür.

2.2. Reaktifler ve ekipmanlar

2.2.1. Tampon çözelti, pH 10

Bu çözelti, analitik saflıkta 24 g sodyum bikarbonat (NaHCO_3) ve analitik saflıkta 27 g susuz sodyum karbonatın (Na_2CO_3) deiyonize su içinde çözülmesi ve çözeltinin deiyonize su ile 1000 ml'ye seyreltilmesiyle hazırlanır.

2.2.2.Nötral metilen mavisi çözeltisi

Analitik saflıkta 0.35 g metilen mavisi deiyonize su içinde çözülür ve deiyonize su ile 1000 ml'ye seyreltilir. Çözelti, kullanımdan en az 24 saat önce hazırlanmalıdır. Kloroforma karşı ölçülen şahit kloroform fazının absorbansı, 650 nm dalga boyunda her 1 cm optik yol için 0.015'i geçmemelidir.

2.2.3. Asidik metilen mavisi çözeltisi

Analitik saflıkta 0,35 g metilen mavisi 500 ml deiyonize su içinde çözülür ve 6,5 ml sülfürik asit ($d=1,84$ g/ml) ile karıştırılır. Çözelti, deiyonize su ile 1000 ml'ye seyreltilir. Çözelti kullanımdan en az 24 saat önce hazırlanmalıdır. Kloroforma karşı ölçülen şahit kloroform fazının absorbansı, 650 nm dalga boyunda her 1 cm optik yol için 0,015'i geçmemelidir.

2.2.4. Kloroform (triklormetan), analitik saflıkta, yeni damıtılmış

2.2.5. Dodesil benzen sülfonik asit metil esteri

2.2.6. Potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi, 0.1 M, Etanolde çözülerek hazırlanmış

2.2.7. Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), pure

2.2.8. Sülfürik asit (H_2SO_4),çözeltisi, 0,5 M

2.2.9. Fenolftalein çözeltisi

Bu çözelti, 1 g fenolftaleinin 50 ml etanol içinde çözülerek, deiyonize su ilavesiyle 100 ml'ye tamamlanır. Çökelek oluşursa, süzülerek ayrılır.

2.2.10. Hidroklorik asit (HCl) çözeltisi,metanolde çözülmüş: analitik saflıkta 250 ml hidroklorik asidin 750 ml metanol içinde çözülmesi ile hazırlanır.

2.2.11. Ayırma hunisi, 250 ml'lik

2.2.12. Ölçülü balon, 50 ml'lik

2.2.13. Ölçülü balon, 500 ml'lik

2.2.14. Ölçülü balon, 1000 ml'lik

2.2.15. Balon, 250 ml'lik, yuvarlak dipli, rodajlı bir cam tapası bulunan, geri soğutuculu; kaynama taşları

2.2.16. pH metre

2.2.17. Fotometre, 650 nm’de ölçüm yapmak için, (1-5) cm optik yola sahip hücreleri bulunan
2.2.18. Kalitatif süzgeç kağıtları

2.3. İşlem

Analize tabi tutulacak numuneler, köpük seviyesinden alınmamalıdır.

Analizlerde kullanılacak ekipmanlar su ile iyice yıkandıktan sonra, kullanılmadan önce, metanollü hidroklorik asit (2.2.10) ve arkasından deiyonize su ile çok iyi durulanır.

Aktif çamur tesisine giren ve çıkan sıvılardan alınan numuneler hiç bekletilmeden süzülür ve ilk 100 ml’lik süzüntüler atılır.

Bilinen hacimde numune, gerekirse nötralleştirilerek, 250 ml’lik ayırma hunisine (2.2.11) alınır. Numune miktarı 20-150 g MBAS içermelidir. MBAS muhtevası düşük olan numunelerde, numune hacmi 100 ml’ye kadar artırılabilir. Numune hacmi 100 ml’den az ise, numune deiyonize su ile 100 ml’ye kadar seyreltilir. Numuneye, 10 ml tampon çözeltisi (2.2.1), 5 ml nötral metilen mavisı çözeltisi (2.2.2) ve 15 ml kloroform (2.2.4) ilave edilir. Karışım, çok şiddetli olmamak kaydıyla, 1 dakika süreyle düzenli bir şekilde çalkalanır. Faz ayrılmasından sonra, kloroform tabakası, içinde 110 ml deiyonize su ve 5 ml asidik metilen mavisı çözeltisi (2.2.3) bulunan ikinci bir ayırma hunisine alınır. Karışım 1 dakika süreyle düzenli bir şekilde tekrar çalkalanır. Kloroform tabakası, önceden temizlenmiş ve kloroform ile ıslatılmış bulunan bir cam pamuk yerleştirilmiş huniden geçirilerek ölçülü balona (2.2.12) alınır.

Alkali ve asidik çözeltiler, ikinci ve üçüncü ekstraksiyonlarda 10’ar ml kloroform kullanılarak üç kez ekstrakte edilir. Birleştirilen kloroform ekstraktları aynı cam pamuk yerleştirilmiş huniden süzülerek 50 ml’lik balona (2.2.12) alınır ve cam pamuk yerleştirilmiş huninin yıkanmasında kullanılan kloroformla balonun 50 ml çizgisine tamamlanır. Kloroform çözeltisinin absorbansı, 1-5 cm optik yollu hücrelere sahip fotometre (2.2.17) ile 650 nm dalga boyunda kloroforma karşı ölçülür. Bütün işlemler süresince bir şahit deney yapılır.

2.4. Kalibrasyon grafiği

Potasyum tuzu ile sabunlaştırıldıktan sonra standart madde dodesil benzen sülfonik asit metil esterı (tetrapropilen tipinde, molekül ağırlığı=340) çözeltisinden bir kalibrasyon çözeltisi hazırlanır. MBAS içeriği, Sodyum dodesil benzen sülfonat (molekül ağırlığı=348) olarak hesaplanır.

Tartım kabı kullanılarak, 400-450 mg Dodesil benzen sülfonik asit metil esterı (2.2.5) 0.1 mg duyarlılıkla tartılır ve yuvarlak tabanlı balona alınır ve içine 50 ml Etanollü potasyum hidroksit çözeltisi (2.2.6) ile bir kaç kaynama taşı konur. Geri soğutucu takılır ve karışım bir saat müddetle kaynatılır. Soğutulduktan sonra, geri soğutucu ve traşlanmış cam bağlantı yaklaşık 30 ml etanol ile balon içine yıkanır. Çözelti, renksiz hale gelinceye kadar fenolftaleinindikatörüne karşı sülfürik asit ile titre edilir. Çözelti daha sonra 1000 ml’lik ölçülü balona (2.2.14) aktarılır, işaret çizgisine kadar deiyonize su ile seyreltilir ve karıştırılır.

Hazırlanan bu stok yüzey aktif madde çözeltisinin bir kısmı tekrar seyreltilir. Bunun için, çözeltiden 25 ml’lik bir kısım alınır, 500 ml’lik ölçülü balona (2.2.13) aktarılır, deiyonize su ile işaret çizgisine kadar seyreltilir ve karıştırılır.

Bu standart çözeltinin 1 ml’sinde, $\frac{Ex \ 1,023}{20000}$ mg MBAS bulunur.

E: mg cinsinden numunenin ağırlığıdır.

Kalibrasyon grafiğinin hazırlanabilmesi için, standard çözeltiden 1ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml ve 8 ml'lik kısımlar alınır ve her biri deiyonize su ile 100 ml'ye seyreltilir ve daha sonra 2.3'te verilen işlem, şahit deney işlemi dahil olmak üzere, uygulanır.

2.5. Sonuçların hesaplanması

Numunenin anyonik yüzey aktif madde (MBAS) miktarı kalibrasyon grafiğinden (2.4) okunur. Numunenin MBAS içeriği aşağıdaki gibi hesaplanır:

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

Burada;

V: Kullanılan numunenin ml cinsinden hacmidir.

Sonuçlar, Sodyum dodesil benzen sülfonat (MA: 348) olarak verilir.

2.6 Sonuçların gösterilmesi

Sonuçlar 0.1 yaklaşımla MBAS mg/L cinsinden ifade edilir.

3.Biyoparçalanabilirlik deney sıvılarında noniyonik yüzey aktif madde tayini

3.1. Prensip

Yüzey aktif maddeler deriştirilir ve gaz ayırma yöntemi ile izole edilir. Kullanılan numunedeki noniyonik yüzey aktif madde miktarı (250-800 µg) aralığında olmalıdır.

Ayrılan yüzey aktif madde etil asetatta çözülür.

Faz ayrılmasından ve çözücünün buharlaştırılmasından sonra, noniyonik yüzey aktif madde, modifiye Dragendorff reaktifi ($KBiI_4 + BaCl_2 + \text{buzlu asetik asit}$) ihtiva eden sulu çözelti içinde çöktürülür.

Çökelek süzülür, buzlu asetik asit ile yıkanır ve amonyum tartarat çözeltisinde çözünür. Çözeltideki bizmut, bir parlak platin indikatör elektrot ve bir kalomel veya gümüş/gümüş klorür referans elektrot kullanılarak, pH değeri 4-5 arasında tutulan bir pirolidinditiyokarbamat çözeltisi ile potansiyometrik olarak titre edilir. Bu metot, 6-30 aralığında alken oksit grupları ihtiva eden noniyonik yüzey aktif maddelere uygulanır.

Titrasyon sonucu elde edilen değer 54 (ampirik faktör) ile çarpılarak, noniyonik yüzey aktif madde derişimi, standard referans madde olarak alınan 10 mol etilen oksitli nonilfenol (NP 10) cinsinden ifade edilir.

3.2. Reaktifler ve ekipman

Reaktiflerin hazırlanmasında sadece deiyonize su kullanılmalıdır.

3.2.1. Pure etil asetat, yeni damıtılmış.

3.2.2. Sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), analitik saflıkta

3.2.3. Hidroklorik asit çözeltisi. Bu çözelti, 20 ml derişik hidroklorik asit su ile 1000 ml ye tamamlanarak hazırlanır.

3.2.4. Metanol, analitik saflıkta, yeni damıtılmış ve cam şişede muhafaza edilen

3.2.5. Bromkrezol moru; 0.1 g bromkrezolmetanol ile 100 ml ye tamamlanarak çözelti hazırlanır.

3.2.6. Çöktürme reaktifi: Çöktürme reaktifi, iki kısım A çözeltisi ile bir kısım B çözeltisinin karıştırılması ile hazırlanır. Karışım, kahverengi bir şişede muhafaza edilmeli ve karıştırıldıktan sonra bir hafta içinde kullanılmalıdır.

3.2.6.1. A çözeltisi

Analitik saflıkta 1.7 g bizmut nitrat ($\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 20 ml buzlu asetik asitte çözülür ve su ile 100 ml'ye tamamlanır. Aynı bir kaptaki, analitik saflıkta 65 g potasyum iyodür 200 ml suda çözülür. Bu iki çözelti 1000 ml'lik ölçülü bir balonda karıştırılır, üzerine 200 ml buzlu asetik asit (3.2.7) ilave edilir ve su ile 1000 ml'ye tamamlanır.

3.2.6.2. B çözeltisi

Analitik saflıkta 290 g baryum klorür ($\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) suda çözülerek 1000 ml ye tamamlanır.

3.2.7. Buzlu asetik asit, % 99-100'lük (daha düşük konsantrasyonlar arzu edilmez).

3.2.8. Amonyum tartarat çözeltisi: Analitik saflıkta 12.4 g tartarik asit ile analitik saflıkta 12,4 ml amonyak çözeltisi ($d=0,910 \text{ g/ml}$) karıştırılır ve su ile 1000 ml'ye tamamlanır (Bu amaçla, eşdeğer miktarda analitik saflıkta amonyum tartarat da kullanılabilir).

3.2.9. Amonyak çözeltisi, seyreltik: Analitik saflıkta 40 ml derişik amonyak çözeltisi ($d=0,910 \text{ g/ml}$) su ile 1000 ml'ye tamamlanır.

3.2.10. Standard asetat tampon çözeltisi: Analitik saflıkta 40 g katı sodyum hidroksit bir beherde suyla çözülerek 500 ml ye tamamlanır ve soğutulur. Çözeltiye 120 ml buzlu asetik asit (3.2.7) ilave edilir, iyice karıştırılır, soğutulur, 1000 ml'lik ölçülü balona aktarılır ve işaret çizgisine kadar su ile tamamlanır.

3.2.11. Pirolidinditiyokarbamat çözeltisi (karbat çözeltisi olarak bilinir): 103 mg pirolidinditiyokarbamat ($\text{C}_5\text{H}_8\text{NNaS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) yaklaşık 500 ml suda çözülür, analitik saflıkta 10 ml n-amil alkol ve analitik saflıkta 0.5 g sodyum bikarbonat (NaHCO_3) ilave edilir ve su ile 1000 ml'ye tamamlanır.

3.2.12. Bakır sülfat çözeltisi (3.2.11'in standardizasyonu için)

STOK ÇÖZELTİ:

Analitik saflıkta 1.249 g bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 50 ml 0,5 M sülfürik asit çözeltisi ile karıştırılır ve su ile 1000 ml'ye tamamlanır.

STANDARD ÇÖZELTİ:

50 ml stok çözelti, 10 ml 0.5 M sülfürik asit (H_2SO_4) ile karıştırılır ve su ile 1000 ml'ye tamamlanır.

3.2.13. Sodyum klorür, analitik saflıkta.

3.2.14. Gaz ayırma cihazı (Bkz. Şekil 5)

Sinterlenmiş diskin çapı, silindirin iç çapı ile aynı büyüklükte olmalıdır.

3.2.15. Ayırma hunisi, 250 ml'lik.

3.2.16. Manyetik karıştırıcı, 25-30 mm'lik bir magneti bulunan.

3.2.17. Goochkrozesi, Tip G 4, delikli tabanının çapı 25 mm olan.

3.2.18. Cam elyaf süzgeç kağıtlar, daire şeklinde, daire çapı 27 mm ve lif çapı 0.3-1,5 μ olan.

3.2.19. Süzme erlenleri, iki adet, 250 ml ve 500 ml'lik, adaptörlü ve lastik tapalı.

3.2.20. Potansiyometre, kaydedicili, ölçme aralığı 250 mV olan, parlak platin indikatörelektrodu ve kalomel veya gümüş/gümüş klorür referans elektrodu bulunan, 20-25 ml kapasiteli bir otomatik büreti veya alternatif olarak manuel donanımı bulunan.

3.3. Metot

3.3.1 Yüzey aktif maddelerin ayrılması ve konsantrasyonu

Numune çözeltisi bir kalitatif süzgeç kağıdından süzülür. Süzüntünün ilk 100 ml'lik kısmı atılır.

Önceden etil asetat ile çalkalanmış ayırma cihazı içine, 250-800 g arasında noniyonik yüzey aktif madde bulunacak miktarda numune konur.

Ayrılmayı kolaylaştırmak için 100 g sodyum klorür ve 5 g sodyum bikarbonat ilave edilir.

Numune hacmi 500 ml'den fazla ise, bu tuzlar ayırma cihazına katı halde konur ve azot veya hava geçirilerek çözülür.

Daha küçük hacimli bir numune kullanılmış ise, tuzlar önce 400 ml suda çözülür ve daha sonra ayırma cihazına ilave edilir.

Cihaza, önce üst musluk seviyesine kadar su ilave edilir.

Suyun üzerine dikkatlice 100 ml etil asetat eklenir.

Gaz (azot veya hava) hattındaki yıkama şişesine 2/3'üne kadar etil asetat konur.

Cihazdan 30-60 L/h akış hızı altında gaz geçirilir. Akış ölçmelerinde bir rotametre kullanılması tavsiye edilir. Havalandırma hızı başlangıçta yavaş yavaş artırılır. Daha sonra gaz akışı, faz ayırımının belirgin bir şekilde görüleceği ve fazların birbirleriyle karışmasının ve sudaki etil asetat çözeltisinin en az olacağı biçimde ayarlanır. 5 dakika sonra gaz akışı durdurulur.

Organik fazın hacminde sudaki çözeltisi sebebiyle % 20'den fazla bir azalma olur ise, gaz akışı dikkatlice ayarlanarak ayırma işlemi tekrarlanır.

Organik faz ayırma hunisine alınır. Ayırma hunisinde bulunabilecek bir kaç ml su, gaz ayırma cihazına geri alınır. Etil asetat fazı, kuru kalitatif süzgeç kağıdından 250 ml'lik behere süzülür.

Gaz ayırma cihazına 100 ml daha etil asetat konur ve 5 dakika müddetle tekrar azot veya hava geçirilir. Organik faz ilk ayırmada kullanılan ayırma hunisine alınır, sulu faz atılır ve organik faz, ilk etil asetat kısmının süzüldüğü süzgeçten süzülür. Ayırma hunisi ve süzgeç 20 ml etil asetat ile çalkalanır.

Etil asetat ekstraktı bir su banyosunda (çekir ocak içinde) kuruluğa kadar buharlaştırılır. Buharlaştırmayı arttırmak için, çözeltinin yüzeyi üzerinden hafif bir hava akımı geçirilir.

3.3.2. Çöktürme ve süzme

3.3.1'de elde edilen kuru kalıntı 5 ml metanolde çözülür, 40 ml su ve 0.5 ml seyreltik hidroklorik asit (3.2.3) ilave edilir ve karışım manyetik karıştırıcı ile karıştırılır.

Bu çözeltiye ölçme silindirinden 30 ml çöktürme reaktifi (3.2.6) ilave edilir. Çözelti sürekli karıştırılarak çökelti oluşturulur. 10 dakikalık bir karıştırma işleminden sonra çözelti en az 5 dakika müddetle kendi halinde bekletilir.

Karışım tabanı cam elyaf süzgeç kağıdı ile kaplanmış bir Goochkrozesinden süzülür. Önce süzgeç kağıdındaki kalıntı, vakum uygulanarak 2 ml buzlu asetik asit ile yıkanır. Daha sonra beher, magnet ve kroze, 40-50 ml buzlu asetik asit ile yıkanır. Çökeltiden hazırlanacak çözelti titrasyon için aynı behere alınacağından ve kalan çökelti daha sonra çözüleceği için, beher çeperlerine yapışmış çökeltinin kantitatif olarak alınması önemli değildir.

3.3.3. Çökeltiden çözelti hazırlanması

Süzgeç krozesindeki çökeltiye 10'ar ml'lik kısımlar halinde üç sefer (yaklaşık 80 °C) sıcak amonyum tartarat çözeltisi (3.2.8) ilave edilir ve çökelti çözülür. Daha sonra her bir tartarat çözeltisi birkaç dakika krozede bekletilir ve vakumlu filtreden geçirilerek balona toplanır.

Süzme erlenindeki süzüntü çöktürme işleminin yapıldığı behere alınır. Kalan çökeltinin çözünmesi için beherin çeperleri 20 ml tartarat çözeltisi ile çalkalanır.

Kroze, adaptör ve süzme erleni 150-200 ml su ile yıkanır, yıkama suları çökelti için kullanılan behere ilave edilir.

3.3.4. Titrasyon

Çözelti, manyetik karıştırıcı (3.2.16) ile karıştırılır, bir kaç damla bromkrezol moru (3.2.5) ve renk menekşeye dönüşüncüye kadar seyreltik amonyak çözeltisi (3.2.9) ilave edilir (Çözelti, asitle yıkanma sebebiyle hafifçe asidiktir).

Çözeltiye daha sonra 10 ml standard asetat tampon çözeltisi (3.2.10) ilave edilir, elektrotlar daldırılır ve elektrot ucu çözeltiye daldırılmış olarak standardkarbat çözeltisi (3.2.11) ile potansiyometrik olarak titre edilir.

Titrasyon hızı 2 ml/dakika'yı geçmemelidir.

Dönüm noktası, titrasyon eğrisinin iki kanadının kesiştiği noktadır.

Zaman zaman, titrasyon eğrisinin dönüm yerinde düzleşme görülebilir. Bu durum, platin elektrodun dikkatlice temizlenmesi ile (zımpara kağıdı kullanılarak) önlenabilir.

3.3.5. Şahit deneyler

Aynı zamanda, numune kullanılmaksızın, 3.3.2'de belirtilen işlemlere uygun olarak, 5 ml metanol ve 40 ml su kullanılarak yukarıda belirtilen işlemlerin tamamı uygulanarak bir şahit deney yapılır. Titrasyonda harcanan standardkarbat çözeltisi miktarı 1 ml'yi aşmamalıdır. Aşıyorsa, kullanılan reaktiflerin (3.2.3, 3.2.7, 3.2.8, 3.2.9, 3.2.10), özellikle ağır metal içeriği açısından, saflığından şüphe duyulur. Bu durumda, reaktifler değiştirilmelidir. Şahit deney sonucu, nihai sonuçların hesaplanmasında göz önüne alınmalıdır.

3.3.6. 'Karbat çözeltisi' faktörünün kontrolü

Karbat çözeltisi için faktör tayini, çözeltinin kullanılacağı gün yapılmalıdır. Bu amaçla, 10 ml bakır sülfat çözeltisi (3.2.12), 100 ml su ve 10 ml standard asetat tampon çözeltisi (3.2.10) ilavesinden sonra karbat çözeltisi ile titre edilir. Kullanılan miktar a (ml) ise faktör f, aşağıdaki gibi hesaplanır:

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

Bütün titrasyon sonuçları bu faktörle çarpılmalıdır.

3.4. Sonuçların hesaplanması

Her noniyonik yüzey aktif maddenin, bileşimine ve özellikle de alken oksit zincirinin uzunluğuna bağlı olarak farklı bir faktör değeri vardır. Noniyonik yüzey aktif madde derişimi, standard madde olarak kabul edilen 10 etilen oksit birimli bir nonilfenol (NP 10) cinsinden ifade edilir. Nonilfenol için dönüşüm faktörü 0.054'tür.

Bu faktör kullanılarak, numunede bulunan noniyonik aktif madde miktarı, NP 10 eşdeğer mg olarak, aşağıdaki formülle verilir:

$$(b - c) \times 0,054 = \text{NP 10 eşdeğer mg noniyonik yüzey aktif madde miktarı}$$

Burada;

b = Numune için harcanan karbat çözeltisi hacmi, ml,
c = Şahit deneyde harcanan karbat çözeltisi hacmi, ml,
f = Karbat çözeltisinin faktörüdür.

3.5 Sonuçların gösterilmesi

Tayin sonucu 0.1 mg/L NP 10 yaklaşımla, mg/L NP 10 cinsinden verilir.

4-Deneye tabi tutulacak anyonik yüzey aktif maddelerin ön işlemden geçirilmesi

4.1. Ön işlem notları

4.1.1. Numunelerin işlemden geçirilmesi

Referans metodunda (confirmatory test) birincil Biyoparçalanabilirliğinin tayininden önce, anyonik yüzey aktif maddelere ve formüle edilmiş deterjanlara uygulanacak işlem aşağıdaki çizelgede belirtilmiştir:

<u>Ürünler</u>	<u>İşlem</u>
Aniyonik yüzey aktif maddeler	Hiç bir işlem uygulanmaz
Formüle edilmiş deterjanlar	Önce alkolle ekstrakte edilir ve daha sonra, iyon değiştirme işlemi ile anyonik yüzey aktif maddeler ayrılır.

Alkolle ekstraksiyon yapılmasının nedeni, ticari ürünlerde bulunan ve bazı durumlarda biyoparçalanabilirliği bozabileceği düşünülen inorganik ve çözünmeyen maddeleri uzaklaştırmaktır.

4.1.2. İyon değiştirme işlemi

Doğru bir Biyoparçalanabilirlik deneyinin yapılabilmesi için, anyonik yüzey aktif maddelerin sabundan, noniyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerden izole edilmesi ve ayrılması gerekir.

Bu işlem, kademeli elusyon için uygun eluant ve kaba gözenekli değiştirici reçine kullanılarak iyon değiştirme tekniği ile gerçekleştirilir. Bu şekilde, sabun, anyonik ve noniyonik yüzey aktif maddeler tek bir işlemle izole edilebilir.

4.1.3. Analitik kontrol

Homojenleştirme işleminden sonra, sentetik deterjandaki anyonik yüzey aktif madde derişimi, MBAS analitik metoduna göre belirlenir. Sabun muhtevası uygun bir analitik metotla tayin edilir.

Biyoparçalanabilirlik deneyleri için gerekli olan fraksiyonların hazırlanmasında ihtiyaç duyulan miktarların hesaplanabilmesi için, üründe bu analizin yapılması gereklidir.

Yüzey aktif maddelerin kantitatif olarak ekstrakte edilmesine gerek yoktur. Ancak, anyonik yüzey aktif maddelerin en az %80'i ekstrakte edilmelidir. Genellikle, ekstrakte edilen madde oranı % 90 veya daha fazladır.

4.2.Prensip

Homojen bir deterjan numunesinden (toz, krem ve sıvı şeklinde) etanolle ekstraksiyon yoluyla sentetik deterjanda bulunan yüzey aktif maddeler, sabun ve alkolde çözünebilen diğer bileşenler elde edilir.

Etanol ekstraktı kuruluğa kadar buharlaştırılır, izopropanol/su karışımında çözülür ve elde edilen çözelti, 50 °C'ye ısıtılmış kuvvetli asidik katyon değiştirici / iri gözenekli anyon değiştiriciden geçirilir. İşlemin bu sıcaklıkta yapılmasının sebebi, asidik ortamda bulunması muhtemel yağ asitlerinin çökmesini önlemektir.

Deterjanda olabilecek noniyonik yüzey aktif maddeler çözeltidedir.

Sabunlaşmış yağ asitleri, CO₂ içeren etanol ekstraksiyonu ile ayrılır. Anyonik yüzey aktif maddeler, izopropanol ve su karışımında hazırlanmış Amonyum bikarbonat çözeltisi ile Amonyum tuzları olarak elde edilir. Parçalanabilirlik deneylerinde bu Amonyum tuzları kullanılır.

Biyoparçalanabilirlik deneyini ve analitik işlemi bozabilecek katyonik yüzey aktif maddeler, anyon değiştirici üzerine yerleştirilmiş katyon değiştirici tarafından tutularak uzaklaştırılır.

4.3. Kimyasallar ve ekipman

4.3.1. Deiyonize su

4.3.2.Etanol (C₂H₅OH), % 95'lik (v/v) (Metil etil keton veya metanolenature edici madde olarak izin verilebilir)

4.3.3.İzopropanol/ su karışımı, (50/50 v/v);

Bu karışım; hacimce 50 birim izopropanol (CH₃CHOH.CH₃) ile 50 birim suyun (4.3.1) karıştırılmasıyla hazırlanır.

4.3.4. Karbondioksitli Etanol çözeltisi (yaklaşık % 0.1 CO₂ içeren): Bu çözelti, Etanol (4.3.2) içerisinden sinterlenmiş bir tüp yardımıyla 10 dakika süreyle CO₂ gazı geçirilerek hazırlanır. Sadece yeni hazırlanmış çözeltiler kullanılmalıdır.

4.3.5. Amonyum bikarbonat (NH₄HCO₃) çözeltisi, (60/40 v/v): Bu çözelti 0.3mol Amonyum bikarbonatın, hacimce 60 birim izopropanol ve 40 birim su (4.3.1) içeren 1000 ml'lik bir karışım içinde çözülmesiyle hazırlanır.

4.3.6.Katyon değiştirici (KAT), kuvvetli asidik, alkole dayanıklı, (tane boyu 50 –100 mesh olan).

4.3.7. Anyon değiştirici (AAT), kaba gözenekli, (tane boyu 70-150 mesh) veya eşdeğeri.

4.3.8.Hidroklorik asit (HCl) çözeltisi, % 10'luk (w/w).

4.3.9.Balon;2000 ml'lik, dibi yuvarlak, traşlanmış cam tapalı, geri soğutuculu.

4.3.10. Nuçe hunisi; ısıtılabilir, 90 mm çapında süzgeç kağıdı için.

4.3.11 Nuçeerleni; 2000 ml'lik.

4.3.12.İyon değiştirici kolonlar; ısıtma ceketli ve musluklu, iç tüpünün çapı 60 mm ve yüksekliği 450 mm olan (Bkz. Şekil 4).

4.3.13.Su banyosu

4.3.14. Vakumlu etüv,

4.3.15. Termostat

4.3.16. Rotaryevaporator

4.4.Ekstraktın hazırlanması ve anyonik yüzey aktif maddelerin ayrılması

4.4.1. Ekstraktın hazırlanması

Biyoparçalanabilirlik deneyi için gerekli olan yüzey aktif madde miktarı yaklaşık 50 g MBAS 'tır.

Ekstrakte edilecek ürün miktarı, normal şartlarda, 1000 g'ı geçmez. Ancak, yeteri kadar ekstrakt elde edilebilmesi için ilave numune kullanımı gerekebilir. Kolaylık açısından, parçalanma deneyi için ekstrakt hazırlamakta kullanılacak ürün miktarı 5000 g'la sınırlandırılmalıdır.

Deneyimler, büyük miktarlarda çalışılarak tek bir ekstraksiyon yapmak yerine, küçük miktarlarda ancak fazla sayıda ekstraksiyon yapmanın daha avantajlı olduğunu göstermiştir. Belirtilen iyon değiştirici miktarlar, 600-700 mmol yüzey aktif madde ve sabunla çalışılacak şekilde tasarlanmıştır.

4.4.2. Alkolde çözünebilen bileşenlerin izole edilmesi

Analize tabi tutulacak sentetik deterjandan 250 g alınır, 1250 ml etanol içine ilave edilir, karışım kaynama noktasına kadar ısıtılır ve sürekli karıştırılmak suretiyle bir saat müddetle geri soğutucu altında kaynatma işlemine devam edilir. Sıcak alkollü çözelti, sıcaklığı 50°C'de tutulan kaba gözenekli nuçe hunisinden hızla süzülür. Balon ve nuçe hunisi yaklaşık 200 ml sıcak etanol ile yıkanır. Yıkama sıvıları da süzütünün olduğu nuçerleninde toplanır.

Krem veya sıvı haldeki ürünlerin analizinde, numunede 55 g'dan fazla anyonik yüzey aktif madde ve 35 g'dan fazla sabun bulunmamasına dikkat edilmelidir. Tartılmış numune kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalıntı 2000 ml etanol içinde çözülür ve yukarıda belirtilen işlemler uygulanır. Yoğunluğu düşük olan toz deterjanlar (<300 g/L) için etanol oranı 20:1 düzeyinde ayarlanır. Etanollü süzüntü, tercihen bir rotaryevaporator ile kuruluğa kadar buharlaştırılır. Daha fazla miktarda ekstrakt elde edilmesi gerekiyorsa, bu işlem tekrarlanır. Kalıntı, 5000 ml izopropanol/su karışımında çözülür.

4.4.3. İyon değiştirici kolonlarının hazırlanması

KATYON DEĞİŞTİRİCİ KOLON

600 ml katyon değiştirici reçine (4.3.6) 3000 ml'lik behere alınır ve üzerine 2000 ml hidroklorik asit (4.3.8) ilave edilir. Ara sıra karıştırılarak en az 2 saat beklenir.

Asit boşaltılır ve reçine deiyonize su ile kolona (4.3.12) alınır. Kolonun, cam pamuktan yapılmış bir tapası bulunmalıdır.

Kolon 10-30 ml/dakika akış hızı ile, kolondan alınan sıvıda (eluat) klorür iyonları bulunmayıncaya kadar, deiyonize su ile yıkanır.

2000 ml izopropanol/su karışımı (4.3.3) 10-30 ml/dakika akış hızı ile kolondan geçirilir. Katyon değiştirici kolon, bu işlemten sonra kullanıma hazır hale gelir.

ANYON DEĞİŞTİRİCİ KOLON

600 ml anyon değiştirici reçine (4.3.7) 3000 ml'lik bir behere alınır ve üzerine 2000 ml deiyonize su ilave edilir.

Reçinenin şişmesi için en az 2 saat beklenir.

Reçine deiyonize su ile kolona aktarılır. Kolonun cam pamuktan yapılmış bir tapası olmalıdır.

Kolon, klorür iyonları tamamen uzaklaştırılınca kadar 0.3 M Amonyum bikarbonat çözeltisi (4.3.5) ile yıkanır. Bu işlem yaklaşık 5000 ml çözelti kullanılmasını gerektirir. Kolon, 2000 ml deiyonize su ile tekrar yıkanır ve içinden 2000 ml izopropanol/ su karışımı (4.3.3) 10-30 ml/dakika akış hızı ile geçirilir. Bu işlemden sonra kolon Hidroksil (OH) formundadır ve kullanıma hazır hale gelir.

4.4.4. İyon değiştirme işlemi

Katyon değiştirme kolonu anyon değiştirme kolonunun üstünde olacak şekilde, değiştirme kolonları birbirine bağlanır.

Kolonlar, termostat kontrollü olarak 50°C'ye ısıtılır.

4.4.2'de elde edilen çözeltinin 5000 ml'si 600°C'ye ısıtılır ve daha sonra 20 ml/ dakika akış hızı ile kolonlardan geçirilir. Kolonlar 1000 ml sıcak izopropanol/ su karışımı (4.3.3) ile yıkanır.

Anyonik yüzey aktif maddelerin (MBAS) elde edilebilmesi için, KAT kolonu sökülür. Kolon içinden, 50°C sıcaklıkta 5000 ml etanol/CO₂ çözeltisi (4.3.4) geçirilerek sabunlaşmış yağ asitleri kolon dışına alınır ve kolondan alınan sıvı (eluat) atılır.

AAT kolonundaki MBAS muhtevası, kolon içinden 5000 ml Amonyum bikarbonat çözeltisi (4.3.5) geçirilerek dışarı alınır. Kolondan alınan sıvı (eluat), su banyosunda veya rotaryevaporatorda kuruluğa kadar buharlaştırılır.

Elde edilen kalıntıda, MBAS (amonyum tuzları şeklinde) ve yüzey aktif madde niteliği taşımayan muhtemel anyonlar bulunur. Bu anyonlar, Biyoparçalanabilirlik testi üzerinde olumsuz bir etki yaratmaz. Kalıntıya, belirli bir hacim elde edilinceye kadar deiyonize su ilave edilir ve oluşan yeni çözeltide (aliquot) MBAS muhtevası tayin edilir. Bu çözelti, Biyoparçalanabilirlik deneyinde anyonik sentetik deterjan standard çözeltisi olarak kullanılır. Çözelti, 5°C'nin altında muhafaza edilmelidir.

4.4.5. İyon değiştirici reçinelerin rejenerasyonu

Katyon değiştirici kullanımdan sonra atılır.

Kolondan alınan sıvıda (eluat) anyonik yüzey aktif madde kalmayınca kadar (metilen mavisi deneyi ile belirlenir) kolon içinden yaklaşık 10 ml/dakika akış hızı ile yukardan aşağıya doğru ilave Amonyum bikarbonat çözeltisi (4.3.5) geçirilerek anyon değiştirici reçine rejenere edilir.

Son olarak, anyon değiştirici, yukardan aşağıya doğru 2000 ml izopropanol/su karışımı (4.3.3) geçirilerek yıkanır. Bu işlemden sonra, anyon değiştirici tekrar kullanıma hazır hale gelir.

5. Deneye tabi tutulacak noniyonik yüzey aktif maddelerin ön işleminden geçirilmesi

5.1. Ön işlem notları

5.1.1. Numunelerin işleminden geçirilmesi

Referans metodunda (confirmatory test) birincil Biyoparçalanabilirliğinin tayininden önce, noniyonik yüzey aktif maddelere ve formüle edilmiş deterjanlara uygulanacak işlem aşağıdaki çizelgede belirtilmiştir:

Alkolle ekstraksiyon yapılmasının amacı, ticari ürünlerde bulunan ve bazı durumlarda biyoparçalanabilirliği bozabileceği düşünülen inorganik ve çözünmeyen maddeleri uzaklaştırmaktır.

Ürün

Noniyonik yüzey aktif maddeler

Formüle edilmiş deterjanlar

İşlem

Hiç bir işlem uygulanmaz

Önce alkolle ekstrakte edilir ve daha sonra, iyon değiştirme işlemi ile noniyonik yüzey aktif maddeler ayrılır.

5.1.2. İyon değiştirme işlemi

Doğru bir Biyoparçalanabilirlik deneyinin yapılabilmesi için, noniyonik yüzey aktif maddelerin sabundan, anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerden izole edilmesi ve ayrılması gerekir.

Bu işlem, kademeli elusyon için uygun eluant ve kaba gözenekli değiştirme reçinesi kullanılarak iyon değiştirme tekniği ile gerçekleştirilir. Bu şekilde, sabun, anyonik ve noniyonik yüzey aktif maddeler tek bir işlemle izole edilebilir.

5.1.3 Analitik kontrol

Homojenleştirme işleminden sonra, deterjandaki anyonik ve noniyonik yüzey aktif madde derişimleri, sırasıyla MBAS ve BiAS analitik tayin metotlarına göre belirlenir. Sabun muhtevası uygun bir analitik metotla tayin edilir.

Biyoparçalanabilirlik deneyleri için gerekli olan fraksiyonların hazırlanmasında ihtiyaç duyulan miktarların hesaplanabilmesi için, üründe bu analizin yapılması gereklidir.

Yüzey aktif maddelerin kantitatif olarak ekstrakte edilmesine gerek yoktur. Ancak, anyonik yüzey aktif maddelerin en az %80'i ekstrakte edilmelidir. Genellikle, ekstrakte edilen madde oranı % 90 veya daha fazladır.

5.2. Prensiptir

Homojen bir deterjan numunesinden (toz, krem ve sıvı şeklinde) etanolle ekstraksiyon yoluyla deterjanda bulunan yüzey aktif maddeler, sabun ve alkolde çözünebilen diğer bileşenler elde edilir.

Etanol ekstraktı kuruluğa kadar buharlaştırılır, izopropanol/su karışımında çözülür ve elde edilen çözelti, 50 °C'ye ısıtılmış kuvvetli asidik katyon değiştirici/ iri gözenekli anyon değiştiriciden geçirilir. İşlemin bu sıcaklıkta yapılmasının sebebi, asidik ortamda bulunması muhtemel yağ asitlerinin çökmesini önlemektir. Çözelti buharlaştırılarak noniyonik yüzey aktif maddeler elde edilir.

Biyoparçalanabilirlik deneyini ve analitik işlemi bozabilecek katyonik yüzey aktif maddeler, anyon değiştirici üzerine yerleştirilmiş katyon değiştirici tarafından elimine edilir.

5.3. Kimyasallar ve ekipmanlar

5.3.1. Deiyonize su

5.3.2. Etanol (C₂H₅OH), % 95'lik (v/v) (Metil etil keton veya metanolenature edici madde olarak izin verilebilir)

5.3.3. İzopropanol/ su karışımı, (50/50 v/v);

hacimce 50 birim izopropanolun (CH₃CHOH-CH₃) ve 50 birim su (5.3.1) ile karıştırılmasıyla hazırlanır.

5.3.4. Amonyum bikarbonat (NH_4HCO_3) çözeltisi, 60/40'lik (v/v). Bu çözelti 0.3mol amonyum bikarbonatın, hacimce 60 birim izopropanol ve 40 birim su (5.3.1) içeren 1000 ml'lik bir karışım içinde çözülmesiyle hazırlanır.

5.3.5. Katyon değiştirici (KAT), kuvvetli asidik, alkole dayanıklı, (tane boyu 50 –100 mesh olan.)

5.3.6. Anyon değiştirici (AAT), kaba gözenekli, (tane boyu 70-150 mesh) veya eşdeğeri.

5.3.7. Hidroklorik asit (HCl) çözeltisi, % 10'luk (w/w).

5.3.8. Balon; 2000 ml'lik, dibi yuvarlak, traşlanmış cam tapalı, geri soğutuculu.

5.3.9. Nuçe hunisi; ısıtılabilir, 90 mm çapında süzgeç kağıdı için.

5.3.10 Nuçeerleni; 2000 ml'lik.

5.3.11. İyon değiştirici kolonlar, ısıtma ceketli ve musluklu; iç tüpünün çapı 60 mm ve yüksekliği 450 mm olan (Bkz. Şekil 4).

5.3.12. Su banyosu

5.3.13. Etüv, vakumlu.

5.3.14. Termostat

5.3.15. Rotaryevaporator

5.4. Ekstraktın hazırlanması ve noniyonik yüzey aktif maddelerin ayrılması

5.4.1. Ekstraktın hazırlanması

Biyoparçalanabilirlik deneyi için gerekli olan yüzey aktif madde miktarı yaklaşık 25 g BiAS'tır.

Biyoparçalanabilirlik deneyi için ekstrakt hazırlamakta kullanılacak ürün miktarı en fazla 2000 g'la sınırlandırılmalıdır. Bu sınırlama sebebiyle, parçalanma deneyine yetecek miktarda BiAS elde edilebilmesi için, iki veya daha fazla sayıda ekstraksiyon yapılması gerekebilir.

Deneyimler, büyük miktarlarda çalışılarak tek bir ekstraksiyon yapmak yerine, küçük miktarlarda ancak fazla sayıda ekstraksiyon yapmanın daha avantajlı olduğunu ortaya çıkarmıştır.

5.4.2. Alkolde çözünebilen bileşenlerin izole edilmesi

Analize tabi tutulacak sentetik deterjandan 250 g alınır, 1250 ml etanol içine ilave edilir, karışım kaynama noktasına kadar ısıtılır ve sürekli karıştırılmak suretiyle bir saat müddetle geri soğutucu altında kaynatma işlemine devam edilir. Sıcak alkollü çözelti, sıcaklığı 50 °C'de tutulan kaba gözenekli nuçe hunisinden hızla süzülür. Balon ve nuçe hunisi yaklaşık 200 ml sıcak etanol ile yıkanır. Yıkama sıvıları da süzütünün olduğu nuçeerleninde toplanır.

Krem veya sıvı haldeki ürünlerin analizinde, numunede 25 g'dan fazla anyonik yüzey aktif madde ve 35 g'dan fazla sabun bulunmamasına dikkat edilmelidir. Tartılmış numune kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalıntı 500 ml etanol içinde çözülür ve yukarıda belirtilen işlemler uygulanır.

Yoğunluğu düşük olan toz deterjanlar (<300 g/L) için etanol oranı 20:1 düzeyinde ayarlanır.

Etanollü süzüntü, tercihen bir rotaryevaporator ile tamamen kuruluğa kadar buharlaştırılır. Daha fazla miktarda ekstrakt elde edilmesi gerekiyorsa, bu işlem tekrarlanır. Kalıntı, 5000 ml izopropanol/su karışımında çözülür.

5.4.3. İyon değiştirici kolonların hazırlanması

KATYON DEĞİŞTİRİCİ KOLON

600 ml katyon değiştirici reçine (5.3.5) 3000 ml'lik behere alınır ve üzerine 2000 ml hidroklorik asit (5.3.7) ilave edilir. Ara sıra karıştırılarak en az 2 saat beklenir.

Asit boşaltılır ve reçine deiyonize su ile kolona (5.3.11) alınır. Kolonun, cam pamuktan yapılmış bir tapası bulunmalıdır.

Kolon 10-30 ml/dakika akış hızı ile kolondan alınan sıvıda (eluat) klorür iyonları bulunmayıncaya kadar, deiyonize su ile yıkanır.

2000 ml izopropanol/su karışımı ((5.3.3) 10-30 ml/dakika akış hızı ile kolondan geçirilir. Katyon değiştirici kolon, bu işlemden sonra kullanıma hazır hale gelir.

ANYON DEĞİŞTİRİCİ KOLON

600 ml anyon değiştirici reçine (5.3.6) 3000 ml'lik bir behere alınır ve üzerine 2000 ml deiyonize su ilave edilir. Reçinenin şişmesi için en az 2 saat beklenir. Reçine deiyonize su ile kolona aktarılır. Kolonun cam pamuktan yapılmış bir tapası olmalıdır.

Kolon, klorür iyonları tamamen uzaklaştırılncaya kadar 0.3 M Amonyum bikarbonat çözeltisi (5. 3.4) ile yıkanır. Bu işlem yaklaşık 5000 ml çözelti kullanılmasını gerektirir. Kolon, 2000 ml deiyonize su ile tekrar yıkanır ve içinden 10-30 ml/dakika akış hızı ile 2000 ml izopropanol/su karışımı (5.3.3) geçirilir. Bu işlemden sonra kolon Hidroksil formundadır ve kullanıma hazır hale gelir.

5.4.4. İyon değiştirme işlemi

Katyon değiştirici kolon anyon değiştirici kolonunun üstünde olacak şekilde, kolonlar birbirine bağlanır. Kolonlar, termostat kontrollü olarak 50 °C'ye ısıtılır. 5.4.2'de elde edilen çözeltinin 5000 ml'si 60°C'ye ısıtılır ve daha sonra 20 ml/dakika akış hızı ile kolonlardan geçirilir. Kolonlar 1000 ml sıcak izopropanol/su karışımı (5.3.3) ile yıkanır.

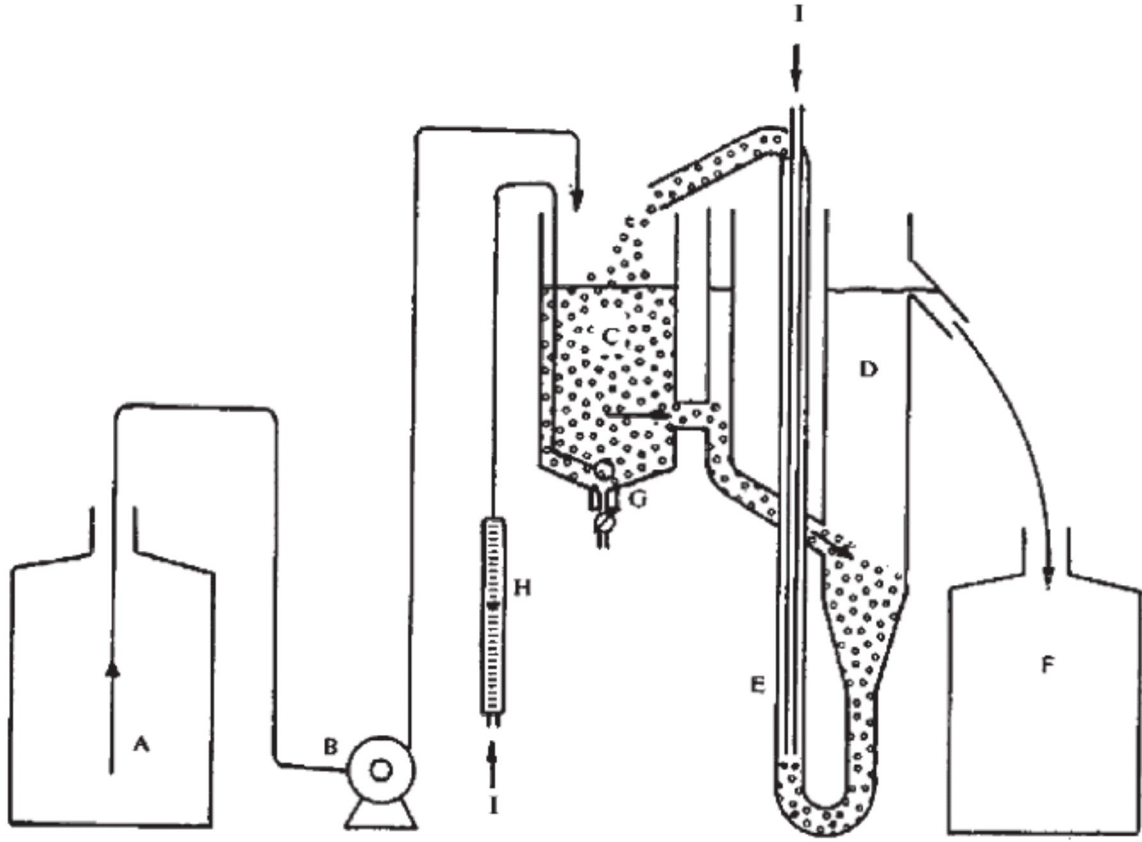
Noniyonik yüzey aktif maddelerin elde edilebilmesi için, süzüntü ve yıkama sıvıları toplanır ve tercihen Rotaryevaporator ile kuruluğa kadar buharlaştırılır. BiAS muhtevası elde edilen kalıntıdadır. Belirli bir hacim elde edilinceye kadar kalıntıya deiyonize su ilave edilir ve BiAS muhtevası oluşan yeni çözeltide (aliquot) içinde tayin edilir. Bu çözelti, Biyoparçalanabilirlik deneylerinde noniyonik yüzey aktif madde standard çözeltisi olarak kullanılır. Çözelti, 5 °C 'nin altında muhafaza edilmelidir.

5.4.5. İyon değiştirici reçinelerin rejenerasyonu

Katyon değiştirici reçine kullanımdan sonra atılır.

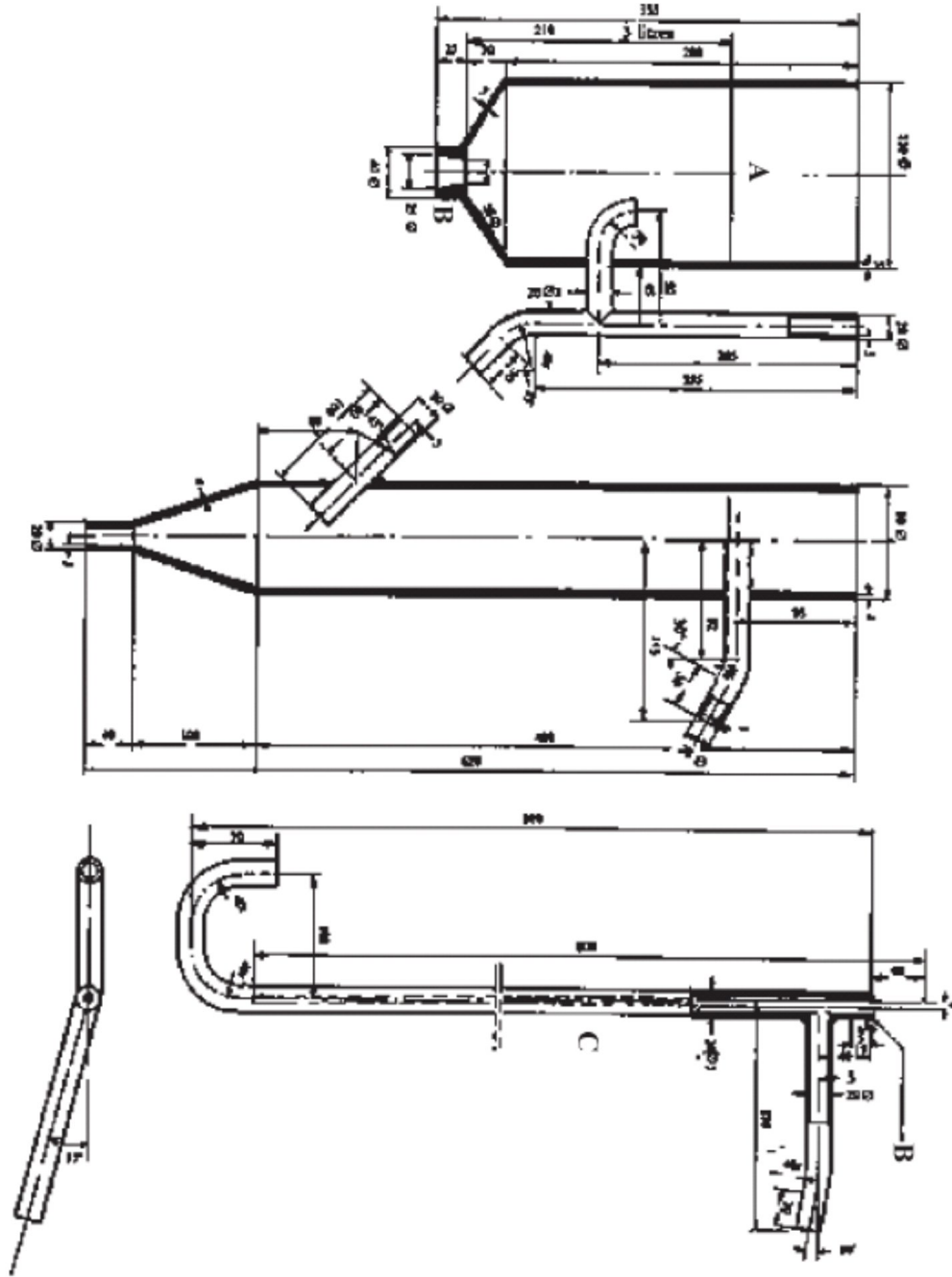
Anyon değiştirici reçine, kolondan alınan sıvıda (eluat) anyonik yüzey aktif madde kalmayıncaya kadar (metilen mavisi deneyi ile belirlenir), kolon içinden yaklaşık 10 ml/dakika akış hızı ile yukardan aşağıya doğru 5000-6000 ml amonyum bikarbonat çözeltisi (5.3.4) geçirilerek rejenere edilir. Son olarak, kolon, yukardan aşağıya doğru 2000 ml izopropanol/su karışımı (5.3.3) geçirilerek yıkanır. Bu işlemden sonra, anyon değiştirici tekrar kullanıma hazır hale gelir.

Şekil-1:
Aktif çamur tesisi: genel görünüm



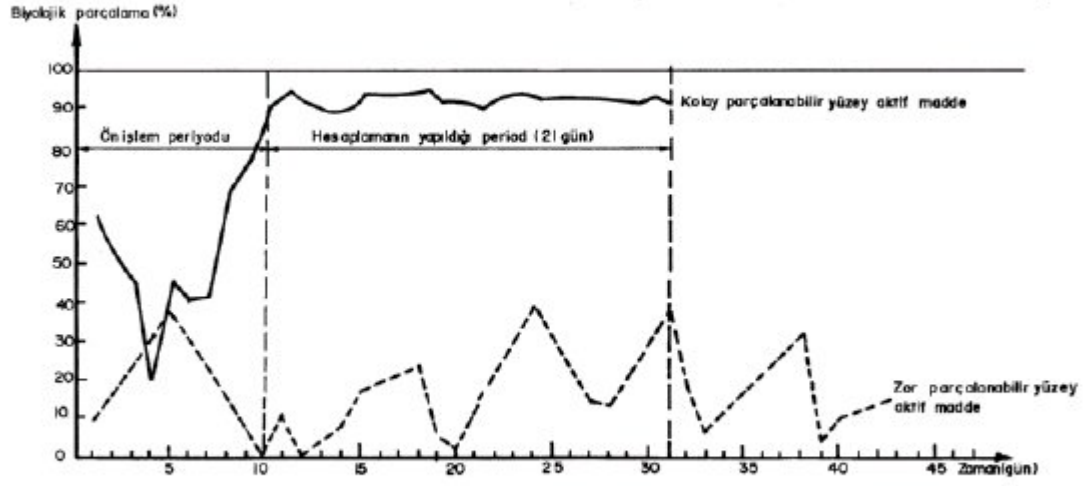
- A: Sentetik Atık Su Deposu
B: Besleme ayar pompası
C: Havalandırma kabı (Üç litre kapasiteli)
D: Çöktürme kabı
E: Hava pompası
F: İşlem Görmüş Su Deposu
G: Sinterlenmiş havalandırıcı
H: Hava akış ölçeri
I: Hava

Şekil-2
Aktif çamur tesisi: detay
(Ölçüler milimetredir)



- A: Sıvı seviyesi
B: Sert PVC
C: Cam ya da suya dayanıklı plastik sert PVC

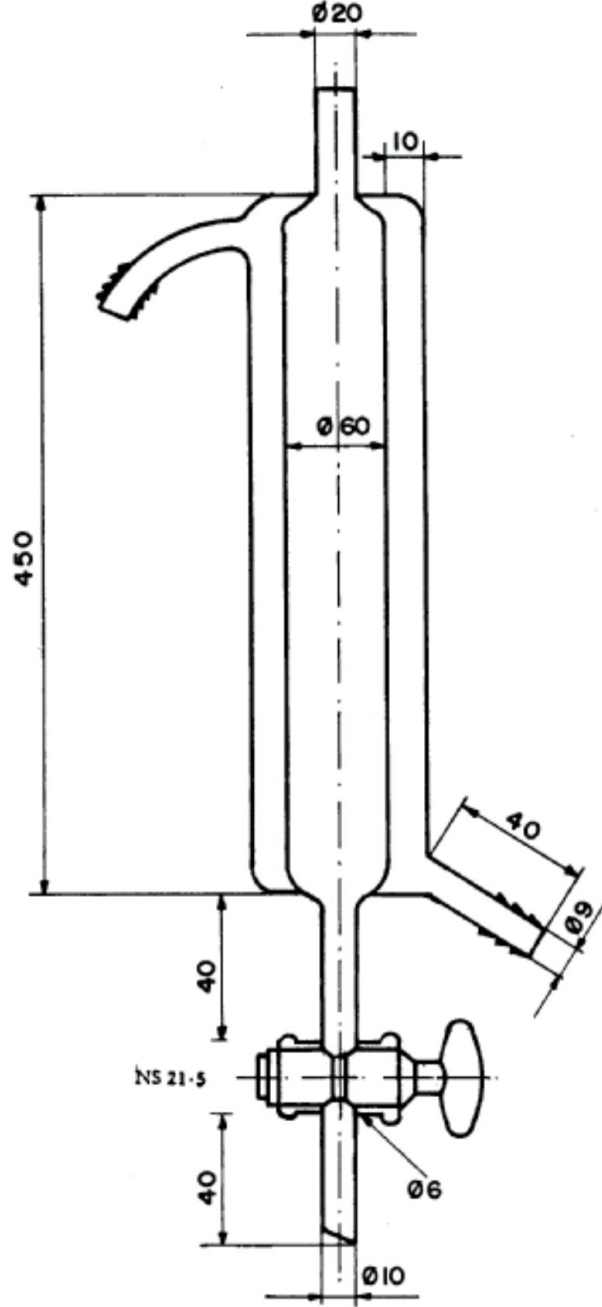
Şekil-3
Biyoparçalanabilirliğinin hesaplanması
(confirmatory test)



Şekil 3 - Biyolojik parçalanabilirliğin tayini

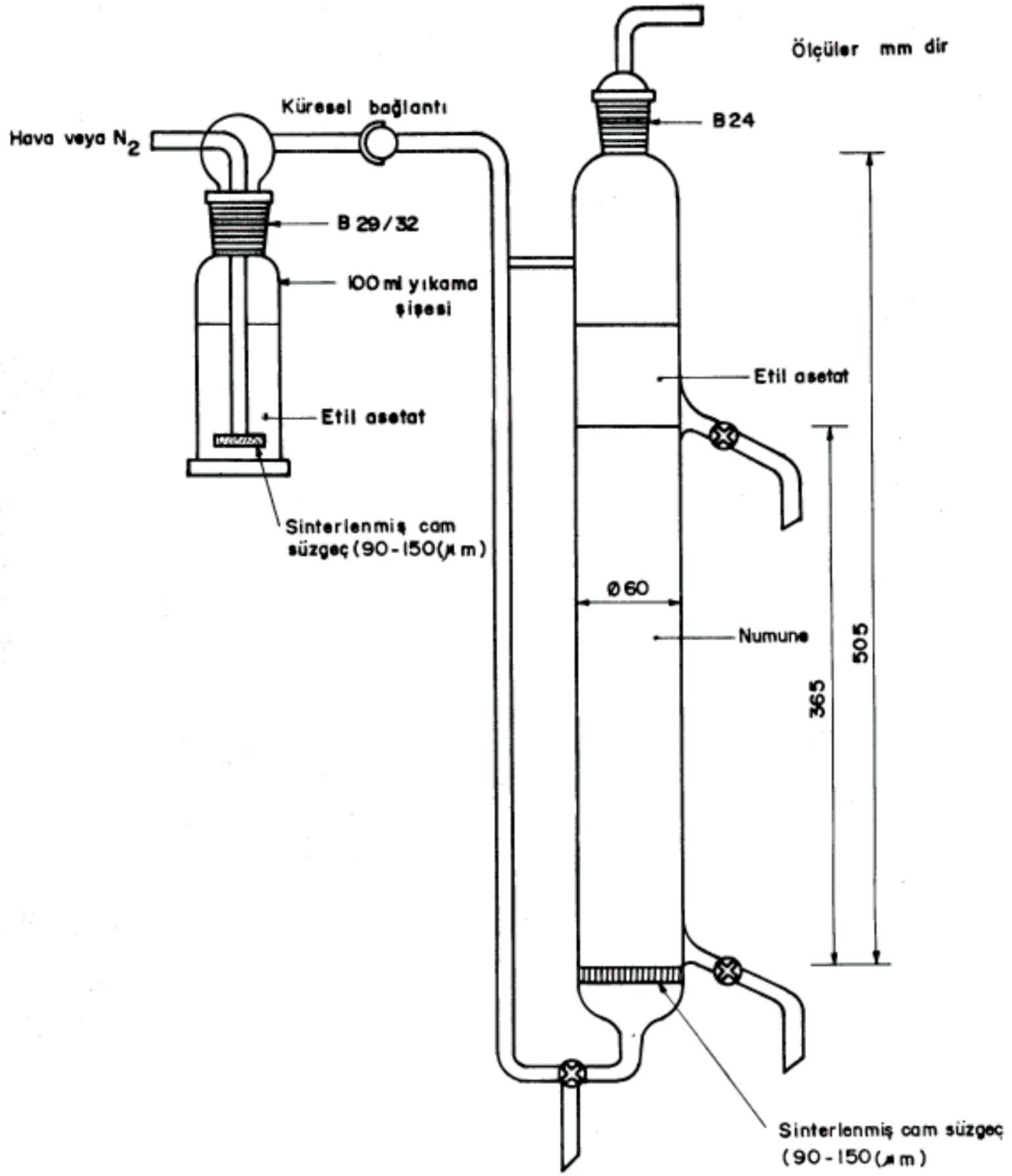
Şekil-4
Isıtma ceketli iyon değıştirme kolonu

Ölçüler mm dir



Şekil 4 - Isıtma ceketli iyon değıştirme kolonu

Şekil-5
Gaz ayırma cihazı



Şekil 5 - Gaz ayırma cihazı