

*04*  
c.n.r. istituto di ricerca sulle acque  
**Metodi analitici**  
**per le acque**  
notiziario

Anno 1 - N. 3

Luglio 1981

- Valutazioni critiche sull'analisi chimica dei tensioattivi e riflessi sulla normativa vigente per le acque  
(V. Carunchio)
- Tutela delle acque dagli inquinamenti: informazioni utili.  
Azioni a livello nazionale e comunitario per la determinazione e per la regolamentazione dei tensioattivi  
(T. La Noce e A. Liberatori)
- Indice generale del manuale "Metodi Analitici per le Acque"
  
- *Critical evaluations on chemical analysis of surfactants and connection to regulations now in force for water*  
(V. Carunchio)
- *Protection of water from pollution: useful information.*  
*National and EEC actions on determination and regulation of surfactants*  
(T. La Noce and A. Liberatori)
- *General index of the manual "Metodi Analitici per le Acque"*

La riproduzione è autorizzata a condizione che venga citata la fonte:  
C.N.R. - ISTITUTO DI RICERCA SULLE ACQUE - ROMA

notiziario

Luglio 1981

Anno I - N. 3

— Valutazioni critiche sull'analisi chimica dei tensioattivi e riferimenti alla normativa vigente per le acque  
(V. Carunchio)

— Tutela delle acque dagli inquinamenti: informazioni utili  
Azioni e livelli nazionali e comunitari per la determinazione e per la regolamentazione dei  
tensioattivi  
(T. La Noce e A. Libertini)

— Indice generale del manuale "Metodi Analitici per le Acque"

— Critical evaluations on chemical analysis of surfactants and connection to regulations now  
in force for water  
(V. Carunchio)

— Protection of water from pollution: useful information  
National and EEC actions on determination and regulation of surfactants  
(T. La Noce and A. Libertini)

— General index of the manual "Metodi Analitici per le Acque"

Il presente notiziario è stato redatto e pubblicato per conto dell'Istituto di Ricerca sulle Acque del Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma, in collaborazione con l'Associazione Nazionale per lo Studio e la Difesa delle Acque (ANSA) e l'Associazione Nazionale per lo Studio e la Difesa delle Acque (ANSA).

## VALUTAZIONI CRITICHE SULL'ANALISI CHIMICA DEI TENSOATTIVI E RIFLESSI SULLA NORMATIVA VIGENTE PER LE ACQUE

Vincenzo Carunchio (\*)

### Riassunto:

Sono esaminate classificazioni di tensioattivi sulla base di differenti criteri e sono discussi metodi allo scopo di scegliere i procedimenti più adatti a risolvere differenti problemi analitici.

### Summary

*Classification of surfactants on the basis of different criteria are reviewed, and methods are discussed in order to choose the most suitable procedures to solve different analytical problems.*

Il dosaggio delle sostanze tensioattive nelle acque rappresenta uno dei più aperti problemi per quanto riguarda la ricerca dei metodi che consentano di ottenere risultati dotati di un sufficiente grado di attendibilità. L'argomento acquista un carattere ancor più rilevante se si considerano i riflessi che tale ricerca può avere sulla compilazione delle normative e, quindi, sulle attività legislative che si esplicano nel settore al momento di stabilire il tipo ed i limiti di accettabilità degli inquinamenti nelle acque, nonché i relativi metodi ai quali fare riferimento nella fase di controllo. Il problema si presenta particolarmente complesso a causa della varietà delle formulazioni dei prodotti commerciali che contengono i tensioattivi. Inoltre le formulazioni di detti prodotti sono in continua evoluzione, dato che variazioni frequenti nelle composizioni delle miscele sono imposte dalle altrettanto frequenti innovazioni tecnologiche e dalle esigenze ambientali.

Non saranno presi in considerazione nella presente rassegna gli aspetti più squisitamente merceologici rappresentati dalla ricerca di metodiche per l'analisi di tutte le sostanze organiche ed inorganiche che nei prodotti commerciali sono aggiunte ai tensioattivi, anche se tali sostanze contribuiscono in maniera rilevante all'aumento del carico inquinante, primi fra tutti i fosfati ed i succedanei recentemente proposti (nitrilotriacetati, zeoliti, etc.). Circoscrivendo, quindi, l'argomento della trattazione ai tensioattivi, la risoluzione del problema del loro dosaggio analitico deve essere affrontata prendendo in considerazione due successivi stadi: la separazione in grandi gruppi (o classi) e l'analisi qualitativa e quantitativa nell'ambito di ciascun gruppo.

Sono stati proposti vari criteri per la classificazione dei tensioattivi in funzione di certe proprietà, quali il potere solubilizzante, la precipitazione con opportuni reattivi, l'estrazione con solventi, ma indubbiamente la classificazione più valida, più spesso adottata e, sostanzialmente, più razionale è quella basata sul tipo di carica, proprietà che da Rosen e Goldsmith (1) è definita come la più ovvia ed importante sia nei riguardi degli impieghi sia nei riguardi dell'analisi. In base a questa caratteristica i tensioattivi sono classificati, come è noto, in anionici, cationici, non-ionici ed anfotitici, i quali ultimi, poi, devono essere distinti dagli zwitterionici, con i quali invece sono generalmente confusi. Secondo la definizione di Moore

(\*) Istituto di Chimica, Università di Roma.

ed Hardwick (2) gli anfoliti, che contengono un gruppo forte di natura acida o basica ed un gruppo più debole di carica opposta, mostrano una variazione considerevole delle proprietà da anionica a cationica nell'intervallo di pH compreso tra 2 e 12, mentre i tensioattivi zwitterionici contengono un gruppo ammonico quaternario ed un gruppo solfonico situati in posizioni relativamente vicine nella molecola.

Sulla differenza di carica, dunque, si basano le tecniche più efficaci per la separazione iniziale dei tensioattivi. L'impiego degli scambiatori ionici ha perciò trovato grande interesse nelle proposte di schemi necessari allo scopo, ed ancora recentemente, in un articolo che riporta i primi risultati soddisfacenti ottenuti da prove collegiali, tale impiego è ritenuto valido (3). Il procedimento, che si ispira ad un metodo proposto da Wickbold (4) e che comprende estrazioni preliminari con etanolo ed etere di petrolio e passaggi attraverso una colonna a scambio cationico e, successivamente, una a scambio anionico, consente di separare anche i composti che nei detersivi sono abitualmente presenti insieme ai tensioattivi. In questo ed in altri schemi analoghi di analisi basati sulle differenti proprietà di scambio ionico, l'eluato che si ottiene dopo i passaggi attraverso gli scambiatori ionici è generalmente considerato come una soluzione che, per quanto riguarda i tensioattivi, dovrebbe contenere soltanto quelli *non-ionici* ed essere priva di quelli *ionici*. In realtà viene, però, trascurato il fatto che, in dipendenza del pH e della natura degli scambiatori, possono *non essere* trattenuti anche alcuni tensioattivi definiti carichi. Ne consegue che la frazione individuata come "non-ionica" può invece contenere, oltre ai tensioattivi realmente non-ionici, alcuni di quelli di tipo diverso. Questo inconveniente, quando si verifici, non è trascurabile, dato che, come è stato segnalato da Rosen (5), i tensioattivi carichi interferiscono nel dosaggio di quelli non-ionici.

Si renderebbe, perciò, necessario apportare una modifica al procedimento di separazione iniziale, in modo che questo contempli anche una fase che permetta di ottenere i tensioattivi non-ionici esenti da quelli carichi. I risultati ottenuti recentemente sull'argomento (6) consentono di proporre una variazione, che consiste nel passare la cosiddetta frazione non-ionica attraverso uno scambiatore chelante precedentemente trattato con una soluzione di  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2^{3+}$ , che è stato trovato essere capace di trattenere i composti polietossilati mediante un meccanismo cromatografico basato sullo scambio di legante. La conseguente eluizione con  $\text{EtOH}/\text{NH}_3$  1:1 assicura la separazione da eventuali altre specie trattenute, oltre che servire all'arricchimento dei non-ionici per le successive fasi delle determinazioni analitiche (6).

Pur essendo la separazione iniziale effettuata sulla base di proprietà chimico-fisiche dei componenti, le classi che si ottengono presentano ancora una notevole complessità nei riguardi dell'analisi.

Per i tensioattivi anionici sono state proposte metodiche di vario tipo: gravimetrico, volumetrico, colorimetrico, all'infrarosso; ma i metodi più generalmente seguiti sono quelli colorimetrici, basati sull'impiego di coloranti organici. Sono stati studiati molti di questi reattivi (7), ma quelli che maggiormente sono oggetto di proposte di applicazione sono: il blu di metilene (8), il verde di metile (9) ed il violetto di metile (10). La reazione con blu di metilene è quella che ha trovato maggior impiego ed è raccomandata nelle normative di vari Paesi. Il metodo colorimetrico che propone la reazione con il verde di metile, si farebbe preferire perché presenta minor numero di interferenze, ma l'impiego del benzene nella fase dell'estrazione e la difficoltà di reperire il reattivo privo di impurezze di altre sostanze coloranti ne hanno limitato la diffusione (11). La reazione al violetto di metile, basata sulla colorazione prodotta per l'aggiunta di un tensioattivo anionico ad una soluzione del colorante previamente decolorata con biossido di zolfo, presenta il vantaggio di essere condotta direttamente in soluzione acquosa, ma non risponde a criteri stechiometrici accettabili (12).

Per l'analisi dei tensioattivi cationici, i metodi che meglio rispondono a criteri di attendibilità e semplicità di esecuzione sono quello basato sulla reazione con il blu di disulfina (13), per aggiunta del quale si ottiene una soluzione colorata con massimo di assorbanza a 625 nm, ed un altro per via indiretta, che si collega ai metodi per i tensioattivi anionici, in quanto prevede l'impiego di un eccesso noto di questi ulti-

mi, che, dopo aver reagito con i cationici, viene titolato con blu di metilene per calcolarne la quantità che non ha reagito (14).

I tensioattivi non-ionici presentano problemi maggiori rispetto a quelli ionici, per quanto riguarda la scelta e l'applicazione dei metodi di analisi, perché questi sono tutti fortemente dipendenti dal numero dei gruppi ossietilenici e dalla loro capacità di dare addotti, il meccanismo di formazione dei quali, pur rappresentando un argomento per discussioni di rilevante interesse scientifico, è non ancora completamente chiarito, dando così origine ad incertezze che si riflettono sul settore analitico. I metodi riportati per i tensioattivi non-ionici nelle normative di vari Paesi sono essenzialmente tre e sono basati rispettivamente sulle reazioni con tetraiodobismutato (III) (15) o con tetratiocianatocobaltato (II) (16) o con iodio-ioduro (17), mentre va segnalato il metodo al picrato (18), che abbassa il limite di dosaggio ed aumenta la precisione rispetto ai precedenti. Molto si discute e si dibatte sui risultati riguardo ai primi due metodi e, sebbene quello al bismuto sia leggermente più sensibile, l'altro al cobalto si fa preferire specialmente nei laboratori pubblici di controllo per la maggiore praticità, a causa del minor tempo necessario per l'analisi (per il metodo al bismuto occorrono 24 ore) e della maggiore semplicità dell'attrezzatura occorrente.

I brevi e rapidi cenni ai metodi seguiti per il dosaggio dei tensioattivi danno la misura del grosso problema analitico che interessa questo settore, perché le reazioni che stanno alla base dei metodi stessi non sono specifiche di singoli composti, ma riguardano vasti gruppi di sostanze, tra le quali una viene scelta quale standard di riferimento. Tale sostanza standard può però essere molto diversa da quella o quelle effettivamente presenti nelle acque da controllare, sia per il peso molecolare, sia per la struttura chimica che può influire sulla reazione in maniera esaltante o deprimente, come ad esempio accade per i poliossietilenici, la cui reattività è fortemente dipendente dalla lunghezza e dalla natura della catena.

Lo stimolante compito assegnato alla chimica analitica è dunque quello di ricercare metodi che consentano di pervenire a risultati realmente quantitativi, che non siano soltanto degli indici di riferimento, i quali possono anche fornire valori medi comparativi (se si seguono regole rigorosamente standardizzate), ma che spesso possono non avere alcun significato, specialmente se i dati devono avere un riscontro con altre attività sociali delle comunità. Se il problema della ricerca dei metodi e dell'interpretazione dei processi che stanno alla base delle reazioni è, dal punto di vista scientifico, molto interessante, esso è tuttavia un indice di quanto sia incerta e scarsamente chiara la situazione che ne deriva. C'è in sostanza un notevole vuoto da colmare affinché dal dato chimico si pervenga a conclusioni precise per quanto attiene l'aspetto normativo e giuridico.

In realtà, questa situazione di insufficiente significatività del dato analitico al momento del suo trasferimento in una diversa realtà non è peculiare dei tensioattivi, ma comprende quasi tutti i composti organici, che nelle normative per la tutela delle acque dagli inquinamenti sono riportati come classi, e per i quali vengono indicati metodi di dosaggio basati su reazioni non specifiche, senza così riuscire a valutare né la effettiva concentrazione (perché appunto il riferimento è fatto rispetto ad un particolare composto della classe), né l'effettivo potere inquinante del composto, dal momento che anche, e soprattutto, il grado tossicologico varia nell'interno di una stessa classe di composti chimicamente omogenei. È evidente invece che se si conosce l'esatta natura dell'inquinante presente in un'acqua e se questo è di un solo tipo, il problema è considerevolmente semplificato.

D'altronde, la situazione che si verifica in Italia non è molto differente da quella di altri Paesi; anzi, nei riguardi di alcuni composti, le metodiche attuate o proposte dai nostri Organi competenti sono più aggiornate, senza contare che, attraverso la Commissione per i Metodi Analitici istituita presso l'I.R.S.A., esse sono continuamente aggiornate dopo accurate verifiche sperimentali, quando le innovazioni scientifiche o le modifiche proposte da altri Paesi inducono ad apportare variazioni a metodi già compilati o ad introdurre metodi inediti.

Restando al problema dei tensioattivi, il metodo per gli anionici, basato sulla reazione con il blu di metilene, è adottato, oltre che in Italia, in tutti gli altri Paesi della Comunità Europea ed in Svizzera, ed è raccomandato dai principali organismi di controllo degli Stati Uniti (APHA, ASTM, EPA). Si può dire che, tra i metodi per l'analisi dei tensioattivi, questo raccoglie il maggior numero di consensi, anche se si è trovato (19) che gli anionici con catena corta non rispettano la stechiometria della reazione, pur mostrandosi particolarmente sensibili al reattivo. La relativa semplicità di questo metodo, il riconoscimento pressoché unanime della sua validità e le difficoltà di pervenire ad analoghe conclusioni per le altre classi di tensioattivi hanno fatto sì che i risultati ottenuti con il blu di metilene fossero spesso considerati determinanti (ed anche assoluti) per la valutazione dell'inquinamento delle acque ad opera dei tensioattivi, il ben noto indice di M.B.A.S. In realtà, nelle Tab. A e C delle leggi 319 del 1976 e 650 del 1979 è indicata la voce "tensioattivi" e conseguentemente diventerebbe necessario procedere ad analisi complete delle varie categorie.

In questa direzione alcuni progressi sono stati fatti recentemente, anche se soltanto nel 1977 è stata emanata dalla Comunità Europea una direttiva per i tensioattivi non-ionici (20). Nel nostro Paese la citata Commissione per i Metodi Analitici ha già redatto il testo (21) che è maturato a seguito di meditato esame di una lunga sperimentazione effettuata presso la Stazione Sperimentale di Oli e Grassi di Milano e presso alcuni Laboratori Provinciali di Igiene e Profilassi, aderendo all'accettazione del metodo al tetraiodobismutato (III), che è stato scelto anche da Francia (22), Svizzera (23) e R.F.T. (24), mentre negli Stati Uniti le preferenze sono per il metodo al cobalto (25) e nel Regno Unito la proposta è per la cromatografia su strato sottile (26).

Per i tensioattivi cationici, il Regno Unito (27) e la Svizzera (28) hanno adottato un metodo, quello indiretto, mentre in altri Paesi non risultano esservi iniziative ufficiali. Da notare, per quanto riguarda la situazione italiana, la proposta di Arpino e Ruffo (29), i quali suggeriscono l'impiego del metodo al blu di disulfina, che, dai loro dati sperimentali, è risultato applicabile nell'intervallo compreso tra 0.005 e 0.04 mg di tensioattivo/litro.

Come, dunque, si può facilmente notare, lo scambio ionico rappresenta la tecnica che offre i maggiori vantaggi per la divisione in classi omogenee, così come la spettrofotometria costituisce la tecnica prevalente nella scelta dei metodi analitici per il loro dosaggio. Rimane ancora aperto il problema dell'analisi qualitativa nell'interno di ciascuna classe, problema che, a sua volta, assume due aspetti: la semplice caratterizzazione, se si tratta di un solo composto, oppure un ulteriore processo di separazione, se si tratta di miscele.

Data la natura dei composti trattati, la caratterizzazione si presenta come una operazione che richiede l'impiego di tecniche strumentali, che talvolta sono altamente sofisticate. Accanto all'infrarosso si trova infatti l'impiego della spettrometria di massa, dell'NMR o dell'analisi termica, che assicurano risultati eccellenti, ma che certamente sono poco raccomandabili nelle analisi di routine.

Per le separazioni nell'ambito delle singole classi, la cromatografia risulta la tecnica che fornisce i risultati migliori, particolarmente la gas-liquido e lo strato sottile. Risultati particolarmente rilevanti sono stati ottenuti con i tensioattivi non-ionici (30).

Si può vedere dunque che nel settore molto è avvalorato da certezze e molto è invece ancora da chiarire. Per tali chiarimenti non deve essere rimandata a tempi lunghi una azione efficace, perché altrimenti continueranno a verificarsi facilitazioni per alcuni tipi di inquinanti, che determinerebbero situazioni di scarsa equità in fase di controllo, che potrebbero tra l'altro avere riflessi anche a livello giuridico.

*La presente rassegna costituisce in parte il testo di una Conferenza Plenaria tenuta nel "First Symposium on Technological Environmental and Economic Trends on Detergency" (Roma, 22-24 Ottobre 1980)*

## Bibliografia

- (1) M.J. Rosen e H.A. Goldsmith, *Systematic analysis of surface-active agents*, Wiley-Interscience, New York, 1972, p. 20
- (2) C.D. Moore e R.B. Hardwick, *Chem. Ind.*, 1268 (1963)
- (3) O. Cozzoli, *Rivista Italiana Sostanze Grasse*, 57, 136 (1980)
- (4) R. Wickbold, *Tenside*, 13, 181 (1976)
- (5) M.J. Rosen, *Anal. Chem.* 29, 1675 (1957) e *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 38, 218 (1961)
- (6) V. Carunchio, A. Liberatori, A. Messina e B.M. Petronio, *Ann. Chim.*, 69, 165 (1979)
- (7) G.F. Longman, *Talanta*, 22, 621 (1975)
- (8) J.H. Jones, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 28, 398 (1945)
- (9) W.A. Moore e R.A. Kolbeson, *Anal. Chem.*, 28, 161 (1956)
- (10) E.S. Abramovich, *Tekstil. Prom.*, 20, 41 (1960)
- (11) T. La Noce, *Rivista Italiana Sostanze Grasse*, 46, 673 (1969)
- (12) Cfr. commenti contenuti nel riferimento 7
- (13) S. Maiti e M. Saha, *Sci. Cult.*, 32, 249 (1966)
- (14) S.J. Patterson, *J. Inst. Sewage Purif.*, 190 (1966)
- (15) K. Burger, *Z. Analyt. Chem.*, 196, 251 (1963)
- (16) E.G. Brown e T.J. Hayes, *Analyst*, 80, 755 (1955)
- (17) B. Baleux, *Comptes Rendus Acad. Sc. Paris*, 274, serie C, 1617 (1972)
- (18) L. Favretto, B. Stancher e F. Tunis, *Analyst*, 105, 833 (1980)
- (19) G.F. Longman, *The Analysis of Detergents and Detergent Products*, John Wiley and Sons, London, 1975, p. 499
- (20) Commissione delle Comunità Europee, Progetto di Direttiva III/1293/77- IT, Bruxelles, 23 settembre 1977
- (21) Istituto di Ricerche sulle Acque, *Quad. Ist. Ric. Acque*, 11, Scheda E 013 (1979)
- (22) Association Française de Normalisation (AFNOR), Paris
- (23) Mantenimento della salubrità delle acque, Direttive per le analisi delle acque di rifiuto, Dipartimento Federale dell'Interno della Confederazione Elvetica, Berna, 8 maggio 1974, p. 42/6
- (24) Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffe in Wash- und Reinigungsmittel, *Bundesgesetzblatt I.S.244*, Der Bundesminister des Innern, Bonn, 30 Januar 1977
- (25) H.H. Tabak, R.N. Bloomhuff e R.L. Bunch, U.S. Department of Commerce, PB-256 949, National Environmental Research Center, Cincinnati, May 9, 1972
- (26) Eighth Progress Report of the Standing Technical Committee on Synthetic Detergents, Ministry of Housing and Local Government, 1966, Her Majesty's Stationery Office, London, Appendix B., p. 20
- (27) *ibidem* (Supplement to), Appendix III, Method B, p. 12
- (28) cfr. riferimento 23, p. 42/4
- (29) A. Arpino e C. Ruffo, *Rivista Italiana Sostanze Grasse*, 53, 395 (1976)

## TUTELA DELLE ACQUE DAGLI INQUINAMENTI : INFORMAZIONI UTILI

Con questa rubrica si intende portare a conoscenza della Comunità scientifica e delle Amministrazioni interessate fatti e notizie attinenti la tutela delle acque dagli inquinamenti

### AZIONI A LIVELLO NAZIONALE E COMUNITARIO PER LA DETERMINAZIONE E PER LA REGOLAMENTAZIONE DEI TENSOATTIVI

Tullio La Noce (\*) e Alfredo Liberatori (\*)

#### A) Aspetti analitici

- 1) La determinazione dei *tensioattivi anionici*, nella edizione del 1972 dei "Metodi Analitici per le Acque" curata dall'IRSA, viene effettuata con il metodo al Blu di Metilene, per la prima volta proposto da Longwell e Maniece (1955). Tale metodo, strutturato sul corrispondente proposto dagli inglesi (1966), utilizza come sostanza di riferimento l'Aerosol OT (diocil-solfosuccinato di sodio) scelto per l'alto grado di purezza e per la stabilità offerta dal prodotto commerciale.

Nella nuova edizione "a schede", che l'IRSA sta curando a seguito del mandato ricevuto con l'entrata in vigore della legge 10 maggio 1976, n. 319, si spera di modificare il metodo introducendo, tra l'altro, come sostanza di riferimento un ABS puro (alchilbenzensolfonato) ed esprimendo la concentrazione dei tensioattivi anionici genericamente come MBAS (sostanze attive al blu di metilene).

- 2) La determinazione dei *tensioattivi non ionici*, nella nuova edizione IRSA a schede (febbraio 1979), viene effettuata con il metodo proposto da Wickbold (1972) che si basa sulla formazione di un precipitato tra il tensioattivo non ionico ed il reattivo di Dragendorff ( $\text{KBiJ}_4 + \text{BaCl}_2 + \text{acido acetico glaciale}$ ). Il bismuto, presente nel precipitato, a sua volta viene titolato per via potenziometrica con pirrolidinditiocarbammato di sodio (NaPDC).

Il metodo in questione è applicabile ai tensioattivi non ionici, contenenti da 6 a 30 gruppi ossietilenici, in un intervallo di concentrazione compreso tra 0,02 e 0,20 mg/l.

La concentrazione minima rilevabile è di 0,01 mg/l e viene espressa genericamente come BIAS (Sostanze Attive allo Iodio-Bismuto).

Il metodo di Wickbold attualmente viene seguito dalla maggior parte degli Stati Membri delle Comunità Europee; inoltre l'Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico (OCSE) lo ha adottato, come metodo ufficiale, per la determinazione dei tensioattivi non ionici nei saggi di biodegradazione.

In prospettiva futura, il Gruppo di Lavoro ad hoc per la determinazione dei tensioattivi non ionici intende proporre, in aggiunta, il metodo colorimetrico al cobaltotiocianato, particolarmente seguito negli Stati Uniti d'America per studi ambientali e di biodegradazione. Tale orientamento è dettato dal fatto che, a parità di efficienza analitica (risultati comparabili), il metodo al cobaltotiocianato è più semplice, di più facile automazione e soprattutto di più rapida esecuzione, rispetto al meto-

(\*) Istituto di Ricerca sulle Acque, Roma.



do potenziometrico al bismuto (Wickbold).

## B) Aspetti normativi

Per quanto attiene la normativa, al livello italiano e comunitario, sui tensioattivi, si segnalano le seguenti leggi e direttive o proposte di direttive comunitarie:

### 1) *Biodegradabilità dei detergenti sintetici*

Legge 3 marzo 1971, n. 125 (G.U. 3.4.1971, n. 83; pg. 1989). La legge è costituita da 7 articoli.

Ai fini della presente indagine si segnala il disposto dell'Art. 1 che recita "Ai fini della protezione delle acque superficiali e sotterranee dagli inquinamenti derivanti dall'uso dei detersivi, i detergenti sintetici (tensioattivi, NdR) contenuti nei prodotti destinati al lavaggio e pulizia e i detergenti sintetici come tali, debbono essere biodegradabili in misura di almeno l'80 per cento".

### 2) *Approvazione del regolamento di esecuzione della legge 3 marzo 1971, n. 125, concernente la biodegradabilità di detergenti sintetici.*

D.P.R., 12 gennaio 1974, n. 238 (G.U. 25.6.1974, n. 165; pgg. 4307-4309).

Il regolamento di applicazione è costituito da 20 articoli, suddivisi in 3 capitoli. Il primo "Generalità" riguarda il campo di applicazione e la terminologia. Il secondo "Detergenti sintetici e detersivi" riguarda la biodegradabilità, la tossicità ed indicazioni varie. Il terzo "Vigilanza" riguarda i compiti delle Autorità nel rilasciare le autorizzazioni, le modalità del prelievo e della predisposizione dei campioni per l'analisi ed altre disposizioni.

Ai fini della presente indagine all'Art. 3 viene detto che, ai metodi per la determinazione della percentuale di biodegradabilità delle varie categorie di detergenti sintetici (agenti tensioattivi di sintesi) ed ai successivi aggiornamenti, provvede il Ministro per la Sanità con propri decreti pubblicati nella Gazzetta Ufficiale.

Con la stessa procedura il Ministro fisserà il metodo per il saggio di tossicità.

### 3) *Metodo per la determinazione della percentuale di biodegradabilità dei detergenti sintetici anionici*

Decreto ministeriale del 19 luglio 1974 (G.U. del 10.9.1974, n. 236, pgg. 6019-6025).

In ottemperanza a quanto disposto dall'art. 3 del D.P.R. 12.1.1974, n. 238, il Ministro della Sanità ha emanato il presente decreto che fissa i metodi per la determinazione della percentuale di biodegradabilità delle varie categorie di detergenti (tensioattivi, NdR) sintetici.

In particolare il decreto è strutturato in 3 parti:

Al capitolo I "Trattamento preliminare dei prodotti da esaminare", vengono indicati i procedimenti estrattivi (etanolo o isopropanolo) per l'isolamento ed il dosaggio dei tensioattivi. Vengono anche indicate le modalità per separare i saponi, eventualmente presenti, che potrebbero dare disturbi durante l'esecuzione del test di biodegradabilità.

Per la determinazione della biodegradabilità dei tensioattivi anionici vengono indicati due metodi: 1) il metodo di scelta; 2) il metodo di conferma, descritti rispettivamente nei Capp. II e III.

Il primo (metodo di scelta) si applica per il controllo di tutti i campioni (tensioattivi anionici tal quali o contenuti nei detersivi). Il test viene condotto in palloni di Erlenmeyer sistemati in appositi agitatori, con o senza termostatazione.

Il secondo (metodo di conferma), più laborioso, viene impiegato per il controllo dei soli prodotti che non hanno superato favorevolmente il "metodo di scelta", allo scopo di confermare od annullare i primi risultati. Il metodo di misura impiega un piccolo impianto a fango attivato, di cui viene dato, in allegato al decreto, uno schema debitamente quotato.

Per i due metodi infine, descritti minuziosamente nel decreto, sono previsti, per il calcolo della

biodegradabilità, rappresentazioni grafiche, di cui si danno degli esempi in allegato al decreto.

4) *Norme per la tutela delle acque dall'inquinamento*

Legge 10 maggio 1976, n. 319 (G.U. del 29.5.1976, n. 141 - pgg. 4125-4139).

Com'è noto la presente legge prescrive per gli scarichi degli insediamenti produttivi limiti di accettabilità per i parametri previsti nelle Tabb. A e C allegate alla stessa.

Relativamente ai tensioattivi i valori limiti di accettabilità sono i seguenti:

— Tabella C : 4 mg/l

— Tabella A : 2 mg/l

Per individuare i tipi di insediamenti produttivi, i luoghi di recapito, le scadenze temporali di applicazione di detti limiti si rimanda alla sopracitata legge 319/76 ed a quella successiva del 24.12.1979, n. 650, recante integrazioni e modifiche.

A nostro avviso il termine generale "tensioattivi" comprende le classi più importanti di tensioattivi (anionici, non ionici, cationici ed anfolitici) come del resto si evince dalle direttive comunitarie. Al momento attuale le classi che hanno un maggiore significato ecologico sono le prime due (anionici e non ionici), in quanto includono più del 95% dei quantitativi di tensioattivi prodotti ed usati in commercio.

5) *Direttiva del Consiglio del 22 novembre 1973, concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relative ai detergenti (73/404/CEE).*

(Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee, N.L. 347/51 del 17.12.73).

La direttiva è costituita da 9 articoli.

L'articolo fondamentale è il secondo che recita "Gli Stati Membri vietano l'immissione in commercio e l'impiego di detergenti quando la biodegradabilità media dei tensioattivi in essi contenuti sia inferiore al 90% per ciascuna delle seguenti categorie: anionici, cationici, non ionici e anfolitici. L'impiego di tensioattivi, il cui tasso medio di biodegradabilità sia almeno uguale al 90%, non deve pregiudicare, in condizioni normali d'impiego, la salute umana o degli animali".

Relativamente ai metodi di controllo nell'art. 4 è detto che essi "verranno definiti in altre direttive del Consiglio, che terranno conto delle incertezze di tali metodi, fissando le tolleranze appropriate".

6) *Direttiva del Consiglio del 22 novembre 1973 concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati membri relativa ai metodi di controllo della biodegradabilità dei tensioattivi anionici (73/405/CEE).*

(Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee, N.L. 347/53 del 17/12/73).

La presente direttiva concerne i metodi di controllo della biodegradabilità dei tensioattivi anionici (Art. 1).

La misurazione del grado di biodegradabilità dei tensioattivi anionici (non inferiore all'80%) deve essere effettuata, con una sola analisi, mediante uno dei seguenti metodi:

— metodo in vigore in Francia, approvato con decreto 11 dicembre 1970, pubblicato nel "Journal Officiel de la République française" n. 3 del 5 gennaio 1971 e norma sperimentale T 73-260 febbraio 1971, pubblicata dall'"Association française de normalisation" (AFNOR);

— metodo in vigore nella Repubblica federale di Germania, approvato con "Verordnung über die Abbaubarkeit von Detergentien in Wasch- und Reinigungsmitteln" del 1° dicembre 1962, pubblicata nel "Bundesgesetzblatt" 1962, parte I, pag. 698;

— metodo OCSE, pubblicato nella relazione tecnica dell'OCSE del 29 dicembre 1970, relativo alla "Determinazione della biodegradabilità dei tensioattivi sintetici anionici".

In caso di contestazione tra due Stati Membri, il parere dei laboratori abilitati è dato, per quanto riguarda i tensioattivi anionici, in base al metodo di riferimento costituito dalla "prova di conferma" del metodo OCSE di cui sopra.

- 7) *Proposta di direttiva del Consiglio concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati Membri relativa ai metodi di controllo della biodegradabilità dei tensioattivi non ionici, e recante modifica della direttiva 73/404/CEE.*

(Documento di lavoro COM (80) 40 def.).

Poiché la differenza dei metodi per la misurazione del grado di biodegradabilità può causare distorsione del mercato comunitario e pregiudicare direttamente il funzionamento, si è resa necessaria una soluzione comunitaria tendente a proporre un metodo unico.

L'obiettivo che viene perseguito in questa proposta di direttiva riguarda i metodi di controllo della biodegradabilità dei tensioattivi non ionici presenti nei detersivi (Art. 1).

Contrariamente a quanto prescritto dall'art. 2 della direttiva 73/404/CEE del 22.11.1973, per l'immissione sul mercato e l'impiego sui territori degli Stati Membri di detersivi, i tensioattivi, in essi contenuti, debbono avere un grado di biodegradabilità non inferiore all'80%, anziché al 90% come previsto per tutti gli altri tensioattivi nella citata direttiva.

Per i tensioattivi non-ionici il grado di biodegradabilità può essere determinato mediante uno dei seguenti metodi (questa procedura sembrerebbe in contrasto con la considerazione sopra esposta):

- metodo OCSE, pubblicato nella relazione tecnica dell'OCSE dell'11 giugno 1976 "Proposition de méthode pour la détermination de la biodégradabilité des agents de surface utilisés dans les détergents";
- metodi in vigore nella Repubblica federale di Germania, approvato con "Verordnung über die Abbaubarkeit anionischer und nichtionischer grenzflächenaktiver Stoffen in Wasch- und Reinigungsmitteln" del 30 gennaio 1977, pubblicata nel Bundesgesetzblatt, parte I, pag. 244-266;
- metodo in vigore in Francia, fissato con decreto del 28 dicembre 1978, pubblicato nel "Journal Officiel de la République française" del 18 gennaio 1978 e con norma sperimentale T 73-270, marzo 1974, pubblicata dalla "Association française de normalisation" (AFNOR);
- metodo in vigore nel Regno Unito definito "Porous Pot Test" e descritto nella relazione tecnica n° 78 (1877) del "Water Research Centre".

In questa proposta di direttiva inoltre viene considerata la possibilità di istituire un Comitato per l'adeguamento al progresso tecnico delle direttive volte all'abolizione degli ostacoli tecnici agli scambi nel settore dei detersivi.

Va ricordato infine che le direttive, finché sono sotto forma di proposte e cioè in fase avanzata di elaborazione, non sono vincolanti per gli Stati Membri della Comunità.

- 8) *Proposta di direttiva del Consiglio che modifica la direttiva 73/405/CEE concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati Membri relative ai metodi di controllo della biodegradabilità dei tensioattivi anionici.*

(Documento di lavoro COM (81) 128 def.)

Principale obiettivo di tale proposta è l'adeguamento al progresso tecnico del metodo di controllo della biodegradabilità dei tensioattivi anionici, in ossequio al programma generale approvato dal Consiglio il 28 maggio 1969 per l'eliminazione degli ostacoli tecnici agli scambi.

La presente proposta definisce all'Art. 1, in maniera più precisa, il campo di applicazione della direttiva (73/405/CEE), la quale vale unicamente per i tensioattivi impiegati nei detersivi.

Vengono inoltre aggiornati (all'Art. 2) i richiami ai metodi in vigore in alcuni Stati Membri e viene aggiunto il metodo adottato nel Regno Unito. In particolare la misurazione del tasso di biodegradabilità dei tensioattivi anionici viene effettuata mediante uno dei seguenti metodi:

- metodo OCSE, pubblicato nella relazione tecnica dell'OCSE stessa dell'11 giugno 1976, relativo

ad una proposta di metodo per la determinazione della biodegradabilità dei tensioattivi anionici utilizzati nei detersivi sintetici;

- metodo in vigore in Francia, approvato con decreto 28 dicembre 1978 pubblicato nel "Journal officiel de la République Française" del 18 gennaio 1979, pagine 514/515, e norma sperimentale T 73/260, febbraio 1971, pubblicata dall'"Association Française de normalisation (AFNOR)";
- 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, come descritto nel regolamento che modifica il precedente in data 18 giugno 1980, pubblicato nel "Bundesgesetzblatt" 1980, parte I, pag. 706;
- metodo in vigore nel Regno Unito denominato "Porous Pot Test" (prova del vaso poroso), descritto nella relazione tecnica n. 70, 1978 del "Water Research Center".

In caso di contestazione tra due Stati Membri il parere del laboratorio abilitato è dato, per quanto riguarda i tensioattivi anionici, in base al metodo di riferimento (prova di conferma), questa volta, descritto minuziosamente al Cap. I dell'allegato alla presente proposta. Nello stesso allegato, al Cap. II, viene descritto il trattamento preliminare dei prodotti da esaminare.

Infine nel Cap. III, per esteso, viene riportata la determinazione dei tensioattivi anionici nella prova di biodegradabilità. Il principio di questo metodo si basa sul fatto che il blu di metilene (colorante cationico) forma sali blu con tensioattivi anionici, che possono essere estratti mediante cloroformio. Per eliminare eventuali interferenze, l'estrazione viene effettuata anzitutto da una soluzione alcalina e l'estratto viene quindi agitato con una soluzione acida al blu di metilene. L'assorbanza della fase organica separata viene misurata fotometricamente alla lunghezza d'onda di assorbimento massimo pari a 650 nm.

Per la preparazione del grafico di taratura di quest'ultimo metodo viene impiegato, come sostanza di riferimento, l'estere metilico dell'ac. dodecilbenzensolfonico (tipo tetrapropilene: P.M. 340) (reperibile in commercio), dopo saponificazione.

Il MBAS è calcolato come dodecilbenzensolfonato di sodio (P.M. 318).

Gli allegati alla presente proposta di direttiva sono corredati da 4 figure, riguardanti rispettivamente lo schema dell'impianto in cui si effettua il saggio di biodegradabilità, lo stesso debitamente quotato, il grafico per il calcolo della biodegradabilità ed infine la colonna scambiatrice riscaldata (con le dimensioni) impiegata durante il trattamento preliminare dei prodotti da esaminare.

## INDICE GENERALE DEL MANUALE SUI "METODI ANALITICI PER LE ACQUE" (\*)

Codice	Metodo	Anno di pubbl. su volume	Anno di pubbl. su scheda
<b>Sezione A</b>			
<b>(Parte generale)</b>			
A-001	Strutture, attrezzature e reattivi di laboratorio	—	—
A-002	Tecniche analitiche	—	—
A-003	Metodi di campionamento	1977	—
A-004	Errori di misura	1972	—
<b>Sezione B</b>			
<b>(Determinazione di parametri fisici e chimico fisici)</b>			
B-001	pH	1972	—
B-002	Temperatura	1972	1979
B-003	Colore	1972	1980
B-004	Materiali sedimentabili	—	1979
B-005	Materiali in sospensione	—	1979
B-006	Conducibilità	1972	—
B-007	Salinità	—	—
B-008	Odore	1972	—
B-009	Torbidità	1972	—
B-010	Ossigeno disciolto	1972	—
<b>Sezione C</b>			
<b>(Determinazione di metalli e di specie metalliche)</b>			
C-001	Alluminio	1972	—
C-002	Argento	1972	—
C-003	Arsenico	1972	—
C-004	Bario	1972	1980
C-005	Berillio	1972	—
C-006	Boro	1972	—
C-007	Cadmio	1972	1979
C-008	Calcio	1972	—
C-009	Cromo (VI)	1972	—
C-010	Cromo (III)	1972	—
C-011	Ferro	1972	1980
C-012	Litio	1972	—
C-013	Magnesio	1972	—
C-014	Manganese	1972	1980
C-015	Mercurio	1972	1979
C-016	Molibdeno	—	—
C-017	Nichel	1972	1980
C-018	Piombo	1972	1979
C-019	Potassio	1972	—
C-020	Rame	1972	1980
C-021	Selenio	1972	1979
C-022	Sodio	1972	—
C-023	Stagno	1972	—
C-024	Zinco	1972	1980
C-025	Cromo totale	1972	—

(segue)

(\*) I metodi analitici sono in vendita presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche - Ufficio Pubblicazioni - Servizio Vendite, Piazzale Aldo Moro, 7 - 00185 Roma (Tel. 4993255). La spedizione viene effettuata per pagamento contro assegno.

