

Postupci proizvodnje, uzorkovanja i analize deterdženata

Doc.dr.sc. **Anita Tarbuk**, dipl.ing.

Prof.dr.sc. **Tanja Pušić**, dipl.ing.

Tihana Dekanić, dipl.ing.

Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet

Zavod za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju

Zagreb, Hrvatska

e-mail: tpusic@ttf.hr

Prispjelo 2.3.2013.

UDK 677.042.24

Pregled

U radu su opisani postupci proizvodnje deterdženata u praškastom, kapljevitom, gel i krutom obliku. Istaknuta je važnost uzorkovanja deterdženta u analizi te su izdvojene metode analize tvari prema hrvatskim i svjetskim normama. Opisani su uvjeti stavljanja deterdženata na tržište, opći uvjeti proizvodnje, te prava, dužnosti i ovlasti nadležnih tijela u vezi s deterdžentima kroz nacionalni dokument Pravilnik o deterdžentima, koji je usklađen s Europskom komisijom.

Ključne riječi: deterdženti, uzorkovanje, proizvodnja, analiza, norme

1. Uvod

Strategija održivog razvoja, koja obuhvaća ekološke zahtjeve, procjenu i analizu rizika utječe na unapređenje postojećih tehnoloških postupaka i razvoj novih. U skladu s tim, i proizvodnja deterdženata značajno se mijenjala proteklih dvadesetak godina. A.I.S.E. (*Association Internationale de la Savonnerie, de la Detergence et des Produits d'Entretien* - Međunarodno udruženje proizvođača sapuna, deterdženata i sredstava za čišćenje), sastavljeno od nacionalnih udruženja iz cijele Europe, 2007. pokrenulo je ekološku inicijativu, koja je između ostalog rezultirala koncentriranim (više tenzida) i kompaktnim (veća nasipna masa) deterdžentima za pranje, nemogućim za proizvesti samo raspršivanjem. Time je ujedno postignuto smanjenje udjela kemikalija, ambalažnog materijala i energije [1]. A.I.S.E. povezuje

proizvođače i potrošače koji su putem brojnih inicijativa informirani o promjenama formulacija deterdženata koje direktno utječu na njihovu uporabu. Proizvođač informira korisnika o sastavu, načinu primjene doziranjem ovisno o stupnju zaprljanja i tvrdoći vode, upozorava ih o mogućim štetnim utjecajima i slično ističe specifičnosti proizvoda, npr. članstvo u A.I.S.E. Prema Pravilniku o deterdžentima (*NN 001/2011*) [2] uređeni su uvjeti koje moraju ispunjavati deterdženti i površinski aktivne tvari vezano uz stavljanje na tržište, opći uvjeti proizvodnje i stavljanja na tržište deterdženata i površinski aktivnih tvari za deterdžente te prava, dužnosti i ovlasti nadležnih tijela u vezi s deterdžentima i površinski aktivnim tvarima proizvedenim u Republici Hrvatskoj ili uvezenim i stavljenim na tržište Republike Hrvatske. U Pravilniku su dane metode ispitivanja primarne

biološke razgradljivosti za površinski aktivne tvari (tenzide) u deterdžentima, konačne biološke razgradljivosti (mineralizacije) za površinski aktivne tvari u deterdžentima, dopunska procjena rizika za površinski aktivne tvari u deterdžentima, popis tenzida za deterdžente koji su zabranjeni ili podliježu ograničenjima; označavanje i podatci o sastavu deterdženta i drugo. Dopunska procjena rizika za površinski aktivne tvari u deterdžentima provodi se u slučaju vjerojatnosti stvaranja teško razgradljivih metabolita. Ispitivanjem se obuhvaća vodeni dio okoliša, a dodatna ispitivanja mogu se odnositi primjerice na talog otpadnih voda i tlo [2].

2. Proizvodnja deterdženta

Proizvodi se više tipova deterdženata - praškasti, tablete, tekući, gel-kapsule, pastozni, krutine-sapuni, pjene, listići, pa se ovisno o tipu i razlikuju

procesu proizvodnje [3-14]. U ovom poglavlju opisana je proizvodnja praškastih deterdženata postupkom raspršivanja vrućim zrakom i ekstruzijom granula; tableta kompresijom; tekućih deterdženata miješanjem; gel-kapsula u vrećicama od poli(vinilalkohola) (PVA); pastoznih deterdženata i krutih sapuna.

2.1. Praškasti deterdženti

Prašćasti deterdženti mogu biti univerzalni i specijalni (za obojeno rublje, za vunu i dr.). Proizvodnja praškastih deterdženata se odvija po nekoliko postupaka: klasićni postupak raspršivanja vrućim zrakom (*spray drying*), postupak raspršivanja pre-grijanom vodenom parom (*superheated steam drying*), postupkom bez tornja (*nontower*), ekstruzijom granula praška i drugo [5-7].

2.1.1. Postupak raspršivanja vrućim zrakom

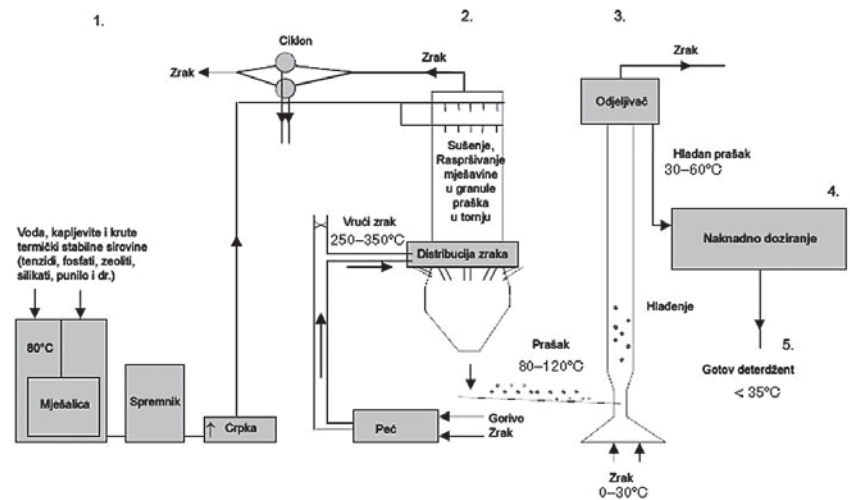
Ovim postupkom, koji se odvija u nekoliko faza, proizvode se praškasti deterdženti, sl.1.

Dobivanje smjese za raspršivanje

Raspršena smjesa (*slurry*) je mješavina kapljevitih i praškastih sirovina (tenzida, enzima, fosfata, zeolita, bjelila, polimera i dr.) koje se dovode iz silosa ili spremnika određenim redoslijedom u toćno zadanom omjeru kako bi se zadržala konstantna kvaliteta deterdženta. Voda se dodaje u kolićini koja je potrebna za zadržavanje definirane viskoznosti. Smjesa sadrži kemijski i termićki stabilne sirovine (npr. enzime, bjelila, mirise). Nakon miješanja smjesa se odvodi u spremnik odakle se može kontinuirano odvijati daljnji proces proizvodnje deterdženta.

Raspršivanje smjese u granule praška

Postupkom raspršivanja nastaju granule praška, tj. osnovni prašćak ili raspršena smjesa. U ovoj fazi je potrebno ukloniti suvišnu vodu, što se može postići različitim postupcima sušenja. Kristalizacija ima povijesno znaćenje.



Sl.1 Shematski prikaz proizvodnje deterdženta postupkom raspršivanja vrućim zrakom: 1. Dobivanje smjese za raspršivanje; 2. Raspršivanje smjese u granule praška (osnovni prašćak ili raspršena smjesa); 3. Ujednaćavanje čestica osnovnog praška; 4. Naknadno doziranje sirovina; 5. Pakiranje [6]

U današnje vrijeme otparavanje se odvija raspršivanjem u tornju.

Smjesa za raspršivanje se provodi kroz sita, magnetske odjeljivaće i mlinove za homogeniziranje. Pomoću crpke uz slabi pritisak, max $8 \cdot 10^6$ Pa (80 bar), transportira se na vrh tornja te se pod pritiskom protiskuje kroz mlaznice u toranj. Vrući zrak zagrijan na 250 do 350 °C upuhuje se u toranj. S obzirom na smjer upuhivanja vrućeg zraka razlikuje se istosmjerni i protusmjerni postupak, koji je češći. Kapljice padaju prema dolje i u kontaktu s vrućim zrakom gube vodu. Proces otparavanja zapoćinje na površini kapljice i odvija se velikom brzinom, što uvjetuje stvaranje granula u obliku šupljih kuglica. Otparena vlaga, para i zrak se odvođe ventilacijom iz tornja. Male, suhe, šuplje kuglice praška padaju na dno tornja pri temperaturi 80 do 120 °C. Ovakav prašćasti proizvod se ne može dobiti niti jednim drugim postupkom.

Ujednaćavanje čestica praška

Provodi se protogravitacijskim upuhivanjem zraka, pri ćemu finije čestice prolaze kroz odjeljivać, a grublje zaostaju na dnu. Suhe čestice skupljene na dnu tornja se skeniraju radi utvrđivanja velićine. Veće čestice se

melju radi jednolićnosti na dimenziju 0,2 mm do 0,8 mm.

Naknadno doziranje

U fazi naknadnog doziranja dodaju se termićki osjetljive sirovine kao što su enzimi, izbjeljivaći, aktivatori bijeljenja, mirisi, sastojci posebnih svojstava (soil-release, ćuvanje boje, mekšanje rublja i dr.). Osim toga može se dodati i dio tenzida (kapljeviti, prašćasti), dio bildera (fosfata, zeolita, silikata), kobildera i dr. Kapljeviti sirovine se naprskaju na granule, a prašćaste se dodaju kao homogena smjesa ili pojedinaćno pa potom slijedi homogeniziranje miješanjem. Na taj naćin, dodatkom tenzida, bildera, kobildera u toj fazi, mogu se proizvesti deterdženti kao koncentrirani (više tenzida) i kompaktni (veća nasipna masa), koje je nemoguće proizvesti samo raspršivanjem.

Pakiranje

Tako dobiveni gotovi deterdžent se prosijava i vodi do stroja za pakiranje. Doziranje u pakete prema masi je problematićno zbog velike brzine punjenja, pa se dozira volumetrijski pomoću fotoćelija. Volumetrijsko doziranje zahtijeva od praška besprićekornu konstantnu nasipnu masu.

Nakon prolaska kroz niz kontrolnih uređaja, paketi se zatvaraju zavari- vanjem. Suvremeni automati za paki- ranje omogućuju punjenje do 350 paketa u minuti.

2.1.2. Ekstruzija granula

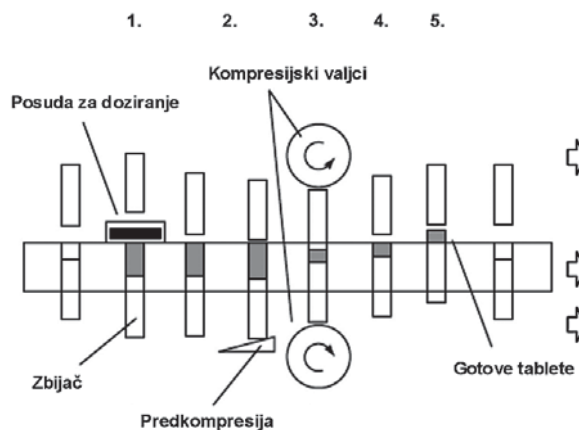
Ovim se postupkom proizvode kom- paktne deterdženti koje odlikuje manji volumen i viša koncentracija aktivnih komponenata. Proizvodnja ovih deterdženata započela je 1987. godi- ne u Japanu. Budući da se željena gustoća nije mogla postići uobičajenim postupcima sušenja, razvile su se nove metode. Primjerice, raspršena smjesa se uzima i zbjija pomoću posebnog valjka, nakon čega slijedi mlje- venje i prosijavanje do željene gus- toće. Iako se radi o relativno jedno- stavnom postupku proizvodnje, malo iskorištenje uvjetovalo je razvoj no- vih postupaka aglomeracije. To je usavršila njemačka tvrtka Henkel, koja je proizvela deterdžent ekstru- zijom smjese kroz mlaznice u obliku vrpce, koja se potom reže i zaobljuje u granule praška [6].

2.2. Tablete

Prednost deterdženata u obliku table- ta je jednostavno doziranje, no postu- pak proizvodnje je skup. Receptura je zahtjevnija jer tablete moraju biti do- voljno čvrste kako se ne bi raspale prilikom postupaka zbijanja (sl.2) i u transportu, a s druge strane dovoljno rahle kako bi se brzo otopile u vodi kod pranja i na nižim temperaturama. Najčešće se na njih nanosi dodatni sloj koji pomaže pri transportu, a ota- pa se u vodi. Unatoč istaknutim pred- nostima i prihvatljivosti za automatske perilice rublja, njihova primjena nije zaživjela na širem tržištu [6].

Doziranje praška u kalup

Za postizanje konzistentne mase važno je jednolično doziranje praška u kalup. Starije preše radile su na načelu gravi- tacijskog doziranja, dok suvremenije imaju dozirne sustave koji rade na načelu rotirajućih lopatica.



Sl.2 Proizvodnja deterdženta u obliku tableta: 1. Doziranje praška u kalup; 2. Djelovanje tlačne sile; 3. Zbijanje praška u oblik tablete; 4. Prestanak djelovanja tlačne sile; 5. Gotova tableta [6]

Djelovanje tlačne sile

Fino raspodijeljene čestice praška obično zahtijevaju veliku silu zbijanja, te se dobivaju tablete niske poroznosti i slabe topljivosti. Za proizvodnju deterdženata u obliku tableta najpogodniji je prašak dobiven postupkom raspršivanja vrućim zrakom.

Zbijanje praška u tabletu

Vrši se preko dva zbjijača (eng. *punchers*) od kojih donji ima utor za prašak. Pod djelovanjem tlačne sile prašak se utiskuje u donji zbjijač i tabletira u nekoliko stotina milisekundi.

Prestanak djelovanja tlačne sile i izbacivanje tablete

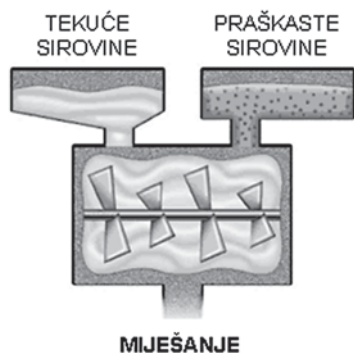
Po prestanku djelovanja tlačne sile tableta je često zaostajala na gornjem zbjijaču, što je bio najveći problem u proizvodnji. Problem se riješio malo- modifikacijom: prevlaka zbjijača kontrolira se metodom pokušaja i pogrešaka, u fazama predkompresije i kompresije kod oba zbjijača je uveden kontinuirani sustav uvijanja, četkanjem se zbjijač čisti, na zbjijače se nekoliko puta na dan prska anti- adhezivno ulje ili prah magnezijevog stearata te sustavno kontrolira masa tablete posebnim uređajem koji je automatski prilagođen i povezan po- vratnom vezom sa sustavom kontrole tlačne sile [6].

2.3. Tekući deterdženti

Proizvodnja tekućih deterdženata je znatno jednostavnija i ima manje tehničkih zahtjeva nego proizvodnja praškastih deterdženata (sl.3). U mješalicu se dodaju sirovine određenim tempom i redosljedom uz odre- đenu količinu vode uz zagrijavanje i hlađenje prema potrebi. Izbor sirovi- na provodi se ovisno o željenim svoj- stvima gotovog deterdženta te o nji- hovoj međusobnoj kompatibilnosti i topljivosti u vodi. Recepture tekućih deterdženata moraju biti takve da, osim kvalitetnog učinka, osiguraju i stabilnost proizvoda u pogledu neraz- dvajanja, taloženja, gubitka ili promjene boje te mikrobiološke čistoće. U tu se svrhu dodaju sirovine koje se ne stavljaju u praškaste deterdžente, kao što su konzervansi, stabilizatori boje, hidrotropne tvari. Konzervansi čuvaju proizvod od napada mikroor- ganizama. Stabilizatori boje sprje- čavaju promjenu boje uslijed djelo- vanja svjetla ili ostalih sirovina. Hidrotropne tvari, kao etanol, izopropo- nol, urea, toluen sulfat i sl. povećavaju topljivost tenzida i sprječavaju ne- željeno taloženje, razdvajanje ili ne- željeni porast viskoznosti. Tekući deterdženti ne sadrže izbjeljivače kao univerzalni praškasti deterdženti, pa se najčešće koriste za specijalne namjene, primjerice pranje obojenog ili osjetljivog rublja. U novije vrijeme

postoje i univerzalni tekući deterdženti koji su bogati novim sastojcima, enzimima, koji omogućavaju uspješno pranje i bijelog rublja.

Tekući deterdženti se lakše doziraju bez prašenja i brže djeluju u kupelji za pranje. Pakiraju se u neprozirne boce, a poklopac im najčešće služi kao mjerica za doziranje [5-11].



Sl.3 Proizvodnja tekućeg deterdženta

2.4. Gel-kapsule

Javile su se kao varijacija razvoja tekućeg deterdženta (kao tablete za praškasti deterdžent) s mogućnošću jednokratnog doziranja. Gel se dozira u PVA vrećice koje imaju specifična svojstva topljivosti u vodi. Koncentrirani deterdženti koji se nalaze u vrećicama su ili bezvodni ili sadrže vrlo malo vode, tako da ne otapaju PVA vrećicu. Problem u proizvodnji gel-kapsula predstavlja moguće bušenje ili primjerice nepravilno zatvaranje vrećice, zbog čega dolazi do curenja deterdženta [6].

2.5. Pastozni deterdženti

Više ili manje viskozne paste dolaze na tržište kao pomoćna sredstva za pranje (pojačivači pranja) u obliku koncentrata tenzida. Važno je da dulje vrijeme ostanu homogene, odnosno da se komponente ne razdvoje. Pakiraju se u tube ili u kante s poklopcima. Ako su pakirani u tubu, važno je da se mogu istisnuti u neprekinutom tragu [6].

2.6. Krutine - sapuni

Mješavina koncentriranih sastojaka deterdženta može se uliti u kalupe i

sušiti ili ekstrudirati i rezati, čime se dobivaju npr. sredstva za lokalno uklanjanje mrlja. One se primjenjuju direktnim utrljavanjem samo na zaprljano mjesto na rublju i služe kao pojačivači u pranju zbog odabrane kombinacije anionskih tenzida i fosfatnih bildera [6]. Udio tenzida u sapunima varira od 10 - 15 % (jeftiniji) pa sve do 20 - 30 % (skuplji sapuni).

3. Uzorkovanje deterdženta

Loše uzorkovanje rezultira najvećom pogreškom analitičkog sustava, pa najveću pozornost treba posvetiti baš uzorkovanju. Uzorak mora biti homogen i reprezentativan, što znači da uzorak deterdženta mora imati sva obilježja deterdženta od kojeg je uzorkovan, te je kao takav mjerodavan. Intervali uzorkovanja moraju biti dovoljno kratki kako bi pokrili tijekom kontinuirane proizvodnje. Za kemijsku analizu deterdženta bitni su kemijski sastav, homogenost, stabilnost i sigurnost deterdženta. Homogenost uzorka deterdženta očituje se u zastupljenosti svih veličina čestica deterdženta. Stabilnost određuje vrijeme valjanosti sastojaka unutar uzorka pri kojem ne djeluje štetno po osoblje i okolinu, odnosno da je siguran [15].

Ovisno o tome kontrolira li se deterdžentu sastav, odnosno kvaliteta tijekom proizvodnje, ili sastav gotovog proizvoda, uzorkovanje se provodi prema dvjema normama:

- HRN ISO 8212:1997 - Sapuni i deterdženti - Postupci uzorkovanja tijekom proizvodnje (ISO 8212:1986) i
- HRN ISO 607:1998 - Površinski aktivne tvari i deterdženti - Metode razdjeljivanja uzorka (ISO 607:1980).

Neovisno o primijenjenoj normi, propisan je plan uzorkovanja koji sadrži: naslov, uvod, namjenu, polje uporabe, postupke ispitivanja, uvjete okoline, pakiranje i označavanje uzoraka i spremnika, mjere opreza pri skladištenju i transportu, zapisnik o uzorko-

vanju, te eventualne dodatne obavijesti korisniku.

Prema HRN ISO 8212:1997 uzimaju se uzorci iz pojedinih faza proizvodnje i kao takvi se kontroliraju.

Prema HRN ISO 607:1998 metode uzorkovanja razlikuju se ovisno o vrsti deterdženta, o jednokomponentnim ili višekomponentnim deterdžentima, o prašku, pasti ili tekućem deterdžentu. Neovisno o vrsti, velik uzorak deterdženta se smanjuje mehanički dok se ne postigne reprezentativan uzorak. Potrebno je analizirati veći broj uzoraka uz zahtjev da deterdžent ima besprijekorno praškasti ili tekući oblik. Kod uzorkovanja praškastih deterdženata primjenjuju se dva odjeljivača: konični i rotacijski. Kod koničnog odjeljivača uzorak se unosi u konus pa u vrlo tankom mlazu izlazi kroz vrh konusa i skuplja se u malom spremniku, dok kod rotacijskog uzorak pada u tankom mlazu na rotacijsku platformu koja ima 6 ili više jednakih spremnika za uzorke. Za uzorkovanje tekućeg deterdženta koristi se mješalica i odmjereno posuđe. Ako ima taloga u uzorku koristi se ručna ili mehanička mješalica. Promiješani uzorak direktno se uzorkuje pomoću pipete ili odmjerne tikvice. U slučaju nastanka pjene, uzorkuje se kad se pjena razide. Talog i gusta pasta se miješaju mikserom 2-3 minute dok se pasta ne homogenizira. Izmiksani uzorak uzorkuje se spatulom.

4. Kontrola sastava - kvalitete

Bez obzira na to radi li se o praškastom ili tekućem deterdžentu, analiza deterdženta provodi se ovisno o njegovom sastavu (tab.1). Postupci kemijske analize mogu se podijeliti u dvije glavne skupine - klasične metode kemijske analize u koje se ubrajaju gravimetrija i volumetrija, te instrumentalne metode koje zahtijevaju specijalne analitičke tehnike i opremu te često uključuju upotrebu računala. Instrumentalne metode se dijele u tri glavne skupine: *Optičke metode*, pri-

Tab.1 Metode analize sastava deterdženta

Metoda	Sastojak deterdženta
Gravimetrija	- anorganski sastojci - suhi ostatak, ugljikov dioksid, silicijev dioksid, magnezij, fosforov pentoksid, sulfati - organski sastojci topljivi u etanolu (površinski aktivne tvari – tenzidi (sapuni, neionski) i vlaga)
Volumetrija	alkalnost, natrijev oksid u sapunima, borat
Potencijometrija	fosfati, borati, kloridi, fluoridi, anionski, kationski i neionski tenzidi u vodama i deterdžentu, EDTA, TAED
Kompleksometrija	TAED, NTA, citrati, kalcij, magnezij, neionski tenzidi
Konduktometrija	sulfati, pH
Dvofazna titracija	kationski, anionski i neionski tenzidi, sapuni, perborat
Spektrofotometrija	perborat, fosfat, enzimi, alkilpoliglikozidi, polikarboksilati, elementi u tragovima, anionski i kationski u vodama
Kromatografija	polikarboksilati
Plamena fotometrija	natrij, kalij
Rendgenska difrakcijska analiza (XRD)	fosfati, zeoliti

mjerice AAS - atomska apsorpcijska i AES - Augerova elektronska spektroskopija; fluorescencija X-zrakama; UV-VIS, IR, masenu i NMR spektrometrija; *Metode separacije*, primjerice LC - tekućinska (HPLC - t.k. visoke učinkovitosti), GC - plinska, IC - ionska i TLC - tankoslojna kromatografija; te *Elektroanalitičke metode*, primjerice potencijometrija i dr. [16].

Analiza sastava deterdženta prema hrvatskim normama u svrhu kontrole kvalitete sustavno su prikazane u tab.2.

Osim navedene analize sastava deterdženta te analize i pročišćavanja otpadne vode za donošenje ocjene o kvaliteti deterdženta potrebno je odrediti i njegovu sposobnost pranja [7, 17-21].

5. Zakonska regulativa – Pravilnik o deterdžentima

Prema Pravilniku [2] „deterdžent“ jest svaka tvar ili smjesa koja sadrži sapune i/ili druge površinski aktivne tvari namijenjene za procese pranja i čišćenja. Deterdženti mogu biti u obliku kapljevine, praška, pasta, šipki, blokova, kalupom ili na drugi način oblikovanih komada, a stavljaju se na tržište ili se koriste u kućanstvu ili u profesionalne ili industrijske svrhe. Deterdžentom se smatraju i pomoćna smjesa za pranje namijenje-

na za namakanje (pretpranje), ispiranje ili izbjeljivanje odjeće i rublja u kućanstvu itd.; omekšivač za rublje namijenjen za mijenjanje opipa tkanine u procesima koji trebaju dopuniti pranje tkanine; smjesa za čišćenje namijenjena kao univerzalno sredstvo za čišćenje za uporabu u kućanstvu i/ili drugo čišćenje površina (npr. materijala, proizvoda, strojeva, mehaničkih naprava, prijevoznih sredstava i s njima povezane opreme, instrumenata, uređaja, itd.) te ostale smjese za čišćenje i pranje namijenjene za sve druge procese pranja i čišćenja.

Deterdženti i površinski aktivne tvari mogu se staviti na tržište samo ako su sukladni uvjetima, svojstvima i ograničenjima utvrđenim Pravilnikom o deterdžentima (NN 001/2011) i drugim posebnim propisima kojima se uređuju biocidni pripravci i opasne kemikalije. Sukladnost, svojstva i ograničenja pretežito se temelje na biološkoj razgradljivosti površinski aktivnih tvari (tab.4). Dvije glavne organizacije koje se brinu o ekološkom i toksikološkim učincima deterdženata su EPA (Environmental Protection Agency) u SAD-u i OECD – Organizacija za ekonomsku suradnju i razvoj (The Organisation for Economic Co-operation and Development) u Europi.

OECD smjernice za ispitivanje kemikalija sadrže oko 100 relevantnih međunarodno prihvaćenih metoda ispitivanja koje koriste državna tijela, industrija i neovisni laboratoriji za identifikaciju i karakterizaciju potencijalne opasnosti od novih i postojećih kemijskih tvari, pripravaka i smjesa. OECD smjernice za primjenu metoda ispitivanja biorazgradljivosti tenzida prihvatio je Europski parlament 12. ožujka 2004. [22] te su usvojene u Pravilniku o deterdžentima (NN 001/2011).

Valja istaknuti da se površinski aktivne tvari u deterdžentima smatraju biološki razgradljivima ako je biološka razgradljivost (mineralizacija) mjerena prema jednoj od gore navedenih metoda (tab.3) ispitivanja na razini od najmanje 60 % tijekom dvadeset osam dana. Ovaj se zahtjev temelji na stupnju i apsolutnoj razini biorazgradljivosti, te je nešto manje strog nego načelo „deset dana prozora“ koje se za deterdžente ne primjenjuje. Načelo „deset dana prozora“ temelji se na postojanosti, a zahtijeva dokaz „brze biorazgradljivosti“, pri čemu biorazgradljivost mora biti veći od 60 % unutar 10 dana, nakon što je prvih 10 % proizvoda već biološki razgrađeno.

Iako su među hrvatskim normama za analizu sastava deterdženta navedene

Tab.2 Hrvatske norme za analizu sastava deterdženta

Sastojak	Norma	Naziv norme
Anionski tenzidi	HRN ISO 2271:1998	Površinski aktivne tvari - Deterdženti - Određivanje anionske aktivne tvari ručnom ili mehaničkom dvofaznom titracijom (ISO 2271:1989)
	HRN ISO 2868:1998	Površinski aktivne tvari - Deterdženti - Anionska aktivna tvar stabilna prema kiseljoj hidrolizi - Određivanje količina u tragovima (ISO 2868:1973)
	HRN ISO 2869:1998	Površinski aktivne tvari - Deterdženti - Anionska aktivna tvar hidrolizirajuća uz lužnate uvjete - Određivanje hidrolizirajuće i nehidrolizirajuće anionske aktivne tvari (ISO 2869:1973)
	HRN EN ISO 2870:2009	Površinski aktivne tvari - Deterdženti - Određivanje anionski aktivne tvari koja hidrolizira i ne hidrolizira u kiselim uvjetima (ISO 2870:2009; EN ISO 2870:2009)
	HRN EN 14480:2008	Površinski aktivne tvari - Određivanje anionskih površinski aktivnih tvari - Metoda potencimetrijske dvofazne titracije (EN 14480:2004+AC:2006)
	HRN EN 14669:2008	Površinski aktivne tvari - Određivanje anionskih površinski aktivnih tvari i sapuna u deterdžentima i sredstvima za čišćenje - Metoda potencimetrijske dvofazne titracije (EN 14669:2005)
Sapuni	HRN ISO 4323:1997	Sapuni - Određivanje sadržaja klorida - Potencimetrijska metoda (ISO 4323:1977)
	HRN ISO 457:1997	Sapuni - Određivanje sadržaja klorida - Titrimetrijska metoda (ISO 457:1983)
Neionski tenzidi	HRN EN ISO 4320:1998	Neionske površinski aktivne tvari - Određivanje indeksa točke zamućenja - Volumetrijska metoda (ISO 4320:1977+Ispravak:1980; EN ISO 4320:1997)
	HRN ISO 1065:1998	Neionske površinski aktivne tvari pripravljene iz etilenoksida i smjese neionskih površinski aktivnih tvari - Određivanje točke zamućenja (ISO 1065:1991)
	HRN EN 1890:2008	Površinski aktivne tvari - Određivanje točke zamućenja neionskih površinski aktivnih tvari dobivene kondenzacijom etilen-oksida (EN 1890:2006)
	HRN EN 12836:2003	Površinski aktivne tvari - Određivanje vodenoga broja alkoksiliranih proizvoda (EN 12836:2002)
	HRN ISO 4326:1999	Neionske površinski aktivne tvari - Polietoksilirani derivati - Određivanje hidroksilnog broja - Metoda s anhidridom octene kiseline (ISO 4326:1980)
	HRN ISO 4327:1999	Neionske površinski aktivne tvari - Polialkoksilirani derivati - Određivanje hidroksilnog broja - Metoda s anhidridom ftalne kiseline (ISO 4327:1979)
	HRN ISO 2268:1999	Površinski aktivne tvari (neionske) - Određivanje polietilenglikola i neionske aktivne tvari (adukti) - Weibullova metoda (ISO 2268:1972)
	HRN ISO 2270:1999	Neionske površinski aktivne tvari - Polietoksilirani derivati - Jodometrijsko određivanje etilenoksidnih skupina (ISO 2270:1989)
	HRN EN 12139:2001	Površinski aktivne tvari - Određivanje sadržaja ukupnog polietilenglikola neionskih površinski aktivnih tvari (EO adukti) HPLC/GPC metodom (EN 12139:1999)
	HRN EN 12582:2001	Površinski aktivne tvari - Određivanje sadržaja polietilenglikola prema molarnoj masi u neionskim površinski aktivnim tvarima (etoksilirani) HPLC/ELSD metodom (EN 12582:1999)
	HRN ISO 4322:1998	Neionske površinski aktivne tvari - Određivanje sulfatnog pepela - Gravimetrijska metoda (ISO 4322:1977)
	HRN EN ISO 8799:2009	Površinski aktivne tvari - Sulfatirani etoksilirani alkoholi i alkilfenoli - Određivanje sadržaja nesulfatirane tvari (ISO 8799:2009; EN ISO 8799:2009)
Kationski tenzidi	HRN EN ISO 2871-1:2010	Površinski aktivne tvari - Deterdženti - Određivanje sadržaja kationske aktivne tvari - 1. dio: Kationska aktivna tvar visoke molekulske mase (ISO 2871-1:2010; EN ISO 2871-1:2010)
	HRN EN ISO 2871-2:2010	Površinski aktivne tvari - Deterdženti - Određivanje sadržaja kationske aktivne tvari - 2. dio: Kationska aktivna tvar niske molekulske mase (između 200 i 500) (ISO 2871-2:2010; EN ISO 2871-2:2010)
	HRN EN 14668:2008	Površinski aktivne tvari - Određivanje kvarternih amonijevih površinski aktivnih tvari u sirovinama i formuliranim proizvodima - Metoda potencimetrijske dvofazne titracije (EN 14668:2005+AC:2006)
	HRN EN 14881:2008	Površinski aktivne tvari - Određivanje sadržaja N-(3-dimetilaminopropil)-alkilamida u alkilamidopropil betainima - Metoda plinske kromatografije (EN 14881:2005)
	HRN EN 15109:2008	Površinski aktivne tvari - Određivanje sadržaja aktivne tvari alkilamidopropil betaina (EN 15109:2006)

Bilderi	HRN ISO 4325:1998	Sapuni i deterdženti - Određivanje sadržaja kelatnog sredstva - Titracijska metoda (ISO 4325:1990)
	HRN ISO 4313:1998	Praškovi za pranje - Određivanje sadržaja ukupnog fosforovog (V) oksida - Gravimetrijska metoda s kinolinfosfomolibdatom (ISO 4313:1976)
Posrednik otapanja	HRN EN 14667:2008	Površinski aktivne tvari - Određivanje otapala niskog vrelišta u tekućim formulacijama - Metoda plinske kromatografije (EN 14667:2005)
	HRN EN 14981:2008	Površinski aktivne tvari - Određivanje sadržaja otapala s visokim vrelištem u tekućim deterdžentima s GLC (EN 14981:2006)
Kemijsko bjelilo	HRN ISO 6835:1998	Površinski aktivne tvari - Prašak za pranje - Određivanje sadržaja ukupnog bora - Titracijska metoda (ISO 6835:1981)
	HRN ISO 4321:1999	Praškovi za pranje - Određivanje sadržaja aktivnoga kisika - Titracijska metoda (ISO 4321:1977)
Aktivator bijeljenja	HRN EN 14666:2008	Površinski aktivne tvari - Određivanje sadržaja tetraacetil-etilen diamina (TAED) u TAED granulama - Metoda plinske kromatografije (EN 14666:2005)
Inhibitor korozije; Stabilizator	HRN ISO 8215:1998	Površinski aktivne tvari - Praškovi za pranje - Određivanje sadržaja ukupnog silicija - Gravimetrijska metoda (ISO 8215:1985)
Anorganske soli	HRN ISO 8214:1998	Površinski aktivne tvari - Praškovi za pranje - Određivanje anorganskih sulfata - Gravimetrijska metoda (ISO 8214:1985)
	HRN EN 14880:2008	Površinski aktivne tvari - Određivanje sadržaja anorganskog sulfata u anionskim površinski aktivnim tvarima - Metoda potencimetrijske titracije olovnom ion selektivnom elektrodom (EN 14880:2005)
Pomoćna sredstva	HRN ISO 2272:1998	Površinski aktivne tvari - Sapuni - Određivanje malog sadržaja slobodnog glicerola molekulskom apsorpcijskom spektrometrijom (ISO 2272:1989)
	HRN EN 12974:2001	Površinski aktivne tvari - Određivanje sadržaja 1,4-dioksana u alkiletoksisulfatnim proizvodima GLC/head space postupkom (EN 12974:1999)
Regulator pjene	HRN ISO 696:1998	Površinski aktivne tvari - Mjerenje moći pjenjenja - Modificirana Ross-Miles metoda (ISO 696:1975)
	HRN EN 12728:2001	Površinski aktivne tvari - Određivanje moći pjenjenja - Metoda udaranja perforiranim diskom (EN 12728:1999)
	HRN EN 13996:2005	Površinski aktivne tvari - Moć pjenjenja i moć suzbijanja pjene - Metoda turbinskog miješanja (EN 13996:2002)
	HRN EN 14371:2008	Površinski aktivne tvari - Određivanje pjenjenja i stupnja pjenjenja - Metoda cirkulacijskim testom (EN 14371:2004)
pH	HRN ISO 4314:1998	Površinski aktivne tvari - Određivanje slobodnih lužina ili slobodnih kiselina - Titracijska metoda (ISO 4314:1977)
	HRN ISO 4315:1997	Površinski aktivne tvari - Određivanje alkalnosti - Titrimetrijska metoda (ISO 4315:1977)
	HRN ISO 4316:1997	Površinski aktivne tvari - Određivanje pH-vrijednosti vodenih otopina - Potencimetrijska metoda (ISO 4316:1977)
Udio vode	HRN ISO 4318:1997	Površinski aktivne tvari i sapuni - Određivanje sadržaja vode - Metoda azeotropске destilacije (ISO 4318:1989)
	HRN ISO 672:1997	Sapuni - Određivanje sadržaja vlage i hlapljivih tvari - Metoda sušenja (ISO 672:1978)
Gustoća	HRN ISO 697:1998	Površinski aktivne tvari - Praškovi za pranje - Određivanje prividne gustoće - Metoda mjerenja mase danog obujma (ISO 697:1981)

norme za analizu tenzida prema OECD „Predloženoj metodi za utvrđivanje biološke razgradljivosti površinski aktivnih tvari u sintetičkim deterdžentima“ navedenoj u Pravilniku o deterdžentima (NN 001/2011),

površinski aktivne tvari se utvrđuju u skladu s drugim metodama i normama (tab.4). Pravilnik o deterdžentima (NN 001/2011), koji je usvojen prema smjernicama Europske Unije C92E

(16.4.2004.) navodi kako nema međunarodne norme za analizu kationskih i amfoternih tenzida pa se primjenjuju DIN 38409 i metoda Oranž II [23], ipak postoje odgovarajuće norme, primjerice HRN EN

Tab.3 Norme i propisi vezani uz biološku razgradljivost površinski aktivne tvari - deterdženta prema Pravilniku o deterdžentima [2]

Ispitivano svojstvo	Norma	Naziv norme
Primarna biološka razgradljivost površinski aktivne tvari	<i>Kriterij prolaza za ispitivanje primarne biološke razgradljivosti razina je najmanje 80 %</i>	
	Tehničko izvješće OECD [22]	„Predložena metoda za utvrđivanje biološke razgradljivosti površinski aktivnih tvari u sintetičkim deterdžentima“
	HRN EN ISO 11734:2000	Kakvoća vode – Procjena potpune aerobne biološke razgradljivosti organskih tvari u stabiliziranome mulju – Metoda mjerenja proizvodnje bioplina (ISO 11734:1995, EN ISO 11734:1998).
Konačna biološka razgradljivost površinski aktivne tvari	<i>Površinski aktivne tvari u deterdžentima smatraju se biološki razgradljivima ako je biološka razgradljivost najmanje 60 % tijekom dvadeset osam dana.</i>	
	HRN EN ISO 14593:2008	Kakvoća vode - Procjena potpune aerobne biološke razgradnje organskih tvari u vodi - Metoda određivanja anorganskog ugljika u začepjenim tikvicama (test CO ₂ u atmosferi). (ISO 14593:1999; EN ISO 14593:2005)
	HRN EN ISO 9439:2000	Kakvoća vode - Procjena potpune aerobne biološke razgradljivosti organskih tvari u vodi – Metoda određivanja nastalog ugljikova dioksida. (ISO 9439:1999, EN ISO 9439:2000)
	HRN EN ISO 10707:2000	Kakvoća vode - Procjena potpune aerobne biološke razgradnje organskih tvari u vodi - Metoda određivanja biokemijske potrošnje kisika (test u zatvorenim bocama). (ISO 10707:1994; EN ISO 10707:1997).
	HRN EN ISO 9408:2002	Kakvoća vode – Procjena potpune aerobne biološke razgradljivosti organskih tvari u vodi određivanjem potrošnje kisika u zatvorenome respirometru. (ISO 9408:1999, EN ISO 9408:1999)
	HRN ISO 10708:2000	Kakvoća vode – Procjena potpune aerobne biološke razgradnje organskih tvari u vodi – Određivanje biokemijske potrošnje kisika u zatvorenim bocama s dvije faze. (ISO 10708:1997)
	HRN EN ISO 7827:2005	Kakvoća vode - Procjena potpune aerobne biološke razgradljivosti organskih tvari u vodi - Metoda određivanja otopljenoga organskog ugljika (OOU). (ISO 7827:1994; EN ISO 7827:1995)

Tab.4 Propisi i norme za određivanje tenzida prema OECD smjernicama (C64E/553) prihvaćene u Pravilniku o deterdžentima (NN 001/2011)

Anionski tenzidi	<i>Analizom s metilenskim modrilom (MBAS)</i>	
	HRN EN 903:2002	Kakvoća vode - Određivanje anionskih tenzida mjerenjem indeksa metilenskog modrila (MMAT) (EN 903:1993)
Neionski tenzidi	<i>Metodom bizmutne aktivne tvari (BiAS)</i>	
	HRN ISO 7875-2:1998	Kakvoća vode - Određivanje tenzida - 2. dio: Određivanje neionskih tenzida s Dragendorffovim reagensom (ISO 7875-2:1984)
Kationski tenzidi	<i>Analizom disulfinskom modriilo-aktivnom tvari (DBAS)</i>	
	DIN 38 409 – Teil 20 (1989)	Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) Bestimmung der disulfinblau-aktiven Substanzen (Učinak i svojstva tvari (Grupa H) - Određivanje disulfinskom modriilo aktivnom tvari)
Amfoterni tenzidi	<i>Ako nema kationskih tenzida</i>	
	DIN 38 409 Teil 20 (1989)	<i>U prisustvu kationskih tenzida</i> metoda Oranž II* [23]

*Literatura je dana samo za metodu Oranž II jer jedina nije normirana

ISO 2871-1:2010 i HRN EN ISO 2871-2:2010. Osim toga, Pravilnik o deterdžentima (NN 001/2011) propisuje za sve površinski aktivne tvari koje se ne mogu odrediti prema nave-

denim metodama ispitivanja, ili ako se čini primjerenijim radi učinkovitosti ili točnosti, potrebno je primijeniti odgovarajuće specifične instrumentalne analize kao što su visoko-

učinkovita tekućinska kromatografija (HPLC) ili plinska kromatografija (GC). Nažalost, u Pravilniku o deterdžentima (NN 001/2011) nisu uvrštene poten-

ciometrijske metode za analizu iz vodenog medija. Postoje hrvatske norme koje propisuju metode potenciometrijske dvofazne titracije za anionske (HRN EN 14480:2008, HRN EN 14669:2008) i kationske tenzide (HRN EN 14668:2008), ali se kao i u ručnim metodama koristi toksično organsko otapalo. Potenciometrijsko određivanje ionskih i neionskih tenzida za analizu iz vodenog medija primjenom tenzid selektivnih elektroda u budućnosti će u potpunosti zamijeniti ekološki nepovoljne dvofazne titracije [12, 24-28]. Primjenom tenzid selektivnih elektroda krajnja točka titracije nije vizualno određena promjenom boje indikatora, već promjenom potencijala elektrode, a metoda je automatizirana i reproducibilna. Ovom metodom moguće je potpuno izbjeći uporabu toksičnih organskih otapala, jer se potenciometrijski mjeri iz vodene otopine ili direktno iz otpadne vode, pa nema ni problema s njihovim skladištenjem i otpadom [12, 24-28].

SAD su već normizirale ove metode:

1. ASTM D 4251-89 – *Standard Test Method for Active Matter in Anionic Surfactant by Potentiometric Titration* (Standardna test metoda za određivanje aktivne tvari u anionskom tenzidu potenciometrijskom titracijom)
2. ASTM D 5070-90 - *Standard Test Method for Synthetic Quarternary Ammonium Salts in Fabric Softeners by Potentiometric Titration* (Standardna test metoda za određivanje sintetskih kvaternih amonijevih soli u omekšivačima potenciometrijskom titracijom), a pitanje je dana kada će potenciometrijske metode određivanja tenzida iz vodenog medija i u Europi u potpunosti zamijeniti druge analitičke metode jer su ekonomski i ekološki prihvatljivije.

Prilog VII. Pravilnika o deterdžentima [2] odnosi se na *Označavanje i podatke o sastavu deterdženta*. Za pakiranje deterdženta u prodaji za široku

potrošnju vezano za označavanje, primjenjuje se sljedeće:

Rasponi masenih postotaka:

- manje od 5 % (<5%),
- 5 % ili više, ali manje od 15 % (5-15%),
- 15 % ili više, ali manje od 30 % (15-30%),
- 30 % i više (30%),

primjenjuju se za označavanje sadržaja sljedećih sastojaka ako se oni dodaju u koncentraciji većoj od 0,2%: fosfati, fosfonati, anionske površinski aktivne tvari (anionski tenzidi), kationske površinski aktivne tvari (kationski tenzidi), amfoterne površinski aktivne tvari (amfoterni tenzidi), neionske površinski aktivne tvari (neionski tenzidi), izbjeljivači na bazi kisika, izbjeljivači na bazi klora, EDTA (etilen diamino tetra acetati), NTA (nitrilotriacetati), fenoli i halogenirani derivati fenoli, paradiklorbenzen, aromatski ugljikovodici, alifatski ugljikovodici, halogenirani ugljikovodici, sapun, zeoliti, polikarboksilati.

Neovisno o koncentraciji, ako su dodane, navode se sljedeće vrste sastojaka: enzimi, dezinficijensi, optička bjelila te mirisi.

Konzervansi se, ako su dodani, navode neovisno o koncentraciji, koristeći nomenklaturu gdje je to moguće prema posebnom propisu za kozmetičke proizvode. Alergeni - sastojci mirisa, ako su dodani u koncentracijama koje prelaze 0,01% masenih postotaka, navode se prema nomenklaturi prema posebnom propisu za kozmetičke proizvode.

Literatura:

- [1] A.I.S.E., The International Association for Soaps, Detergents and Maintenance Products is the official representative body of this industry in Europe, <http://www.aise.eu>; pristupljeno: 19.10.2012.
- [2] Pravilnik o deterdžentima, Narodne novine NN 001/2011; http://hidra.srce.hr/arhiva/263/65204/narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2011_01_1_5.html; pristupljeno: 19.10.2012.

- [3] Soljačić I., L. Čavara: Deterdženti za pranje tekstila, *Tekstil* 48 (1999.) 10, 498-504
- [4] Nuber M. i sur.: Noviji razvoj deterdženata za kućanstva, *Tekstil* 49 (2000.) 4, 167-173
- [5] Soljačić, I., T. Pušić: Njega tekstila, Čišćenje u vodenim medijima, *Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb*, 2005.
- [6] Zoller U., P. Sosis: *Handbook of detergents, Part F: Production*, Chapter 19, CRC Press by Taylor & Francis Group, New York, 2009, 323-363
- [7] Pušić T. i sur.: Primarni učinak praškastog i tekućeg deterdženta u pranju; *Tekstil* 55 (2006.) 1, 1-6
- [8] Smulders E.: *Laundry detergents*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2002, 98-138
- [9] Smulders E. et al.: *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel*, Tenside, surfactants, detergents 34 (1997) 6, 386-392
- [10] Palicka J.: *Heavy-Duty Liquid Detergent*, JAOCS (1983) 9, 1704
- [11] Karsa D.: *The Development of Household Detergents in Western Europe*, Rev. Prog. Coloration 20 (1990) 70-76
- [12] Pušić T. i sur.: Kvantitativno određivanje tenzida u deterdžentima potenciometrijskom titracijom, *Tekstil* 52 (2003.) 9, 467-473
- [13] Puchta R., W. Grunewalder: *Textilpflege, Waschen und Chemisch-reinigen*, Scheiele und Schon, Berlin 1973, 45-101
- [14] Paić N.: *Analitika površinsko aktivnih tvari*, *Tekstil* 29 (1980.) 11, 801-817
- [15] Kaštelan-Macan M.: *Kemijska analiza u sustavu kvalitete*, Školska knjiga, Zagreb, 2003., 127-150
- [16] Vojnović B., Lj. Bokić: *Odabir analitičkih metoda za određivanje stupnja onečišćenja otpadnih voda nakon procesa pranja*, Zbornik radova 2. stručnog skupa Njega tekstilija i odjeće – kemijsko čišćenje i pranje, aktualna problematika, Hrvatska obrtnička komora, Zagreb, 2004, CD-ROM 1-4

- [17] Kay Obendorf S.: *Microscopy to Define Soil, Fabric and Detergent Formulation Characteristics that Affect Detergency: A Review*, *AATCC Review* 4 (2004) 1, 17-23
- [18] Mikolkova A., B. Antoškova: Evaluation of Biodegradability of Washing and Cleaning Agents according to OECD Methods, *Vlakna a textile* 9 (2002) 3, 92-98
- [19] Petrić I. i sur.: Pročišćavanje otpadnih voda u praonicama rublja pomoću aktivnog ugljena, *Tekstil* 51 (2002.) 10, 463-469
- [20] Petrić I. i sur.: Upotreba naprednih tehnologija za pročišćavanje otpadnih voda u praonicama rublja, *Tekstil* 52 (2003.) 9, 455-462
- [21] Simonić M. i sur.: Primjenjivost ekspanzijske flotacije kao metode za pročišćavanje otpadnih voda bolničke praonice rublja, *Tekstil* 53 (2004.) 10, 510-514
- [22] P5_TA(2003)0184: Detergents, Official Journal of the European Union, 12.3.2004., C64E; 540-576
- [23] Boiteux J.P.: Dosage colorimétrique d'agents de surface amphoterés et étude du compartement d'une alkyl amido betaine en milieu naturel, *La Revista italiana delle sostanze grasse* Y, 61 (1984) 9, 491-495.
- [24] Schulz R.: Titrimetric Determination of Surfactants and Pharmaceuticals, Metrohm Ltd., CH-Herisau, Switzerland, 1999
- [25] Schulz R.: Determination of ionic surfactants in cosmetic products, Metrohm Monograph, Metrohm Ltd., CH-Herisau, Switzerland, 1994
- [26] Epton S.R.: New method for the rapid titrimetric analysis of sodium alkyl sulfates and related compounds, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948), 226-230
- [27] Schramm L.L., E.N. Stasiuk, D.G. Marangoni: Surfactants and their applications, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, 99 (2003), 3-48
- [28] Pušić T. et al.: Adsorption and Desorption of Ionic Surfactants; Tenside, surfactants, detergents 47 (2010) 3, 173-178

SUMMARY

Procedures of production, sampling and analysis of detergents

A. Tarbuk, T. Pušić, T. Dekanić

This paper deals with production procedures of detergents in powder, liquid, gelous and solid forms. Importance of detergent sampling in analytical approach is highlighted as well as analytical methods according to national and international norms. Market placing, general production conditions, rights, duties and powers of authorities related to detergents are described through a national Regulation, harmonized with European Commission.

Key words: detergents, sampling, production, analysis, standards

University of Zagreb, Faculty of Textile Technology

Department of Textile Chemistry and Ecology

Zagreb, Croatia

e-mail: tpusic@ttf.hr

Received March 2, 2013

Verfahren zur Produktion, Probenahme und Analyse von Waschmitteln

Der Artikel befasst sich mit Produktionsverfahren von Waschmitteln in Pulver-, Flüssigkeits-, Gel- und Festkörperformen. Die Wichtigkeit von Probenahmen von Waschmitteln in der analytischen Herangehensweise sowie analytische Methoden gemäß nationalen und internationalen Normen werden hervorgehoben. Die Vermarktung von Waschmitteln, allgemeine Herstellungsverhältnisse, Rechte, Pflichten und Zuständigkeiten von den Behörden, die auf Waschmittel bezogen sind, sind durch eine nationale Regelung über Waschmittel beschrieben, die mit der Europäischen Kommission übereinstimmt.