

Maßnahmen zur Einhaltung des Phosphorgrenzwerts für Maschinengeschirrspülmittel ab 1. Januar 2017

Arbeitsgruppe Ad hoc AG „Phosphorbestimmung in Gemischen“ im Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e. V.*

Abstract

Die Detergenzienverordnung (EG) Nr. 648/2004 schreibt durch die Änderungsverordnung (EU) Nr. 259/2012 im Anhang VIa vor, dass ab dem 1. Januar 2017 nur noch Maschinengeschirrspülmittel für Privatverbraucher in den Verkehr gebracht werden dürfen, die weniger als 0,3 Gramm Phosphor pro Standarddosierung (Bezug: 12 Gedecke normal verschmutzten Geschirrs) enthalten.

Der Verkauf von Maschinengeschirrspülmitteln, die bis zum 31. Dezember 2016 im Sinne der Detergenzien-Verordnung in den Verkehr gebracht worden sind und noch 0,3 Gramm Phosphor oder mehr pro Standarddosierung enthalten, ist auch über den 1. Januar 2017 hinaus ohne Einschränkung möglich. Dies gilt sowohl für die Abgabe an Endverbraucher im Einzelhandel als auch für Produkte, die von ihrem Hersteller bereits an eine andere Firma abgegeben worden sind und noch im Lager stehen.

Zur Einhaltung der Phosphorbeschränkung in Maschinengeschirrspülmitteln empfiehlt der Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e. V. den Herstellern bestimmte Maßnahmen, um kostenintensive und aufwendige Methoden zu vermeiden.

Ab dem 1. Januar 2017 gilt im Europäischen Wirtschaftsraum (EWR) [1] die Phosphorbeschränkung von 0,3 g Phosphor pro Standarddosierung für maschinelle Geschirrspülmittel für Privatverbraucher gemäß Detergenzien-Verordnung (EG) Nr. 648/2004 (DetVO).

Schutzziel dieser Bestimmung ist es, den Phosphateintrag in die Oberflächengewässer und die dadurch entstehenden Kosten zur Eliminierung des Phosphors in Kläranlagen zu senken [2]. Die DetVO schreibt keine Maßnahmen zur Einhaltung des Phosphorgrenzwerts vor. Daher liegt es in der Verantwortung

des Herstellers von Maschinengeschirrspülmitteln eine geeignete Maßnahme anzuwenden.

Der Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e. V. (IKW) empfiehlt den Herstellern von maschinellen Geschirrspülmitteln die folgenden Maßnahmen zur Einhaltung der Phosphorbeschränkung:

1. Kontrolle des Gesamtgehaltes an Phosphor durch In-Prozesskontrolle mit Hilfe von Wägeprotokollen im Rahmen qualitätssichernder Maßnahmen (s. Fehlerbetrachtung in **Tab. 1**).



sofw
journal
powered by SOFW

Foto: robert/fotolia.com

Anzeigenservice

Robin Jung
Tel: +49 8281 79940-41
Fax: +49 8281 79940-50
✉ robin.jung@sofw.com



Verlag für chemische Industrie H. Ziolkowsky GmbH, Alte Schule Burg, Dorfstrasse 40, 86470 Thannhausen, Germany



2. Kontrolle des Phosphorgehalts der Rohstoffe durch geeignete Analysemethoden oder Zertifikate von Rohstofflieferanten.
3. Nur in besonderen Fällen: Kontrolle des Phosphorgehalts im Fertigprodukt durch geeignete analytische Methoden, z. B. bei Prozessumstellungen (s. Fehlerbetrachtung in **Tab. 2**).

Durch die Kontrolle der Einwaage wird der Grenzwert 0,3 g Phosphor/Standarddosierung innerhalb einer Produktionskampagne verlässlich eingehalten (s. Fehlerbetrachtung in **Tab. 1**). Damit wird das Schutzziel der DetVO erreicht (s. Berechnung zur Einhaltung des maximalen Phosphorgehalts mit Hilfe einer Beispielrezeptur in der **Anlage I**).
Fertigproduktanalysen haben aufgrund komplexer Zusammensetzungen grundsätzlich eine geringere Zuverlässigkeit

(s. Fehlerbetrachtung in **Tab. 2**). In der Anlage II wird eine Auswahl von Analysemethoden zur Gesamtphosphorbestimmung gegeben.

Die Vor- und Nachteile der Qualitätssicherung werden durch In-Prozesskontrolle und nachgelagerter Analyse des Fertigproduktes anhand möglicher Fehlerquellen und Wahrscheinlichkeiten des Fehlereintritts in **Tab. 1** und **Tab. 2** gegenübergestellt.

Referenzen

- [1] Der Europäische Wirtschaftsraum (EWR) besteht aus den EU-Mitgliedsstaaten sowie Island, Liechtenstein und Norwegen.
- [2] Erwägungsgrund 1 der Änderungs-Verordnung (EU) Nr. 259/2012 in Bezug auf die Verwendung von Phosphorverbindungen in für private Verbraucher bestimmten Wasch- und Maschinengeschirrspülmitteln

	Aspekt	Erläuterungen	mögliche Fehlerquellen	Wahrscheinlichkeit des Fehlers
1	Phosphorgehalt in den Rohstoffen	Durch geeignete Analysemethoden oder Zertifikate von Rohstofflieferanten	Fehlerhafte Spezifikation des Lieferanten, fehlerhafte eigene Messung	sehr gering
2	Einwaage der Rohstoffe	Einwaagewert wird bei kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Dosierung der Rohstoffe erhalten.	Fehlende Qualitätssicherung (z. B. nicht geeichte Waage), Verwechslungen der Rohstoffe	sehr gering
3	Jeweilige Toleranzgrenze der Einwaage	Tolerierte Prozessabweichungen	Dauerhaftes Dosieren der phosphorhaltigen Rohstoffe an der oberen Toleranzgrenze der Einwaage	gering (kann kompensiert werden durch Berücksichtigung der Maximalmengen der phosphorhaltigen Rohstoffe)
4	Ziel und Maximalgehalt an Phosphor im Endprodukt	Ziel ist die gewünschte Masse an Phosphor im Fertigprodukt. Der Maximalgehalt ist die zu erwartende Masse an Phosphor durch Prozessabweichungen.	Rechenfehler	sehr gering

Tab. 1 Fehlerbetrachtung bei In-Prozesskontrolle mit Hilfe von Wägeprotokollen

	Aspekt	mögliche Fehlerquellen	Wahrscheinlichkeit des Fehlers
1	Probenahme	Fehlende Repräsentanz (besonders bei Feststoffen)	sehr hoch
2	Aufbewahrung	Veränderung der Einwaage durch Massenänderung bei unportionierter Ware (Hygroskopie/Zersetzung)	gering
3	Probenvorbereitung (Einwaage, Lösen/Aufschließen)	Inhomogenität, Wägefehler, unvollständiger Aufschluss, Kontamination	hoch
4	Bestimmungsmethode / Auswertung	Matrixeffekte, Kalibrierfehler, Mess- und Rechenfehler	mittel

Tab. 2 Fehlerbetrachtung bei Kontrolle durch Analysen im Fertigprodukt

Anlage I: Berechnung zur Einhaltung des maximalen Phosphorgehalts mit Hilfe einer Beispielrezeptur*

		Inhaltsstoff einer Beispielrezeptur	Waagen & Prozessbandbreite		Phosphor			
[%]	[g]	Toleranz [g]	[%]	max [g]	Anteil [%]	[g/dose]	max [g/dose]	
30	6	Natriumcitrat	± 0,3	2	6,42	0,01	0,0006	0,000642
33,5	6,7	Natriumcarbonat	± 0,38	2	7,169	0,01	0,00067	0,0007169
7	1,4	Natriumpercarbonat <i>(falls Coating phosphorhaltig)</i>	± 0,07	2	1,498	0,25	0,0035	0,0037
5	1	Natriumphosphonat	± 0,05	2	1,07	21	0,21	0,2247
3	0,6	ggf. Tabletten-Recycling[#]	± 0,03	2	0,642	10	0,06	0,0642
2	0,4	TAED	± 0,02	2	0,428	0,01	0,00004	0,0000428
10	2	Natriumdisilikat	± 0,1	2	2,14	0,01	0,0002	0,000214
2	0,4	Nichtion. Tensid	± 0,02	2	0,428	0,01	0,00004	0,0000428
1,5	0,3	Enzyme	± 0,02	2	0,321	0,01	0,00003	0,0000321
6	1,2	Polycarboxylate	± 0,06	2	1,284	0,01	0,00012	0,0001284
100	20	theoretisches Maximalgewicht einer Tablette:			21,4		0,275 Phosphor (Zielwert)	0,294 Phosphor (Maximalwert)

* abgeleitet von IEC D: Rezepturvorschlag (Pulver) für DIN EN 50242

falls (noch) phosphathaltige Produkte mit 1,3 % Natrium-Triphosphat (NaTPP) recycelt werden (10 % Phosphor = 40 % Phosphat)

Erläuterung

Die in **roter Schrift** aufgeführten Inhaltsstoffe enthalten ggf. bestimmungsgemäß Phosphor. Die anderen Inhaltsstoffe enthalten ggf. Phosphor-Spuren, die unter Annahme eines „worst-case“-Szenarios mit 0,01 Gew.-Prozent Phosphor in die Berechnung einfließen.

Anlage II: Auswahl der Analysemethoden zur Gesamtphosphorbestimmung

	Methode	Merkmal	Phosphor-Bestimmungsgrenze (bezogen auf Fertigprodukt – Dosierung 20 g)	Aufwand	Dienstleister verfügbar
Nasschemische Methode mit photometrischer Bestimmung	ASTM D820	Nicht zerstörungsfrei; teilweise gestört durch Proben-Matrixeffekte	1000 ppm = 0,1 %, (0,02 g/20 g)	hoch: analytische Erfahrung in dem Bereich unbedingt notwendig; Instrumenten- und Reagenzienkosten relativ niedrig.	ja, weithin verfügbar
ICP-OES (Induktiv gekoppeltes Ionenplasma mit optischer Emissionsspektroskopie)	DIN EN 11885: 2009-09	Nicht zerstörungsfrei; Mullelementanalyse möglich	100 ppm = 0,01 %, (0,002g/20 g); eventuell 10 ppm, (0,0002 g/20 g)	gering: aufwändige Validierung der Probenaufbereitung notwendig, um eine Eignung für Detergenzien sicherzustellen; sehr hoher Aufwand zur Bereitstellung der instrumentellen Analytik; kostengünstig durchzuführen.	ja, weithin verfügbar
RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse)	DIN 51418-1:2008-08 (allgemeine Norm zur Anwendung von RFA)	Zerstörungsfrei; Mullelementanalyse möglich	100 ppm = 0,01%, (0,002 g/20 g); eventuell 10 ppm, (0,0002 g/20 g)	sehr gering: relativ hoher Aufwand zur Kalibrierung erforderlich; schnell durchzuführen; mittelhoher finanzieller Aufwand.	ja, verfügbar

Kontakt

Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW)
 Bereich Haushaltspflege
 Mainzer Landstraße 55 | 60329 Frankfurt am Main | Germany
 Tel.: 069 2556-1324 | Fax: 069 237631
 Email: info@ikw.org | www.ikw.org