de secado de cristal llenas de gel de sílice recién activado con un indicador de humedad.

El sistema de borboteo y el sistema de secado están conectados en serie con la estufa de vacío [2(a).2.2] y las columnas de secado entre la estufa y el sistema de borboteo.

2(a).2.6 Desecador, provisto de gel de sílice recién activado (o de un desecante equivalente) y con un indicador de humedad.

2(a).2.7 Balanza analítica.

2(a).2.8 Baño de agua hirviendo.

2(a).3 Reactivos.–Arena de mar, lavada en ácido, luego en agua hasta eliminar el ácido y después calcinada.

2(a).4 Procedimiento:

2(a).4.1 Preparación de la cápsula para pesar:

Poner de 25 a 35 gramos de arena de mar [2(a).3] en una cápsula para pesar [2(a).2.1] con una varilla de vidrio [2(a).2.2] y pesar. Introducir la cápsula con la arena de mar, su tapa y la varilla en la estufa de vacío [2(a).2.3].

La tapa deberá estar colocada al lado de la cápsula para que todas las superficies estén expuestas al secado.

Retirar la cápsula y su contenido, así como la tapa, de la estufa e introducirla en un desecador [2(a).2.6].

Dejar enfriar y pesar la cápsula, su contenido y su tapa con una aproximación de 0,1 miligramos.

Repetir hasta obtener un peso constante (M_0).

2(a).4.2 Toma de ensayo: Levantar la tapa de la cápsula preparada [2(a).3.1]. Introducir (lo más rápidamente posible) una porción de muestra que contenga materia seca entre 0,1 y 1 gramo. Pesar con una aproximación de 0,1 miligramos la cápsula, su contenido y la muestra de ensayo, y su tapa (M_2).

2(a).4.3 Mezclar cuidadosamente la arena de mar y la muestra con la varilla de vidrio [2(a).2.2]. Si la mezcla no se efectúa bien, añadir un poco de agua para facilitar la operación.

Calentar en el baño de agua [2(a).2.8] agitando de cuando en cuando hasta obtener una mezcla arenosa perfectamente homogénea. Si la mezcla tiende a aglomerarse o a formar una costra, remover o fraccionar constantemente para prevenir cualquier aglomeración.

2(a).4.4 Introducir la cápsula provista de su tapa en la estufa de vacío por separado [2(a).2.3].

2(a).4.5 Cerrar la estufa y reducir lentamente la presión (por lo menos de dos a dos minutos y medio) hasta 5,0 ± 0,1 kPa.

2(a).4.6 Dejar que penetre el aire seco en la estufa a través del sistema de columnas y de borboteo [2(a).2.5] a un ritmo de alrededor de una burbuja por segundo como se observa en el líquido del sistema de borboteo.

2(a).4.7 Secar en la estufa de vacío a 70 ± 1 °C durante dieciséis ± media horas manteniendo la corriente de aire.

2(a).4.8 Al terminar el secado, dejar entrar lentamente el aire en la estufa (dos a tres minutos) para evitar cualquier turbulencia que pudiera ocasionar la pérdida de una parte de la muestra contenida en la cápsula. Volver a poner la tapa sobre la cápsula correspondiente; introducir la cápsula tapada en el desecador (2.2.6) y dejar enfriar hasta la temperatura ambiente.

2(a).4.9 Pesar con una aproximación de 0,1 miligramos la cápsula con su tapa y su contenido (M_1).

2(a).5 Expresión de los resultados:

2(a).5.1 Fórmula y cálculos: El contenido en materia seca calculados en porcentaje de la masa de la muestra preparada viene dado por:

$$\frac{M_1 - M_0}{M_2 - M_0} \times 100$$

siendo:

M_0 = Masa de la cápsula provista de su tapa seca.

M_1 = Masa de la cápsula provista de su tapa y de la toma de ensayo después del secado.

M_2 = Masa de la cápsula provista de su tapa y de la toma de ensayo antes del secado.

Tomar como resultado la medida aritmética de los resultados de dos determinaciones, asegurándose de que la repetibilidad [2(a).5.2] es satisfactoria.

2(a).5.2 Repetibilidad: La diferencia entre los resultados de dos determinaciones, efectuadas simultáneamente o inmediatamente una a continuación de la otra sobre la misma muestra, por el mismo analista y en las mismas condiciones, no podrá sobrepasar 0,06 gramos de materia seca por 100 gramos de muestra.

2(a).6 Referencias.–Directiva de la Comisión 79/1066/CEE, de 13 de noviembre de 1979. Número L 327/17, de 24 de diciembre de 1979.

3418 *ORDEN de 31 de enero de 1989 por la que se aprueban los métodos oficiales de análisis de cloruro de vinilo.*

La situación motivada por nuestra entrada en la Comunidad Económica Europea hace necesario armonizar nuestra legislación con la correspondiente comunitaria, especialmente con lo dispuesto en las Directivas de la Comisión 80/766/CEE, de 8 de julio («Diario Oficial de las Comunidades Europeas» número L 213, de 16 de agosto) y 81/432/CEE, de 29 de abril («Diario Oficial de las Comunidades Europeas» número L 167, de 24 de junio), sobre control oficial del cloruro de vinilo. Esta uniformidad de criterios bastaría por sí sola para conferir el carácter de básica a la presente norma.

Al mismo tiempo, sin embargo, la presente Orden pretende dar cumplimiento a las exigencias requeridas por el Tribunal Constitucional en el sentido de qué normas y qué preceptos concretos de las mismas reúnen aquellas características que las confieran el carácter de normas básicas.

En este sentido, «la determinación, con carácter general, de los requisitos sanitarios de las reglamentaciones técnico-sanitarias de los alimentos, servicios o productos, directa o indirectamente relacionados con el uso y consumo humanos» corresponde a la Administración del Estado, en virtud de lo dispuesto en el artículo 40.2 de la Ley 14/1986, de 25 de abril, General de Sanidad («Boletín Oficial del Estado» del 29).

Por su parte, el artículo 4.1.g) de la Ley 26/1984, de 19 de julio, General para la Defensa de los Consumidores y Usuarios («Boletín Oficial del Estado» del 24), establece como parte integrante de aquellas reglamentaciones técnico-sanitarias, entre otros extremos, «los métodos oficiales de análisis, toma de muestras, control de calidad e inspección», de los productos citados. Y el artículo 39.1 de la misma Ley establece, entre otras cosas, que «corresponderá a la Administración del Estado elaborar y aprobar ... las Reglamentaciones Técnico-Sanitarias ...».

De estos preceptos, tomados conjuntamente, parece deducirse un apoyo legal suficiente para que el Estado regule los métodos oficiales de análisis otorgándole el carácter de norma básica.

No obstante y, con independencia de los citados preceptos con rango de ley formal, el conjunto de la jurisprudencia sentada por el propio Tribunal Constitucional relativa, entre otros extremos a los principios de «unidad de mercado», «a las condiciones básicas que garanticen la igualdad de todos los españoles», y, en particular, en su «derecho a la salud», o a la «libre circulación de bienes en todo el territorio español», se considera que constituye un apoyo legal más aún firme, si se piensa que la sanción de unos métodos únicos y uniformes, que sirvan de pauta aplicable al análisis de los productos alimenticios y a los indirectamente relacionados con ellos por parte de todas las Administraciones Públicas, en todo el territorio nacional y que, al mismo tiempo, permita homologar los resultados obtenidos con el resto de los países comunitarios, debe reservarse al Estado como competencia exclusiva.

En su virtud, a propuesta de los Ministros de Economía y Hacienda; de Industria y Energía; de Agricultura, Pesca y Alimentación, y de Sanidad y Consumo, previo informe preceptivo de la Comisión Interministerial para la Ordenación Alimentaria y oídos los representantes de las organizaciones afectadas,

Este Ministerio de Relaciones con las Cortes y de la Secretaría del Gobierno, dispone:

Artículo 1.° Se aprueban como oficiales los Métodos de Análisis para el control oficial del contenido de cloruro de vinilo monómero en los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios y del cloruro de vinilo cedido por los materiales y objetos a los productos alimenticios, contenidos en los anexos I y II a la presente Orden.

Art. 2.° Cuando no existan métodos oficiales para determinados análisis y hasta tanto los mismos sean aprobados por el Organo competente y previamente informados por la Comisión Interministerial para la Ordenación Alimentaria, podrán ser utilizados los aprobados por los Organismos Nacionales o Internacionales de reconocida solvencia.

DISPOSICION ADICIONAL

Lo dispuesto en la presente Orden, por la que se aprueban los Métodos Oficiales de Análisis de cloruro de vinilo, se considera norma básica en virtud de lo establecido en el artículo 149.1.1.ª y 16 de la Constitución Española.

DISPOSICION DEROGATORIA

Quedan derogadas cuantas disposiciones de igual o inferior rango se opongan a lo establecido en la presente Orden.

Madrid, 31 de enero de 1989.

ZAPATERO GOMEZ

ANEXO I

Determinación de la proporción de cloruro de vinilo monómero en los materiales y objetos (directrices básicas)

1.1 *Principio.*–La determinación de la proporción de cloruro de vinilo monómero en los materiales y objetos se efectúa por cromatografía de gases, según la técnica llamada de «espacio de cabeza» («headspace») previa disolución de la muestra en N,N-dimetilacetamida. El método permite determinar la proporción de cloruro de vinilo monómero en los materiales y objetos.

1.2 *Material y aparados.*–Sólo se mencionan los instrumentos o aparatos de tipo especial o que correspondan a especificaciones particulares. Se supone la existencia de los aparatos y equipos de laboratorio usuales:

1.2.1 Cromatógrafo de gases provisto de un dispositivo automático de toma de muestras de «espacio de cabeza» o de un dispositivo manual para la inyección de la muestra.

1.2.2 Detector de ionización de llama u otros detectores indicados en 1.5.3.

1.2.3 Columna de cromatografía de gases: La columna deberá permitir la separación de los picos de aire y del patrón interno, cuando este último haya sido utilizado. Además, el sistema combinado 1.2.2 y 1.2.3 deberá permitir que la señal obtenida con una solución de cloruro de vinilo a 0,02 miligramos/litro de DMA o de cloruro de vinilo a 0,02 miligramos/kilogramo de DMA sea como mínimo igual al quíntuplo del ruido de fondo.

1.2.4 Viales para contener la muestra provistos de diafragma de silicona o de caucho butílico («septum»). Es aconsejable que la superficie de contacto con la muestra esté protegida con una capa de politetrafluoretileno.

1.2.5 Microjeringas.

1.2.6 Jeringa de gas para toma de muestras manual «espacio de cabeza».

1.2.7 Balanza analítica, precisión 0,1 miligramos.

1.3 *Reactivos:*

1.3.1 Cloruro de vinilo (CV), de pureza superior al 99,5 por 100 (v/v). Advertencia: El CV es una sustancia peligrosa que, a temperatura ambiente, se presenta en forma de gas; la preparación de las soluciones deberá realizarse por tanto en una campana muy bien ventilada.

1.3.2 N,N-dimetilacetamida (DMA), exenta de impurezas que puedan tener los mismos tiempos de retención que el CV o que el patrón interno (1.3.3), en las condiciones del análisis.

1.3.3 Eter dietílico o 2-cis-buteno en DMA (1.3.2) como patrón interno. Dichos patrones internos deberán estar exentos de impurezas que puedan tener los mismos tiempos de retención que el CV en las condiciones del análisis.

1.4 *Procedimiento.*

Tomar todas las precauciones necesarias para evitar pérdidas de CV o de DMA.

Si la toma de muestras se efectúa manualmente, podrá utilizarse un patrón interno (1.3.3).

En caso de utilizar un patrón interno, emplear la misma solución durante toda la operación.

1.4.1 Preparación de la solución patrón concentrada de CV a 2.000 miligramos/kilogramo aproximadamente: Pesar con precisión de 0,1 miligramos un recipiente de vidrio apropiado; verter en dicho recipiente una determinada cantidad (por ejemplo 50 mililitros) de DMA (1.3.2). Pesar de nuevo. Añadir al DMA una determinada cantidad (por ejemplo 0,1 gramos) de CV (1.3.1) en estado líquido o gaseoso, inyectándole lentamente en el DMA. El CV podrá también añadirse haciéndolo burbujear en el DMA, a condición de utilizar un dispositivo que permita evitar las pérdidas de DMA. Pesar de nuevo, con preción de 0,1 miligramos. Esperar dos horas para alcanzar el equilibrio. Conservar la solución patrón en un refrigerador.

1.4.2 Preparación de la solución patrón diluida de CV: Pesar una cantidad determinada de solución patrón concentrada de CV (1.4.1) y diluir a un volumen conocido o a un peso conocido con el DMA (1.3.2) o con la solución de patrón interno. La concentración de la solución diluida así obtenida se expresará en miligramos/litro o en miligramos/kilogramo, según el caso.

1.4.3 Preparación de la curva patrón:

La curva deberá componerse de al menos siete pares de puntos;

La repetibilidad de las respuestas deberá ser inferior a 0,02 miligramos de CV por litro o kilogramo de DMA.

La curva deberá calcularse a partir de dichos puntos por el método de los mínimos cuadrados, es decir, la línea de regresión deberá calcularse siguiendo la siguiente ecuación:

$$y = a_1 x + a_0$$

siendo:

$$a_1 = \frac{n\Sigma xy - (\Sigma x)\quad(\Sigma y)}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

y

$$a_0 = \frac{(\Sigma y)\cdot(\Sigma x^2) - (\Sigma x)\cdot(\Sigma xy)}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

donde:

y = la altura o la superficie de los picos de cada determinación.
x = la concentración correspondiente sobre la línea de regresión.
n = el número de determinaciones efectuadas ($n \geqslant 14$).

La curva deberá ser lineal, es decir, la desviación estándar (s) de las diferencias entre las respuestas medidas (y_i) y el valor correspondiente de las respuestas calculadas a partir de la regresión (z_i) dividida por el valor medio ($\bar{y}$) de todas las respuestas medidas no deberá pasar de 0,07.

Ello se calculará así:

$$\frac{s}{\bar{y}} \leqslant 0{,}07$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - z_i)^2}{n-1}}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} y_i$$

y_i = cada respuesta individual.
z_i = el valor correspondiente de la respuesta y_i sobre la línea de regresión calculada, ($n \geqslant 14$).

Preparar dos series de, al menos, siete viales (1.2.4). Verter en cada vial las cantidades de solución patrón diluida de CV (1.4.2) y de DMA (1.2.4) o de solución patrón en DMA necesarias para que la concentración final en CV de las dos series de soluciones sea, aproximadamente, igual a cero, 0,050, 0,075, 0,100, 0,125, 0,150, 0,200, etc. miligramos/litro o miligramos/kilogramo de DMA y para que todos los viales contengan la misma cantidad de DMA que la que deba utilizarse de acuerdo con el número 1.4.5. Capsular los viales y proceder como se indica en el número 1.4.6. Realizar un gráfico que presente en ordenadas las superficies (o las alturas) de los picos de CV de las dos series de viales o la relación entre dichas supreficies (o las alturas) y las relativas a los picos del patrón interno, y en abscisas, las concentraciones de las dos series de soluciones.

1.4.4 Comprobación de la preparación de las soluciones patrones obtenidas según los números 1.4.1 y 1.4.2: Repetir la operación descrita en los números 1.4.1 y 1.4.2 para obtener una segunda solución patrón diluida con una concentración igual a 0,1 miligramos CV/litro o miligramos CV/kilogramo de DMA o de solución patrón interno. La media de dos determinaciones por cromatografía de gases de dicha solución no deberá desviarse en más del 5 por 100 del punto correspondiente de la curva patrón. Si la diferencia fuera superior al 5 por 100 rechazar todas las soluciones obtenidas conforme a los números 1.4.1, 1.4.2, 1.4.3 y 1.4.4 y repetir la operación desde el principio.

1.4.5 Preparación de las muestras de los materiales y objetos: Preparar dos viales (1.2.4). Pesar en cada vial, con precisión de 0,1 miligramos, al menos, 200 miligramos de la muestra obtenida de un solo material u objeto en estudio, previamente reducido a pequeños trozos. Hacer lo posible para pesar una cantidad igual en cada vial. Cerrar inmediatamente el vial. Por cada gramo de muestra, añadir a cada vial 10 mililitros o 10 miligramos de DMA (1.3.2) o 10 mililitros o 10 gramos de la de la solución patrón interno. Capsular los viales y proceder tal como se indica en el número 1.4.6.

1.4.6 Determinación por cromatografía de gases:

1.4.6.1 Agitar los viales evitando que el líquido contenido entre en contacto con el diafragma (1.2.4), a fin de obtener una solución o una suspensión de las muestras de materiales u objetos (1.4.5) lo más homogénea posible.

1.4.6.2 Poner todos los viales capsulados (1.4.3, 1.4.4 y 1.4.5) en un baño maría a 60 °C ± 1 °C durante dos horas, a fin de alcanzar el equilibrio. Agitar de nuevo si fuera necesario.

1.4.6.3 Tomar una muestra del espacio de cabeza del vial. Si la toma de muestras se efectúa manualmente, procúrese obtener una muestra reproducible (ver numero 1.2.4); la jeringa deberá calentarse previamente a la temperatura de la muestra. Medir la superficie (o la altura) de los picos relativa al CV y al patrón interno, cuando este último haya sido utilizado.

1.4.6.4 Tan pronto como los picos del DMA aparezcan en el cromatograma, eliminar con un método apropiado el exceso de DMA de la columna (1.2.3).

1.5 *Cálculos:*

1.5.1 Determinar, por interpolación sobre la curva, la concentración desconocida de cada una de las soluciones de la muestra teniendo en cuenta el patrón interno, cuando este último haya sido utilizado. Calcular la cantidad de CV en cada una de las muestras del material u objeto en estudio aplicando la fórmula siguiente:

$$X = \frac{C \times V}{M} \, 1.000$$

siendo:

X = concentración de CV en la muestra del material u objeto, expresada en miligramos/kilogramo.
C = concentración de CV en el vial que contenga la muestra de materiales u objetos (1.4.5), expresada en miligramos/litro o miligramos/kilogramo.
V = volumen o peso de DMA en el vial que contenga la muestra de materiales u objetos (ver número 1.4.5), expresado en litros o en kilogramos.
M = cantidad de muestra de materiales u objetos, expresada en gramos.

1.5.2 La concentración de CV en el material u objeto en estudio, expresada en miligramos/kilogramo, vendrá dada por la media de las dos concentraciones de CV (miligramos/kilogramo) determinadas conforme al número (1.5.1) a condición de que el criterio de repetibilidad (1.5.4) sea respetado.

1.5.3 Confirmación de la proporción de CV.

En los casos en que la proporción de CV en los materiales u objetos, calculada del modo descrito en el número 1.5.1, supere el límite máximo tolerado, deberán confirmarse los resultados obtenidos en el análisis de cada una de las dos muestras (1.4.6 y 1.5.1) por medio de alguno de los tres métodos siguientes:

Utilizando al menos otra columna (1.2.3) que tenga una fase estacionaria de polaridad diferente. Proceder así hasta que el cromatograma no muestre superposición alguna de los picos del CV y/o del patrón interno sobre los constituyentes de la muestra del material u objeto.

Empleando otros detectores, por ejemplo, el detector de conductividad microelectrolítica.

Utilizando la espectrometría de masa. En tal caso, si se encontraran iones moleculares de masa vecina (m/e) 62 y 64 en una proporción de 3:1, podrá considerarse que ello confirma con un alto grado de probabilidad la presencia del CV. En caso de duda, deberá verificarse la totalidad del espectro de masa.

1.5.4 Repetibilidad: La diferencia entre los resultados de dos determinaciones (1.5.1) paralelas efectuadas de forma simultánea o en rápida sucesión sobre la misma muestra por el mismo analista y en las mismas condiciones, no deberá superar los 0,2 miligramos de CV por kilogramo de material u objeto.

1.6. *Referencias.*–Directiva de la Comisión de 8 de julio de 1980 (80/766/CEE) «Diario Oficial de las Comunidades Europeas» número L 213/42, de 16 de agosto de 1980.

ANEXO II

Determinación del cloruro de vinilo cedido por los materiales y objetos a los productos alimentarios (directrices básicas)

1.1 *Principio.*–La proporción de cloruro de vinilo (CV) en los productos alimentarios se determinará por cromatografía de gases según la técnica llamada de «espacio de cabeza» («head space»). El método permite determinar el contenido de cloruro de vinilo en los productos alimentarios.

1.2 *Material y aparatos.*–Sólo se mencionan los instrumentos y aparatos de tipo especial o que correspondan a especificaciones particulares. Se supone la existencia de los aparatos y equipos de laboratorio usuales:

1.2.1 Cromatógrafo de gases provisto de un dispositivo automático de toma de muestras tipo «espacio de cabeza» o de un dispositivo manual para la inyección de la muestra.

1.2.2 Detector de ionización de llama u otros detectores indicados en (1.5.3).

1.2.3 Columna de cromatografía de gases: La columna deberá permitir la separación de los picos del aire, del CV y del patrón interno, cuando este último haya sido utilizado. Además, el sistema combinado de los puntos 1.2.2 y 1.2.3 deberá permitir que la señal obtenida con una solución de CV a 0,005 miligramos/litro de DMA o de CV a 0,005 miligramos/kilogramo de DMA, sea como mínimo igual al quíntuplo del ruido de fondo.

1.2.4 Viales para contener la muestra provistos de diafragmas de silicona o de caucho butílico («septum»):

Es aconsejable que la superficie de contacto de la muestra esté protegida con una capa de politetrafluoroetileno.

La utilización de procedimientos manuales de toma de muestras podrá originar, cuando se proceda a la toma de muestras «espacio de cabeza» por medio de una jeringa, la formación de un vacío parcial en el matraz o en el frasco. Por ello se recomienda utilizar frascos mayores si se aplican procedimientos manuales que no permitan presurizar los frascos antes de la toma de muestras.

1.2.5 Microjeringas.
1.2.6 Jeringas de gas para la toma de muestras «espacio de cabeza».
1.2.7 Balanza analítica, precisión 0,1 miligramos.

1.3 *Reactivos:*

1.3.1 Cloruro de vinilo (CV) de pureza superior al 99,5 por 100 (v/v). Advertencia: El CV es una substancia peligrosa que a temperatura ambiente se presenta en forma de gas; la preparación de las soluciones deberá realizarse por tanto en una campana muy bien ventilada.

Tomar todas las precauciones necesarias para evitar cualquier pérdida de CV o de DMA, si la toma de muestras se efectúa manualmente, deberá utilizarse un patrón interno. En caso de utilización de un patrón interno, utilizar la misma solución durante toda la operación.

1.3.2 N,N-dimetilacetamida (DMA) exenta de impurezas que puedan tener los mismos tiempos de retención que el CV o que el patrón interno (1.3.3) en las condiciones del análisis.

1.3.3 Eter dietílico o 2-cis-buteno en DMA (1.3.2) como patrón interno. Dichos patrones internos deberán estar exentos de impurezas que puedan tener los mismos tiempos de retención que el CV en las condiciones del análisis.

1.3.4 Agua destilada o desmineralizada de pureza equivalente.

1.4 *Procedimiento:*

1.4.1 Preparación de la solución patrón de CV (solución A):

1.4.1.1 Solución concentrada de CV a unos 2.000 miligramos/kilogramo: Pesar con precisión de 0,1 miligramos un recipiente de vidrio apropiado; verter en dicho recipiente una determinada cantidad (por ejemplo 50 mililitros) de DMA (1.3.2). Pesar de nuevo. Añadir al DMA una determinada cantidad (por ejemplo 0,1 gramos) de CV (1.3.1) en estado líquido gaseoso, inyectándolo lentamente en el DMA. El CV podrá también añadirse haciéndolo burbujear en el DMA, a condición de utilizar un dispositivo que permita evitar las pérdidas de DMA. Pesar de nuevo con precisión de 0,1 miligramos. Esperar dos horas para alcanzar el equilibrio. Si se utilizara un patrón interno, añadir el patrón interno de tal forma que la concentración del patrón interno en la solución de CV sea la misma que en la solución de patrón interno. Conservar la solución patrón en un refrigerador.

1.4.1.2 Preparación de la solución patrón diluida de CV: Pesar una cantidad de solución patrón concentrada de CV (1.4.1.1) y diluir hasta un volumen o un peso conocido con DMA (1.3.2) o con una solución de patrón interno. La concentración de la solución patrón diluida así obtenida (solución A) se expresará en miligramos/litro o miligramos/kilogramo.

1.4.1.3 Preparación de la curva patrón con la solución A:

La curva deberá componerse de, al menos, siete pares de puntos.

La repetibilidad de las respuestas deberá ser inferior a 0,002 miligramos CV/litro o kilogramos de DMA.

La curva deberá calcularse a partir de dichos puntos por el método de los mínimos cuadrados, es decir, la línea de regresión deberá calcularse siguiendo la ecuación:

$$y = a_1 x + a_0$$

siendo:

$$a_1 = \frac{n\Sigma xy - (\Sigma x) \cdot (\Sigma y)}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

y

$$a_0 = \frac{(\Sigma y) \cdot (\Sigma x^2) - (\Sigma x) \cdot (\Sigma xy)}{n\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2}$$

donde:

y = la altura o la superficie de los picos de cada determinación.
x = la concentración correspondiente sobre la línea de regresión.
n = el número de determinaciones efectuadas ($n \geqslant 14$).

La curva deberá ser lineal, es decir, la desviación estándar (s) de las diferencias entre las respuestas medidas (y_i) y el valor correspondiente de las respuestas calculadas a partir de la línea de regresión (z_i) dividida por el valor medio ($\bar{y}$) de todas las respuestas medidas no deberá pasar de 0,07.

Ello se calculará así:

$$\frac{s}{\bar{y}} \leqslant 0{,}07$$

donde:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - z_i)^2}{n - 1}}$$

y

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} y_i$$

donde:

y_i = cada respuesta individual medida.
z_i = el valor correspondiente de la respuesta y_i sobre la línea de regresión calculada.

$n \geqslant 14$.

Preparar dos series de, al menos, siete viales (1.2.4). Verter en cada vial las cantidades de solución patrón diluida de CV (1.4.1.2) y de DMA (1.3.2) o de solución patrón interno necesarias para que la concentración final en CV de las dos series de soluciones sea, aproximadamente, igual a cero, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,050, etc. miligramos/litro o miligramos/kilogramo de DMA y para que cada vial contenga el mismo volumen total de solución. La cantidad de solución patrón diluida de CV (1.4.1.2) deberá ser tal que la relación entre el volumen total (microlitros) de solución de CV añadida y la cantidad (gramos o mililitros) de DMA o la solución de patrón interno (1.3.3) no pase de 5. Capsular los viales y proceder como se indica en los números 1.4.4.2, 1.4.4.3 y 1.4.4.5. Trazar una gráfica que presente en ordenadas las superficies (o las alturas) de los picos de CV de las dos series de viales o la relación entre dichas superficies (o las alturas) y las relativas o los picos del patrón interno y, en abscisas, las concentrataciones de las dos series de soluciones.

1.4.2 Comprobación de la preparación de las soluciones obtenidas en (1.4.1):

1.4.2.1 Preparación de una segunda solución patrón de CV (solución B): Repetir la operación descrita en los números 1.4.1.1 y 1.4.1.2 para obtener una segunda solución patrón diluida con una concentración igual a 0,02 miligramos CV/litro o 0,02 miligramos CV/kilogramo de DMA o de solución patrón interno. Verter dicha solución en dos viales (1.3.4). Capsular los viales y proceder como se indica en los puntos 1.4.4.2, 1.4.4.3 y 1.4.4.5.

1.4.2.2 Comprobación de la solución A: Si la media de las dos determinaciones por cromatografía de gases de la solución B (ver número 1.4.2.1), no se desviara en más del 5 por 100 del punto correspondiente de la curva patrón obtenido en 1.4.1.3, la solución será válida. Si la desviación pasara del 5 por 100, rechazar todas las soluciones obtenidas en 1.4.1 y 1.4.2, y repetir toda la operación desde el principio.

1.4.3 Método de adición (trazado de la curva): La curva deberá incluir, al menos, siete pares de puntos. La curva deberá calcularse a partir de dichos puntos por el método de los mínimos cuadrados (1.4.1.3). La curva deberá ser lineal, es decir, la desviación estándar (s) de las diferencias entre las respuestas medidas (y_i) y el valor correspondiente de las respuestas calculadas a partir de la línea de regresión (z_i), dividida por el valor medio ($\bar{y}$) de todas las respuestas medidas no deberá pasar de 0,07 (1.4.1.3):

1.4.3.1 Preparación de la muestra: La muestra del producto alimentario que deba analizarse deberá ser representativa del mismo. Por consiguiente, el producto deberá ser homogeneizado o cortado en pequeños trozos y homogeneizado, antes de la toma de la muestra.

1.4.3.2 Procedimiento: Preparar dos series de, al menos, siete viales (1.2.4). Verter en cada vial una cantidad de muestra del producto que deba controlarse, al menos, igual a 5 gramos (1.4.3.1). Cuidad que dicha cantidad sea la misma en cada vial. Cerrar inmediatamente el vial. Por gramo de muestra añadir a cada vial un mililitro de agua destilada o desmineralizada, o, si fuera necesario, de un disolvente apropiado. Añadir a cada vial volúmenes de la solución patrón diluida CV (1.4.1.2) que contenga, si se juzga conveniente, el patrón interno, de forma que las concentraciones del CV añadido en los frascos sean iguales a cero, 0,005, 0,010, 0,020, 0,030, 0,040 y 0,050, etc., miligramos/kilogramo de producto. El volumen total de DMA o de DMA que contenga el patrón interno debe ser igual en cada vial. La cantidad de solución patrón diluida en CV (1.4.1.2) y, en su caso, de DMA complementario, deberá ser tal que la relación de volumen total (expresado en microlitos) de dichas soluciones y la cantidad de producto alimentario (expresado en gramos), contenida en el vial sea lo más baja posible, no pase de 5, y sea la misma en todos los viales. Capsular los viales como se indica en 1.4.4.

1.4.4 Determinación por cromatografía de gases:

1.4.4.1 A fin de obtener una solución o una suspensión de las muestras de producto alimentario lo más homogénea posible, agitar los viales evitando que el líquido contenido entre en contacto con el diafragma 1.3.4.

1.4.4.2 Poner todos los frascos precintados en un baño maría a 60 °C ± 1 °C durante dos horas, a fin de alcanzar el equilibrio, agitar de nuevo si fuera necesario.

1.4.4.3 Tomar una muestra del «espacio de cabeza» del frasco. Si la toma de muestras se efectuara manualmente, procúrese obtener una muestra reproducible 1.2.4; la jeringa deberá calentarse previamente a la temperatura de la muestra. Medir la superficie (o la altura) de los picos relativos al CV y al patrón interno, cuando este último haya sido utilizado.

1.4.4.4 Trazar una grafica que presente en ordenadas las superficies (o alturas) de los picos de CV o la relación de las superficies (o alturas) de los picos del patrón interno y en abscisas las concentraciones de CV de la muestra de producto expresadas en miligramos/kilogramo. Determinar el punto de intersección con la abscisa. El valor así obtenido por interpolación será el de la concentración de CV en la muestra del producto que se analiza.

1.4.4.5 Tan pronto los picos del DMA aparezcan en el cromatograma, eliminar con un procedimiento apropiado su exceso de la columna 1.2.3.

1.5 *Cálculos:*

1.5.1 El CV cedido a los productos alimenticios por los materiales y objetos examinados, expresado en miligramos/kilogramo, será definido como la media de las dos determinaciones 1.4.4, a condición de que sea respetado el criterio de repetibilidad 1.5.3.

1.5.2. Confirmación de la presencia de CV: En los casos en que el CV cedido a los productos alimentarios por los materiales y objetos, calculado como se describe en 1.5.1 rebase el límite fijado en la Resolución de 4 de noviembre de 1982, de la Subsecretaría para la Sanidad, «Boletín Oficial del Estado» del 24, los resultados obtenidos en cada una de las dos determinaciones efectuadas 1.4.4 deberán confirmarse por medio de alguno de los tres métodos siguientes:

i) Utilizando, por lo menos, otra columna 1.2.3 que tenga una fase estacionaria de polaridad diferente. Proceder así hasta que el cromatograma no muestre superposición alguna de los picos del CV y/o del patrón interno sobre los constituyentes de la muestra del producto.

ii) Empleando otros detectores, por ejemplo, el detector de conductividad microelectrolítica.

iii) Utilizando la espectrometría de masa: En tal caso, si se encontraran iones moleculares de masa vecina (m/e) 62 y 64 en una proporción de 3:1, podrá considerarse que ello confirme con un alto

grado de probabilidad la presencia del CV. En caso de duda, deberá verificarse la totalidad del espectro de masa.

1.5.3 Repetibilidad: La diferencia entre los resultados de dos determinaciones 1.4.4 paralelas, efectuadas de forma simultánea o en rápida sucesión sobre la misma muestra por el mismo analista y en las mismas condiciones, no deberá superar los 0,003 miligramos de CV por kilogramo de producto alimentario.

1.6 *Referencias.*-Directiva de la Comisión de 29 de abril de 1981 (81/432/CEE). «Diario Oficial de las Comunidades Europeas» número L 167/6, de 24 de junio de 1981.

3419 *ORDEN de 31 de enero de 1989 por la que se aprueban los métodos oficiales de análisis de aceites y grasas (ácido erúcico).*

Por Ordenes de 31 de enero de 1977 («Boletín Oficial del Estado» de los días 17 a 27 de julio); 31 de julio de 1979 («Boletín Oficial del Estado» de los días 29 a 30 de agosto); 17 de septiembre de 1981 («Boletín Oficial del Estado» de 14 de octubre); 1 de diciembre de 1981 («Boletín Oficial del Estado» de 20 de enero de 1982), y 9 de octubre de 1985 («Boletín Oficial del Estado» de 15 de noviembre), se establecieron diversos métodos oficiales de análisis de aceites y grasas.

La situación motivada por nuestra entrada en la Comunidad Económica Europea hace necesario armonizar nuestra legislación con la correspondiente comunitaria, especialmente con lo dispuesto en la Directiva de la Comisión 80/891/CEE, de 25 de julio («Diario Oficial de las Comunidades Europeas» número L 254, de 27 de septiembre), relativa al método de análisis comunitario para la determinación del contenido en ácido erúcico en los aceites y grasas destinados como tales a la alimentación humana, y en los productos alimenticios que contengan aceites o grasas añadidos. Esta uniformidad de criterios bastaría por sí sola para conferir el carácter de básica a la presente norma.

Al mismo tiempo la presente Orden pretende dar cumplimiento a las exigencias requeridas por el Tribunal Constitucional en el sentido de qué normas y qué preceptos concretos de las mismas reúnen aquellas características que las confieran el carácter de normas básicas.

En este sentido, «la determinación, con carácter general, de los requisitos sanitarios de las reglamentaciones técnico-sanitarias de los alimentos, servicios o productos, directa o indirectamente relacionados con el uso y consumo humanos» corresponde a la Administración del Estado, en virtud de lo dispuesto en el artículo 40.2 de la Ley 14/1986, de 25 de abril, General de Sanidad («Boletín Oficial del Estado» del 29).

Por su parte, el artículo 4.1.g) de la Ley 26/1984, de 19 de julio, General para la Defensa de los Consumidores y Usuarios («Boletín Oficial del Estado» del 24), establece como parte integrante de aquellas reglamentaciones técnico-sanitarias, entre otros extremos, «los métodos oficiales de análisis, toma de muestras, control de calidad e inspección», de los productos citados. Y el artículo 39.1 de la misma Ley establece, entre otras cosas, que «corresponderá a la Administración del Estado elaborar y aprobar ... las reglamentaciones técnico-sanitarias ...».

De estos preceptos, tomados conjuntamente, parece deducirse un apoyo legal suficiente para que el Estado regule los métodos oficiales de análisis otorgándoles el carácter de norma básica.

No obstante y, con independencia de los citados preceptos con rango de ley formal, el conjunto de la jurisprudencia sentada por el propio Tribunal Constitucional relativa, entre otros extremos, a los principios de «unidad de mercado», «a las condiciones básicas que garanticen la igualdad de todos los españoles», y, en particular, en su «derecho a la salud», o a la «libre circulación de bienes en todo el territorio español», se considera que constituye un apoyo legal aún más firme, si se piensa que la sanción de unos métodos únicos y uniformes, que sirvan de pauta aplicable al análisis de los productos alimenticios y a los indirectamente relacionados con ellos por parte de todas las Administraciones Públicas, en todo el territorio nacional y que, al mismo tiempo, permita homologar los resultados obtenidos con el resto de los países comunitarios, debe reservarse al Estado como competencia exclusiva.

En su virtud, a propuesta de los Ministros de Economía y Hacienda, de Industria y Energía, de Agricultura, Pesca y Alimentación y de Sanidad y Consumo, previo informe preceptivo de la Comisión Interministerial para la Ordenación Alimentaria y oídos los representantes de los sectores afectados,

Este Ministerio de Relaciones con las Cortes y de la Secretaría del Gobierno dispone:

Artículo 1.° Se aprueba el método oficial de análisis de aceites y grasas (ácido erúcico) que se cita en el anejo a la presente Orden.

Art. 2.° Cuando no existan métodos oficiales para determinados análisis y hasta tanto los mismos sean aprobados por el órgano competente y previamente informados favorablemente por la Comisión Interministerial para la Ordenación Alimentaria, podrán ser utilizados los aprobados por los Organismos nacionales o internacionales de reconocida solvencia.

DISPOSICION ADICIONAL

Lo dispuesto en la presente Orden por la que se aprueban los métodos oficiales de análisis de aceites y grasas (ácido erúcico), se considera norma básica en virtud de lo establecido en el artículo 149.1.1.ª y 16 de la Constitución Española.

DISPOSICION DEROGATORIA

Quedan derogadas cuantas disposiciones de igual o inferior rango se opongan a lo establecido en la presente Orden.

Madrid, 31 de enero de 1989.

ZAPATERO GOMEZ

Excmos. Sres. Ministros de Economía y Hacienda, de Industria y Energía, de Agricultura, Pesca y Alimentación y de Sanidd y Consumo.

ANEJO

59. Acido erúcico

59.1 *Principio.*-Separación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos por cromatografía en la capa fina con nitrato de plata y determinación cuantitativa de los ésteres así separados por cromatografía en fase gaseosa.

Este método permite determinar el contenido en ácido erúcico de:

a) Los aceites y grasas que contengan ácido cetoleico (isómero cis del ácido docosenoico, que se encuentra en los aceites de pescado).

b) Los aceites y grasas hidrogenadas que contengan isómeros cis y trans del ácido docosenoico.

59.2 *Material y aparatos:*

59.2.1 Balanza analítica con una precisión de 0,1 miligramos.

59.2.2 Equipo de cromatografía en capa fina que incluya:

59.2.2.1 Cubetas de desarrollo.

59.2.2.2 Placas de vidrio de 20 × 20 centímetros.

59.2.2.3 Aplicador para depositar las soluciones en forma de banda estrecha o de línea sobre placas TLC.

59.2.3 Unidad de congelación capaz de mantener la cubeta de desarrollo y su contenido a una temperatura entre −20 °C y −25 °C.

59.2.4 Lámpara de rayos U.V.

59.2.5 Columnas de vidrio de 200 milímetros de largo y 10 milímetros de diámetro interno, provistas de filtros de lana de vidrio o vidrio calcinado, o bien pequeños embudos provistos de filtros de vidrio calcinado.

59.2.6 Aparato de cromatografía de gases acoplado a un integrador electrónico, tal como se describe en el punto 2 del apartado A.

59.3 *Reactivos:*

59.3.1 Agua destilada o desmineralizada de pureza equivalente.

59.3.2 Eter etílico recién destilado exento de peróxidos.

59.3.3 n-Hexano, reactivo para análisis.

59.3.4 Gel de sílice G para cromatografía en capa fina.

59.3.5 Gel de sílice para cromatografía en columna.

59.3.6 Solución de nitrato de plata de 200 g/l. Disolver 24 gramos de nitrato de plata en agua y llevar el volumen a 120 mililitros con agua.

59.3.7 Solución de erucato de metilo de 5 mg/ml. Disolver 50 miligramos de erucato de metilo de algunos mililitros de n-Hexano y llevar el volumen a 10 mililitros con n-Hexano.

59.3.8 Solución patrón interno de tetracosaonato de metilo de 0,25 miligramos/mililitros. Disolver 25 miligramos de tetracosaonato de metilo en algunos mililitros de n-Hexano y llevar a 100 mililitros con n-Hexano.

59.3.9 Líquido de desarrollo: Tolueno y n-Hexano 9:1 (v/v).

59.3.10 Solución de 2,7-diclorofluoresceno de 0,5 g/litro. Disolver calentando y agitando 50 miligramos de 2,7-diclorofluoresceno en 100 mililitros de una solución metanol-agua 1:1 (v/v).

59.4 *Procedimiento:*

59.4.1 Preparación de la muestra. La muestra deberá ser homogeneizada antes del análisis. La muestra así preparada deberá conservarse siempre en un recipiente hermético.

59.4.2 Preparación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos. Tomar una muestra de unos 400 miligramos de la grasa o aceite y preparar una solución que contenga entre 20 y 50 miligramos/mililitro de ésteres metílicos en n-Hexano, siguiendo el método expuesto en el apartado B.