I. Disposiciones generales

JEFATURA DEL ESTADO

26486 *CORRECCION de erratas del Instrumento de Ratificación del Convenio de Seguridad Social entre España y Filipinas, firmado en Manila el 20 de mayo de 1988.*

Padecidos errores en la inserción del Instrumento de Ratificación del Convenio de Seguridad Social entre España y Filipinas, firmado en Manila el 20 de mayo de 1988, publicado en el «Boletín Oficial del Estado» número 244, de 11 de octubre de 1989, páginas 31942 a 31945, se transcriben a continuación las oportunas rectificaciones:

En el artículo 1, punto 10, primera línea, donde dice: «par», debe decir: «para».

En el artículo 6, apartado a), segunda línea, donde dice: «partes», debe decir: «Partes».

En el artículo 6, apartado b), cuarta línea, donde dice: «parte», debe decir: «Parte».

En el artículo 6, apartado c), cuarta línea, donde dice: «puedan», debe decir: «pueden».

En el artículo 10 quinta línea, donde dice: «totalidad», debe decir: «totalización».

En el artículo 11, apartado 2, tercera línea, donde dice: «... totalizarán con los propios períodos de seguro...», debe decir: «... totalizarán con los propios los períodos de seguro...».

En el artículo 14, apartado 2, segunda línea, donde dice: «de una y otra parte», debe decir: «de una u otra Parte».

En el artículo 18, apartado 1, cuarta línea, donde dice: «tendrá», debe decir: «tendrán».

En el artículo 27, apartado 4), primera línea, donde dice: «En cuando», debe decir: «En cuanto».

En el artículo 28, apartado 2, líneas primera y tercera; artículo 30, línea primera; artículo 32, apartado 1, línea tercera; artículo 33, segunda línea, donde dice: «parte», debe decir: «Parte».

Cláusula final, donde dice: «a tal efecto», debe decir: «a este efecto».

MINISTERIO DE ECONOMIA Y HACIENDA

26487 *CORRECCION de errores de la Orden de 23 de junio de 1989 por la que se modifican las listas de mercancías sometidas a los diferentes regímenes comerciales de importación adaptándolas a la nueva nomenclatura del arancel de aduanas.*

Advertidos errores en el texto remitido para su publicación de la citada Orden inserta en el «Boletín Oficial del Estado» número 157, de fecha 3 de julio de 1989, se transcriben a continuación las oportunas rectificaciones:

Página 20833,

donde dice:

"CODIGO NC NOTAS:	A1		A2		B1		B2		B3,4		C		D1		D2		D3	
	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P
3923.21.00.1											A		A	N	A	N	A	N
21.00.9	A				A		A		A		A		A	N	A	N	A	N
29.10.1											A		A	N	A	N	A	N
29.10.9	A				A		A		A		A		A	N	A	N	A	N
29.90.1											A		A	N	A	N	A	N
29.90.2	A				A		A		A		A		A	N	A	N	A	N
29.90.3												N		N		N		N
29.90.9	A				A		A		A		A		A	N	A	N	A	N"

debe decir:

"CODIGO NC NOTAS:	A1		A2		B1		B2		B3,4		C		D1		D2		D3	
	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P
3923.21.00.1											A		A	N	A	N	A	N
21.00.2-00.9	A				A		A		A		A		A	N	A	N	A	N
29.10.1											A		A	N	A	N	A	N
29.10.2-10.9	A				A		A		A		A		A	N	A	N	A	N
29.90.1											A		A	N	A	N	A	N
29.90.2		A			A		A		A		A		A	N	A	N	A	N
29.90.3												N		N		N		N
29.90.4-90.9	A				A		A		A		A		A	N	A	N	A	N"

MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS Y URBANISMO

26488 *ORDEN de 13 de octubre de 1989 por la que se determinan los métodos de caracterización de los residuos tóxicos y peligrosos.*

El Real Decreto 833/1988, de 20 de julio, por el que se aprobó el Reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, de 14 de mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, en su disposición final faculta al Ministro de Obras Públicas y Urbanismo para dictar cuantas disposiciones sean necesarias para el cumplimiento de lo establecido en el citado Reglamento.

El anexo I de la norma reglamentaria, que lleva por título «Sistema de Identificación de Residuos Tóxicos y Peligrosos», dispone que tal sistema de identificación «consiste en la utilización de un conjunto de códigos al objeto de poder disponer de una serie de informaciones que permitan en todo momento la identificación de los residuos». Los códigos señalados con letras, figuran numerados en tablas y, utilizados en su conjunto, proporcionan la forma de identificar los residuos facilitando el control de los mismos desde que son producidos hasta su adecuado destino final. La tabla correspondiente a cada código contiene un dato que es preciso conocer para la adecuada identificación del residuo, que solamente tendrá la consideración de tóxico y peligroso cuando en su identificación incluya el dato de poseer un constituyente que le da el carácter de peligroso, señalado con la letra C, distinto de «O», conjuntamente con alguna característica de residuo peligroso, señalado con la letra H; que aparecen recogidos respectivamente en las tablas 4 y 5.

La presente disposición tiene por objeto ofrecer métodos para determinar la existencia o inexistencia de alguna de las características, cuya ausencia excluiría al residuo de su conceptuación como peligroso; métodos regulados en la Directiva 84/449/CEE, de 25 de abril de 1984, por la que se adapta por sectores al progreso técnico la Directiva 67/548/CEE, relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas en materia de clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas, y que se refieren a la determinación de la inflamabilidad, corrosividad, reactividad, cualidad de cancerígeno, mutagénico o teratogénico y toxicidad; no determinándose métodos para la averiguación de la explosividad, comburencia, irritabilidad y nocividad, dada la evidencia de estas características, tal como se definen en la tabla 5 del anexo 1 del Reglamento.

En su virtud, y en uso de la autorización concedida en la disposición final del Real Decreto 833/1988, de 20 de julio, dispongo:

Artículo único.–Se aprueban como métodos de caracterización de los residuos tóxicos y peligrosos, los que figuran en el anexo a la presente Orden.

DISPOSICION FINAL

La presente Orden entrará en vigor el día siguiente al de su publicación en el «Boletín Oficial del Estado».

Madrid, 13 de octubre de 1989.

SAENZ COSCULLUELA

ANEXO

Métodos de caracterización de los residuos tóxicos y peligrosos

El punto 15 del epígrafe 2 del anexo 1 del Reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, define la necesidad de que un residuo debe incluir en su identificación los códigos C, distinto de cero y H, conjuntamente, para su consideración como tóxico y peligroso.

Por tanto, un residuo identificado por el código C quedará identificado también por el código H y tendrá la consideración de tóxico y peligroso si cumple alguna de las siguientes condiciones:

1. Tener un punto de inflamación menor o igual a 55° C, definido y determinado según el método en vaso cerrado descrito en el punto A.9 punto de inflamación de la Directiva de la Comisión de las Comunidades Europeas 84/449/CEE, que se recoge en el apéndice I de este anexo. Se entenderá que dicho punto de inflamación se corresponde en su totalidad con el punto de destello considerado en el punto 15 del epígrafe 2 del anexo 1 del Reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos.

2. Presentar alguna de las características de corrosividad siguientes:

a) Ser un residuo acuoso con pH menor o igual a 2 o mayor o igual a 12,5.

b) Ser un residuo líquido que corroe más de 6,35 milímetros de espesor de acero por año a una temperatura de prueba de 55° C.

c) Causar daños graves en los tejidos humanos por exposición durante un tiempo no superior a quince minutos, por inhalación, o por contacto con la piel y/o ojos.

3. Presentar alguna de las características de reactividad siguientes:

a) Ser normalmente inestable y experimentar fácilmente cambios violentos sin detonación.

b) Reaccionar violentamente con el agua.

c) Formar mezclas potencialmente explosivas con el agua.

d) En contacto con el agua o con el aire húmedo desprender gases fácilmente inflamables y/o tóxicos en cantidades peligrosas. La reactividad entre residuo y agua e inflamabilidad se determinarán según el método de ensayo descrito en el apéndice II de este anexo.

e) Contener substancias como cianuros, sulfuros u otras, que cuando está en medios con pH compendido entre 2 y 12,5 puede generar gases tóxicos.

f) Poder detonar o reaccionar explosivamente cuando se somete a una fuente enérgica de iniciación o si se calienta bajo confinamiento.

g) Poder detonar o reaccionar explosivamente en condiciones normales de presión y temperatura.

4. Contener un producto cancerígeno o probablemente cancerígeno, de acuerdo con la IARC (International Agency for Research on Cancer) con una concentración igual o superior al 0,01 por 100.

5. Sin perjuicio del punto anterior, se consideran como sustancias cancerígenas, mutagénicas y teratogénicas las así definidas en el Real Decreto 2216/1985, de 23 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento sobre declaración de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas el cual, en su anejo 3, relaciona las sustancias que presentan riesgos específicos reseñados como que pueden producir cáncer (referencia R45 del mismo anejo), pueden causar alteraciones genéticas hereditarias (R46) o pueden causar malformaciones congénitas (R47). Este listado de sustancias peligrosas tiene carácter abierto, por lo que al mismo se deben incorporar las especificaciones indicadas en las siguientes normas de posterior publicación que, a su vez, completan la normativa básica, definida como tal en el Real Decreto anteriormente señalado; estas normativas, ambas del Ministerio de Relaciones con las Cortes y de la Secretaría del Gobierno, son:

Real Decreto 725/1988, de 3 de junio, que modifica el Real Decreto 2216/1985.

Orden de 7 de septiembre de 1988, por el que se actualizan los anejos técnicos del mismo Real Decreto 2216/1985.

6. Presentar para rata una toxicidad DL50 para dosis oral igual o inferior a 200 mg/Kg.; para conejo o rata una toxicidad DL50 por contacto con la piel para una dosis de 400 mg/Kg. o para rata una toxicidad CL50 por inhalación para una dosis de 2 mg/l/4 horas.

7. Que los lexiviados obtenidos según algunos de los métodos de lixiviación descritos en el apéndice III de este anexo presenten una CL50 a concentración inferior o igual de 750 mg/l, o inferior o igual 3.000 mg/l, según los bioensayos homologados descritos en el apéndice IV de este anexo.

En consecuencia, a efectos de su clasificación, si el productor de un residuo identificado por el código C entiende que no es tóxico y peligroso deberá demostrar que no reúne ninguna de las siete condiciones señaladas anteriormente como de identificación del código H.

APENDICE I

Punto de inflamación

1. *Método*

1.1 Introducción.–Es conveniente disponer de informaciones preliminares sobre la inflamabilidad de la sustancia antes de proceder al ensayo. Este método es aplicable a las sustancias líquidas, en su forma comercial, cuyos vapores pueden ser inflamados por fuentes de ignición. Los métodos de ensayo descritos en el presente documento sólo son válidos para los intervalos de punto de inflamación especificados en cada uno de los métodos individuales.

1.2 Definiciones y unidades.–El punto de inflamación es la temperatura, corregida por una presión de 101,325 KPa, a la cual el líquido de ensayo desprende vapores en un recipiente cerrado en las condiciones definidas en el método de ensayo y en unas cantidades que produzcan una mezcla vapor/aire inflamable en dicho recipiente.

Unidad: ° C

$$t = T - 273{,}15$$

(t en ° C y T en K)

1.3 Sustancias de referencia.–No es necesario utilizar sustancias de referencia cada vez que se examinan nuevas sustancias. Su principal función es la de servir para calibrar periódicamente el método y comparar los resultados cuando se aplique otro método distinto.

1.4 Criterios cualitativos.

1.4.1 Reproducibilidad.–La reproducibilidad depende del intervalo del punto de inflamación y del método de ensayo utilizado; máximo ± 2° C.

1.4.2 Sensibilidad.–La sensibilidad depende del método de ensayo utilizado.

1.4.3 Especificidad.–La especificidad de ciertos métodos de ensayo se limita a algunos intervalos de punto de inflamación y depende de las características de la sustancia (por ejemplo, alta viscosidad).

1.5 Descripción del método.

1.5.1 Preparación.–Se coloca una muestra de la sustancia de ensayo en un apartado de ensayo, de conformidad con los puntos 1.5.3.1 y/o 1.5.3.2.

1.5.2 Condiciones del ensayo.–Es preferible instalar el aparato lejos de corrientes de aire.

1.5.3 Desarrollo del ensayo.

1.5.3.1 Método del equilibrio.–Ver normas ISO 1516, ISO 3680, ISO 1523 e ISO 3679.

1.5.3.2 Método del no equilibrio.

Aparato Abel: Ver normas BS 2000, parte 170, NF M07-011 y NF T66-009.

Aparato Abel-Pensky: Ver normas (EN 57); DIN 51755, primera parte (para temperaturas de 5° a 65° C); DIN 51755, segunda parte (para temperaturas inferiores a 5° C), y NF M07-036.

Aparato Tag: Ver normas ASTM D-56 e ISO 2719.

Aparato Pensky-Martens: Ver normas ISO 2719, (EN 11), DIN 51758, ASTM 8013, ASTM D 93, BS 200-34 y NF M07-019.

Observaciones: Cuando el punto de inflamación determinado por un método basado en el no equilibrio (ver punto 1.5.3.2) tiene los siguientes valores: 0 ± 2° C, 21 ± 2° C, 55 ± 2° C, es conveniente confirmarlo mediante un método basado en el equilibrio y utilizando el mismo aparato.

Unicamente se pueden utilizar para la notificación los métodos que puedan dar la temperatura del punto de inflamación.

Para determinar el punto de inflamación de líquidos viscosos (pinturas, gomas, etc.) que contengan disolventes, sólo se pueden utilizar los aparatos y métodos de ensayo que permitan determinar el punto de inflamación de los líquidos viscosos. Ver normas ISO 3679, ISO 3680, ISO 1523 y DIN 53213, parte primera.

2. *Resultados*

3. *Informe*

Se procurará incluir lo siguiente:

Descripción precisa de la sustancia.

Descripción del método utilizado.

Los resultados y cualquier otra información u observación que pueda ser útil para la interpretación de los resultados.

APENDICE II

Inflamabilidad (sustancias y preparados que, en contacto con el agua o con el aire húmedo, desprenden gases fácilmente inflamables en cantidades peligrosas)

1. *Método*

1.1 Introducción.–Este método de ensayo puede utilizarse para determinar si la reacción de una sustancia con el agua ocasiona el desprendimiento de una cantidad peligrosa de un gas o de varios gases, que pueden ser fácilmente inflamables o tóxicos.

Puede aplicarse tanto a sustancias sólidas como líquidas, pero no a las sustancias que se inflaman espontáneamente en contacto con el aire.

1.2 Definición y unidades.–Fácilmente inflamables:

Sustancias y preparados que, en contacto con el agua o el aire húmedo, desprenden una cantidad peligrosa de gases fácilmente inflamables, a una velocidad de, como mínimo, 1 l/Kg.h. Este límite no tiene en cuenta la toxicidad del gas.

1.3 Principio del método.–El ensayo incluye varias fases que se describen a continuación; si la inflamación se produce en cualquiera de estas fases no es necesario proseguir el ensayo.

1.3.1 Fase 1: Colocar la sustancia de ensayo en una cubeta que contenga agua destilada a 20° C y observar si el gas desprendido se inflama o no.

1.3.2 Fase 2: Colocar la sustancia de ensayo en un papel filtro que flote en un recipiente lleno de agua destilada a 20° C y observar si el gas que se desprende se inflama o no. El papel filtro sólo sirve para mantener la sustancia en su lugar, lo cual aumenta las probabilidades de inflamación.

1.3.3 Fase 3: Formar con la sustancia de ensayo pilas de 2 centímetros de altura y 3 centímetros de diámetro aproximadamente. Añadir algunas gotas de agua a la pila y observar si el gas que se desprende se inflama o no.

1.3.4 Fase 4: Mezclar la sustancia de ensayo con agua destilada a 20° C y medir el caudal de gas durante siete horas, a intervalos de una hora. Si al cabo de siete horas el caudal es variable o aumenta, debe prolongarse el tiempo de medida hasta un máximo de cinco días. Si, a un momento dado, el caudal supera 1 l/Kg.h., el ensayo puede darse por acabado.

1.4 Sustancia de referencia: No se especifica.

1.5 Criterios cualitativos: No se indican.

1.6 Descripción de los métodos.

1.6.1 Fase 1.

1.6.1.1 Condiciones del ensayo.–La sustancia de ensayo se utiliza en su forma comercial y el ensayo se realiza a temperatura ambiente (alrededor de 20° C).

1.6.1.2 Desarrollo del ensayo.–Colocar una pequeña cantidad (aproximadamente unos 2 milímetros de diámetro) de la sustancia de ensayo en una cubeta con agua destilada. Observar: i) Si hay desprendimiento de gas, e ii) si el gas se inflama. Si se inflama se considerará que la sustancia es peligrosa y se dará por finalizado el ensayo.

1.6.2 Fase 2.

1.6.2.1 Equipo.–Papel filtro, flotando sobre la superficie de agua destilada en un recipiente adecuado, por ejemplo, una cubeta de 100 milímetros de diámetro.

1.6.2.2 Condiciones del ensayo.–La sustancia de ensayo se utiliza en su forma comercial y el ensayo se realiza a temperatura ambiente (alrededor de 20° C).

1.6.2.3 Desarrollo del ensayo.–Colocar una pequeña cantidad de la sustancia de ensayo (aproximadamente 2 milímetros de diámetro) en el centro del papel de filtro. Observar: i) Si hay desprendimiento de gas, e ii) si el gas se inflama. Si se inflama se considerará que la sustancia es peligrosa y se dará por finalizado el ensayo.

1.6.3 Fase 3.

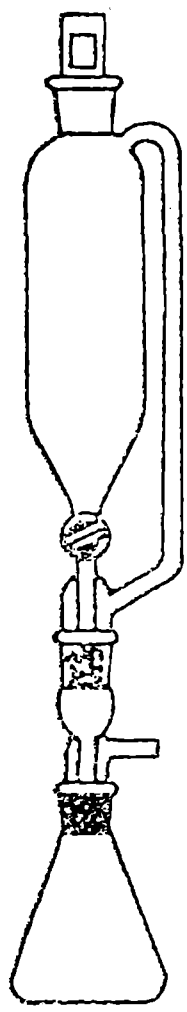
1.6.3.1 Condiciones del ensayo.–La sustancia de ensayo se utiliza en su forma comercial y el ensayo se realiza a temperatura ambiente (alrededor de 20° C).

1.6.3.2 Desarrollo del ensayo.–Formar con la sustancia de ensayo pilas de 2 centímetros de altura y 3 centímetros de diámetro, aproximadamente, con un pequeño cráter en la cumbre. Añadir algunas gotas de agua en el hueco y observar: i) Si hay desprendimiento de gas, ii) si el gas se inflama. Si se inflama se considerará que la sustancia es peligrosa y se dará por finalizado el ensayo.

1.6.4 Fase 4.

1.6.4.1 Equipo.–Deberá disponerse el equipo de acuerdo con la figura siguiente, cuya estructura y funcionamiento serán los previstos en la norma ISO 1773.

Equipo



1.6.4.2 Condiciones del ensayo.–Asegurarse que el recipiente que contiene la sustancia de ensayo está libre de partículas pulverulentas (< 500 um). Si éstas representan más del 1 por 100 en peso del total, o si la muestra es quebradiza, reducir a polvo la sustancia antes de proceder al ensayo con el fin de reducir la dimensión de las partículas durante el almacenamiento; si no, la sustancia se utiliza en su forma comercial. Realizar el ensayo a temperatura ambiente (20° C) y a presión atmosférica.

1.6.4.3 Desarrollo del ensayo.–Verter agua en el embudo con llave; después, extraer, pesar y colocar en un matraz cónico una cantidad suficiente de sustancia hasta un peso máximo de 2,5 gramos, a fin de obtener un desprendimiento de gas entre 100 y 250 centímetros cúbicos. Medir por cualquier medio que sea apropiado el volumen de gas desprendido. Abrir la llave del embudo para dejar pasar el agua al matraz; poner en marcha un cronómetro. Registrar el tiempo que es necesario para el que el gas se desprenda totalmente y, si es posible, proceder a lecturas intermedias. El ensayo debe repetirse tres veces.

Si no se conoce la identidad química del gas, debe analizarse. Si el gas contiene componentes fácilmente inflamables y si, además, se ignora si el conjunto de la mezcla es fácilmente inflamable, preparar y probar una mezcla de la misma composición de conformidad con el método Inflamabilidd (Gas), descrito al final de este módulo.

2. *Resultados*

Para que una sustancia de ensayo pueda considerarse peligrosa, es suficiente que se haya observado una inflamación o un desprendimiento de gas fácilmente inflamable a una velocidad superior a 1 l/Kg.h en al menos tres ensayos.

3. *Informe*

Se procurará incluir lo siguiente:

Indicación y descripción precisa de la sustancia tal y como se ha recibido (por ejemplo, color, dimensión de las partículas y estado físico).

Cualquier preparación inicial de la sustancia de ensayo.
Resultados de los ensayos.
Identidad química del gas desprendido.
La velocidad de formación del gas (1.6.4).
Cualquier observación complementaria que sea útil para la interpretación de los resultados.

Inflamabilidad (gas)

1. *Método*

1.1 Introducción.–El presente método permite determinar si gases mezclados con el aire a temperatura y presión ambientes presentan un intervalo de inflamabilidad. Se exponen mezclas que contengan concentraciones crecientes de gas de ensayo a una chispa eléctrica y se observa si se produce la inflamación.

1.2 Definiciones y unidades.–El intervalo de inflamabilidad es el intervalo de concentración entre los límites de explosión superior e inferior. Los límites de explosión superior e inferior son las concentraciones en el aire de gas inflamable a las que el fuego no se propaga.

1.3 Sustancia de referencia.–No se especifica.

1.4 Principio del método.–Se aumenta gradualmente la concentración del gas en el aire y en cada etapa se expone la mezcla a una chispa eléctrica.

1.5 Criterios cualitativos.–No se indican.

1.6 Descripción del método.

1.6.1 Equipo.–El recipiente de ensayo es un cilindro de cristal de un diámetro interior de al menos 50 milímetros y una altura de 300 milímetros, como mínimo, que se dispone verticalmente. Los electrodos de ignición distan de 3 a 5 milímetros uno de otro y están situados a 60 milímetros del fondo del cilindro. El cilindro está equipado con una válvula. El aparato debe estar protegido por un blindaje para limitar los daños de una posible explosión.

La fuente de ignición es una chispa inductiva alimentada durante un período de 0,5 segundos, producida por un transformador de alta tensión con una tensión de salida de 10 a 15 kV (la potencia máxima es de 300 W).

1.6.2 Condiciones del ensayo.–El ensayo debe efectuarse a temperatura ambiente.

1.6.3 Desarrollo del ensayo.–Mediante bombas dosificadoras se llena el cilindro de cristal con una mezcla de aire y gas de concentración conocida. Hacer saltar una chispa en esta mezcla y observar si se desprende una llama de la fuente de ignición y se propaga independientemente. Se irá aumentando la concentración de gas en un 1 por 100 de volumen cada vez hasta que se produzca la inflamación descrita anteriormente.

2. *Resultados*

La propagación de la llama constituye el único dato de información válido para la determinación de esta propiedad.

3. *Informe*

Se procurará incluir lo siguiente:

La descripción precisa de la sustancia (identificación e impurezas).
Una descripción del aparato utilizado, mencionando las dimensiones.
La temperatura ambiente en el momento del ensayo.
Las concentraciones de ensayo, así como los resultados obtenidos.
Los resultados del ensayo: Gas no inflamable o fácilmente inflamable.
Si se ha llegado a la conclusión de que no es inflamable, se debe especificar claramente que se han probado todas las concentraciones, aumentando cada vez la concentración en un 1 por 100, desde 0 a 100 por 100.
Cualquier información u observación que pueda ser útil para la interpretación de los resultados.

APENDICE III

Métodos estándar de lixiviación

Los presentes métodos estándar de lixiviación tienen por objeto la extracción de las substancias solubles contenidas en un residuo sólido o pastoso. Los lixiviados obtenidos permiten conocer, analíticamente, la concentración de las substancias tóxicas que contiene y la determinación de su toxicidad mediante los bioensayos del apéndice IV.

A tal fin será admisible la utilización de cualquiera de los métodos de lixiviación (método 1 o «EP» y método 2) descritos a continuación.

Método 1 o «EP»

1. *Procedimiento de extracción*

1.1 Se tomará una muestra representativa del residuo (100 gramos como mínimo) por el procedimiento más adecuado, en correspondencia con su estado físico.

1.2 La muestra será separada en sus fases sólida y líquida de la siguiente manera:

Se dispondrá de un filtro diseñado con un tamaño medio de poros de 0,45 micras y capaz de soportar una presión hidrostática de 5,3 kg/cm^2 (75 psi) de la solución cuando está siendo filtrada.

Para soluciones que contienen sólidos donde la separación se puede hacer sin imponer la presión diferencial de 5,3 kg/cm^2 cuadrados pueden ser utilizados filtros al vacío de 0,45 milímetros.

El procedimiento empleado, en una u otra forma, tiene por objeto separar la parte de líquido libre de las partículas de residuo sólido de tamaño > 0,45 micras. Si la muestra no filtra pueden ser utilizadas otras técnicas de separación para ayudar a la filtración. La presión de filtración es empleada para aumentar la velocidad del proceso de filtración, y no altera la naturaleza de la separación. Si el líquido no se separa durante la filtración, el residuo puede ser centrifugado. Si la separación se produce durante la centrifugación, la parte líquida (centrifugada) es filtrada a través del filtro de 0,45 micras y se mezcla con la fracción líquida del residuo obtenido en la filtración inicial.

Los materiales que no pasen a través del filtro después de la centrifugación se considerarán residuos sólidos.

El porcentaje de sólidos será determinado secando el filtro a 80° C hasta alcanzar un peso invariable, entonces se calcula el porcentaje de sólidos utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje de sólidos} = \frac{(\text{peso del filtro + sólido}) - (\text{tasa peso del filtro})}{\text{peso inicial de la muestra}} \times 100$$

El material sólido obtenido en el proceso anterior será evaluado por el tamaño de sus partículas. Si tiene una superficie por gramo igual o mayor que 3,1 cm^2 o pasa a través del tamiz de malla 9,5 milímetros (0,375 pulgadas) el operador procederá a realizar el punto 1.3.

Si la superficie es menor o el tamaño de las partículas mayor que el especificado, el material sólido será preparado para extracción por trituración, triturándolo hasta que pase a través del tamiz 9,5 milímetros (0,375 pulgadas). Si el material constituye una sola pieza se somete al «procedimiento de estructuras integrales», descrito más adelante en el apartado 2.

1.3 El material sólido obtenido en el punto 1.2 será pesado y colocado en un agitador con 16 veces su peso en agua desionizada, no secándolo antes de su pesada.

Para los fines de este método, un agitador aceptable es uno que proporcione suficiente agitación a la mezcla no solamente para prevenir la sedimentación de la muestra y extracción del fluido, sino que también asegure que todas las superficies de la muestra están en permanente contacto con el fluido.

1.4 Una vez colocados el material sólido y el agua desionizada en el extractor, el operador comenzará la agitación y medirá el pH, de la solución en el extractor. Si el pH de la solución es mayor de 5,0 será disminuido a 5,0 ± 0,2, añadiendo ácido acético 0,5 N. Si el pH es igual o menor que 5,0, no se añadirá ácido acético. El pH de la solución será controlado, tal como se describe más abajo, en el curso de la extracción y si el pH se eleva por encima de 5,2 se añadirá ácido acético 0,5 N, para rebajarlo a 5,0 ± 0,2. Sin embargo en ningún momento se añadirán cantidades de ácido que excedan 4 ml por gramo de sólido.

La mezcla será agitada durante veinticuatro horas manteniéndola entre 20° C - 40° C todo el tiempo, recomendándose que el operador utilice algún monitor para el ajuste del pH. Cuando no se disponga de monitor se seguirá el siguiente procedimiento:

a) Se calibrará un medidor de pH.

b) Se chequeará el pH de la solución y si es necesario se añadirá, manualmente al extractor ácido acético 0,5 N hasta que el pH se ajuste a 5,0 ± 0,2. El ajuste del pH se establecerá a intervalos de quince, treinta y sesenta minutos, pasando al intervalo siguiente si el ajuste del pH es igual o inferior a 0,5 unidades de pH.

c) El ajuste será continuo durante seis horas como mínimo.

d) Si al término de las veinticuatro horas de extracción el pH de la solución no es inferior a 5,2 y la máxima cantidad de ácido (4 ml por gramo de sólidos) no ha sido añadida, el pH será ajustado a 5,0 ± 0,2 y la extracción continuará durante cuatro horas adicionales en las que será ajustado a intervalos de una hora.

1.5 Al término de las veinticuatro horas del período de extracción se añadirá agua desionizada en cantidad determinada por la siguiente ecuación:

$$V = 20W - 16W - A$$

Donde:

V = ml de agua desionizada a añadir
A = ml de ácido acético 0,5 N añadidos durante la extracción.
W = peso en gramos de sólido cargado en el extractor.

1.6 El material del extractor será separado en sus fases sólida y líquida en la forma descrita en el punto 1.2.

1.7 Los líquidos resultantes de los puntos 1.2 y 1.6 serán mezclados. Esta mezcla de líquidos es el extracto que será utilizado para realizar los bioensayos de toxicidad, pudiendo determinarse igualmente las concentraciones de las sustancias tóxicas que contiene.

2. *Procedimiento para estructuras integrales*

Para preparar la muestra se utiliza un tester, consistente en un aparato dotado de un martillo de 3,18 centímetros de diámetro, que pesa 0,33 kilogramos y tiene caída libre de 15,24 centímetros, y un cilindro donde se introduce la muestra.

La preparación se realiza introduciendo la muestra en el cilindro. Si la muestra del residuo es un gran bloque monolítico se cortará una porción del bloque de las siguientes dimensiones: 3,3 centímetros de diámetro por 7,1 centímetros de altura del cilindro. Cuando la muestra de residuo está desmenuzada se puede compactar para obtener un testigo de las mismas dimensiones y hacer el test.

Una vez colocada la muestra en el tester se dejará caer el martillo desde su máxima altura 15 veces.

Terminada la operación el material de la muestra preparada se pesa y se lleva al aparato de extracción para continuar el proceso 1, descrito anteriormente.

Método 2

1. *Toma y preparación de la muestra*

Se tomará una muestra representativa del residuo, según los procedimientos normalizados de toma de muestras.

Cuando la muestra presenta una fase líquida y otra sólida, las fases se separarán por centrifugación o por filtración; se calcularán proporciones másicas de cada fase con el fin de reconstruir una muestra representativa.

La granulometría de la muestra para el test de lixiviación será inferior a 4 milímetros, en caso contrario se procederá a la trituración de la parte desechada por el tamiz de 4 milímetros. En caso de que dicha trituración no pueda realizarse, el informe del ensayo tendrá que describir con precisión el estado de la muestra en el momento de su introducción en el recipiente de lixiviación y su estado final después de la agitación.

2. *Test de lixiviación*

2.1 Forma de operar:

a) Primera extracción: Pesar exactamente en el recipiente de extracción, previamente tarado, unos 100 gramos de residuo bruto a analizar (o el porcentaje másico de cada residuo hasta formar 100 gramos).

Introducir una cantidad de agua destilada o desionizada igual a 16 veces la cantidad de residuo que se ha puesto (por 100 gramos de residuo 1,6 litros de agua). Si los análisis previstos necesitan más cantidad de lixiviados es suficiente respetar las proporciones de 100 gramos de residuo bruto por cada 1,6 litros de agua destilada o desionizada. Colocar el recipiente en el aparato agitador. Para este test es aceptable que se asegure que el líquido está en contacto con toda el área superficial del sólido, evitando su estratificación.

Una vez comenzada la agitación se mide el pH de la solución. Si éste es mayor de 4,5 se añade ácido acético 0,5 N hasta pH = 4,5 ± 0,1. Si el pH es igual o inferior a 4,5 no es necesario añadir ácido acético.

Pasado el tiempo de extracción de veinticuatro horas, se ajusta el volumen con agua destilada o desionizada de la siguiente forma:

$$V = 20W - 16W - A$$

Donde:

V = ml de agua destilada o desionizada para añadir.
W = peso en gramos de residuo bruto que se ha cargado en el recipiente.
A = ml de ácido acético añadidos durante la extracción.

Si son necesarios más de 4 ml de ácido 0,5 N por gramo de residuo bruto para llegar a un pH = 4,5 ± 0,1, entonces se añaden solamente 4 ml de ácido acético 0,5 N por gramo de residuo bruto y se realizan las veinticuatro horas de extracción, sin adición posterior de ácido.

Pasado el tiempo de agitación, y después de treinta minutos de reposo, pueden suceder los siguientes casos:

1. Aparición de un sobrenadante limpio.
2. Aparición de un sobrenadante turbio sin emulsión.
3. Aparición de un sobrenadante, conteniendo una o varias fases no miscibles en agua.
4. No aparece sobrenadante.

Caso 1: El sobrenadante se filtra y el líquido obtenido se reserva para análisis.

Caso 2: Se filtra el sobrenadante; si, a pesar de ello, el filtrado no es claro, es necesario centrifugar. Según sea dicho centrifugado se actúa como sigue:

a) Centrifugado limpio: Análisis.
b) Centrifugado turbio: Realizar una extracción con cloroformo sobre el residuo bruto.

Separar las fases y analizar eventualmente la fase orgánica. Secar la fase no orgánica a 37° C y hacer una extracción con agua del residuo obtenido. Filtrar o centrifugar la solución y realizar los análisis. Cuando se den estos resultados hay que explicar que han sido obtenidos por este método.

Caso 3: Cuando aparece un sobrenadante, conteniendo una fase no miscible en el agua, pueden producirse dos casos:

a) Las fases se pueden separar por simple decantación o, eventualmente, por centrifugación, y la fase acuosa obtenida es limpia.

Se somete a análisis la fase acuosa.

La(s) fase(s) en agua se extrae(n) con cloroformo. Después de la separación de la fase de cloroformo se procede según se ha indicado en el caso 2.

b) Las fases no son separables o la fase acuosa permanece turbia después de la centrifugación. Se realiza una extracción con cloroformo sobre el residuo bruto. Señalar en el informe que se ha utilizado este método.

Caso 4: En caso de que el sobrenadante no aparezca por simple decantación, la mezcla residuo-solvente debe ser centrifugada. Según el aspecto de dicho centrifugado se opera de la forma prescrita en el caso 2 o en el 3.

La filtración debe realizarse utilizando un filtro de 0,45 micrómetros y una bomba de vacío. Después del filtrado se mide la conductividad, el pH y la DQO.

En cualquiera de los casos hay que tener en cuenta la protección de la muestra.

Segunda extracción: El residuo resultante de la primera lixiviación se coloca en un recipiente y se realiza una nueva extracción análoga a la precendente.

Explotación de los resultados: Una vez finalizada la segunda extracción se comparan, para cada sustancia tóxica, las concentraciones medidas en las dos extracciones. Se presentan tres casos:

1. La concentración medida en la segunda extracción es débil en relación a la primera (inferior al 10 por 100). La concentración en sustancia soluble contenida en el residuo viene dada por la suma de las concentraciones encontradas después de las dos extracciones.
2. La concentración media en la segunda extracción tiene un valor comprendido entre el 10 por 100 y el 70 por 100 del encontrado en la primera. Se realiza entonces una tercera extracción y la concentración en sustancia soluble contenida en el residuo viene dada por la suma de las concentraciones encontradas después de las tres extracciones.
3. La concentración medida en la segunda extracción es grande en relación a la primera (70 por 100). Se realizan posteriores extracciones o se analiza sobre el residuo bruto la concentración total de la sustancia considerada.

Los líquidos resultantes de las distintas extracciones serán mezclados y servirán para realizar los bioensayos de toxicidad.

Se mencionará en el informe a qué caso corresponde el extracto obtenido.

APENDICE IV

Bioensayos homologados

Los presentes bioensayos (luminiscencia, inhibición), a los que se refiere el punto 7 de este anexo, sirven para determinar la toxicidad de los lixiviados obtenidos según los métodos del apéndice III, pudiendo emplearse cualquiera de dichos bioensayos según las especificaciones siguientes:

1. *Bioensayo de luminiscencia*

Este bioensayo corresponde al ensayo de luminiscencia de la bacteria Photobacterium phosphoreum y de acuerdo con el mismo se considera que un residuo es tóxico si los lixiviados presentan una EC_{50} (quince minutos, 15° C) inferior o igual a 3.000 mg/litro.

2. *Bioensayo de inhibición*

Este bioensayo corresponde al punto C.2 Toxicidad aguda en Dafnias de la Directiva de la Comisión de las Comunidades Europeas 84/449/CEE sobre la inhibición de la movilidad de la Daphnia magna straus (apéndice A) y de conformidad con el mismo se considera que un residuo es tóxico si los lixiviados presentan una CL_{50} inferior o igual a 750 mg/litro.

APENDICE A

C.2 Toxicidad aguda en Dafnias

1. *Método*

1.1 Introducción.-Es conveniente disponer, en la medida de lo posible, de una amplia información sobre la hidrosolubilidad, la presión de vapor, la estabilidad química, las constantes de disociación y la biodegradabilidad de la sustancia antes de proceder al ensayo.

Al proyectar el ensayo y al interpretar los resultados deberá tenerse en cuenta otro tipo de información suplementaria (por ejemplo, la fórmula desarrollada, el grado de pureza, la naturaleza y el porcentaje de impurezas significativas, la presencia y cantidad de aditivos y el coeficiente de reparto n-octanol/agua).

1.2 Definiciones y unidades.–La exigencia de la Directiva relativa a la CL_{50} sobre la dafnia se cumple mediante la determinación de la CE_{50} tal como se describe en el presente método de ensayo.

En el presente ensayo, la toxicidad aguda viene expresada por la concentración media efectiva (CE_{50}) de inmovilización, es decir, la concentración (en valor inicial) que inhibe la movilidad del 50 por 100 de las dafnias de un lote sometido al ensayo durante un período de exposición de veinticuatro horas. La CE_{50} a las cuarenta y ocho horas también puede determinarse, si es factible. Las concentraciones de la sustancia de ensayo se expresan en peso por volumen (mg/l) y, también, en peso por peso (partes por millón).

Inmovilización: Se consideran inmovilizados los organismos que son incapaces de desplazarse durante los quince segundos siguientes a una ligera agitación del recipiente.

Las concentraciones de la sustancia de ensayo se expresan en peso por peso (partes por millón).

1.3 Sustancias de referencia.–Puede someterse a ensayo una sustancia de referencia para demostrar que, en las condiciones experimentales de laboratorio, la sensibilidad de la cepa utilizada no se ha modificado sensiblemente.

En condiciones de ensayo idénticas, para un intervalo de concentraciones eficaces, concentraciones diferentes en sustancias de ensayo ejercen efectos diferentes en la movilidad de las dafnias. En consecuencia, al final del ensayo, a cada concentración corresponderá un porcentaje diferente de inmovilización de las dafnias.

Las concentraciones que causan del cero al 100 por 100 de inmovilizaciones se determinan directamente mediante la observación, mientras que la CE_{50} – veinticuatro horas (así como la CE_{50} – cuarenta y ocho horas) se determina, si es factible, por cálculo.

Para este método, se utilizará un sistema estático, sin renovar las soluciones de ensayo durante el período de exposición.

1.4 Criterios cualitativos.–La inmovilización de los testigos, al final del ensayo, no debe exceder del 10 por 100.

La concentración en oxígeno al final del ensayo no debe ser inferior a 2 miligramos por litro.

Las dafnias no deberían ser arrastradas hacia la superficie del agua, al menos en el testigo.

1.5 Descripción del método de ensayo.

1.5.1 Reactivos.

1.5.1.1 Soluciones de las sustancias de ensayo.–Las soluciones madre con las concentraciones requeridas se preparan disolviendo la sustancia en el agua desionizada o en el agua que responda a las condiciones establecidas en el punto 1.5.1.2.

Las soluciones madre para las sustancias de baja hidrosolubilidad pueden prepararse por dispersión ultrasónica o, si es necesario, utilizando disolventes orgánicos, emulsificantes o dispersantes. Si se recurre a dichas sustancias, las dafnias testigo deben ser expuestas a una concentración de producto auxiliar igual a la concentración máxima de la sustancia de ensayo. La concentración de dichos productos auxiliares no debe sobrepasar los 0,1 gramos por litro.

Las concentraciones elegidas para el ensayo se preparan mediante disolución de la solución madre. Si se procede a un ensayo con concentraciones elevadas, la sustancia puede disolverse directamente en el agua de disolución.

El ensayo debe realizarse sin ajustar el pH. En caso de modificaciones significativas del pH, es conveniente repetir el ensayo ajustando el pH y registrar los resultados. En tal caso, el valor del pH de la solución patrón debe adaptarse al valor del pH del agua de disolución, salvo que haya razones concretas que lo impidan. Para ajustar el pH se usa, preferentemente, ClH o NaOH. Este ajuste debe efectuarse de tal forma que no se modifique sensiblemente la concentración de la sustancia de ensayo en la solución madre. Si el ajuste provoca una reacción química o una precipitación de la sustancia de ensayo deberá mencionarse en el informe.

1.5.1.2 Aguas para la cría y la disolución.–Para este ensayo puede utilizarse cualquier tipo de agua natural o reconstituida que sea conveniente para la cría de dafnias.

Para evitar tener que proceder a adaptaciones antes del ensayo, se recomienda utilizar para la cría la misma agua que se utilizarán el ensayo.

1.5.2 Equipo.–Se utilizará material corriente delaboratorio. El material que entre en contacto con las soluciones de ensayo deberá ser, preferentemente, de cristal:

Aparato para medir el oxígeno (con microelectrodo o cualquier otro equipo que sea conveniente para medir el oxígeno en muestras de pequeño volumen).

Aparato adecuado para el control de la temperatura.

pHmetro.

Aparato para determinar la dureza del agua.

1.5.3 Organismos de experimentación.–Daphnia magna o Daphnia pulex, con más de seis horas y menos de veinticuatro horas al comienzo del ensayo, criada en laboratorio, sin enfermedades y de origen conocido (cría, tratamientos previos, etc.).

1.5.4 Procedimiento.–Antes de proceder al ensayo definitivo puede realizarse un ensayo preliminar para obtener información sobre el intervalo de concentraciones que hay que utilizar en el ensayo definitivo. Además de las series de ensayos, debe efectuarse un ensayo testigo, realizado con los productos auxiliares, pero en ausencia de la sustancia de ensayo.

Las dafnias se exponen a la sustancia de ensayo en las siguientes condiciones,

Tiempo:

Al menos veinticuatro horas.

Número de organismos:

Al menos 20 organismos por concentración de ensayo, repartidos preferentemente en lotes de 5 o en 2 lotes de 10.

Carga biológica:

Un mínimo de 2 mililitros de solución para cada organismo.

Concentración de ensayo:

La solución de ensayo debe prepararse inmediatamente antes de introducir a las dafnias, preferentemente sin utilizar más disolvente el agua. Al mismo tiempo que el testigo, hay que someter al ensayo concentraciones que formen una serie geométrica, con una relación 1,8 que permitan obtener 0 y 100 por 100 de inmovilizaciones después de veinticuatro horas y una serie de inmovilizaciones intermedias que permitan calcular la CE_{50}–veinticuatro horas.

Agua:

Ver punto 1.5.1.2.

Luz:

Es facultativo un fotoperíodo; se puede admitir la oscuridad completa.

Temperatura:

La temperatura de ensayo debe situarse entre 18 y 22° C, pero debe ser constante para cada ensayo con aproximación de $\pm$ 1° C.

Aaeración:

No airear por burbujeo.

Alimento:

Ninguno.

Al final del ensayo deberá medirse el pH y la concentración en oxígeno de los testigos y de todas las concentraciones de ensayo; el pH de las soluciones no debería haberse modificado.

Las sustancias volátiles deben someterse a ensayo en recipientes llenos y herméticamente cerrados, suficientemente grandes como para evitar la falta de oxígeno.

Se observa las dafnias al menos después de veinticuatro horas de exposición y de nuevo después de cuarenta y ocho horas, si se ha prolongado el ensayo.

2. *Evaluación de los resultados*

Registrar en papel log-Probit los porcentajes de inmovilización acumulados en función de las concentraciones, después de una exposición mínima de veinticuatro horas. Unir los puntos obtenidos y anotar la concentración correspondiente al 50 por 100 de inmovilización.

Si los resultados lo permiten, puede estimarse la concentración media CE_{50} y sus límites de confianza (p : 0,05) utilizando un método clásico.

El valor de la CE_{50} debe redondearse a una o, como máximo, dos cifras significativas.

Si la pendiente de la curva es demasiado acentuada para poder calcular la CE_{50} bastará con dar una estimación gráfica de dicho valor.

Cuando dos concentraciones consecutivas, en una relación de 1,8, sólo den 0 ó 100 por 100 de inmovilización, bastarán estos dos valores para indicar el intervalo en que se sitúa la CE_{50}.

Si se comprueba que la estabilidad o la homogeneidad de la sustancia de ensayo no puede mantenerse, será conveniente interpretar los resultados con prudencia e indicarlo en el informe.

3. *Informe*

Se procurará incluir lo siguiente:

Información acerca del organismo sometido a ensayo (nombre científico, especie, proveedor u origen, tratamiento previo eventual,

método de cría, incluida la cepa, naturaleza, cantidad y frecuencia de la alimentación).

El número de dafnias utilizado en cada concentración de ensayo.

Las concentraciones utilizadas y cualquier información disponible sobre la estabilidad, en dichas concentraciones, de las sustancias de ensayo en la solución de ensayo.

La descripción de los recipientes utilizados en el ensayo: Volumen de la solución contenida en cada uno de ellos, número de organismos.

Si se han realizado análisis químicos los métodos utilizados y los resultados obtenidos.

El origen del agua de disolución y sus principales características.

El método de preparación de las soluciones madre y de las soluciones de ensayo.

Las concentraciones de cualquier producto auxiliar utilizado (disolventes orgánicos, dispersantes, etc.).

Información acerca de la iluminación.

La concentración máxima aplicada que no haya provocado ninguna inmovilización durante el período de ensayo.

La concentración mínima aplicada que haya provocado un 100 por 100 de inmovilización durante el período de ensayo.

Los porcentajes de inmovilización acumulados en el ensayo testigo, en el ensayo testigo con producto auxiliar y en cada concentración de ensayo para los períodos de observación recomendados (veinticuatro horas o veinticuatro y cuarenta y ocho horas).

Los valores de CE_{50} para cada período de observación recomendado (con un límite de confianza de 95 por 100, si es posible).

La representación gráfica de los porcentajes de inmovilización en función de las concentraciones al final del ensayo.

Los métodos estadísticos utilizados para determinar los valores de la CE_{50}.

La pendiente de la curva al cabo de veinticuatro horas y sus límites de confianza de 95 por 100.

La concentración del oxígeno disuelto, los valores del pH y la temperatura de las soluciones de ensayo.

Si se utiliza una sustancia de referencia, su nombre y los resultados obtenidos.

Deberán respetarse los criterios cualitativos.

Agua reconstituida

Ejemplo de agua de disolución idónea.

Los productos químicos deben ser de calidad analítica.

El agua debe ser un agua destilada de buena calidad, o agua desionizada de una conductividad inferior a 5 $\mu S cm^{-1}$.

Soluciones principales:

$Cl_2Ca.2H_2O$ (cloruro de calcio dihidratado): 11,76 gramos. Disolver en agua, completar hasta el litro.

$SO_4Mg.7H_2O$ (sulfato de magnesio heptahidratado): 4,93 gramos. Disolver en agua, completar hasta el litro.

CO_3HNa (carbonato ácido de sodio): 2,59 gramos. Disolver en agua, completar hasta el litro.

ClK (cloruro de potasio): 0,23 gramos. Disolver en agua, completar hasta el litro.

Agua de disolución reconstituida.

Mezclar 25 mililitros de cada una de las cuatro soluciones patrón y completar, hasta un litro, con agua.

Airear hasta la saturación en oxígeno disuelto.

El pH debe ser de 7,9 $\pm$ 0,3.

Si es necesario, ajustarlo con NaOH (hidróxido de sodio) o ClK (ácido clorídrico).

El agua de disolución así preparada se deja reposar durante unas doce horas y no debe ser aireada posteriormente.

La suma de iones Ca/Mg en esta solución es igual a 2,5 mmol/l. La relación de los iones Ca:Mg es de 4:1, la de los iones Na:K de 10:1. La alcalinidad total de esta solución es igual a 0,8 mmol/l.

Las ocasionales desviaciones durante la preparación del agua de disolución no deben modificar su composición o sus propiedades.