

---

## **ÍNDICE DE CONTENIDO**

### 1. RESUMEN

- 1.1 MARCO LEGAL
- 1.2 MARCO ECONÓMICO
- 1.3 MARCO EXPERIMENTAL
- 1.4 PROTOCOLO EXPERIMENTAL
- 1.5 CONCLUSIONES GENERALES
- 1.6 RECOMENDACIONES

### 2. INTRODUCCIÓN

- 2.1 ANTECEDENTES
- 2.2 OBJETIVOS

### 3. ECOETIQUETADO

- 3.1 LA ECOLOGÍA TEXTIL
- 3.2 ECOETIQUETAS TEXTILES EN EUROPA
  - 3.2.1 DESARROLLO DEL ECOETIQUETADO EN EUROPA
  - 3.2.2 CLASIFICACIÓN DE LAS ETIQUETAS ECOLÓGICAS EUROPEAS
    - 3.2.2.1 Etiquetas que valoran la ecología del producto
    - 3.2.2.2 Etiquetas que valoran principalmente la ecología de producción
    - 3.2.2.3 Etiquetas que valoran principalmente las características Humanotoxicológicas de los textiles
  - 3.3 EL DISTINTIVO ECOLÓGICO DE LA UNIÓN EUROPEA
    - 3.3.1 REGLAMENTO 880/92
    - 3.3.2 DESARROLLO DE LA ECOETIQUETA DE LA U.E.
      - 3.3.2.1 Definición de categorías y criterios de las ecoetiquetas
    - 3.4 EL DISTINTIVO ECOLÓGICO DE LA U.E. PARA ARTÍCULOS TEXTILES
      - 3.4.1 Pesticidas en el hilo crudo del algodón
      - 3.4.1 Contenido en Tetraclorofenol y Pentaclorofenol

### 4. IMPORTANCIA ECONOMICA DEL ALGODÓN

- 4.1 CONDICIONES NECESARIAS PARA LA PRODUCCIÓN DE ALGODÓN <sup>0</sup>
- 4.2 VARIEDADES
- 4.3 ZONAS DE CULTIVO
- 4.4 IMPORTANCIA ECONOMICA DEL ALGODÓN
  - 4.4.1 UTILIZACIÓN DEL ALGODÓN
  - 4.4.2 PRODUCCIÓN DE ALGODÓN
- 4.5 SISTEMAS DE PRODUCCIÓN DEL ALGODÓN

- 
- 4.5.1 INTRODUCCIÓN
  - 4.5.2 EFECTOS DEL TAMAÑO DE LA PLANTACIÓN SOBRE LA PRODUCCIÓN
    - 4.5.2.1 Pequeñas plantaciones
    - 4.5.2.2 Grandes plantaciones
  - 4.5.3 EFECTO DEL MARKETING DE LAS SEMILLAS Y DE HILAS DE ALGODÓN SOBRE LA PRODUCCIÓN
  - 4.5.4 POLÍTICAS ALGODONERAS
  - 5. UTILIZACIÓN DE PESTICIDAS SOBRE ALGODÓN
    - 5.1 ¿QUÉ ES UN PESTICIDA?
    - 5.2 PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS (OC)
      - 5.2.1 DERIVADOS DEL CROROETANO ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ )
      - 5.2.2 PESTICIDAS CLORADOS CILODIENOS
      - 5.2.3 HERBICIDAS
    - 5.3 PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS (OP)
    - 5.4 CARBAMATOS
    - 5.5 PIRETRINAS
    - 5.6 USO DE PESTICIDAS SOBRE ALGODÓN
      - 5.6.1 EL MERCADO MUNDIAL DE PESTICIDAS PARA ALGODÓN
      - 5.6.2 PRINCIPALES PESTICIDAS EMPLEADOS EN EL CULTIVO DE ALGODÓN
  - 6. LEGISLACIÓN
    - 6.1 ECOETIQUETA
      - 6.1.1 ECOETIQUETA 1999
      - 6.1.2 MODIFICACIONES 1996-1999
      - 6.1.3 SOLICITUD
    - 6.2 LEGISLACIÓN SOBRE USO DE PESTICIDAS<sup>(90,91,92,93)</sup>
      - 6.2.1 EUROPA-ORIENTE MEDIO
      - 6.2.2 ASIA-PACÍFICO
      - 6.2.3 AMÉRICA
      - 6.2.4 ÁFRICA
      - 6.2.5 GLOBAL
    - 6.3 LEGISLACIÓN: ALGODÓN ORGÁNICO<sup>(94)</sup>
      - 6.3.1 INTRODUCCIÓN
      - 6.3.2 NIVELES DE PRODUCCIÓN Y LOCALIZACIÓN
      - 6.3.3 COSTE ECONÓMICO
  - 7. EXPERIMENTAL PROTOCOLO DE ANÁLISIS DE LOS PESTICIDAS LIMITADOS POR LA ECO-LABEL
    - 7.1 PATRONES DE PESTICIDAS
      - 7.1.1 PATRONES PUROS
      - 7.1.2 DISOLUCIONES PESTICIDAS ORGANOCOLORADOS

- 
- 7.1.3 DISOLUCION PATRON INTERNO ESTÁNDAR
  - 7.1.4 MEDIDAS DE PROTECCIÓN
  - 7.2 ALGODÓN CRUDO
  - 7.3 TÉCNICAS
    - 7.3.1 INTRODUCCIÓN
    - 7.3.2 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD DE LA MUESTRA <sup>(1)</sup>
      - 7.3.2.1 Material
      - 7.3.2.2 Técnica Experimental
    - 7.3.3 EXTRACCIÓN SOXHLET AUTOMATIZADA
      - 7.3.3.1 Reactivos
      - 7.3.3.2 Material
      - 7.3.3.3 Técnica Experimental
        - 7.3.3.3.1 Adición de muestreador del proceso
    - 7.3.4 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE CERAS
      - 7.3.4.1 Reactivos
      - 7.3.4.2 Material
      - 7.3.4.3 Técnica Experimental
    - 7.3.5 CONCENTRACIÓN POR NITRÓGENO <sup>(1)</sup>
      - 7.3.5.1 Reactivos
      - 7.3.5.2 Material
      - 7.3.5.3 Técnica Experimental
    - 7.3.6 CONCENTRACIÓN MEDIANTE KUDERNA-DANISH (K-D) <sup>(1)</sup>
      - 7.3.6.1 Reactivos
      - 7.3.6.2 Material
      - 7.3.6.3 Técnica Experimental
    - 7.3.7 METODOS DE PURIFICACIÓN. INTRODUCCIÓN
    - 7.3.8 PURIFICACIÓN FLORISIL 1 (ETER ETÍLICO/ÉTER PETRÓLEO)<sup>(-)</sup>
      - 7.3.8.1 Reactivos
      - 7.3.8.2 Material
      - 7.3.8.3 Técnica Experimental
        - 7.3.8.3.1 Florisil
        - 7.3.8.3.2 Protocolo Experimental
    - 7.3.9 PURIFICACIÓN FLORISIL 2 <sup>(1)</sup>
      - 7.3.9.1 Reactivos
      - 7.3.9.2 Material (1)
      - 7.3.9.3 Material (2)
      - 7.3.9.4 Técnica Experimental
        - 7.3.9.4.1 Florisil
        - 7.3.9.4.2 Protocolo Experimental
    - 7.3.10 PURIFICACIÓN GEL PERMEATION CLEAN-UP (GPC)<sup>(-)</sup>
      - 7.3.10.1 Reactivos
      - 7.3.10.2 Material
      - 7.3.10.3 Técnica Experimental
        - 7.3.10.3.1 Consideraciones generales
        - 7.3.10.3.2 Calibración del sistema GPC
        - 7.3.10.3.3 Protocolo experimental
    - 7.3.11 PURIFICACIÓN SILICA <sup>(1)</sup>
      - 7.3.11.1 Reactivos

- 
- 7.3.11.2 Material
  - 7.3.11.3 Técnica Experimental
    - 7.3.11.3.1 Silica
    - 7.3.11.3.2 Protocolo Experimental
  - 7.3.12 PURIFICACIÓN ALUMINA <sup>(0)</sup>
    - 7.3.12.1 Reactivos
    - 7.3.12.2 Material
    - 7.3.12.3 Técnica Experimental
  - 7.4 TÉCNICAS ANÁLISIS.
    - 7.4.1 INTRODUCCIÓN <sup>(0)</sup>
      - 7.4.1.1 Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS)
        - 7.4.1.1.1 Características
        - 7.4.1.1.2 Descripción del proceso
      - 7.4.1.2 Cromatografía de Gases-Detector Captura Electrones (GC-ECD)
        - 7.4.1.2.1 Características
        - 7.4.1.2.2 Descripción del proceso
    - 7.4.2 ANÁLISIS CROMATOGRAFÍA GASES-ESPECTROMETRÍA DE MASAS (GC-MS) <sup>(64-65-66-67-25-42)</sup>
      - 7.4.2.1 Reactivos
        - 7.4.2.1.1 Preparación de estándares
      - 7.4.2.2 Material
        - 7.4.2.2.1 Preparación del equipo GC
        - 7.4.2.2.2 Preparación del equipo MS
      - 7.4.2.3 Técnica Experimental
        - 7.4.2.3.1 Modo Full-Scan
        - 7.4.2.3.2 Modo Selected Ion Monitoring (SIM)
        - 7.4.2.3.3 Protocolo de muestras
        - 7.4.2.3.4 Calibración del instrumento
        - 7.4.2.3.5 Cuantificación de muestras
    - 7.4.3 ANÁLISIS CROMATOGRAFÍA GASES-DETECTOR DE CAPTURA DE ELECTRONES (GC-ECD)<sup>(-----)</sup>
      - 7.4.3.1 Reactivos
      - 7.4.3.2 Material
        - 7.4.3.2.1 Preparación del equipo GC
      - 7.4.3.3 Técnica Experimental
        - 7.4.3.3.1 Calibración del instrumento
        - 7.4.3.3.2 Cuantificación de muestras
  - 8. RESULTADOS
    - 8.1 PORCENTAJE DE HUMEDAD DE LA MUESTRA
    - 8.2 PORCENTAJE DE CERAS <sup>(-)</sup>
    - 8.3 TIEMPO DE RETENCIÓN
    - 8.4 RECTAS CALIBRACIÓN GC-MS.
      - 8.4.1 VALORES CONCENTRACIONES ESTÁNDAR CALIBRACIÓN.
      - 8.4.2 FACTORES DE RESPUESTA PROMEDIO GLOBALES
    - 8.5 PORCENTAJE RECUPERACIÓN PESTICIDAS:FASE EXTRACCIÓN

- 
- 8.6 SELECCIÓN TÉCNICA PURIFICACIÓN <sup>0</sup>
    - 8.6.1 INTRODUCCIÓN
    - 8.6.2 RESULTADOS
  - 8.7 SELECCIÓN SOPORTE TÉCNICA FLORISIL 2
    - 8.7.1 INTRODUCCIÓN
    - 8.7.2 RESULTADOS
  - 8.8 ANÁLISIS MUESTRAS ALGODÓN CRUDO
    - 8.8.1 INTRODUCCIÓN
    - 8.8.2 RESULTADOS
  
  - 9. CONCLUSIONES
    - 9.1 UTILIZACIÓN DE PESTICIDAS SOBRE ALGODÓN
    - 9.2 LEGISLACION SOBRE USO DE PESTICIDAS
    - 9.3 PORCENTAJES DE HUMEDAD DE LA MUESTRA
    - 9.4 PORCENTAJE DE CERAS
    - 9.5 TIEMPO DE RETENCIÓN
    - 9.6 % RECUPERACIÓN FASE EXTRACCIÓN
    - 9.7 SELECCIÓN TÉCNICA DE PURIFICACIÓN
    - 9.8 SELECCIÓN SOPORTE TÉCNICA FLORISIL 2
    - 9.9 ANÁLISIS MUESTRAS ALGODÓN CRUDO
  - 10. ANEXOS

## íNDICE TABLAS

- Tabla 1 Riesgos para la salud directamente relacionados con los procesos  
 Tabla 2 Matriz de valoración indicativa del Programa de Ecoetiquetado  
 Tabla 3 Grupos de trabajo que están elaborando o han elaborado criterios ecológicos para la concesión de la etiqueta ecológica europea  
 Tabla 4 Organismos competentes designados para atribuir la etiqueta ecológica.  
 Tabla 5 Principales países productores de algodón (miles Tm y % )  
 Tabla 6 Principales países-regiones exportadoras de algodón ordenados  
 Tabla 7 Producción y exportación mundial de algodón  
 Tabla 8 Pesticidas limitados por la ecoetiqueta europea  
 Tabla 9 Proporción de las ventas globales de pesticidas empleada sobre algodón  
 Tabla 10 Restricciones de acceso a ciertos pesticidas recomendadas por la O.M.S.  
 Tabla 11 Los 25 pesticidas más empleados en el cultivo de algodón en base a su % de ventas (1988-1991) y su clasificación según la O.M.S (Organización Mundial de la Salud)  
 Tabla 12 Legislación países europeos  
 Tabla 13 Legislación países Oriente Medio  
 Tabla 14 Legislación países Asia-Pacífico  
 Tabla 15 Legislación países americanos  
 Tabla 16 Legislación países africanos  
 Tabla 17 Número de países que prohíben, restringen, permiten o no disponen de registro de diferentes pesticidas  
 Tabla 18 % Países que prohíben, restringen, permiten o no disponen de registro de diferentes pesticidas  
 Tabla 19 Producción algodón orgánico  
 Tabla 20 Porcentajes de pureza de los patrones de pesticidas puros empleados  
 Tabla 21 Solución POC's concentrada en n-hexano y diluida en isooctano  
 Tabla 22 Solución patrón interno estándar  
 Tabla 23 Características toxicológicas patrones puros de pesticidas OC  
 Tabla 24 Eluato en que se recuperan algunos de los pesticidas limitados por la Ecolabel <sup>(54)</sup>  
 Tabla 25 Tiempos de operación del GPC  
 Tabla 26 Condiciones del GC y del inyector  
 Tabla 27 Condiciones del MS  
 Tabla 28 Iones primario y secundario de los pesticidas limitados por la Ecolabel y de los estándares internos.  
 Tabla 29 Caracterización algodones-blancos  
 Tabla 30 % humedad muestras algodón  
 Tabla 31 Relación polaridades  
 Tabla 32 Extracto graso diclorometano  
 Tabla 33 Extracto graso metanol  
 Tabla 34 Extracto total diclorometano + metanol  
 Tabla 35 Porcentajes diclorometano y metanol respecto el total  
 Tabla 36 Concentraciones de los estándares de calibración  
 Tabla 37 Tiempos de Retención promedio de los pesticidas organoclorados  
 Tabla 38 Tiempos de Retención Relativos promedio de los pesticidas organoclorados  
 Tabla 39 Factor de respuesta promedio global  $RF_m$   
 Tabla 40 Volúmenes añadidos de disolución stock a las muestras de lana de vidrio.  
 Tabla 41 % Recuperación fase extracción: Hexaclorobenceno  
 Tabla 42 % Recuperación fase extracción: Aldrín  
 Tabla 43 % Recuperación fase extracción: o,p'-DDE  
 Tabla 44 % Recuperación fase extracción: p,p'-DDE  
 Tabla 45 % Recuperación fase extracción: dieldrín

- 
- Tabla 46 % Recuperación fase extracción: o,p'-DDD*  
*Tabla 47 % Recuperación fase extracción: p,p'-DDD*  
*Tabla 48 % Recuperación fase extracción: o,p'-DDT*  
*Tabla 49 % Recuperación fase extracción: p,p'-DDT*  
*Tabla 50 %REC promedio de los pesticidas analizados en la fase de*  
*Tabla 51 Concentraciones promedio pesticidas organoclorados en función del método*  
*de purificación empleado*  
*Tabla 52 Porcentajes de recuperación de pesticidas organoclorados referidos al*  
*estándar de recuperación*  
*Tabla 53 Soporte Florisil : % recuperación pesticidas*  
*Tabla 54 Soporte Silica:% recuperación pesticidas*  
*Tabla 55 % recuperación obtenidos con los diferentes soportes*  
*Tabla 56 % recuperación Hexaclorobenceno*

---

## **ÍNDICE ECUACIONES**

- Ec. 1 Porcentaje de humedad*
- Ec. 2 % ceras de la muestra*
- Ec. 3 Factor de respuesta relativo*
- Ec. 4 Tiempo de retención promedio*
- Ec. 5 Tiempo de retención relativo promedio*
- Ec. 6 Factor de respuesta relativo promedio*
- Ec. 7 % de desviación relativa estándar de los factores de respuesta*
- Ec. 8 Desviación relativa de los factores de respuesta*
- Ec. 9 % Recuperación de cada pesticida*
- Ec. 10 Cuantificación de la concentración*

## **ÍNDICE FIGURAS**

- Fig. 1 Definición de categorías de productos y establecimiento de criterios ecológicos*
- Fig. 2 Sistema de concesión de la ecoetiqueta europea*
- Fig. 3 Fases del proceso de análisis de pesticidas*
- Fig. 4 Orden de inyección de muestras en el GC-MS*
- Fig. 5 Criterio de aceptación de las rectas de calibración para cada analito*
- Fig. 6 Extracto graso diclorometano*
- Fig. 7 Extracto graso metanol*
- Fig. 8 Extractos diclorometano y metanol*
- Fig. 9 Extracto graso total*
- Fig. 10 %Recuperación fase extracción*
- Fig. 11 %SD del % REC de la fase de extracción*
- Fig. 12 Protocolo análisis muestra aceite de maíz*