

1. RESUMEN

1.1 MARCO LEGAL

Desde mediados de los años 80 los diferentes Estados miembros de la Unión Europea han incluido la protección del medio ambiente entre sus objetivos principales, y una de las figuras clave de esta política europea será la del *ecoetiquetado*.

El documento base de este trabajo es el aprobado el 1-de marzo de 1996 que establece los criterios para la concesión de la ecoetiqueta a *ropa de cama y camisetas de algodón o algodón-poliéster*. Posteriormente la Comisión ha procedido a revisar y modificar el citado documento siendo la última versión la decisión de la Comisión del 17 de febrero de 1999 en la que se establece una ecoetiqueta genérica para *artículos textiles*.

Los puntos en los que ambos documentos difieren en lo que respecta al presente trabajo experimental son:

a) el número y tipo de pesticidas a analizar:

(1996) *Aldrín, Captafol, Canfecloro, Clordano, DDT, Dieldrín, Endrín, Heptacloro, Hexaclorobenceno y 2,4,5-T*. Además de *Pentaclorofenol* en un criterio aparte.

(1999) *Aldrín, Captafol, Clordano, DDT, Dieldrín, Endrín, Heptacloro, Hexaclorobenceno, Hexaclorociclohexano (isómeros totales), 2,4,5-T, Clorodimeformo, Clorobenzilato, Dinoseb y sus sales y Monocrotofós.*

b) la regularidad de los análisis

(1996) los test sobre la fibra deben realizarse 4 veces al año

(1999) no se indica periodicidad

En ambos documentos el límite permitido es de 0,05 ppm para cada pesticida si la sensibilidad del método de prueba lo permite.

1.2 MARCO ECONÓMICO

A raíz de la promulgación en 1996 de la primera versión de ecoetiqueta para artículos de algodón o algodón-poliéster se plantea la necesidad de la realización del presente trabajo experimental centrado en el análisis de los pesticidas sobre algodón limitados en el citado documento (primera versión aprobada de Ecoetiqueta europea para artículos de algodón y algodón-poliéster).

Por un lado, aunque los países comunitarios (a excepción de Grecia y España) no son apenas productores de algodón si que existe una fuerte industria textil europea, la cual en el ámbito algodonero se nutre básicamente de materias primas de importación. Por otro, las grandes áreas productoras de algodón se sitúan en Asia (Pakistán, China, India), Estados Unidos y la ex-URSS, países en los que la legislación sobre uso de pesticidas para algodón, pasa desde ser muy estricta a prácticamente nula.

Ante estos hechos, los fabricantes europeos se pueden encontrar con la incongruencia de pretender fabricar productos que cumplan los criterios ecológicos establecidos desde la Comisión Europea para poder solicitar su ecoetiquetado, pero importar la materia prima de países mucho más permisivos a este nivel.

1.3 MARCO EXPERIMENTAL

A nivel de investigación, es de sobra referenciada la dificultad existente para la determinación de pesticidas sobre matrices sólidas, como es el caso de las fibras de algodón. El método general de análisis cualitativo y cuantitativo de pesticidas consta de tres etapas: extracción, purificación y posterior análisis por cromatografía de gases con detector de captura de electrones, en el caso de organoclorados (GC-ECD) o espectrómetro de masas (GC-MS).

Ante la situación planteada el trabajo realizado en el presente proyecto ha consistido en:

- a) Recabar datos sobre la producción de algodón a nivel mundial: principales países productores, volumen de producción, sistemas de cultivo etc.
- b) Recopilar datos de la legislación de diferentes países productores de algodón sobre uso de pesticidas en las diferentes fases productivas de dicha fibra.
- c) Comparar el criterio en contenido de pesticidas sobre algodón crudo de la Etiqueta europea con la legislación de países productores sobre aplicación de pesticidas sobre algodón, estableciendo paralelismos y divergencias.
- d) Establecer y optimizar, dentro de los recursos disponibles, el protocolo de análisis de los pesticidas limitados por la Etiqueta europea sobre algodón crudo, haciendo especial hincapié en las fases de extracción y purificación, para las cuales la Etiqueta europea no establece método alguno.
- e) Realizar un estudio del contenido de aquellos pesticidas limitados por la Etiqueta europea sobre muestras de algodón crudo procedente de diferentes áreas productoras.

Una vez definidas las líneas maestras de trabajo cabe indicar que el desarrollo del protocolo experimental se ha llevado a cabo en los siguientes centros:

- a) Laboratorio de Control de la Contaminación del Institut d'Investigació Tèxtil i Cooperació Industrial de Terrassa (INTEXTER).
- b) Universidad Nacional de Misiones (Posadas, Argentina)
- c) Southwest Research Institute (San Antonio, Texas, EEUU).

1.4 PROTOCOLO EXPERIMENTAL

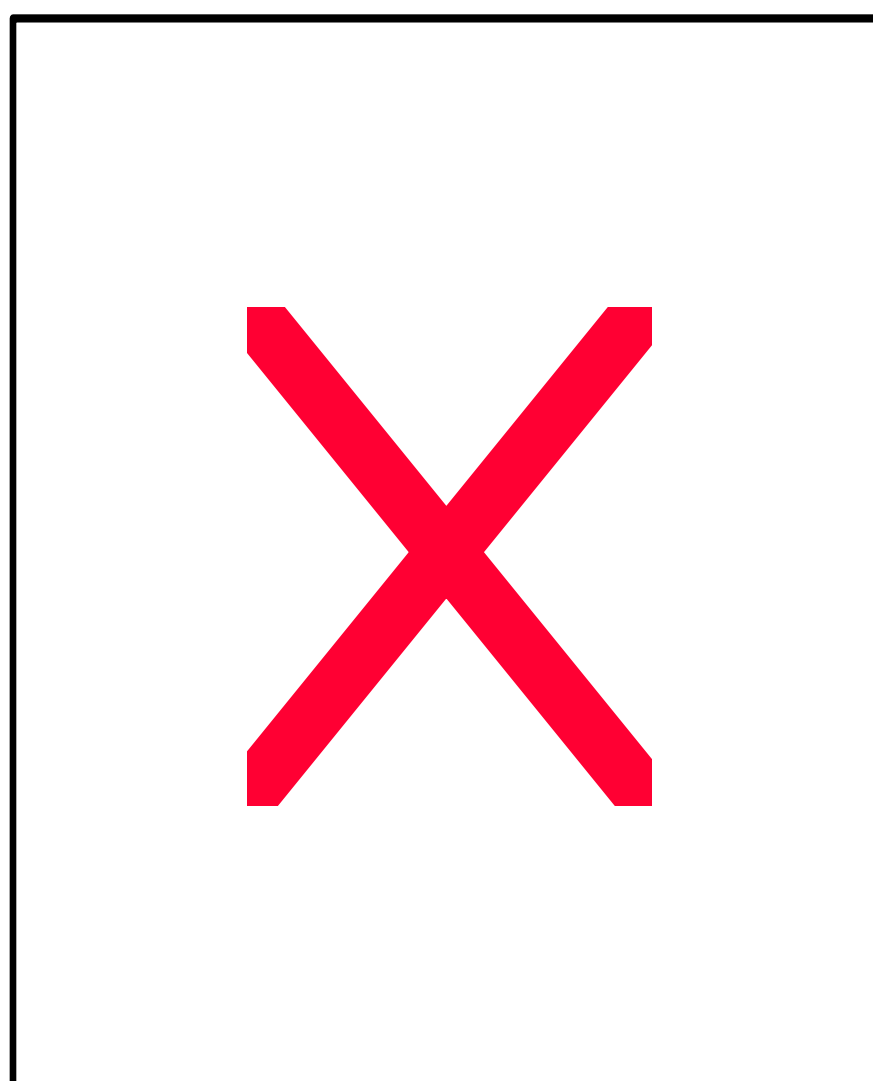
El análisis de pesticidas se puede desglosar en tres fases bien diferenciadas: extracción, purificación y análisis propiamente dicho de las muestra. Es factible considerar la concentración de muestra a realizar entre estas tres fases como una cuarta fase no menos importante.

El documento base del presente trabajo, Ecoetiqueta de 1996, define la técnica de análisis propiamente dicho a emplear: *US EPA 8270 "Compuestos orgánicos*

semivolátiles por GC/MS.⁽ⁱ⁾ Pero no hace ninguna mención a los métodos de extracción, purificación y concentración de las muestras. Es en el documento de 1999 en donde se orienta por primera vez la fase de extracción recomendándose la *extracción ultrasónica o Soxhlet y solventes apolares*, pero sin definir condiciones.

Dado el documento base de que se disponía al iniciar el presente trabajo experimental se focalizaron los esfuerzos en determinar una procedimiento de extracción, de purificación y de concentración que fueran los óptimos en cuanto a sencillez del material empleado y a volumen de solvente (datos que redundan en el coste final del análisis).

Las diferentes técnicas empleadas fueron:



El protocolo de análisis considerado óptimo es el que sigue:

- Extracción de los pesticidas de la muestra de algodón crudo (5 gramos pesados con balanza analítica) mediante un Soxhlet automatizado durante dos horas a 105 °C en unos 100 ml de DCM. Una hora posición boiling la otra en posición rinsing.
- Transferencia cuantitativa del extracto a un vial de 12 ml añadiendo 3 veces DCM para arrastrar cualquier residuo de los vasos del Soxhlet.
- Concentración de los extractos con nitrógeno situando los viales, si es posible en un baño de agua templada a unos 30-35°C. Cuando quede un residuo de extracto mínimo pero sin dejar que se evapore del todo proceder al intercambio de solvente de DCM a n-hexano y transferencia cuantitativa a un vial de 4 ml.
- Purificación de la muestra mediante Florisil, previamente activado y humedecido con unos 10 ml de n-hexano, añadir la muestra a purificar y utilizar como solvente para eluir unos 25 ml de mezcla 10%-90% (v/v) acetona-n-hexano, preparada en el momento, recoger en un vial de 12 ml. Emplear, si se dispone, un sistema de vacío para agilizar el paso de las muestras a través de las jeringas y si no dejar eluir por gravedad.
- Concentración a volumen final de los extractos ya purificados con nitrógeno situando los viales, si es posible en un baño de agua templada a unos 30-35°C. Transferir cuantitativamente a un vial de 1 ml.
- Análisis mediante GC-MS US EPA 8270 de las muestras finales, habiendo realizado previamente las rectas de calibración de los diferentes analitos, blanco de solvente, muestra de seguimiento etc.

1.5 CONCLUSIONES GENERALES

Las conclusiones generales obtenidas se pueden resumir en:

- El documento inicialmente aprobado por la Comisión europea para la concesión de la Ecoetiqueta europea para artículos textiles, a nivel de pesticidas está sobradamente alejado de la situación real en cuanto a pesticidas limitados/empleados sobre algodón, dado que mientras todos los pesticidas limitados por la Ecoetiqueta europea pertenecen al grupo de Organoclorados,

sólo 1 de los 25 pesticidas empleados mayoritariamente sobre algodón es Organoclorado: *Endosulfan*, el cual no está limitado por la Ecoetiqueta.

- Existen discrepancias entre las legislaciones internas de los países miembros de la Unión Europea en cuanto a uso de pesticidas, existiendo un grupo de países europeos más permisivos como: Grecia, España, Hungría, Luxemburgo y Noruega.
- Los principales productores de algodón de la zona: China (1^{er} productor mundial 22%), India (3^{er} productor mundial 13%) y Pakistán (4^o productor mundial 8%) presentan una legislación en la que se admite el uso de la mayoría de los pesticidas prohibidos por la ecoetiqueta europea, por ejemplo en el caso de China no se prohíbe ninguno de los mismos.
- Estados Unidos (2^o productor mundial 21%) permite el uso en ciertos casos de *Heptacloro*, *Clordano*, y *PCP*, además de no presentar registro del *Canfecloro*.
- El nivel restrictivo de la legislación de los países africanos estudiados es con diferencia el más bajo de las diferentes zonas estudiadas, comparable sólo con algunos países de la zona Asia-Pacífico. Existe un buen número de países africanos en los que el uso de *Canfecloro*, *Clordano*, *Heptacloro*, *DDT*, *Aldrín*, *Dieldrín*, *Endrín*, *Hexaclorobenceno*, *PCP*, *2,4,5-T*, está totalmente permitida.
- El pesticida cuyo uso está más prohibido a nivel mundial es el *Dieldrín* (74% de los países estudiados). Así mismo los pesticidas prohibidos en un porcentaje de países estudiados igual o superior a un 50% son: *Canfecloro* (54%), *Clordano* (52%), *Heptacloro* (58%), *DDT*(54%), *Aldrín*(66%), *Dieldrín*(64%) y *2,4,5-T* (50%). Es decir los pesticidas limitados por la Ecoetiqueta europea se corresponden con los más limitados a nivel mundial.

- Se establece un protocolo de análisis considerado óptimo, de dichos pesticidas sobre muestras de algodón crudo basado en:
 - Extracción con diclorometano de los pesticidas mediante un Soxhlet automatizado, con lo que se reduce el consumo de solvente (se recupera en un 60-70%) y el tiempo de análisis, presentando una recuperación de promedio superior al 80%.
 - Purificación del extracto graso mediante un sistema de Florisil en el que se minimiza también el volumen de solvente empleado y que presenta una recuperación promedio de un 90%.
 - Análisis del extracto graso mediante un sistema de CG-MS que presenta una elevada reproducibilidad de los tiempos de retención y que permite una cuantificación automatizada de muestras una vez establecidas las rectas de calibración pertinentes para cada analito a determinar.

- En ninguno de todos los análisis realizados sobre muestras de algodón crudo mediante el sistema SIM (Selected Ion Monitoring) se detecta alguno de los pesticidas limitados por la Ecoetiqueta de 1996 (dentro del rango de concentraciones establecidas).

1.6 RECOMENDACIONES

Las líneas de trabajo que se proponen seguir a partir del presente proyecto, son las que siguen:

- Comprobación de que el protocolo analítico referenciado presenta el mismo grado de utilidad y fiabilidad para aquellos nuevos pesticidas a analizar sobre la fibra de algodón crudo según la nueva Directiva europea de 1999, los cuales son:
 - a) *Hexaclorociclohexano*
 - b) *Clorodimeformo*
 - c) *Clorobenzilato*
 - d) *Dinoseb y sus sales*
 - e) *Monocrotofós*

- En caso contrario establecer un nuevo protocolo de trabajo para estos pesticidas tomando como base el ya preestablecido por el presente documento. Se debe tener en cuenta que la Etiqueta ecológica es un documento que se revisa, cada tres años, por lo que la definición de la categoría de productos y los criterios aplicables a la misma pueden verse alterados.

- Proceder a una actualización de los datos obtenidos bibliográficamente respecto la situación legal a nivel mundial del uso de pesticidas, principalmente sobre algodón y establecer una nueva confrontación entre los pesticidas limitados actualmente por la Ecoetiqueta europea y los más empleados/prohibidos por diferentes países productores.

- Realizar un estudio estadístico amplio y a más largo plazo del contenido de pesticidas sobre algodones importados y que son empleados por los fabricantes europeos susceptibles de ser solicitantes de la ecoetiqueta europea.
