



Progetto R.I.T.M.I.
Ricerca Integrata sisTema Moda Interregionale

Prodotti Tessili e Requisiti Eco-Tossicologici

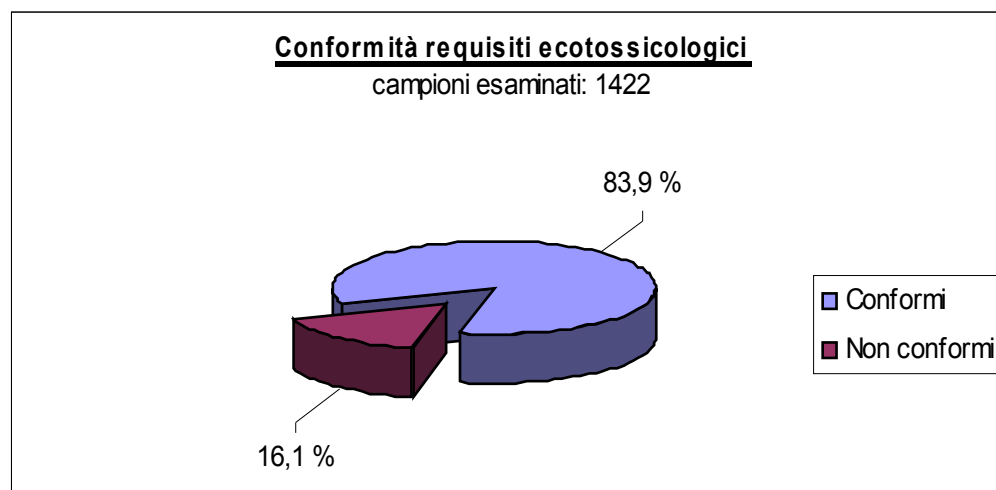
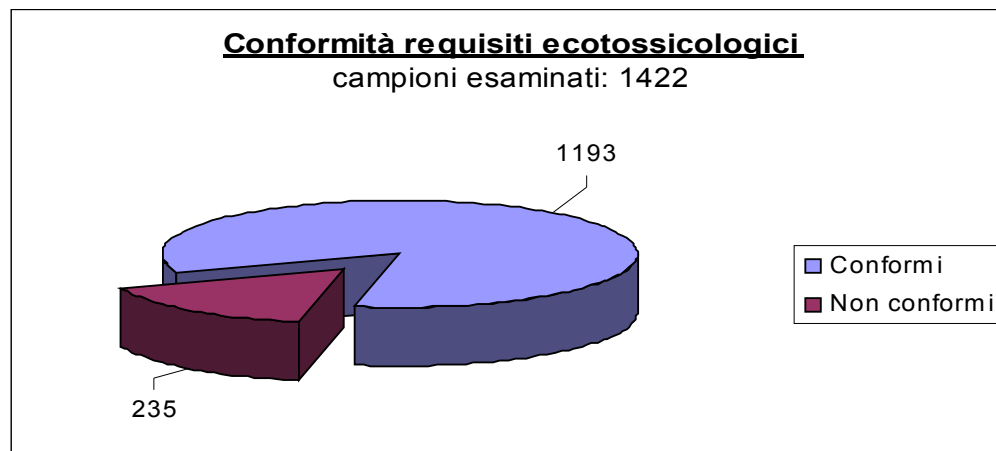
Monitoraggio prodotti tessili : aprile 2005 – novembre 2006

Giuseppe Bartolini - Giacomo Rafanelli

Il programma di monitoraggio dei manufatti tessili (materie prime, filati, tessuti e capi confezionati) si è svolto, presso il **Laboratorio di Analisi dell'Istituto Buzzi** di Prato, nel periodo aprile **2005 – novembre 2006**.

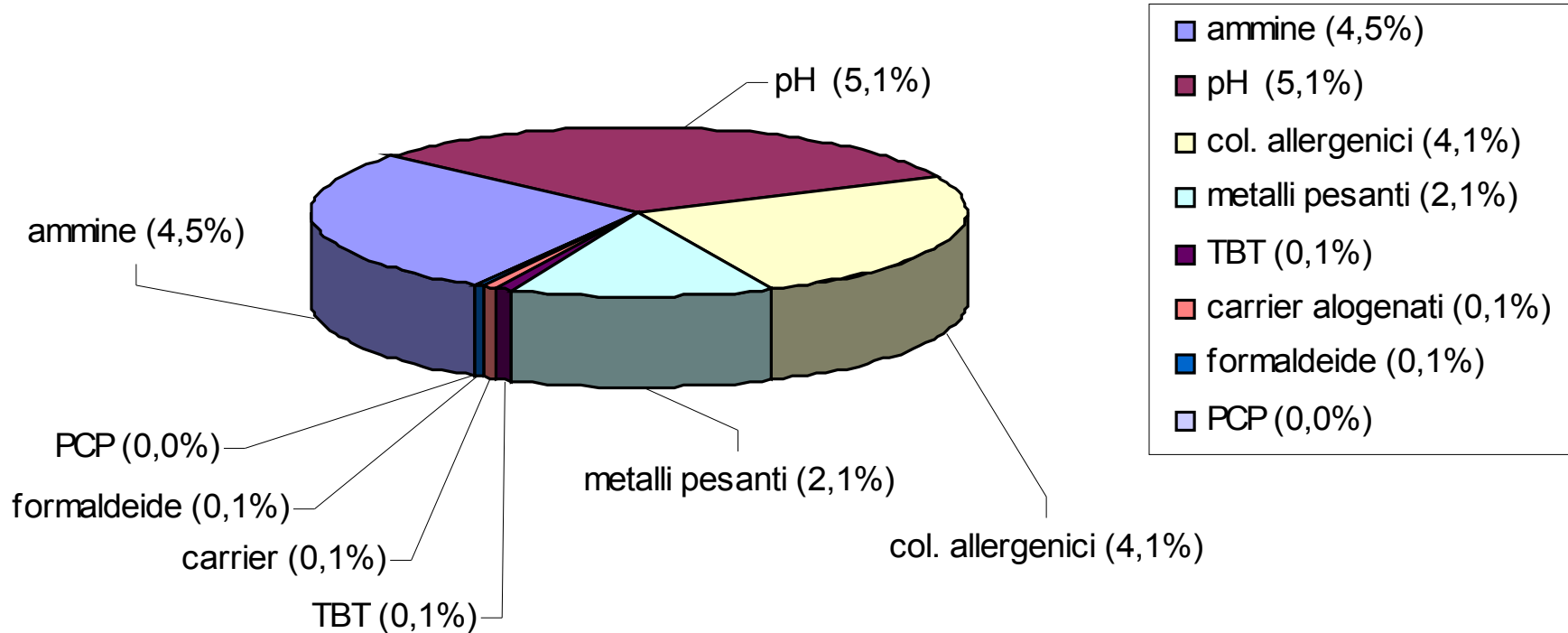
- **Campioni esaminati: 1422**
- **Parametri esaminati:**
 - **Ammine aromatiche da azocoloranti** (parametro cogente)
 - **pH estratto acquoso** (parametro “volontario”)
 - **Coloranti allergenici** (“volontario”)
 - **Metalli Pesanti** (“volontario”)
 - **Formaldeide** (“volontario”)
 - **Pentaclorofenoli e Tetraclorofenoli (PCP TeCP)** (“volontario”)
 - **Carrier Alogenati** (“volontario”)
 - **Organostannani (TBT, DBT)** (“volontario”)

Situazione Generale



Situazione Generale

Non conformità requisiti ecotossicologici



Ammine Aromatiche da coloranti azoici

- Il parametro, reso ormai “famoso” dalla legislazione tedesca che, a partire dal 1995, ha praticamente modificato l’approccio alla scelta delle materie coloranti di natura azoica.
- La presenza nelle molecole di coloranti di queste ammine aromatiche viene considerata potenzialmente dannosa per la salute, infatti nel caso di assorbimento della materia colorante da parte dell’utilizzatore del materiale tessile si può avere la demolizione riduttiva della molecola del colorante a seguito di enzimi epatici ed intestinali.

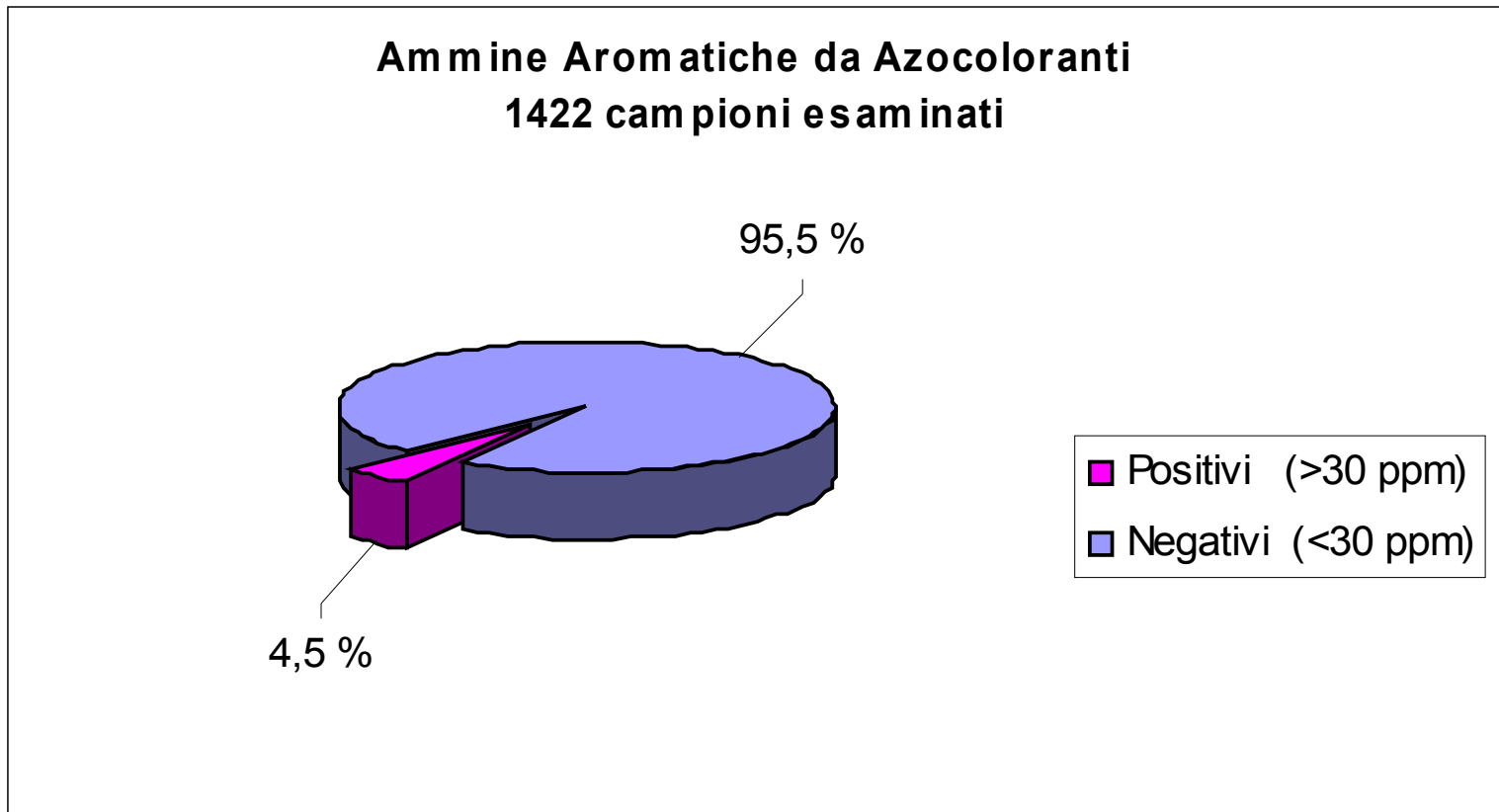
Sorgenti di contaminazione

- utilizzazione di materie coloranti “vietate”;
- presenza di contaminazione per prodotti secondari nella sintesi di materie coloranti;
- presenza di materie coloranti “vietate” in materiali tessili riciclati.

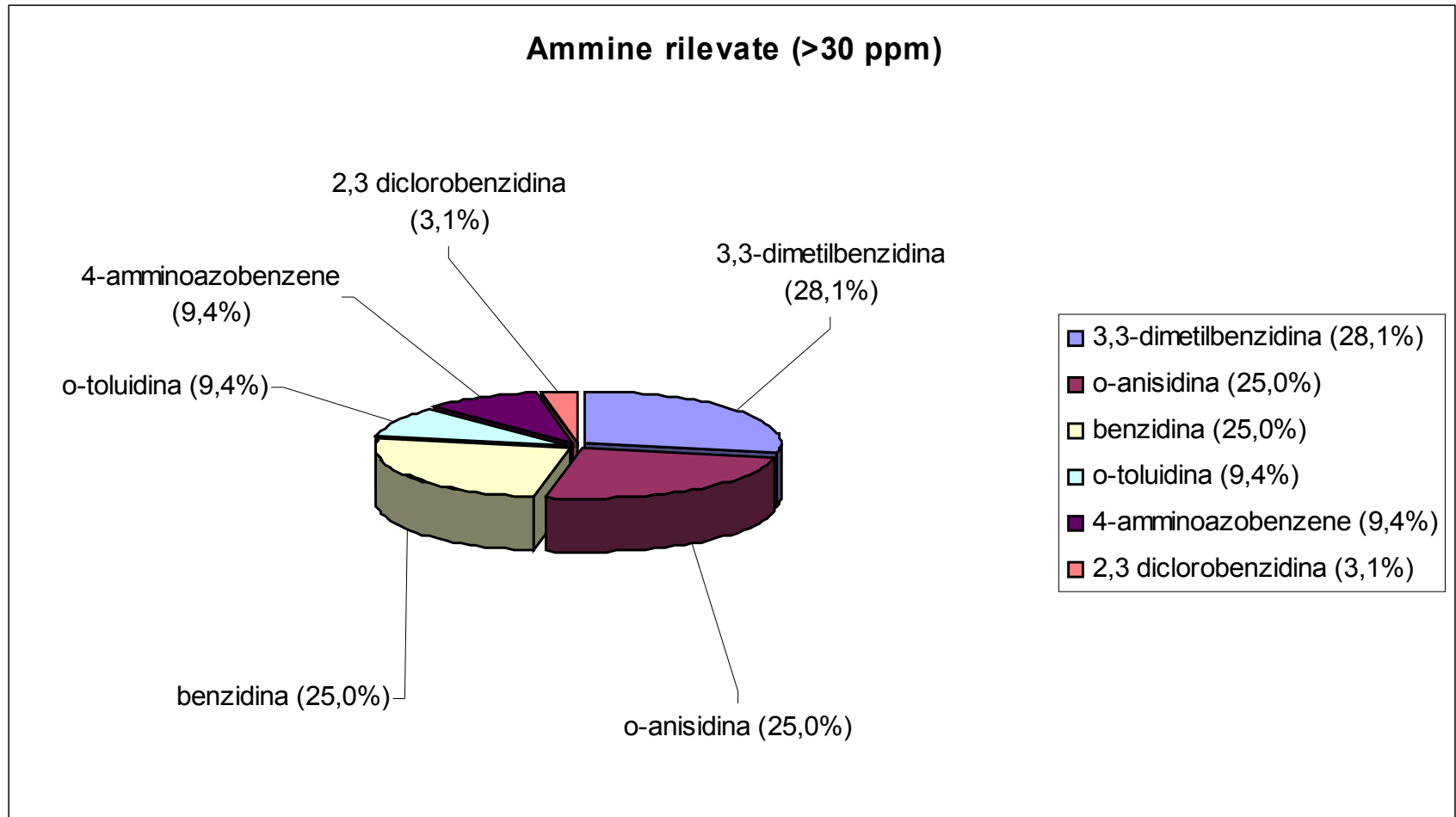
Limiti e normative

- Direttiva 2002/61/CE (recepita in Italia dal DM 12.03.2003);
- 22 ammine proibite ed un limite di 30 mg/kg (per singola ammina)

Ammine Aromatiche da coloranti azoici



Ammine Aromatiche da coloranti azoici



pH estratto acquoso

- La determinazione del pH (indice di acidità, basicità o neutralità dell'ambiente) viene utilizzato per evidenziare la compatibilità cutanea del tessile a diretto contatto con la pelle, ed evitare perciò il possibile innesco di reazioni allergiche o infiammatorie.
- I marchi ecologici ed i diversi capitolati che contengono al proprio interno questo parametro indicano intervalli di accettabilità prossimi al valore del pH "eudermico" dell'epidermide, e cioè valori compresi, generalmente, tra pH 4,5 e pH 7,5.

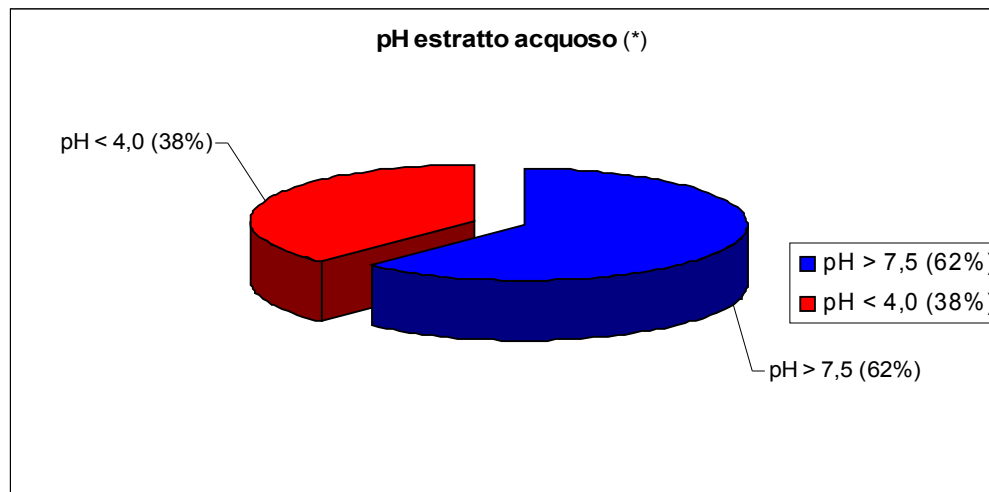
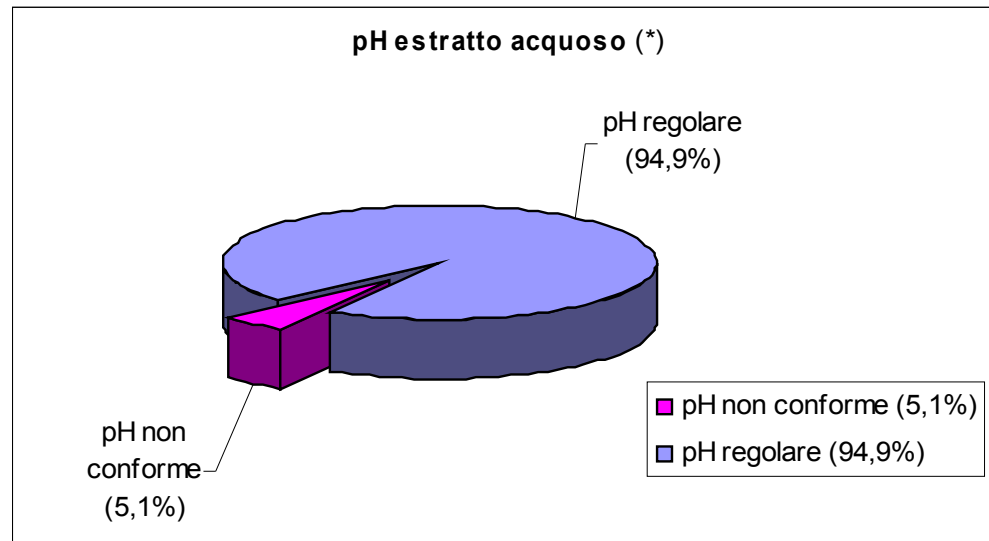
Sorgenti di contaminazione

- Le alterazioni dei valori del pH dell'estratto acquoso sono legati al ciclo di lavorazione del materiale in esame. Un trattamento finale di risciacquo in ambiente acquoso, correttamente effettuato dopo le operazioni tintoriali, riesce nella maggioranza dei casi a neutralizzare gli eccessi di alcalinità o acidità presenti nei manufatti;
- Nel ciclo laniero una particolare attenzione deve essere posta per i tessuti carbonizzati in pezza (causa della eventuale presenza di residui di acido solforico) ed in quelli tinti con materie coloranti che prevedono l'utilizzazione di acidi forti in fase di esaurimento di tintura.
- Per i prodotti cotonieri attenzione deve essere posta per gli articoli trattati con alcali forti (es. nelle fasi di mercerizzazione, sodatura o tintura con coloranti reattivi).

Limiti e normative

- Provvedimenti legislativi: il parametro non viene prescritto in nessuna legge nazionale o provvedimento comunitario.
- Presente in marchi ed etichette ecologiche (es. OEKO-TEX Standard 100)

pH estratto acquoso



Coloranti allergenici

- Si tratta di molecole di materie coloranti che nella loro interezza possiedono caratteristiche allergeniche .
- Nel caso dei coloranti allergenici siamo di fronte a liste di coloranti, generalmente di carattere tintoriale disperso, impiegate nella tintura di fibre di poliestere, rayon acetato e talvolta poliammide. Da notare inoltre che in alcuni prodotti (es. lingerie, calze da donna) costituiti da fibra poliammidica, gli effetti allergizzanti vengono amplificati per la minore solidità dei coloranti dispersi rispetto alla loro applicazione sulle fibre poliesteri.

Sorgenti di contaminazione

- utilizzazione di materie coloranti, prevalentemente di carattere tintoriale disperso, “a molecola piccola”.

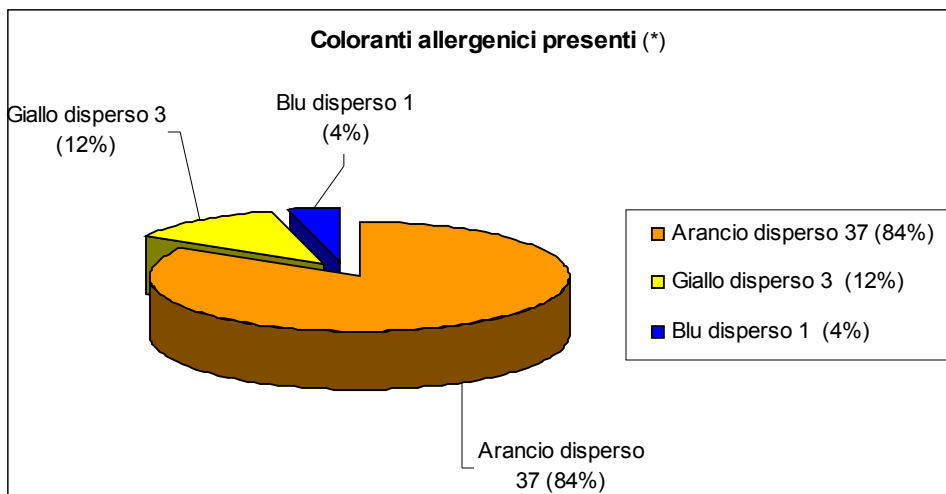
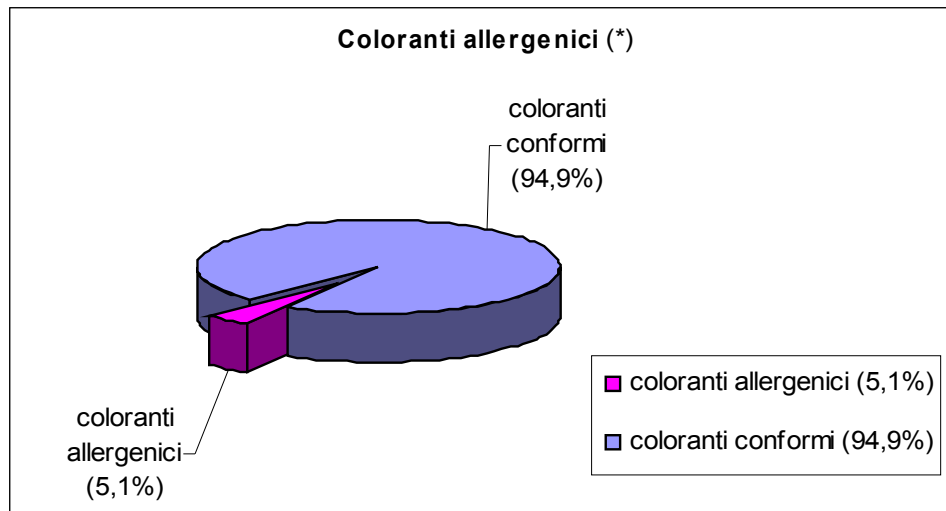
Limiti e normative

- Provvedimenti legislativi: Allo stato attuale non esiste alcuna regolamentazione specifica per i coloranti allergizzanti. Un gruppo di lavoro del Ministero della Sanità tedesco ha documentato sicuri effetti allergizzanti di 8 coloranti dispersi.
- Presenti liste in marchi ed etichette ecologiche (es. OEKO-TEX Standard 100): lista di 8 coloranti identica a quella precedentemente descritta;
- Etichetta ecologica - ECO-LABEL: permette comunque l'utilizzazione di questi coloranti quando la solidità al sudore acido ed alcalino dei manufatti tessili tinti con quest'ultimi presenti un livello di scarico superiore a 4.

Metodo di analisi

- La recente norma tedesca DIN 54231:2004, prevede l'estrazione con solvente e la determinazione quantitativa mediante cromatografia DC-Densitometria e cromatografia HPLC/DAD/MS.

Coloranti allergenici



Metalli pesanti estraibili

- I metalli pesanti nei prodotti tessili e nei loro cicli produttivi, a causa della loro tossicità generalizzata e del pesante impatto ambientale, vengono monitorati con sempre maggiore attenzione, sia delle legislazioni che dai marchi di qualità ecologici.

La presenza dei metalli pesanti nei prodotti tessili viene generalmente affrontato con tre diverse ottiche:

- valutazione della tendenza del prodotto tessile a cedere durante l'uso metalli pesanti;
- determinazione della presenza assoluta nelle fibre di metalli pesanti particolarmente tossici, come ad esempio il cadmio (Cd);
- verifica della tendenza degli accessori metallici a cedere Nichel

Sorgenti di contaminazione

- Presenti nelle molecole dei coloranti metallo complessi;
- Utilizzati come mordenzanti (cromo nei coloranti a post-cromatazione);
- Presenti come impurità nelle materie coloranti;
- Utilizzati come agenti ritardanti di fiamma (ossido di antimonio);
- Utilizzati come stabilizzanti (Cadmio nel PVC) o come catalizzatori nella sintesi di polimeri (es. Antimonio nella sintesi del poliestere);
- Presenti in pigmenti colorati

Limiti e normative

- Provvedimenti legislativi: La Comunità Europea e stati nazionali hanno emesso norme prevalentemente a riguardo dell'utilizzazione e della presenza del nichel e del cadmio. I limiti si intendono come valore assoluto determinato sul peso della fibra (ppm = mg metallo / kg di fibra) e non si riferiscono alle concentrazione degli elementi presenti nelle soluzioni utilizzate nei test di cessione.

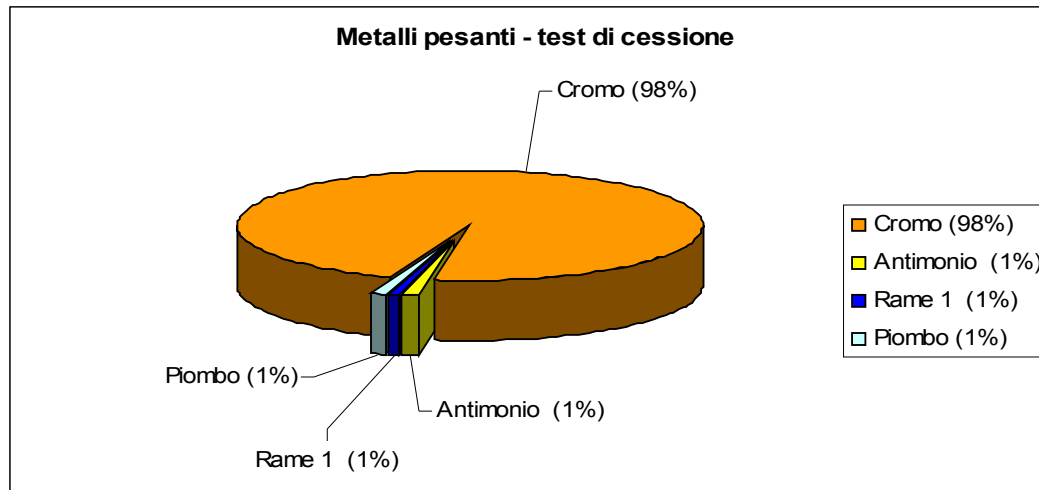
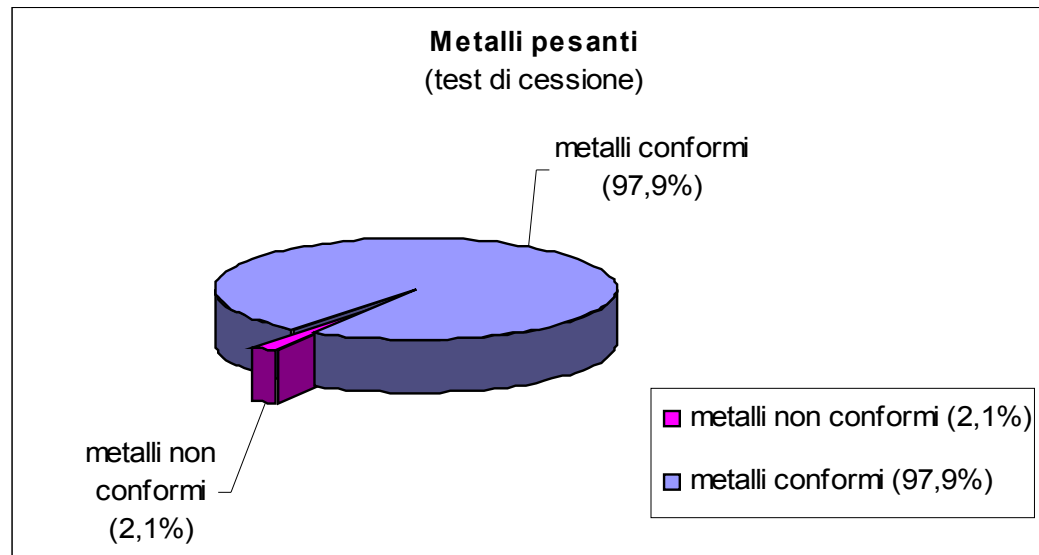
Metalli pesanti estraibili

- **Marchi ecologici privati e dichiarazioni di qualità ambientale:** il marchio OEKO TEX STANDARD 100, pone severi limiti relativamente alla presenza di metalli pesanti nei prodotti tessili, ottenuti per test di cessione dalla soluzione utilizzata per la determinazione della solidità delle tinte al sudore acido (ISO 105 E-04).

Metodo di analisi

- **Cadmio:** EN 1122:2001 metodo che prevede la digestione acida delle fibre e la successiva determinazione del cadmio per assorbimento atomico o ICP-MS.
- **Nichel:** sono previsti dei test preliminari di tipo colorimetrico che vengono utilizzati per uno screening qualitativo (es. prEN12471-quicktest). In caso di risultato positivo (colorazione in rosso della soluzione o del tampone a contatto con l'accessorio metallico) o di dubbi sulla negatività della prova viene effettuata il test di cessione quantitativo, che prevede una fase preliminare di abrasione (EN 12472) ed una successiva fase di cessione della durata di una settimana (EN 1811) con determinazione finale della quantità di nichel ceduto mediante spettrofotometrica di assorbimento atomico o ICP-MS (test con lunghissimi tempi di esecuzione, e complessa metodica di determinazione del metallo).
- **Test di cessione per metalli pesanti:** viene utilizzato per la determinazione dei metalli pesanti che possono essere ceduti dal materiale tessile posto a contatto con una soluzione di sudore acido. I metalli eventualmente ceduti vengono poi determinati nella soluzione mediante spettrofotometrica di assorbimento atomico o ICP-MS e con un metodo spettrofotometrica (test alla difenilcarbazide) per il cromo esavalente. Il metodo non è normalizzato, ma viene applicato nei vari marchi con modalità praticamente identiche.

Metalli pesanti estraibili



Conclusioni

- **Premessa preliminare:** l'elevatissimo numero di campioni analizzati **non è rappresentativo dell'effettiva situazione dei manufatti tessili presenti nei vari canali distributivi** (grande distribuzione, negozi al dettaglio e mercati vicinali), **in quanto sono stati selezionati manufatti che, per la composizione fibrosa e per i cicli di tintoria-finissaggio a cui sono stati sottoposti, erano da ritenersi " a rischio"**.
- **Quanto sopra spiega l'elevato livello di non conformità ecotossicologica rilevato (16%)**
- **La quasi totalità di non conformità è legata ai seguenti parametri:**
 - **Ammine aromatiche da azocoloranti** (parametro cogente);
 - **pH dell'estratto acquoso** (parametro volontario);
 - **Coloranti allergenici** (parametro volontario);
 - Rilevanza molto minore è legata alla presenza di **metalli pesanti estraibili** (in pratica esclusivamente Cromo totale nei manufatti di lana tinti con coloranti a post-cromatazione), e di tutti gli altri parametri esaminati **organostannani, formaldeide, carrier alogenati e pentaclorofenoli).**

*Giuseppe Bartolini
Giacomo Rafanelli*

*g.bartolini@buzzilab.it
g.rafanelli@buzzilab.it*



*Laboratorio di Analisi, Prove e Ricerche
Industriali - ITIS T. Buzzi*

59100 - PRATO - V.le della Repubblica,9
0574 - 58.98.87 - fax 0574 - 58.98.90
Web site: www.buzzilab.it
e-mail: info@buzzilab.it