

Chimica, Moda e Salute

L'esperienza della Regione Toscana

*A cura di Piergiuseppe Calà
e Giuseppe Bartolini*



Regione Toscana



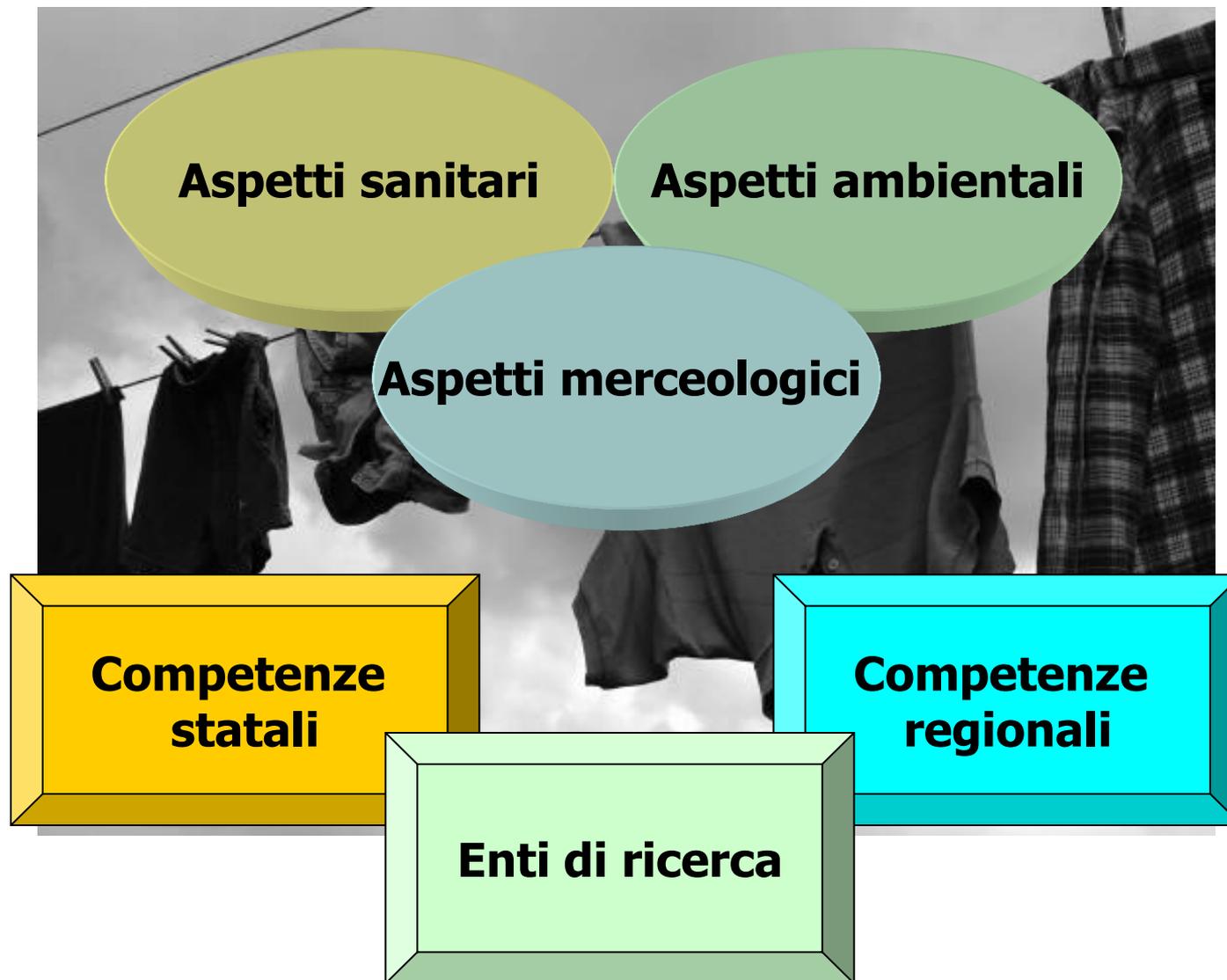
Direzione
Diritti di Cittadinanza e Coesione Sociale

L'Osservatorio - Perché

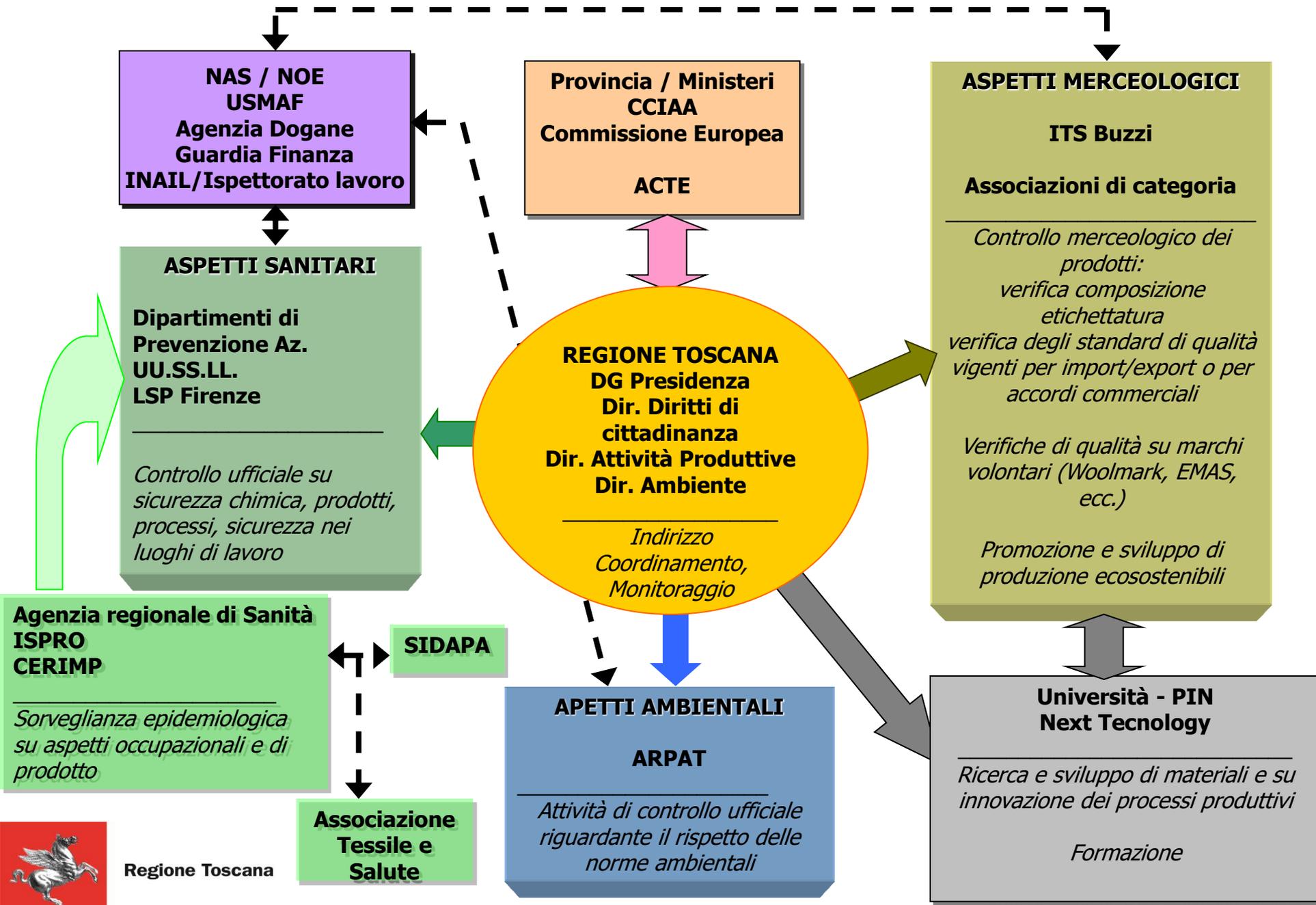
- Nell'ambito del Programma Regionale di Sviluppo Regione Toscana ha previsto un **Progetto integrato di sviluppo dell'area pratese** che prevede una pluralità di interventi (sociali, di sviluppo, di riqualificazione urbana, etc) che richiedono il coordinamento dell'azione dei diversi livelli istituzionali coinvolti e la partecipazione attiva degli altri soggetti pubblici e privati e delle parti sociali
- La **qualità e la sicurezza dei prodotti tessili** sono stati considerati elementi che potrebbero caratterizzare il sistema produttivo pratese e concorrere al rilancio della competitività delle imprese nel mercato internazionale
- **L'accordo tra Regione Toscana e I.T.S Buzzi** è stato considerato strategico per la cooperazione tra istituzioni pubbliche sul territorio, quali ad esempio i Dipartimenti di Prevenzione delle ASL, Laboratorio di Sanità Pubblica ed Enti di ricerca, finalizzati alla ricerca di sostanze e di processi produttivi ritenuti "pericolosi" per la salute umana e/o "dannosi" per l'ambiente, alla successiva valutazione degli impatti socio-economici e alla elaborazione di proposte migliorative per i processi produttivi



Il contesto di riferimento



Centro di eccellenza Area Pratese



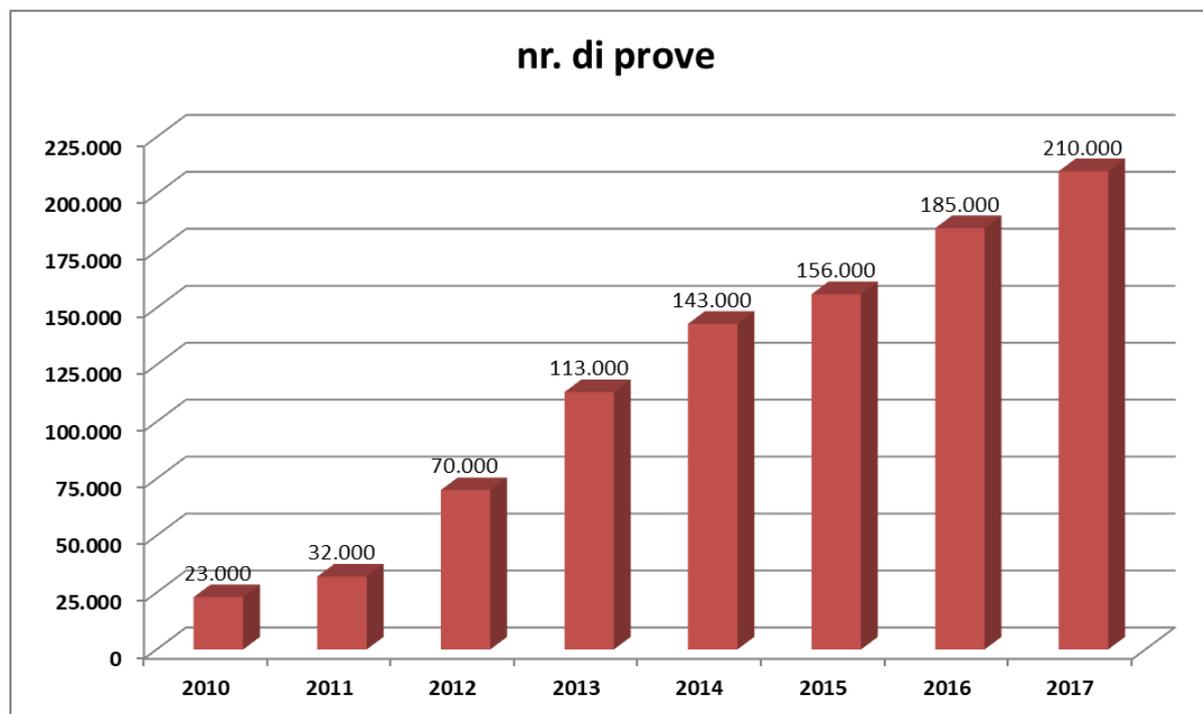
L'Osservatorio - Come

- Approvazione della Deliberazione della Giunta Regionale n. 997 del 18/11/2014 "Progetto integrato per lo sviluppo dell'area pratese - Accordo di collaborazione con l'ITS Buzzi di Prato per l'attività di Osservatorio per la Sicurezza Chimica, Fisica e Meccanica dei prodotti della Filiera Moda
- Partecipazione ai lavori ristrutturazione dei laboratori di chimica, di preparazione e di chimica strumentale attraverso risorse finanziarie regionali.



Accordo Regione Toscana – Buzzi Lab - Perché

- LABORATORIO DI ANALISI PROVE E RICERCHE INDUSTRIALI DELL'ISTITUTO TECNICO STATALE «TULLIO BUZZI» è conforme ai requisiti della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005 – Data 1° accreditamento: 2004-03-18.
- Nr. prove accreditate: 246 (revisione 26 del 2017-12_19)

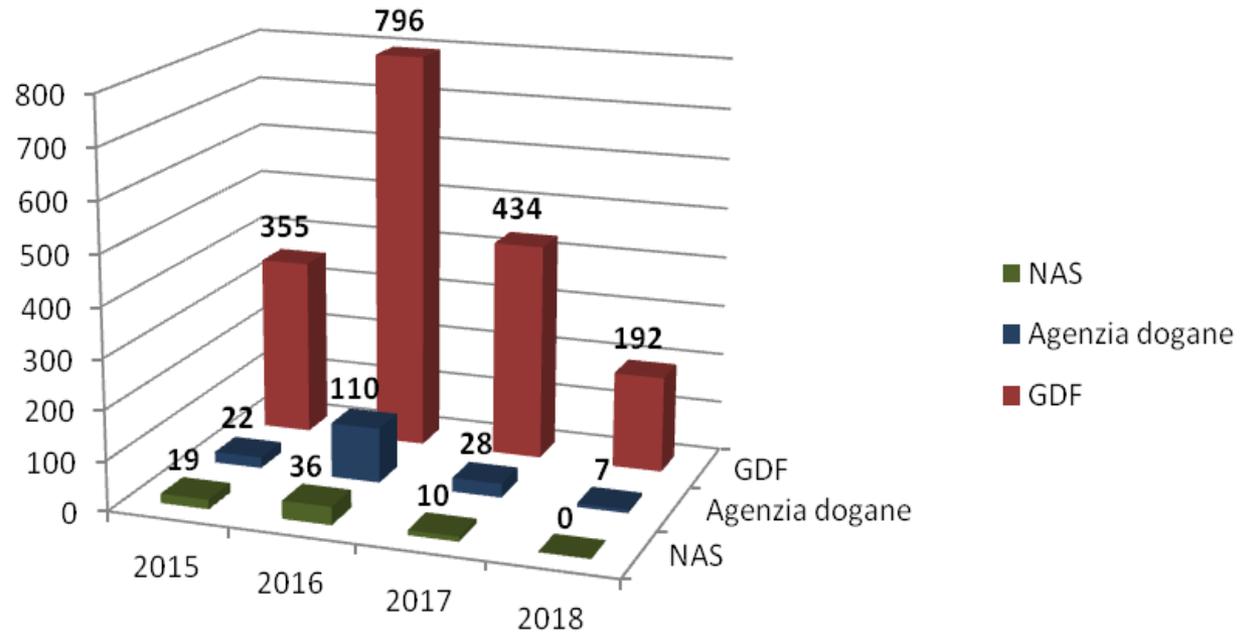
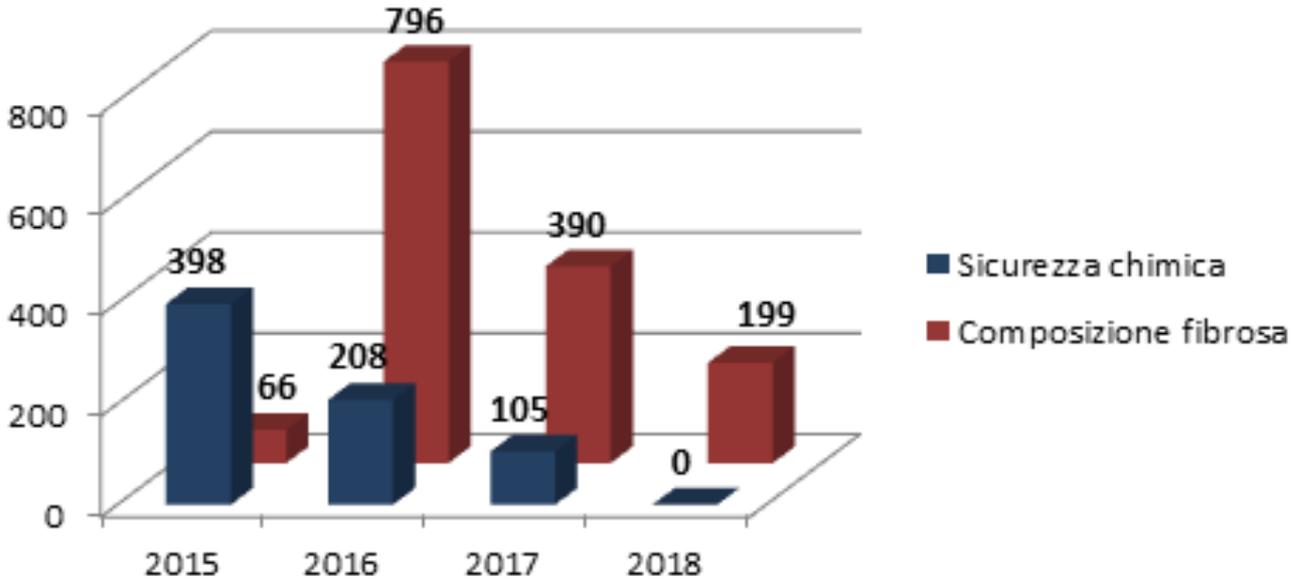


Le funzioni dell'Osservatorio

- **REACH – CLP (“controlli ufficiali”)**: attività di supporto alle autorità pubbliche statali (es. Guardia di Finanza, Carabinieri, Agenzia delle Dogane) e regionali
- **Prodotti “sicuri”**: verifiche finalizzate al controllo relativo alla immissione nel mercato di prodotti “sicuri” per il consumatore, mediante la valutazione dei parametri di sicurezza “cogenti”
- **Servizi di consulenza ed assistenza alle imprese**: messa in rete, mediante strumenti conoscitivi ed informativi, di documentazioni periodiche (es. newsletter, pubblicazioni, ...) relativamente alle normative nazionali e, soprattutto internazionali, riguardanti le restrizioni nei termini di sicurezza (chimica, fisica, meccanica) rispetto alla commercializzazione dei manufatti della filiera moda nei mercati internazionali
- **Controllo sulle sostanze “emergenti”** nei termini di sostanze pericolose: i continui scambi con aziende operanti sui diversi mercati internazionali, permettono al Laboratorio Buzzi, di fruire di un osservatorio privilegiato, nei termini di verifiche preliminari di sostanze che vengono continuamente poste “sotto osservazione” dai diversi enti pubblici, preposti ai controlli di sicurezza nei diversi paesi, soprattutto extra-europei



I controlli analitici – Tipologie e committenti «istituzionali»



I controlli analitici

- Si propone un focus sull'esito dei controlli analitici relativamente alle sostanze di seguito elencate con un confronto per il periodo 2015-2017 e prima tendenza 2018:

GRUPPI DI SOSTANZE	Restrizioni REACH (Allegato XVII)
Ammine aromatiche da azocoloranti (tessile e pellami)	n. 43 – 30 mg/Kg negli articoli o nelle parti colorate degli stessi
Cromo esavalente (Cr VI) (pellami)	n. 47 - 3 mg/kg sul peso totale secco del cuoio
Formaldeide (tessili e pellami-pellicce)	(restrizioni in fase di approvazione)
Ftalati (tessili e pellami)	(proposta ECHA 15/06/2017 – 0,1% in peso negli articoli dal 2020)
Clorofenoli (pellami-pellicce)	n. 22 (pentaclorofenolo) - come sostanza o come componente di altre sostanze, o in miscele - 0,1 % in peso
APEOS (Tessili, pellami, prodotti chimici)	n. 46a - 0,01 % in peso di articolo tessile o di ogni parte dell'articolo tessile (non di seconda mano)
Composti perfluorurati [PFC e FTOH] (tessili e pellami)	n. 68 (04/07/2020) - 25 ppb del PFOA, compresi i suoi sali, o 1000 ppb di una sostanza correlata al PFOA o di una combinazione di sostanze correlate al PFOA
Nichel - cessione (accessori metallici)	n. 27 - 0,5 µ/cm ² /settimana
Piombo totale (accessori metallici)	n. 63 - 0,05 % in peso

Ammine aromatiche da azocoloranti

Fonti di contaminazione

Tessili

- **Fibre naturali animali, cellulosiche e poliestere:** non conformità rispetto a limiti cogenti (EU: 30 mg/kg – Cina: 20 mg/kg), prevalentemente in articoli provenienza extra-EU (++)
- **Impurezze in materie coloranti:** contaminazioni derivanti prevalentemente da impurità di sintesi delle materie coloranti - (livelli di ammine aromatiche rilevate < 20 mg/kg) (+++)

Pellami

- **Pellami in generale:** sporadiche positività (> 30 mg/kg) in pellami di provenienza extra-EU (+)

Test Method

UNI EN ISO 14361-1/3 (Tessili)
GB/T 17592 (Tessili)
KSK 0147 (Tessili)
GB/T 23344 (Tessili)

GB/T 19942 (Pellami)
UNI EN ISO 17234 (Pellami)
UNI EN ISO 17234 (Pellami)
KSK 0734 (Pellami)

(Estrazione solvente organico dopo scissione riduttiva; analisi LC-MS/MS
- GC-MS/MS - LC-QTOF)

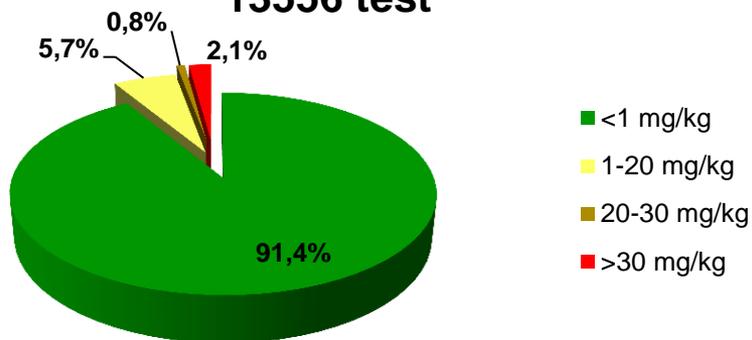
MDL= 1 mg/kg

4-Aminodiphenyl	92-67-1
Benzidine	92-87-5
4-Chloro-o-Toluidine	95-69-2
2-Naphthylamine	91-59-8
o-Aminoazotoluene	97-56-3
2-Amino-4-Nitrotoluene	99-55-8
p-Chloroaniline	106-47-8
2,4-Diaminoanisole	615-05-4
4,4'-Diaminodiphenylmethane	101-77-9
3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1
3,3'-Dimethoxybenzidine	119-90-4
3,3'-Dimethylbenzidine	119-93-7
3,3'-Dimethyl-4,4'diaminodiphenylmethane	838-88-0
p-Cresidine	120-71-8
4,4'-Methylene-Bis(2-Chloroaniline)	101-14-4
4,4'-Oxydianiline	101-80-4
4,4'-Thiodianiline	139-65-1
o-Toluidine	95-53-4
2,4-Toluylenediamine	95-80-7
2,4,5-Trimethylaniline	137-17-7
o-Anisidine	90-04-0
p-Aminoazobenzene	60-09-3
2,4-Xylidine	95-68-1
2,6-Xylidine	87-62-7

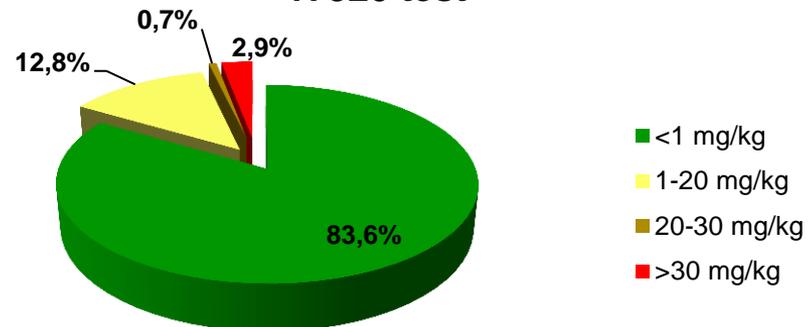


Ammine aromatiche da azocoloranti - Tessile

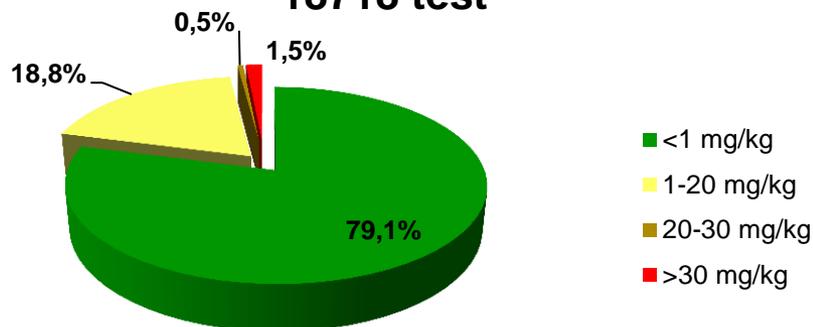
Ammine aromatiche - 2015
13556 test



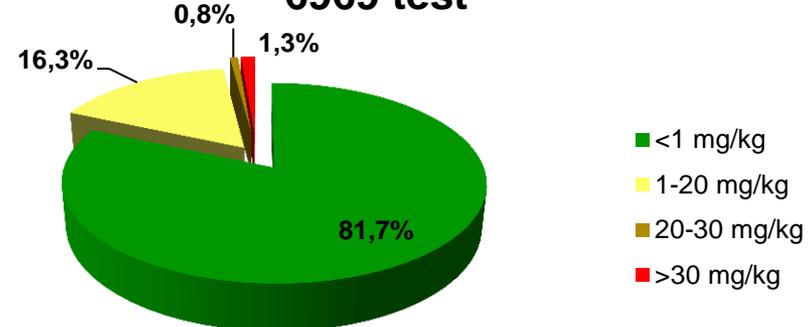
Ammine aromatiche - 2016
17320 test



Ammine aromatiche - 2017
18718 test

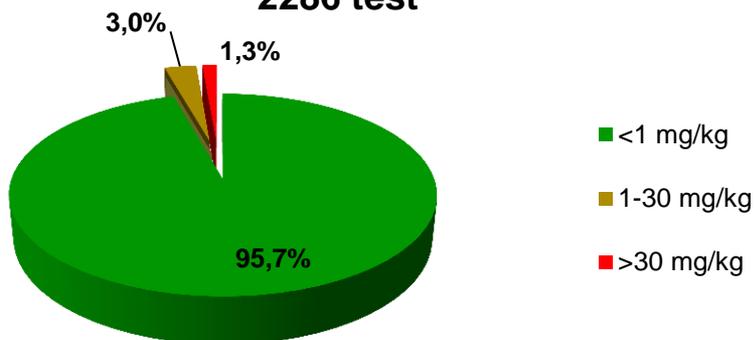


Ammine aromatiche - 04/2018
6969 test

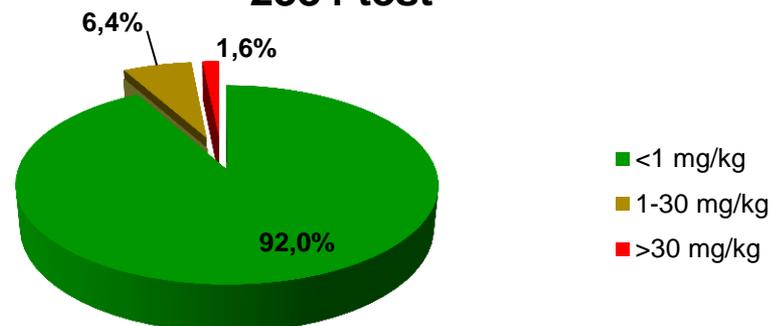


Ammine aromatiche da azocoloranti - Pellami

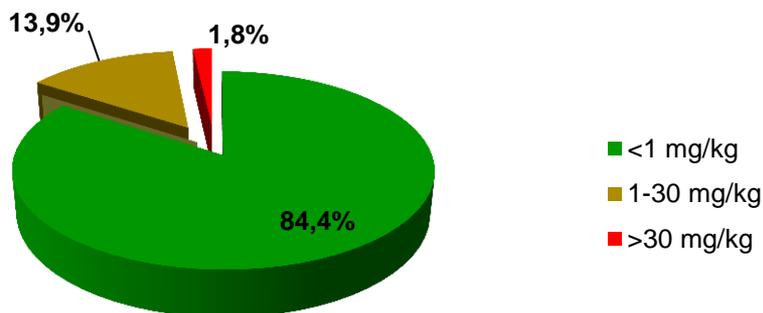
Ammine aromatiche - 2015
2286 test



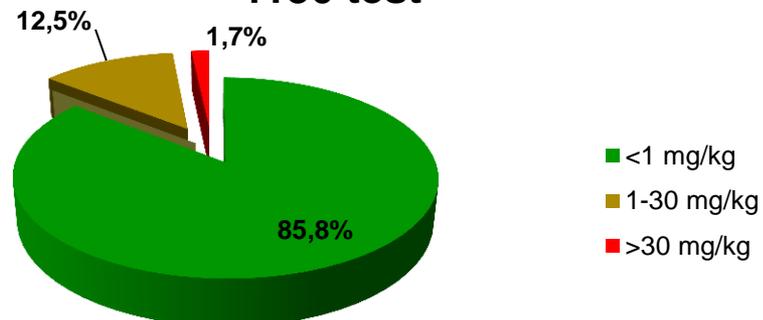
Ammine aromatiche - 2016
2384 test



Ammine aromatiche - 2017
3310 test



Ammine aromatiche - 04/2018
1130 test



Cromo Esavalente (Cr VI)

Fonti di contaminazione

Pellami

- **Pellami con concia al cromo:** si può originare da cromo III, legato alla presenza di radicali liberi (es. da sostanze grasse) e/o all'effetto del pH (valori crescenti di pH). Lo sviluppo del Cromo VI è inoltre legato a particolari condizioni di temperatura ed umidità durante processi di lavorazione degli articoli e/o durante immagazzinamento
(+++)

Tessili: può derivare dall'applicazioni di coloranti a post-cromatazine (coloranti al cromo), quando è utilizzato uno scorretto «fattore di cromo» (-)

Test Method

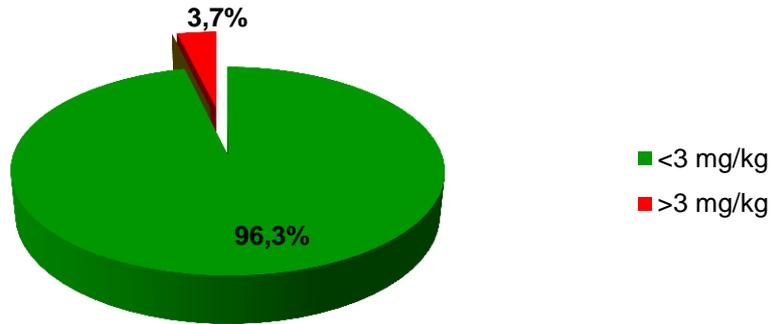
ISO 17075-1 (Pellami)
(Estrazione con tampone); analisi UV-Vis
MDL= 3 mg/kg

ISO 17075-2 (Pellami)
(Estrazione con tampone); analisi LC-DAD
MDL= 1 mg/kg

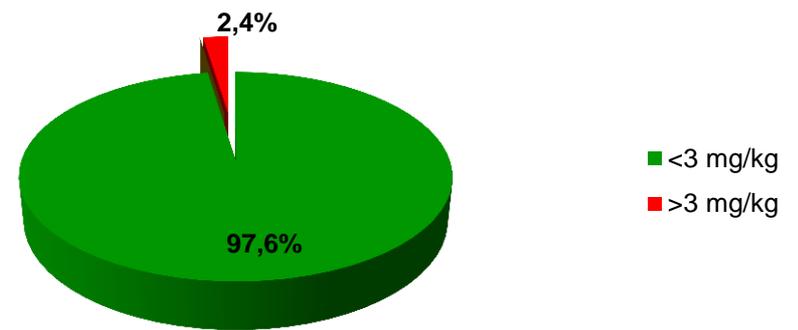


Cromo VI - Pellami

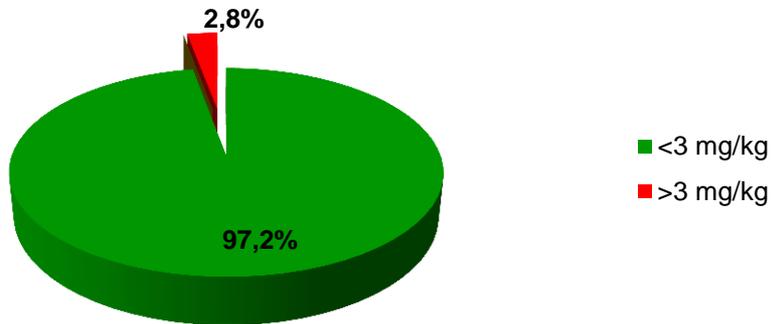
Cromo VI - 2015
1936 test



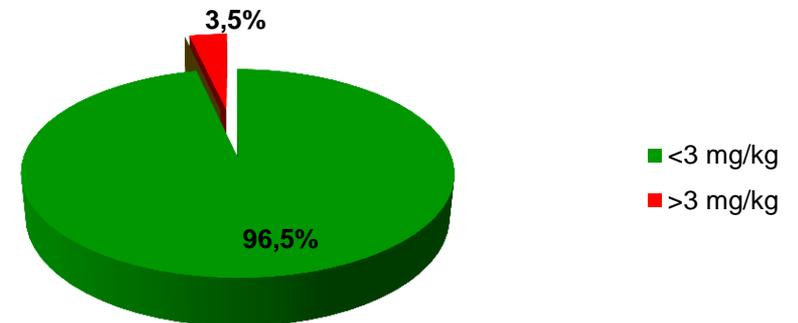
Cromo VI - 2016
2212 test



Cromo VI - 2017
2329 test



Cromo VI - 04/2018
887 test



Formaldeide

Fonti di contaminazione

Tessili: reticolante in resine antipiega e antimacchia - componente di fissatori dei coloranti di tessuti e stampe - componente di ugualizzanti e disperdenti (+)

Pellami e pellicce: conservante (biocida) - produzione di polimeri poliuretani in dispersione acquosa e polimeri acrilici in emulsione acquosa per la rifinitura del cuoio - come biocida negli ausiliari - reticolante per soluzioni di caseine - in tannini utilizzati come risoncianti nelle fasi ad umido del trattamento del cuoio (++)

Test Method

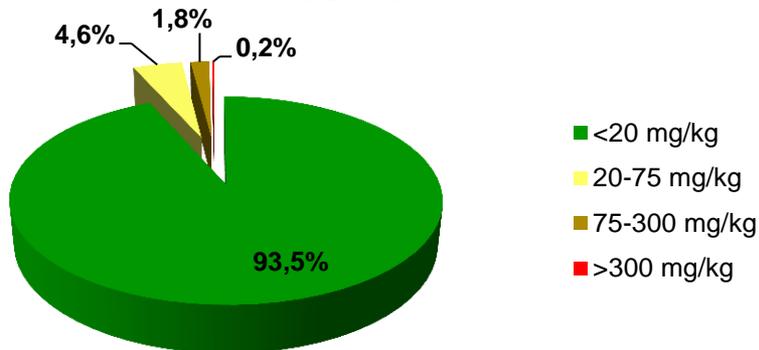
ISO 17226-2 (Tessili)
GB/T 19941 (Tessili)
(Estrazione in ambiente acquoso); UV-Vis analisi
MDL= 20 mg/kg

ISO 17226-1 (Pellami)
(Estrazione in ambiente acquoso); analisi LC-MS/MS
MLD = 5 mg/kg

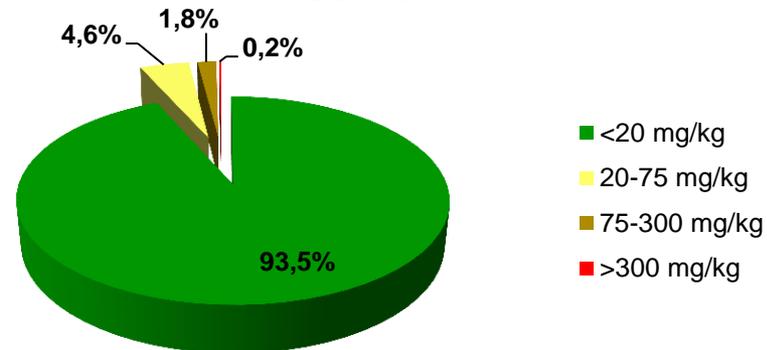


Formaldeide - tessile

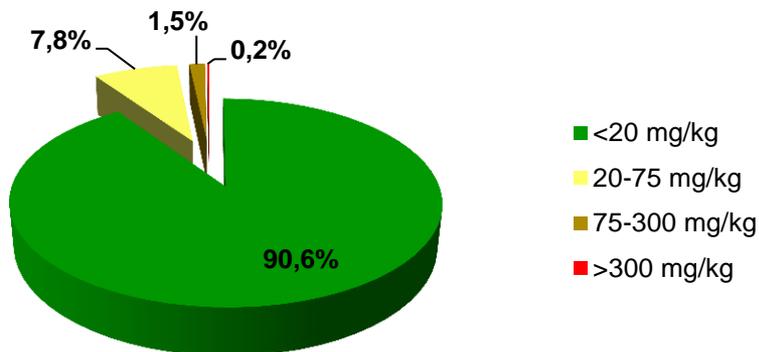
Formaldeide tessili - 2015
11733 test



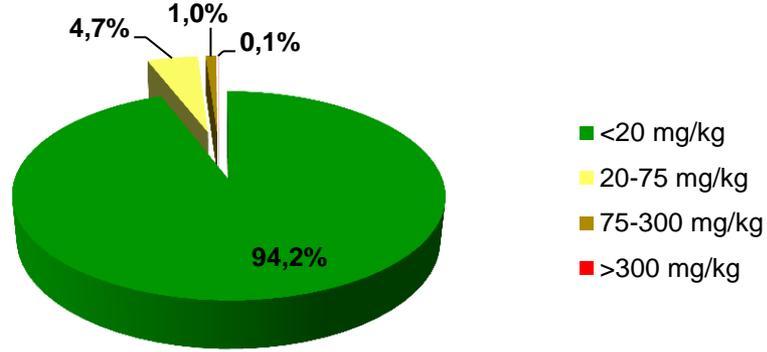
Formaldeide tessili - 2015
11733 test



Formaldeide tessili - 2017
12406 test

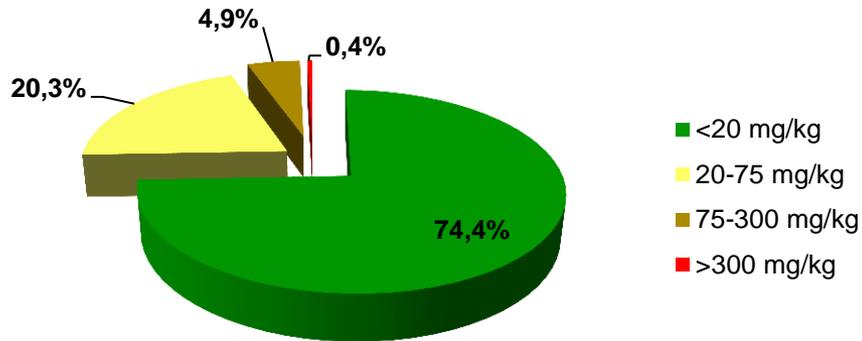


Formaldeide tessili - 04/2018
5211 test

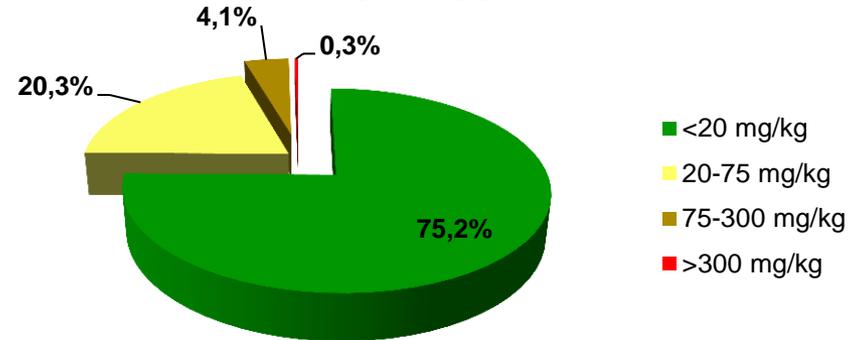


Formaldeide – pellami e pellicce

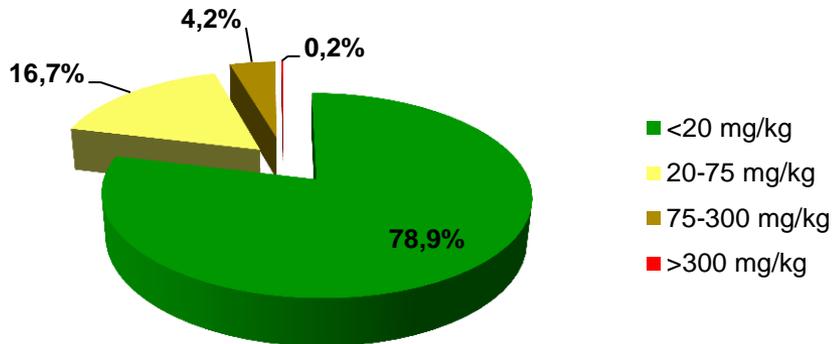
Formaldeide pellami - 2015
2471 test



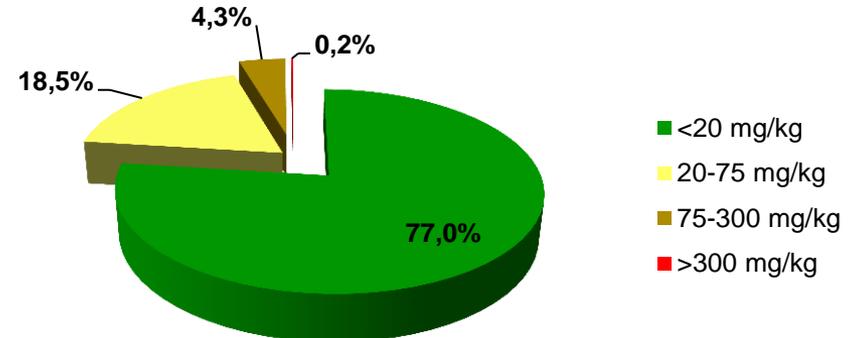
Formaldeide pellami - 2016
2521 test



Formaldeide pellami - 2017
2896 test



Formaldeide pellami - 04/2018
1134 test



Ftalati

Fonti di contaminazione

Tessili

- **Articoli con stampe a pigmento e Plastisol:** paste di stampa (Europa, altri paesi) (++)
- **Prodotti spalmati e resinati:** spalmature in PVC (+++); spalmature in PU (+)

Pellami

- **Pellami verniciati:** ausiliari chimici per l'adesione della vernice (++)

Accessori plastici

- **Materiali in PVC:** plastificanti (+++)

Di-Butyl Phthalate (DBP)	84-74-2
Di(2-Ethyl Hexyl) Phthalate(DEHP)	117-81-7
Benzyl Butyl Phthalate (BBP)	85-68-7
Di-Iso-Nonyl Phthalate (DINP)	28553-12-0,68515-48-0
Di-N-Octyl Phthalate (DNOP)	117-84-0
Di-Iso-Decyl Phthalate (DIDP)	26761-40-0,68515-49-1
Di-Iso-Butyl Phthalate (DIBP)	84-69-5
Di-N-Hexyl Phthalate (DNHP)	84-75-3
Di-(2-methoxyethyl) phthalate (DMEP)	117-82-8
1,2-Benzenedicarboxylic acid, di-C7-11-branched and linear alkyl esters (DHNUP)	68515-42-4
1,2-Benzenedicarboxylic acid, di-C6-8-branched alkyl esters, C7-rich (DIHP)	71888-89-6
Dipentyl phthalate (DPP)	131-18-0
Diisopentylphthalate (DIPP)	605-50-5
N-pentyl-isopentylphthalate (PIPP)	776297-69-9

Test Method

CPSC-CH-C1001-09.3 (Plastiche)
UNI EN 14372 (Posate e stoviglie)
UNI EN ISO 14389 (Tessili)

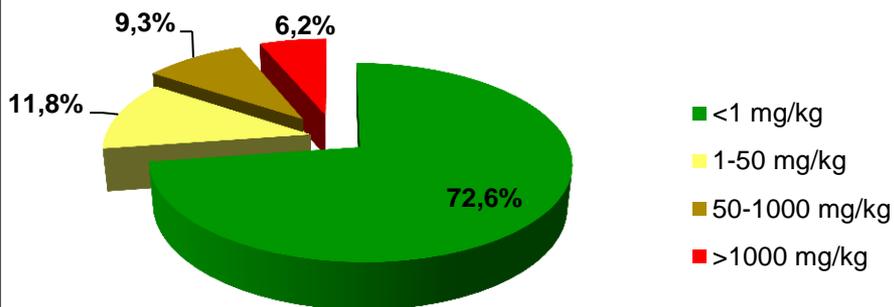
ISO/TS 16181 (Materiali calzatura)
GB/T 20388 (Tessili)
GB/T 22048 (Giocattoli)

(CPSC: Dissoluzione del polimero, analisi GC-MS/MS)
(Altri medoti: Estrazione solvente organico, analisi GC-MS/MS)

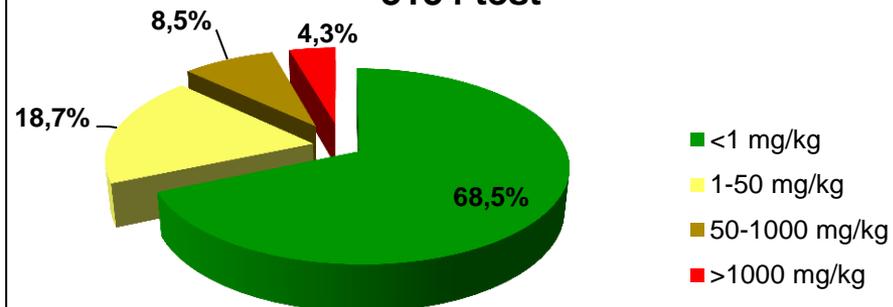
MDL= 1 mg/kg (5 mg/kg per DINP e DIDP)

Ftalati

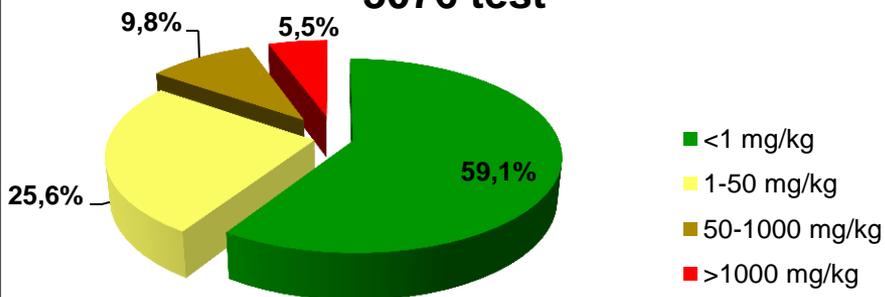
Ftalati - 2015
2073 test



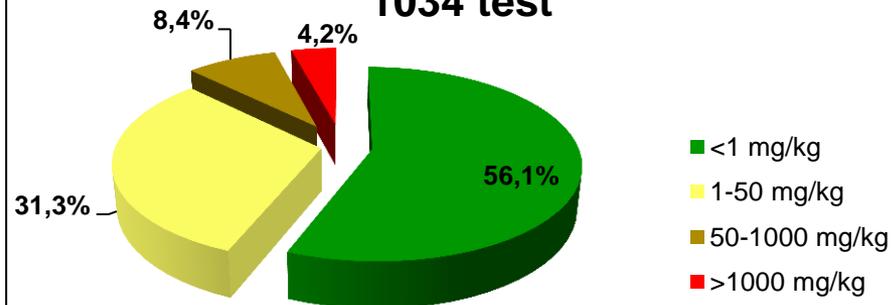
Ftalati - 2016
3154 test



Ftalati - 2017
3076 test



Ftalati - 04/2018
1034 test



Clorofenoli (PCP, TeCP, TriCP)

Fonti di contaminazione

Tessili

- **Fibre naturali animali e cellulosiche**: presenti come residui di prodotti fungicidi, battericidi, antimuffa (Biocidi) (+)
- **Prodotti tessili stampati**: talvolta utilizzati come antimuffa in paste di stampa (prodotti di importazione) (+)

Pellami

- **Pellami in generale**: conservanti (biocidi) (+)

Pentaclorofenolo (PCP)	87-86-5
2,3,4,5 Tetraclorofenolo (TeCP)	4901-51-3
2,3,4,6 Tetraclorofenolo (TeCP)	58-90-2
2,3,5,6 Tetraclorofenolo (TeCP)	935-95-5
2,4,5 Triclorofenolo (TriCP)	95-95-4
2,4,6 Triclorofenolo (TriCP)	88-06-2
2,3,6 Triclorofenolo (TriCP)	933-75-5
2,3,5 Triclorofenolo (TriCP)	933-78-8
3,4,5 Triclorofenolo (TriCP)	609-19-8
2,3,4 Triclorofenolo (TriCP)	15950-66-0

Test Method

UNI 11057 (Tessili)

GB/T 18414-1 (Tessili)

UNI EN ISO 17070 (Pellami)

KSK 0733 (Pellami)

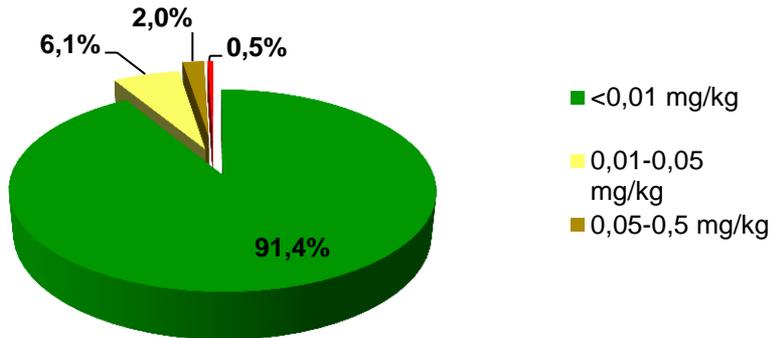
(Estrazione solvente organico dopo derivatizzazione (anidride acetica)); analisi GC-MS/MS

MDL=0,02mg/kg

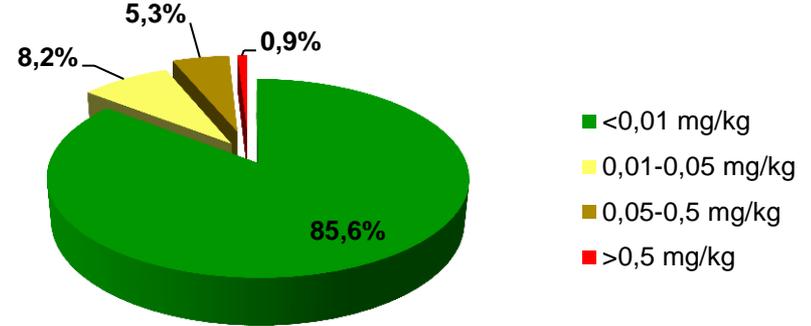


Clorofenoli (PCP, TeCP, TriCP)

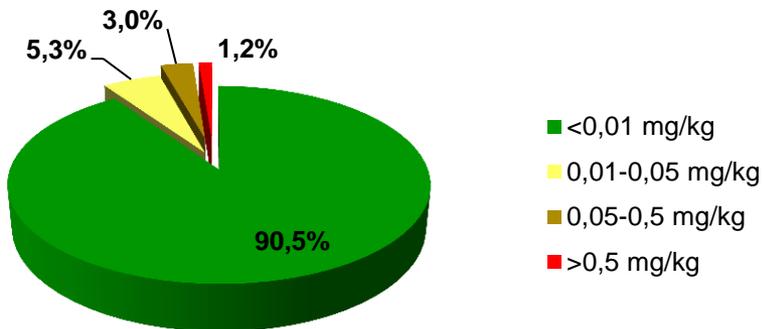
Clorofenoli - 2015
1005 test



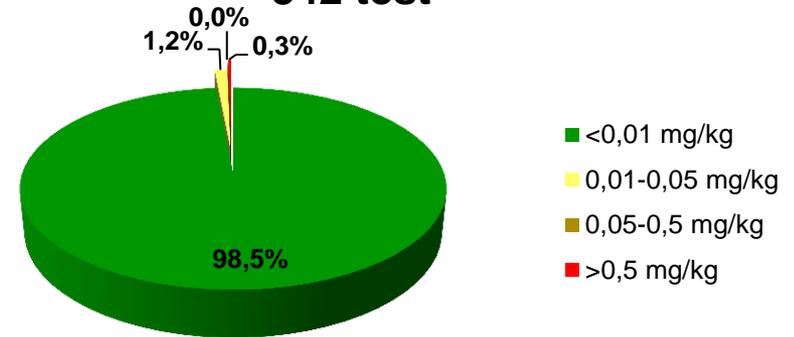
Clorofenoli - 2016
1430 test



Clorofenoli - 2017
1233 test



Clorofenoli - 04/2018
342 test



Alchilfenoli etossilati (APEOS)

Fonti di contaminazione

Tessili

- **Fibre naturali animali (lana, cashmere, seta)**: prodotti detergenti per lavaggi fibre in fiocco (Cina e paesi extra-UE) (++++)
- **Prodotti tessili di altra composizione**: ausiliari di tintura e finissaggio (+)

Pellami

- **Pellami in generale**: ausiliari chimici per la rifinizione (+)

Pellicce

- **Pellicce in generale**: ausiliari chimici per la rifinizione del pelo (USA, Europa; altri paesi) (++++)

Nonylphenol Ethoxylates NPEO (1-2) various	
Nonylphenol Ethoxylates NPEO (3-18) various	
Nonylphenol ethoxylated	9016-45-9, 68412-54-4, 127087-87-0, 37205-87-1
4-Nonylphenol, ethoxylated	26027-38-3
Octylphenol Ethoxylates OPEO (1-2) various	
Octylphenol Ethoxylates OPEO (3-18) various	
4-tert-Octylphenoethoxylate	9036-19-5, 68987-90-6

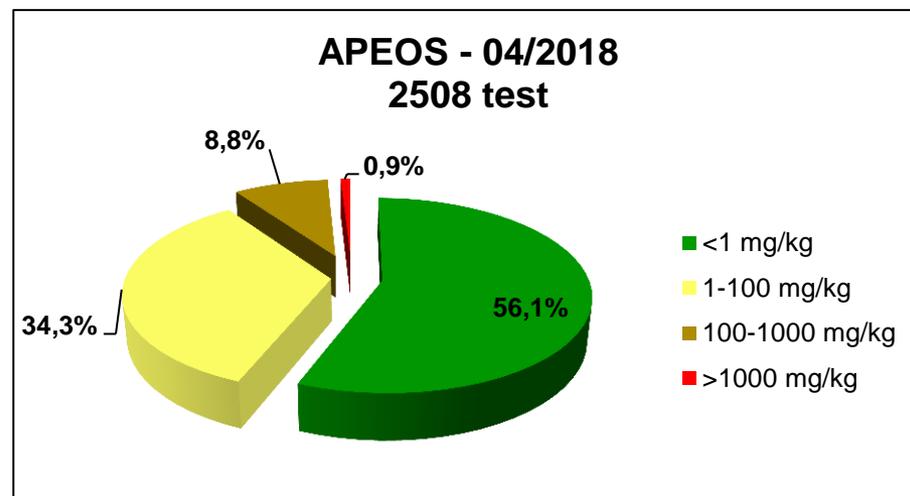
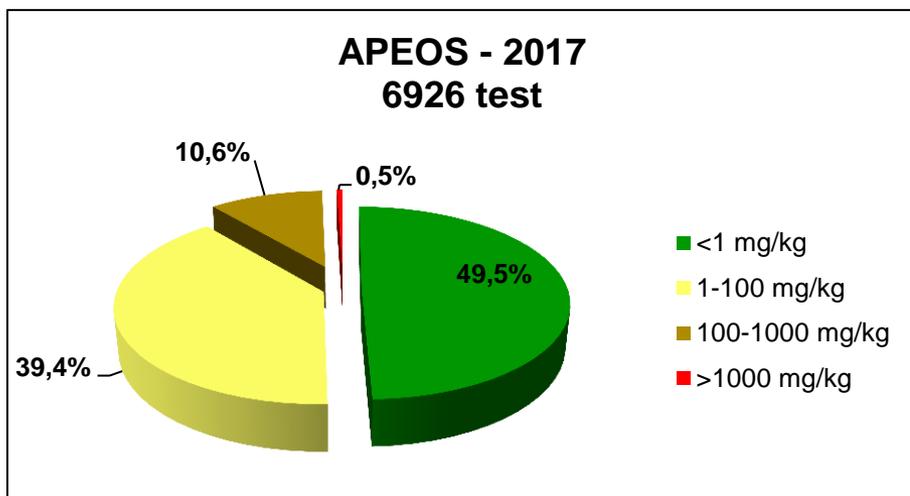
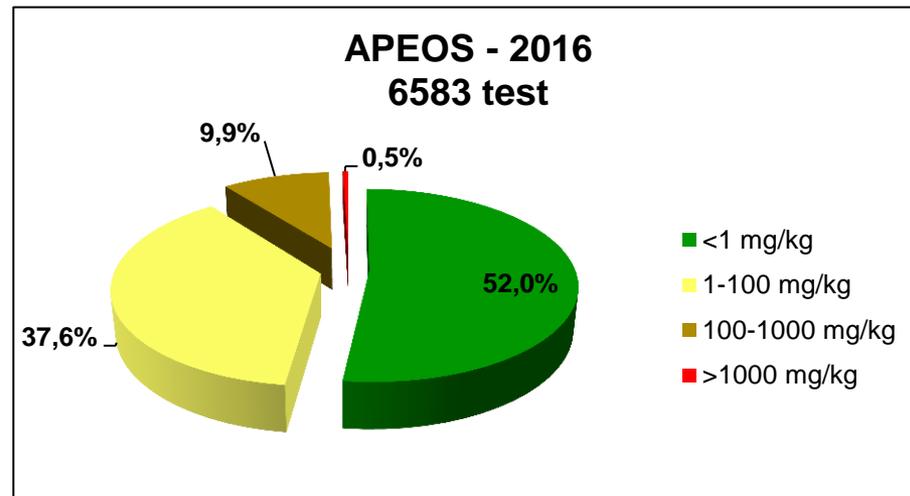
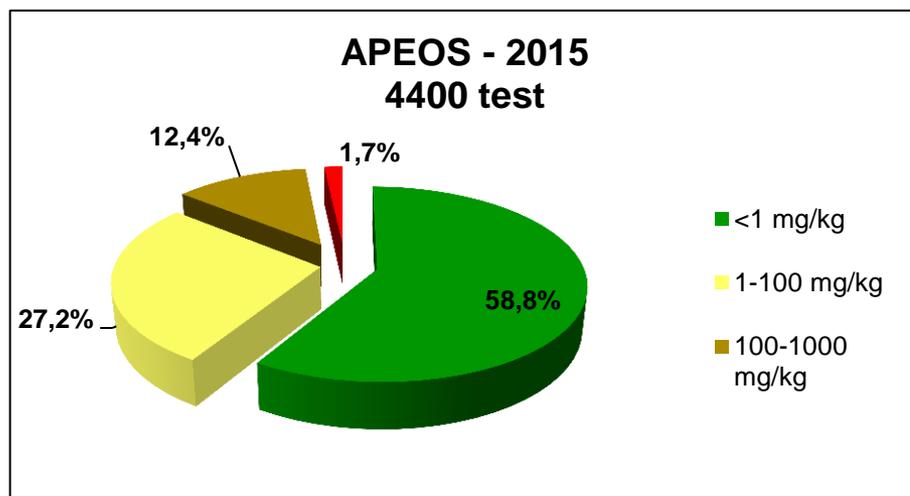
Test Method

APEOS: ISO 18218-1 (Pellami) + ISO 18254-1 (Tessili)
(Estrazione solvente organico; analisi LC-MS/MS - LC-QTOF)
MDL= 1mg/kg

AP: ISO 18857-1 (Acqua) + ISO/DIS 21084 (Tessili)
(Estrazione solvente organico; analisi GC-MS/MS)
MDL= 1mg/kg



Alchilfenoli etossilati (APEOS)



Composti Perfluorurati (PFC e FTOH)

Fonti di contaminazione

Tessili

- **Tessili con trattamenti «Idro-Oleorepellente»**: utilizzazione di prodotti fluorurati di tipo C8 (++) ; impurità di sintesi in prodotti fluorurati a catena corta (C4 – C6) (-).

Pellami

- **Pellami con trattamenti «Idro-Oleorepellente» - Pellami in generale**: ausiliari nei processi di concia (+)

Test Method

CEN/TS 15968 (Articoli solidi, rivestiti e impregnati, nei liquidi e nelle schiume antincendio)

(Estrazione solvente organico; analisi LC-MS/MS - GC-MS/MS – LC-QTOF)

MDL= 1-10 µg/m²

Perfluorohexane (PFHx)
Perfluoropentane (PFPe)
Perfluorocyclobutane (PFCB)
Perfluorbutansulfonic acid (PFBS)
Perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS)
Perfluoro 1-heptanesulphonic acid (PFHpS)
Perfluorobutanoic acid (PFBA)
Perfluoropentanoic acid (PFPeA)
Perfluoro n-hexanoic acid (PFHxA)
Perfluoro n-heptanoic acid (PFHpA)
7H-Perfluoroheptanoic acid (HPFHpA)
4:2 Fluorotelomer alcohol (FTOH 4-2)
6:2 Fluorotelomer alcohol (FTOH 6-2)
Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS)
Perfluorodecane sulfonic acid (PFDS)
Perfluorooctane-sulfonamide (PFOSA)
Perfluoro n-octanoic acid (PFOA)
Perfluoro n-nonanoic acid (PFNA)
Perfluoro n-decanoic acid (PFDA)
Perfluoroundecanoic acid (PFUnA)
2H,2H,3H,3H-Perfluoroundecanoic acid (HPFUnA)
Perfluorododecanoic acid (PFDoA)
Perfluorotridecanoic acid (PFTrA)
Perfluorotetradecanoic acid (PFTA)
Perfluoro-3,7-dimethyloctanoic acid (H2PFDA)
1H,1H,2H,2H Perfluorooctane sulfonic acid (H4PFOS 6-2)
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl acrylate (FTA 6-2)
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl acrylate (FTA 8-2)
1H,1H,2H,2H-Perfluorododecyl acrylate (FTA 10-2)
8:2 Fluorotelomer alcohol (FTOH 8-2)
10:2 Fluorotelomer alcohol (FTOH 10-2)
2-(N-methylperfluoro-1-octanesulfonamido)-ethanol (N-MeFOSE)
2-(N-Ethylperfluoro-1-octanesulfonamido)-ethanol (N-EtFOSE)
N-methylperfluoro-1-octanesulfonamide (N-MeFOSA)
N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamide (N-EtFOSA)
7H-dodecanefluoroheptane acid (7H-DoFHpA)
2H,2H-Perfluorodecane acid (2H-PFDeA)
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctanesulphonic acid (1H-2H-PFOS)
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecane sulfonate (8:2 FTS)
2H,2H-Perfluorodecanoic acid (H2PFDeA)
Perfluoro-1-octanesulfonyl fluoride (POSF)

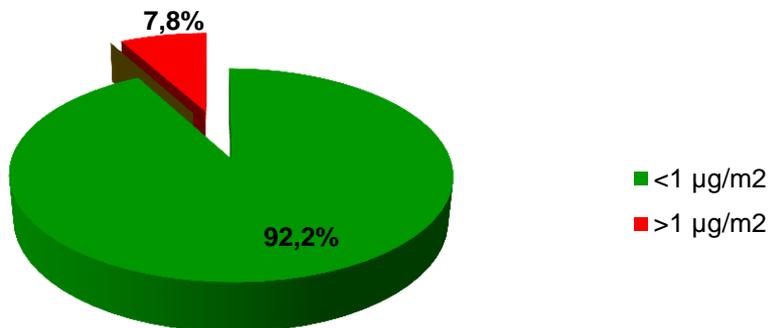


Regione Toscana

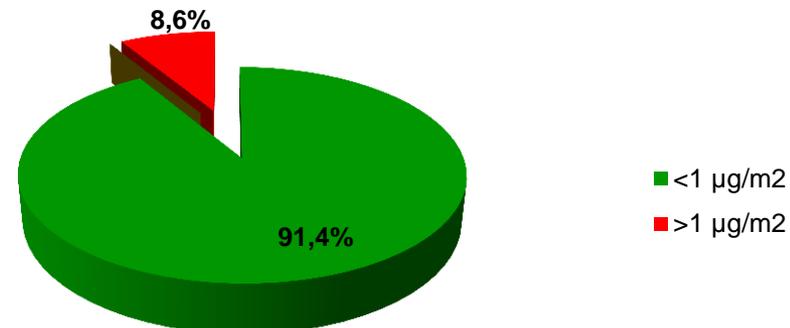


Composti Perfluorurati (PFC)

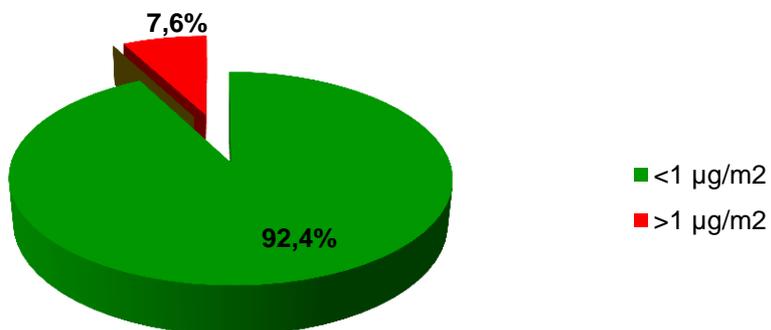
PFC - 2015
102 test



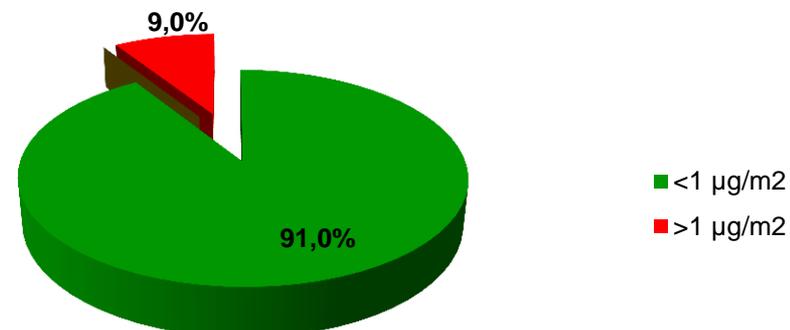
PFC - 2016
688 test



PFC - 2017
577 test

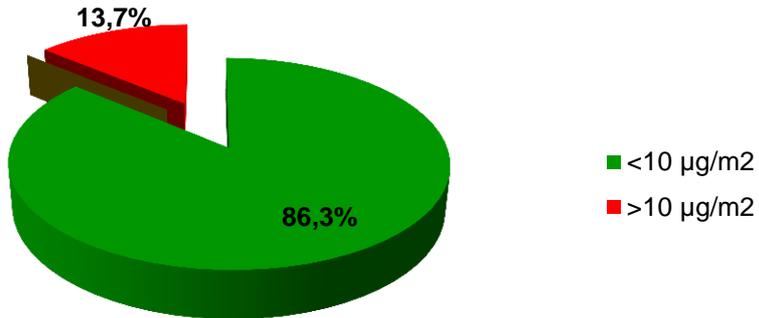


PFC - 04/2018
212 test

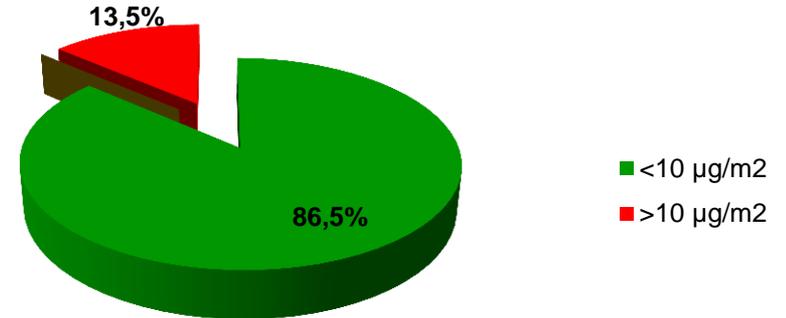


Composti Perfluorurati (FTOH)

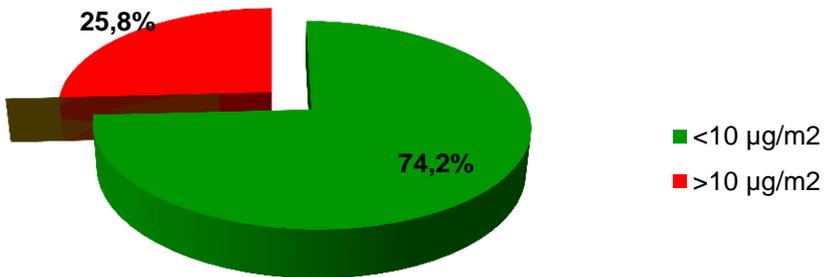
FTOH - 2015
102 test



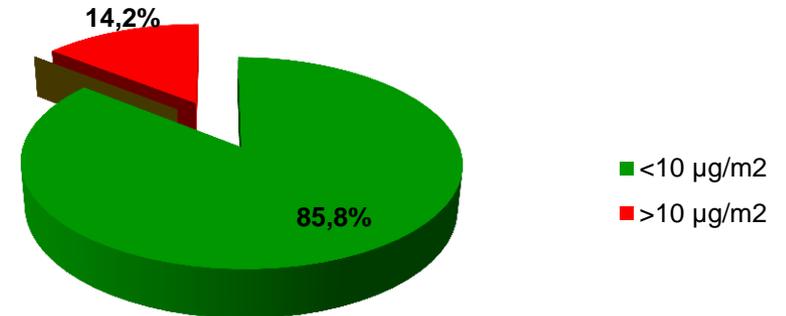
FTOH - 2016
688 test



FTOH - 2017
577 test



FTOH - 04/2018
212 test



Accessoristica metallica – cessione di nichel

Fonti di contaminazione

Nichel

- **Accessori metallici:** rivestimenti galvanici (+++) - componente delle leghe (+)

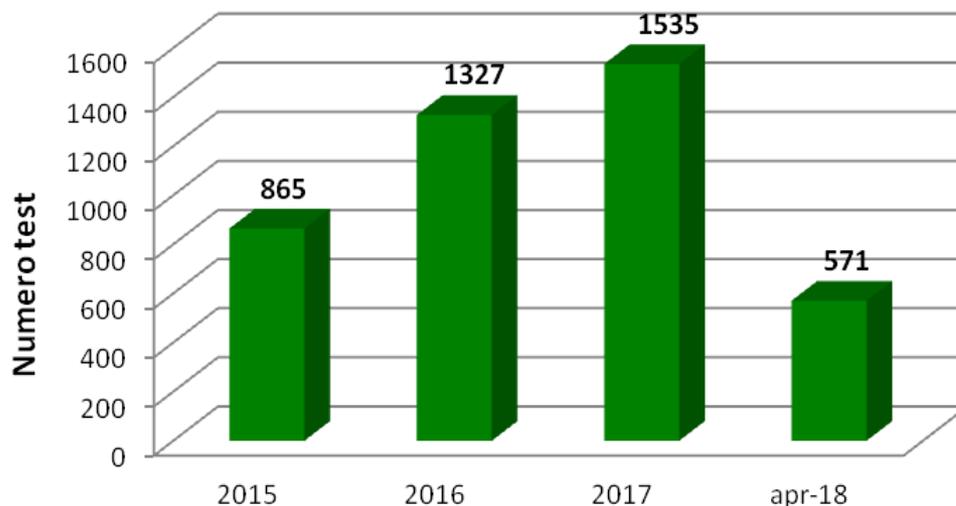
Test Method

ISO 1811 + EN 12472 (Metalli e bigiotteria)

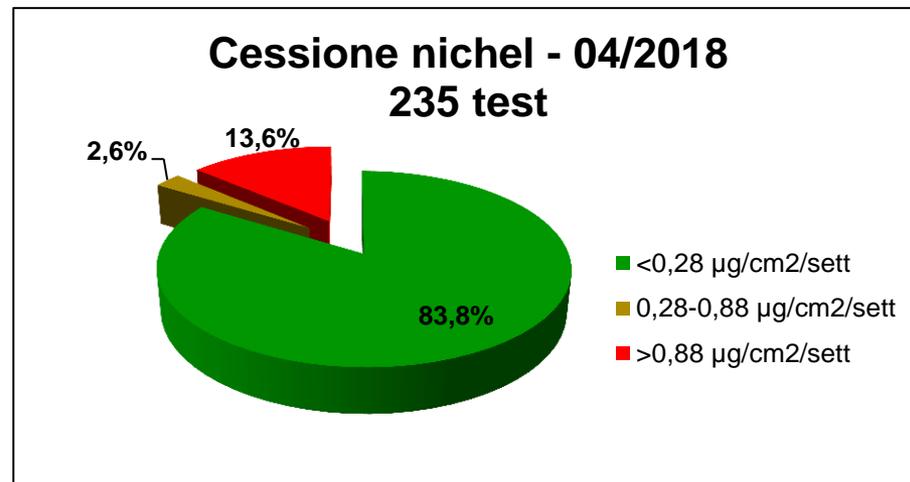
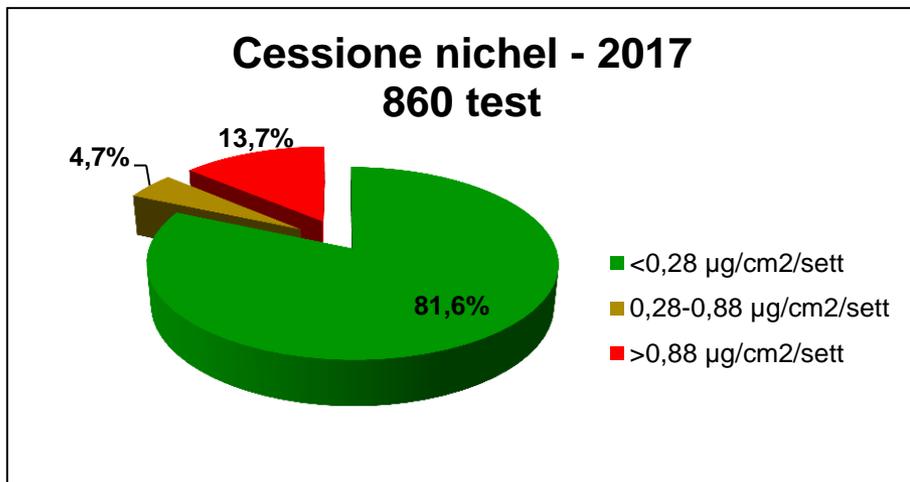
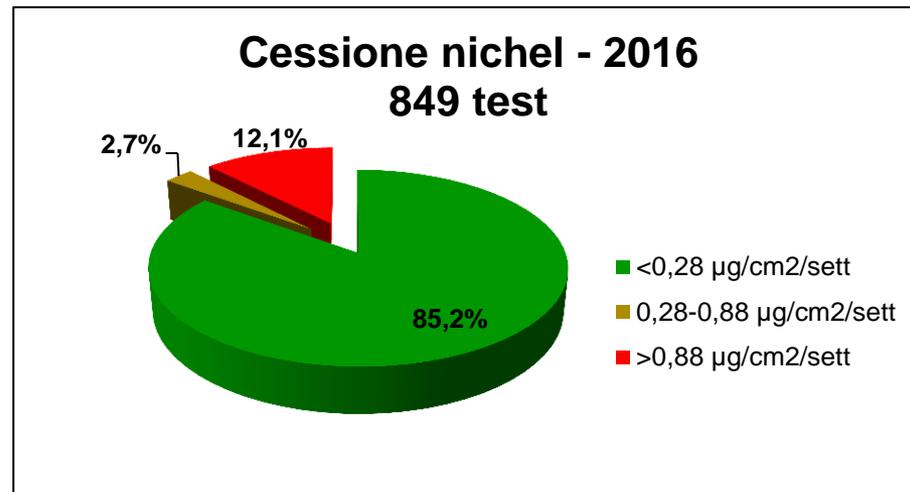
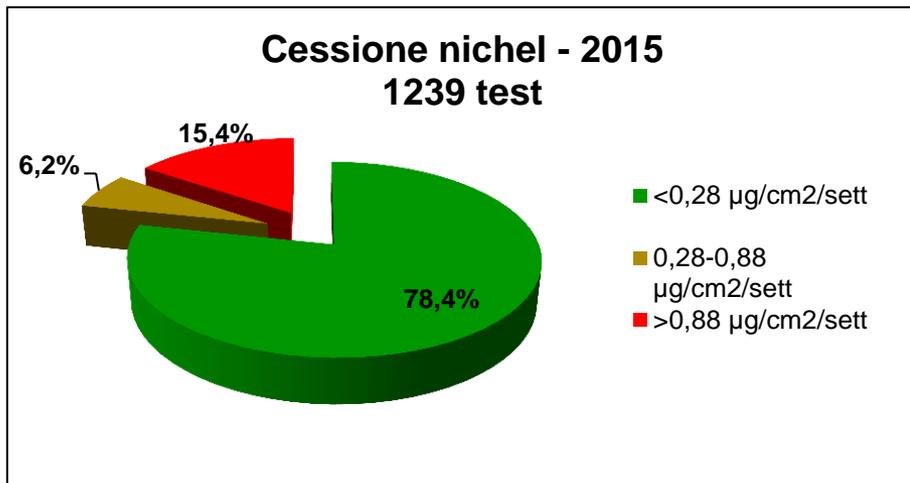
(Estrazione con tampone); analisi ICP-MS

MDL= 0,1 µg/cm²/settimana

Screening XRF preliminare



Accessoristica metallica – cessione di nichel



Accessoristica metallica – piombo totale

Fonti di contaminazione

Piombo

- **Accessori metallici**: componente delle leghe dei materiali (+++)

Test Method

CPSC CH E1002-08 (Metalli e bigiotteria)

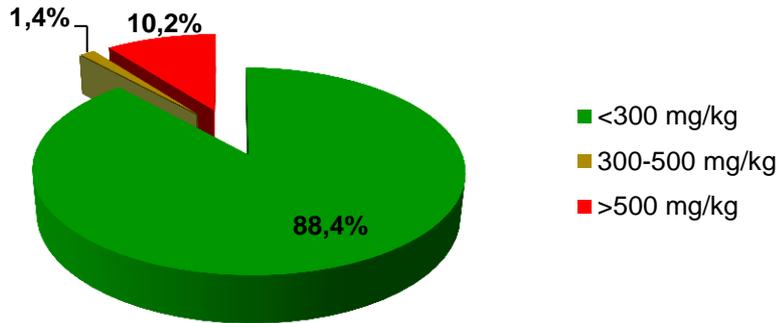
(Digestione acida); analisi ICP-MS

MDL= 1mg/kg

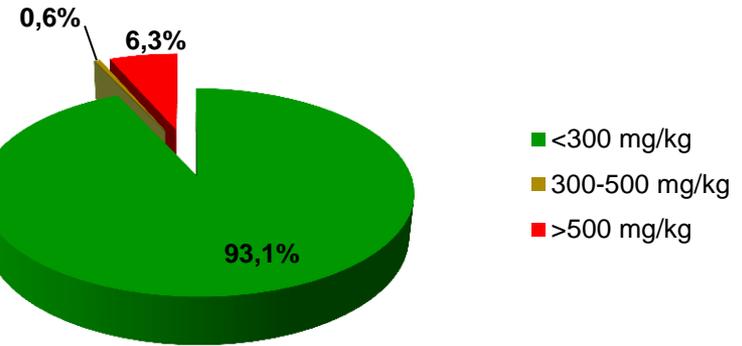


Accessoristica metallica – piombo totale

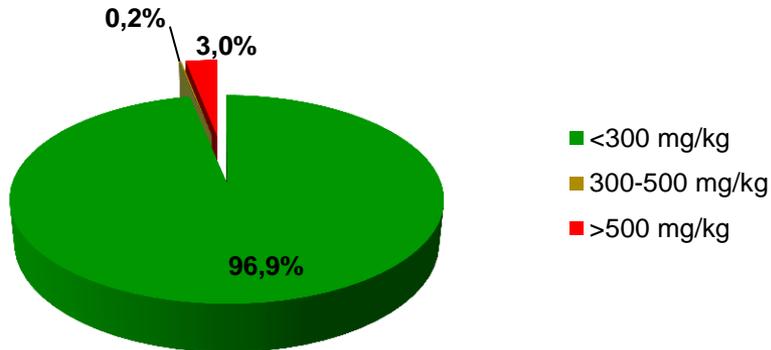
Piombo totale - 2015
1906 test



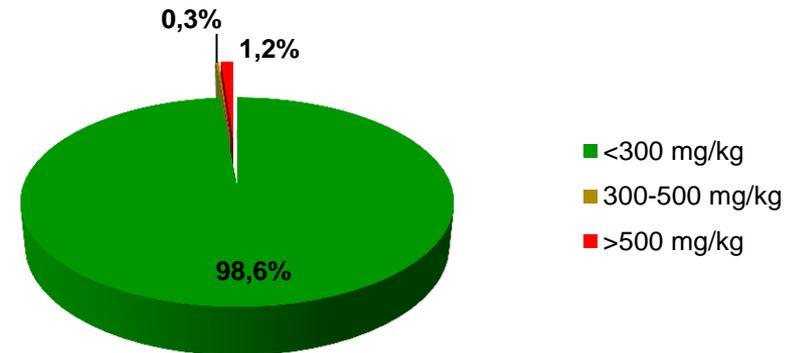
Piombo totale - 2016
2352 test



Piombo totale - 2017
2703 test



Piombo totale - 04/2018
1042 test



Grazie per l'attenzione!

Regione Toscana

Direzione Diritti di Cittadinanza e Coesione Sociale

Settore Prevenzione Collettiva

Via T. Alderotti, 26/N

50139 Firenze

+39 055 4383354

www.regione.toscana.it

piergiuseppe.cala@regione.toscana.it

Buzzi Lab

Viale della Repubblica 9

59100 – Prato (PO)

+39 0574 589887

www.buzzilab.it

info@buzzilab.it

g.bartolini@buzzilab.it



Regione Toscana



Direzione
Diritti di Cittadinanza e Coesione Sociale