

**ESPERIENZA DEI CONTROLLI ANALITICI SUGLI
INCHIOSTRI:
DETERMINAZIONE DI AMMINE AROMATICHE, IPA E
METALLI IN DIVERSE TIPOLOGIE DI PIGMENTI**



Marco FONTANA

Manuela AGNELLO

Luca D'AMBROSIO

Flavio CIESA

ATTIVITA' DI SORVEGLIANZA IN ITALIA

PRIMO LIVELLO: AUTORITA' NAZIONALI

*MINISTERO
DELLA SALUTE*



Carabinieri – NAS



USMAF

(Ufficio di Sanità Marittima, Aerea e di Frontiera).



NOTA: ENTRAMBI GLI ENTI DIPENDONO DAL MINISTERO DELLA SALUTE

ATTIVITA' DI SORVEGLIANZA IN ITALIA

SECONDO LIVELLO: AUTORITA' LOCALI



In Piemonte campionamenti eseguiti dalle ASL del territorio

RETE INTEGRATA DEI LABORATORI IN ITALIA

Accordo tra Ministero e Agenzie locali italiane per la specializzazione analitica

PIANO DI CONTROLLO ANALITICO REACH – CLP 2016

Proposta del Centro Nazionale Sostanze Chimiche e Gruppo di Lavoro Laboratori

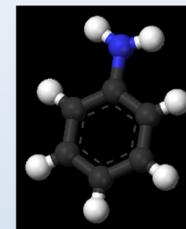
Il presente documento rappresenta il Piano delle attività analitiche per il controllo delle restrizioni previste nel “Piano nazionale delle attività di controllo sull’applicazione dei regolamenti REACH e CLP - Anno 2016”. Per ciascuna ricerca sono indicati i metodi di prova (proposti dal CSC e indicati dai laboratori), le tecniche analitiche e le relative caratteristiche di *performance*, e i referenti dei laboratori.

Prodotto /matrice	Sostanza	Voce AII XVII-REACH	Metodo di riferimento di cui all'allegato XVII del REACH (a)	Altro metodo ufficiale (europeo o nazionale) (b)	Metodo normato (c)	Altri metodi (d)	Tecnica analitica	LOD	Laboratorio	Referenti			
Bastoncini di incenso	Benzene	5. Divieto come sostanza. 0.1 % in peso in miscela				Metodo interno	Captazione fumi con fiala carbone in camera a cubatura nota – Desorbimento termico – GC/MS		ARPA Liguria	S.Lottici M.Garbarino			
Colle	Benzene	5. Divieto come sostanza. 0.1 % in peso in miscela				EPA 5021A:2014 + EPA 8260C:2006	GC/MS	0,1 mg/kg	ARPA Lazio	L.Arcangeli, C.Dominici, C.Muscarella			
						EPA 5035A:2002 + EPA 8260C:2006	GC/MS		ARPA Veneto	G.Formenton			
							GC/MS		ARPA EMR	L.Rossi, C.Govoni			
Articoli	Fibre di Amianto	6. Divieto di fabbricazione, immissione sul mercato e uso delle fibre e degli articoli e delle miscele.		D.M. 6/9/94 All.1			SEM/EDS		ARPA Liguria	S.Lottici, M.Garbarino			
	a) Crocidolite								D.M. 6/9/94	SEM/DRX	0,1 % / 1 %	ARPA Piemonte	M.Fontana, G.Mulatero
	b) Amosite											ARPA Veneto	G.Formenton
	c) Antofillite							ARPA Marche	P.Ranzaglia				
	d) Actinolite												
	e) Tremolite												
	f) Crisotilo												

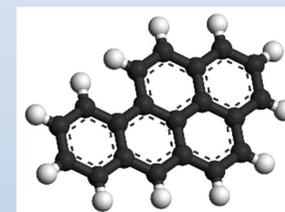
MATRICE / PARAMETRI / METODI / LABORATORI SPECIALISTICI

ANALISI SUGLI INCHIOSTRI PER TATUAGGIO E PMU

RISCHIO
CHIMICO



IPA



METALLI



I due laboratori hanno inoltre organizzato un circuito interno per la determinazione delle AA: uno dei due laboratori potrebbe divenire il riferimento ufficiale per le analisi di revisione delle AA

AMMINE AROMATICHE ANALIZZATE

o-Toluidina [95-53-4]
Benzidina [92-87-5]
2,4-Diamminoanisolo [615-0-4]
p-Cresidina [120-71-8]
2,4,5-Trimetilanilina [137-17-7]
p-Cloro-o-Toluidina [95-69-2]
2,4-Diamminotoluene [95-80-7]
p-Cloroanilina [106-47-8]
2-Naftilammina [91-59-8]

4-Amminodifenile [92-67-1]
4,4'-Diamminodifeniletere [101-80-4]
o-Anisidina [90-04-0]
4,4'-Diamminodifenilmetano [101-77-9]
3,3'-Dimetil-4,4'-Diammonidifenilmetano [838-88-0]
o-Tolidina [119-93-7]
4,4'-Tiodianilina [139-65-1]
3,3'-Diclorobenzidina [91-94-1]
4,4'-Metilen-bis-(2-cloroanilina) [101-14-4]
3,3'-Dimetossibenzidina [119-90-4]

Tabella 1 Resolution ResAP(2008):1

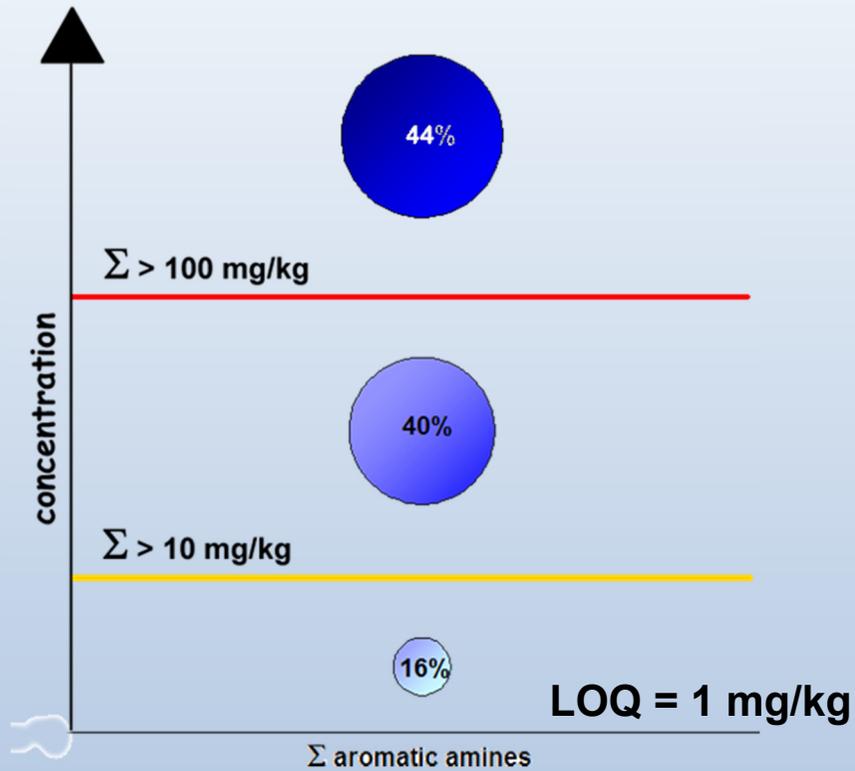
Elenco delle amine aromatiche, con particolare riferimento alle proprietà carcinogene, mutagene, reprotossiche e sensibilizzanti, che non devono essere presenti nei tatuaggi e nei prodotti per il trucco permanente (PMU), né rilasciate da azocoloranti

RISULTATI DEI CONTROLLI UFFICIALI SU
CAMPIONI DI INCHIOSTRI PRELEVATI IN ITALIA
E PERVENUTI AD ARPA PIEMONTE

AMMINE AROMATICHE

anno	n° campioni	n° non regolamentari	Ammine riscontrate
2011	13	9	Anisidina, 2-Toluidina
2012	48	23	Anisidina, 2-Toluidina
2013	64	23	Anisidina, 2-Toluidina, 2,4-diamminotoluene
2014	53	5	Anisidina, 2-Toluidina
2015	27	15	Anisidina, 2-Toluidina, 2,4-diamminotoluene
2016	42	14	Anisidina, 2-Toluidina, 2,4-diamminotoluene
2017	74	22 (dato parziale)	Anisidina, 2-Toluidina, 2,4-diamminotoluene
Totale	321	111 (~ 35%)	

CONSIDERAZIONI



CONCENTRAZIONI CONSISTENTI DI
AMMINE NELLA MAGGIORANZA DEI
CAMPIONI NON REGOLAMENTARI

IN MANCANZA DI LIMITI
DEFINITI ANCHE I CAMPIONI
CON TRACCE DI AMMINE
SONO CONSIDERATI NON
CONFORMI



SI SOVRASTIMA IL RISCHIO?

IPA NELLA RESOLUTION ResAP(2008)1

Table 3 – Maximum allowed concentrations of impurities in products for tattoos and PMU

Element or compound	ppm	ppb
Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)	0.5	
Benzene-a-pyrene (BaP)		5

Non c'è una specifica lista degli IPA nella ResAP fatta eccezione per il BaP

PROBLEMA

Gli IPA sono una GRANDE famiglia: Ad oggi si possono contare circa 10000 differenti IPA

Ne devo arrestare
8 su 10000



IPA: CLASSIFICAZIONE

PAHS	PICTOGRAMS	CLASSIFICATIONS
Acenaphthene	-	
Acenaphthylene	-	
Anthracene	-	
Benz[a]anthracene		Carc. 1B Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1
Benzo[a]pyrene		Carc. 1B Muta. 1B Repr. 1B Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1
Benzo[b]fluoranthene		Carc. 1B Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1
Benzo[e]pyrene		Carc. 1B Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1
Benzo[ghi]perylene	-	-
Benzo[j]fluoranthene		Carc. 1B Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1
Benzo[k]fluoranthene		Carc. 1B Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1
Cyclopenta[cd]pyrene	-	-
Perylene	-	-

PAHS	PICTOGRAMS	CLASSIFICATIONS
Chrysene		Carc. 1B Muta. 2 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1
5-Methylchrysene	-	-
Dibenzo[a,e]pyrene	-	-
Dibenz[a,h]anthracene		Carc. 1B Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1
Dibenzo[a,h]pyrene	-	-
Dibenzo(a,i)pyrene	-	-
Dibenzo(a,l)pyrene	-	-
Phenanthrene	-	-
Fluoranthene	-	-
Fluorene	-	-
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	-	-
Naphtalene		Carc. 2 Acute Tox. 4 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1
Pyrene	-	-

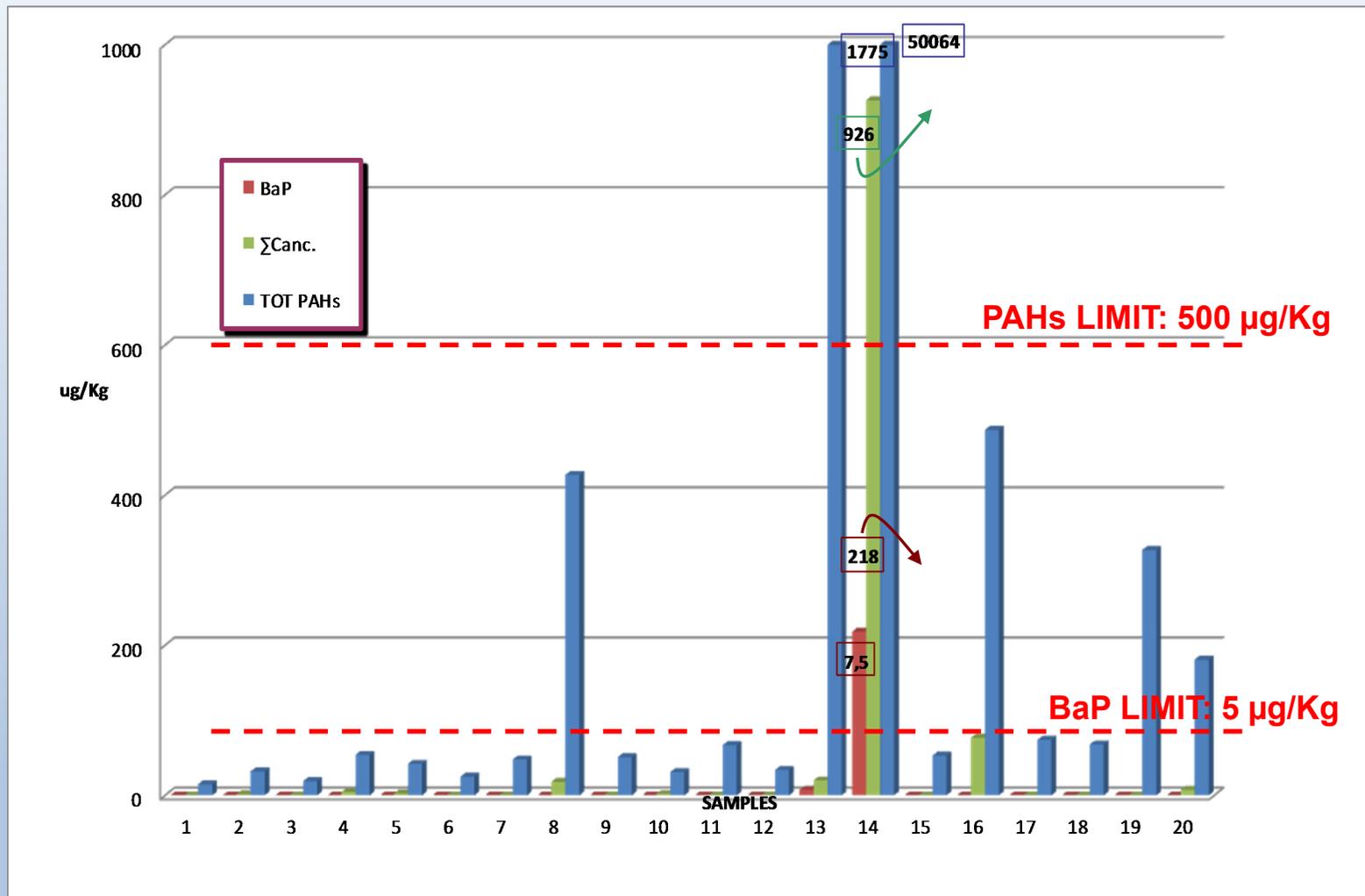
REGULATION (EC) No 1272/2008 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006

RISULTATI DEI CONTROLLI UFFICIALI SU
CAMPIONI DI INCHIOSTRI PRELEVATI IN ITALIA
E PERVENUTI AD ARPA PIEMONTE

Idrocarburi Policiclici Aromatici

anno	n° campioni	n° non regolamentari	Concentrazioni fuori limite riscontrate µg/Kg
2011	-	-	
2012	-	-	
2013	-	-	
2014	-	-	
2015	43	5	IPA TOT: [1775, 50064, 15871, 62463, 5113] BaP: [- , 218 , 123 , 115, -]
2016	32	5	IPA TOT: [23450, 145048, 7568, 959, 1201] BaP: [24 , 20 , - , - , -]
2017	28	1 (dato parziale)	IPA TOT: [4181] BaP: [-]
Totale	75	11 (~ 13%)	

CONSIDERAZIONI



I CAMPIONI NON REGOLAMENTARI PER GLI IPA PRESENTANO SEMPRE CONCENTRAZIONI DI SVARIATI ORDINI DI GRANDEZZA SUPERIORI AI LIMITI DELLA RESAP

Resolution ResAP(2008)1 limiti per metalli pesanti

Element or compound	ppm
Arsenic (As)	2
Barium (Ba)	50
Cadmium (Cd)	0.2
Cobalt (Co)	25
Chromium (Cr) (VI)	0.2
Copper (Cu) soluble	25
Mercury (Hg)	0.2
Nickel (Ni)	As low as technically achievable
Lead (Pb)	2
Selenium (Se)	2
Antimony (Sb)	2
Tin (Sn)	50
Zinc (Zn)	50

RISULTATI DEI CONTROLLI UFFICIALI SU CAMPIONI DI INCHIOSTRI PRELEVATI IN ITALIA E PERVENUTI AD APPA BOLZANO

anno	n° campioni	n° contestazioni	motivo della contestazione
2010	8	5	Ni (3); ammine aromatiche* (2)
2011	2	1	Ni ed etichetta poco leggibile
2012	14	5	Cd (3); ammine aromatiche* (2)
2013	21	16	Ba (10); Pb (7); As (5); Ni (4)
2014	19	4	Ba (3); Ni (3); As (1)
2015	10	5	Pb (3); As (3); Sb (3); Ba (3)
2016	1	0	
Totale	75	36 (~ 48 %)	

** Analisi eseguite da ARPA Piemonte
secondo le modalità previste dalla rete
integrata dei laboratori nazionali*

CONSIDERAZIONI SUL METODO ANALITICO

La Resolution ResAP(2008)1 non definisce un metodo per la determinazione dei metalli pesanti.

Per la preparazione del campione esistono approcci significativamente diversi: i laboratori pubblici che eseguono il controllo ufficiale generalmente adottano la digestione acida in microonde. Altre tecniche forniscono risultati più bassi.

Il Laboratorio analisi alimenti ha partecipato con buoni risultati al circuito interlaboratorio della Netherlands Food and Consumer Product Safety Authority (agosto 2013, 15 laboratori di 9 paesi).

Z- score relativi al Ni*



* Netherlands Food and Consumer Product Safety Authority: *CHEK Proficiency study 544, Elements (Pb, Cd, Cr, Ni, Cu, Ba and As) in tattoo ink*, 5. August 2013, Version 1, p. 24

RESOLUTION RESAP 2008:1

AMMINE, IPA E METALLI: APPROCCI DIFFERENTI



AMMINE: REGOLARITA' BASATA SU PRESENZA/ASSENZA

“Table 1 – List of aromatic amines, particularly with regard to their carcinogenic, mutagenic, reprotoxic and sensitising properties, which should neither be present in tattoos and PMU products nor released from azo-colorants”

IPA E METALLI: REGOLARITA' BASATA SU CONCENTRAZIONI LIMITE

“Maximum allowed concentrations of impurities in products for tattoos and PMU”

ECCEZIONE

NICHEL

Mercury (Hg)	...
Nickel (Ni)	As low as technically achievable
Lead (Pb)	?

Cosa si intende per „più bassa concentrazione di Ni tecnicamente ottenibile“?



CONSIDERAZIONI

ATTIVITA' ANALITICHE

- METODI ANALITICI STANDARDIZZATI
- DEFINIZIONI DI LIMITI PER TUTTI I PARAMETRI
- ESTENSIONE DEI CONTROLLI ANALITICI AD ULTERIORI PARAMETRI (ES. PIGMENTI CHE NON DEVONO ESSERE PRESENTI NELLA FORMULAZIONE DEGLI INCHIOSTRI)



REACH RESTRICTION ROUTE



ITALY IS PARTICIPATING TO THE ECHA PREPARATORY WORK OF THE RESTRICTION PROPOSAL ON TATTOO INKS AND PMU, TOGETHER WITH GERMANY, DENMARK AND NORWAY.

THE ENFORCEABILITY OF A RESTRICTION PROPOSAL SHOULD BE GUARANTEED AND INFORMATION ON THE AVAILABLE METHODS WHICH COULD BE USED FOR ENFORCEMENT PURPOSE HAVE TO BE LISTED IN FORMAL RESTRICTION PROPOSAL (REACH ANNEX XV DOSSIER).

CRITERI DI ATTIVITA' DI VIGILANZA

- CONTROLLI ORIENTATI AI LABORATORI DI TATUAGGIO (*frequenza superiore al 90% rispetto a distributori/importatori italiani*)
- ESECUZIONE DI CAMPIONAMENTI CON ALIQUOTA UNICA
 - *indisponibilita' di sufficienti quantitativi di campione;*
 - *assenza di analisi di revisione per ammine e IPA;*
 - *convocazione da parte del laboratorio della parte secondo le indicazioni a verbale dell'autorita' che compie il prelievo*
- CONTROLLO SISTEMATICO DI DIFFERENTI PRODUZIONI DI INCHIOSTRI
es: nel 2017 sono stati campionati 106 inchiostri derivanti da 9 produttori differenti; per ogni produttore sono stati scelti differenti tonalità di colore ma anche stesse tonalità con lotto differente per la verifica della conformita' in base al lotto.

Anno 2017

PRODUTTORI	N° CAMPIONI
A	40
B	20
C	28
D	5
E	5
F	4
G	5
H	1
I	3

PROPOSTE PER ORIENTAMENTO ATTIVITA' DI VIGILANZA

- CONDIVISIONE CRITERI A LIVELLO NAZIONALE
(*Ministero, NAS, Regioni, ASL.....*)
- VALUTAZIONI PER EVENTUALE APPLICAZIONE ALL. XVII REACH
- SCAMBIO DI INFORMAZIONI CON AUTORITA' NAZIONALI DI ALTRI PAESI EUROPEI
- ATTIVAZIONE DI PROGETTI PER MIGLIORAMENTO METODI ANALITICI





Grazie per l'attenzione

