

Convegno Nazionale

La lana: Prodotti e processi innovativi nei cicli di produzione

Prato – Auditorio Palazzo dell'Industria – Confindustria Toscana Nord

***Esperienze analitiche innovative per gli articoli
della “Filiera Moda”***

Giuseppe Bartolini – Dall'Anese Riccardo

Buzzi Lab – Prato

19 maggio 2017

Buzzi Lab: Attività analitica

Buzzi Lab offre più di 600 test, oltre 300 dei quali accreditati Accredia in conformità alla norma EN ISO/IEC 17025.

I test eseguiti sono in accordo ai principali standard nazionali ed internazionali: ISO, EN, UNI, BS, AATCC, ASTM, CPSC, GB/T, KS e Woolmark standards.

Nel 2016 la performance del laboratorio si assesta ad oltre 200.000 test, di cui circa 100.000 dedicati alla sicurezza chimica degli articoli della «filiera moda».

Screening multiresiduale LC-QTOF di coloranti

Maggio - Ottobre 2016: Buzzi Lab, in collaborazione con CID: studio sui livelli di contaminazione delle materie coloranti

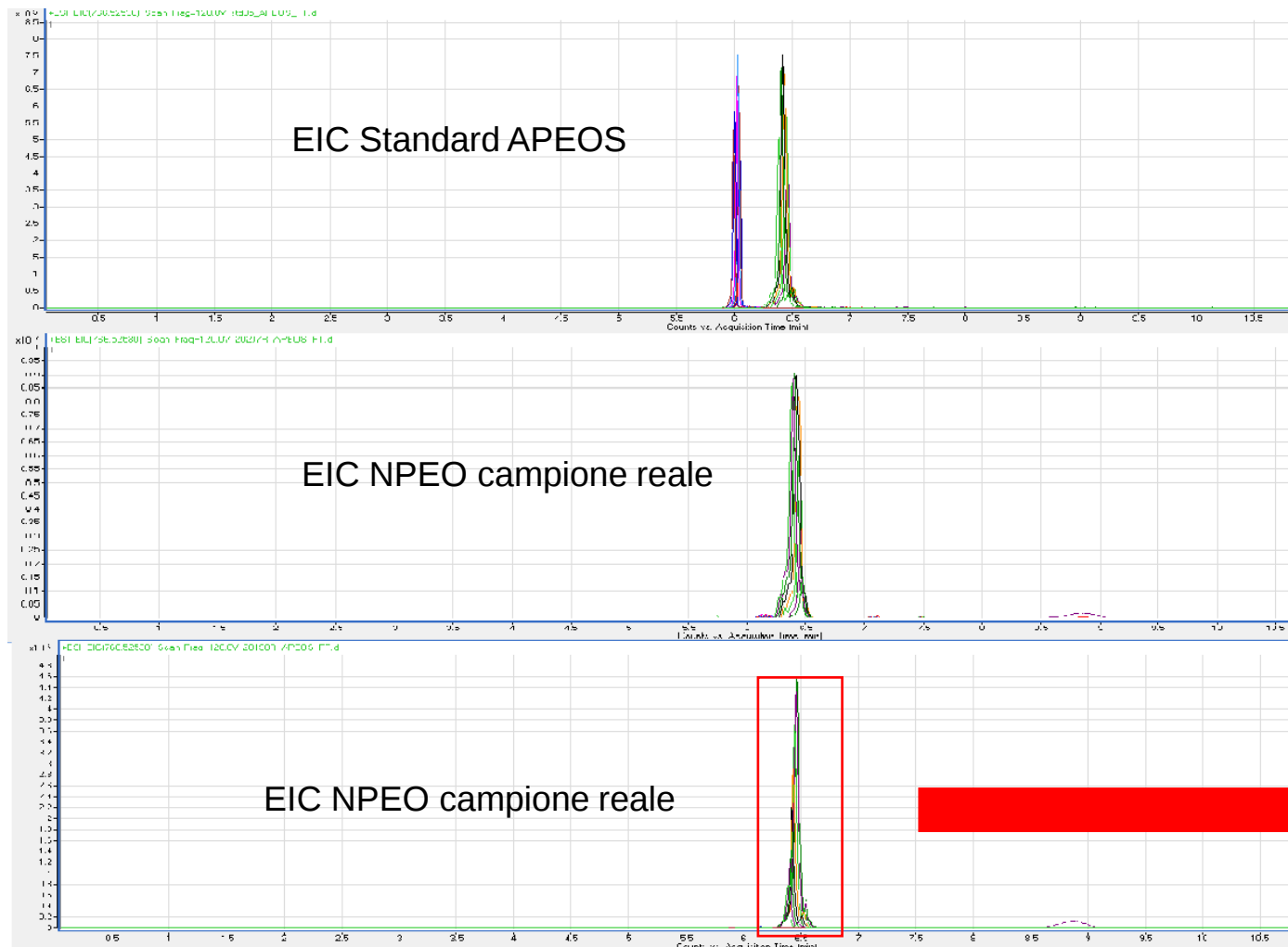
Determinazione di APEOS, Ftalati e Clorofenoli in coloranti tramite LC-QTOF: unico passaggio di preparativa con dosaggio simultaneo di tutti i composti

Limite di rivelabilità: APEOS 0.01mg/kg – Clorofenoli 0.01mg/kg – Ftalati 0.1mg/kg

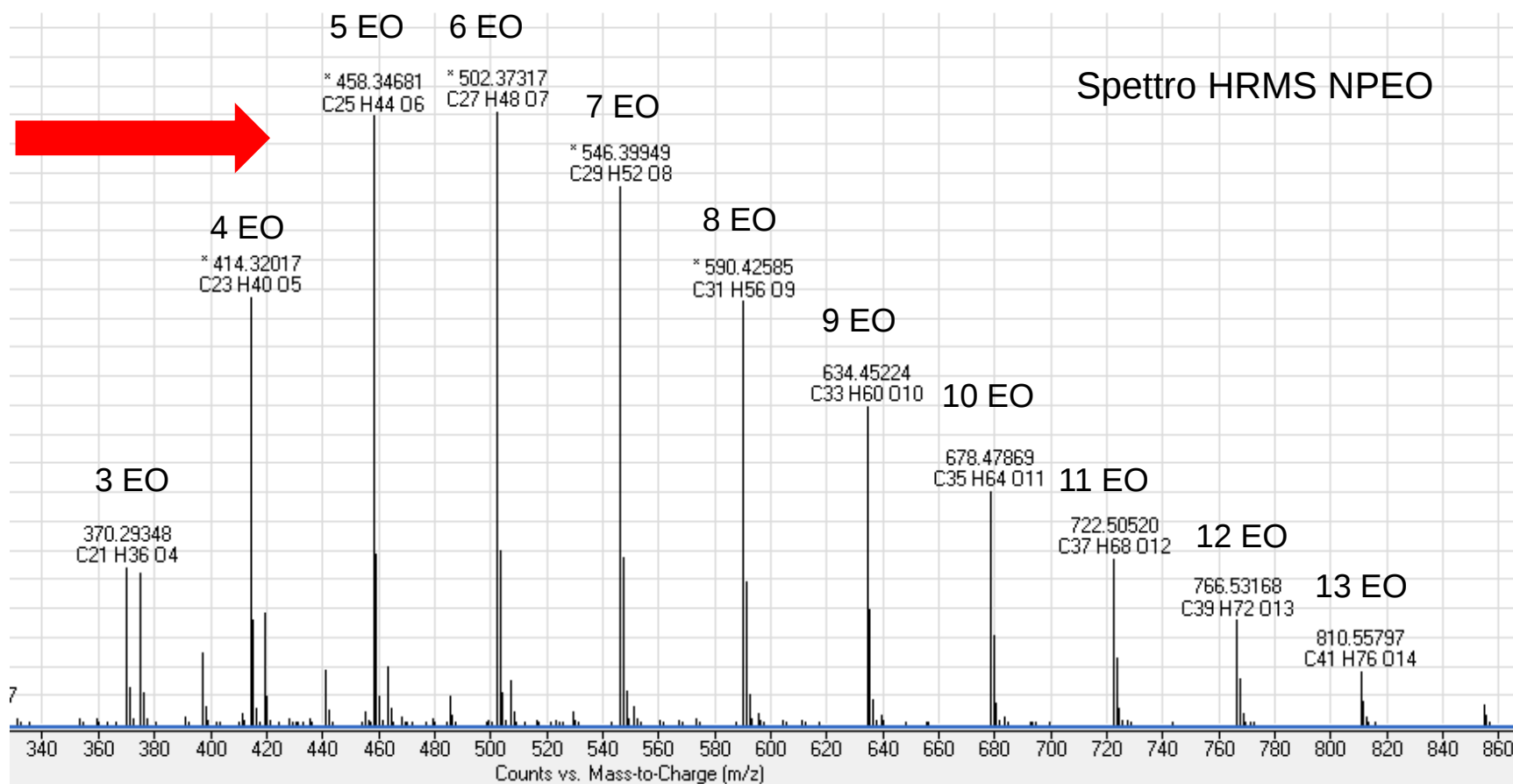


QTOF: analisi di APEOS

Coloranti analizzati: contaminazioni dei campioni analizzati da APEOS

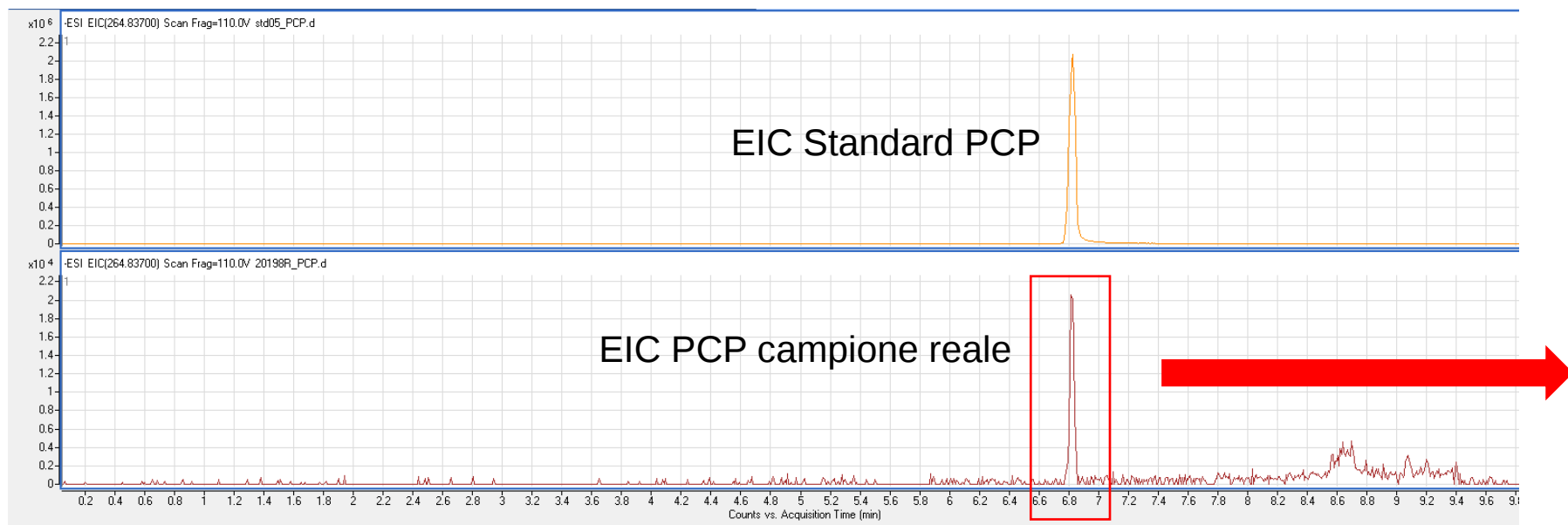


QTOF: analisi di APEOS



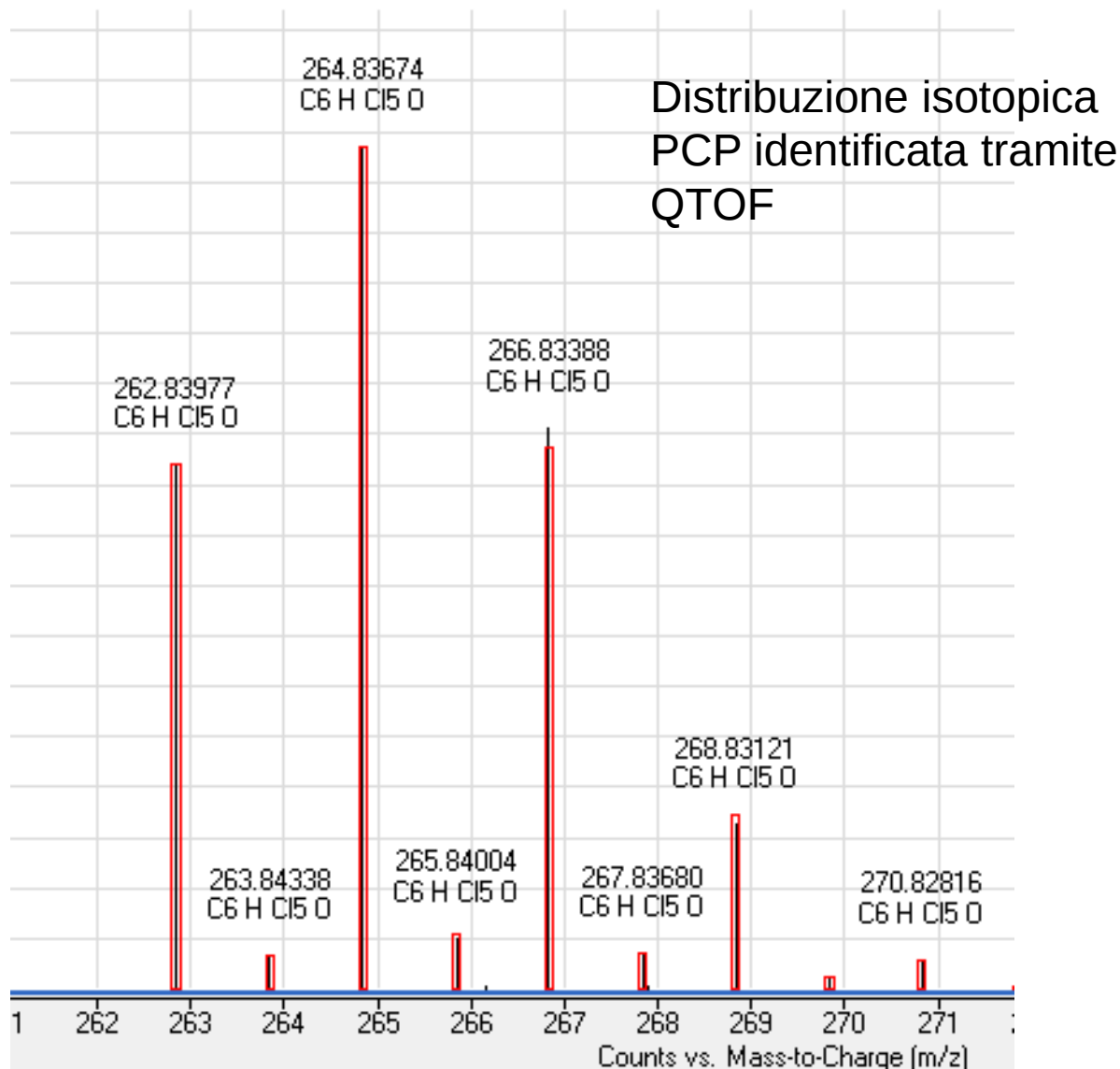
QTOF: analisi di Clorofenoli

Colorante: contaminazione del campione analizzato da PCP



QTOF: analisi di Clorofenoli

*Colorante:
contaminazione
del campione
analizzato da
PCP*



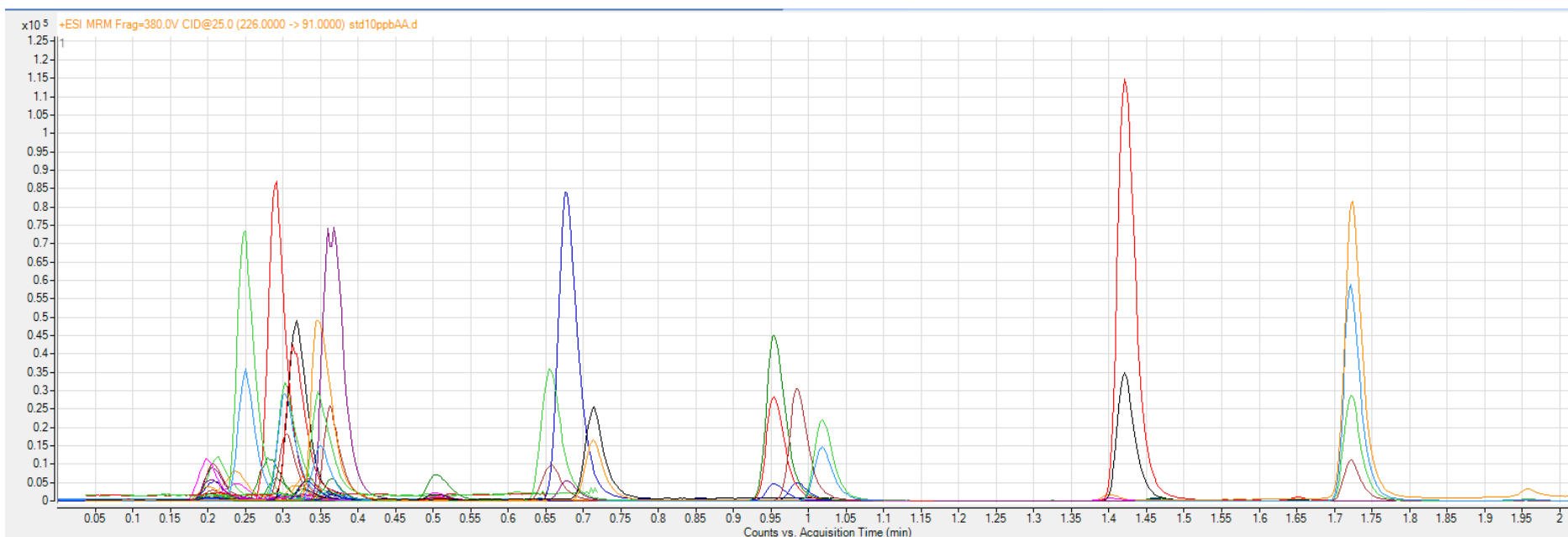
Ammine aromatiche da coloranti azoici

Metodi di analisi

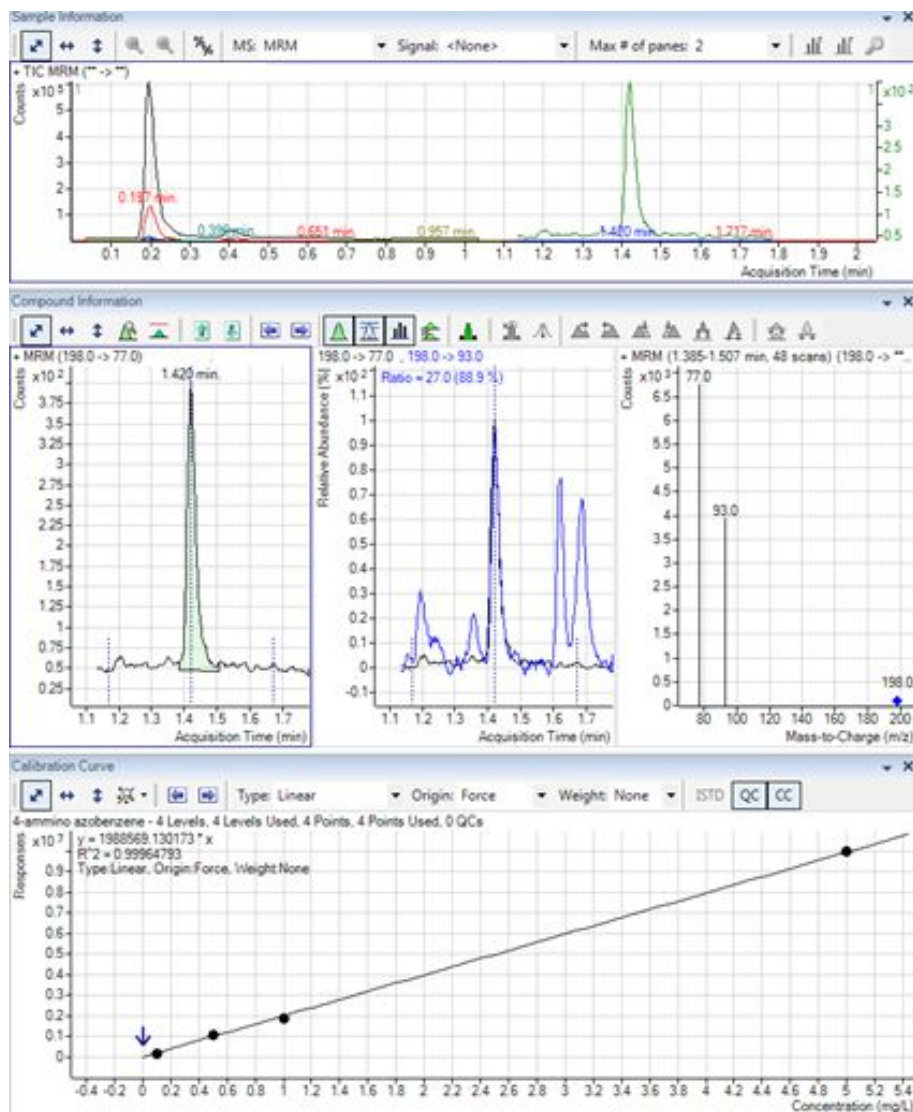
Procedura analitica conforme alla norma ISO 14362-1:2012 Allegato F

Limite di rivelabilità: 0,01mg/kg

Standard di ammine aromatiche a 10 ng/ml (ppb) – circa 0,05 mg/kg



Ammine aromatiche da coloranti azoici



Esempio di contaminazione di un colorante oggetto del case study del CID sui coloranti: la «presenza» del

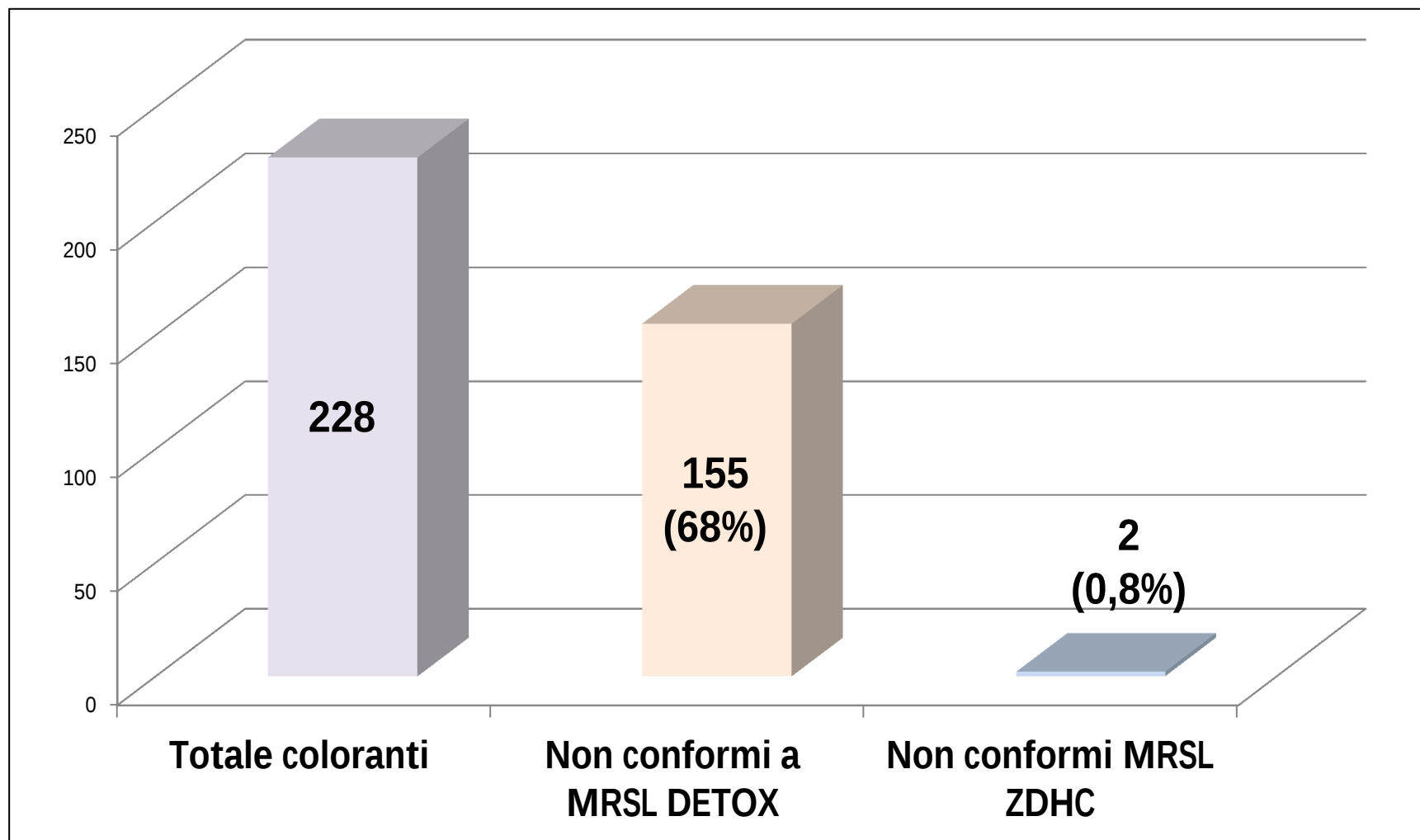
4-amminoazobenzene nel campione corrisponde a circa 3,5 µg/kg

La determinazione è garantita fino alla presenza in tracce

Confronto MRSL-Detox e MRSL-ZDHC - RIEPILOGO GENERALE

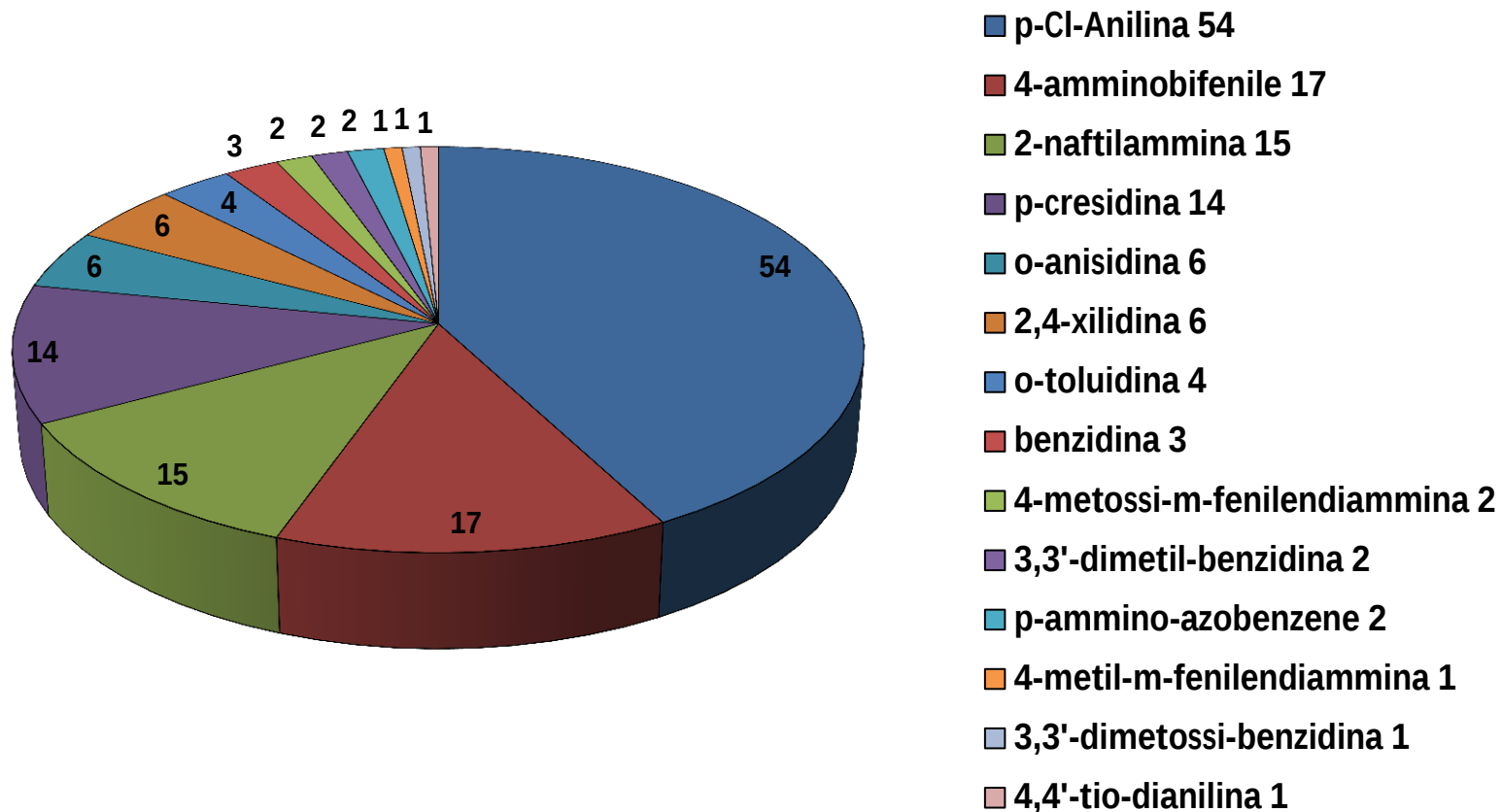
Gruppi	LIMITI		<u>NON CONFORMITA'</u>	
	MRSL Detox distretto di Prato	ZDHC v 1.1-2015 Group B	Rispetto a MRSL Detox	Rispetto a ZDHC
Ammine aromatiche	1ppm	150ppm	35%	1%
APEOS	1ppm	500ppm	48%	0%
Clorofenoli	0.05ppm	50ppm (20ppm PCP-TeCP)	12%	0%
Ftalati	10ppm	250ppm (somma)	2.5%	0%

Confronto MRSL-Detox e MRSL-ZDHC - RIEPILOGO GENERALE

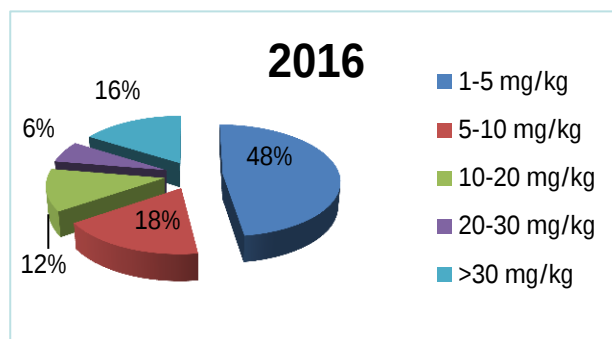
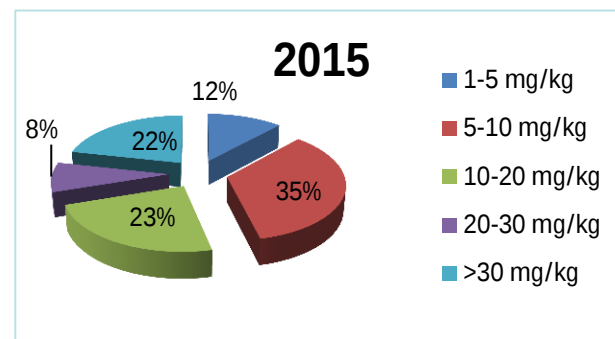
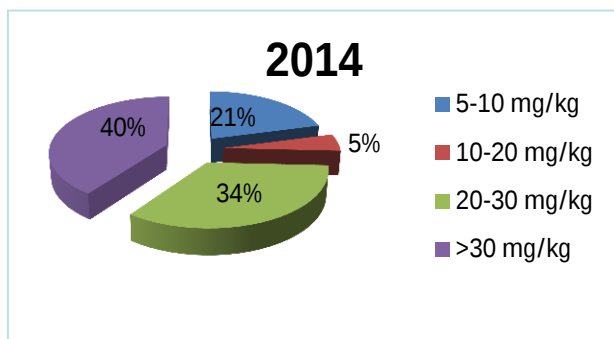
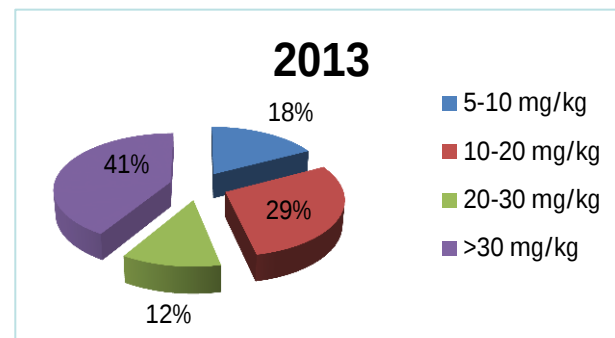
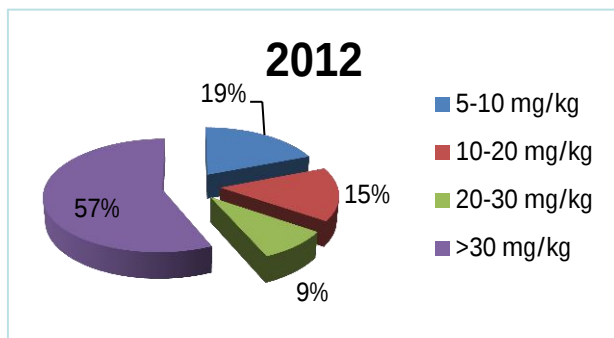


Ammine aromatiche da coloranti azoici - Coloranti

Ammine Aromatiche: tot 128 contaminazioni



Ammine aromatiche da coloranti azoici - Tessili



Nuovi approcci di controllo di filiera e caratterizzazione degli ausiliari chimici

Ricerca e quantificazione di sostanze identificate come costituenti oppure contaminanti emergenti secondo nuovi e differenti approcci identificativi:

- **Chem-IQ**
- **Green Screen**
- **Detox** (12 punto)
- **ECHA** (lista sostanze SVCH)

Approcci analitici adottati

Incrocio degli analiti da ricercare

Rif. Detox Commitment

(11 punti prioritari + punto 12)

Rif. Chem-IQ

(incluse sostanze con limiti speciali)

TOTALE CIRCA 450 SOSTANZE

Copertura attuale: circa 95%

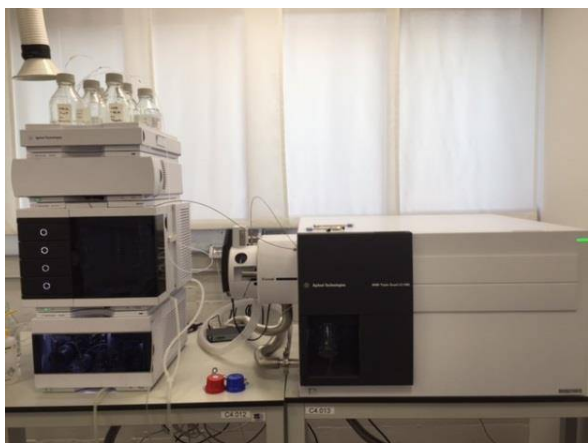
Screening multiplatforma: ridotto numero analisi!



GC-MS/MS – sostanze semivolatili



HS-GC-MS – sostanze volatili



LC-MS/MS – screening quantitativo generale



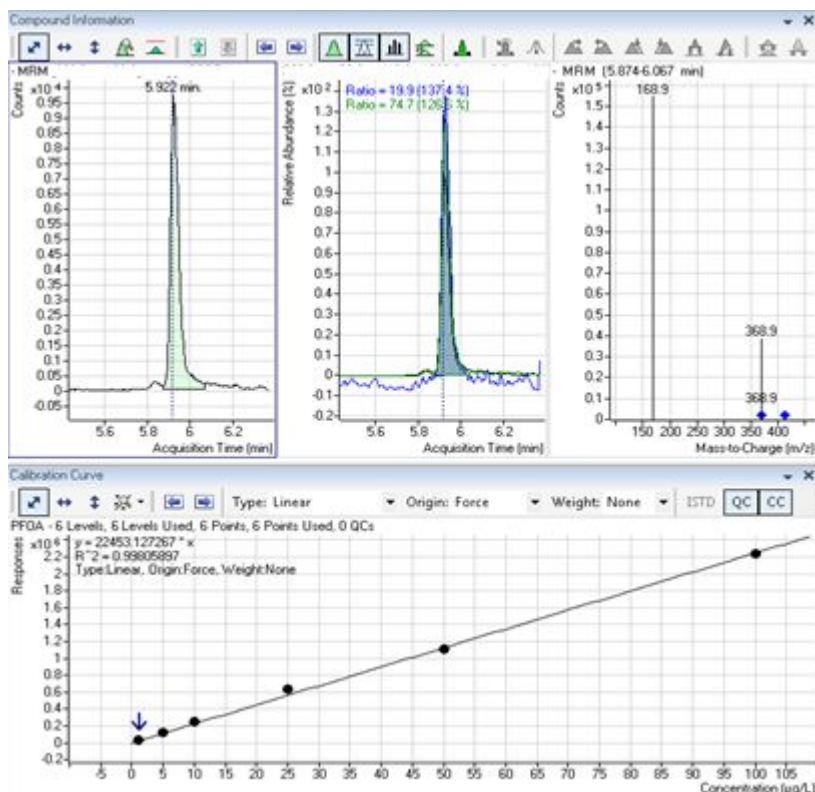
LC-QTOF – conferma positività analiti

Composti perfluorurati (PFC)

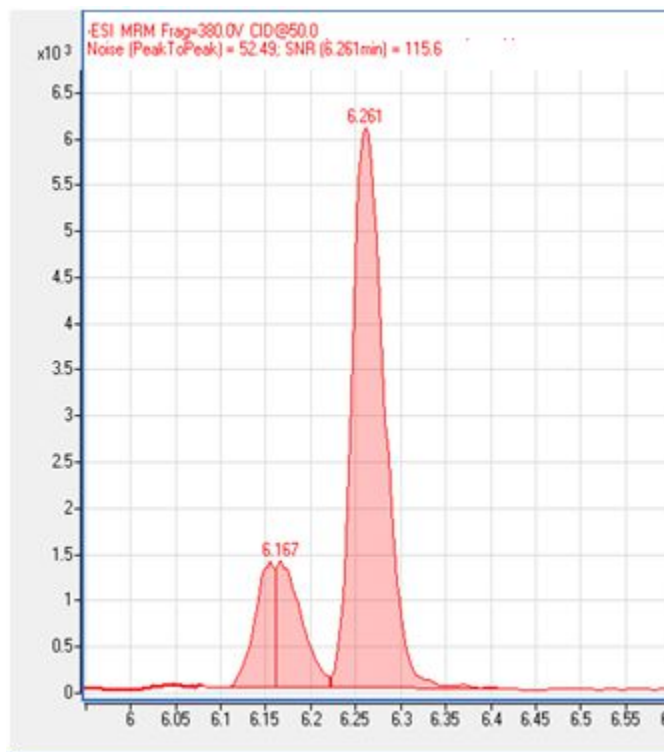
La determinazione di composti perfluorurati richiede una elevata sensibilità strumentale per garantire in sicurezza il limite di $1 \mu\text{g}/\text{m}^2$

La determinazione analitica è effettuata mediante LC-MS/MS

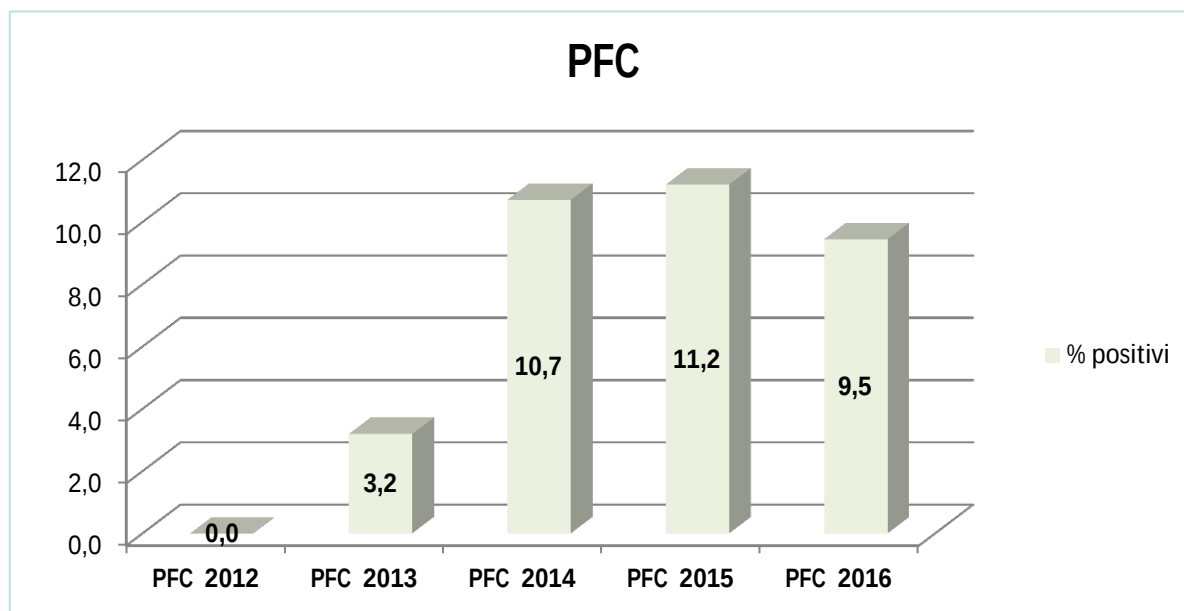
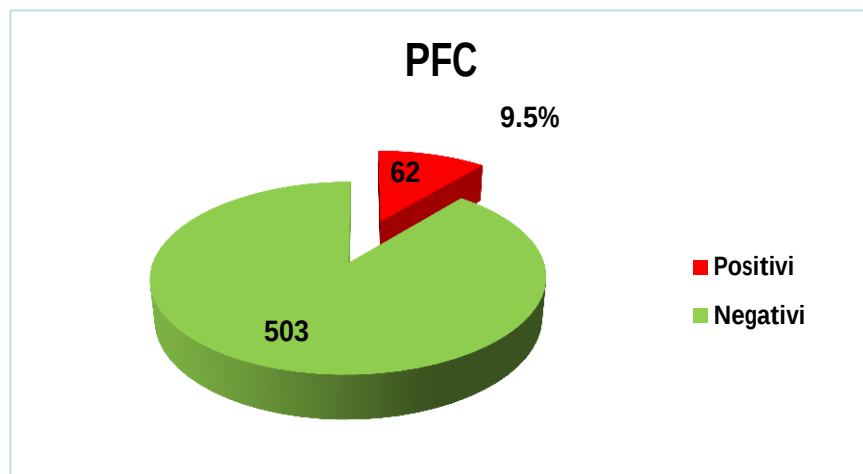
Es. Retta Calibrazione PFOA



PFOS – Quantità $1 \mu\text{g}/\text{m}^2$



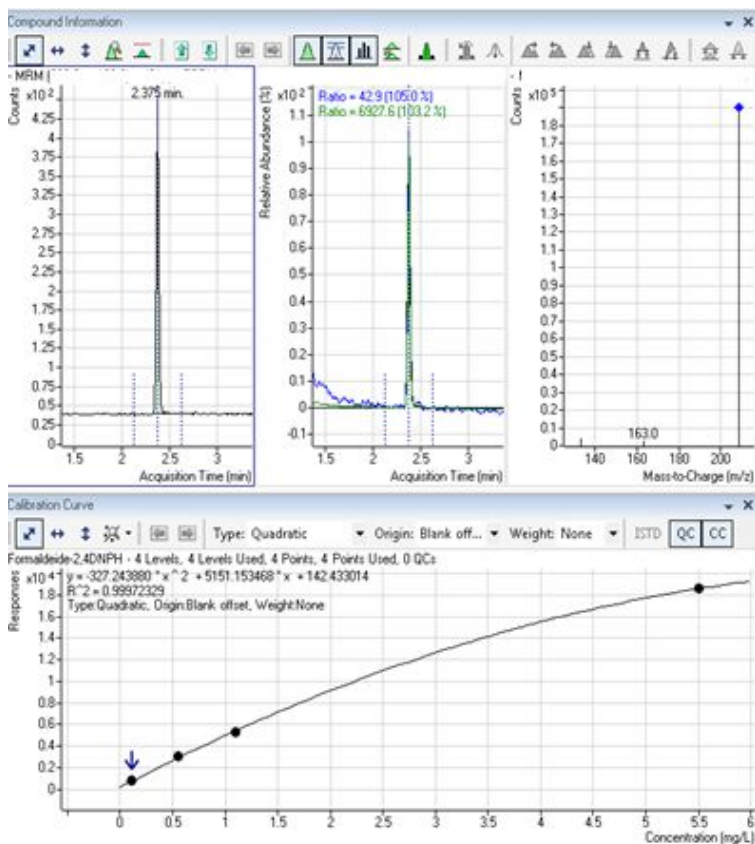
Composti perfluorurati (PFC)



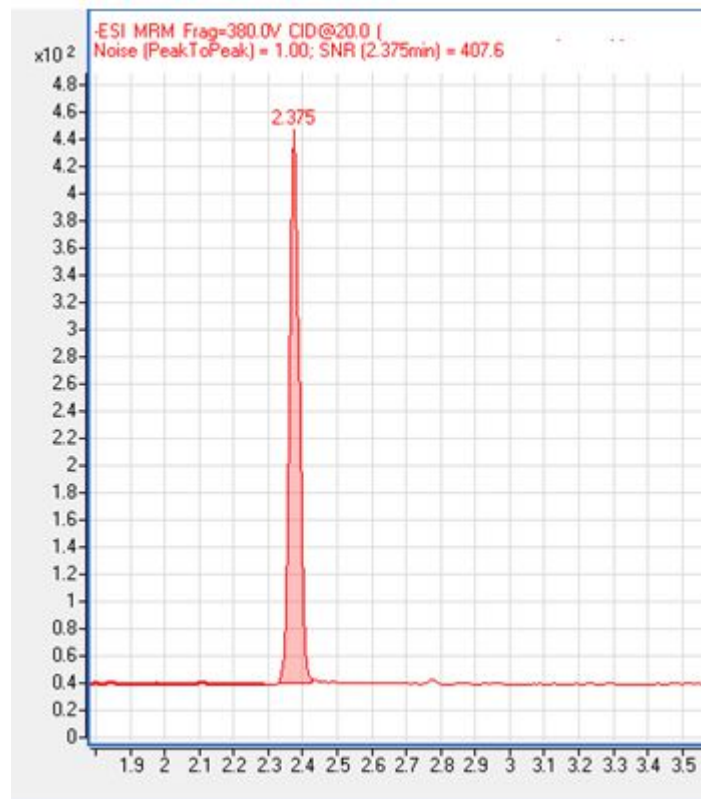
Formaldeide

La determinazione della formaldeide su materiali tessili secondo ISO 14184:2011 prevede analisi spettrofotometrica, ma sono disponibili tecniche alternative tramite derivatizzazione con DNPH e analisi LC-DAD come previsto da GB/T 2912.3. Di seguito, esempio di determinazione della formaldeide con la tecnica LC-MS

Es. Curva Calibrazione Formaldeide



Formaldeide – Quantità 5 mg/kg



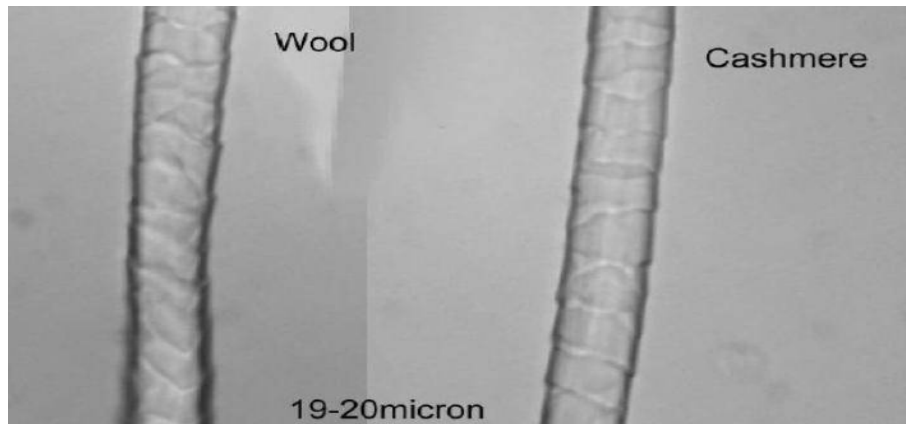
Metodi di identificazione delle fibre animali

I metodi di identificazione delle fibre animali sono molteplici e sfruttano differenti caratteristiche:

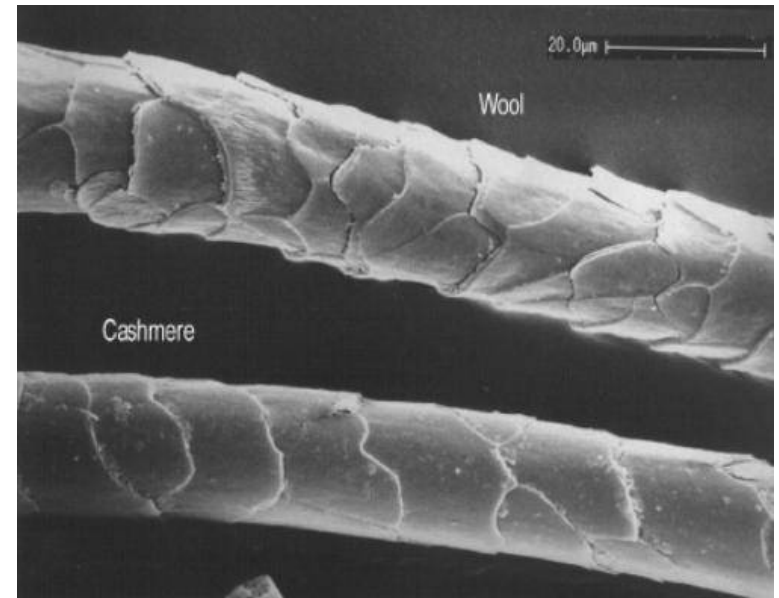
- *Caratteristiche morfologiche: microscopia ottica (LM) ed elettronica a scansione (SEM)*
- *Caratteristiche genetiche e immunologiche: DNA e anticorpi monoclonali*
- *Caratteristiche chimiche: analisi delle cheratiniche tramite UPLC-MS/MS o MALDI-TOF*

Metodi morfologici di caratterizzazione

Microscopia ottica



Microscopia elettronica (SEM)



L'identificazione di fibre animali con le metodiche «microscopiche» sono fortemente dipendenti dall'esperienza dell'operatore

Analisi proteomica UPLC-MS/MS

La tecnica di analisi sviluppata dal CNR-ISMAC è stata una innovazione tecnologica e concettuale rispetto ai vecchi metodi di identificazione: il metodo prevede una estrazione delle proteine specifiche costituenti la fibra animale e successiva determinazione e quantificazione

Il metodo di analisi, pur essendo concettualmente molto semplice, richiede un livello di preparazione minuzioso e strumentazione analitica all'avanguardia: al fine di garantire una corretta identificazione è necessario isolare 2 peptidi fra oltre 30.000 presenti nel campione!





- ***Campionamento***



- ***Estrazione dei peptidi (2 giorni)***



- ***Recupero soluzione estrazione***



- ***Preparazione peptidi per analisi (8 ore)***

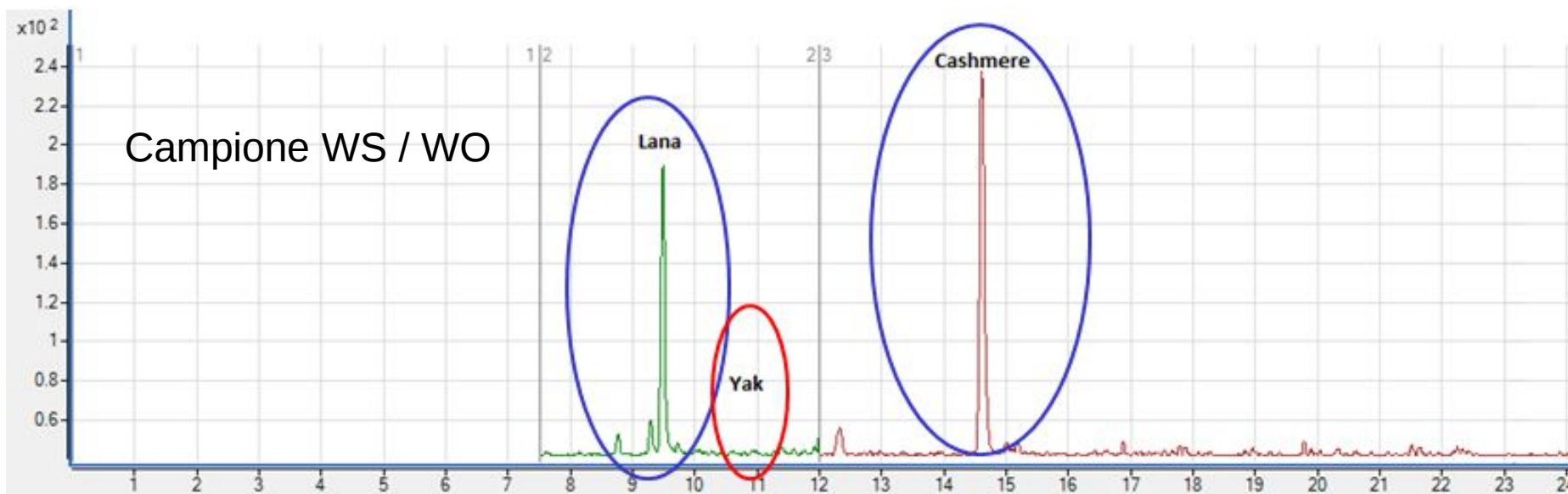
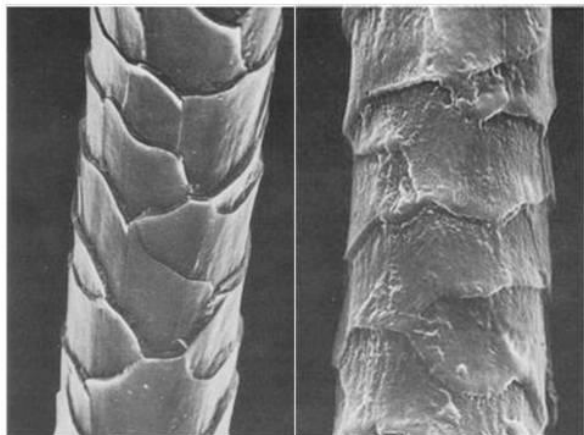


- ***Analisi UPLC-MS/MS (30 minuti per campione)***



- ***Valutazione risultati***

Vantaggi dell'analisi proteomica



Affidabilità del dato: studio ripetibilità analisi

Campione analizzato 50 WS 50 WO

Prova	Quantità WS	Prova	Quantità WS	Prova	Quantità WS
1	50,2	16	50,8	31	52,2
2	51,3	17	48,6	32	51,6
3	48,6	18	50,6	33	52,6
4	52,1	19	47,1	34	52,4
5	47,9	20	50,6	35	51,6
6	51,8	21	52,6	36	47,5
7	48,6	22	50,8	37	49,6
8	49,2	23	50,2	38	50,1
9	50,6	24	49,2	39	51,2
10	50,4	25	52,8	40	51,1
11	51,9	26	52,1	41	49,6
12	50,6	27	48,6	42	47,1
13	48,6	28	47,9	43	48,6
14	49,2	29	49,2	44	48,2
15	50,9	30	50,3	45	50,9

Media 50,16%

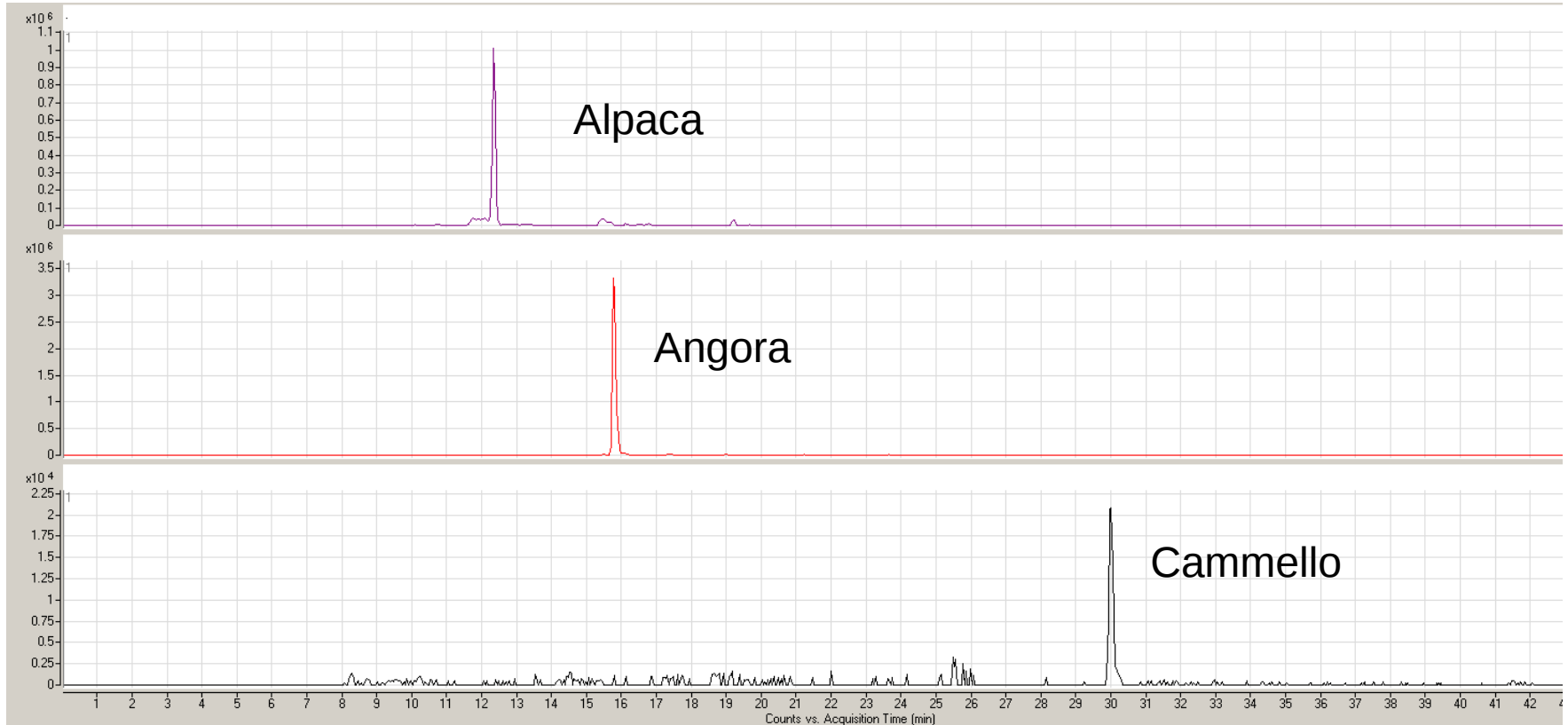
SD 1,58

Fibre cheratiniche: Innovazione e ricerca

Stato di avanzamento dell'attività di ricerca

Stato avanzamento ricerca	Fibra animale
<i>Completamente validati analisi quantitativa</i>	<i>Chinchilla, Alpaca, Cammello, Angora</i>
<i>Fase finale di validazione</i>	<i>Lama, Guanaco, Vigogna</i>
<i>Fase centrale di ricerca di marker specifici</i>	<i>Mohair, Cashgora</i>

Fibre cheratiniche: Innovazione e ricerca



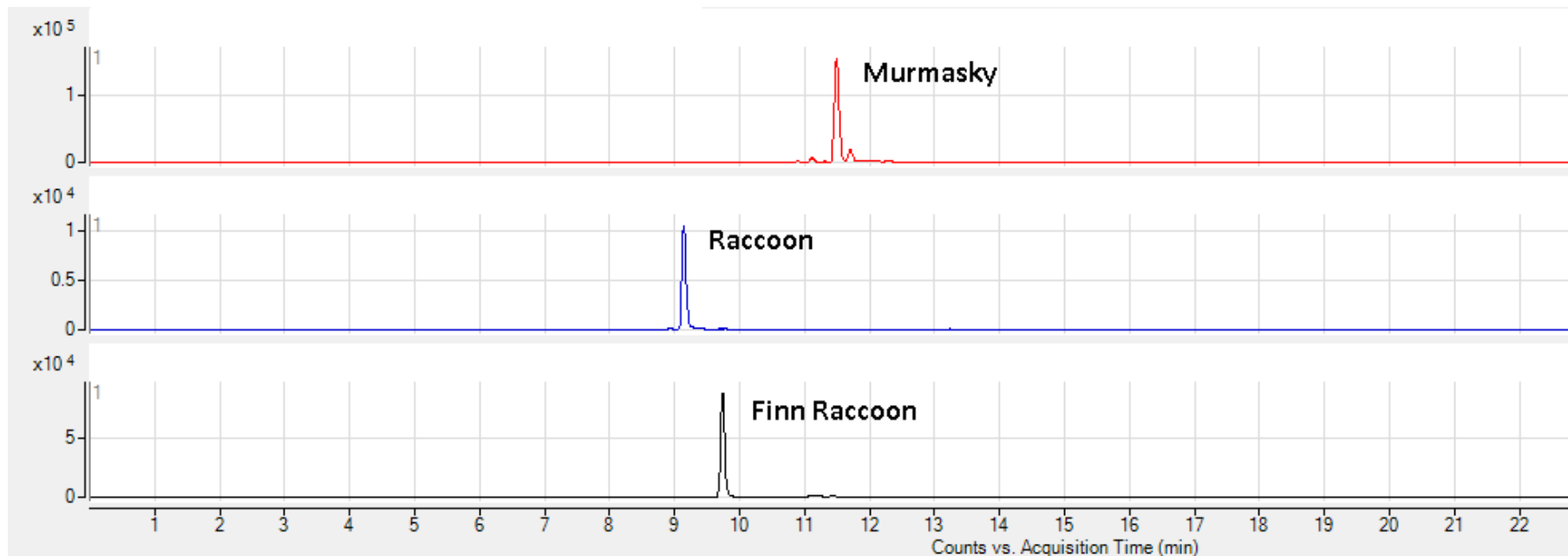
Ampliamento delle potenzialità dell'analisi proteomica

Assodate le enormi potenzialità dell'analisi proteomica in termini di analisi quantitativa su campioni di fibre cheratiniche, è stato condotto un primo studio atto a verificare le capacità di analisi qualitativa di fibre animali derivanti da animali da pelliccia.

Nel primo studio sono stati tipizzati gli animali da pelliccia maggiormente utilizzati: lo studio è stato condotto per verificare il potenziale di identificazione dei marker specie-specifici per i singoli animali, come già consolidato nel caso delle fibre cheratiniche.

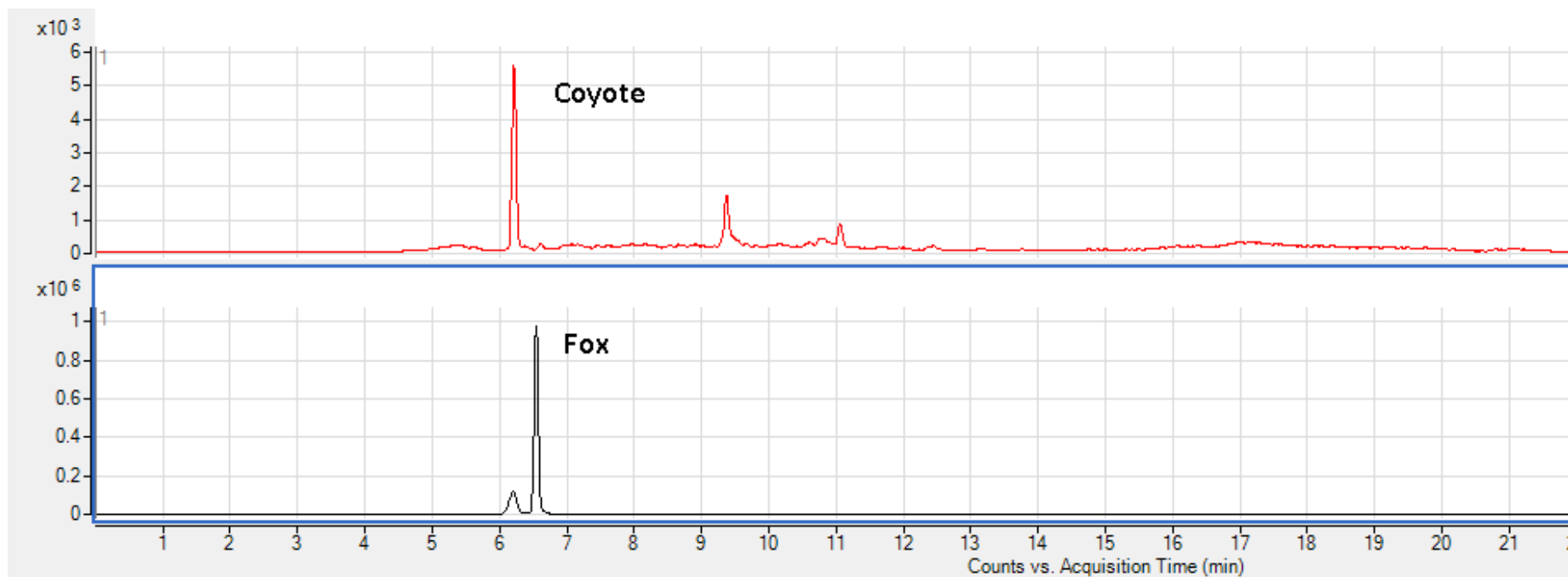
I risultati ottenuti confermano le enormi potenzialità dell'analisi proteomica, garantendo in certi casi anche la distinzione di animali da pelliccia appartenenti alla stessa specie (differenziazione intra-specie), sia per fibre pregiate che per animali da pelliccia.

Esempi di pellicce analizzate



L'enorme potenzialità del metodo analitico permette di distinguere fra tre procionoidi quali Murmasky, Finn Raccoon e Procione (Raccoon).

Esempi di pellicce analizzate



L'enorme potenzialità del metodo analitico permette di distinguere fra due canidi come Coyote e Volpe.

Grazie per l'attenzione

Buzzi Lab

Viale della Repubblica 9

59100 – Prato (PO)

www.buzzilab.it

g.bartolini@buzzilab.it

r.dallanese@buzzilab.it

