

Opera suspicionată (OS)		Opera autentică (OA)	
Suspicious work		Authentic work	
OS	Leucea, D.I., "Efectele coloranților azoici asupra sănătății", <i>Industria Textilă</i> , nr.6, p.304-309, 2010. Disponibil la: http://www.certex.ro/Certex/IndustriaTextila/RezumateArticole201006.pdf		
OA	***, "Azocolorants in Textiles and Toys. 3 Health and Environment in the Consumer Situation", Danish Environmental Protection Agency, p.1-10, 1989. Disponibil la: http://www.Statensnet.dk/pligtarkiv/fremvis.pl?vaerkid=624&repid=0&filid=32&iarkiv=1		

Incidența minimă a suspiciunii / Minimum incidence of suspicion

p.304:17d – p.306:8s	p.2:21 – p.2:41
p.304: Tabelul 1	p.3:Table 3.1
p.306: Tabelul 2	p.5:Table 3.2
p.307:27s – p.308: 28d	p.8:16 – p.9:18

Fișa întocmită pentru includerea suspiciunii în Indexul Operelor Plagiate în România de la www.plagiate.ro



Revistă cotată ISI și inclusă în Master Journal List a Institutului pentru Știință Informării din Philadelphia – S.U.A., începând cu vol. 58, nr. 1/2007/
ISI rated magazine, included in the ISI Master Journal List of the Institute of Science Information, Philadelphia, USA, starting with vol. 58, no. 1/2007

Industria Textilă

ISSN 1222-5347 (257-312)
6/2010

>Editată în 6 nr./an, indexată și recenzată în:/

Edited in 6 issues per year, indexed and abstracted in:

Science Citation Index Expanded (SciSearch®), Materials Science Citation Index®, Journal Citation Reports/Science Edition, World Textile Abstracts, Chemical Abstracts, VINITI

COLEGIUL DE REDACȚIE:

*Dr. ing. EMILIA VISILEANU
cerc. șt. pr. I – EDITOR*

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare
pentru Textile și Pielărie – București

S.C. MEDTEX DESIGN & PRODUCTION S.R.L.

Prof. dr. ing. CRİSAN POPESCU

Institutul German de Cercetare a Lânii – Aachen
Cerc. șt. pr. I ERIC BOUDON

Institutul Francez de Textile-Îmbrăcăminte –
Paris

Prof. dr. ing. DUMITRU LIUTE

Universitatea Tehnică Gh. Asachi – Iași

Prof. dr. ing. AURELIA GRIGORIU

Universitatea Tehnică Gh. Asachi – Iași

Prof. dr. ing. COSTEA BUDULAN

Universitatea Tehnică Gh. Asachi – Iași

Prof. dr. ing. VALERIA GRIBINCEA

Universitatea Tehnică Gh. Asachi – Iași

Ing. VASILE MIRCIU

director general adjunct

Directia Generală Politici Industriale –
Ministerul Economiei și Comerțului

Ing. VASILE PĂTRĂNOIU – consilier

Ministerul Economiei și Comerțului

Dr. ing. ION PIRNA – cerc. șt. pr. I

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare
pentru Mașini Agricole – București

Prof. dr. ing. EROL MURAD

Universitatea Politehnica – București

Dr. ing. MIHAELA IORDĂNESCU

cerc. șt. pr. I – RENAR

Conf. dr. CRİSAN ALBU

Academia de Studii Economice – București

Dr. ing. CARMEN GHITULEASA

cerc. șt. pr. II

Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare
pentru Textile și Pielărie – București

Prof. ing. ARISTIDE DODU

cerc. șt. pr. gr. I

Membru de onoare al Academiei
de Științe Tehnice din România

Ec. AURELIENTIU POPESCU

președinte executiv FEPAIUS

Prof. univ. dr. MARGARETA FLORESCU
Academia de Studii Economice – București

cerc. univ dr. ing.

LUCIAN CONSTANTIN HANGANU

Universitatea Tehnică Gh. Asachi – Iași

HOSSEIN HASANI, DARIUSH SEMNANI, SEYED TABATABAEI
Determinarea condițiilor optime de filare pentru obținerea firelor filate
cu capăt liber din deșeuri de bumbac

259–264

**MUSTAFA BAHAR, M. IBRAHIM BAHTIYARI, AYŞEGÜL KÖRLÜ,
A. TANER ÖZGÜNEY**
Influența proceselor de pretratare asupra vopsirii cu coloranți reactivi
a țesăturilor din viscoză

265–270

CLAUDIA NICULESCU, EMILIA FILIPESCU, MANUELA AVĂDANEI
Aspecte generale privind elaborarea tipologiei dimensionale
pentru femei, pe baza măsurătorilor 3D

271–275

PENG CUI, FUMEI WANG, ZHIYONG LIANG
Analiza erorii de măsurare a conductibilității termice
a materialelor fibroase poroase. Partea I. Analiza erorii

276–283

**CARMEN LOGHIN, MARIANA URSAČHE, RODICA MUREŞAN,
AUGUSTIN MUREŞAN**
Tratamente de suprafață aplicate materialelor textile și implicațiile
acestora asupra comportării lor în mediu umed

284–290

ALINA POPESCU, AURELIA GRIGORIU
Biotehnologii de tratare a materialelor textile din fibre proteice.
Spălarea enzimatică a lânii brute

291–296

MIHAELA MACSIM, ROMEN BUTNARU, MIHAI PENCIUC
Influența tratamentelor de finisare asupra caracteristicilor
fizico-mecanice ale tricoturilor din bumbac

297–303

DACIANA ILICA LEUCEA
Efectele coloranților azocii asupra sănătății

304–309

DOCUMENTARE

270, 283, 310–311

INDUSTRIA TEXTILĂ ÎN LUME

309

IN MEMORIAM

312

Recunoscută în România, în domeniul științelor inginerești, de către
Consiliul Național al Cercetării Științifice din Învățământul Superior
(C.N.C.S.I.S.), în grupa A /

Acknowledged in Romania, in the engineering sciences domain,
by the National Council of the Scientific Research from the Higher Education
(CNCSIS), in group A

Contents

Inhalt

HOSSEIN HASANI
DARIUSH SEMNANI
SEYED TABATABAEI

MUSTAFA BAHAR
M. İBRAHİM BAHTİYARI
AYSEGÜL KÖRLÜ
A. TANER ÖZGÜNEY

CLAUDIA NICULESCU
EMILIA FILIPESCU
MANUELA AVĂDANEI

PENG CUI
FUMEI WANG
ZHIYONG LIANG

CARMEN LOGHIN
MARIANA URSAČE
RODICA MUREŞAN
AUGUSTIN MUREŞAN

ALINA POPESCU
AURELIA GRIGORIU

MIHAELA MACSIM
ROMEN BUTNARU
MIHAI PENCIUC

DACIANA ILICA LEUCEA

DOCUMENTARE

INDUSTRIA TEXTILĂ ÎN LUME

IN MEMORIAM

Determining the optimum spinning conditions to produce the rotor yarns from cotton wastes

Effect of pre-treatment processes on reactive dyeing of viscose fabrics

General aspects concerning the development of a female dimensional tipology using 3D body scanning measurements

Study on the measured error of thermal conductivity of fibrous porous materials. Part I. Error analysis

Surface treatments applied to textile materials and implications on their behavior in wet conditions

Biotechnologies for textile materials made of protein fibers. Enzymatic scouring of raw wool

Influence of finishing treatments on the physical-mechanical characteristics of the cotton knitted fabrics

The effect of azo dyes on human health

DOCUMENTATION

TEXTILE INDUSTRY IN THE WORLD

IN MEMORIAM

Die Bestimmung der optimalen Spinnbedingungen bei der Fertigung der Rotor-Garne aus Baumwollabfällen

Die Einwirkung der Vorveredlungsprozesse auf das Reaktivfärben der Viskosegewebe

Allgemeine aspekte bezüglich der entwicklung eines weiblichen dimensionale typologie mit 3D body scanning messungen

Die Messfehleranalyse der thermischen Leitfähigkeit bei porösen Fasermaterialien. I. Teil. Fehleranalyse

Oberflächenbehandlungen der Textilmaterialien und deren Einwirkung beim Nassverhalten

Biotechnologien für die Behandlung der Textilmaterialien aus proteischen Faser. Enzymatisches Waschen der Rohwolle

Die Wirkung der Veredlungsbehandlungen auf die physisch-mechanischen Eigenschaften der Baumwollgewirke

Gesundheitseffekte der Azo-Farbstoffe

DOKUMENTATION

DIE TEXTILINDUSTRIE IN DER WELT

IN MEMORIAM

259

265

271

276

284

291

297

304

270,
283, 310

309

312

**Referenții articolelor publicate în acest număr al revistei INDUSTRIA TEXTILĂ/
Scientific reviewers for the papers published in this number:**

Cerc. şt. gr. II dr. ing./Senior researcher dr. eng. IULIANA DUMITRESCU
 Cerc. şt. dr. ing./Senior researcher dr. eng. SABINA OLARU
 Cerc. şt. ing. gr. III/Senior researcher eng. FLOAREA PRICOP
 Cerc. şt. ing./Senior researcher eng. LAURA CHIRIAC
 Cerc. şt. ing./Senior researcher eng. ANA-MARIA MOCIOIU
 Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Textile și Pielărie
 Str. Lucrețiu Pătrășcanu nr. 16, 030508 București/
 The National Research & Development Institute for Textiles and Leather
 16 Lucrețiu Pătrășcanu Street, 030508 Bucharest
 e-mail:

Conf. univ. dr. ing./Conf. dr. eng. LUCIAN CONSTANTIN HANGANU
 Universitatea Tehnică, Gh. Asachi
 Bd. D. Mangeron nr. 53, 700050 Iași/
 Gh. Asachi Technical University
 53 D. Mangeron Blvd., 700050 Iași
 e-mail: lchanganu@yahoo.com

Efectele coloranților azoici asupra sănătății

DACIANA ILICA LEUCEA

REZUMAT – ABSTRACT – INHALTSANGABE

Efectele coloranților azoici asupra sănătății

Lucrarea prezintă rezultatele unor cercetări privind influența coloranților și pigmentelor azoici, utilizati în vopsirea și imprimarea textilelor, asupra sănătății și, în special, asupra posibilității declanșării unor reacții alergice sau a cancerelor. Modul de formare a aminelor cancerigene este considerat a fi factorul major care determină carcinogenitatea unui anumit colorant. În majoritatea cazurilor, alergiile au fost cauzate de folosirea coloranților de dispersie pe materiale sintetice, destinate producării de articole textile sau jucării, care prezentau o rezistență scăzută a culorii. Gradul de extracție a coloranților din materialele textile variază în funcție de numărul ciclurilor de purtare/spălare, de nivelul pH-ului, de aciditatea/alcalinitatea transpirației etc. În producerea coloranților, o alternativă la aminele aromatici o constituie folosirea aminelor aromatici sulfonate, la care efectul genotoxic lipsește sau, în general, este foarte scăzut.

Cuvinte-cheie: coloranți azoici, pigmenti azoici, amine aromatici, efect alergenic, potențial cancerigen

The effects of azo dyes on human health

This paper presents the results of certain researches regarding the influence of azo dyes and pigments used in the dyeing and printing of textiles, on health and, in particular, on the possibility of triggering certain allergic reactions or cancer. The development of carcinogenic amines is believed to be the major factor determining the carcinogenic potential of a given dye. In most cases, allergies have been caused by the utilization of dispersion dyes on synthetic materials, meant for the manufacturing of textile items or toys which exhibited a low colour resistance. The dye extraction degree from textile materials varies depending on the number of washing/wear cycles, the pH level, the perspiration acidity/alkalinity, etc. In the manufacture of dyes, an alternative to aromatic amines is the use of aromatic sulphonate amines, which do not have a genotoxic effect, or, if they do it is, in general, very low.

Key-words: azo dyes, azo pigments, aromatic amine, allergenic effect, carcinogenic potential

Gesundheitseffekte der Azo-Farbstoffe

Die Arbeit stellt vor Forschungsergebnisse betreff der Gesundheitswirkung der Azo-Farbstoffe und Pigmente beim Färben und Drucken der Textilien und insbesondere die Möglichkeit der Erscheinung alergischer Reaktionen oder Krebskrankheiten. Die Bildungsweise der krebsverursachenden Amine wird als Hauptfaktor der Krebsverursachung für einen bestimmten Farbstoff betrachtet. In meisten Fällen wurden die Allergien von der Anwendung der Dispersionsfarbstoffen auf synthetische Materialien verursacht, welche der Produktion von Textilartikel oder Spielzeug bestimmt sind, die einen schwachen Farbwiderstand aufwiesen. Der Extraktionsgrad der Farbstoffe aus Textilmaterialien variiert in Abhängigkeit der Trag-/Waschzyklen, des pH-Wertes, des Sauren/Alkalinen Charakters des Schweißes etc. In der Farbstoffproduktion wird eine Alternative zu den aromatischen Aminen durch die Anwendung der sulfonierten aromatischen Aminen gebildet, bei denen der genetoxische Effekt oder generell sehr gering ist.

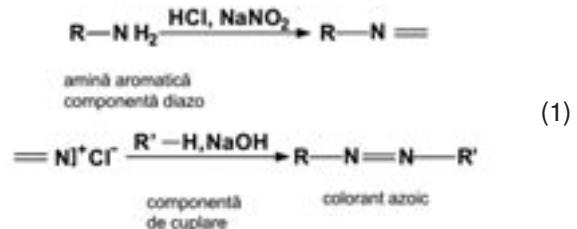
Schlüsselwörter: Azo-Farbstoffe, Azo-Pigmente, aromatische Amine, Allergieeffekt, Krebsverregendes Potential

Având în vedere ponderea mare a utilizării coloranților și pigmentelor azoici în vopsirea și imprimarea textilelor, în ultimii ani s-a pus un accent deosebit pe studierea potențialului cancerigen al acestor coloranți. Coloranții azoici reprezintă cea mai numeroasă clasă de coloranți organici folosiți în finisarea produselor obținute din fibre naturale, regenerate și sintetice. Având în vedere un potențial efect cancerigen al anumitor coloranți din această grupă, se impune o analiză a proprietăților acestora și a influenței lor asupra sănătății oamenilor și a mediului înconjurător.

Coloranții azoici reprezintă o grupă de compuși chimici care conțin unul sau mai multe grupări azoice, având o legătură dublă între doi atomi de azot: $-N=N-$. Coloranții azoici pot fi împărțiți în coloranți azoici solubili în mediul de aplicare și pigmenti azoici insolubili în mediul de aplicare. De asemenea, coloranții azoici pot fi solubili în apă (hidrofilici) sau în grăsimi.

Proprietatea caracteristică a pigmentelor este solubilitatea extrem de scăzută în solventi organici, ceea ce face ca, în timpul procesului de vopsire, aceștia să rămână aproape în totalitate în formă solidă [1].

Coloranții azoici sunt obținuți prin aşa-numitul proces de „diazotizare“. În prima fază, amina aromatică este transformată, la temperatură scăzută și în prezența nitritului de sodiu sau a acidului clorhidric, într-un compus de diazoniu. Pentru a forma colorantul [2], acest compus reacționează apoi cu un component de cuplare, care poate fi un fenol, un naftol sau o amină (1):



Datorită posibilității alegerii componentelor diazo și a celor de cuplare, gama de coloranți azoici realizati este foarte largă. Numărul de combinații este în creștere, deoarece un colorant poate conține unul sau mai mulți compuși azoici.

REZULTATELE CERCETĂRII

Au fost efectuate cercetări detaliate privind influența coloranților azoici asupra sănătății și, în special, asupra posibilității declanșării unor reacții alergice sau a cancerelor. Mai puțin a fost abordată problema producării de malformații și iritații. În lucrarea „Coloranții azoici în textile și jucării“ este prezentat un studiu, efectuat de către cercetătorii de la Institutul Danez de Tehnologie, în perioada 1990–1996, referitor la cazurile de alergii provocate de coloranții azoici (tabelul 1).

Trebuie menționat faptul că, în majoritatea cazurilor, alergiile au fost cauzate de folosirea coloranților de dispersie pe materiale sintetice, care prezentau o rezistență scăzută a culorii. În toate situațiile, alergiile au

Tabelul 1

CAZURI DE ALERGII PROVOCATE DE COLORANȚII AZOICI		
Denumirea colorantului	Număr de cazuri	Referințe
Black Acid 48 C165005 CAS 1328-24-1	3	Balato, N. s.a., 1990
Acid Red 118	1	Seidenari, S. s.a., 1995
Acid Red 359	2	Seidenari, S. s.a., 1995
Acid Yellow 61	5	Seidenari, S. s.a., 1995
Basic Brown 1 Cl 21010 CAS 8005-78-5	2	Balato, N. s.a., 1990
Bismark Brown	1	Lisboa, C. s.a., 1994
Black Acid 48	4	Seidenari, S. s.a., 1991
Black Base 1	9	Seidenari, S. s.a., 1991
Direct Orange 34	8	Seidenari, S. s.a., 1995
Disperse Black 1 Cl 11365	17	Seidenari, S. s.a., 1991; Lisboa, C. s.a., 1994 Shehade, S.A. and Beck, M.H., 1990; Sousa-Basto, A. and Azenha, A., 1994
Disperse Black 2 Cl 11255 CAS 6232-57-1	5	Lisboa, C. s.a., 1994; Sousa-Basto, A. and Azenha, A., 1994
Disperse Blue 1 Cl 64500 CAS 2475-45-8	3	Hausen, B.M., 1993
Disperse Blue 106	15	Lisboa, C. s.a., 1994; Hausen, B.M. s.a., 1991, 1993; Nakagawa, M. s.a., 1996
Disperse Blue 124	59	Balato, N. s.a., 1990; Seidenari, S. s.a., 1991; Hausen, B. M. s.a., 1993; Nakagawa, M. s.a., 1996
Disperse Blue 3 C 161505 CAS 2475-46-9	4	Seidenari, S. s.a., 1991
Disperse Blue 35 CAS 12222-75-2	9	Balato, N. s.a., 1990; Seidenari, S. s.a., 1991; Lisboa, C. s.a., 1994
Disperse Blue 85	1	Brown, R., 1990
Disperse Brown 1	2	Brown, R., 1990; Nakagawa, M. s.a., 1996
Disperse Orange 1 Cl 11080 CAS 2581-69-3	1	Shehada, S.A. and Beck, M.H., 1990
Disperse Orange 13	2	Brown, R., 1990; Nakagawa, M. s.a., 1996
Disperse Orange 3 Cl 11005 CAS 730-40-5	39	Balato, N. s.a., 1990; Seidenari, S. s.a., 1991; Lisboa, C. s.a., 1994; Shehade, S.A. and Beck, M.H., 1990; Sousa-Basto, A. and Azenha, A., 1994; Nakagawa, M. s.a., 1996
Disperse Orange 76	14	Balato, N. s.a., 1990; Seidenari, S. s.a., 1991
Disperse Red 1 Cl 11110 CAS 2872-52-8	46	Brown, R., 1990; Balato, N. s.a., 1990; Seidenari, S. s.a., 1991; Lisboa, C. s.a., 1994; Hausen, B.M. s.a., 1993; Shehade, S.A. and Beck, M.H., 1990; Sousa-Basto, A. and Azenha, A., 1994; Nakagawa, M. s.a., 1996
Disperse Red 17	28	Balato, N. s.a., 1990; Seidenari, S. s.a., 1991; Lisboa, C. s.a., 1994; Shehada, S.A. and Beck, M.H., 1990; Sousa-Basto, A. and Azenha, A., 1994; Nakagawa, M. s.a., 1996

Tabelul 1 (continuare)

Denumirea colorantului	Număr de cazuri	Referințe
Disperse Red 7	1	Sousa-Basto, A. and Azenha, A., 1994
Disperse Yellow 3 Cl 11855 CAS 2832-40-8	41	Balato, N. s.a., 1990; Seidenari, S. s.a., 1991; Lisboa, C. s.a., 1994; Hausen, B.M. s.a., 1993; Shehade, S.A. and Beck, M.H., 1990; Sousa-Basto, A. and Azenha, A., 1994
Disperse Yellow 54	3	Seidenari, S. s.a., 1991
Disperse Yellow 9 Cl 10375 CAS 6373-73-5	12	Brown, R., 1990; Seidenari, S. s.a., 1991
p-aminoazobenzen (Cl Solvent Yellow 1) Cl 11000	28	Seidenari, S. s.a., 1991; Shehade, S.A. and Beck, M.H., 1990
p-aminofenol	9	Seidenari, S. s.a., 1991
p-dimetilaminoazobenzen	19	Balato, N. s.a., 1990; Seidenari, S. s.a., 1991

apărut numai din cauza folosirii coloranților, nu și a pigmentilor. Ele nu au apărut la muncitorii implicați în procesul de producție, ci doar la consumatori. Cazurile analizate s-au referit la pantaloni, tricouri și bodyuri, jambiere, căptușeala perucilor, lenjeria de corp, lenjeria de pat, curele pentru ceasuri de mână.

Așa cum reiese din tabelul 1, în cele mai multe cazuri, alergiile au fost provocate de Disperse Black 1, Disperse Blue 106, Disperse Blue 124, Disperse Orange 3, Disperse Orange 76, Disperse Red 1, Disperse Red 17, Disperse Yellow 3, Disperse Yellow 9, p-aminoazobenzen și p-dimetilaminoazobenzen.

Totodată, există posibilitatea ca o persoană să fie alergică la unul sau mai mulți coloranți din aceeași categorie. De exemplu, persoanele care sunt alergice la Disperse Blue 124 pot fi alergice și la Disperse Blue 106, pentru că ambii aparțin grupei azo-azoil-fenilen-diamine. Dintre grupele în interiorul căroră pot avea loc reacții încrucisate [4] sunt:

- grupa de aminoazobenzen – Disperse Red 1, Disperse Red 17, Disperse Brown 1 etc.;
- grupa de parafenilendiamine – parafenilendiamină și Disperse Orange 3;
- grupa de benzotiazol-azoil-parafenilendiamine – Disperse Red 153.

Caracterul carcinogen al coloranților azoici poate fi privit sub două aspecte:

- carcinogenitatea colorantului ca atare;
- carcinogenitatea aminelor aromatice, care pot produce degradarea produsului prin scindarea reductivă a grupării azoice.

Deoarece nu toți coloranții azoici au fost testați suficient, nu se poate afirma cu exactitate dacă aceștia ar trebui sau nu considerați cancerigeni. În tabelul 2 sunt prezentați coloranții care ar trebui considerați cancerigeni, iar în tabelul 3 sunt prezentați acei coloranții azoici care, probabil, nu sunt cancerigeni pentru oameni. Conform clasificării realizate de IARC – International Agency for Research on Cancer, World Health Organization, aceștia sunt inclusi în grupa 4, folosită pentru agenți și mixturi, prin urmare nu există evidențe clare privind riscul cancerigen la oameni și nici rezultate

Tabelul 2

COLORANȚI AZOICI CONSIDERAȚI CANCERIGENI PENTRU OAMENI			
Denumirea colorantului	Gradul de evidență	Observații	Referințe
(4-dimetilamino)-azobenzen-1-naftalen	2B	Trei studii pe șoareci masculi au demonstrat apariția de tumori pe ficat și stomac	Longstaff, 1983
(4-dimetilamino)-azobenzen-1-naftalen	2A	Administrat pe cale orală, produce tumori pe ficat la șoareci	Longstaff, 1983
Acid Dye Cl 16155 (diazo-component: 2,4,5 trimetilanilina)	2B	S-au raportat tumori pe ficat la șoareci	Longstaff, 1983
Acid Red 114 Cl 23635	2B	Este legat, probabil de formarea metabolitului 3,3-dimetilbenzidina (apare în tabelul 4)	IARC, 1993
Acid Red 26	2B	Este cancerigen la șoareci; dacă este administrat pe cale orală, provoacă tumori pe ficat	Longstaff, 1983, Burg and Charest, 1980
Direct Black 38	2A	Conținut mare de benzidină	IARC, 1982
Direct Blue 15	2B	Probabil este legat de formarea metabolitului 3,3-dimetilbenzidina (apare în tabelul 4)	IARC, 1993
Direct Blue 6	2A	Conținut mare de benzidină	IARC, 1982
Direct Brown 95	2A	Conținut mare de benzidină	IARC, 1982
Solvent Yellow 1	2A	Produce tumori pe piele, la șoareci	Longstaff, 1983
Solvent Yellow 2	2A	Produce tumori pe piele, la șoareci	Longstaff, 1983
Solvent Yellow 3	1	Produce tumori pe ficat, prin aplicarea pe piele la șoareci, iar prin aplicări topice la șoareci gestanți produce tumori generației F ₁	Longstaff, 1983

Tabelul 3

COLORANȚI AZOICI NECANCERIGENI PENTRU OAMENI		
Denumirea colorantului	Gradul de evidență	Referințe
Acid Orange 10	Rezultate negative la dihori până la 12 luni, iar la șoareci pe toată durata vieții	Burg și Charest, 1980
Acid Orange 20	Rezultate negative la șoareci pe toată durata vieții, iar la șobolani pentru 2 ani	Burg și Charest, 1980
Acid Red 14	Rezultate negative la șoareci pe toată durata vieții, iar la șobolani pentru 12 luni	Burg și Charest, 1980
Acid Red 27	Rezultate negative la șoareci pe toată durata vieții, iar la șobolani pentru 64–78 de săptămâni	Burg și Charest, 1980
Pigment Yellow 12 (pur)	Nu s-au semnalat tumori, la testările efectuate pe un grup de 100 de șoareci, timp de 2 ani	Longstaff, 1983, Burg și Charest, 1980
Pigment Yellow 16 (pur)	Nu s-au semnalat tumori, la testările efectuate pe un grup de 100 de șoareci, timp de 2 ani	Longstaff, 1983
Pigment Yellow 83 (pur)	Nu s-au semnalat tumori, la testările efectuate pe un grup de 100 de șoareci, timp de 2 ani	Longstaff, 1983
Solvent Orange 7	Rezultate negative, subcutanat și oral, la șobolani pentru 65 de săptămâni, iar la șoareci pentru 52 de săptămâni	Burg și Charest, 1980
Solvent Yellow 5	Nu au provocat tumori la șoareci, șobolani, hamsteri și câini	Longstaff, 1983, Burg și Charest, 1980
Solvent Yellow 6	Rezultate negative la șobolani – pentru perioade de 65 de săptămâni–2 ani, și la câini – pentru 1 an	Burg și Charest, 1980

pozitive privind efectul cancerigen în cazul experimentelor efectuate pe animale. Dacă un colorant nu este specificat în cadrul tabelelor 3 sau 4, înseamnă că nu au fost găsite suficiente date care să permită includerea lui în grupa de agenți cancerigeni sau necancerigeni. Desigur, acest lucru scoate în evidență faptul că, la un mare număr de coloranți azoici, încă nu s-a stabilit cu certitudine efectul cancerigen.

Datele din tabelele 2 și 3 au fost selectate din diferite reviste științifice, de către cercetătorii de la DTI, și prezentate în lucrarea „Coloranții azoici în textile și jucării“. Grupele de agenți cancerigeni stabilite de IARC sunt:

- **grupa 1** – agentul este cancerigen la oameni. Modalitatea de expunere determină efecte carcinogene la oameni.
- **grupa 2A** – agentul este probabil cancerigen la oameni. Modalitatea de expunere determină efecte căre, probabil, sunt carcinogene la oameni.
- **grupa 2B** – agentul este posibil cancerigen la oameni. Modalitatea de expunere determină posibile efecte carcinogene la oameni.

Coloranții azoici pot forma amine aromatice prin scindarea reductivă a uneia sau a mai multor grupări azoice. Cel mai adesea, produsele de degradare a aminelor

AMINE AROMATICE CONSIDERATE CARCINOGENE

Denumirea aminei	CAS	Gradul de evidență a carcinogenității/genotoxicitatei
2-Naftilamina	91-59-8	grupa 1 IARC/genotoxic
3,3'-Diclorobenzidina 91-94-1 grupa 2B IARC/genotoxic		
3,3'-Dimetoxibenzidina	119-90-4	grupa 2B IARC/genotoxic
3,3'-Dimetilbenzidina	119-93-7	grupa 2B IARC
4,4'-Metilendis(2-cloroanilina) (MOCA)	101-14-4	grupa 2A IARC /deosebit de genotoxic
4,4'-Metilendianilina	101-77-9	grupa 2B IARC /genotoxic
4,4'-Metilendi-o-toluidina	838-88-0	grupa 2B IARC
4,4'-Oxidianilina	101-80-4	grupa 2B IARC
4,4'-Tiodianilina	139-65-1	grupa 2B IARC
4-Aminobifenil	92-67-1	grupa 1 IARC/genotoxic
4-Chloro-o-toluidina	95-69-2	grupa 2A IARC/genotoxic
4-Metoxi-m-fenilendiamina	615-05-4	grupa 2B IARC
4-Metil-m-fenilendiamina (2,4-diaminotoluen)	95-80-7	grupa 2B IARC
6-Metoxi-m-toluidina (5-metil-o-anisidina)	120-71-8	grupa 2B IARC
Benzidina	92-87-5	grupa 1 IARC/genotoxic
o-Aminoazotoluen	97-56-3	grupa 2B IARC
o-Anisidina	90-04-0	grupa 2B IARC
o-Toluidin	95-53-4	grupa 2B IARC /genotoxic
p-Aminoazobenzen (p-(fenilazo)-anilina)	60-09-3	grupa 2B IARC
p-Chloroanilina	1106-47-8	grupa 2B IARC /genotoxic

aromatice sunt similare cu cele din care a fost obținut colorantul azoic, însă există și unele excepții. Dacă, în procesul de producție, o amină aromatică este utilizată în calitate de component diazo, produsul de descompunere va fi aceeași amină aromatică, ceea ce nu se întâmplă în cazul folosirii ei în calitate de component de cuplare.

Modul de formare a aminelor cancerigene este considerat a fi factorul major care determină carcinogenitatea unui anumit colorant. Un exemplu tipic sunt coloranții pe bază de benzidină, care sunt metabolizați de către aşa-numita benzidină carcinogenă umană, clasificată de LKRC în grupa 1. Coloranții pe bază de benzidină au fost plasati de IARC în grupa 2A (probabil cancerigeni la oameni). Aminele aromatice care pot fi considerate cancerigene sunt redate în tabelul 4. Lista nu este completă, atâtă vreme cât există o multitudine de amine aromatice care se pot forma în timpul descompunerii coloranților azoici și nu toate aminele aromatice au fost testate suficient pentru a permite o evaluare a efectului lor cancerigen.

Toate aminele aromatice din tabelul 4 se regăsesc și în lista stabilită de Germania, cu excepția o-anisidinei și p-aminoazobenzenului. 5-nitro-toluidina, CAS 99-55-8, și 2,4,5-trimetilanilina, CAS 137-17-7 se află, de asemenea, pe lista de amine interzise în Germania, dar au fost clasificate de IARC doar în grupa 3.

Alternative de substituire a aminelor interzise

În producerea coloranților, o alternativă la aminele aromatice o constituie folosirea aminelor de aromatică sulfonată. Jung, R., Steinle, D. & Anliker, R. [5] au realizat un studiu comparativ între aminele aromatice sulfonate și cele nesulfonate, din punct de vedere al genotoxicității și carcinogenității. S-a ajuns la concluzia că, la

aminele aromatice sulfonate, efectul genotoxic lipsește sau, în general, este foarte scăzut.

Modul de expunere la coloranții azoici

În cazul produselor finite, expunerea la oricare dintre coloranții azoici sau la produsul lor de degradare, cum ar fi aminele aromatice, poate avea loc prin ingerare (de exemplu, la copiii care își bagă jucăriile în gură) sau prin contactul direct cu pielea (prin frecare sau extragerea prin transpirație).

Acidul gastric

La examinarea conținutului de amine aromatice din mostrele textile, este important să se creeze condiții de expunere a acestora cât mai apropiate de cele reale. Se știe că, în general, în intestine există un mediu acid, iar unul similar se poate obține cu ajutorul unei soluții de acid clorhidric cu un pH de 1,5.

Transpirația

Transpirația este secretată de două glande sudoripare: cele ecrine (minore) – care se găsesc în zonele fără păr și, în principal, în palmă, și cele apocrine (majore) – care se află în zonele cu păr și, în special, în zona axilară. Transpirația ecrină este clară, apoasă și fără miros, în timp ce cea apocrină, din cauza acțiunii bacteriilor, devine repede tulbure, vâscoasă, uneori gălbui și fluorescentă, alteori albăstruie sau aproape neagră și urât mirositoare.

pH-ul transpirației

În cazul unui flux redus, transpirația ecrină este acidă, din cauza conținutului mare de secreție de acid lactic. Prin creșterea fluxului, acesta se transformă în alcalină, din cauza secreției de bicarbonat. pH-ul, în cazul unui nivel scăzut al fluxului de transpirație, se situează între 5 și 7, în timp ce, la un nivel ridicat, acesta este 7–8.

Transpirația apocrină, din cauza conținutului ridicat de amoniac, este mai puțin acidă decât cea ecrină. Transpirația copiilor este, în general, mai puțin acidă decât cea a adulților și are un pH de 6-8 [6].

Nivelul de amine aromatice din mostrele analizate

În cadrul cercetărilor realizate de DIT, unele mostre au fost supuse unor tratamente de simulare a unui mediu gastric acid, altele de simulare a unei transpirații acide/alcaline. Îmbrăcămîntea purtată în cazul simulării unei transpirații alcaline abundente, pentru un timp îndelungat, a prezentat cel mai mare număr de constatări pozitive, indicând cea mai mare expunere la amine aromatice. S-a găsit anilină în 13 din cele 59 de mostre, cu niveluri cuprinse între 0,4 și 160 mg/kg de material. Cel mai ridicat conținut de anilină s-a constatat la o pânză din bumbac, de culoare roz.

S-a constatat că, în 17 din cele 59 de mostre, au fost prezente aminele aromatice, la care s-a făcut referire în tabelul 4. Cel mai scăzut nivel a fost de 0,1 mg o-toluidină la un kg de material textil, iar cel mai ridicat nivel, de 70 mg o-toluidină, a fost înregistrat la un pulover tricotat, cu guler înalt, care se îmbrăcă peste cap, de culoare oliv închis. La același pulover, s-a constatat și un conținut ridicat de alte amine, prezentate în tabelul 4, precum și de anilină și p-fenilendiamină, care sunt alergenice. De asemenea, s-a găsit benzidină sau izomeri ai acesteia, la nivelul de 300 mg/kg, în două mostre – o pijama de mătase, de culoare burgundz, și o pereche de pantaloni scurți, din bumbac, de culoare maro.

Cercetătorii suedezi au testat 11 articole de îmbrăcămîntă pentru copii și au găsit un conținut foarte mare de coloranți azoici în două din cele 11 mostre. Raportul nu specifică identitatea și cantitatea coloranților azoici, dar indică faptul că au fost găsite anumite amine aromatice, care se pot forma din unii coloranți azoici.

În plus, a mai fost găsită o cantitate de 27 mg de crom/kg, peste 0,22 mg plumb/kg și 37 mg de cupru/kg într-un pantalon de nou-născut. S-a constatat, de asemenea, un pH ridicat, de peste 8, în 5 din cele 11 mostre. Cel mai mare pH a fost de 9,4 [7]. La aceste valori mari ale pH-ului, pentru ca aminele aromatice să fie extrase nu mai este necesar ca transpirația să fie alcalină. Expunerea poate surveni doar prin stropirea materialelor cu apă sau cu mâncare.

Durata expunerii

În mod normal, textilele pentru îmbrăcămîntă, în cazul în care ele nu au fost spălate de consumator înaintea purtării, prezintă un grad scăzut de expunere la prima purtare.

Încălțămîntea este supusă unei expunerii constante, atâtă vreme cât aceasta se spălă foarte rar. Deoarece picioarele pot transpira foarte mult și pot furniza un mediu alcalin, există mari șanse de extragere a aminelor aromatice din oricare dintre coloranții azoici utilizați în materialul din care este realizată încălțămîntea.

În 1997, Asociația Toxicologică și Ecologică a Producătorilor de Coloranți și Pigmenți Organici – ETAD, a realizat un studiu asupra gradului de extractie a coloranților din materialele textile, în cazul unei durate de utilizare mai mari decât cea normală. Această durată a

fost stabilită la 50 de cicluri de purtare-spălare pentru fiecare bucătă de material textil. În cadrul experimentului, pentru vopsirea mostrelor din materiale poliamidice, au fost aleși trei coloranți de dispersie – Disperse Yellow 3, Disperse Blue 3 și Acid Red 114. Acestea a fost cel mai neinspirat studiu de caz, atâtă vreme cât vopsirea în profunzime a materialelor poliamidice cu acest tip de coloranți determină o rezistență scăzută. Studiul a arătat că migrarea măsurată a fost mult mai mică decât cea prevăzută. Expunerea externă preconizată, în g/kg/zi, este reprezentată astfel (1):

$$\frac{1 \text{ m}^2(\text{material textil})}{70 \text{ kg (greutatea persoanei)}} \cdot D \cdot 50 \cdot 0,001 \cdot 10^6 \text{ g / kg / zi} \quad (1)$$

unde:

- D – reprezintă greutatea materialelor vopsite;
50 – – numărul de purtări;
0,001 – – valoarea de migrare implicită (0,1%/zi).

Studiile au arătat că, la o vopsire de referință, rezultă o rezistență de aproximativ 4, la un nivel mediu de expunere de 1 g/kg corp/zi. Nivelul mediu prevăzut al expunerii, calculat pe baza valorii migrării de 0,1% a colorantului, poate fi la fel de mare ca și 500 g/kg corp/zi. Valoarea măsurată de migrare a colorantului se măsoarează la un număr de purtări mai mare decât cel normal.

Cauzele discrepanțelor mari dintre valoarea măsurată și cea preconizată ale expunerii ar putea fi alcalinitatea agenților de spălare, aminele aromatice libere și surplusul de coloranți, care sunt extrași foarte rapid.

CONCLUZII

Reglementările din Danemarca conțin o listă de coloranți azoici, care pot descompune aminele aromatice interzise în Germania și Olanda. O listă similară nu este inclusă, însă, și în reglementările din Germania, în care nu se specifică coloranții sau pigmentii interzisi, ci doar aminele aromatice interzise. Motivul îl constituie faptul că se utilizează o mulțime de coloranți și nu ar fi posibil și nici justificabil să se demonstreze suspiciunile, pentru fiecare caz, prin experimente pe animale [3].

În concordanță cu date de baze AQIURE din 1993, aproximativ 100 de coloranți azoici, interzisi prin reglementările germane, sunt prezenti încă pe piață. În Europa de Est mai există încă producători de coloranți azoici, posibil nocivi pentru sănătatea umană, și nu poate exista un control al coloranților produși în aceste țări, deoarece nu există statistici referitoare la aceste produse. Aceasta înseamnă că există riscul folosirii unor coloranți azoici în componența cărora există una sau mai multe amine aromatice interzise de Uniunea Europeană.

Motivele pentru care coloranții azoici dețin marea majoritate în domeniul coloranților utilizati în industria textilă sunt numărul vast de nuanțe și aplicații disponibile, precum și proprietățile de rezistență conferite. Din cauza numărului mare de coloranți azoici utilizați, nu este posibilă realizarea unei liste exacte cu cei interzisi. În plus, de multe ori, este dificilă aflarea de la producători

a informației referitoare la componența chimică a produselor lor, deoarece ei preferă ca aceste date să rămână confidențiale. Utilizarea coloranților azoici și a pigmentelor azoici, în principal, depinde de schimbările

survenite în tendințele modei și de apariția constantă pe piață a unor coloranți noi, odată cu dispariția celor vechi. Aceasta înseamnă că ar fi dificil de menținut o listă cu acei coloranți azoici care sunt interzisi.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Anliker, R. *Toxic hazard assessment of chemicals*. The Royal Society of Chemistry, 1986, p. 166. Organic colorants, Interpretation of Mammalian, Geno- and exo-toxicity data in terms of potential risks
- [2] Peters, M. & Rouette, H. K. *Grundlagen der Textilveredelung Handbuch der Technologie*. Verfahren, Maschinen, 1989
- [3] Moll, A. *Azofarbstoffe zwischen Gesetzgebung und osiegel*. In: Meliand Textilberichte, 1995, no. 11, p. 993
- [4] Nakagawa, M., Kawai, K. & Kawai, K. *Multiple azo disperse dye sensitization mainly due to group sensitizations to azo dyes*. In: Contact Dermatitis, 1996, issue 34, p. 6
- [5] Jung, R., Steinle, D. & Anliker, R. *A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids*. In: Fd. Chem. Toxic, 1992, vol. 30, issue 7, p. 635
- [6] Lentner, Cornelius ed. *Geigy scientific tables*. Vol. 1. *Units of measurement, Body fluids, Composition of the body nutrition*. Basle, Switzerland, Ciba-Geigy Ltd., 1981, p. 108
- [7] Meisner, A. *10 av 11 under strecket*. In: Roch, 1997, no. 5, p. 6
- [8] Aquire database, US-EPA, Environmental Research Laboratory, Duluth 1993, N1N 55804
- [9] Balato, N. et al. *Prevalence of textile dye contact sensitization*. In: Contact Dermatitis, 1990, issue 23, p. 111
- [10] Brown, D. *Environmental assessment of dyestuffs*. ICI Group Environmental Laboratory, American Chemical Society, August 23, 1992
- [11] Brown, R. *Allergy to dyes in permanent-press bed linen*. In: Contact dermatitis, 1990, issue 22, p. 303
- [12] Hausen, B. M., Kleinheinz, A. & Mensing, H. *Kontaktezem durch Textilfarbstoffe (Samt-leggings)*. In: Allergo. J., 1993, no. 2, p. 13
- [13] IARC – *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, 1982, vol. 29
- [14] Lisboa, C., Antonia, Barros M. & Azenha, A. *Contact dermatitis from textile dyes*. In: Contact Dermatitis, 1994, issue 31, p. 9
- [15] Longstaff, E. *An assessment and categorisation of the animal carcinogenicity data on selected dyestuffs and an extrapolation of those data to an evaluation of the relative carcinogenic risk to man*. In: Dyes and Pigments, 1983, issue 4, p. 243
- [16] Seidenari, S., Manzini, B. M. & Danese, P. *Contact sensitization to textile dyes, description of 100 subjects*. In: Contact Dermatitis, 1991, issue 24, p. 253
- [17] Seidenari, S., Manzini, B. M., Schiavi, M. E. & Motolese, A. *Prevalence of contact allergy to non-disperse azo dyes for natural fibers: a study in 1814 consecutive patients*. In: Contact Dermatitis, 1995, issue 33, p. 118
- [18] Seshadri, S. & Bishop, P. L., Agha, A. M. *Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater*. In: Waste Management, 1994, vol. 14, issue 2, p. 127
- [19] Sousa-Basto, A. & Azenha, A. *Textile dye mixes: useful screening tests for textile dye allergy*. In: Contact Dermatitis, 1994, issue 30, p. 189

Autori:

Ing. DACIANA ILICA LEUCEA
Universitatea „Aurel Vlaicu“
Str. Hortenzia nr. 36 A, 310200 Arad
e-mail: leuceadaciana@yahoo.com

INDUSTRIA TEXTILĂ ÎN LUME

NOUL INSTRUMENT DE TRAINING OFERIT DE OUTLAST

Compania **Outlast** a elaborat o sursă de informare online, interactivă, în mai multe limbi, care să vină în sprijinul producătorilor și detaliștilor cu cele mai noi realizări în domeniul tehnologiei destinate materialelor cu schimbare de fază, cu funcții termoreglatoare.

Referitor la importanța oferirii acestor informații, Martin Bentz, MD la **Outlast Europe**, afirma: „*Ni se confirmă din nou și din nou cât este de esențial să oferim valoare adăugată consumatorului. Cel mai bun mod de a-l convinge este acela de a-i explica performanța și beneficiile unui produs intelligent, care se reflectă apoi în cifrele unor vânzări de succes*“.

Trainingul cuprinde două versiuni – fundamental și avansat. După selectarea unei categorii, utilizatorul poate parcurge, printr-un singur click, șapte capitole, completeate cu întrebări, feedback și sfaturi pentru vânzări. Reprezentanții companiei afirmă că feedback-ul inițial al programului de training este extrem de pozitiv.

Elaborate pentru NASA, fibrele, materialele și peliculele de la Outlast conțin PCM-uri microîncapsulate brevate, numite *Thermocules*, care absorb, stochează și eliberează căldura, pentru a conferi consumatorilor un confort sporit în purtare.

www.outlast.com