



# MRSL & ZDHC

## ASPETTI NORMATIVI ED ANALITICI

Seminario Formativo AICC – 11 Luglio 2019 – Solofra  
Francesco Troisi – Commissione Tecnica UNPAC

## ZDHC – UN APPROCCIO INNOVATIVO

Obiettivo di ZDHC è quello di eliminare le sostanze **pericolose** per la salute umana ed **inquinanti** dai cicli di lavorazione del cuoio agendo a tutti i livelli della filiera.



### PRO:

- Le concerie non sono più obbligate a richiedere dichiarazioni di conformità dei prodotti ai propri fornitori
- Risparmio economico da parte delle concerie per i test chimici

### CONTRO:

- Costi elevati per le aziende di prodotti chimici
- Mancata condivisione della MRSI tra tutti i brand

# MRSL ZDHC - Metodiche analitiche per prodotti

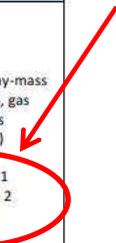
CAS No.	Substance	Group A: Raw Material and Finished Product Supplier Guidance	Group B: Chemical Supplier Commercial Formulation Limit	Potential Uses in Leather Processing for Apparel and Footwear	General Techniques for Analysing Chemicals within commercial formulations
<b>Organotin Compounds</b>					
Multiple	Dibutyltin (DBT)	No intentional use	20 ppm (*EXCEPTION* 100 ppm for polyurethane based thickeners used at <20% loading)	Organotins are a class of chemicals combining tin and organics such as butyl and phenyl groups. Organotins are predominantly found in the environment as antifoulants in marine paints, but they can also be used as biocides (e.g., antibacterials), catalysts in plastic and glue productions and heat stabilizers in plastics/rubber.	GC-MS, low resolution mass spectrometry (LRMS)
Multiple	Mono-, di- and tri-methyltin derivatives		5 ppm		
Multiple	Mono-, di- and tri-butyltin derivatives		5 ppm		
Multiple	Mono-, di- and tri-phenyltin derivatives		5 ppm		
Multiple	Mono-, di- and tri-octyltin derivatives		5 ppm	Polyurethane thickeners, which could contain traces of DBT, are commonly used for viscosity adjustments of leather chemicals formulations.	
<b>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)</b>					
50-32-8	Benzo[a]pyrene (BaP)	No intentional use	20 ppm	Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are natural components of crude oil and are a common residue from oil refining. PAHs are typically found as contaminants within leather formulations.	GC-MS
120-12-7	Anthracene				
129-00-0	Pyrene				
191-24-2	Benzo[ghi]perylene				
192-97-2	Benzo[e]pyrene				
193-39-5	Indeno[1,2,3-cd]pyrene				
205-82-3	Benzo[j]fluoranthene				
205-99-2	Benzo[b]fluoranthene				
206-44-0	Fluoranthene				
207-08-9	Benzo[k]fluoranthene				
208-96-8	Acenaphthylene				
218-01-9	Chrysene				
53-70-3	Dibenz[a,h]anthracene				
56-55-3	Benzo[a]anthracene				
83-32-9	Acenaphthene				
85-01-8	Phenanthrene				
86-73-7	Fluorene				
91-20-3	Naphthalene		300 ppm	In the leather chemical industry, naphthalene is used as a raw material for manufacture of synthetic tanning agents (syntans) and for manufacture of active substances in dispersing agents used during leather processing.	GC-MS, LC

# MRSL ZDHC - Metodiche analitiche per prodotti

## Chapter 2: MRSL for Leather Processing

CAS No.	Substance	Group A: Raw Material and Finished Product Supplier Guidance	Group B: Chemical Supplier Commercial Formulation Limit	Potential Uses in Leather Processing for Apparel and Footwear	General Techniques for Analysing Chemicals within commercial formulations
<b>Alkylphenol (AP) and Alkylphenol Ethoxylates (APEOs): including all isomers</b>					
104-40-5 11066-49-2 25154-52-3 84852-15-3	Nonylphenol (NP), mixed isomers	No intentional use	250 ppm	APEOs can be used in leather processing or found in a variety of formulations such as detergents, wetting agents, emulsifier/dispersing agents/dedusting agents for dyes and prints, dyes and pigment preparations, degreasing and fur scouring agents, fat liquors and greases, water borne dispersions and emulsions used in the beamhouse and finishing agents.  NP and OP are not used by the leather industry, but could be present as contaminants.	Liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)  <b>EN ISO 18219 -1 EN ISO 18219 - 2</b>
140-66-9 1806-26-4 27193-28-8	Octylphenol (OP), mixed isomers		250 ppm		
9002-93-1 9036-19-5 68987-90-6	Octylphenol ethoxylates (OPEO)		500 ppm		
9016-45-9 26027-38-3 37205-87-1 68412-54-4 127087-87-0	Nonylphenol ethoxylates (NPEO)		500 ppm		
<b>Chlorobenzenes and Chlorotoluenes</b>					
95-50-1	1,2-dichlorobenzene	No intentional use	1000 ppm	Chlorobenzenes and chlorotoluenes can be used for degreasing sheep and pig skins. They can also be used as solvents (e.g., in chemical synthesis).	GC-MS
Other isomers of mono-, di-, tri-, tetra-, penta- and hexa-chlorobenzene and mono-, di-, tri-, tetra- and penta-chlorotoluene			Sum = 200 ppm		

**METODO PER IL CUOIO**



# CRITICITÀ ANALITICHE

- Mancanza di metodi analitici univoci
- Mancata considerazione della matrice da analizzare
- Costi delle analisi elevati per le aziende di prodotti chimici
- Metodi “one-shot” da parte di alcuni laboratori

## METODICHE ISO PER PRODOTTI CHIMICI

Ad oggi le metodiche ISO per l'analisi dei prodotti chimici sono:

- ISO 27587:2009 - Determination of the free formaldehyde in process auxiliaries
- ISO 14088:2012 - Quantitative analysis of tanning agents by filter method
- ISO 17489:2013 - Determination of tan content in synthetic tanning agents
- ISO 19071:2016 - Determination of chromium (VI) and the reductive potential for chromium tanning agents

# IL LAVORO NORMATIVO DI UNPAC

- Nel 2015 UNPAC è stata chiamata a far parte nel nuovo sistema UNI Progetti/ISOolutions con il ruolo di Membro nell'Organo Tecnico UNI/CT 013 "Cuoio, pelli e pelletteria" di UNI – Ente di Normazione Italiano
- Nel settembre 2017 UNPAC ha promosso ed ottenuto l'istituzione del GRUPPO LAVORO PRODOTTI CHIMICI PER CUIOIO all'interno della CT 013, esprimendone il Coordinatore scelto all'interno della propria Commissione Tecnica, divenendo così soggetto attivo all'interno dei "tavoli che contano", cioè quelli di normazione internazionale CEN ed ISO
- Commissione Tecnica UNI/CT 013 "Cuoio, Pelli e Pelletteria" :
  - Coordinatore: Nuti Franca
  - Membri: De Santis Massimo, Giovando Samuele, Girolami Riccardo, Maggioni Maurizio, Troisi Francesco
- Al tavolo siedono rappresentanti di laboratori italiani e internazionali, alcuni dei quali facenti parte dell'elenco di laboratori autorizzati da ZDHC per analizzare prodotti chimici e reflui industriali

## IL LAVORO NORMATIVO DI UNPAC – 2

La commissione tecnica ha individuato le classi di sostanze prioritarie per quanto riguarda la presenza nei prodotti chimici:

- Alchilfenoli ed Alchilfenoli Etossilati (APEOS)
- Cloroparaffine a catena corta C10-C13 (SCCP) e a catena media C14-C17 (MCCP)
- Ammine Aromatiche
- Composti perfluoroalchilici (PFC's)
- Metalli Pesanti

## IL LAVORO NORMATIVO DI UNPAC – 3

Come punto di partenza sono state prese le metodiche già esistenti per il settore cuoio o dal tessile. Ad esempio:

- ISO 18218 – 1 e 2 Determination of ethoxylated alkylphenols
- ISO 18219 - Determination of chlorinated hydrocarbons in leather - Chromatographic method for short-chain chlorinated paraffins (SCCP)
- ISO 14362-1 - Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants
- ISO 23702-1 - Organic fluorine -- Part 1: Determination of the non-volatile compound content by extraction method using liquid chromatography/tandem mass spectrometry detector
- ISO 17072-2 - Chemical determination of metal content -- Part 2: Total metal content

AMM.  
AROM. SCCP APEOS

PFC's

METALLI

## IL LAVORO NORMATIVO DI UNPAC – 4

I componenti del gruppo di lavoro sulla base delle proprie conoscenze tecniche e della propria esperienza analitica sono al lavoro per la messa a punto e la successiva stesura delle prime metodiche.

Sono in corso i primi ring-test tra i laboratori partecipanti al gruppo di lavoro.

I primi risultati sono incoraggianti, ma hanno evidenziato alcune evidenti criticità, relative soprattutto alla differenza tra le matrici analizzate!

## CONCLUSIONI

- L'attività di UNPAC a livello normativo ha finalmente aperto una strada importante per l'armonizzazione e la standardizzazione delle metodiche analitiche su prodotti chimici
- Il percorso normativo prevede un iter burocratico abbastanza lungo e prestabilito, ma sono state poste le basi affinché ciò avvenga nel più breve tempo possibile
- La collaborazione che si è instaurata tra UNPAC e ZDHC farà in modo che le metodiche di analisi messe a punto diventino parte integrante della MRSL



**GRAZIE PER L'ATTENZIONE**