

# **Analytische Untersuchung von Chrom in Leder**

**Ermittlung des Migrationsverhaltens von Chrom aus Leder durch künstliche Schweißlösungen sowie Feststellung der vorliegenden Chromspezies**

Fachbereich 8  
Technischer Umweltschutz  
Universität – Gesamthochschule Paderborn  
Abteilung Höxter

Diplomarbeit  
zur Erlangung der Qualifikation  
Diplom-Ingenieur (FH)

vorgelegt von

Jürgen Poppe

Prüfer:  
Prof. Dr. M. Sietz  
Prof. Dr. M. Grupe

Höxter 1999

## **Vorwort**

Die vorliegende Diplomarbeit wurde in der Zeit von Mai bis Oktober 1999 im Fachbereich Technischer Umweltschutz der Universität – Gesamthochschule Paderborn, Abteilung Höxter, im Bereich „Analytische Chemie“, angefertigt.

## **Danksagungen**

Herrn Prof. Dr. M. Sietz danke ich für die interessante Themenstellung, die fachliche und menschliche Betreuung und seine stets engagierte Gesprächsbereitschaft sowie für die Übernahme des Referates.

Frau Prof. Dr. M. Grupe danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Mein Dank gilt insbesondere Herrn Dr. J. Kowalzik für die praktische und fachliche Unterstützung. Seine konstruktiven Anregungen und sein stetiges Interesse an der Diplomarbeit trugen zu einem erfolgreichen Gelingen bei.

Ferner danke ich Frau K. Brune und Herrn Dipl. Chem. A. Sonneberg sowie dem kompletten Team des Forschungsprojektes „umweltfreundliche Möbel“ für ihre Hinweise und Diskussionsbeiträge zum Thema der Arbeit.

Des weiteren danke ich B. von der Lippe, M. Kindel, R. Röhrich und G. Poppe für ihre organisatorische und menschliche Unterstützung, welche zum Erfolg der Arbeit beigetragen hat.

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>INHALTSVERZEICHNIS</b> .....	<b>III</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>VI</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS</b> .....	<b>VII</b>
<b>ANLAGENVERZEICHNIS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>1</b>
<b>1 EINLEITUNG</b> .....	<b>III</b>
<b>2 AUFGABENSTELLUNG</b> .....	<b>3</b>
<b>3 HERSTELLUNG VON LEDER</b> .....	<b>4</b>
3.1 GRUNDLAGEN - DIE HAUT .....	4
3.1.1 HISTOLOGISCHE STRUKTUR DER HAUT .....	4
3.1.2 CHEMISCHE BESCHAFFENHEIT DER HAUT .....	5
3.2 HISTORISCHES .....	5
3.3 STATIONEN DER LEDERHERSTELLUNG.....	6
3.3.1 LAGERN/KONSERVIEREN .....	6
3.3.2 WEICHEN/WASSERWERKSTATT.....	6
3.3.3 ÄSCHERN (SCHWITZEN/SCHWÖDEN).....	6
3.3.4 ENTHAAREN/ENTFLEISCHEN .....	7
3.3.5 SPALTEN.....	7
3.3.6 ENTKÄLKEN/PICKELN/BEIZEN.....	7
3.3.7 STREICHEN/GLÄTTEN .....	8
3.3.8 GERBEN.....	8
3.3.8.1 PFLANZLICHE GERBUNG .....	8
3.3.8.2 GERBEN MIT SYNTHETISCHEN STOFFEN .....	9
3.3.8.3 CHROMGERBUNG .....	9
3.3.8.4 ALAUNGERBUNG .....	10
3.3.8.5 WEITERE MINERALISCHE GERBSTOFFE .....	10
3.3.8.6 ALDEHYDGERBUNG .....	11
3.3.8.7 FETT- ODER SÄMISCHGERBUNG.....	11
3.3.8.8 KOMBINATIONSGERBUNGEN.....	11
3.3.9 NEUTRALISIEREN.....	12
3.3.10 AUSWASCHEN/BLEICHEN .....	12
3.3.11 FÄRBEN .....	12
3.3.12 FETTEN.....	13
3.3.13 APPRETIEREN/LACKIEREN .....	13
3.3.14 ABWELKEN/TROCKNEN.....	14
3.3.15 FALZEN/BLANCHIEREN.....	14
3.3.16 GLANZSTOßEN/BÜGELN/DOLLIEREN/NARBENPRESSEN.....	14

---

3.3.17	STOLLEN/HÄMMERN .....	14
3.4	HANDELSÜBLICHE EINTEILUNG DER LEDERARTEN.....	15
3.5	GRÜNDE FÜR DIE VORHERRSCHAFT DER CHROMGERBUNG .....	18
<b>4</b>	<b>SCHWERMETALL CHROM .....</b>	<b>19</b>
4.1	EIGENSCHAFTEN .....	19
4.2	VORKOMMEN.....	19
4.3	GEWINNUNG .....	19
4.4	VERWENDUNG.....	20
4.5	BIOCHEMISCHE WIRKUNGEN UND TOXIZITÄT DES CHROMS .....	20
4.5.1	AKUTE TOXIZITÄT .....	20
4.5.2	CHRONISCHE TOXIZITÄT .....	21
4.5.3	CARCINOGENITÄT .....	21
4.5.4	MUTAGENITÄT .....	21
4.5.5	TOXIKOLOGISCHE DATEN.....	21
4.6	UMWELTRELEVANZ DES CHROMS.....	22
<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>	<b>24</b>
5.1	CHEMIKALIEN .....	24
5.1.1	KÜNSTLICHE SCHWEIßLÖSUNGEN FÜR DIE MIGRATION.....	24
5.1.2	PHOTOMETRISCHE CHROM(VI)-BESTIMMUNG.....	25
5.1.3	SIMULTANE CHROM(VI)- UND CHROM(III)-BESTIMMUNG MITTELS HPLC.....	25
5.2	GERÄTE .....	26
5.2.1	MIKROWELLENAUFSCHLUßGERÄT.....	26
5.2.2	ICP-AES .....	26
5.2.3	UV / VIS-SPEKTROMETER .....	27
5.2.4	HOCHLEISTUNGS-FLÜSSIGCHROMATOGRAPHIE (HPLC) .....	27
5.2.5	PH-METER .....	28
5.2.6	REINSTWASSERANLAGE.....	28
5.2.7	EINGESETZTE GERÄTE: PROBENAUFSCHLUß ZUR GESAMTCHROMBESTIMMUNG .....	28
5.2.8	EINGESETZTE GERÄTE: MIGRATIONSVERSUCHE ZUR CHROMSPEZIESBESTIMMUNG .....	28
5.2.9	EINGESETZTE GERÄTE: PHOTOMETRISCHE CHROM(VI)-BESTIMMUNG.....	29
5.2.10	EINGESETZTE GERÄTE: BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTES .....	29
5.3	BESTIMMUNG DES GESAMT-CHROMGEHALTES IN DEN LEDERPROBEN .....	30
5.3.1	PROBENAUFSCHLUß FÜR GESAMTCHROM AM ICP-AES .....	30
5.3.2	KRITERIEN AN DAS AUFSCHLUßVERFAHREN.....	31
5.3.3	ANALYTISCHE BESTIMMUNG VON GESAMTCHROM MIT ICP-AES .....	31
5.4	MIGRIERBARES CHROM(III) UND (VI) AUS LEDER DURCH KÜNSTLICHEN SCHWEIß .....	32
5.4.1	MIGRATIONSVERSUCHE BEI LEDERPROBEN .....	32
5.4.2	ELUATVORBEREITUNG FÜR DIE ANALYSEN AM PHOTOMETER UND ICP-AES.....	32
5.4.3	ANALYTISCHE BESTIMMUNG VON MIGRIERBAREM GESAMTCHROM MIT ICP-AES.....	33
5.4.4	PHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG VON CHROM(VI).....	33
5.4.5	SIMULTANE CHROM(VI)- UND CHROM(III)-BESTIMMUNG MITTELS HPLC.....	35
5.4.5.1	PROBENVORBEREITUNG ZUR SPEZIESANALYTIK AM HPLC .....	35
5.4.5.2	METHODENPARAMETER FÜR DIE HPLC .....	35
5.4.5.3	CHROM(VI)- UND CHROM(III)-BESTIMMUNG MITTELS HPLC .....	35
5.5	BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTES IN LEDER.....	37

---

5.6	BESTIMMUNG DES FLÄCHENGEWICHTES DER LEDERPROBEN .....	38
5.7	ENTWICKLUNG DES MIGRATIONSVERFAHRENS IM KÜNSTLICHEN SCHWEIß .....	39
5.7.1	MENSCHLICHER SCHWEIß .....	39
5.7.2	KÜNSTLICHE SCHWEIßLÖSUNGEN .....	39
5.7.3	RANDBEDINGUNGEN DER MIGRATION .....	40
5.8	BESCHREIBUNG DER LEDERPROBEN .....	41
<b>6</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER ANALYSEN.....</b>	<b>43</b>
6.1	GESAMT-CHROM IN LEDER .....	43
6.2	MIGRIERBARES GESAMT-CHROM .....	44
6.2.1	KÜNSTLICHE ALKALISCHE SCHWEIßLÖSUNG PH = 8,0 NACH DIN EN ISO 105-E04 .....	44
6.2.2	KÜNSTLICHE SAURE SCHWEIßLÖSUNG PH = 5,5 NACH DIN EN ISO 105-E04 .....	45
6.2.3	KÜNSTLICHE SCHWEIßLÖSUNG NACH § 35 LMBG (PH = 8,6) .....	47
6.2.4	ENTMINERALISIERTES WASSER.....	47
6.3	MIGRIERBARES CHROM(VI) .....	48
6.3.1	KÜNSTLICHE ALKALISCHE SCHWEIßLÖSUNG PH = 8,0 NACH DIN EN ISO 105-E04 .....	48
6.3.2	KÜNSTLICHE SAURE SCHWEIßLÖSUNG PH = 5,5 NACH DIN EN ISO 105-E04 .....	49
6.3.3	KÜNSTLICHE SCHWEIßLÖSUNG NACH § 35 LMBG (PH = 8,6) .....	51
6.3.4	ENTMINERALISIERTES WASSER.....	51
6.4	MIGRIERBARES CHROM(III).....	52
6.4.1	KÜNSTLICHE ALKALISCHE SCHWEIßLÖSUNG PH = 8,0 NACH DIN EN ISO 105-E04 .....	52
6.4.2	KÜNSTLICHE SAURE SCHWEIßLÖSUNG PH = 5,5 NACH DIN EN ISO 105-E04 .....	53
6.4.3	KÜNSTLICHE SCHWEIßLÖSUNG NACH § 35 LMBG (PH = 8,6) .....	54
6.4.4	ENTMINERALISIERTES WASSER.....	54
6.5	BEWERTUNG DER ERGEBNISSE .....	56
6.6	GESETZLICHE VORGABEN.....	62
6.7	ARBEITSMEDIZINISCHE GESICHTSPUNKTE .....	62
6.8	PRÜF- UND GÜTESIEGEL.....	63
6.9	VERGLEICH MIT ANDEREN TESTERGEBNISSEN .....	66
6.10	FEHLERBETRACHTUNG .....	67
6.11	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE .....	69
<b>7</b>	<b>SCHLUßBETRACHTUNG .....</b>	<b>71</b>
<b>8</b>	<b>LITERATUR- UND QUELLENVERZEICHNIS.....</b>	<b>73</b>
<b>9</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>77</b>

---

## Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 3.1: ANATOMISCHER AUFBAU DER HAUT .....	4
ABBILDUNG 3.2: ZWEIKERNIGER CHROMKOMPLEX IM KOLLAGENGERÜST .....	10
ABBILDUNG 3.3: GERBEREI MIT WALKEFÄSSER.....	14
ABBILDUNG 4.1: OXIDATIONSSTUFEN DES CHROMS .....	22
ABBILDUNG 5.1: HPLC-CHROMATOGRAMM FÜR CHROM(VI) UND CHROM(III) .....	36
ABBILDUNG 6.1: MIGRIERBARES CHROM-GESAMT MIT SCHWEIß (PH = 8,0 UND 5,5).....	46
ABBILDUNG 6.2: MIGRIERBARES CHROM(VI) MIT SCHWEIß (PH = 8,0 UND 5,5) .....	50
ABBILDUNG 6.3: MIGRIERBARES CHROM(III) MIT SCHWEIß (PH = 8,0 UND 5,5).....	54
ABBILDUNG 6.4: VERGLEICH DES GESAMTCHROMGEHALTES MIT MIGRIERBAREN CHROM- GESAMT .....	57
ABBILDUNG 6.5: MIGRIERBARES CHROM-GESAMT, CHROM(III) UND CHROM(VI) IN ALKALISCHER SCHWEIßLÖSUNG .....	57
ABBILDUNG 6.6: MIGRIERBARES CHROM-GESAMT, CHROM(III) UND CHROM(VI) IN SAURER SCHWEIßLÖSUNG .....	58
ABBILDUNG 6.7: MIGRIERBARES CHROM-GESAMT MIT VIER VERSCHIEDENEN LÖSUNGEN.....	59
ABBILDUNG 6.8: MIGRIERBARES CHROM(VI) MIT VIER VERSCHIEDENEN LÖSUNGEN .....	59
ABBILDUNG 6.9: MIGRIERBARES CHROM(III) MIT VIER VERSCHIEDENEN LÖSUNGEN .....	60
ABBILDUNG 6.10: MIGRIERBARES CHROM-GESAMT, CHROM(III) UND CHROM(VI) IM VERGLEICH BEI DER SCHWEIßLÖSUNG NACH § 35 LMBG .....	61

---

**Tabellenverzeichnis**

TABELLE 5.1:	PROGAMMZYKLEN DES MIKROWELLENGERÄTES .....	30
TABELLE 5.2:	BEZEICHNUNG DER LEDERPROBEN .....	42
TABELLE 6.1:	GESAMTCHROMGEHALTE IN LEDER .....	43
TABELLE 6.2:	MIGRIERBARES CHROM-GESAMT AUS LEDER (PH = 8,0).....	44
TABELLE 6.3:	MIGRIERBARES CHROM-GESAMT AUS LEDER (PH = 5,5).....	45
TABELLE 6.4:	MIGRIERBARES CHROM-GESAMT AUS LEDER (LMBG).....	47
TABELLE 6.5:	MIGRIERBARES CHROM-GESAMT AUS LEDER (DEST. H <sub>2</sub> O).....	47
TABELLE 6.6:	MIGRIERBARES CHROM(VI) AUS LEDER (PH = 8,0) .....	48
TABELLE 6.7:	MIGRIERBARES CHROM(VI) AUS LEDER (PH = 5,5) .....	50
TABELLE 6.8:	MIGRIERBARES CHROM(VI) AUS LEDER (LMBG) .....	51
TABELLE 6.9:	MIGRIERBARES CHROM(VI) AUS LEDER (DEST. H <sub>2</sub> O) .....	51
TABELLE 6.10:	MIGRIERBARES CHROM(III) AUS LEDER (PH = 8,0) .....	52
TABELLE 6.11:	MIGRIERBARES CHROM(III) AUS LEDER(PH = 5,5) .....	53
TABELLE 6.12:	MIGRIERBARES CHROM(III) AUS LEDER (LMBG).....	54
TABELLE 6.13:	MIGRIERBARES CHROM(III) AUS LEDER (DEST. H <sub>2</sub> O) .....	55
TABELLE 6.14:	BEWERTUNGSKRITERIEN FÜR PRÜF- UND UMWELTSIEGEL .....	65

---

**Anlagenverzeichnis**

ANLAGE 1:	PROBENLISTE.....	A/1
ANLAGE 2:	GESAMTCHROM IN LEDER (DURCH TOTALAUFSCHLUß).....	A/2 – A/3
ANLAGE 3:	ANALYSENPROTOKOLLE ZU GESAMTCHROM IN LEDER .....	A/4 - A/16
ANLAGE 4:	ANALYSENZETRIFIKAT DES REFERENZWERT CRM005-050 .....	A/17
ANLAGE 5:	MIGRIERBARES CHROM-GESAMT AUS LEDER, SCHWEIß PH = 8,0 ...	A/18 – A/19
ANLAGE 6:	MIGRIERBARES CHROM-GESAMT AUS LEDER, SCHWEIß PH = 5,5 ....	A/20 - A/21
ANLAGE 7:	ANALYSENPROTOKOLLE ZUM MIGRIERBAREN CHROM-GESAMT .....	A/22 - A/48 AUS LEDER, SCHWEIß PH = 8,0 + 5,5
ANLAGE 8:	MIGRIERBARES CHROM-GESAMT AUS LEDER, SCHWEIß LMBG .....	A/49
ANLAGE 9:	ANALYSENPROTOKOLLE ZUM MIGRIERBAREN CHROM-GESAMT .....	A/50 - A/52 AUS LEDER, SCHWEIß § 35 LMBG
ANLAGE 10:	ALTE MIGRATIONSVERSUCHE CHROM-GESAMT IN SCHWEIß- .....	A/53 UND SPEICHELLÖSUNG NACH § 35 LMBG
ANLAGE 11:	ANALYSENPROTOKOLLE ZU ALTEN MIGRATIONSVERSUCHEN .....	A/54 - A/56
ANLAGE 12:	MIGRIERBARES CHROM(VI) AUS LEDER, SCHWEIß PH = 8,0.....	A/57 - A/58
ANLAGE 13:	MIGRIERBARES CHROM(VI) AUS LEDER, SCHWEIß PH = 5,5.....	A/59 - A/60
ANLAGE 14:	MIGRIERBARES CHROM(VI) AUS LEDER, SCHWEIß § 35 LMBG .....	A/61
ANLAGE 15:	MEßPROTOKOLLE VON CHROM(VI), SCHWEIß PH = 8,0.....	A /62 - A/72 & PH = 5,5 & NACH § 35 LMBG
ANLAGE 16:	PHOTOMETRISCHE KALIBRIERUNG VON CHROM(VI) IN .....	A/73 - A/76 SCHWEIß PH = 8,0 & 5,5 & LMBG UND IN DEST. H <sub>2</sub> O
ANLAGE 17:	KALIBRIERUNG VON CHROM(VI) MITTELS HPLC IN DEST. H <sub>2</sub> O .....	A/77 - A/78
ANLAGE 18:	KALIBRIERUNG VON CHROM(III) MITTELS HPLC IN DEST. H <sub>2</sub> O .....	A/79 - A/80
ANLAGE 19:	FEUCHTEGEHALTE IN DEN LEDERPROBEN .....	A/81
ANLAGE 20:	FLÄCHENGEWICHT DER LEDERPROBEN .....	A/82
ANLAGE 21:	CHROMATOGRAMME DER HPLC-METHODEN.....	A/83 – A/87



## Abkürzungsverzeichnis

(n.n.)	nicht nachweisbar
(w/v)	(weight/volume) Gewicht / Volumen
BgVV	Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin
BimschVO	Bundes-Immissionschutzverordnung
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
ChemG	Chemikaliengesetz
DCTA	trans-1,2-Diaminocyclohexane-N,N,N,N-tetraaceticacid*Monohydrat
DGM	Deutsche Gütegemeinschaft Möbel
DIN	Deutsches Institut für Normung
DWI	Deutsches Wollforschungsinstitut, RWTH Aachen
EN	Europäische Norm
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
GHz	Gigahertz
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie
ICP	inductively coupled plasma
ICP-AES	induktiv gekoppelten Plasma – Atomemissions Spectrometer
ICP-MS	induktiv gekoppelten Plasmaspectrometer - Massenspectrometer
IRCA	International Agency for Cancer
ISO	International Organization for Standardization
konz.	Konzentriert(e)
LC50	Tödliche Konzentration bei 50 % der Tiere (lethal concentration)
LD50	Tödliche Dosis bei 50 % der Tiere (lethal dosage)
LGA	Landesgewerbeanstalt
LMBG	Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz
MDR	Mitteldeutscher Rundfunk
NWG	Nachweisgrenze
p	Leistung
PE	Polyethylen
PCP	Pentachlorphenol
RAL	Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V.
t	Zeit
TA-Luft	Technische Anleitung Luft
TBAOH	Tetrabutylammoniumhydroxid
TM	bezogen auf Trockenmasse = Trockensubstanz
TRGS	Technische Regel Gefahrstoff
TRK	Technische Richtkonzentration (für krebserzeugende Stoffe)
TS	bezogen auf Trockensubstanz
TÜV	Technischer Überwachungsverein
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VE	vollentsalzt, (VE-Wasser = vollentsalztes Wasser)
VO	Verordnung
WHO	World Health Organization, Weltgesundheitsorganisation

## 1 Einleitung

Leder gilt allgemein verbreitet als reines und ursprüngliches Naturprodukt. Bereits in der frühesten Menschheitsgeschichte haben tierische Häute und Felle als Bekleidungs- und Gebrauchsmaterial gedient. Sie boten Schutz vor Nässe, Kälte, Hitze und Verletzungen, außerdem konnte das Leder vorteilhaft für Fußbekleidung, Waffen, Transportmittel (Sattel, Zaumzeug) und vieles mehr eingesetzt werden. Noch bis heute hat der Reiz dieses außergewöhnlichen Werkstoffes, bedingt durch seine unvergleichliche Strapazier- und Saugfähigkeit, Elastizität sowie Wetterfestigkeit, trotz jeglicher Trends und Modeerscheinungen, unverändert angehalten [9].

Bis vor Jahrzehnten war es noch teuer und exklusiv, seine Kleidung und Möbel in Leder auszustatten. Heute wird Leder, ausgehend von der effektiven Massenproduktion durch Chromgerbung und der zunehmend stärkeren Globalisierung des Marktes, immer mehr zum billigen Konsumartikel. Die Haltbarmachung der Rohhäute mit Chrom ist heute das am häufigsten angewandte Gerbverfahren. Weltweit werden so 90 % aller Bekleidungs-, Schuh-, Handschuh-, Sportartikel -, Möbelleder usw. hergestellt. Der Gerbstoff Chrom sorgt für eine schnelle und billige Lederproduktion und macht Leder besonders widerstandsfähig, reißfest, lichtecht, leitungsfähig und wasserfest. [48].

Chrom gehört zu der Gruppe der Schwermetalle. Da es in der Lage ist, in verschiedenen Oxidationsstufen aufzutreten, müssen seine toxischen und umweltschädlichen Wirkungen differenziert betrachtet werden [53]. Während Chrom in der Oxidationsstufe +III in geringen Mengen zu den essentiellen Spurenelementen zählt, wird es in sechswertiger Form als krebserzeugend und toxisch eingestuft. Nachdem Chrom in beiden Oxidationsformen bei der Lederherstellung eingesetzt wird und durch die der Gerbung nachfolgenden Prozesse eine Neuentstehung von Chrom(VI) aus Chrom(III) nicht ausgeschlossen werden kann, ist eine Speziesanalytik unabdingbar.

Außer Chrom werden zur Bearbeitung der tierischen Haut noch bis zu 300 weitere Chemikalien (z.B. Aldehyde, Phenolderivate, Pestizide, Säuren, Laugen, Schwermetalle, Lösemittel, Weichmacher, Farbstoffe, Kunststoffe, Öle, Fette) eingesetzt [48]. Bei der Verdeutlichung, welche Stoffe im Leder vorkommen können, kann man eigentlich nicht mehr von einem Naturprodukt sprechen.

## 2 Aufgabenstellung

In der Möbelbranche wird der Werkstoff Leder überwiegend bei der Wohnmöbelherstellung für Sitzgruppen oder Ähnliches eingesetzt. Waren bis in jüngster Zeit Ledermöbel wegen der hohen Anschaffungspreise seltener anzutreffen, sind sie heute für nahezu jedermann erschwinglich geworden. Ihre Verbreitung ist damit erheblich gestiegen.

Bei der Benutzung dieser Wohnmöbel, z.B. beim abendlichen Fernsehen, ist es durchaus gegeben, daß man sich mehrere Stunden in den Sitzmöbeln aufhält, was hauptsächlich im Sommer unter schweißtreibenden Temperaturen und in leichter Bekleidung zu einem länger andauernden, direkten Kontakt der Haut mit dem Leder führen kann.

Unter diesem Gesichtspunkt stellt sich die Frage, inwieweit sich durch den menschlichen Schweiß beim Kontakt mit der Lederoberfläche, mögliche vorhandene Problemstoffe aus dem Leder freisetzen lassen und somit eine Gefährdung für den Nutzer darstellen könnten. Eine Überprüfung auf sämtliche migrierbare, potentielle Schadstoffe des Leders führt im Rahmen dieser Diplomarbeit zu weit. Deswegen wurden die Untersuchungen auf migrierbares Chrom, bei gleichzeitiger Spezifizierung der vorliegenden Oxidationsstufen, in 29 variierenden Möbellederproben beschränkt.

Die vorliegenden Leder wurden nach verschiedenen Gerbmethoden hergestellt, sowie unterschiedlich zugerichtet bzw. gefärbt. Diese Probenvielfalt sollte unter anderem klären, inwieweit Abhängigkeiten zwischen dem Gehalt an migrierbarem Chrom und dem jeweiligen Produktionsverfahren zu erkennen sind. Fünf der analysierten Proben waren auf rein pflanzlicher Basis gegerbt und dienten damit als Vergleich für die chromgaren Leder.

Im Zuge der Analysenserie sollte zunächst der Gesamtchromgehalt festgestellt und daran anschließend zur Ermittlung der Chrommigration ein entsprechendes Verfahren entwickelt und angewandt werden. Für die Migration waren die Bedingungen so zu wählen, daß die daraus ermittelten Werte auf die realen Zustände übertragbar und glaubhaft sind, höchst mögliche Belastungen für den Verbraucher berücksichtigt wurden und die Empfindlichkeit des Verfahrens besonders für Chrom(VI) ausreichend gegeben ist.

Analytisch war es erforderlich, in den zur Verfügung stehenden Mengen an künstlichen Schweißeluaten, simultan oder sequentiell Chrom(VI) und Chrom(III) durch geeignete Methoden sicher bestimmen zu können. Anstelle der direkten Chrom(III)-Analyse konnte der Gehalt an Chrom(III) auch über den Chrom-Gesamtgehalt rechnerisch ermittelt werden. Die dabei ergriffenen Maßnahmen sollten immer selbstkritisch durchleuchtet werden.

Diese analytischen Bestimmungen und die damit verbundene Diplomarbeit wurden im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten und an der Universität - Gesamthochschule Paderborn, Abteilung Höxter koordinierten Forschungsprojektes „umweltfreundliche Möbel“ durchgeführt.

## 3 Herstellung von Leder

### 3.1 Grundlagen - Die Haut

In der Lederfabrik werden hauptsächlich Häute von Rindern, Pferden, Büffeln und Schweinen, Felle von Schafen, Ziegen und Wildtieren, aber auch Häute von Reptilien und Fischen verarbeitet. Dabei unterscheiden sich die Rohhäute wesentlich hinsichtlich ihrer Dicke und Struktur.

#### 3.1.1 Histologische Struktur der Haut

Anatomisch wird die überwiegend verarbeitete Säugetierhaut, wie unten in der Abbildung 3.1 zu sehen ist, in drei Schichten eingeteilt:

- Oberhaut (Epidermis)
- Lederhaut (Corium)
- Unterhaut (Subcutis)

Die Oberhaut, die äußerste Schutzschicht der Haut, hat nur etwa 1% Anteil an der Gesamtdicke der Haut und besteht aus trockener Hornschicht, Körnerschicht und Basalschicht. Sie umschließt die aus der oberen Lederhaut hervorstehenden Haare, Borsten oder Wolle [29]. Als Stützelement der Oberhaut dient die darunterliegende Lederhaut. Diese besteht im wesentlichen aus kollagenem Bindegewebe. Die Lederhaut ist gekennzeichnet durch ein Flechtwerk von Faserbündeln und Einzelfasern, die wahllos ineinander verästelt sind und wird in die obere Papillarschicht und die untere Retikularschicht eingeteilt. Das Bindegewebe der Papillarschicht (papillar = warzenartig) ist stets unterbrochen durch eingebuchtete Haarbälge, Talg- und Schweißdrüsen und besteht aus eingelagerten, elastischen Fasern [61].



Abbildung 3.1: Anatomischer Aufbau der Haut [61]

Beim fertigen Leder bestimmt die Papillarschicht, durch das aus den verbleibenden Haar- und Drüsenlöchern erzeugte Narbenbild, das so typische Aussehen. Der untere Teil der Lederhaut, die Retikularschicht, wird von groben, stark verflochtenen Einzelfasern und Fibrillen durchzogen. Dieser Teil der Haut bestimmt beim fertigen Leder die Zugfestigkeit, Dehn-

barkeit, Wasserdichtigkeit, Widerstandsfähigkeit usw. in erheblichem Maße. Das Verhältnis zwischen Papillar- und Retikularschicht kann je nach Art der Haut sehr stark differieren. Zwischen der Lederhaut und dem Muskelgewebe liegt die Unterhaut, welche aus Bindegewebefasern mit dazwischen gelagerten Blutgefäßen, Fett- und Drüsengewebe besteht; sie hat für die Ledererzeugung keine Bedeutung [61].

### 3.1.2 Chemische Beschaffenheit der Haut

Die Haut besteht im wesentlichen aus Eiweißen, Fettstoffen, Mineralsalzen und Wasser. Letzteres bildet mit 65 – 70 % der frisch abgezogenen Haut den Hauptbestandteil. Die wasserfreie Trockensubstanz der Haut enthält im allgemeinen etwa 98 % Eiweißstoffe, unter denen das Kollagen für die Lederbildung am wichtigsten ist. Andere Eiweißverbindungen, wie das Keratin, aus dem Oberhaut, Hörner und Hufe bestehen, Albumine und Globuline aus dem Blutserum, das Elastin der elastischen Faser, die Mucine der Blut- und Lymphgefäße und die Melanine der Pigmentkörper in Oberhaut und Haaren, werden vor der Gerbung weitgehend aus der Haut entfernt. Der Fettgehalt ist bei den verschiedenen Hautarten sehr unterschiedlich. Bei Rinderhäuten beträgt er im allgemeinen nicht mehr als 1 % der Trockensubstanz, steigt bei Ziegenfellen auf etwa 10 – 12 % an und kann bei Schaffellen und Schweinehäuten bis zu 40 % ausmachen. Das natürliche Fett muß, vor allem bei stark fetthaltigen Häuten, vor der Gerbung entfernt werden, um Störungen durch ungleichmäßige Gerbung, Fettflecken oder Fettausschläge zu vermeiden. Die natürlichen Mineralsalze der Haut betragen normalerweise weniger als 0,5 %, sie rühren vorwiegend von den Salzausscheidungen der Schweißdrüsen her [52].

Die natürliche Haut, hier am Beispiel der Rinderhaut, setzt sich zusammen aus:

- ca. 65 % Wasser
- ca. 33 % Eiweißstoffen
- ca. 0,5 % Mineralstoffen
- ca. 2 % Fettsubstanzen

## 3.2 Historisches

Die Ledererzeugung gehört zu den ältesten Fähigkeiten des Menschen. So wurden seit Urzeiten Felle oder Häute durch Methoden wie Räuchern, Fettgerben oder pflanzliche Gerbung haltbar gemacht, die dann als Kleidung bzw. Gebrauchsmaterial (z.B. für Schilde, Zelte oder Boote) eingesetzt werden konnten. Bis zur industriellen Revolution blieben die pflanzlichen und tierischen Gerbmittel Haupteinsatzstoffe bei der Lederhaltbarmachung. Erst als im Jahre 1858 von F. Knapp die Chromgerbung entwickelt wurde, verdrängte die mineralische Gerbung die pflanzliche und tierische fast völlig. Im gleichen Zuge wurde die gesamte Lederherstellung immer mehr mechanisiert und ermöglichte so, eine Produktion in industriellem Fertigungsmaßstab durchzuführen [48].

### 3.3 Stationen der Lederherstellung

#### 3.3.1 Lagern/Konservieren

In den seltensten Fällen ist die Möglichkeit gegeben, die nach der Schlachtung anfallende Haut direkt vor Ort zu Leder weiterzuverarbeiten. Weil die anfallenden Häute oder Felle oft über größere Entfernungen von den Schlachthöfen in die Gerberei transportiert werden müssen, ist eine Konservierung bzw. Stabilisierung der frischen Häute unablässig. Die Konservierung bzw. Stabilisierung sorgt dafür, daß bei der Zwischenlagerung bzw. dem Transport der frischen Häute deren Eiweißstruktur durch Bakterien nicht zerstört wird.

Am häufigsten angewandt wird die Konservierung mit Salz. Hierfür wird Kochsalz auf die Fleischseite der Häute bis zum Erreichen eines Gewichtsanteil zwischen 40 und 50 % aufgebracht. Dadurch sinkt der Wassergehalt der Haut unter 12 %, so daß diese nicht mehr fäulnisfähig ist. Als Zusätze werden zuweilen z.B. Soda (Natriumcarbonat) oder Naphthalin beigemischt. Weitere Formen der Salzkonservierung sind die Salzlakenbehandlung, Trockensalzen und Pickeln [61].

In tropischen Ländern werden die fleisch- und fettbefreiten Häute luftgetrocknet, bis sie unter dem Wassergehalt von 12 % liegen und somit lagerbar sind.

Heutzutage wird in Mittel- und Nordeuropa immer mehr dazu übergegangen, die Häute nach der Schlachtung mittels Kühlung (Gefrieren) zu stabilisieren und per Kühlwagen zur Lederfabrik zu transportieren. Dort können diese nach langsamem Temperieren dem Gerbprozeß zugeführt werden. Die Kühlung erfordert einen erhöhten Transportaufwand durch Spezialwagen bzw. Kühlkraftwagen, hat aber den Vorteil, die Salzfrachten im Abwasser der Gerbereien und die Geruchsbelästigungen beim Umladen deutlich zu verringern. Zusätzlich werden die durch Salzkonservierung zum Teil entstehenden Hautschäden (wie Salzflecken, Eisen- oder Kupferflecken) vermieden [52].

#### 3.3.2 Weichen/Wasserwerkstatt

In der Weiche wird der ursprüngliche Wassergehalt und die Geschmeidigkeit der Haut wiederhergestellt. Es sollen das Salz und alle Reste an Schmutz, Dung, Blut sowie lösliche Eiweißstoffe herausgelöst werden. Die Weiche erfolgt in Wassergruben, Weichfässern, Haspeln oder Lattentrommeln und wird in ein- oder zweistufiger Vor- und Hauptweiche geführt. Dem Wasser werden oft oberflächenaktive Netzmittel und Alkalien (z.B. Natronlauge, Soda, Schwefelnatrium) zugefügt, um die Reinigungswirkung zu verstärken und dadurch die Weichezeit, die bis zu sechs Tage betragen kann, deutlich zu verkürzen. Die Weichezeit soll zur Vermeidung von Bakterienwachstum und Fäulnis so kurz wie möglich, aber ausreichend für die weitere Verarbeitung sein [29], [61].

#### 3.3.3 Äschern (Schwitzen/Schwöden)

Das Äschern hat die Aufgabe, die Epidermis (Oberhaut) zu entfernen und die Haare zu lockern, wobei auch das Fasergefüge der Lederhaut gelockert wird. Dies geschieht durch Behandlung mit Reduktionsmitteln, fermentativ oder mit Chemikalien im alkalischen Bereich. Hierbei werden zumeist Mischungen aus Kalk und Natriumsulfid oder Natriumhydrogensulfid

eingesetzt. Das Natriumsulfid reduziert zunächst die schwefelhaltigen Aminosäuren (Cystin) des Keratins, dieses schwächt die Hautstruktur und erleichtert die anschließende alkalische Eiweißhydrolyse. Eine Zugabe von Ätzkalk bewirkt die hydrolytische Spaltung der Präkeratine in der Basalschicht der Oberhaut. Das Verfahren muß grundsätzlich so gewählt werden, daß nur das Keratin angegriffen wird, dabei aber das Kollagengeflecht unbeschädigt bzw. sauber als Blöße erhalten bleibt.

Schwitzen, ein willkürlich herbeigeführter Fäulnisprozeß, führt zur Zerstörung der Epidermis unter vollem Erhalt der Haare. Hierbei wird nicht nur die Epidermis, sondern wegen der schwierigen Kontrollierbarkeit, auch ein Teil der Lederhaut angegriffen. Diese Methode wird nur noch selten bei Fellen mit hochwertiger Wolle (Schaffellen) angewandt.

Für die Gewinnung von wertvollen Haaren bzw. Wolle wird das Schwöden als Verfahren eingesetzt. Man streicht einen Kalkbrei, vermischt mit Schwefelnatrium (oder als konzentrierte Lösung), auf die Fleischseite der Lederhaut. Der Kalkbrei durchdringt die Haut bis zu den Haarwurzeln und macht das Fell so haarlässig [52], [29], [61].

### 3.3.4 Enthaaren/Entfleischen

Das Enthaaren erfolgt durch mechanisches Abschaben der gelockerten Epidermis, komplett mit Haaren oder Wolle von der Lederhaut, mit Hilfe des Haareisens oder dem rotierendem, stumpfen Schabeisen der Enthaarungsmaschine. Anfallende Haare und Wolle dienen als Rohmaterial für die Filzfabrikation bzw. für die Textilindustrie.

Beim Entfleischen entfernt man die für die Ledererzeugung unbrauchbare, gequollene Unterhaut durch streifenartiges Abschneiden von Hand oder durch rotierende, scharfgeschliffene Messerwalzen der Entfleischungsmaschinen. Das hierbei anfallende sogenannte Leimleder wird der Leim- und Gelatinegewinnung zugeführt [61].

### 3.3.5 Spalten

Vielfach sind die Häute zu dick für die weitere Verarbeitung z.B. als Bekleidungsleder, sie müssen deshalb gespalten werden. Das Spalten dient der Einstellung der späteren Lederdicke, zum Ausgleichen von unregelmäßigen Hautdicken und zur Erzeugung von Narben- und Fleischspalt. Dabei wird die Haut auf der ganzen Fläche mittels einer exakt einstellbaren Führungseinrichtung der Bandmesserspaltmaschine horizontal in zwei Schichten zerschnitten. Der Teil zur vormals Oberhaut hin besitzt die charakteristische Narbenschicht und wird als „Narbenspalt“ im Handel später auch als „Voll- oder Glattleder“ bezeichnet. Den zweiten Teil nennt man „Fleischspalt“ oder handelsüblich „Spattleder“, er ist komplett ohne Narbenschicht. Seltener wird die Haut in drei Schichten zerschnitten, wodurch der dazwischenliegende Mittelspalt gewonnen wird. Jedes Spalten vermindert durch Zerschneiden des Hautfasergefüges die Festigkeit des Lederproduktes [61].

### 3.3.6 Entkälken/Pickeln/Beizen

Nach dem Äschern sind in der Haut jede Menge Kalkreste verblieben, welche den Gerbprozeß stark verzögern würden. So werden beim Entkälken zunächst mit Hilfe von intensiven Wässern ungebundene, lösliche Kalk-(Alkali-)Anteile aus der Blöße gewaschen. Durch weitere Säurebehandlung (auch Pickeln genannt), mit verdünnter Salz-, Ameisen-, Essig-

oder Milchsäure werden die Alkalien neutralisiert und die dabei entstehenden Salze ausgewaschen. Eine ungenügende Entkalkung bedingt eine Narbensprödigkeit und inhomogene Gerbung vor allem bei pflanzlichen Gerbstoffen.

Im Anschluß oder häufig zeitgleich zum Entkalken erfolgt die Beize der Blöße. Für viele Lederarten reicht der Aufschluß der Haut im Äscher nicht aus. Dieser wird in der Beize mit speziellen Enzymen (aus tierischen Drüsen, Pilzenzymen) fortgesetzt, um Keratinreste aus dem Narbenbereich und Hautfettreste (Gneist) zu entfernen, sowie Hautfasern weiter aufzulockern. Der Gerbstoff kann damit tiefer in die Lederschichten eindringen und man erhält ein leichteres und weicheres Leder. Häufig werden die Häute vor der Gerbung mit Säuren und Kochsalz gepickelt, um eine konservierende Wirkung zu erreichen [29], [52], [61].

### 3.3.7 Streichen/Glätten

Abschließend an die vorausgegangenen Behandlungen werden noch existierende Reste von Haaren, Fetten und Schmutz von der Lederhaut entfernt. Dieser Arbeitsgang wird entweder von Hand, mit stumpfen Streicheisen auf dem Gerberbaum, oder maschinell, mit stumpfen Schabeisen ausgeführt [61].

### 3.3.8 Gerben

Die Haltbarmachung der vorbereiteten Haut zu dauerhaftem Leder wird durch Gerbung der Blößen erreicht. Der Gerbstoff wird von den Eiweißfasern der Lederhaut aufgenommen bzw. zwischen sie eingelagert, was eine weitere Zersetzung und Fäulnisfähigkeit der Haut verhindert und die Eigenschaften der Blöße verändert.

Zur Gerbung werden chemisch sehr unterschiedliche Stoffe eingesetzt, die gewisse Eigenschaften besitzen müssen. Um in die Bereiche der Elementarfasern und Fibrillen eindringen zu können, dürfen sie nicht zu groß sein und müssen zwei Bindungsmöglichkeiten für eine Vernetzung der Makromoleküle aufweisen [52].

Hierbei kommen verschiedene Verfahren zum Einsatz, z.B. die Gerbung mit pflanzlichen, synthetischen, mineralischen Gerbstoffen oder die Fett-, Sämisch- und Aldehydgerbung. Eine Kombination der vorgenannten Verfahren ist in den verschiedensten Variationen möglich. Durch die einzelnen Gerbarten werden beim Leder unterschiedliche Charaktere erzielt.

#### 3.3.8.1 Pflanzliche Gerbung

Jahrhundertlang wurde zur Lederherstellung vorwiegend die pflanzliche Gerbung neben der Alaun- und Fettgerbung eingesetzt. Heutzutage wird nur noch ein geringer Teil (meist Spezialleder) vegetabil gegerbt.

Früher wurden die Häute in Bottichen und Gruben mit dem Gerbmittel und Wasser in Kontakt gebracht. Hierbei löste sich der Gerbstoff nur langsam aus den Pflanzenteilen heraus, der anschließend in die Faserbündel eingelagert wurde. Diese beiden Prozesse liefen nebeneinander ab und dauerten mehrere Monate, teilweise bis zu einem Jahr bzw. länger. Den Gerbern war es hierbei nicht möglich, die Dauer wesentlich zu beeinflussen. Sie konnten nur bei der Wahl des Gerbmittels variieren. Weil der Gerbstoff sich nach zwei bis drei Monaten verbrauchte, mußten die Blößen in frische Behälter umgefüllt werden.



In der jüngeren Zeit werden fast ausschließlich Konzentrate (bis zu 80 % Gerbstoff) aus Gerbextrakten der Pflanzenteile mit hohen Gerbstoffgehalten eingesetzt, welche auf Plantagen angebaut werden.

Für die pflanzliche Gerbung, auch Loh-, Vegetabil- oder – Rotgerbung genannt, werden sehr unterschiedliche Gerbmittel wie Rinden (z.B. Birke, Eiche, Mimosa), Früchte (z.B. Tara, Valonea, Babul), Blätter (z.B. Sumach, Gallen, Gambir), Hölzer (z.B. Eiche, Eucalyptus, Kastanie) oder Wurzeln (z.B. Badan, Canaigre, Rhabarber) eingesetzt. Je nach Pflanzenteil, Art, Alter und Herkunft der Pflanze schwankt der aktive Gerbstoffgehalt deutlich, er beträgt z.B. in Birkenrinde nur ca. 12 %, hingegen in Mangrovenrinde bis zu 35 %.

Die Durchführung der vegetabilen Gerbung kann nach drei Verfahrenstechniken erfolgen. Einen Zeitraum von drei Monaten bis zu einem Jahr benötigt die „langsame Gerbung“. Hierbei werden die Häute in die Gerblösung der Gruben eingehängt und im Gegenstromprinzip (d.h. von der ältesten zur frischesten Gerbbrühe) in Abstand von 1-2 Tagen in die nächste frische Brühe umgesetzt. Nach zwei bis drei Monaten müssen die verbrauchten Gerbbrühen neu angesetzt werden. Die langsame Gerbung liefert bei großer Qualitätssicherheit Leder von hervorragender Qualität. Bei der „Schnellgerbung“ werden Konzentrate von Gerbstoffen eingesetzt, die Temperatur bis max. 40 °C erhöht und die Blößen im langsam rotierenden Walkefaß in Bewegung gehalten. Dadurch kann die Gerbdauer auf wenige Tage verkürzt werden [29], [52], [61].

Die „beschleunigte Gerbmethode“ ist eine Mischform der beiden Vorgenannten.

### 3.3.8.2 Gerben mit synthetischen Stoffen

Als synthetische Gerbstoffe werden organische Verbindungen bezeichnet, die in ihrer Wirkungsweise den pflanzlichen Gerbstoffen ähneln, jedoch keine exakten künstlichen Nachbauten sind. Vorwiegend handelt es sich um Stoffe, die der Erdölchemie entstammen. Man unterscheidet aromatische Sytane, Harzgerbstoffe, Reaktivgerbstoffe und Polymergerbstoffe (wie z.B. Phenolderivate, Naphthole, Polyaldehyde, Ketone).

In Anwendung und Einsatz sind sie vergleichbar mit pflanzlichen Gerbstoffen und sind ohne grundsätzliche Änderung des Verfahrens einzeln oder kombiniert anwendbar. Je nach Art des Vollgerbstoffes können diese langsamer, schneller, weichmachender oder verfestigender gerben [29], [61].

### 3.3.8.3 Chromgerbung

Bereits im Jahre 1858 wurde von Knapp das erste Chromleder hergestellt, aber erst ein Vierteljahrhundert später kam es in den USA zu einem praktischen, großtechnischen Einsatz von Chrom als Gerbstoff. Dieses Verfahren ist verhältnismäßig schnell und einfach. Die Chromgerbung liefert sehr lichtechte, haltbare, wasserbeständige und reißfeste Lederprodukte.

Zur Unterstützung des Gerbprozesses werden neben Chrom noch bis zu zweihundertfünfzig weitere Chemikalien eingesetzt. Es werden zwei Methoden, das Einbadverfahren und das Zweibadverfahren, angewandt.

Das Einbadverfahren arbeitet mit basischen Chrom(III)-Salzen, man setzt also von Anfang an das gerbende Chrom(III) zu. Das gerberische Verhalten der verschiedenen Chromsalze (Chromsulfat, Chromchlorid, Chromalaun, org. Chromsalze) ist stark unterschiedlich und

beeinflusst maßgebend die Farbe und Beschaffenheit des Leders. In der Abbildung 3.2 ist schematisch die Einbindung des Chrom(III)-Komplexes in das Eiweißgerüst dargestellt. Die gepickelten Blößen werden in rotierenden Walkfässern stufenweise mit immer stärker konzentrierten und basischen Chrom(III)-Salzlösungen behandelt.

Beim Zweibadverfahren hingegen werden die Häute in einer salzsauren Kalium- oder Natriumdichromatlösung getränkt. Danach wird das sechswertige Chromsalz in situ, also auf der Faser, mit Natriumthiosulfat zu einem dreiwertigen, gerbenden Chromsalz reduziert. Gleichzeitig mit der Gerbung erfolgt die Einlagerung von elementarem, kolloidalen Schwefel in die Haut, der bei der Reduktion des Dichromates entsteht. Der Schwefel hat eine gewisse Füllwirkung und verleiht dem Leder einen volleren Griff bei Ausbildung eines feinen Narbenbildes und einen charakteristischen Geruch. Die Zweibadgerbung wird heute nur noch selten für glanzgestoßenes Chevreauleder verwendet.

Durch diese Verfahren verkürzt sich die Gerbzeit, je nach Dicke der Blöße, auf 6 bis 12 Stunden. Die Chromgerbung ist heute das am häufigsten angewandte Gerbverfahren, so entstehen weltweit 90 % aller Leder. Chrom(VI) wird in Deutschland nur noch für ganz wenige Spezialleder eingesetzt, weil es als krebserregend eingestuft ist [29], [52], [61].



Abbildung 3.2: Zweikerniger Chromkomplex im Kollagengerüst [53]

#### 3.3.8.4 Alaungerbung

Die Alaungerbung ist die älteste Art der Mineralgerbung. Hierfür wird Kaliumaluminiumsulfat bereits seit dem Altertum eingesetzt. Diese sogenannte Weißgerbung ist eigentlich keine echte Gerbung, da das Alaun keine dauerhafte Verbindung mit den Eiweißfasern eingeht. Die mit Alaun gegerbten Leder trocknen steif auf und werden erst durch die mechanische Bearbeitung des Stollens weich und geschmeidig. Man kann den größten Teil der eingelagerten Aluminiumsalze wieder einfach auswaschen. Die Behandlung der Blößen erfolgt für einige Stunden in basischer Aluminiumlösung, daraus entsteht das sogenannte Glacéleder.

#### 3.3.8.5 Weitere mineralische Gerbstoffe

Zur Gerbung werden unter anderem noch Eisen(III)-Salze ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), Zirkonium(IV)-Salze ( $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ ), Titansalze ( $\text{TiOSO}_4$ ) oder Polyphosphate eingesetzt. Häufig sind jedoch die damit erzielten Eigenschaften des Leders nicht ausreichend, so daß sie nur in geringem Maße eingesetzt werden [29], [52].

### 3.3.8.6 Aldehydgerbung

Für die Aldehydgerbung werden unter anderem Glutardialdehyd, Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein oder Glyoxal eingesetzt. Die Gerbung erfolgt durch Reaktion der Aldehydgruppe mit den basischen Gruppen des Eiweißkollagens. Der Gerbverlauf ist in hohem Maße vom pH-Wert abhängig. Wird bei Formaldehyd mindestens pH 5 bis 6, am besten jedoch 7 bis 9 benötigt, so beginnt bei Glutardialdehyd die Gerbung bereits ab pH 2,5. Mit Formaldehyd gegerbte Leder sind rein weiß, lichteht, mit feinem Narbenbild und haben ein hohes Wasserbindevermögen (z.B. für Fensterleder). Bei glutardialdehydgegerbtem Leder werden die Weichheit, Waschbarkeit, Schweißechtheit, Alkalieresistenz und die Färbereigenschaften deutlich verbessert [29], [52], [61].

### 3.3.8.7 Fett- oder Sämischgerbung

Die Gerbung mit tierischen Fetten und Ölen, die einen hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren haben, gehört zu den ältesten Gerbverfahren überhaupt. Durch Oxidation der Fettsäuren mittels Luftsauerstoff entstehen einerseits Peroxide, die mit den Peptidgruppen der Haut reagieren können, andererseits Acrolein und andere Aldehyde, die mit der basischen Aminogruppe der Seitenketten des Kollagens unter Quervernetzung reagieren. Zur Beschleunigung der Oxidation können Katalysatoren wie Schwermetallsalze oder konzentrierte Oxidationsmittel (z.B. Wasserstoffperoxid) hinzugefügt werden, wobei letzteres die Gerbwirkung deutlich verschlechtert. Es werden verschiedene Fette z.B. Dorschtran, Waltran, Rüböl sowie Klauenfett eingesetzt, um hauptsächlich Wildhäute von Ziegen, Schafen, Hirschen, Rentieren, usw. haltbar zu machen.

Die Blößen werden mit Tran eingerieben und im rotierenden Walkefaß 2 – 3 Stunden bearbeitet, bis sie kein Fett mehr aufnehmen. Anschließend spannt man die gefetteten Blößen auf einen Rahmen, läßt sie in Wärmekammern mit bis zu 40 °C warmer Luft trocknen, um die Oxidation des Fettes durchzuführen. Zuletzt wird der überschüssige Tran im Faß ausgewaschen und das Sämischleder mit Bleichmittel aufgehellt. Dieses Leder wird für die Herstellung von Handschuhen, Bekleidung, Putz- und Sportartikeln eingesetzt [29], [61].

### 3.3.8.8 Kombinationsgerbungen

Viele der vorgenannten Gerbverfahren kann man untereinander kombinieren, dabei werden die Verfahren nacheinander angewandt. Die Aldehydgerbung wird beispielsweise fast ausschließlich in Kombination benutzt. Dies hat den Sinn, die günstigen Eigenschaften einer Lederart noch zu verstärken und weniger gute zurückzudrängen. Bei gleicher Gerbintensität werden generell die Eigenschaften der zuerst angewandten Gerbung stärker ausgeprägt.

Von Bedeutung sind:

- Chromgerbung - pflanzliche Gerbung

Durch die Chromvorgerbung wird eine Beschleunigung der pflanzlichen Gerbung erreicht. Die Vorteile gegenüber einer reinen Chromgerbung sind der weichere Griff, Fülle und Preßbarkeit. Gegenüber der rein pflanzlichen Gerbung ergibt sich eine größere Festigkeit und Hitzebeständigkeit des Leders. Angewandt wird diese hauptsächlich für Rindbox -, Waterproof - und Feirindleder.

- Pflanzliche Gerbung - Chromgerbung

Sie verleiht pflanzlich vorgegerbtem Leder feinere Narben und mehr Geschmeidigkeit .

- Kombinierte Mineralgerbungen.

Viele Alaun- und Glacéleder werden mit schwachen Chrombrühen nachgegerbt, dadurch werden diese waschbar und bekommen eine waschechte Färbung.

- Aldehydkombinationsgerbung

Formaldehyd läßt sich mit allen übrigen Gerbmitteln einsetzen. Schließt man einer Aldehydgerbung eine Sämischerbung an, so erzielt man bei verkürzter Gerbdauer Neusämischerleder, welches sich durch eine größere Widerstandsfähigkeit auszeichnet. Alaungerbung mit anschließender Formaldehydgerbung erzeugt waschbares Mochaleder [29], [61].

### 3.3.9 Neutralisieren

Als Neutralisation bezeichnet man den Arbeitsgang, bei dem die positiven Ladungen an der Lederoberfläche ganz und im Leder teilweise minimiert werden. Er findet überwiegend erst nach der Gerbung statt, wird aber nach neueren Methoden auch bereits simultan zur Gerbung durchgeführt. Sie fördert ein besseres Abfließen der nachfolgenden Färbe- und Fettungsprozesse und ermöglicht dabei ein tieferes Eindringen der eingesetzten Stoffe in das Leder. Es ist heute die Regel, Neutralisation und Nachgerbung nacheinander in demselben Bad oder sogar gleichzeitig durchzuführen. Für die Neutralisation werden, je nachdem welche Eigenschaften das Produkt erhalten soll, unterschiedliche Chemikalien eingesetzt (z.B. Soda, Natriumhydrogencarbonat, Borax, Natriumsulfit, Natriumformiat) [29], [45], [61].

### 3.3.10 Auswaschen/Bleichen

Leder pflanzlicher Gerbung enthalten zum Teil beträchtliche Mengen löslicher Substanzen, die ungebunden im Fasergefüge eingelagert sind. Um das Leder für die weiteren Behandlungsschritte bzw. danach geschmeidig zu halten, müssen diese ausgewaschen werden.

Bleichen bezweckt das Aufhellen der, durch den Gerbstoff bedingten, Lederfarbe. Je nach Gerbverfahren, wird es in unterschiedlicher Weise durchgeführt. Ein Bleichen ist in der Regel nur für sehr helle Leder bzw. Lederfarben erforderlich. Nach einer pflanzlichen Gerbung erfolgt eine sogenannte „Säurebleiche“ durch aufeinander folgenden Behandlungen mit verdünnten Säurelösungen (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Oxalsäure) und verdünnter Sodalösung. Diese bewirken ein Herauslösen von ungebundenen, dunklen Gerbstoffen. Chromleder wird mit Bildung von weißen Barium- oder Bleisulfatniederschlägen aufgehellt oder mit weißfärbenden, synthetischen Gerbstoffen nachbehandelt. Sämischerleder kann mit Wasserstoffperoxid, Kaliumpermanganat, Natriumperborat, schwefliger Säure oder durch die Sonne gebleicht werden [45], [52], [61].

### 3.3.11 Färben

Grundsätzlich gibt es mehrere Möglichkeiten, die gegerbten Blößen zu färben.

Für bestimmte Lederprodukte ist ein Durchfärben nötig; dazu werden diese im Walkefaß bei ca. 45 - 60° C mit wasserlöslichen Farbstofflösungen in Kontakt gebracht. Bei dieser Gelegenheit werden alle Fasern vom Farbstoff erfaßt und sowohl Fleisch- als auch Narbenseite

gefärbt. Der Farbstoff kann aber auch auf die Oberfläche gebürstet oder aufgesprüht werden. Hierbei bindet sich die Farbe nur an der Narbenseite und die Gegenseite bleibt ungefärbt.

Zum Färben des Leders wird eine Vielzahl von synthetisch erzeugten Farbstoffen verwendet, die sich in saure, basische, substantive Metallkomplex- und Schwefelfarbstoffe einteilen lassen. Hingegen kommen nur wenige, rein pflanzliche Farbstoffe zum Einsatz.

Bei der Deckfarbenzurichtung bringt man einen dünnen Film wasserunlöslicher Farbpigmente am Leder oberflächlich auf. Sie besitzen eine mehr oder minder starke Deckwirkung und können deshalb fehlerhafte Stellen des Leders überlagern. Außerdem werden Wasserbeständigkeit, Glanz- und die Farbtintensität erhöht. Das Verfahren bietet die Möglichkeit zur Schaffung einer künstlichen Narbenschicht z.B. für Spaltleder. Dem Leder werden mittels Spritzpistole ein- oder mehrschichtig Kollodiumdeckfarben (auf Nitrocellulosebasis), Eiweißdeckfarben (Kasein, Albumin) oder Polymerisations-Deckfarben (z.B. Acrylnitril, Styrol) aufgebracht. Bei den Kollodiumdeckfarben sind die Bindemittel lösemittellöslich und bilden dadurch auf der Oberfläche einen zusammenhängenden Film. Heute verwendet man überwiegend Polymer-Deckfarben, die aufgesprüht zu einem wasser- und lösemittelbeständigen Film polymerisieren [45], [52], [61].

Außerhalb Deutschlands werden noch sehr häufig Azo-Farbstoffe eingesetzt, welche krebserregende aromatische Amine (wie Benzidin) abspalten können [48].

Seit September 1996 wurde mit der Novellierung der Bedarfsgegenständeverordnung der Einsatz und der Import von Azo-Farbstoffen beinhaltenden Textilien und Lederartikel, welche krebserzeugende aromatische Amine abspalten können, verboten [39].

### 3.3.12 Fetten

Durch die Fettung mit sogenannten Lickerölen erhält man ein weiches, dehnbares, geschmeidiges und wasserabweisendes Leder. Dies geschieht mit einer wässrigen Emulsion von Ölen und Tranen im Lickerfaß. Etwa eine Stunde verweilt das Leder in der 40 - 50 °C warmen Flotte, um danach etwa 5 – 10 % Fett zu enthalten. Dabei werden Fasern und Fibrillen mit einer schmierenden Fettschicht umgeben, welche ein Zusammenkleben derselben verhindert, sowie dem Leder wieder mehr Elastizität und zusätzlich Schutz vor dem Austrocknen verleihen. Als Lederfettungsmittel werden tierische und pflanzliche Öle, Fette, Wachse, Harze und synthetische Emulsionen eingesetzt [52], [61].

### 3.3.13 Appretieren/Lackieren

Beim Appretieren erfolgt ein Auftragen von Glanz- und Schutzschichten auf die Lederoberfläche zur Verbesserung des Aussehens und gewisser Ledereigenschaften. Es werden Fette (z.B. Stearin, Paraffin), Harze (Schellack), Wachse oder Eiweiße als Appretur von Hand mit Lappen oder Bürste aufgebracht. Lacke auf Leinöl- oder Nitrocellulosebasis sprüht man auf.

### **Mechanisches Zurichten**

Die folgenden Schritte können je nach gewünschter Lederart, in unterschiedlicher Reihung stattfinden. Zum Teil erfolgen sie schon innerhalb des bisher genannten Verfahrensablaufes, werden aber meistens nach dem Färben angewandt.

### 3.3.14 Abwelken/Trocknen

Durch Abwelken oder Abpressen wird der Wassergehalt des Leders mechanisch von ca. 60 % direkt nach den Gerben auf 45 % bzw. 30 % abgesenkt.

Die pflanzlich gegerbten Lederprodukte werden in erster Linie in den Trockenanlagen mit Warmluft langsam getrocknet. Dabei kann bei der Trocknung von gespanntem und geklebtem Leder ein deutlicher Flächengewinn erzielt werden [61] .

### 3.3.15 Falzen/Blanchieren

Hier wird das Leder auf die endgültige Stärke des fertigen Produktes gebracht. Es werden Unebenheiten ausgeglichen und strapazierte Oberflächen einer optischen Verschönerung unterzogen. An der Oberfläche werden dünne Lederspäne mit rotierenden Messern abgeschnitten.

### 3.3.16 Glanzstoßen/Bügeln/Dollieren/Narbenpressen

Unter Druck wird an der Glanzstoßmaschine das Leder geglättet und zum Glänzen gebracht. Zum Entfernen von Falten bzw. Vermindern des Narbenbildes wird das Produkt unter Druck gebügelt. Als Dollieren bezeichnet man leichtes Abschleifen der Oberfläche, um eine samt- oder veloursartige Weichheit z.B. für Futterleder zu erreichen. Durch Narbenpressen wird künstlich ein Narbenbild auf abgeschliffenem Leder oder Spaltleder erzeugt [52], [61].

### 3.3.17 Stollen/Hämmern

Stollen dient zum Geschmeidigmachen von hartem, übertrockneten Leder; das Hämmern bewirkt das Gegenteil, die Verfestigung von zu lockerem Leder.



Abbildung 3.3: Gerberei mit Walkfässer

### 3.4 Handelsübliche Einteilung der Lederarten

[29], [52], [61]

- Altgegerbtes Leder

Nach alter Gerbart in Gruben gegerbtes, lohbares, vorwiegend mit Eichen- und Fichtenrinde bearbeitetes Leder.

- Anilinleder

Mit Anilinfarbstoffen gegerbtes Leder, welches in Deutschland seit Jahren nicht mehr hergestellt wird. Anilinleder ist sehr narbenreines, weiches und geschmeidiges Leder.

- Antikleder

Glattleder wird durch Färbung, Bedrucken oder Besprühen künstlich auf „alt“ getrimmt. Diese Täuschung wird bei Bekleidungs- und Möbelleder angewandt.

- ASA-Leder

Arbeitsschutzleder dienen zur Herstellung von Sicherheitsschuhen, Schutzkleidung, Schürzen, Arbeitshandschuhen. Aus Rinder- oder Schweinehäuten durch Chromgerbung hergestellt, wird durch entsprechende Fettung, Imprägnierung, Zurichtung und Beschichtung Leder mit speziellen Eigenschaften (schwer entflammbar, hydro -, oleophob, abriebfest) erzeugt.

- Batikleder

Zeigt auf der Oberfläche eine Struktur wie bei Batiktextilien und wird durch Spritz- und Farbeffekte erzeugt.

- Blankleder

Ein pflanzlich gegerbtes, mäßig gefettes Rinderleder mit blanker, glänzender Oberfläche, welches für Sättel, Reitzeug, Taschen, Koffer und Möbel eingesetzt wird. Oft naturfarben, d.h. ungefärbt, woher ursprünglich der Name kommt (ungefärbt, blank).

- Boxcalfleder

Das hochwertige Leder mit feinen, fest und gut anliegenden Narben, auch Rindbox genannt, wird z.B. als Oberleder für Schuhe verarbeitet. Es besteht überwiegend aus chrombarem Kalbleder, das eine hohe Reißfestigkeit und Geschmeidigkeit aufweist.

- Carpincho

Bezeichnung für ein Schweinsleder zur Handschuhherstellung

- Chamoisleder

Das Fett- oder Trangegerbte Leder mit gutem Saugvermögen und großer Weichheit wird auch Sämischleder genannt. Es dient vor allem als Fenster- oder Putzleder und für Handschuhe, sowie für Trachtenkleidung, wenn es aus Wildfellen produziert wurde.

- Chevreauleder

Chromgegerbtes, feines, glänzendes Leder, dessen Narbenbild deckfarbenzugerichtet ist.

- Exotisches Leder

Aus Häuten von Krokodilen, Schlangen, Echsen und anderen, zum Teil vom Aussterben bedrohten Tieren. Da die Tiere immer seltener werden, sollte auf den Kauf solcher Leder verzichtet werden. Imitationen werden aus geprägtem Kalb- oder Schafleder hergestellt.

- Glacéleder

Ein weiches, geschmeidiges Spezialleder für Handschuhe und Feinlederartikel. Wird in der sogenannten Glacégare (Alaun, Kochsalz, Eigelb, Öl u.a.) hergestellt und häufig durch Nachchromieren oder mit Formaldehyd waschbar gemacht.

- Juchtenleder

Rötliches, weiches und wasserabweisendes Kalb- oder Rinderleder. Die Blöße wird mit Weidenrinden speziell gegerbt und anschließend stark gefettet.

- Lackleder

Die Häute werden mit einer glänzenden, dünnen Lack-, Firnis- oder Folienschicht überzogen. Bei der Herstellung werden u.a. synthetische Farben, Weichmacher und Lösemittel eingesetzt. Durch die Beschichtung erhält das Leder eine glänzende Oberfläche, welche gewisse Narbenfehler bzw. Unreinheiten überdeckt. Das Produkt wird dadurch undurchlässig für Wasserdampf.

- Mochaleder

Es wird durch Alaungerbung erzeugt und ist auf der Narbenseite tuchartig zugerichtet (geschliffen).

- Nappaleder

Ursprünglich wurde nur sehr weiches, griffiges Glattleder für Handschuhe und Bekleidung so bezeichnet, heute wird auch für andere Verwendungszwecke dieser Begriff angewendet. Vielfach handelt es sich um chromgegerbtes oder glacégares Leder, das pflanzlich nach-



gegerbt sein kann, um eine verbesserte Griffigkeit zu erreichen. Die Narbenseite wird oft mit Kunstharzdeckfarben versehen.

- Nubukleder

Festes, auf der Narbenseite leicht angeschliffenes Schweine-, Kalb- oder Rinderleder mit einer samtartigen Oberfläche. Das in der Regel mittels Chrom - synthetischer oder Alaun - Chrom - Gerbung gewonnene Leder wird für Schuhe, Bekleidung und Möbel eingesetzt.

- Peccary

Bezeichnung für das Leder von wildlebenden, südamerikanischen Wasserschweinen.

- Rauhleder

Aus Kalb- und Rinderhäuten hergestellt und mechanisch geschliffen bzw. aufgeraut. Dieses Material wird überwiegend für Bekleidung (Jacken und Mäntel) verwendet.

- Saffianleder

Unter der Verwendung von Sumach (Blattgerbstoff) gegerbtes Ziegenleder, welches zu einer Produktion feiner Lederwaren mit natürlicher Oberflächenstruktur dient.

- Sämischleder

Das fett- bzw. trangegerbte Leder besitzt eine große Saugfähigkeit und kommt als Fenster-Futter- oder Reithosenleder in Einsatz.

- Veloursleder

Nennt man alle auf der Fleischseite samtartig angeschliffenen Spaltleder bzw. Felle. Das üblicherweise chrom - oder kombiniert gegerbte Kalb- oder Rinderleder ist besonders weich und geschmeidig. Auch narbenbeschädigte Häute können zu Veloursleder verarbeitet werden.

- Wildleder

Von Gemse, Reh, Hirsch, Büffel, Rentier oder ähnlichen Tieren stammendes Fell. Es wird am häufigsten sämisch - oder kombinationsgegerbt sowie auf der Narbenseite nubukartig zugerichtet. Echtes Wildleder ist knapp und teuer, daher gibt es Imitationen aus chromgaren Rinder-, Kälber-, Ziegen- oder Schafhäuten, die man auch als Rauhleder bezeichnet.

### 3.5 Gründe für die Vorherrschaft der Chromgerbung

Chrom(III)-Salze oder auch Chromate gelten in der Lederherstellung als preiswerte Gerbstoffe, die jederzeit und nahezu unbegrenzt zur Verfügung stehen. Im Gegensatz dazu sind pflanzliche Gerbstoffe teurer, da sie oft aufwendig gewonnen und aufkonzentriert werden müssen. Andere Gerbmittel sind teilweise zwar günstiger, erzeugen aber lange nicht die guten Eigenschaften der Chromgerbung.

Auch der Zeitfaktor spricht für die Chromgerbung. Während eine normale pflanzliche Gerbung von 3 bis über 18 Monate beansprucht, selbst das pflanzliche Schnellverfahren mehrere Tage bis Wochen oder Monate dauert, ist die Chromgerbung je nach Blößendicke innerhalb von sechs bis zwölf Stunden abgeschlossen. Dieser deutliche Zeitunterschied ist einer der Hauptgründe für die Dominanz des Chromverfahrens [29], [52], [61].

Bei der Chromgerbung handelt es sich um ein schnelles, einfaches, anpassungsfähiges und rationelles Verfahren, das sich vom Ablauf relativ unkompliziert handhaben läßt. Je „basischer“ die eingesetzte Chrom(III)-Salzlösung ist, um so intensiver wird die erzielte Gerbwirkung. Nur bei zu hohen pH-Werten fällt Chrom als Hydroxid aus (siehe Abbildung 4.1) [29]. Chrom(III) ermöglicht die Erzeugung eines verhältnismäßig leichten und dabei sehr festen und haltbaren Leders, welches trotz seiner porösen Faserstruktur im allgemeinen nur langsam von Wasser durchnäßt wird und unempfindlich gegenüber Schweißeinwirkungen ist [52]. Mit einem Raumgewicht von 0,68 und 1,00 g/cm<sup>3</sup>, gegenüber den 0,78 bis 1,15 g/cm<sup>3</sup> von pflanzlich gegerbtem Leder, ist Chromleder der leichtere Werkstoff z.B. für Schuhe. Das auf ein größeres Porenvolumen (50 – 60 % Vol.) zurückzuführen ist.

Hohe Zug- und Reißfestigkeit ist ein weiterer Vorzug des chromgaren Leders. Diese Eigenschaften verstärken sich mit zunehmendem Fettgehalt. Ein ähnliches Verhältnis gilt für die Dehnbarkeit. Außerdem besitzt es einen hohen Grad an Weichheit und Geschmeidigkeit.

Die Lichtehtheit von Chromleder ist gut bis sehr gut. Dies bedeutet, daß durch Tageslicht kaum Veränderungen an der Färbung entstehen, was besonders für die heutzutage modischen Lederfarben von größter Wichtigkeit ist. Die Lichtehtheit wird mehr von der Lederart und Gerbung als vom Farbstoff bestimmt.

Durch die Chromgerbung wird das Leder sehr wasserbeständig. Selbst gegenüber siedendem Wasser ist es unempfindlich (kochgar) und ein Verleimen oder Schrumpfen ist dabei kaum festzustellen.

Die Schrumpfungstemperaturen sind für Chromleder: 85 – 100 °C, Alaunleder: 50 – 75 °C, Sämischleder: 60 – 70 °C und vegetabilem Leder: 70 – 85 °C.

Leder ist hygroskopisch; sein Wassergehalt hängt stark von der umgebenden Luftfeuchte ab. Bei chromgarem Leder ist die feuchteabhängige Flächenänderung größer als bei anderem Leder. So läßt sich eine höhere Flächenausbeute erzielen. Wiederum ein entscheidender wirtschaftlicher Vorteil gegenüber anderer Gerbarten.

Mit der Kombinationsgerbung oder Semichromgerbung werden zusätzlich noch die Vorteile der anderen Gerbmethode eingebracht. Pflanzliche Nachgerbung macht Chromleder voller, glatter, schwerer, stärker wasserzügig und trockener bzw. strohiger im Griff. In umgekehrter Reihenfolge wird vegetables Leder weicher, milder und gegen Schweißeinwirkung widerstandsfähiger [29], [52], [61].

## 4 Schwermetall Chrom

### 4.1 Eigenschaften

Chrom (chemisches Symbol Cr) ist ein zähes, dehnbares, silberweiß glänzendes, bei Verunreinigungen mit Wasserstoff oder Sauerstoff ein sehr hartes, sprödes Metall mit einer relativen Atommasse von 51,996 g/Mol. Mit einer Dichte von 7,2 g/cm<sup>3</sup> gehört Chrom zu den Schwermetallen und ist in elementarer Form chemisch außerordentlich stabil. Da es sich bei gewöhnlicher Temperatur weder an Luft noch unter Wasser oxidieren läßt, werden vielfach andere Metalle durch Überziehen mit einer dünnen Chromschicht (Verchromen) vor Oxidation geschützt. Sein Name leitet sich vom griechischen „chroma“ = Farbe ab, welches auf die farbige Vielfalt seiner Verbindungen zurückzuführen ist [32], [47].

Als erstes Element der VI. Nebengruppe des Periodensystems kann es in seinen chemischen Verbindungen in den Oxidationsstufen +I bis +VI auftreten (formal auch –I und –II). Neben der Chrom(III)-Form, sind die vom sechswertigen Chrom abgeleiteten Chromate und Dichromate wegen ihrer hohen Oxidationskraft von wichtiger Bedeutung. Die Verbindungen der Oxidationsstufen +I, +IV und +V sind in Lösung unbeständig bzw. bei Anwesenheit von Sauerstoff ist auch die Oxidationsstufe +II wegen seiner stark reduzierenden Eigenschaften sehr instabil [32], [47].

### 4.2 Vorkommen

Chrom kommt ubiquitär vor und ist mit einem Anteil von ca. 0,02 % an der Erdkruste ein relativ häufiges Element (Platz 21) [53]. In der Natur ist es nur in Form von Verbindungen, wie Chromit (Chrom Eisenstein  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \hat{=} \text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) oder Rotbleierz ( $\text{PbO} \cdot \text{CrO}_3$ ) anzutreffen. Bei Chromit, dem wichtigsten Chromerz kann das Eisen durch Magnesium ersetzt und mit Aluminium verunreinigt sein. Die größten Erzlagerstätten befinden sich in Simbabwe, Südafrika, Rußland und der Türkei. Böden enthalten im Allgemeinen 10 bis 90 mg/kg (TS) Chrom, Meerwasser etwa 0,3 µg/L, anthropogen unbeeinflusstes Süßwasser 1 bis 10 µg/L und beeinflusstes bis 100 µg/L [26].

### 4.3 Gewinnung

Das Ausgangsmaterial Chromit wird zur Herstellung des für Stahllegierungen benötigten Ferrochroms, im Hochofen mit Kohle reduziert. Im gewonnenen Ferrochrom beträgt der Chromgehalt 52 bis 75 %. Zur Gewinnung von metallischem Chrom muß das im Chromeisenstein vorhandene Eisen abgetrennt werden. Hierzu führt man das enthaltene Eisen(II)-Oxid in wasserunlösliches  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und gleichzeitig das Chrom(III)-Oxid in wasserlösliches Chromat über. Dieses kann aus der wässrigen Lösung als Natrium- oder Calciumchromat gewonnen bzw. mittels Kaliumchlorid in Kaliumdichromat übergeführt werden. Durch Erhitzen mit Ammoniumchlorid oder Kohlenstoff ist eine Reduktion zu Chrom(III)-Oxid möglich. Für den weiteren Schritt zum metallischen Chrom muß das sogenannte Thermitverfahren mit metallischen Aluminium angewandt werden, da durch Kohlenstoff im erforderlichen Temperaturbereich Carbide gebildet werden. Weiterhin ist eine Gewinnung durch Elektrolyse möglich [32].

## 4.4 Verwendung

Der Hauptanteil des Chroms geht in die Stahlproduktion zur Herstellung von Chromstahl, rostfreiem Stahl und Speziallegierungen. Daneben finden Chrom und seine Verbindungen vielseitige Anwendung in der Industrie: Galvanikbetriebe (Verchromen von anderen Metallen), chemischen Industrie (als Katalysator, Oxidationsmittel, Herstellung von Farben, Pigmenten und Tonbändern), Holzindustrie (Imprägnierung), Bau-, Druck-, Textilindustrie und in Gerbereien (Als Gerbmittel zur Lederherstellung) [26].

## 4.5 Biochemische Wirkungen und Toxizität des Chroms

Als essentielles Spurenelement ist Chrom(III) für den Menschen physiologisch von Bedeutung. Chrommangel führt zu einer Verschlechterung der Glucosetoleranz und Gewichtsverlust. Eine Reihe organischer Chrom-Verbindungen, die zusammen mit Insulin für die Senkung des Blutzuckerspiegels verantwortlich sind, werden als Glucosetoleranzfaktor bezeichnet. Der Mechanismus dieser physiologischen Wirkung von Chrom ist noch nicht endgültig geklärt. Eine tägliche Aufnahme von 50 bis 200 µg Cr für einen Erwachsenen wird nach den Empfehlungen der Deutschen Gesellschaft für Ernährung als ausreichend angesehen.

Chrom scheint auch in den Fettstoffwechsel einzugreifen und das Risiko für Arteriosklerose zu verringern. Generell ist dreiwertiges Chrom wesentlich weniger giftig als die sechswertige Form. Denn Chrom(VI) kann unter anderem leichter die biologische Membranen passieren und in Zellen eindringen. Dabei entstehen kurzlebige Zwischenprodukte anhand von intrazellulären Reduktionen. Diesen wird wiederum eine ausschlaggebende Rolle bei der carcinogenen Wirkung von Chrom zugeschrieben.

Chrom(III) bindet sich leicht an Protein und Nukleinsäuren und aktiviert oder hemmt zahlreiche Enzyme. Als Folge von längerer vermehrter Einwirkung auf den Menschen treten bei diesem in erster Linie Leber- und Nierenschäden auf. Chrom(VI) wirkt sensibilisierend, ist mutagen und carcinogen [3], [26], [57], [63], [64].

### 4.5.1 Akute Toxizität

Vergiftungen durch Chrom kommen heute praktisch nur noch im gewerblichen Bereich vor. Gefährdet sind besonders Berufstätige der Stahl-, Galvanik-, Chemie-, Leder- und Bauindustrie. Nach Verschlucken wasserlöslicher Chromsalze kommt es rasch zu Leibschmerzen, heftigem Erbrechen, blutigen Durchfällen und schwerem Kreislaufkollaps, der tödlich sein kann. So wurde festgestellt, daß z.B. schon eine Aufnahme von weniger als 1 g Kaliumdichromat tödlich wirkt. Dagegen zeigt eine orale Aufnahme von 350 g Chrom(III)sulfat keine akute toxische Wirkung.

Chrom(VI) führt bei Personen, die beruflich bedingt Expositionen von über 2 mg /m<sup>3</sup> CrO<sub>3</sub> in der Luft ausgesetzt sind, zur chemischen Pneumonitis, häufig verbunden mit der Entstehung der sogenannten Chromstaublunge. Die International Agency for Cancer (IRCA) hat Chrom(VI)-Verbindungen, aufgrund der zu beobachtenden erhöhten Lungenkrebshäufigkeit in Zusammenhang mit diesen Substanzen, in die Liste der kanzerogenen Stoffe aufgenommen [26], [70].

#### 4.5.2 Chronische Toxizität

Bei lokaler Einwirkung von Chrom(VI)- Verbindungen auf die Haut, insbesondere bei vorhandenen Hautläsionen, können nichtallergische Geschwüre (Ulcera) mit wallartigen roten Rändern entstehen, die sich ohne Behandlung zu tiefen „Chromlöchern“ entwickeln. In der Regel sind diese Flecken schmerzlos und wenn die Chromeinwirkungen nicht weiter bestehen, verheilen diese nach wenigen Wochen. Der regelmäßige Kontakt mit Chrom(VI)- Verbindungen kann eine Sensibilisierung der Haut und allergische Dermatitis oder Chromat-ekzeme verursachen. Bei bestehenden Chromdermatosen wird oft eine Überempfindlichkeit gegenüber Nickel und Cobalt beobachtet [70].

Bei Inhalation von Chromat- und Dichromatstaub kommt es zur Entzündung der Nasenschleimhaut, diese wurde bei Belastungen von 1 mg/m<sup>3</sup> in der Luft schon nach wenigen Tagen beobachtet. Ferner können nach Inhalation chronische Entzündungen im Nasen- und Rachenraum, Gelbfärbung der Zähne und der Verlust des Geruchs- bzw. Geschmacksinns auftreten [26].

#### 4.5.3 Carcinogenität

Lungenkrebs ist in Deutschland bereits seit 1936 eine anerkannte Berufskrankheit bei Chromatarbeitern. In dieser Berufsgruppe trat nach jahrelangen Expositionen und einer durchschnittlichen Latenzzeit von 27 Jahren gehäuft Lungenkrebs auf. Alle Chrom(VI)- Verbindungen sind als krebserzeugend einzustufen, während durch Chrom(III)- Ionen kein erhöhtes Krebsrisiko für den Menschen besteht [26].

#### 4.5.4 Mutagenität

In verschiedenen Testsystemen (mikrobiologische Untersuchungen, in vivo - und in-vitro – Tests) zeigen Chromate und Dichromate mutagenes (erbgutveränderndes) Potential [70]. Hierbei liefern auch schlecht lösliche Chrom(VI)- Verbindungen ein positives Resultat, wenn sie durch geeignete Hilfsmittel in Lösung gebracht werden. Zytogenetische Untersuchungen an chromatexponierten Personen haben ergeben, daß eine mutagene Wirkung am Menschen nicht ausgeschlossen werden kann. Eine Hypothese besagt weiter, daß die Gentoxizität des Chroms auf die intrazelluläre Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) zurückzuführen ist [26].

#### 4.5.5 Toxikologische Daten

Chrom(III)-Oxid:	LD50 (Ratte, p.o.)	10.000 mg/kg
Chrom(VI)-Oxid:	LD50 (Ratte, p.o.)	80 mg/kg
Chrom(III)-Chlorid:	LC50 (Maus, inhalativ)	31,5 mg/m <sup>3</sup>
Chrom(III):	LC 50 (Daphnien)	1,2 - 58 mg/L
Chrom(VI):	LC 50 (Daphnien)	0,9 mg/L
Chrom(III):	LC 50 (Fisch)	300 -400 mg/L
Chrom(VI):	LC 50 (Fisch)	17 -18 mg/L
Chrom(III):	EC 10 (Algen)	4 mg/L
Chrom(VI):	EC 10 (Algen)	0,3 mg/L

[26], [47]

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich Angaben über die Toxizität von Chrom aufgrund der gravierenden Unterschiede zwischen Chrom(III)- und Chrom(VI)-Verbindungen, unbedingt auf die Wertigkeit (Oxidationsstufe) beziehen müssen. Die Konzentrationen, bei denen Chrom(III) giftig wirkt, liegen um den Faktor 100 –1000 höher als bei Chrom(VI).

So können Chrom(III)-Ionen nur sehr langsam im menschlichen Gewebe durch Diffusion transportiert werden. Dabei ist es ihnen nicht oder nur sehr schwer möglich, durch biologische Membranen hindurchzuwandern. Das Chromation dagegen passiert biologische Membranen relativ rasch, wird aber in biologischen Systemen leicht zu Chrom(III) reduziert. Durch die Reduktion und den damit verbundenen oxidativen Veränderungen von organischen, biochemisch wichtigen Molekülen werden bereits physiologisch schädliche Reaktionen ausgelöst. Das entstandene Chrom(III) neigt gleichzeitig dazu, Komplexe mit Aminosäuren zu bilden (ähnlich der Ledergerbung), bevor der stabile Hydratkomplex des anorganischen Chrom(III)-Ions aufgebaut ist. Die Aminosäurekomplexe können je nach Größe auch durch Membranen diffundieren [70]. Die Mobilität des Chroms in Körper ist stark abhängig von der Oxidationsstufe, dem pH-Wert und dem Redoxpotential. Daraus resultierend kann eine Neubildung von carcinogenem und mutagenem Chrom(VI) nicht endgültig ausgeschlossen werden. Eine Anreicherung von Chrom ist in der Regel bei den Entgiftungsorganen Leber und Niere festzustellen.

#### 4.6 Umweltrelevanz des Chroms

Das Chrom ist mit einem durchschnittlichen Gehalt von 125 mg/kg (TS) in der Erdkruste vorhanden. Für Böden werden Konzentrationen bis zu 100 mg/kg (TS) noch als natürlich angesehen, dabei können je nach Ausgangsgestein die Gehalte zwischen 20 mg/kg (TS) bei Graniten und 1800 mg/kg (TS) bei ultrabasaltischen Magmatiten vorkommen. Im unbeeinflussten Süßwasser sind Konzentrationen von 1 bis 10 µg/L und in Meerwasser unter 1 µg/L zu finden [47]. Diese geringen Konzentrationen im Wasser sind bedingt durch die Neigung, des in der Umwelt hauptsächlich vorzufindenden Chrom(III), schwerlösliche Niederschläge zu bilden (siehe Abbildung 4.1, graues Feld).

In Europa liegen die Chromwerte in der Luft von 1 bis 140 ng Cr/m<sup>3</sup>, wobei das Chrom staub- oder aerosolgebunden vorliegt. So werden jährlich etwa 58.000 t natürlichen (Staub- und Vulkanemission) und nahezu 100.000 t anthropogenen Ursprungs (durch fossile Brennstoffe, Industrieabgase) in die Atmosphäre abgegeben. Das aus Verbrennungsprozessen stammende Chrom kann neben Chrom(III) auch nennenswerte Gehalte an Chrom(VI) enthalten [53].

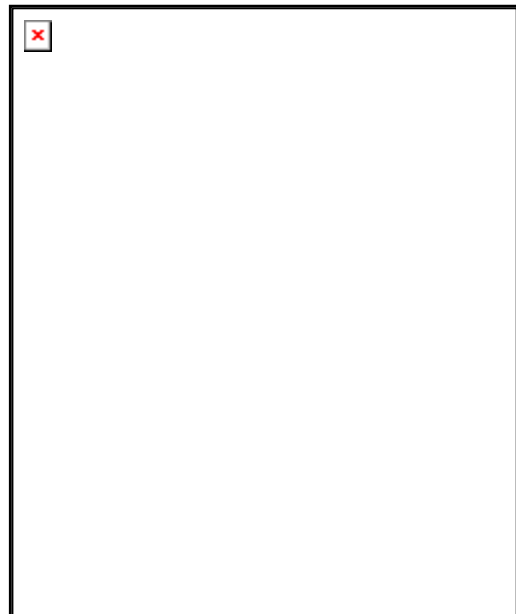


Abbildung 4.1: Oxidationsstufen des Chroms [22]

Außer über den Luftpfad werden die Böden noch durch das Aufbringen bestimmter Düngemittel (z.B. chromhaltiger Thomaskalk aus der Stahlindustrie oder Klärschlamm) mit Chrom belastet. Das mit dem Abwasser eingeleitete oder durch Erosion eingebrachte Chrom findet



## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden von der Firma Merck oder Fluka bezogen. Ihr Reinheitsgrad entsprach in allen Fällen mindestens der Qualitätsstufe per analysis (p.A.). Für die Herstellung von Verdünnungen oder Reagenzlösungen wurde hergestelltes Reinstwasser aus der unter 5.2.6 Seite 28 beschriebenen Anlage verwendet. Die Chemikalien, die im Zusammenhang mit den Chrombestimmungen eingesetzt wurden, wiesen keine meßbaren Chromverunreinigungen auf. Bei den naßchemischen, mikrowellenunterstützten Druckaufschlüssen zur Gesamtchromanalyse wurden Reagenzien mit höherer Reinheit eingesetzt:

- Wasserstoffperoxid-Lösung (w = 30 %) Selectipur - Merck
- Salpetersäure (w = 65 %) Suprapur - Merck

#### 5.1.1 Künstliche Schweißlösungen für die Migration

Die Vorschriften geben künstliche Schweißlösungen mit folgenden Zusammensetzungen an:

- Künstliche alkalische Schweißlösung pH = 8,0 nach DIN EN ISO 105-E04

Je ein Liter enthält,

5 g Natriumchlorid sowie,

5 g Dinatriumhydrogenphosphat-12-hydrat oder 2,5 g Dinatriumhydrogenphosphat-2-hydrat und 0,5 g L-Histidin-monohydrochlorid-1-hydrat,

abschließend wird mit 0,1 mol/L Natronlauge der pH-Wert auf 8,0 eingestellt [20].

- Künstliche saure Schweißlösung pH = 5,5 nach DIN EN ISO 105-E04

Je ein Liter enthält,

5 g Natriumchlorid sowie,

2,2 g Natriumdihydrogenphosphat-2-hydrat und

0,5 g L-Histidin-monohydrochlorid-1-hydrat,

abschließend wird mit 0,1 mol/L Natronlauge der pH-Wert auf 5,5 eingestellt [20].

- Künstliche Schweißlösung nach § 35 LMBG (pH = 8,6)

Je ein Liter enthält,

0,5 g Natriumchlorid sowie,

4,2 g Natriumhydrogencarbonat und

0,2 g Kaliumcarbonat,

der pH-Wert dieser Lösung beträgt 8,6 [1].

Weiter ist in den amtlichen Sammlungen von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG 82.10 noch eine Speichellösung aufgeführt, welche von mir, wegen der zu starken Differenz



vom menschlichen Schweiß (pH = 2,5), nicht angewandt wurde. Es liegen zu dieser Lösung jedoch in der Anlage 10 ältere Ergebnisse für einen Teil der Lederproben vor.

Je ein Liter der Speichellösung enthält,  
4,5 g Natriumchlorid, 0,3 g Kaliumchlorid, 0,3 g Natriumsulfat, 0,4 g Ammoniumchlorid, 3,0 g Milchsäure 90 % sowie 0,2 g Harnstoff,  
der pH-Wert dieser Lösung beträgt **2,5** [1].

### 5.1.2 Photometrische Chrom(VI)-Bestimmung

Reagenzien nach DIN 38405 Teil 24 [12]:

- Diphenylcarbazidlösung

1 g 1,5-Diphenylcarbazid werden in 100 mL Aceton gelöst und mit einem Tropfen Eissessig angesäuert.

Die Lösung ist in eine Braunglasflasche abzufüllen und im Kühlschrank aufzubewahren.

- Phosphorsäure

70 mL o-Phosphorsäure  $\rho = 1,71 \text{ g/mL}$  (85 Gew. %) mit Wasser auf 100 mL auffüllen

- Chrom(VI)-Stammlösung 1

0,3735 g Kaliumchromat  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  p.A. in einem Meßkolben 100 mL mit dest. Wasser lösen und bis zur Marke auffüllen. Die Konzentration beträgt 1000 mg Cr(VI)/L.

- Chrom(VI)-Stammlösung 2

10 mL der Stammlösung 1 in einem Meßkolben 100 mL mit dest. Wasser bis zur Marke auffüllen. Die Konzentration beträgt 100 mg Cr(VI)/L [12].

### 5.1.3 Simultane Chrom(VI)- und Chrom(III)-Bestimmung mittels HPLC

- Eluent: 1.0 mM TBA & 0,5 mM DCTA – Lösung [46]

Je ein Liter enthält,

1,3007 g Tetrabutylammoniumhydroxid (39,9 % Gew.) sowie

0,1822 g trans-1,2-Diaminocyclohexane-N,N,N,N-tetraaceticacid\*Monohydrat und

20 ml Acetonitril,

abschließend wird mit 0,1 mol/L Natronlauge der pH-Wert auf 6,5 eingestellt.

- 5,0 mM DCTA – Lösung [46]

1,8218 g trans-1,2-Diaminocyclohexane-N,N,N,N-tetraaceticacid\*Monohydrat in 1L lösen.

- Chrom(VI)-Stammlösung 1

0,3735 g Kaliumchromat  $K_2CrO_4$  in einem Meßkolben 100 mL mit dest. Wasser lösen und bis zur Marke auffüllen. Die Konzentration beträgt 1000 mg Cr(VI)/L.

- Chrom(VI)-Stammlösung 2

10 mL der Stammlösung 1 in einem Meßkolben 100 mL mit dest. Wasser bis zur Marke auffüllen. Die Konzentration beträgt 100 mg Cr(VI)/L [12].

- Chrom(III)-Stammlösung

0,7696 g Chrom(III)-Nitrat  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$  in einem Meßkolben 100 mL mit dest. Wasser lösen und bis zur Marke auffüllen. Die Konzentration beträgt 1000 mg Cr(III)/L.

## 5.2 Geräte

### 5.2.1 Mikrowellenaufschlußgerät

Die mikrowellenunterstützten naßchemischen Aufschlüsse wurden mit dem Gerät „MLS 1200 mega“ der Firma Büchi durchgeführt. In das Mikrowellengerät kann ein Rotor mit sechs 50-mL-Quarzautoklaven des Typs „QI-40 S II“ eingesetzt werden, die einem maximalen Druck von 90 bar standhalten. Die Aufheizung der Autoklaven geschieht mittels einer gepulsten Mikrowellenstrahlung von maximal 1200 W Leistung, die zeit- und leistungsorientiert programmiert werden kann. Die Druck- und Temperaturverläufe innerhalb der Autoklaven können bei der vorliegenden Geräteausführung nicht verfolgt werden. Zur Kühlung und Absaugung schädlicher Dämpfe diente das Exhaust-Modul „EM – 30“ der Firma Büchi.

Bei diesem Aufschlußverfahren wird die eingestrahelte Mikrowellenenergie durch Ionenleitung und Dipolrotation in Wärme umgewandelt. Das oszillierende Ausrichten und die darauf folgende Relaxation der Dipole erfolgen bei einer Frequenz von 2,45 GHz etwa  $5 \cdot 10^9$  mal pro Sekunde und bewirken so die rasche Aufheizung der Probe. Die Mikrowellenstrahlung wird mit Hilfe eines Magnetrons erzeugt und über einen Wellenleiter in den Ofeninnenraum geleitet. Für die Verteilung der Strahlung sorgen ein Modenrührer, ein Drehteller und/oder eine Drehantenne [60]. Der bei der Erwärmung entstehende Druck erlaubt das Erreichen einer wesentlich höheren Temperatur (z.B. bis 300 °C), welches wiederum einen vollständigen Aufschluß garantiert.

### 5.2.2 ICP-AES

Zur Chrom-Gesamt-Bestimmung mittels induktiv gekoppelter Plasma – Atomemissions-Spektrometrie (ICP-AES) wurde das Gerät „Liberty-Series-II“ der Firma Varian eingesetzt. Die Beschickung des ICP-Atomemissionsspektrometers erfolgte über einen automatischen Probensammler (Varian SPS 5), die erzielten Peaks wurden computerunterstützt aufgezeichnet. Das Analyseverfahren zeichnet sich durch eine weite Meßbreite für Chrom

zwischen 0,04 µg/L und 2000 µg/L aus. Die Auswertung erfolgte anhand der Intensität (Peakhöhe).

Die ICP-AES-Methode gehört zu den energiereichen optischen Atomspektroanalysenverfahren. Dabei wird die Probe bei Temperaturen von 4000 – 6000 °C atomisiert. Zum Erreichen dieser sehr hohen Temperaturen, welche von keinem Werkstoff bestanden werden, sind sehr spezielle konstruktive Anforderungen an das Analysengerät notwendig. Die Atomisierung erfolgt am Ende einer mit Argon stark durchströmten Quarzröhre. Dort ist eine wassergekühlte Induktionsspule angebracht. Durch diese wird mit Hilfe eines Hochfrequenzgenerators (2 kW bei 27 MHz) das Argon ionisiert und die dabei entstandenen Ionen und Elektronen werden mittels eines fluktuierenden Magnetfeldes auf einer Kreisbahn gehalten, der Widerstand gegen diese Bewegung führt zur ohmschen Aufheizung. Die im sogenannten Plasma erzeugten Temperaturen erfordern eine gute Kühlung für die umgebenden Materialien, welche anhand eines tangential an der Wandung entlang streichenden Argonstromes erreicht wird. Das Plasma besitzt einen weißglühenden, undurchsichtigen Kern mit flammenähnlicher Spitze und relativ einheitlichem Temperaturquerschnitt. Dort wird die Probe in inerter Umgebung für etwa 2 ms Temperaturen von 4000 bis 8000 °C ausgesetzt [58].

Das induktiv gekoppelte Plasma (engl. inductively coupled plasma, ICP) zeigt gegenüber den Flammen- und elektrothermischen Verfahren mehrere Vorteile. Zum einen die geringe gegenseitige Störung der Elemente. Das ist eine direkte Folge der höheren Temperaturen. Des weiteren ist es möglich, wegen der guten Anregungsbedingungen, simultan Spektren von dutzenden Elementen aufzuzeichnen, welches für die Mehrelementanalyse bei geringen Probemengen bedeutsam ist. Ein anderer Vorteil ist die Bestimmung geringer Konzentrationen von Bor, Phosphor, Wolfram, Uran, Zirkon und Niob. Diese neigen dazu hitzebeständige Verbindungen zu bilden. Außerdem kann bei der Plasmamethode in Konzentrationsbereichen von mehreren Zehnerpotenzen gemessen werden. Mit anderen spektroskopischen Verfahren sind nur ein bis zwei Potenzen möglich. Gegenüber der Bogen- und Funkenemissionsspektroskopie zeichnet sich das ICP durch höhere Reproduzierbarkeit und bis zu einem Faktor 10 besseren Wiederholungsgenauigkeit aus [58].

### 5.2.3 UV / VIS-Spektrometer

Bei dem eingesetzten UV / VIS-Spektrometer des Typs „Lambda 11“ der Firma Perkin-Elmer handelt es sich um ein scanfähiges Einstrahlgerät, daß sowohl für den UV- als auch für den sichtbaren Spektralbereich jeweils eine eigenständige Strahlungsquelle besitzt. Der Spektralbereich erstreckt sich von  $\lambda = 200 - 900$  nm. Zu den Kalibrierungen wurde neben der 10-mm-Quarzküvette teilweise auch die Größe 40 mm eingesetzt. Für die Bestimmung in den Probeneluat hat sich dies auf die 10-mm-Küvette beschränkt.

### 5.2.4 Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC)

Das verwendete Hochleistungs-Flüssigchromatographiesystem bestand aus folgenden Komponenten: 4-Kanal-Online Degaser des Typs „234“ der Firma SunChrom; 3-Kanal-Gradientenformer des Typs „Spectroflow 430 Gradient Former“ der Firma ABI Analytical Kratos Division; 2-Kolben-Pumpe des Typs „400 Solvent Delivery System“ der Firma Applied Biosystems; Autosampler des Typs „MARATHON“ der Firma Spark Holland mit 20 µL-Probenschleife; Trennsäule des Typs „Nucleosil ET 250/4 10C18“ der Firma Macherey & Nagel;

2-Strahl-Detektor des Typs „759A Absorbance Detector“ der Firma Applied Biosystems mit einem Spektralbereich von  $\lambda = 190 - 700 \text{ nm}$  und jeweils einer eigenständigen Strahlungsquelle für den UV- sowie den sichtbaren Spektralbereich; 2-Kanal-Integrator des Typs „C-R5A Chromatopac“ der Firma Shimadzu.

### 5.2.5 pH-Meter

Zum Einstellen des pH-Wertes von den künstlichen Schweißlösungen nach DIN EN ISO 105-E04 bzw. zur Kontrollmessung in den Eluaten mit VE-Wasser wurde ein pH / Ion -Meter vom Typ „pMX 2000“ der Firma WTW eingesetzt. Dieses Meßgerät verfügt über eine automatische Temperaturkompensation für Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen. Als Elektrode diente eine Einstabmeßkette des Typs „50“ der Firma WTW.

### 5.2.6 Reinstwasseranlage

Zur Gewinnung von Reinstwasser für den Einsatz in der Analytik diente zur Wasservorreinigung ein Reinstwassergewinnungssystem des Typs „Seradest SD“ der Firma Seral mit einem nachgeschalteten Reinstwassergewinnungssystem des Typs „Seralpur PRO 90 CN“. Letzteres enthält die Reinigungsstufen Aktivkohle, Ionenaustauscher, Adsorberharz und Sterilfilter. Das gewonnene Wasser erzielt eine Endleitfähigkeit von  $< 0,05 \mu\text{S/cm}$ , welches einen Einsatz in der HPLC und in der ICP-AES erlaubt.

### 5.2.7 Eingesetzte Geräte: Probenaufschluß zur Gesamtchrombestimmung

- elektronische Analysenwaage (Ablesegenauigkeit von 0,0001 g); Satorius BP 210 S
- Pinzette
- Schere
- Wägeschiffchen
- Druckaufschlußbomben (aus Quarzglas, 1\* aus Teflon)
- Eppendorfpipette 1 mL
- Mikrowellenaufschlußgerät; MLS 1200 mega mit EM - 30
- Meßkolben 50 mL
- Schnellfiltriertrichter
- Rundfilter  $\varnothing 9 \text{ cm}$ , Blauband; Schleicher & Schüll, Typ „589<sup>3</sup>“

### 5.2.8 Eingesetzte Geräte: Migrationsversuche zur Chromspeziesbestimmung

- elektronische Analysenwaage (Ablesegenauigkeit von 0,0001 g); Satorius BP 210 S
- Schnittmesser, Schneidevorlage
- Uhrglas, Pinzette
- Petrischale 70 mm aus Glas mit Glasdeckel
- Dispensette 30 mL
- regulierbarer Wärmeschrank (Einstellbereich bis  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ), Memmert
- Kolbenhubpipette 5 – 10 mL
- Zentrifuge, Firma Hettich

### 5.2.9 Eingesetzte Geräte: Photometrische Chrom(VI)-Bestimmung

- Spektralphotometer, Perkin-Elmer Lambda 11 mit Drucker
- Küvetten 10 und 40 mm
- Bechergläser 50 mL oder Ähnliches
- 5 mL Pipette
- Eppendorfpipette 0,1mL mit Spitzen

### 5.2.10 Eingesetzte Geräte: Bestimmung des Wassergehaltes

- vorgetrocknete Uhrgläser (bei  $102 \pm 2$  °C mehrere Stunden getrocknet)
- regulierbarer Wärmeschrank (Einstellbereich bis 140 °C), Firma Memmert
- elektronische Analysenwaage (Ablesegenauigkeit von 0,0001 g); Satorius BP 210 S
- Pinzette
- Exsikkatoren (mit Silicagel als Trocknungsmittel)

### 5.3 Bestimmung des Gesamt-Chromgehaltes in den Lederproben

#### 5.3.1 Probenaufschluß für Gesamtchrom am ICP-AES

Es wurden etwa 250 mg Leder auf 0,0001 g genau an der elektronische Analysenwaage abgewogen und in die Druckaufschlußglasgefäße übergeführt. Dazu sind mehrere kleine Lederschnitzel an verschiedenen Stellen der Lederprobe entnommen worden, in möglichst viele Stücke zerkleinert, um einen nahezu homogenen Aufschluß zu erhalten.

Dem Leder wurden jeweils 1 mL Salpetersäure 65% suprapur und 3 mL Wasserstoffperoxid 30 % selectipur zugegeben. Die Druckbomben werden verschlossen und im Mikrowellenaufschlußgerät mit einem entsprechenden Programm aufgeschlossen.

Zu Beginn der Untersuchungsreihe galt es, ein geeignetes Programm für die Leder-aufschlüsse zu finden. Es wurden jeweils die ersten drei Proben in Doppelbestimmung mit den Programmen 1 und 2 aufgeschlossen, welche in folgende Zyklen strukturiert sind:

Step	Programm 1		Programm 2	
	t: Minuten	p: Watt	t: Minuten	p: Watt
1	6:00	250	5:00	250
2	1:00	0	1:00	0
3	4:00	400	4:00	400
4	1:00	0	1:00	0
5	2:00	500	4:00	500
6	1:00	0	1:00	0
7	2:00	600	4:00	600
8	1:00	0	1:00	0
9	2:00	700	4:00	700
10	5:00	0	10:00	0
Vent	10:00	---	10:00	---
Gesamtzeit	35:00		45:00	

Tabelle 5.1: Programmzyklen des Mikrowellengerätes

Wie die Tabelle 5.1 zeigt, wird Programm 2 mit mehr Energieeinsatz und somit auch mit höheren Temperaturen gefahren, was zu einem vollständigen Aufschluß führt.

Die Ergebnisse (siehe Anlage 2) zeigten kaum Abweichungen. Daher wurde sich letztlich, unter Einbeziehung des optischen Eindrucks der erhaltenen Aufschlußlösungen, zugunsten von Programm 2 entschieden.

Nachdem die aufgeschlossenen Proben abgekühlt waren, wurden diese in 50-mL-Meßkolben filtriert und bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösungen wurden anschließend in PE-Flaschen umgefüllt und dort bis zur Analyse am induktiv gekoppelten Plasma-Atomemissions-Spektrometer (ICP-AES) gelagert.

### 5.3.2 Kriterien an das Aufschlußverfahren

Für die Ermittlung des Gesamtchromgehaltes in Leder gibt es die DIN 53309 „Bestimmung des Chromoxidgehaltes“ - Prüfung von Leder aus dem Jahre 1968. Das in dieser Norm beschriebene Aufschlußverfahren mit konzentrierter Schwefelsäure und Perchlorsäure bzw. Ammoniumperchlorat sowie die anschließende Titration des entstandenen Chrom(VI) mit Eisen(II)-Sulfat-Lösung [15], kann heute nicht mehr als Stand der Analysetechnik angesehen werden. In der modernen Spurenanalytik werden an das Aufschlußverfahren folgende Anforderungen gestellt:

- Der Aufschluß soll vollständig sein, d.h. anorganische Komponenten vollständig in Lösung zu bringen und organische Stoffe vollständig zu mineralisieren.
- Veraschungsrückstände sollen sich in einem Minimum an Säuren komplett lösen.
- Das Verfahren soll einfach durchzuführen sein, ohne großen Arbeits- und Geräteaufwand.
- Der Aufschluß soll im Rahmen der gesamten Untersuchung optimiert werden.
- Zur Vermeidung systematischer Fehler sollen z.B. indifferente Gefäße (vorzugsweise Quarzglas) und hochreine Reagenzien in geringen Mengen eingesetzt sowie Kontaminationen über Luft durch Reinräume unterbunden werden. Verluste durch Verflüchtigung und Adsorption sind mittels Maßnahmen wie geschlossene Systeme, niedriger bzw. schonender Aufschlußtemperaturen oder inerter Gefäße einzuschränken [60].

Unter diesen Gesichtspunkten wurde sich an dem für die Bodenanalytik inzwischen üblichen Totaldruckaufschlußverfahren im Mikrowellengerät orientiert. Dieses ermöglicht einen schnellen, unkomplizierten und vollständigen Aufschluß unter Einsatz von sehr geringen Probe- und Chemikalienmengen.

### 5.3.3 Analytische Bestimmung von Gesamtchrom mit ICP-AES

In den Aufschlüssen der chromgegerbten Ledersorten war mit höheren Konzentrationen an Chrom zu rechnen. So wurden diese vor der Analyse am ICP-AES (Varian Liberty Series-II), trotz dessen großen Meßbereiches, um den Faktor 10 verdünnt. Bei den rein pflanzlich gegerbten Proben konnte auf die Verdünnung verzichtet werden, weil hier nur mit dem natürlichen Chromgehalt der Haut zu rechnen war. Als Standards für die Kalibrierung des ICP-AES dienten die aus einer Chrom-Stammlösung ( $c = 1000 \text{ mg/L}$ ) hergestellten Verdünnungen mit den Konzentrationen 1, 5, 10 und 20 mg Cr/L. Es wurde zu jeder Kalibrierung noch ein Leerwert und ein Referenzwert **CRM 005-050** (aus der Klärschlammanalytik) von 41,3 ppm in einer Verdünnung 1:100 mit einbezogen (siehe auch Anlage 4). Gemessen wurden die Aufschlüsse bei einer Wellenlänge von **276,654 nm**. Alle Analysenprotokolle mit den zugehörigen Kalibrierungen und Referenzwerten der Gesamtchrombestimmung durch Totalaufschluß, sind in der Anlage 3 dargestellt. Die weitere Berechnung der Gehalte an Gesamtchrom (mg/g) bzw. Chromoxid (%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ist der Anlage 2 zu entnehmen. Die Ergebnisse werden in Kapitel 6.1 Seite 43 beschrieben.

## 5.4 Migrierbares Chrom(III) und (VI) aus Leder durch künstlichen Schweiß

### 5.4.1 Migrationsversuche bei Lederproben

Resultierend aus den vorhandenen Literaturangaben und praxisbezogenen Vorüberlegungen wurde bei der Durchführung folgendermaßen vorgegangen:

Die auf 50 mm \* 50 mm zugeschnittenen Prüflinge werden an der Analysenwaage auf 0,0001 g abgewogen und in die Petrischalen gegeben. Das Leder wird mit jeweils 30 mL, der unter 0 (Seite 24) aufgeführten, künstlichen Schweißlösungen nach DIN EN ISO 105 – E04 versetzt und zu Beginn der Migration in zehn Kreisbewegungen leicht geschwenkt. Einige der Lederarten zeigen die erste Zeit ein wasserabweisendes Verhalten, so daß die Probe wegen der geringeren Dichte oben schwimmt. Spätestens nach 40 Minuten haben sich die Testflächen benetzt bzw. vollgesaugt, diese anfänglichen Benetzungsschwierigkeiten wurden bei der Eluierdauer nicht gesondert berücksichtigt. Jede weitere Stunde werden die Prüflösungen in zehn kreisförmigen, teilweise gegenläufigen Bewegungen annähernd homogenisiert. So kann das an der Grenzzone Leder / Schweißlösung entstehende Konzentrationsgefälle ausgeglichen werden. Die Petrischalen werden für sechs Stunden im Wärmeschrank im Dunkeln gelagert und nur zum Schwenken kurzzeitig diffusen Raumlicht ausgesetzt. Nach dem letztem Homogenisieren wird das Eluat möglichst vollständig abpipettiert und die etwa 22 bis 23 mL in 50 mL Weithalsflaschen zur weiteren Behandlung und Lagerung übergeführt. Der Verlust von 7 bis 8 mL Prüflösung ist bedingt durch die Flüssigkeitsaufnahme des Leders und der Oberflächenbenetzung der Petrischale. Verdunstungsverluste sind wegen den Abdeckungen auszuschließen. Es wurde nicht, wie bei den meisten analytischen Verfahren, ein aliquoter Teil (z.B. 10 mL) abgenommen und auf definiertes Maßvolumen (z. B. 50 mL) ergänzt, damit die Empfindlichkeit nicht weiter verringert wird. Angesichts der gerade im sauren Schweiß sehr rasch abnehmenden Chrom(VI)-Konzentration ist es erforderlich, die Lösung unmittelbar nach der Extraktion zu analysieren.

Kurzbeschreibung:

- ca. 1,5 bis 3 g Lederprobe mit einer Größe von 50 mm \* 50 mm,
- 30 mL Prüflösung,
- Migrationstemperatur von 40 °C (überwiegend dunkel),
- Eluierdauer 6 Stunden (Probe zu Beginn und jede weitere Stunde durch 10 Kreisbewegungen schwenken),
- möglichst vollständiges Abpipettieren des Eluates

### 5.4.2 Eluatvorbereitung für die Analysen am Photometer und ICP-AES

Die zum Teil sehr stark gefärbten Migrationslösungen waren zusätzlich noch mit Lederpartikeln aus dem Schnittkantenbereich bzw. der Spaltseite verunreinigt, welches auf jeden Fall eine Filtration notwendig gemacht hätte. Da sich damit jedoch bezüglich der Verfärbung keine Verbesserung gezeigt hätte, wurde ein Behandlungsverfahren aus der Bodenuntersuchung aufgegriffen. In der DIN 19734 „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Chrom(VI) in phosphatgepufferter Lösung“ wird zur Extraktion des Bodens die phosphatgepufferte Lösung (pH = 8,0) mit Aluminiumsulfat-Lösung versetzt und anschließend zentrifugiert [10]. Durch das Fällen mit Aluminiumhydroxid und dem anschließenden Zentrifugieren werden zum einen



die Lederfeinstpartikel gebunden, sowie weiterhin eine teilweise Entfärbung erzielt. Die Probenbehandlung hat eine positive Auswirkung für die abschließende Photometrie.

Ebenso wie für die Chrom(VI)-Bestimmung ist auch für den Gesamt-Chromgehalt eine Vorbehandlung notwendig. Vorrangig die alkalischen Lösungen, aber auch das saure Eluat müssen mit einer minimalen Menge konz. Salpetersäure (50  $\mu$ l) angesäuert werden, damit eluiertes Chrom(III) sich nicht als Hydroxid oder Komplex bis zur Analyse niederschlägt. Weiter müssen die Proben von Lederfeinstpartikel durch Filtration oder Zentrifugieren befreit werden.

Alle diese Behandlungsschritte wurden auch bei den Standards bzw. den Blindproben durchgeführt, um eventuell verändernde Einflüsse zu berücksichtigen.

#### 5.4.3 Analytische Bestimmung von migrierbarem Gesamtchrom mit ICP-AES

Für die Bestimmung des migrierten Gesamt-Chromgehaltes wurde das auf Seite 26 unter 5.2.2 beschriebene ICP-AES-Verfahren angewandt und in Anlehnung nach 5.3.3 auf Seite 31 ausgeführt. Einzig die Verdünnung um den Faktor 10 ist bei den migrierten Chromkonzentrationen generell nicht mehr nötig.

Der migrierte Chrom(III)-Gehalt wurde durch Berechnung ermittelt, nachdem eine direkte Bestimmung mittels der unter 5.3.3.2 beschriebenen Methode, wegen zu starker Matrixprobleme für die Lederprüfung nicht geeignet war.

#### 5.4.4 Photometrische Bestimmung von Chrom(VI)

Die Analyse von Chromat erfolgte in Anlehnung an der in den Deutschen Einheitsverfahren aufgeführten DIN 38405 Teil 24, photometrisch mittels 1,5-Diphenylcarbazid. Dabei wurden wegen der einzuhaltenden Empfindlichkeit des gesamten Verfahrens mit deutlich geringeren Volumina gearbeitet als in der DIN 38405 Teil 24 vorgegeben. Entsprechend der Probenvolumen wurden auch die Reagenzienmengen reduziert, diese Bedingungen wurden auch für die Kalibrierung beibehalten. Chrom(VI) reagiert je nach Umgebungsbedingungen mehr oder weniger schnell zu Chrom(III), indem es reduziert wird. Im saureren Milieu läuft die Reduzierung bei entsprechenden vorhanden Reaktionspartnern wesentlich schneller ab als im Alkalischen. Aber auch dort sind, zeitabhängig, unterschiedlich hohe Verluste zu verzeichnen. Diese Tatsache macht es unbedingt erforderlich, Chrom(VI) so rasch wie möglich zu analysieren. Demnach wurden die Analysen noch am selben Tag im Anschluß an die Migration nach folgenden Schritten durchgeführt:

Es werden 10 mL der vorbehandelten Eluate bzw. Blindproben in die Bechergläser oder Ähnliches pipettiert. Den Proben werden nun 0,2 mL Phosphorsäure zupipettiert und homogenisiert, unmittelbar im Anschluß wird zügig die ermittelte Leerwert-Extinktion ( $\lambda = 550$  nm) der jeweiligen Probe notiert. Bei den zum Teil stark gefärbten Eluaten ist dies ein unverzichtbarer Vorgang und das Messen nach Zugabe der Phosphorsäure berücksichtigt eine mögliche Farbveränderung. Ohne weitere Verzögerungen werden den Proben nochmals je 0,2 mL der Diphenylcarbazidlösung zugegeben und homogenisiert. Frühestens nach fünf Minuten der letzten Zugabe können die Lösungen bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 550$  nm mittels einer 10 mm Küvette wie auch beim Leerwert gegen Wasser photometriert werden. Die Intensität der chromatbedingten Färbung bleibt für mindestens 30 Minuten unverändert. Zur Steigerung der Empfindlichkeit wäre auch eine Messung mittels einer 40 mm Küvette möglich gewesen.

Die Kalibrierungen haben mit beiden Größen stattgefunden. Jedoch waren die Leerwert-Extinktionen mit 40 mm bei einem Großteil der Eluate an die Grenze des vernünftig Meßbaren gestoßen, so daß das komplette Untersuchungsprogramm anhand von 10 mm Küvetten gemessen wurde.

Die Kalibrierung des Verfahrens erfolgte jeweils anhand von frisch hergestellten Standardlösungen mit Konzentrationen von (0,004), 0,005, 0,010, 0,020, 0,040, 0,050, 0,100, 0,200, 0,400, 0,500, 1,000 und 2,000 mg Cr(VI)/L. Diese Standardreihen wurden entsprechend in den jeweiligen Migrierlösungen wie saurem oder alkalischen Schweiß, Schweiß nach § 35 LMBG oder entmineralisiertem Wasser angesetzt, um Veränderungen zu berücksichtigen. Danach wurde wie bei den Proben vorgegangen, d.h. zunächst eine Probenvorbereitung mit Aluminiumsulfat und anschließendem Zentrifugieren, nach Zugabe der Phosphorsäure werden die Leerwerte gemessen und nach weiterem Zupipettieren der Diphenylcarbazidlösung wurden fünf Minuten später die Absorptionen gemessen. Durch das gleiche Vorgehen bei Proben, Blindproben und Standards sollen systematische Fehler minimiert werden. Eventuelle Störungen oder Veränderungen durch die Migrierlösung bzw. Vorbehandlung werden so berücksichtigt. Die Kalibriergeraden sind sowohl mit 10 mm als auch mit 40 mm Küvetten erstellt worden, letztere fanden bei der Probenauswertung keine Anwendung. In der Anlage 16 ist für jede Migrationslösung jeweils eine Kalibrierung exemplarisch dargestellt.

Kurzbeschreibung:

- 10 mL Eluat, Blindprobe oder Standard,
- 0,2 mL Phosphorsäure (sofort Leerwerte messen),
- 0,2 mL Diphenylcarbazidlösung,
- nach 5 Minuten mit 10 mm Küvette bei 550 nm photometrieren,
- Färbung bleibt 30 Minuten stabil.

Die Berechnung erfolgte anhand der Steigungen unter Berücksichtigung des Achsenabschnittes, welche jeweils durch Kalibrierung ermittelt wurden. Wegen der zum Teil hohen Eigenfärbungen der Ledereluat wurden, nach Vorbild des Lederinstitutes „Gerberschule Reutlingen“, die Proben erst ab einer Extinktionsdifferenz  $\geq 0,02$  zur Auswertung herangezogen. Die Extinktionen von Proben  $< 0,02$  wurden aus folgenden Gründen „kleiner Nachweisgrenze“ zugeordnet. Die Eigenfärbung der Eluate wurden erst unmittelbar vor Zugabe des letzten Reagenzes (1,5-Diphenylcarbazid) gemessen, jedoch kann nicht ganz zweifelsfrei im untersten Bereich der verändernde Einfluß festgestellt werden. Außerdem ist mit der 0,02 Extinktionsgrenze zugleich die dreifache Standardabweichung der Blindproben berücksichtigt und schließt eventuelle Trübungsschwankungen nach dem Zentrifugieren aus.

Dieser pauschale Sicherheitsabschlag bedeutet zwar eine Minderung der Empfindlichkeit, jedoch kann ab der Extinktionsdifferenz 0,02 zusätzlich mit dem Auge sichtbar, die reaktionsbedingte Verfärbung qualitativ erfaßt werden. Trotz der abzuziehenden Extinktionsdifferenz liegt die Nachweisgrenze je nach Einwaage (abhängig Flächengewicht der Proben) mit 0,35 bis 0,7 mg/kg sehr niedrig.

$$\text{mg Cr(VI)/kg} = (\text{Extinktionsdifferenz} - \text{Achsenabschnitt}) / \text{Steigung} * \frac{30 \text{ mL} * 1000 \text{ g}}{1000 \text{ mL} * \text{Einwaage in g}}$$

Gleichung 1: Berechnung für die photometrische Bestimmung von migrierbarem Chrom(VI)

## 5.4.5 Simultane Chrom(VI)- und Chrom(III)-Bestimmung mittels HPLC

### 5.4.5.1 Probenvorbereitung zur Speziesanalytik am HPLC

Die Lederproben wurden wie unter Kapitel 5.4.1 auf Seite 32 beschrieben extrahiert, dabei wurden nicht nur die Schweißlösungen nach DIN EN ISO 105-E04 eingesetzt. Für eine Auswahl an Proben mit hohen migrierbaren Chrom(VI)-Werten, wurde zusätzlich die Migrationsversuche mit der künstlichen Schweißlösung nach § 35 LMBG (siehe 0 Seite 24) und mit entmineralisiertem Wasser durchgeführt. Anlaß hierzu waren die sehr hohen Chloridgehalte in den erstgenannten Eluaten, welche, unter den gegebenen Bedingungen, nicht zu behebbende Störungen hervorriefen (Erläuterung unter 5.4.5.3). Es galten für die zusätzlichen untersuchten Migrationen die gleichen Randbedingungen wie bei den übrigen Extraktionen.

Die gewonnen Eluate wurden durch Filtration von Partikel befreit. Anschließend wurde 1 mL der Lösung in einen 10 mL-Meßkolben pipettiert, mit 5 mL der 5,0 mM DCTA-Lösung versetzt und 15 Minuten bei 60 °C im Wasserbad erwärmt. Die Zugabe von DCTA bewirkt eine Komplexbildung mit Chrom(III), wodurch eine Detektion (Feststellung) der dreiwertigen Form erst möglich gemacht wird. Die Erwärmung auf 60 °C beschleunigt den Komplexierungsvorgang. Nach abschließendem Temperieren auf 20 °C wurden der Meßkolben aufgefüllt, umgeschüttelt und die resultierende Lösung unter Anwendung der HPLC analysiert [46].

Der Komplexierungsvorgang wurde für die Kalibrierung im gleichen Ablauf nur mit den Standardlösungen durchgeführt.

### 5.4.5.2 Methodenparameter für die HPLC

- Eluent: Acetonitril (2 % vol.)  
DCTA (c = 0,5 mmol/L)  
TBAOH (c = 1,0 mmol/L)  
wird mit Natronlauge 0,1 mol/L auf pH = 6,5 eingestellt.
- Trennsäule: „Nucleosil ET 250/4 10C18“ der Firma Macherey & Nagel
- Flußrate:  $v = 1,0$  mL/min
- Probenschleife: 20  $\mu$ L
- Detektorwellenlänge:  $\lambda = 210$  nm
- Kalibrierlösungen:  $\beta = 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10$  und 20 mg Cr(VI)/L  
 $\gamma = 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10$  und 20 mg Cr(III)/L

### 5.4.5.3 Chrom(VI)- und Chrom(III)-Bestimmung mittels HPLC

In Anlehnung an eine Veröffentlichung von PADARAUSKAS und SCHWEDT [46] wurde die Spezifikation von Chrom(III) und Chrom(VI) mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie durchgeführt. Die simultane Analyse wird erst nach der Komplexierung von Chrom(III) mit DCTA möglich. Dem entsprechend wurden alle analysierten Proben und Standardlösungen wie unter 5.4.5.1 beschrieben vorbehandelt.

Die komplexierten Lösungen werden an dem unter 5.2.4 genannten Gerätesystem mittels Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) analysiert. Vorbereitend zur Ermittlung der optimalen Systemparameter wurde eine Serie an Chrom(VI)-Standards gemessen. Dabei zeichneten sich im Vorfeld Störungen durch Verunreinigungen (wie Nitrat, Chlorid oder Sulfat) ab. So wurde erkannt, daß durch die hohen Chloridgehalte in den Migrierlösungen, negativ Peaks erzeugt wurden. Diese fielen so stark aus, daß selbst bei Addition von sehr großen Chrom(VI)-Konzentrationen ein generelles Wiederfinden sehr erschwert wurde, von einer korrekten Mengenproportionalität ganz abzusehen. Diese Problematik war Auslöser für das Eluieren von ausgewählten Proben, mit Lösungen ohne bzw. mit weniger Chloridgehalt, wie sie bei entmineralisiertem Wasser oder künstlicher Schweißlösung nach § 35 LMBG vorliegen. Es wurden anhand der photometrischen Ergebnisse Proben gewählt, welche eine hohe Chrom(VI)-Migration aufwiesen, denn die Empfindlichkeit für Chrom(VI) am HPLC liegt nahezu um einen Faktor 10 schlechter. Jedoch sogar die Migration im entmineralisierten Wasser zeigte sich als nicht HPLC-tauglich. Es wurden alleine durch die migrierbaren weiteren Stoffe (z.B. Sulfat, Nitrat) des Leders solche Störungen verursacht, daß keine vernünftigen quantitativen Ergebnisse erzielt werden konnten. So wurde die Analytik für Chrom(VI) photometrisch vorgenommen und Chrom-Gesamt über ICP-AES ermittelt.

Für die oben genannten reinen Standardlösung konnte die Kalibrierung erfolgreich durchgeführt werden (ohne Einfluß von größeren Störungen). Die ermittelten Retentionszeiten betragen für Chrom(VI) 6,8 (min) und für Chrom(III) 10,2 (min).

Die festgestellten Kalibriergeraden sind in der Anlage 17 und 18 dargestellt. Das in der Abbildung 5.1 dargestellte HPLC-Chromatogramm, zeigt die typische Auftrennung von Chrom(VI) gegenüber dem Chrom(III)-Komplex. Hier am Beispiel von simultan gefahrenen Standards von jeweils 1,0 ppm.

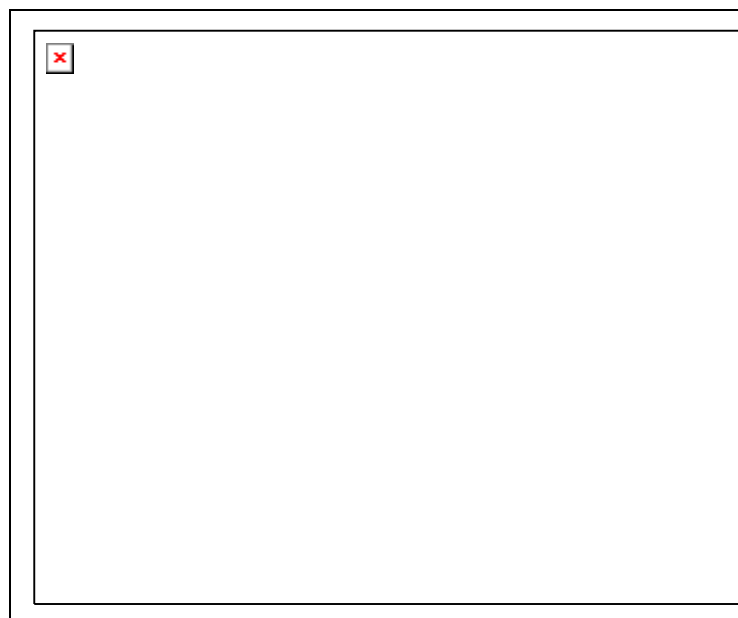


Abbildung 5.1: HPLC-Chromatogramm für Chrom(VI) und Chrom(III)

## 5.5 Bestimmung des Wassergehaltes in Leder

Die Ergebnisse von Chromuntersuchungen in Leder, insbesondere die des Gesamt-Chromgehaltes (Chromoxidgehaltes), beziehen sich in der Regel auf die Trockensubstanz (TS) bzw. Trockenmasse (TM) des Leders. Diese Handhabung wird in der Umweltanalytik hauptsächlich bei Boden- und Abfalluntersuchungen angewandt, weil hier der Wassergehalt, je nach Entnahmezeitpunkt, deutlich differieren kann. Bei fertigem Leder sind Schwankungen des Wassergehaltes nur gering, jedoch für Kontrollen z.B. der Blößen oder der Rohhaut während des Herstellungsprozesses ist mit größeren Abweichungen zu rechnen.

Grundlage für die Untersuchung bildet die DIN 53304 „Bestimmung des Wassergehaltes“ – Prüfung von Leder vom Dezember 1977. Die dabei erhaltenen Werte dienen zum Umrechnen der Analysenwerte auf die Trockensubstanz. Der nach dieser Norm ermittelte Wassergehalt ist nur ein Näherungswert, da einerseits bei der Trocknungstemperatur auch andere Stoffe entweichen sowie Fette und Gerbstoffe oxidiert werden können, andererseits Quellungs- und Kristallwasser zum Teil zurückbleiben kann [14].

Als Wassergehalt wird der Gewichtsverlust des bei  $102 \pm 2$  °C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Leders, bezogen auf das ursprüngliche Gewicht bezeichnet.

Normalerweise wird zur Bestimmung etwa 3 g der nach DIN 53303 Teil 2 zerkleinerten Lederprobe in ein Wägegglas eingewogen, Abschnitt 6.2 sieht jedoch auch eine Durchführung an nicht zerkleinertem Leder vor.

- Durchführung

Für die Analyse wurden Probestücke von 50 mm \* 50 mm Größe mittels Pinzette auf vorge-trockneten und vorgewogenen Uhrgläsern bzw. Wägeggläsern auf 0,0001 g eingewogen. Anschließend wurden die Einwaagen mindestens 5 Stunden, aber nicht länger als 8 Stunden, im Trockenschrank bei  $102 \pm 2$  °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Lederproben wurden im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und an der Analysenwaage auf 0,0001 g genau zurückgewogen. Die Ergebnisse werden in Anlage 19 dargestellt.

- Auswertung

Der Wassergehalt wird in % Gew. errechnet und angegeben.

$$W [\%] = \frac{\text{Einwaage in [g]} - \text{Auswaage in [g]}}{\text{Einwaage in [g]}}$$

*Gleichung 2: Berechnung des Wassergehaltes*

Das Leder hat hygroscopische Eigenschaften, dadurch ist sein Wassergehalt abhängig von der beim Lagern umgebenden Luftfeuchtigkeit. Der Wassergehalt kann je nach Art und Zustand des Leders stark schwanken. So liegt er bei der Rohhaut bei 65 %, steigt in der Blöße auf 70 bis 83 % an und sinkt nach der Gerbung im wet-blue-Leder zwischen 50 und 60 %. In handelsüblichen Leder beträgt er beispielsweise in Crustleder zwischen 11 und

13%, bei rein vegetabilem Leder etwa 14 % und in mineralgegerbtem Leder liegt er noch etwas höher [28].

## 5.6 Bestimmung des Flächengewichtes der Lederproben

Das Flächengewicht soll helfen, die ermittelten Konzentrationen an Lederinhaltsstoffen in Bezug zu den eingesetzten Lederflächen zu bringen. Gerade bei den ermittelten Migrationsmengen an Schadstoffen läßt sich eine direkte Abhängigkeit zwischen abgegeben Stoffgehalten und Flächeneinsatz nicht leugnen. Zwar spielen für die Migration noch weitere Faktoren wie Oberflächenstruktur, Oberflächenbehandlung, Dicke, Wasser- und Fettgehalt, sowie die Acidität des Leders eine nicht unwesentliche, zum Teil entscheidende Rolle. So hilft jedoch der Bezug der eluierbaren Menge zur der Fläche, das mögliche Migrierpotential einfach zu veranschaulichen.

In der Lederqualitätsanalytik wird häufig nur das sogenannte Raumgewicht (Rohdichte:  $\text{g/cm}^3$ ) unter Einbeziehung der Lederdicke ermittelt, dieses dient hier jedoch nur zur Beurteilung von qualitativen Eigenschaften bzw. der Abrechnung des fertigen Leders. Die Bestimmung der Rohdichte nach DIN 533327 und des Flächengewichtes soll anhand von klimatisierten Lederproben (bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte) durchgeführt werden.

Für die in der Anlage 20 angegebenen Flächengewichte wurden alle Einwaagen der bei den Wassergehaltsbestimmungen und den Migrationsversuchen eingesetzten Probestücke von 50 mm \* 50 mm verwendet. Die Proben waren nicht klimatisiert und so können die Werte nur als Anhaltspunkt betrachtet werden. Auftretende Gewichtsunterschiede innerhalb der eingewogenen Ledersorte können durch minimale Dickschwankungen, nicht ganz exakten Flächen, inhomogener Durchgerbung, leicht differierenden Wasser- / Fettgehalte oder Ähnliches verursacht werden. Der Flächengewichtsunterschied der verschiedenen Ledersorten wird zusätzlich noch durch verschiedene Lederdicken, Gerbstoffe, -verfahren, Zurichtmethoden, Farbstoffe, usw. hervorgerufen. So kann nach Literaturangaben das Flächengewicht zwischen 300  $\text{g/m}^2$  bei 0,59 mm z.B. Bekleidungs-Nappaleder und 2450  $\text{g/m}^2$  bei knapp 3 mm z.B. Bergstiefelleder liegen [28].

Folgende Werte wurden während der Untersuchungsreihe ermittelt:

- Dickleder; Semi-Anilin mit Zurichtung und Prägung	1065 -1197 $\text{g/m}^2$
- Leder, Semi-Anilin mit Zurichtung	620 -854 $\text{g/m}^2$
- Nubukleder, Rein-Anilin ohne Zurichtung	899 -1036 $\text{g/m}^2$
- Leder mit Chrom(III) - Vorgerbung und vegetabler Nachgerbung	642 - 911 $\text{g/m}^2$
- Ecopell, rein vegetabile Gerbung	860 - 1158 $\text{g/m}^2$

## 5.7 Entwicklung des Migrationsverfahrens im künstlichen Schweiß

Zur Bestimmung von migrierbaren Stoffen aus Leder, im speziellen Chrom mit seinen Spezies, gibt es keine verbindliche Analysenvorschrift. Daher mußte aus verschiedenen Literaturquellen ein geeignetes Verfahren entwickelt werden. Hauptgrundlage hierfür bildeten die „Amtlichen Sammlungen von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG – 82.10: Prüfung von bunten Kinderspielwaren auf Speichel- und Schweißechtheit“ und die „DIN EN ISO 105-E04: Textilien – Farbechtheit gegen Schweiß (ehem. DIN 54020)“. Weiterhin standen Artikel, Ergebnisse, Zusammenfassungen über Migrationsversuche bzw. –untersuchungen von Schadstoffen (im speziellen Chromspezies) aus Leder (meist Bekleidung) z.B. von G. SCHWEDT [53] oder diversen Öko- und Verbraucher-Tests [5], [6], [41], [49] zur Verfügung. Da in diesen Quellen verschiedene Simulationslösungen für menschlichen Schweiß angegeben sind, galt es eine Auswahl zu treffen. Dafür ist ein Kenntnis über die Zusammensetzung des natürlichen Schweißes und seinen möglichen Veränderungen notwendig.

### 5.7.1 Menschlicher Schweiß

Der menschliche Schweiß ist kein einheitliches und gleichbleibendes Sekret, vielmehr können seine Zusammensetzung und sein Geruch von folgenden Faktoren abhängen: Lebensweise, Ernährung, Gesundheitszustand, Rasse, Jahreszeit, Körperpflege und Art der Pflegemittel. Auch an den verschiedenen Stellen des Körpers wie Kopf, Rücken, Fuß, Achselhöhle, usw. hat der Schweiß eine andere Zusammensetzung und einen anderen Geruch. Hauptsächlich unterscheidet sich Schweiß von bedeckten und unbedeckten Körperteilen, sowie frischer und durch Bakterienaktivität veränderter, gealterter Schweiß. Hat frischer Schweiß noch einen pH-Wert von 4,5 bis 6,0, so setzt direkt nach der Ausscheidung eine bakterielle Zersetzung des Schweißes ein und der pH-Wert steigt ins Neutrale bis leicht Alkalische. Je nach Zusammensetzung ist der Schweiß unterschiedlich aggressiv gegenüber Materialien und Textilien. Der Mensch scheidet täglich abhängig von Temperatur, Tätigkeit und Konstitution 0,2 bis 2 L Schweiß (mit Verdunstung bis 3 L und mehr) aus.

Im Allgemeinen besteht Schweiß zu ca. 98 – 99 % aus Wasser plus etwa 0,7 - 1,5 % anorganischer Salze wie Kochsalz, Phosphate, Sulfate, Kalium, Calcium, Magnesium und weiterer Spurenelemente, sowie etwa 0,3 - 0,5 % organischer Verbindungen wie Harnstoff, Harnsäure, Neutralfette, flüchtige Fettsäuren, Cholesterin, Milch-, Zitronen-, Brenztrauben-Aminosäuren, usw.. Dabei beträgt der Kochsalzanteil meist über 0,5 % gew., kann aber zwischen 0,04 und 1,0 % gew. schwanken. Unter Berücksichtigung aller Schwankungen liegen die pH-Werte des Schweißes mit 4,5 bis 8,4 innerhalb der physiologischen Spannweite. [23], [31], [51]

### 5.7.2 Künstliche Schweißlösungen

Für die Findung einer geeigneten Simulationslösung des menschlichen Schweißes wurde die im Abschnitt 5.7 Seite 39 genannten Untersuchungsverfahren herangezogen. Diese Prüfverfahren sind eigentlich für Kinderspielwaren bzw. für Textilien entwickelt worden und dienen jeweils zur Schweißechtheitsprüfung. Die stofflichen Zusammensetzungen der eingesetzten künstliche Schweißlösungen nach DIN EN ISO 105-E04 bzw. § 35 LMBG sind unter 5.1.1 „Künstliche Schweißlösungen für die Migration“ auf Seite 24 dargestellt.

Der Begriff „Schweißechtheit“ ist in den beiden Verfahren unterschiedlich zu bewerten. Wird in der DIN EN ISO 105-E04: „Textilien – Farbechtheit gegen Schweiß“ die Beständigkeit von Textilfarbstoffen gegen Schweiß geprüft, so geht es laut § 35 LMBG – 82.10: „Prüfung von bunten Kinderspielwaren auf Speichel- und Schweißechtheit“ um eine mögliche Farbstoffmigration aus Spielwaren und Bedarfsgegenständen.

Nach dem Vergleich der Inhaltsstoffe von den künstlichen Simulationslösungen mit denen des natürlichen Schweißes und der Einbeziehung vorliegender Literaturangaben, welche in der Regel aus Verbraucher- und Ökotest stammten, wurden für die Migrationsversuche beide künstlichen Schweißlösungen nach DIN EN ISO 105-E04 gewählt.

Obwohl alle künstlichen Schweißlösungen nicht die Stoffvielfalt des menschlichen Originals aufweisen, kommen die Lösungen nach DIN EN ISO 105-E04 in Bezug auf pH-Wert und Kochsalzgehalt (0,5 % gew.) dem Schweiß näher als die nach § 35 LMBG. Das Einbeziehen aller im Schweiß auftretenden Verbindungen einschließlich substanziieller Umwandlungen, ist schon wegen der Vielfältigkeit nicht möglich und nicht angebracht. Natürlich können durch die eine oder andere Substanz Effekte gefördert oder verhindert werden, aber es ist sinnvoll und praktikabel, eine einheitliche, wenig veränderbare Prüflösung einzusetzen.

### 5.7.3 Randbedingungen der Migration

Ebenso wie bei der Auswahl des Eluiermittels, mußten für die Extraktionsbedingungen, wie Dauer, Temperatur, Volumen der einzusetzenden Lösung, Art der Lagerung, Probenform und –größe, Festlegungen getroffen werden. Waren bei den meisten Literaturquellen noch Angaben zur eingesetzten Migrierlösung gegeben, so erhielt man über die Extraktionsbedingungen, selbst bei gezielter Nachfrage, keine Angaben.

So gibt *SCHWEDT* in seiner Veröffentlichung „Beiträge zur Frage der Umweltverträglichkeit von Chrom aus Leder“ [53] für Schweiß nach § 35 LMBG (pH = 8,2) folgende Randbedingungen an:

- 400 mg Lederprobe mit einer Größe von 6 mm \* 6 mm,
- 20 mL Prüflösung,
- Migrationstemperatur von 40 °C
- Eluierdauer 2 Stunden (Probe dabei stehenlassen)

Diese Bedingungen wendet er auch bei einer gealterten Schweißlösung (pH = 11,2) und der Speichellösung nach § 35 LMBG an. Weiterhin werden Lederproben der vorher genannten Größe, mit zwei unterschiedlichen Magensäurelösungen (pH = 1,2 und 1,4) versetzt (genaue Menge ist hier nicht angegeben, vermutlich auch 20 mL). Sie werden anfangs eine Stunde bei Raumtemperatur geschüttelt und danach eine weitere Stunde bei 37 °C ruhen gelassen. In einer Veröffentlichung des DWI zum Thema „Quantifizierung von Gesamtchrom- und Chrom(VI)-Gehalt in Schweißmodellextrakten von nachchromierter Wolle“, wurde in einem Flottenverhältnis 1:50 (w/v) bei 37 °C mit verschiedenen Zeiten von 1, 2 und 4 Stunden sowie unter variablem Einsatz von Schweißmodellen eluiert. Hierbei wurde ebenso die saure Schweißlösung (pH = 5,5) nach DIN EN ISO 105 angewandt und eine Speziesanalyse vollzogen. Diese Ausarbeitung standen für die Laborarbeit zu spät zur Verfügung.

Weder die DIN EN ISO 105 – E04 noch die amtl. Sammlung § 35 LMBG sind von ihren Durchführungen her für die quantitative Prüfung der Chrommigration geeignet.

Ihre Anwendungen sind darauf ausgerichtet, qualitative Farbveränderungen oder Entfärbungen festzustellen.



Ziel war es, die Bedingungen so zu wählen, daß ein Bezug zu reellen Zuständen gegeben ist, die erzielten Ergebnisse plausibel erscheinen, die Werte möglichst auch maximale Extreme abdecken und für das in nur geringen Mengen zu erwartende Chrom(VI) eine Bestimmungsgrenze von mindestens  $\leq 1 \text{ mg / kg}$  erreicht wird. Die Wahl der geeigneten Extraktionszustände ist nicht unerheblich für die Höhe der zu erzielenden Ergebnisse und deren weitere Beurteilung.

Unter Berücksichtigung aller Vorinformationen und reellen Beanspruchungen des Leders wurden die folgenden Randbedingungen festgelegt:

Für die Dauer der Eluation wurde eine Zeit von sechs Stunden gewählt. Bei Schuhinnenleder wäre eine Spanne von 8 bis 10 Stunden durch die Tragezeit plausibler gewesen, aber für Möbelleder ist ein Zeitraum von vier bis sechs Stunden angebrachter. Die Festsetzung von sechs Stunden deckt zum einen ein gewisses zeitliches Maxima ab, zum anderen ist eine höhere Empfindlichkeit gegeben.

Als Extraktionstemperatur bot sich in erster Linie die Körpertemperatur von  $37 \text{ °C}$  an. Jedoch im Hinblick auf die Empfindlichkeit des Verfahrens sowie der Erfassung von extremen Zuständen, d.h. Hautkontakt bei sommerlichen Temperaturen (verstärkte Schweißbildung), wurden für die Untersuchungen  $40 \text{ °C}$  gewählt. Mag diese Temperatur für die Chrom-Gesamt-Migration noch als förderlich erscheinen, so besteht für migrierbares Chrom(VI) verstärkt die Gefahr der Reduktion während der Eluierdauer.

Das Volumen des Eluates wurde auf 30 mL festgelegt, dabei mußten drei Kriterien beachtet werden. Möglichst wenig Volumina wegen der Nachweisgrenze, ausreichend genug Lösung für die nachfolgenden Analysen und eine hinreichende Menge um die Probe komplett zu bedecken, ferner um gute Migrierbedingungen zu schaffen.

Es wurden  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  große Prüflinge verwendet, somit lag je nach Sorte bzw. Dicke des Leders das eingesetzte Probengewicht zwischen 1,5 und 3 g. Bei Größe und Form bestehen große Variationsspielräume. Schwedt verwendete z.B.  $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$  große und 0,4 g schwere Proben. Unsere Auswahl lehnte sich der in DIN 53304 - 6.2 vorgegeben Größe an [14]. Die Testexemplare sollten groß genug sein um die Empfindlichkeit zu erhöhen und eine eventuelle auftretende Inhomogenität beim Leder möglichst auszugleichen. Außerdem wäre noch zu überlegen, ob eine runde gestanzte Form der quadratischen vorzuziehen ist, denn das Verhältnis von Schnittkantenlänge zur Fläche ist so am geringsten, dieses dürfte beim Eluierverhalten entscheidend sein.

Die Lagerung während der Eluation fand, bedingt durch den Wärmeschränk, überwiegend im Dunkeln statt, was lichtbeeinflusste Reaktionen minimierte. Entscheidender war die Frage, ob die Prüflinge unter ständigem Schütteln oder völlig ruhend während der Migration gelagert werden. Eine ständige Schüttelbewegung wäre ausgerechnet bei Möbelleder unangebracht, diese wäre höchstens noch mit Unterbrechungen für Schuhinnenleder oder Ähnlichem angebracht. Ein völliger Ruhezustand, gerade bei einer sechsständigen Eluierzeit, ist auch nicht praxisnah, denn so eine Zeit wird selten jemand bewegungslos verharren. So wurde zu Beginn, nach jeder Stunde und zum Ende durch 10 Kreisbewegungen das Eluat annähernd homogenisiert.

## 5.8 Beschreibung der Lederproben

Bei den zu untersuchenden Proben handelt es sich um 29 verschiedene Leder von drei Möbellederherstellern. Die Ledersorten können in fünf Kategorien eingeordnet werden. So

haben drei Gruppen die volle Chrom(III)-Gerbung durchlaufen und zwar das Dickleder (Semi-Anilin mit Zurichtung und Prägung) das Leder (Semi-Anilin mit Zurichtung) und das Nubukleder (Rein-Anilin ohne Zurichtung). Eine weitere Kategorie wurde durch eine Chrom(III) - Vorgerbung mit anschließender vegetabiler Nachgerbung haltbar gemacht. Die fünfte Gruppe wurde der reinen vegetabilen Gerbung unterworfen, sie konnte gerade in Bezug auf Chrommigration als Alternative zum Vergleich herangezogen werden.

Alle Kategorien beinhalteten Ledersorten mit verschiedenen Farbtönen, so konnte Migrationsverhalten von Chrom(III)/(VI) bei unterschiedlicher Oberflächenbehandlung bzw. -färbung untersucht werden. Es folgt die genaue Probenbezeichnung.

Probe	Bezeichnung der Lederproben	Farbe
1	volle Chromgerbung, Semi-Anilin (Dickleder) (mit Zurichtung & Prägung)	dunkelbraun
2	volle Chromgerbung, Semi-Anilin (Dickleder) (mit Zurichtung & Prägung)	dunkelrot
3	volle Chromgerbung, Semi-Anilin (Dickleder) (mit Zurichtung & Prägung)	hellrot
4	volle Chromgerbung, Semi-Anilin (Dickleder) (mit Zurichtung & Prägung)	dunkelblau
5	volle Chromgerbung, Semi-Anilin (mit Zurichtung)	schwarz
6	volle Chromgerbung, Semi-Anilin (mit Zurichtung)	karminrot
7	volle Chromgerbung, Semi-Anilin (mit Zurichtung)	hellbraun
8	volle Chromgerbung, Semi-Anilin (mit Zurichtung)	beige (grau)
9	volle Chromgerbung, Semi-Anilin (mit Zurichtung)	sandfarben
10	volle Chromgerbung, Semi-Anilin (mit Zurichtung)	oker
11	volle Chromgerbung, Semi-Anilin (mit Zurichtung)	dunkelrot
12	volle Chromgerbung, Semi-Anilin (mit Zurichtung)	türkis
13	volle Chromgerbung, Semi-Anilin (mit Zurichtung)	dunkelblau
14	volle Chromgerbung, Rein-Anilin (Nubuk) (keine Zurichtung)	hellbraun
15	volle Chromgerbung, Rein-Anilin (Nubuk) (keine Zurichtung)	rotbraun
16	volle Chromgerbung, Rein-Anilin (Nubuk) (keine Zurichtung)	dunkelgrün
17	volle Chromgerbung, Rein-Anilin (Nubuk) (keine Zurichtung)	lindgrün
18	volle Chromgerbung, Rein-Anilin (Nubuk) (keine Zurichtung)	schwarz
19	Chrom(III)vorgerbung, vegetable Nachgerbung, Art:Crust, Farbe:green 1354	grün
20	Chrom(III)vorgerbung, vegetable Nachgerbung, Art:Lavalina, Farbe:red 883	rot
21	Chrom(III)vorgerbung, vegetable Nachgerbung, Art:Lavalina, Farbe:royal 808	blau
22	Chrom(III)vorgerbung, vegetable Nachgerbung, Art:Crust, Farbe:sandstone 1351	oker-braun
23	Chrom(III)vorgerbung, vegetable Nachgerbung, Art:Lavalina, Farbe:camel 571	braun-grau
24	Chrom(III)vorgerbung, vegetable Nachgerbung, Art:Lavalina, Farbe:nature 1053	fleischfarben
25	rein vegetabil gegerbt, Ecopell, ECO-100	schwarz
26	rein vegetabil gegerbt, Ecopell, ECO-912	dunkelgrün
27	rein vegetabil gegerbt, Ecopell, ECO-321	rot
28	rein vegetabil gegerbt, Ecopell, ECO-361	fleischfarben
29	rein vegetabil gegerbt, Ecopell, ECO-363 Farbe:valona	naturfarben

Tabelle 5.2: Bezeichnung der Lederproben

Die analysierten Lederproben wurden von den jeweiligen Herstellern zur Verfügung gestellt, ob es sich bei den entnommenen Proben um exakt den Prüfflächen nach DIN 53302 Blatt 2 handelt, konnte nicht nachgeprüft werden. Da es sich bei unseren Untersuchungen nicht um sogenannte Schiedsanalysen handelt, kann von den festgelegten Entnahmestellen auch abgewichen werden [13]. Die Lagerung der Proben bis zur Untersuchung erfolgte in PE-Beutel.

## 6 Ergebnisse und Diskussion der Analysen

### 6.1 Gesamt-Chrom in Leder

In den Quellen einschlägiger Literatur werden folgende Gehalte an eingelagertem Chrom in Leder angegeben: *STATHER* nennt für „Chromleder“ 1 – 6 % Gew. berechnet als Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), dies entspricht 6,8 bis 41,1 Milligramm reinem Chrom pro Gramm Leder [61], *LANG* gibt für Wet-blue Leder (Blöße direkt nach der Gerbung) Gehalte von 2 bis 5 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bezogen auf die Ledertrockensubstanz (13, 7 – 34,2 mg Cr/kg) an [28].

Probe	Nr.	Chrom in mg/g	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ in %	Chrom in mg/g (TS)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ in % (TS)
Chrom, Dickleder, dunkelbraun	1	23,6	3,44	25,8	3,78
Chrom, Dickleder, dunkelrot	2	21,5	3,14	23,6	3,44
Chrom, Dickleder, hellrot	3	24,1	3,52	26,4	3,86
Chrom, Dickleder, dunkelblau	4	21,9	3,19	23,9	3,50
Chrom, Semi-Anilin, schwarz	5	28,9	4,22	31,7	4,63
Chrom, Semi-Anilin, karminrot	6	22,2	3,25	24,4	3,56
Chrom, Semi-Anilin, hellbraun	7	21,3	3,11	23,5	3,44
Chrom, Semi-Anilin, beige-grau	8	20,7	3,02	23,1	3,38
Chrom, Semi-Anilin, sandfarben	9	23,3	3,40	25,9	3,78
Chrom, Semi-Anilin, oker	10	25,6	3,74	28,3	4,13
Chrom, Semi-Anilin, dunkelrot	11	20,9	3,05	23,1	3,38
Chrom, Semi-Anilin, türkis	12	26,8	3,91	29,9	4,37
Chrom, Semi-Anilin, dunkelblau	13	29,9	4,37	32,8	4,79
Chrom, Nubuk, hellbraun	14	22,6	3,31	25,1	3,66
Chrom, Nubuk, rotbraun	15	22,2	3,25	24,6	3,60
Chrom, Nubuk, dunkelgrün	16	25,7	3,75	28,3	4,14
Chrom, Nubuk, lindgrün	17	19,9	2,90	22,0	3,22
Chrom, Nubuk, schwarz	18	27,3	3,99	30,1	4,39
Chrom/Vegetabil, grün	19	22,0	3,22	24,3	3,55
Chrom/Vegetabil, rot	20	23,4	3,42	25,9	3,79
Chrom/Vegetabil, blau	21	19,8	2,89	21,7	3,17
Chrom/Vegetabil, oker-braun	22	21,1	3,08	23,4	3,41
Chrom/Vegetabil, braun-grau	23	25,6	3,74	28,7	4,20
Chrom/Vegetabil, fleischfarben	24	21,5	3,14	23,8	3,48
rein Vegetabil, schwarz	25	0,97	0,142	1,07	0,157
rein Vegetabil, dunkelgrün	26	0,72	0,105	0,79	0,115
rein Vegetabil, rot	27	0,18	0,026	0,20	0,029
rein Vegetabil, fleischfarben	28	0,018	0,003	0,02	0,003
rein Vegetabil, naturfarben	29	0,013	0,002	0,01	0,002
Blindprobe		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 6.1: Gesamtchromgehalte in Leder

Die erzielten Ergebnisse für die chromgegerbten und chromvorgegerbten Leder liegen in den vorher genannten Konzentrationsbereichen. Auffällig dabei ist die Tatsache, daß es kaum einen Unterschied zwischen den einzelnen Ledersorten und damit verbunden, dem zugehö-

rigen Lederhersteller gibt. Selbst bei den mit Chrom vorgegerbten und vegetabil nachgerbten Proben ist keine Verringerung der Gesamt-Chrom-Konzentration zu erkennen.

Einzig die rein pflanzlich gegerbten Proben zeigen die zu erwartende, überaus deutliche Minimierung des Gesamt-Chrom-Gehaltes. Bei diesen Proben ist aber, je nach Färbung, ein auffälliges Konzentrationsgefälle zu beobachten: Je dunkler die Farbe, umso höher ist der Chromgehalt. Tendenziell ist dies auch bei Chromleder zu erkennen (siehe Tabelle 6.1).

Bei den folgenden Zusammenfassungen, Darstellungen und Bewertungen über die migrierbaren Chromspezies, beziehen sich die genannten Konzentrationen ausschließlich auf den Originalzustand des Leders. Auf getrocknetes Leder bezogene Werte stehen in den Tabellen.

## 6.2 Migrierbares Gesamt-Chrom

### 6.2.1 Künstliche alkalische Schweißlösung pH = 8,0 nach DIN EN ISO 105-E04

Probe	Nr.	Cr-Ges. mg/kg	Cr-Ges. mg/m <sup>2</sup>	Cr-Ges. mg/kg (TS)	Cr-Ges. mg/m <sup>2</sup> (TS)
Chrom, Dickleder, dunkelbraun	1	81,9	88,4	89,8	96,9
Chrom, Dickleder, dunkelrot	2	51,2	58,7	56,2	64,5
Chrom, Dickleder, hellrot	3	37,6	41,7	41,3	45,8
Chrom, Dickleder, dunkelblau	4	59,5	65,2	65,2	71,4
Chrom, Semi-Anilin, schwarz	5	49,1	36,3	53,9	39,8
Chrom, Semi-Anilin, karminrot	6	46,0	31,0	50,5	34,0
Chrom, Semi-Anilin, hellbraun	7	30,5	22,5	33,7	24,9
Chrom, Semi-Anilin, beige-grau	8	49,4	41,7	55,2	46,6
Chrom, Semi-Anilin, sandfarben	9	51,8	46,5	57,6	51,7
Chrom, Semi-Anilin, oker	10	62,4	45,4	69,0	50,2
Chrom, Semi-Anilin, dunkelrot	11	67,1	41,8	74,3	46,3
Chrom, Semi-Anilin, türkis	12	21,2	16,3	23,6	18,2
Chrom, Semi-Anilin, dunkelblau	13	31,1	19,6	34,1	21,5
Chrom, Nubuk, hellbraun	14	60,7	62,2	67,2	68,9
Chrom, Nubuk, rotbraun	15	40,5	37,5	44,8	41,5
Chrom, Nubuk, dunkelgrün	16	38,1	39,5	42,1	43,7
Chrom, Nubuk, lindgrün	17	58,0	58,6	64,4	65,0
Chrom, Nubuk, schwarz	18	30,7	24,9	33,8	27,4
Chrom/Vegetabil, grün	19	75,5	46,9	83,4	51,8
Chrom/Vegetabil, rot	20	35,4	27,1	39,2	30,0
Chrom/Vegetabil, blau	21	27,2	19,7	29,9	21,6
Chrom/Vegetabil, oker-braun	22	81,8	73,4	90,8	81,5
Chrom/Vegetabil, braun-grau	23	43,1	31,0	48,3	34,8
Chrom/Vegetabil, fleischfarben	24	24,8	19,3	27,5	21,4
rein Vegetabil, schwarz	25	20,9	24,3	23,0	26,8
rein Vegetabil, dunkelgrün	26	36,8	33,8	40,4	37,1
rein Vegetabil, rot	27	9,2	9,4	10,1	10,3
rein Vegetabil, fleischfarben	28	2,2	2,2	2,44	2,38
rein Vegetabil, naturfarben	29	0,4	0,4	0,46	0,40
Blindprobe		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 6.2: Migrierbares Chrom-Gesamt aus Leder (pH = 8,0)

Die nach sechs Stunden Eluierzeit an künstlichem, alkalischen Schweiß abgegebenen Mengen an Chrom-Gesamt bei dem mit Chrom gegerbten Leder erstrecken sich von 21 bis 82 mg/kg oder bezogen auf die Fläche von 16 bis 89 mg/m<sup>2</sup> (Tabelle 6.2). Erwartungsgemäß liegen die abgegebenen Werte der rein vegetabil gegerbten Leder mit 0,4 bis 37 mg/kg bzw. 0,4 bis 34 mg/m<sup>2</sup> meist niedriger. Jedoch existiert innerhalb dieser Proben ein auffällig starkes Konzentrationsgefälle für migrierbares Chrom-Gesamt, welche eine gewisse Abhängigkeit von der Färbung erkennen lassen (siehe Abbildung 6.1). Dunkle Farben wie schwarz und dunkelgrün weisen sogar Migrationsmengen an Chrom-Gesamt in der unteren Größenordnung von chrombehandeltem Leder auf. Vor allem deren überproportionaler Anstieg an migrierbarem Chrom gegenüber dem Gesamtchromgehalt in pflanzlich gegerbtem Leder läßt darauf schließen, daß diese Chrommengen in oberflächlich aufgetragenen Farbstoffen ihren Ursprung haben könnten. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf, inwieweit die eingesetzten Farben Chrom als Verunreinigung enthalten.

### 6.2.2 Künstliche saure Schweißlösung pH = 5,5 nach DIN EN ISO 105-E04

Probe	Nr.	Cr-Ges. mg/kg	Cr-Ges. mg/m <sup>2</sup>	Cr-Ges. mg/kg (TS)	Cr-Ges. mg/m <sup>2</sup> (TS)
Chrom, Dickleder, dunkelbraun	1	111,7	120,7	122,4	132,3
Chrom, Dickleder, dunkelrot	2	80,8	95,6	88,8	104,9
Chrom, Dickleder, hellrot	3	82,1	89,4	90,1	98,1
Chrom, Dickleder, dunkelblau	4	86,8	99,4	95,2	108,9
Chrom, Semi-Anilin, schwarz	5	96,2	71,5	105,5	78,5
Chrom, Semi-Anilin, karminrot	6	106,0	67,0	116,3	73,5
Chrom, Semi-Anilin, hellbraun	7	69,3	53,2	76,6	58,8
Chrom, Semi-Anilin, beige-grau	8	113,8	96,6	127,1	107,9
Chrom, Semi-Anilin, sandfarben	9	97,8	79,6	108,7	88,4
Chrom, Semi-Anilin, oker	10	127,4	88,1	140,9	97,4
Chrom, Semi-Anilin, dunkelrot	11	126,0	78,1	139,6	86,5
Chrom, Semi-Anilin, türkis	12	40,8	31,3	45,4	34,9
Chrom, Semi-Anilin, dunkelblau	13	73,6	46,8	80,8	51,3
Chrom, Nubuk, hellbraun	14	147,0	121,3	162,8	134,3
Chrom, Nubuk, rotbraun	15	63,9	59,5	70,7	65,9
Chrom, Nubuk, dunkelgrün	16	67,8	70,9	75,0	78,3
Chrom, Nubuk, lindgrün	17	70,9	74,2	78,6	82,3
Chrom, Nubuk, schwarz	18	76,3	80,0	84,0	88,1
Chrom/Vegetabil, grün	19	164,0	108,1	181,0	119,4
Chrom/Vegetabil, rot	20	27,0	20,6	29,9	22,8
Chrom/Vegetabil, blau	21	27,5	20,9	30,2	23,0
Chrom/Vegetabil, oker-braun	22	123,9	113,0	137,5	125,5
Chrom/Vegetabil, braun-grau	23	88,2	55,8	98,8	62,6
Chrom/Vegetabil, fleischfarben	24	32,2	25,0	35,7	27,6
rein Vegetabil, schwarz	25	3,2	3,7	3,6	4,1
rein Vegetabil, dunkelgrün	26	4,8	4,4	5,3	4,9
rein Vegetabil, rot	27	0,4	0,4	0,4	0,5
rein Vegetabil, fleischfarben	28	1,4	1,4	1,58	1,52
rein Vegetabil, naturfarben	29	0,3	0,3	0,39	0,33
Blindprobe		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 6.3: Migrierbares Chrom-Gesamt aus Leder (pH = 5,5)

Nach dem Migrationsversuch in künstlichem sauren Schweiß (pH = 5,5), werden von den chromgaren Leder 27 bis 164 mg/kg Chrom-Gesamt oder bezogen auf die Fläche 21 bis 122 mg/m<sup>2</sup> abgegeben. Die Werte für die vegetabilen Leder liegen zwischen 0,3 und 4,8 mg/kg bzw. flächenbezogen 0,3 bis 4,8 mg/m<sup>2</sup> (siehe auch Tabelle 6.3).

Wie in der Abbildung 6.1 deutlich zu erkennen ist, liegen die migrierten Mengen an Chrom – Gesamt in der sauren Schweißlösung fast ausnahmslos höher als in der alkalischen. Gegenteilig ist jedoch das Migrationsverhalten bei allen rein pflanzlich gegerbten Proben. Dieses kann auf die eingesetzten, eventuell verunreinigten Farbstoffe zurückzuführen sein, die gerade im schwach alkalischen Bereich die Bindung zur vegetabilen Lederoberfläche schneller aufgeben oder an den speziellen Veredelungsschritten, welche das vorhandene Chrom im alkalischen Milieu leichter freisetzen.

Beim chromgegerbten Leder sind ebenfalls Auffälligkeiten zu verzeichnen. Hier ist das Verhältnis zwischen saurer und alkalischer Migration nicht gleichbleibend proportional. Für die Probe 20 kehrt sich dieses sogar ins Gegenteil um. Ferner läßt sich erkennen, daß selbst innerhalb einer Lederkategorie (z.B. Dickleder, Nubuk) starke Unterschiede bzgl. der Migration auftreten. Das Ganze deutet darauf hin, daß wesentliche Einflußfaktoren für die Migration von Chrom-Gesamt aus Leder in den der Gerbung nachfolgenden oberflächlichen Behandlungen, wie Färben, Bleichen, Prägen, Lackieren, Zurichten (Glanzstoßen, Blanchieren, Stollen, ..) aber auch Neutralisieren und Fetten, zu suchen sind.

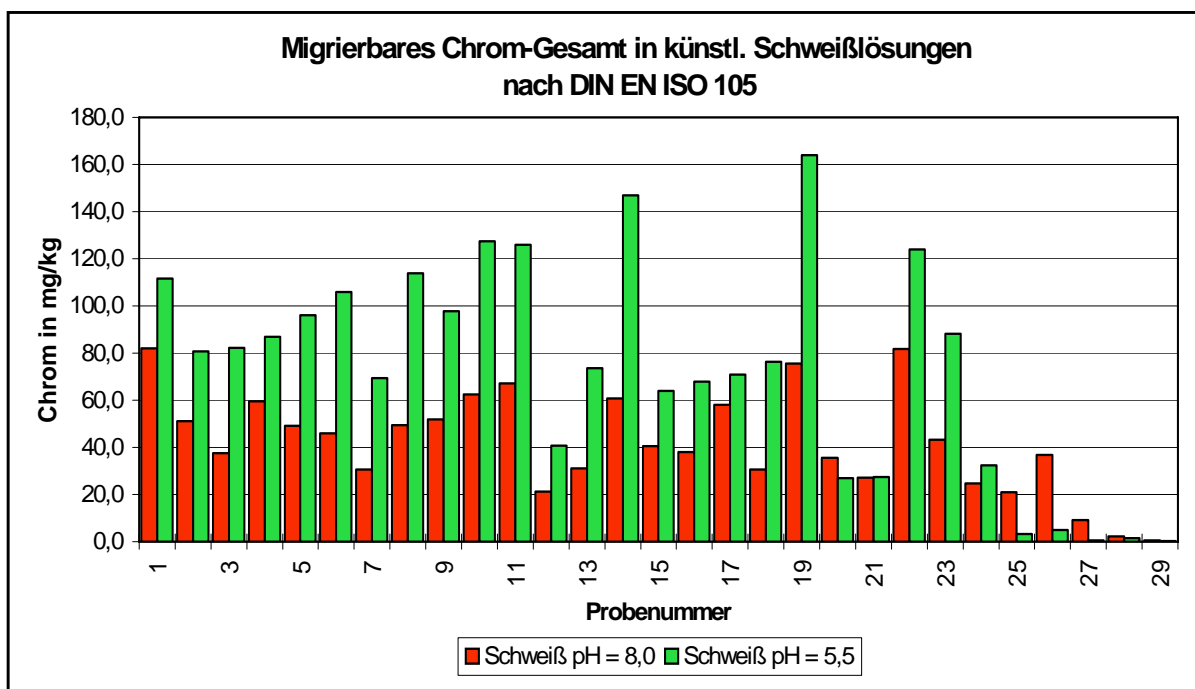


Abbildung 6.1: Migrierbares Chrom-Gesamt mit Schweiß (pH = 8,0 und 5,5)

Tendenziell lassen sich erheblich höhere Migrationsmengen bei der sauren Schweißlösung, verglichen mit der alkalischen erkennen, welches auf die erhöhte Mobilität des Chrom (III) bei niedrigeren pH-Werten zurückzuführen ist. Diese Beobachtung der immer stärker werdenden Migration mit sinkenden pH-Werten läßt sich fortsetzen. So zeigen die in der Tabelle 6.5: „Migrierbares Chrom-Gesamt aus Leder (dest. H<sub>2</sub>O)“ angegebenen Werte, daß sich mit entmineralisiertem Wasser weitaus mehr Chrom-Gesamt (überwiegend Chrom(III)) aus den Lederproben eluieren läßt, als bei der Schweißlösung pH = 5,5. Diese auf den ersten Blick

ungewöhnliche Feststellung beruht auf der Tatsache, daß die ungepufferten Eluate bei entmineralisiertem Wasser pH-Werte zwischen 3,5 und 3,8 aufweisen und sich daraus folgend bis zu 230 mg/kg bzw. 152,6 mg/m<sup>2</sup> herauslösen können.

In der Anlage 10 ist aufgezeigt, daß in künstlicher Speichellösung nach § 35 LMBG mit einem pH-Wert von **2,5** durchaus Mengen von 200 bis 900 mg/kg migriert werden können.

### 6.2.3 Künstliche Schweißlösung nach § 35 LMBG (pH = 8,6)

Bei dieser Auswahl von Proben, die vergleichend auch mit der nach § 35 Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz (LMBG) vorgeschlagenen Schweißlösung eluiert wurden, ergeben sich Konzentrationen zwischen 42 und 92 mg/kg bzw. flächenbezogen 34 bis 83 mg/m<sup>2</sup>.

Eine Bewertung der Ergebnisse im Vergleich zu denen anderer Versuche erfolgt unter 6.5.

Probe	Nr.	Cr-Ges. mg/kg	Cr-Ges. mg/m <sup>2</sup>	Cr-Ges. mg/kg (TS)	Cr-Ges. mg/m <sup>2</sup> (TS)
Chrom, Dickleder, hellrot	3	42,9	54,2	47,0	59,4
Chrom, Semi-Anilin, hellbraun	7	44,8	34,2	49,5	37,8
Chrom, Semi-Anilin, sandfarben	9	44,6	36,1	49,6	40,2
Chrom, Nubuk, rotbraun	15	91,7	82,2	101,6	91,0
Chrom, Nubuk, dunkelgrün	16	64,6	65,4	71,4	72,3
Chrom/Vegetabil, grün	19	95,5	63,5	105,5	70,1
Chrom/Vegetabil, rot	20	65,4	49,3	72,4	54,6

Tabelle 6.4: Migrierbares Chrom-Gesamt aus Leder (LMBG)

### 6.2.4 Entmineralisiertes Wasser

Die Migrationsbestimmungen ausgewählter Lederproben in entmineralisiertem Wasser bzw. Schweißlösung § 35 LMBG resultierte aus dem Versuch, Chromat möglichst gut eluieren zu können, ohne dabei erhebliche Störungen für die HPLC-Methode zu verursachen.

Als Nebeneffekt konnte hierbei stichprobenartig festgestellt werden, daß die Chrom – Gesamtmigration im Medium dest. Wasser deutlich höher liegt als bei den anderen Lösungen.

So werden hier zwischen 79 und 228 mg/kg migriert, was 71 bis 153 mg/m<sup>2</sup> Cr-Ges. ergibt.

Eine vergleichende Bewertung erfolgt im Kapitel 6.5 ab Seite 56.

Probe	Nr.	Cr-Ges. mg/kg	Cr-Ges. mg/m <sup>2</sup>	Cr-Ges. mg/kg (TS)	Cr-Ges. mg/m <sup>2</sup> (TS)
Chrom, Semi-Anilin, hellbraun	7	140,3	114,0	155,0	126,0
Chrom, Semi-Anilin, sandfarben	9	109,8	106,2	122,0	118,1
Chrom, Nubuk, rotbraun	15	79,1	71,4	87,6	79,1
Chrom, Nubuk, dunkelgrün	16	79,2	81,1	87,5	89,6
Chrom/Vegetabil, grün	19	227,5	152,6	251,1	168,5
Chrom/Vegetabil, rot	20	44,1	32,2	48,8	35,6

Tabelle 6.5: Migrierbares Chrom-Gesamt aus Leder (dest. H<sub>2</sub>O)

### 6.3 Migrierbares Chrom(VI)

#### 6.3.1 Künstliche alkalische Schweißlösung pH = 8,0 nach DIN EN ISO 105-E04

Das in der alkalischen Schweißlösung migrierbare Chrom(VI), auch Chromat genannt, befindet sich zwischen nicht nachweisbar (n.n.) und 15,9 mg Cr(VI)/kg, oder bezogen auf die Fläche, unter 12,2 mg Cr(VI)/m<sup>2</sup>. Dabei variiert die minimale Bestimmungsgrenze je nach Einwaage (abhängig Flächengewicht der Proben) von 0,35 bis 0,7 mg/kg.

Probe	Nr.	Cr(VI) mg/kg	Cr(VI) mg/m <sup>2</sup>	Cr(VI) mg/kg (TS)	Cr(VI) mg/m <sup>2</sup> (TS)
Chrom, Dickleder, dunkelbraun	1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom, Dickleder, dunkelrot	2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom, Dickleder, hellrot	3	3,2	3,5	3,5	3,8
Chrom, Dickleder, dunkelblau	4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom, Semi-Anilin, schwarz	5	2,3	1,7	2,5	1,9
Chrom, Semi-Anilin, karminrot	6	1,6	1,1	1,7	1,2
Chrom, Semi-Anilin, hellbraun	7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom, Semi-Anilin, beige-grau	8	3,0	2,8	3,3	3,1
Chrom, Semi-Anilin, sandfarben	9	5,3	4,7	5,9	5,3
Chrom, Semi-Anilin, oker	10	4,4	3,2	4,8	3,5
Chrom, Semi-Anilin, dunkelrot	11	7,7	4,8	8,6	5,3
Chrom, Semi-Anilin, türkis	12	0,7	0,6	0,8	0,6
Chrom, Semi-Anilin, dunkelblau	13	3,1	2,0	3,4	2,1
Chrom, Nubuk, hellbraun	14	4,3	3,9	4,8	4,4
Chrom, Nubuk, rotbraun	15	8,3	7,7	9,2	8,5
Chrom, Nubuk, dunkelgrün	16	8,9	9,2	9,8	10,2
Chrom, Nubuk, lindgrün	17	0,6	0,6	0,6	0,7
Chrom, Nubuk, schwarz	18	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom/Vegetabil, grün	19	9,8	6,1	10,8	6,7
Chrom/Vegetabil, rot	20	15,9	12,2	17,6	13,5
Chrom/Vegetabil, blau	21	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom/Vegetabil, oker-braun	22	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom/Vegetabil, braun-grau	23	6,4	4,6	7,2	5,2
Chrom/Vegetabil, fleischfarben	24	4,4	3,4	4,8	3,8
rein Vegetabil, schwarz	25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
rein Vegetabil, dunkelgrün	26	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
rein Vegetabil, rot	27	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
rein Vegetabil, fleischfarben	28	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
rein Vegetabil, naturfarben	29	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Blindprobe		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 6.6: Migrierbares Chrom(VI) aus Leder (pH = 8,0)

Sehr auffällig ist die Tatsache, daß jede der chromgaren Lederkategorien, sowohl Proben mit sehr geringer bis keiner Chrom(VI)-Migration als auch Proben mit höherer Chrom(VI)-Abgabe aufweisen. Nur beim rein pflanzlich gegerbtem Leder ist durchgehend keine Chrom(VI)-migration zu erkennen. Beim kombiniert gegerbtem Leder beobachtet man die Konzentrationsschwankungen in ihren extremsten Formen; so verzeichnen zwei der sechs Proben mit 15,9



und 9,8 mg Cr(VI)/kg die höchsten Migrationsmengen, zwei zeigen überhaupt keine Migration und die restlichen beiden bewegen sich im Mittelfeld der Chrom(VI)-Abgabe.

Dieses deutet, noch mehr als bei der Chrom-Gesamtmigration darauf hin, daß keine pauschale Aussagen über eine Lederkategorie bzw. –art gemacht werden können, sondern das vielmehr die weiteren Behandlungsschritte in erster Linie nach der Gerbung berücksichtigt werden müssen.

Da in Deutschland Chrom(VI) nur noch für wenige Spezialleder eingesetzt wird, liegt die Vermutung nahe, daß Chrom(VI) in den Verfahrensstufen wie Bleichen oder Färben aus der dreiwertigen Oxidationsstufe neu erzeugt wird. Auffälligerweise gilt dieses überwiegend für etwas hellere und leuchtendere gefärbte Leder. Jedoch kann man es nicht pauschalisieren, denn die Proben 5 und 13 zeigen, daß auch sehr dunkle Farben Chrom(VI) abgeben können. In solchen Fällen sollten die eingesetzten Chemikalien dahingehend überprüft werden, inwieweit sie über ein oxidierendes Potential verfügen bzw. mit Chrom(VI) verunreinigt sein könnten.

### 6.3.2 Künstliche saure Schweißlösung pH = 5,5 nach DIN EN ISO 105-E04

Probe	Nr.	Cr(VI) mg/kg	Cr(VI) mg/m <sup>2</sup>	Cr(VI) mg/kg (TS)	Cr(VI) mg/m <sup>2</sup> (TS)
Chrom, Dickleder, dunkelbraun	1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom, Dickleder, dunkelrot	2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom, Dickleder, hellrot	3	0,7	0,7	0,7	0,8
Chrom, Dickleder, dunkelblau	4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom, Semi-Anilin, schwarz	5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom, Semi-Anilin, karminrot	6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom, Semi-Anilin, hellbraun	7	4,8	3,8	5,3	4,2
Chrom, Semi-Anilin, beige-grau	8	2,4	2,2	2,7	2,4
Chrom, Semi-Anilin, sandfarben	9	2,9	2,4	3,2	2,6
Chrom, Semi-Anilin, oker	10	4,2	2,9	4,6	3,2
Chrom, Semi-Anilin, dunkelrot	11	3,1	1,9	3,5	2,1
Chrom, Semi-Anilin, türkis	12	0,7	0,5	0,8	0,6
Chrom, Semi-Anilin, dunkelblau	13	2,3	1,5	2,5	1,6
Chrom, Nubuk, hellbraun	14	3,4	2,8	3,8	3,1
Chrom, Nubuk, rotbraun	15	6,2	5,8	6,9	6,5
Chrom, Nubuk, dunkelgrün	16	8,3	8,7	9,2	9,6
Chrom, Nubuk, lindgrün	17	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom, Nubuk, schwarz	18	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom/Vegetabil, grün	19	4,7	3,1	5,2	3,4
Chrom/Vegetabil, rot	20	7,1	5,4	7,9	6,0
Chrom/Vegetabil, blau	21	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom/Vegetabil, oker-braun	22	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom/Vegetabil, braun-grau	23	4,3	2,7	4,9	3,1
Chrom/Vegetabil, fleischfarben	24	3,6	2,8	4,0	3,1
rein Vegetabil, schwarz	25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
rein Vegetabil, dunkelgrün	26	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
rein Vegetabil, rot	27	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
rein Vegetabil, fleischfarben	28	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
rein Vegetabil, naturfarben	29	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Blindprobe		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 6.7: Migrierbares Chrom(VI) aus Leder (pH = 5,5)

Die in saurer Schweißlösung (pH = 5,5) nach sechs Stunden herausgelösten Mengen an Chrom(VI) liegen zwischen nicht nachweisbar und 8,3 mg Cr(VI)/kg oder maximal bei 8,7 mg Cr(VI)/m<sup>2</sup>. Im Verhältnis liegen die eluierten Chrom(VI)-Konzentrationen in der Schweißlösung pH = 5,5 fast ausnahmslos niedriger als bei Schweiß pH = 8,0. (siehe Abbildung 6.2) Einzig bei der Probe 7 ist nur im sauren Bereich Chromat zu finden. Recht gut zu erkennen ist auch eine gewisse Proportionalität der Migration in beiden Medien, d.h. in der Regel ist bei hohen Befunden im Alkalischen auch der Wert im Sauren erhöht. Nur bei geringen Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze gibt es Abweichungen, dort wird das migrierte Chrom(VI), beschleunigt durch die saure Umgebung bis zur Messung komplett reduziert worden sein.

Ganz im Gegensatz zur Chrom-Gesamtmigration, wo die Mobilität des Chrom(III) im sauren Bereich erhöht wird, zeigen sich beim Chrom(VI) umgekehrte Verhältnisse, wie in der Abbildung 6.2 unten zu sehen ist. Dies könnte zwar auf eine stärkere Migration im alkalischen Medium hindeuten. Es ist jedoch viel wahrscheinlicher, daß Chrom(VI), welches in einem Zeitraum von sechs Stunden eluiert wird, bei pH-Werten um 8 viel stabiler bis zur Analyse erhalten bleibt, als im etwas saureren Medium. Diese Vermutung läßt sich unter den Gesichtspunkten festigen, daß sich Chrom(VI) im Sauren leichter reduzieren [32] läßt und daß beim Eluieren auch andere reduktionsfähige Verbindungen (wie organische Substanzen) freigesetzt werden. Außerdem findet man Chrom(VI) hauptsächlich als gelöste Ionen vor, denn es bildet nur mit sehr wenigen Kationen (Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>) im neutralen oder alkalischen Milieu schwerlösliche Verbindungen. Eine eingeschränkte Mobilität von Chrom(VI) in Abhängigkeit von pH-Wert, wie sie z.B. durch Komplexbildung beim Chrom (III) gegeben ist, kann größtenteils ausgeschlossen werden.

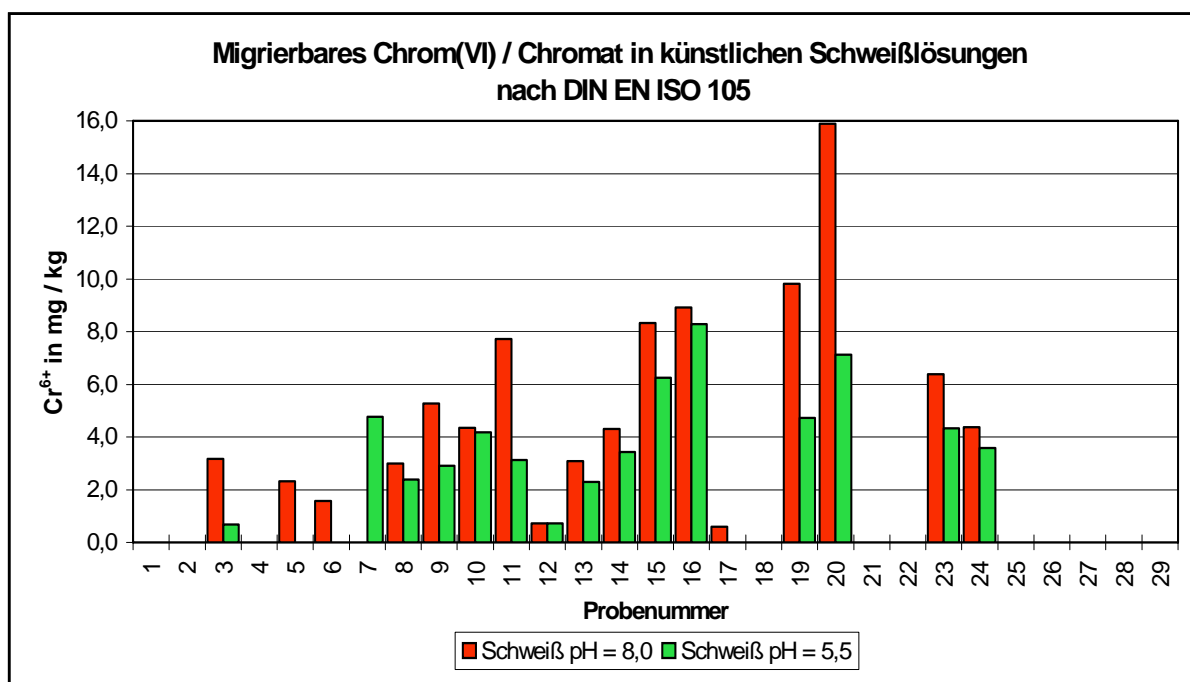


Abbildung 6.2: Migrierbares Chrom(VI) mit Schweiß (pH = 8,0 und 5,5)

### 6.3.3 Künstliche Schweißlösung nach § 35 LMBG (pH = 8,6)

Eine ausgewählte Anzahl Lederproben wurde sowohl in Schweißlösung nach § 35 Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz (LMBG), als auch in entmineralisiertem Wasser eluiert. Anlaß für diese zusätzlichen Bestimmungen war, daß die wegen zu hoher Chloridkonzentrationen verursachten Störungen, der vorgesehenen HPLC-Chrom(VI)-Methode, möglichst minimiert werden. Aus diesem Grund wurden Proben mit möglichst hohen Chrom(VI)migrationen in den DIN-Schweißlösungen ausgewählt, um diese mit der weniger empfindlichen HPLC-Methode noch eindeutig analysieren zu können.

Die photometrische Auswertung der Lösungen ergab für Schweiß nach § 35 LMBG Konzentrationen zwischen 0,5 und 33 mg/kg bzw. flächenbezogen 0,4 bis 25 mg/m<sup>2</sup>. Tendenziell liegen somit die migrierten Mengen an Chrom(VI) im Schweiß nach LMBG am höchsten von allen eingesetzten Eluierlösungen. Eine abschließende Bewertung dieser Ergebnisse, im Vergleich zu den Anderen, erfolgt unter 6.5 ab Seite 56.

Probe	Nr.	Cr(VI) mg/kg	Cr(VI) mg/m <sup>2</sup>	Cr(VI) mg/kg (TS)	Cr(VI) mg/m <sup>2</sup> (TS)
Chrom, Dickleder, hellrot	3	8,6	10,8	9,4	11,9
Chrom, Semi-Anilin, hellbraun	7	0,5	0,4	0,5	0,4
Chrom, Semi-Anilin, sandfarben	9	9,0	7,3	10,1	8,1
Chrom, Nubuk, rotbraun	15	20,1	18,0	22,3	20,0
Chrom, Nubuk, dunkelgrün	16	7,6	7,7	8,4	8,5
Chrom/Vegetabil, grün	19	21,5	14,3	23,7	15,7
Chrom/Vegetabil, rot	20	33,2	25,0	36,7	27,7

Tabelle 6.8: Migrierbares Chrom(VI) aus Leder (LMBG)

### 6.3.4 Entmineralisiertes Wasser

Für die Migration von Chrom(VI) in entmineralisiertem Wasser läßt sich im Gegensatz zu den Chrom-Gesamtmigrationen feststellen, daß die ermittelten Konzentrationen generell sehr niedrig liegen, und zwar zwischen nicht nachweisbar und 1,4 mg/kg bzw. flächenbezogen kleiner 1,5 mg/m<sup>2</sup>.

Die geringen Cr(VI)-Konzentrationen erhärten den Verdacht, daß Chrom(VI) in saureren Medien schneller reduziert wird, als in neutralen oder alkalischen Lösungen. Es wird deutlich, daß Cr(VI), bei den in wässrigen Auszügen auftretenden pH-Werten von 3,5 bis 3,8 noch schneller bis zur Analyse abreagiert, als z.B. bei der sauren Schweißlösung (pH = 5,5). Eine vergleichende Bewertung erfolgt im Kapitel 6.5 ab 56 Seite.

Probe	Nr.	Cr(VI) mg/kg	Cr(VI) mg/m <sup>2</sup>	Cr(VI) mg/kg (TS)	Cr(VI) mg/m <sup>2</sup> (TS)
Chrom, Semi-Anilin, hellbraun	7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom, Semi-Anilin, sandfarben	9	0,8	0,7	0,8	0,8
Chrom, Nubuk, rotbraun	15	0,8	0,7	0,8	0,8
Chrom, Nubuk, dunkelgrün	16	1,4	1,5	1,6	1,6
Chrom/Vegetabil, grün	19	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom/Vegetabil, rot	20	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 6.9: Migrierbares Chrom(VI) aus Leder (dest. H<sub>2</sub>O)

## 6.4 Migrierbares Chrom(III)

### 6.4.1 Künstliche alkalische Schweißlösung pH = 8,0 nach DIN EN ISO 105-E04

Die migrierbaren Chrom(III)-Mengen wurden rechnerisch aus der Differenz von Chrom-Gesamt und Chrom(VI) ermittelt. Sie helfen bei der speziesabhängigen Betrachtung der auftretenden Migrationsverhalten.

So liegen die Konzentrationen für chromgare Leder zwischen 20 und 82 mg Cr(III)/kg bzw. 15 und 88 mg Cr(III)/m<sup>2</sup> und für die vegetabilen Leder mit einer großen Schwankungsbreite zwischen 0,4 und 37 mg Cr(III)/kg oder bezogen auf die Fläche von 0,4 und 34 mg Cr(III)/m<sup>2</sup>.

Es sind wie bei Chrom-Gesamt und Chrom(VI) in allen Lederkategorien deutliche Schwankungen der Migration zu sehen. Selbst beim rein pflanzlich gegerbten Leder sind drastische Differenzen bei der Chrom(III)-Abgabe zu erkennen. So muß hier überprüft werden, inwieweit die oft nur oberflächlich eingesetzten Farbstoffe dafür verantwortlich sind. Denn diese Schwankungsbreite ist bei den Gesamtchromgehalten bei weitem nicht so stark.

Probe	Nr.	Cr(III) mg/kg	Cr(III) mg/m <sup>2</sup>	Cr(III) mg/kg (TS)	Cr(III) mg/m <sup>2</sup> (TS)
Chrom, Dickleder, dunkelbraun	1	81,9	88,4	89,8	96,9
Chrom, Dickleder, dunkelrot	2	51,2	58,7	56,2	64,5
Chrom, Dickleder, hellrot	3	34,5	38,3	37,8	42,0
Chrom, Dickleder, dunkelblau	4	59,5	65,2	65,2	71,4
Chrom, Semi-Anilin, schwarz	5	46,8	34,6	51,3	38,0
Chrom, Semi-Anilin, karminrot	6	44,4	30,0	48,8	32,9
Chrom, Semi-Anilin, hellbraun	7	30,5	22,5	33,7	24,9
Chrom, Semi-Anilin, beige-grau	8	46,4	38,9	51,9	43,5
Chrom, Semi-Anilin, sandfarben	9	46,6	41,8	51,8	46,4
Chrom, Semi-Anilin, oker	10	58,1	42,2	64,2	46,7
Chrom, Semi-Anilin, dunkelrot	11	59,4	37,0	65,7	40,9
Chrom, Semi-Anilin, türkis	12	20,5	15,8	22,8	17,6
Chrom, Semi-Anilin, dunkelblau	13	28,0	17,7	30,7	19,4
Chrom, Nubuk, hellbraun	14	56,4	58,3	62,4	64,5
Chrom, Nubuk, rotbraun	15	32,2	29,8	35,6	33,0
Chrom, Nubuk, dunkelgrün	16	29,2	30,3	32,3	33,5
Chrom, Nubuk, lindgrün	17	57,4	58,0	63,7	64,3
Chrom, Nubuk, schwarz	18	30,7	24,9	33,8	27,4
Chrom/Vegetabil, grün	19	65,7	40,8	72,6	45,1
Chrom/Vegetabil, rot	20	19,6	14,9	21,6	16,5
Chrom/Vegetabil, blau	21	27,2	19,7	29,9	21,6
Chrom/Vegetabil, oker-braun	22	81,8	73,4	90,8	81,5
Chrom/Vegetabil, braun-grau	23	36,7	26,4	41,2	29,6
Chrom/Vegetabil, fleischfarben	24	20,4	15,9	22,6	17,6
rein Vegetabil, schwarz	25	20,9	24,3	23,0	26,8
rein Vegetabil, dunkelgrün	26	36,8	33,8	40,4	37,1
rein Vegetabil, rot	27	9,2	9,4	10,1	10,3
rein Vegetabil, fleischfarben	28	2,2	2,2	2,4	2,4
rein Vegetabil, naturfarben	29	0,4	0,4	0,5	0,4
Blindprobe		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 6.10: Migrierbares Chrom(III) aus Leder (pH = 8,0)

## 6.4.2 Künstliche saure Schweißlösung pH = 5,5 nach DIN EN ISO 105-E04

In der sauren Schweißlösung lassen sich beim chromgegerbten Leder zwischen 20 und 160 mg Cr(III)/kg bzw. von 15 bis 121 mg Cr(III)/m<sup>2</sup> eluieren. Auffällig ist hier die deutlich stärkere Migration gegenüber dem alkalischen Schweiß (siehe Abbildung 6.3, Seite 54), welches auf die bessere Mobilität des Chrom(III) im saureren Medium zurückzuführen ist. Denn Chrom(III) neigt in neutraler bis alkalischer Umgebung dazu, sehr viele Komplexe zu bilden, von denen Tausende bekannt sind und in denen das Chrom fast immer sechsfach koordiniert ist. Die Palette reicht von Aquakomplexen über Aminkomplexe zu den verschiedenartigen Acido-komplexen [32], je nach pH-Wert und Redoxpotential (siehe Abbildung 4.1, Seite 22) liegt es sogar als unlösliches Cr(OH)<sub>3</sub> vor. Einzig beim rein pflanzlich gegerbten Leder stellt sich die Migration im umgedrehten Verhältnis dar. So läßt sich dies nur durch eine im alkalischen Milieu bessere Verdrängung von oberflächlich angelagertem Chrom(III) oder ein besseres Aufbrechen von bestimmten (organischen) Chrom(III)-Komplexen begründen.

Probe	Nr.	Cr(III) mg/kg	Cr(III) mg/m <sup>2</sup>	Cr(III) mg/kg (TS)	Cr(III) mg/m <sup>2</sup> (TS)
Chrom, Dickleder, dunkelbraun	1	111,7	120,7	122,4	132,3
Chrom, Dickleder, dunkelrot	2	80,8	95,6	88,8	104,9
Chrom, Dickleder, hellrot	3	81,5	88,7	89,4	97,3
Chrom, Dickleder, dunkelblau	4	86,8	99,4	95,2	108,9
Chrom, Semi-Anilin, schwarz	5	96,2	71,5	105,5	78,5
Chrom, Semi-Anilin, karminrot	6	106,0	67,0	116,3	73,5
Chrom, Semi-Anilin, hellbraun	7	64,5	49,4	71,3	54,6
Chrom, Semi-Anilin, beige-grau	8	111,4	94,4	124,5	105,5
Chrom, Semi-Anilin, sandfarben	9	94,9	77,2	105,5	85,8
Chrom, Semi-Anilin, oker	10	123,2	85,2	136,3	94,2
Chrom, Semi-Anilin, dunkelrot	11	122,9	76,2	136,1	84,4
Chrom, Semi-Anilin, türkis	12	40,0	30,7	44,6	34,3
Chrom, Semi-Anilin, dunkelblau	13	71,3	45,3	78,3	49,7
Chrom, Nubuk, hellbraun	14	143,6	118,4	159,0	131,1
Chrom, Nubuk, rotbraun	15	57,6	53,7	63,8	59,5
Chrom, Nubuk, dunkelgrün	16	59,6	62,2	65,8	68,7
Chrom, Nubuk, lindgrün	17	70,9	74,2	78,6	82,3
Chrom, Nubuk, schwarz	18	76,3	80,0	84,0	88,1
Chrom/Vegetabil, grün	19	159,3	105,0	175,8	115,9
Chrom/Vegetabil, rot	20	19,9	15,2	22,0	16,9
Chrom/Vegetabil, blau	21	27,5	20,9	30,2	23,0
Chrom/Vegetabil, oker-braun	22	123,9	113,0	137,5	125,5
Chrom/Vegetabil, braun-grau	23	83,8	53,1	94,0	59,5
Chrom/Vegetabil, fleischfarben	24	28,7	22,2	31,7	24,6
rein Vegetabil, schwarz	25	3,2	3,7	3,6	4,1
rein Vegetabil, dunkelgrün	26	4,8	4,4	5,3	4,9
rein Vegetabil, rot	27	0,4	0,4	0,4	0,5
rein Vegetabil, fleischfarben	28	1,4	1,4	1,6	1,5
rein Vegetabil, naturfarben	29	0,3	0,3	0,4	0,3
Blindprobe		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 6.11: Migrierbares Chrom(III) aus Leder(pH = 5,5)

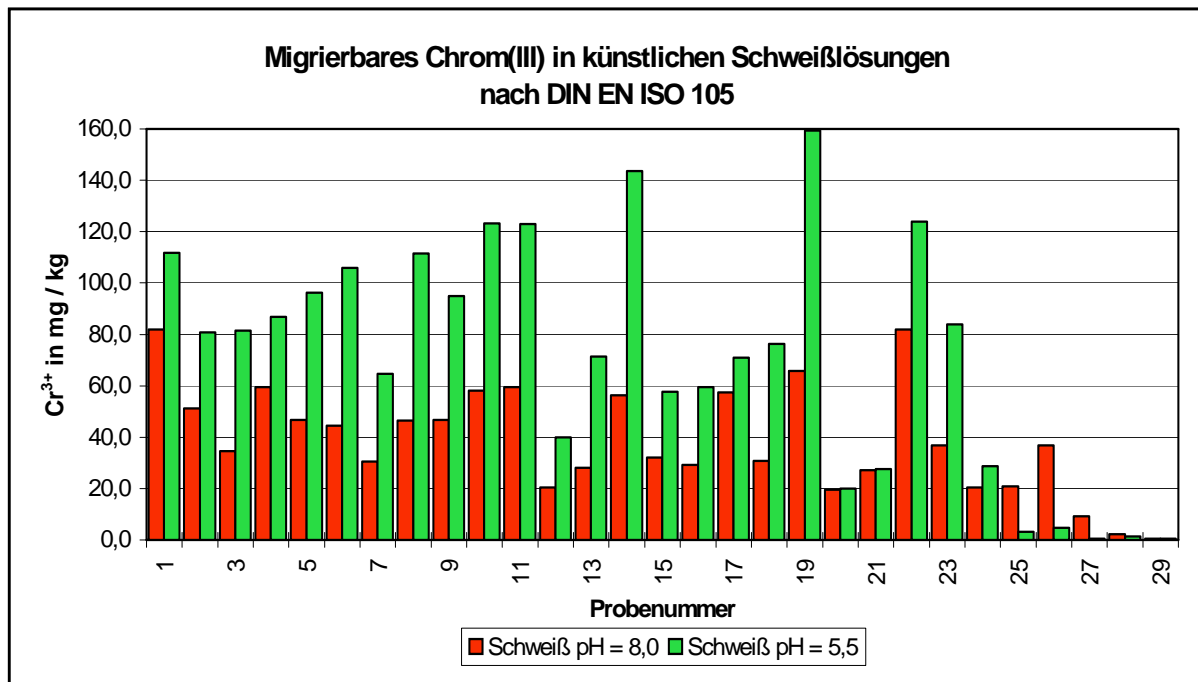


Abbildung 6.3: Migrierbares Chrom(III) mit Schweiß (pH = 8,0 und 5,5)

#### 6.4.3 künstliche Schweißlösung nach § 35 LMBG (pH = 8,6)

Ähnlich wie beim alkalischen Schweiß pH = 8,0 lassen sich tendenziell geringere Chrom(III)-Migrationen feststellen. Sie liegen für die ausgewählten Proben zwischen 32 und 72 mg Cr(III)/kg bzw. von 24 bis 64 mg Cr(III)/m<sup>2</sup>.

Probe	Nr.	Cr(III) mg/kg	Cr(III) mg/m <sup>2</sup>	Cr(III) mg/kg (TS)	Cr(III) mg/m <sup>2</sup> (TS)
Chrom, Dickleder, hellrot	3	34,3	43,4	37,6	47,6
Chrom, Semi-Anilin, hellbraun	7	44,3	33,8	49,0	37,4
Chrom, Semi-Anilin, sandfarben	9	35,6	28,8	39,6	32,0
Chrom, Nubuk, rotbraun	15	71,6	64,2	79,3	71,1
Chrom, Nubuk, dunkelgrün	16	57,0	57,7	63,0	63,8
Chrom/Vegetabil, grün	19	74,1	49,2	81,8	54,3
Chrom/Vegetabil, rot	20	32,2	24,3	35,6	26,9

Tabelle 6.12: Migrierbares Chrom(III) aus Leder (LMBG)

#### 6.4.4 Entmineralisiertes Wasser

Die Konzentrationen der Chrom(III)-Migrationen liegen im Bereich von 44 bis 228 mg Cr(III)/kg bzw. von 32 bis 153 mg Cr(III)/m<sup>2</sup>. Beim Vergleich aller durchgeführten Eluierversuche befinden sich im entmineralisierten Wasser die höchsten Chrom(III)-Migrationen. Des weiteren zeigt sich, daß die hohen Chrom-Gesamtmigrationen fast ausschließlich durch Chrom(III) verursacht werden. Dieses läßt sich mit einer erhöhten Löslichkeit bei pH-Werten von 3,5 bis 3,8, sowie einer schnellen Reduktion von Chrom(VI) im Säuren begründen.

Probe	Nr.	Cr(III) mg/kg	Cr(III) mg/m <sup>2</sup>	Cr(III) mg/kg (TS)	Cr(III) mg/m <sup>2</sup> (TS)
Chrom, Semi-Anilin, hellbraun	7	140,3	114,0	155,0	126,0
Chrom, Semi-Anilin, sandfarben	9	109,0	105,5	121,2	117,3
Chrom, Nubuk, rotbraun	15	78,3	70,7	86,7	78,3
Chrom, Nubuk, dunkelgrün	16	77,7	79,6	85,9	88,0
Chrom/Vegetabil, grün	19	227,5	152,6	251,1	168,5
Chrom/Vegetabil, rot	20	44,1	32,2	48,8	35,6

Tabelle 6.13: Migrierbares Chrom(III) aus Leder (dest. H<sub>2</sub>O)

## 6.5 Bewertung der Ergebnisse

Die in den Kapiteln 6.1 bis 6.4 dargestellten Resultate der Untersuchungen bedürfen einer weiteren Aufbereitung sowie Betrachtung hinsichtlich möglicher Zusammenhänge der ermittelten Gesamtchromgehalte, z.B. innerhalb der Kategorien oder auch mit dem jeweiligen von der Schweißlösung abhängigen Chrom-Migrierverhalten, unter Einbeziehung der einzelnen Spezies.

Die chromgaren Leder weisen Gesamtchromgehalte im Bereich von 20 bis 30 **mg/g** auf und lassen für die einzelnen Ledergruppen keine sichtbaren Unterschiede erkennen. Sogar die chromvorgegerbten und pflanzlich nachgegerbten Leder zeigen keine Verringerung in den Gesamtkonzentrationen auf, d.h., die vegetabile Nachgerbung bewirkt nur Qualitätsveränderungen, jedoch keine Schwermetallverminderung im Produkt. Demgegenüber liegen beim rein vegetabil gegerbten Leder, die Werte erwartungsgemäß deutlich niedriger.

In Abbildung 6.4 Seite 57 ist zu erkennen, daß die mittels Totalaufschluß analysierten Gesamtchromgehalte und die dazu gehörigen Werte der Chrom-Gesamt-Migrationen. Sowohl im sauren als auch im alkalischen Schweiß in keinem direkten Verhältnis stehen. Das bedeutet, daß hohe Chromgehalte im Leder nicht auch gleichzeitig hohe Chrommigrationen in den Schweißlösungen hervorrufen. Einzig der Konzentrationssprung beim Gesamtchrom zwischen Chromleder und vegetabilen Leder zeichnet sich auch innerhalb der Migrationsversuche als sichtbarer Rückgang ab. Jedoch fällt dieser bei den Migrationen im alkalischen Bereich nicht so deutlich aus.

Generell sind innerhalb jeder Lederkategorie jeweils Proben mit höheren als auch mit niedrigeren Migrationen zu beobachten. Das trifft auch auf die rein pflanzlich gegerbten Leder zu.

Speziell für Chrom-Gesamt sind innerhalb der einzelnen Kategorien zum Teil sehr starke Schwankungen im Migrationsverhalten feststellbar. Außerdem sind keine unmittelbaren Parallelen zwischen der alkalischen und der sauren Schweißlösung festzustellen.

Diese Erkenntnisse lassen darauf schließen, daß für das Migrationsverhalten der einzelnen Leder nicht allein das Gerbverfahren ausschlaggebend ist, sondern vielmehr auch die der Gerbung nachfolgenden Verfahrensschritte wie Neutralisieren, Fetten, Bleichen und Oberflächenveredlungsprozesse wie Färben, Prägen, Lackieren oder Zurichten entscheidenden Einfluß auf das Migrationsverhalten nehmen.

Weiterhin ist eine überwiegend stärkere Migration von Chrom-Gesamt in der sauren gegenüber der alkalischen Schweißlösung auffällig, was auf die höhere Mobilität von Chrom(III) in sauren Medium zurückzuführen ist. Eine Ausnahme bilden hierbei die pflanzlich gegerbten Leder, welche in alkalischer Lösung deutlich stärker Chrom abgeben.

Für die vegetabil gegerbten Leder ist das im Verhältnis zu den nur sehr niedrigen Gesamtchromgehalten überproportionale Migrierverhalten des Chroms sehr auffallend (siehe Abbildung 6.4). Dies läßt auf eine überwiegend oberflächliche Verunreinigung mit Chrom (z.B. durch Farbstoffe) schließen. Warum die Migration gerade im alkalischen Schweiß so hoch ist, müßte noch näher untersucht werden.

Anzufügen wäre hier die Tatsache, daß beim rein pflanzlich gegerbten Leder, die dunkleren Farben sowohl die höchsten Gesamtchromgehalte, als auch die stärksten Chrommigrationen beinhalten. Dieses kann sich tendenziell auch auf die Gesamtchromgehalte der chromgegerbten Leder übertragen lassen.



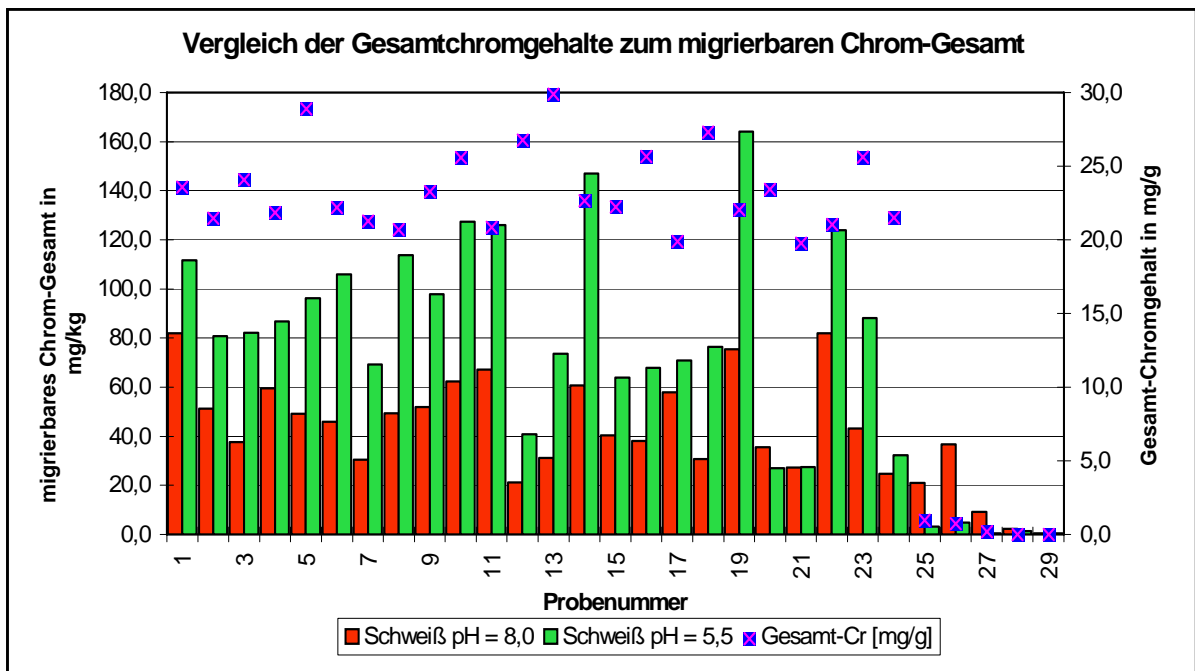


Abbildung 6.4: Vergleich des Gesamtchromgehaltes mit migrierbaren Chrom-Gesamt

Bei einer Gegenüberstellung der innerhalb der alkalischen Schweißlösung migrierten Chromspeziesmengen kann man feststellen, daß kein Zusammenhang im Migrationsverhalten zwischen Chrom(III) und Chrom(VI) besteht (Abbildung 6.5). So kann nicht davon ausgegangen werden, daß dort, wo hohe Chrom(III)-Migrationen erfolgen, dies auch auf Chrom(VI) zutrifft. Für Chrom(VI) kann man die Tendenz beobachten, daß Leder mit leuchtenderen oder helleren Farben zur dessen Migration neigen. Dies könnte mit möglichen Bleich- und oxidativen Färbeprozessen zusammenhängen. Hingegen ist bei Chrom(III) eine Klassifizierung nicht möglich.

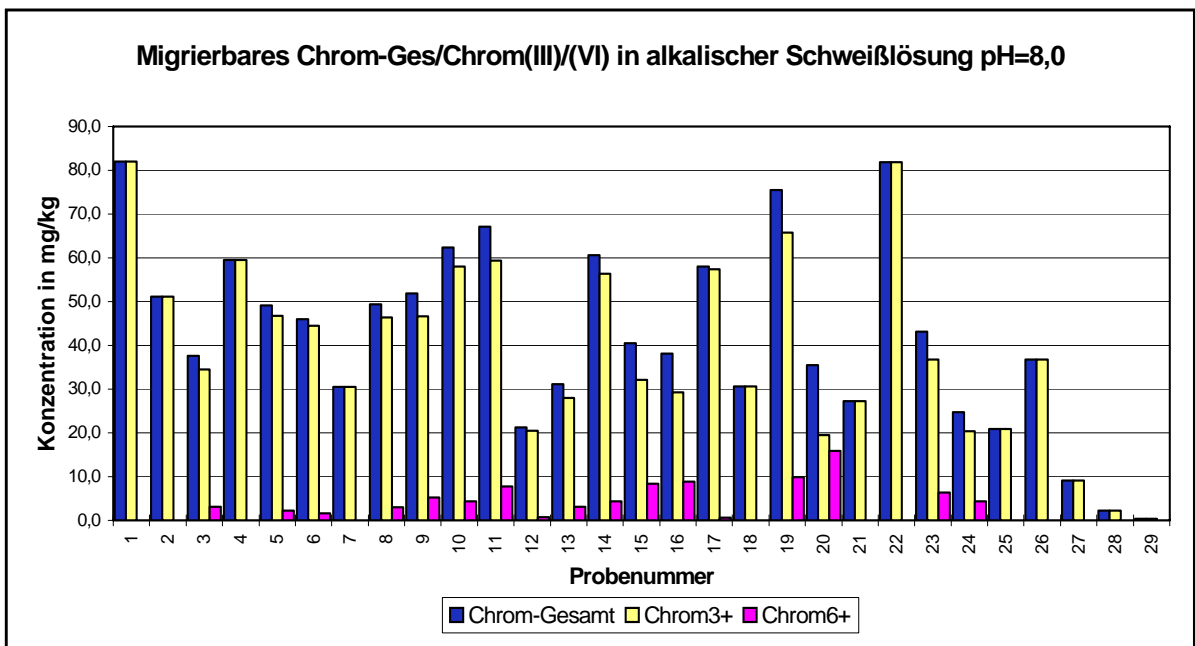


Abbildung 6.5: Migrierbares Chrom-Gesamt, Chrom(III) und Chrom(VI) in alkalischer Schweißlösung

Auch im Medium „saure Schweißlösung pH = 5,5“ sind keine Parallelen zwischen der Chrom(III)- und Chrom(VI)-Migration zu erkennen (siehe Abbildung 6.6). Beim chromgaren Leder sind im sauren Schweiß sichtbar höhere Chrommengen zu verzeichnen als im alkalischen, was hier noch mehr zu einem Ungleichgewicht der Speziesmigration führt.

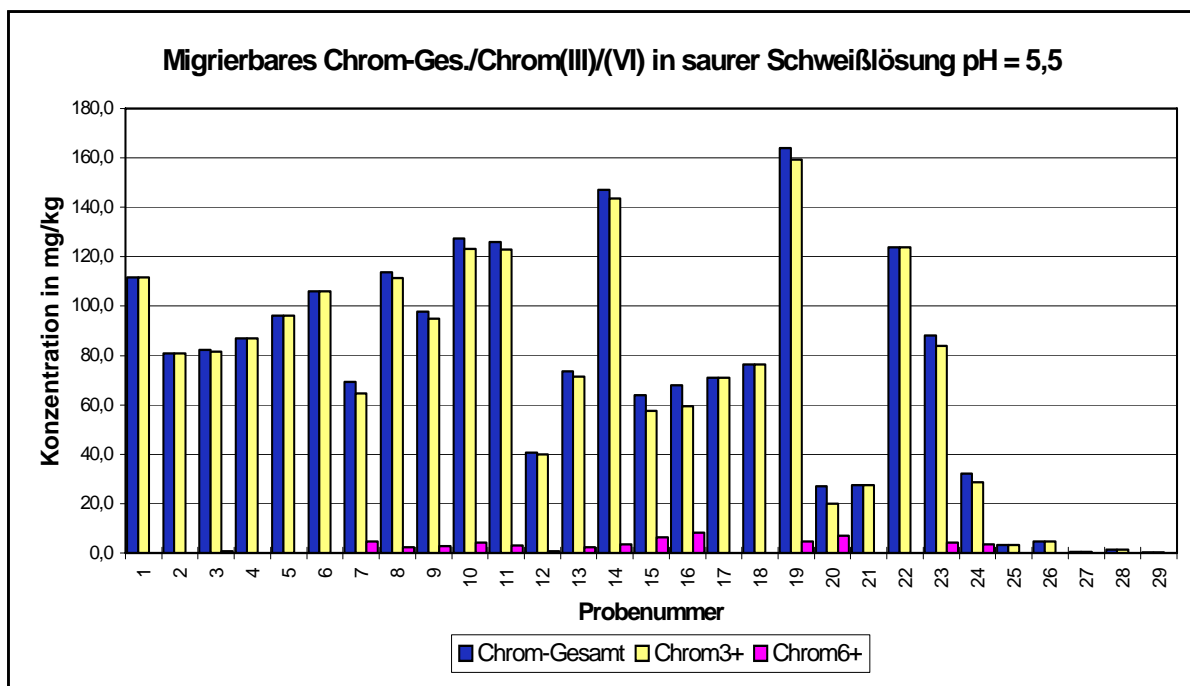


Abbildung 6.6: Migrierbares Chrom-Gesamt, Chrom(III) und Chrom(VI) in saurer Schweißlösung

Nach Abschluß der Migrierversuche in künstlichen Schweißlösungen nach DIN EN ISO 105 - E04 (früher DIN 54020) wurden, zusätzlich für eine Auswahl an Proben, die Untersuchungen noch mit entmineralisiertem Wasser und künstlicher Schweißlösung nach § 35 Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz (LMBG durchgeführt.

Der Grund dafür war, die durch hohen Chloridgehalte verursachten Störungen der parallel entwickelten Analysenmethode am HPLC (bei der eine gleichzeitige Bestimmung von Chrom(VI) und Chrom(III) möglich ist) zu minimieren bzw. auszuschliessen. Unter dem Gesichtspunkt der geringeren Empfindlichkeit für Chromat bei der HPLC-Analyse, wurden Proben ausgewählt, die eine hohe Chrom(VI)migration aufwiesen. Neben der Untersuchung an der HPLC, die schon wegen den störenden migrierbaren Ionen des Leders (Sulfat, Chlorid, etc.) nicht erfolgreich angewendet werden konnte, wurden die Proben parallel mittels ICP-AES und Photometrie analysiert. Die Auswahl der zusätzlichen Proben ergab einen relativ gleichmäßigen Querschnitt über die Kategorien der Chromleder.

Die Gegenüberstellung aller angewandten Eluierlösungen zeigt, wie in Abbildung 6.7 zu sehen ist, für die Chrom-Gesamt-Migration ein ähnliches Verhalten der sauren Schweißlösung und des dest. Wassers gegenüber der alkalischen Schweißlösung sowie dem Schweiß nach § 35 LMBG. Deutlicher wird dies noch bei der Betrachtung der einzelnen Spezies.

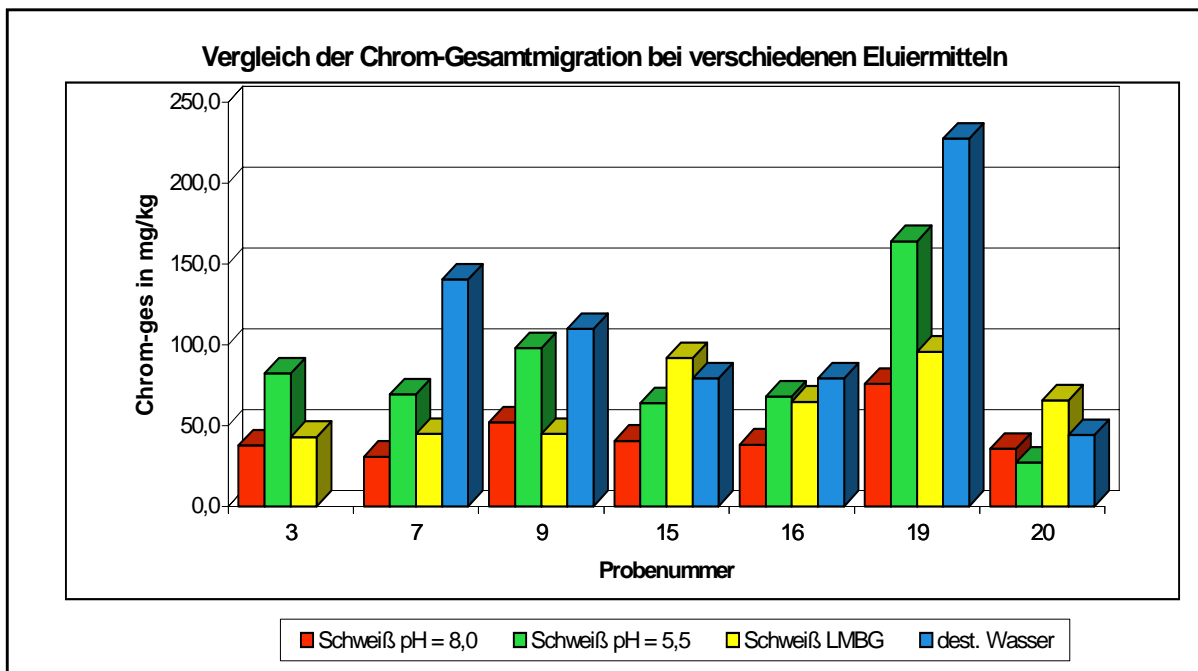


Abbildung 6.7: Migrierbares Chrom-Gesamt mit vier verschiedenen Lösungen

In Abbildung 6.8 ist erkennbar, daß die Chrom(VI)-Migration in den alkalischen Schweißlösungen überwiegend höher ausfällt als beim sauren Schweiß und im dest. Wasser. Beim dest. Wasser liegen die pH-Werte der Eluate wegen des nicht vorhandenen Puffers

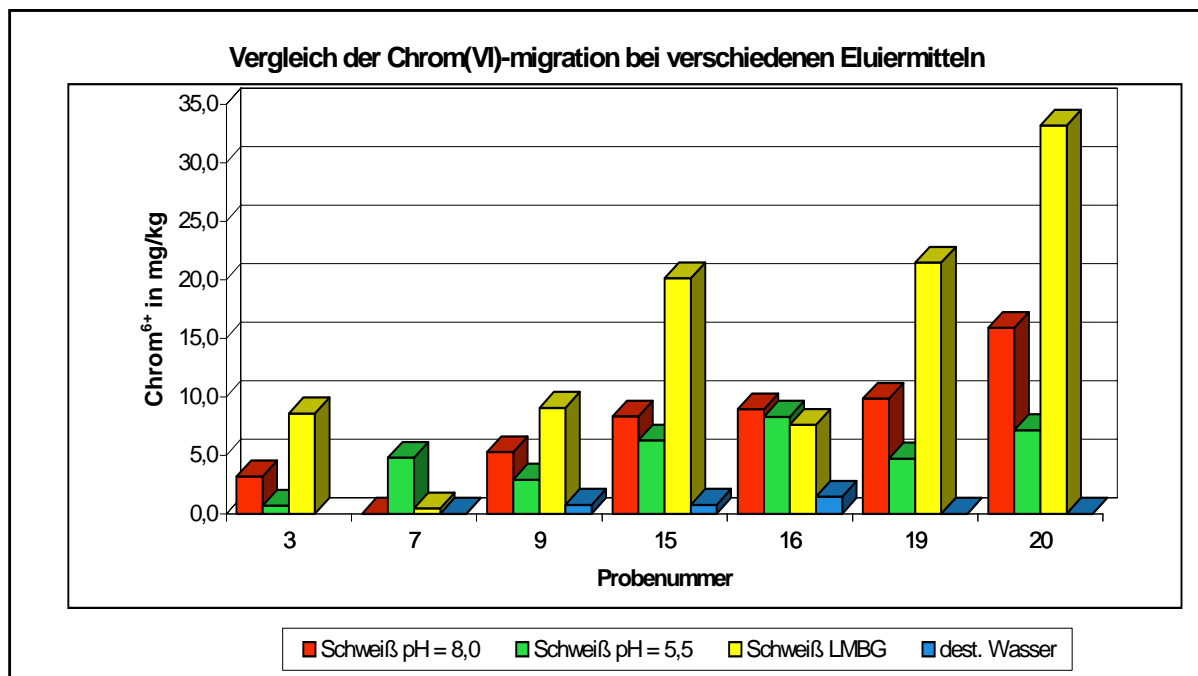


Abbildung 6.8: Migrierbares Chrom(VI) mit vier verschiedenen Lösungen

bei 3,5 – 3,8. So werden die vom pH-Wert abhängigen Migriereffekte bei den erweiterten Eluierversuchen noch verstärkt. Zeigen sich für die Schweißlösung nach § 35 LMBG tendenziell die höchsten Chrom(VI)-Migrationen, so sind diese bei den sauren dest. Wasser-

eluaten durchgehend am niedrigsten. Bemerkenswert sind auch die Übereinstimmungen im Verhalten mit den jeweils pH-ähnlichen Schweißlösungen nach DIN EN ISO 105.

Dennoch liegt die Vermutung nahe, daß die Chrom(VI)-Migrationen in saureren Eluierlösungen ähnlich hoch, vielleicht sogar höher ausfallen. Die dabei migrierten Chrom(VI)-Mengen bleiben im sauren Medium lange nicht so stabil, weil sie mit den gleichzeitig eluierten reduzierenden (organischen) Verbindungen zu Chrom(III) reagieren können. Diese Reduktion erfolgt schneller, wenn das vorliegende Medium einen niedrigeren pH-Wert aufweist. Wiederholungsmessungen am nächsten Tag oder nach einem Wochenende haben gezeigt, daß Chrom(VI) in allen Eluaten mehr oder weniger schnell abgebaut wird. Dabei fielen die Abnahmen bei den Probelösungen mit geringeren Chrom(VI)-Mengen bzw. im saureren Medium prozentual höher aus. Weiter wird die Migration durch Oberflächeneffekte des Leders beeinflusst.

Ähnlich wie bei Chrom(VI) ist auch für das in Abbildung 6.9 dargestellte Chrom(III) ein verstärkender Effekt in dem etwas saureren dest.-Wasser-Eluat zu erkennen. So wird die Mobilität bei den pH-Werten von 3,5 bis 3,8 nochmals deutlich erhöht, was auf eine Abnahme der Chrom(III)-Komplexbildung zurückzuführen ist. Bei den alkalischen Lösungen sind, trotz des höheren pH-Wertes für Schweiß nach LMBG, stärkere Migrationen zu verzeichnen. Dieses ist nur mit den unterschiedlichen Inhaltsstoffen der Lösungen zu erklären.

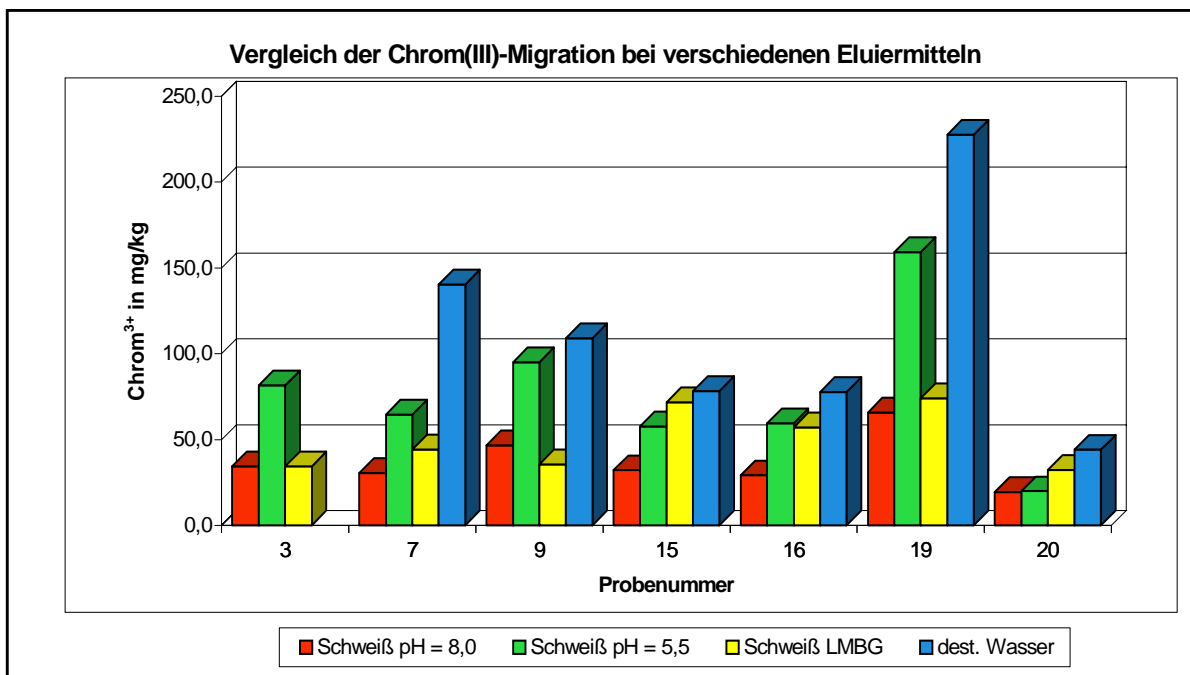


Abbildung 6.9: Migrierbares Chrom(III) mit vier verschiedenen Lösungen

Wie in den Abbildung 6.5 und 6.6 (Seite 57/58) für die Schweißlösungen nach DIN EN ISO 105–E04 deutlich erkennbar ist, gibt es auch beim Migrationsvermögen innerhalb der Schweißlösung nach § 35 LMBG keinen Zusammenhang zwischen Chrom(VI) und Chrom(III).

Während bei der Probe 7 fast ausschließlich nur Chrom(III) migriert, ist bei der Probe 20 der eluierte Chrom(VI)-Gehalt sogar höher als der von Chrom(III). Durch die Werte wird ebenso bestätigt, daß zum Teil sehr hohe Chrom(VI)-Migrationen möglich sind, hier bis zu 33 mg Cr(VI)/kg Leder.

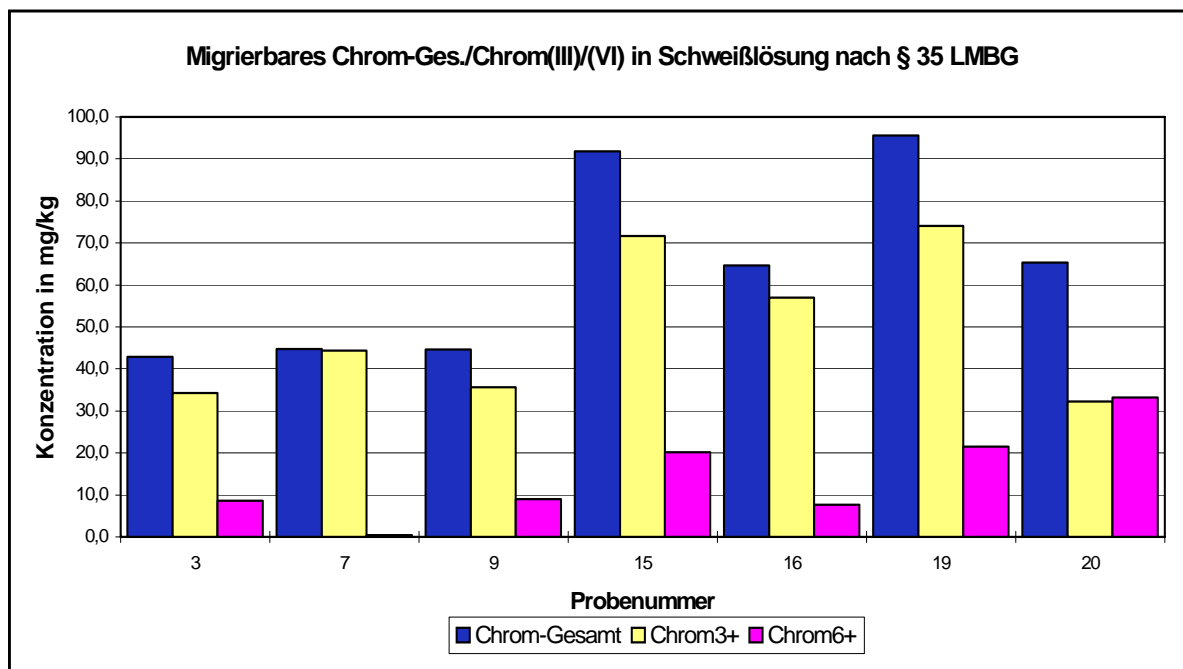


Abbildung 6.10: Migrierbares Chrom-Gesamt, Chrom(III) und Chrom(VI) im Vergleich bei der Schweißlösung nach § 35 LMBG

Grundsätzlich ergeben die Daten, daß über die Lederarten, in bezug auf Gesamtchromgehalt oder migrierbare Chromspezies, keine pauschalen Aussagen gemacht werden können.

Für die Chrom(VI)-Gehalte zeigt sich die Tendenz, daß in erster Linie Leder mit leuchtender oder hellere Farbe betroffen sind. Die Proben 5, 13, 15 und 16 zeigen jedoch, daß dieses auf keinen Fall als ausnahmsloser Trend anzusehen ist. Vor allem für die jeweiligen Mengen der migrierbaren Chromspezies sind Vorhersagen überhaupt nicht möglich. Jede Probe muß daher im Einzelfall überprüft werden. Eine verfahrensbezogene Aussage ist nur unter Berücksichtigung sämtlicher der Gerbung folgenden Behandlungsschritte möglich, wobei sicher auch die direkt dem Gerbungsprozeß vorgelagerte Behandlung (z.B. Pickeln für die Chromaufnahme) beeinflussend wirkt.

Entscheidend für die Höhe der Migrationsmengen - das zeigen alle migrierten Chromgehalte - sind die übrigen Veredlungsschritte wie Neutralisieren, Bleichen, Färben, Prägen, Lackieren aber auch Fetten und Zurichten.

Die erzielten Konzentrationen müssen bei einer endgültigen Bewertung immer in bezug zu den vorliegenden Randbedingungen betrachtet werden, denn nicht nur die durch die Lederherstellung bedingten Einflüsse wirken sich auf die Höhe der Migrationen aus, sondern auch die Randbedingungen der Extraktion sind nicht unerheblich.

Wie bisher schon deutlich aufgezeigt wurde, ist die Art der künstlichen Schweiß- bzw. Migrierlösung ein erheblicher Faktor für die migrierbaren Chrom-Mengen, einerseits wegen des pH-Wertes, andererseits durch eingesetzten Inhaltsstoffe. Weiter wirken sich höhere Temperaturen positiv auf das Migrationsverhalten aus, die Löslichkeit wird dabei erhöht. Einen wesentlichen Anteil an der Höhe der Migration hat auf jeden Fall die Extraktionsdauer. Diese ist bei der Bewertung zu berücksichtigen. Jedoch wird bei wiederholter Extraktion

derselben Probe, was einer mehrmaligen Nutzung der Möbel entspräche, Chrom weiterhin aus den Leder freigesetzt. Weitere analytische Faktoren sind das Mengenverhältnis Probe zu Eluat, Form der Proben, Art der Lagerung während der Migration, Probenbenetzung, usw. . Diese Fakten zeigen, daß bei der Analyse von migrierbaren Chromspezies aus Leder, die ermittelten Konzentrationen nur unter Einbeziehung der dabei vorliegenden Randbedingungen verglichen, bewertet oder veröffentlicht werden dürfen.

## 6.6 Gesetzliche Vorgaben

Leder und Ledererzeugnisse unterliegen dem Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz (LMBG) vom 09. September 1997. Dieses Gesetz regelt unter anderem das Inverkehrbringen von Bedarfsgegenständen (Erzeugnisse im Sinne des Gesetzes), zu welchen auch Lederartikel zählen. Es regelt schwerpunktmäßig die Handhabung von Lebensmitteln und Lebensmittelbedarfsgegenständen (Verpackungen) und in Sachen Leder anhand der Bedarfsgegenständeverordnung vom 23. Dezember 1997 (§ 10 a zuzüglich Anlage 11), nur die werkstoffliche Kennzeichnung von Schuherzeugnissen [39]. Hier werden Obermaterial, Futter und Sohle nach Leder bzw. Lederersatzstoffen mittels Piktogrammen eingestuft. Nach § 3 dieser Verordnung gilt unter anderem für Bekleidung und Materialien zu deren Herstellung, somit auch für Leder, ein Verbot von Azofarbstoffen, die durch ihre Aufspaltung einer oder mehrerer Azogruppen eines von 20 aromatischen Aminen mit krebserzeugendem Potential bilden können (bekanntester Vertreter: Benzidin). Weitere Verbote bzw. Begrenzungen für Stoffe im Verbrauchsmaterial Leder liegen in diesem Gesetz nicht vor [39]. Das ermittelte Chrom(VI) in all seinen löslichen Zustandsformen unterliegt in jedem Falle dem § 3a des Chemikaliengesetzes (ChemG), welcher gefährliche Stoffe definiert. Darunter fallen Stoffe, die unter anderem giftig, krebserzeugend, erbgutverändernd, sensibilisierend und umweltgefährlich sind. *Zweck des Gesetzes ist es, den Menschen und die Umwelt vor schädlichen Einwirkungen gefährlicher Stoffe und Zubereitungen zu schützen, insbesondere sie erkennbar zu machen, sie abzuwenden und ihrem Entstehen vorzubeugen.* Nach § 17 ChemG können Verbote oder Beschränkungen für gefährliche Stoffe oder Zubereitungen durch entsprechende Verordnungen erlassen werden. Ein Kennzeichnungspflicht nach § 5 der Gefahrstoffverordnung mit „kann Krebs erzeugen“ für die gefundenen Gehalte an Chrom(VI) besteht nicht. Der Gesetzgeber sieht für Zubereitungen beispielsweise im Falle von Kaliumdichromat, erst ab Konzentrationen von  $\geq 0,5\%$  vor, eine entsprechende Kennzeichnung vorzuschreiben. Spezielle rechtlich verbindliche Beschränkungen für das Inverkehrbringen von Chrom(VI), wie sie in § 9 Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) bzw. in der Chemikalienverbotsverordnung für eine geringe Auswahl von bestimmten Stoffe erfolgen, sind hier derzeit nicht vorgesehen.

## 6.7 Arbeitsmedizinische Gesichtspunkte

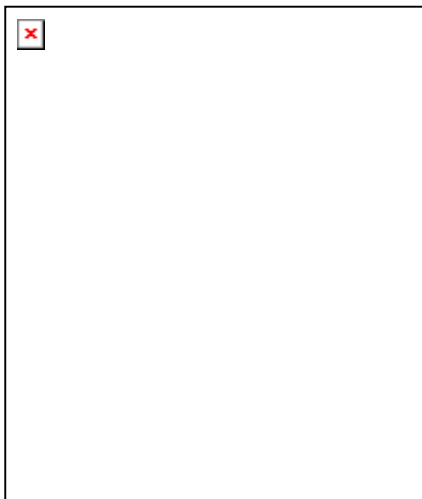
Hier kann lediglich auf gesetzliche Vorgaben aus anderen Bereichen verwiesen werden, um eine vernünftige Einschätzung für die gefundenen Chrom(VI)-Konzentrationen und deren Auswirkungen auf den Menschen vorzunehmen. Im Bereich „Gefahrstoffe am Arbeitsplatz“ werden seit Jahrzehnten Stoffe auf ihre arbeitsmedizinischen Auswirkungen hin untersucht sowie entsprechend klassifiziert und begrenzt. Chrom(VI)-Verbindungen sind hier als sensibi-

lisierend sowie krebserzeugend eingestuft und mit einer Technischen Richtkonzentration (TRK-Wert) von 0,05 mg/m<sup>3</sup> (berechnet als CrO<sub>3</sub>) versehen (für wenige spezielle Arbeiten 0,1 mg/m<sup>3</sup>). Dieser TRK-Wert wurde erst in der jüngsten Zeit um die Hälfte abgesenkt, was durch neue Erkenntnisse oder eine genauere Analyseverfahren bedingt sein kann. Die in der Gefahrstoffverordnung eingebundene TRGS 102 sieht im Abschnitt 1, Absatz 4 vor: *TRK-Werte bedürfen einer steten Anpassung an den Stand der technischen Entwicklung, an die analytischen Möglichkeiten und an den Stand der arbeitsmedizinischen und toxikologischen Kenntnisse.* Weiter steht im Abschnitt 2, Absatz 2: *Da für krebserzeugende Stoffe keine Wirkdosen ermittelt werden können, ist aus arbeitsmedizinischen Gründen, sowohl die Unterschreitung der TRK-Werte im Betrieb anzustreben, als auch die stufenweise Herabsetzung der TRK-Werte durch den Ausschluß für Gefahrstoffe vorzunehmen.* Diese Aussagen kommen einem **Minimierungsgebot** gleich, welches besagt, daß Konzentrationen an krebserzeugenden Stoffen auf das Machbare zu begrenzen sind. Überträgt man das Ganze aus dem Arbeitsbereich auf den sensibleren Verbraucherschutz, so bedeutet dies, daß Chrom(VI) in Leder auf ein Minimum zu reduzieren ist. Da eine vollständige Reduktion von Chrom(VI) nach dem heutigen Stand kein technisches Problem darstellt, sollten die Konzentrationen in jedem Falle unter der Nachweisgrenze liegen [70].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß für Chrom(VI) in Verbrauchsgütern aus rechtlicher Sicht noch Handlungsbedarf besteht.

## 6.8 Prüf- und Gütesiegel

Außer den gesetzlichen Vorgaben, welche beim Chrom nicht umfassend greifen und in vielen Bereichen zu wünschen übrig lassen, gibt es im Sinne der Verbraucher noch die Möglichkeit zur Vergabe von sogenannten Umwelt- oder Gütesiegeln.

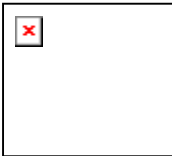
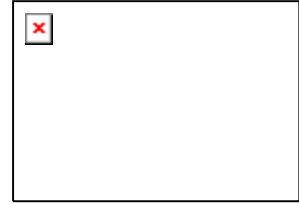


Seit längerem existiert im Lederwarenbereich das Qualitätssiegel „Echtes Leder“, welches dem Verbraucher helfen soll, Erzeugnisse aus reinem Leder von immer ähnlicher werdenden künstlichen Imitationen zu unterscheiden. Eine ähnliche, noch erweiterte Deklaration wurde mit der Bekanntmachung der Bedarfgegenständeverordnung vom 23.12.1997 für Schuheerzeugnisse eingeführt. Diese schreibt vor, Schuhbestandteile wie Obermaterial, Futter und Sohle, je nach überwiegend eingesetzten Materialien mit Hilfe von Piktogrammen zu kennzeichnen [39]. Jedoch geben diese Kennzeichnungen keine Auskünfte über Schadstoffbelastungen im Leder oder über die Umweltbedingungen bei der Herstellung.

Bei Prüf- und Ökolabels von Lederwaren sind mit deren Vergabe wesentlich umfangreichere Aussagen gemacht. Zwar ist ihr Verbreitungs- und Bekanntheitsgrad noch zu gering, doch geben damit versehene Waren eine Auskunft über die maximal möglichen Belastungen an gewissen Schadstoffen wieder. Eine einheitliche Vergabe von Gütesiegeln besteht für Leder leider nicht.

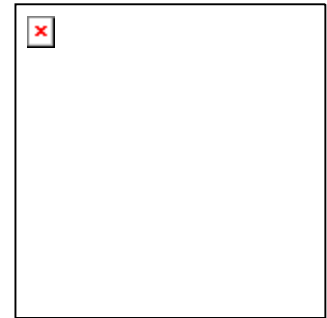
Je nach Prüfinstitut oder Warenbereich gibt es die verschiedenen Auszeichnungen, die teilweise ganz unterschiedliche Anforderungen an die Belastungen im Werkstoff Leder stellen.

Das Forschungsinstitut Hohenstein entstammt dem mit ähnlichen Problemen behafteten Textilsektor. Es gibt seit 1991 das Label „Textiles Vertrauen – Schadstoffgeprüfte Textilien nach Öko-Tex Standard 100“ für ohne Beanstandungen geprüfte Bekleidung heraus, welches auch für Bekleidungsleder angewandt wird [24].



Der TÜV Rheinland, das Institut Fresenius und das Prüf- und Forschungsinstitut für die Schuhherstellung Pirmasens (PFI) vergeben ein gemeinsames Siegel „**SG** SCHADSTOFFGEGRÜFT“ für Leder, welches in den verschiedensten Bereichen eingesetzt wird [9], [48].

Die Westdeutsche Gerberschule Reutlingen zertifiziert die entsprechenden Leder mit dem Zeichen „LEDER umweltgerecht hergestellt – schadstoffgeprüft“. Diese Deklaration geht einen Schritt weiter und berücksichtigt nicht nur Schadstoffgehalte, sondern auch die umweltgerechte Herstellung des Leders. Aber bei den dafür gewählten Bewertungskriterien für Schadstoffe und Umwelanforderungen bezieht es sich lediglich auf die Einhaltung der vom Gesetzgeber vorgegebenen jeweiligen Grenz- und Richtwerte. Eine darüber hinausgehende Verschärfung der Anforderungen zur Verbesserung des Verbraucher- und Umweltschutzes ist nicht gegeben. Es wird also lediglich konventionelles Leder, auf seine korrekte, gesetzlich vorgegebene Produktion hin überprüft [9] [48].



Seit jüngster Zeit unterzieht der Otto-Versand Hamburg sein Ledersortiment einer Kontrolle und wendet dabei die kompletten Beurteilungskriterien des Siegels „**SG** SCHADSTOFFGEGRÜFT“ an. Die bei Einhaltung vergebene Bezeichnung lautet „Schadstoffgeprüftes Leder“ [48].

Der Zusammenschluß Dialog Textil-Bekleidung (DTB) hat für Einkäufer einen Kriterienkatalog erstellt, der unter dem Begriff „Öko-Info Leder“ ohne Label intern herausgegeben wurde [9].



Speziell in der Möbelbranche wird durch die Deutsche Gütegemeinschaft Möbel (DGM) das RAL-Gütezeichen „Goldenes M“ vergeben. Gekennzeichnete Möbel stehen für eine gewisse Qualität, eine umweltverträgliche Herstellung und dürfen keinesfalls die Gesundheit der Nutzer beeinträchtigen. Zusätzlich verpflichten sich die Möbelhersteller freiwillig zu einer regelmäßigen betriebsinternen Eigenüberwachung, einer Zertifizierung nach ISO 9000 ff, einer jährlichen Verschleißprüfung

der Produkte durch das Möbelprüfinstitut LGA und einer jederzeit möglichen externen Betriebsprüfung durch DGM-Fachleute. Vor der Vergabe des Gütesiegels wird ein 12-monatiger Beobachtungszeitraum für gleichbleibende Qualität der Möbel festgesetzt. Diese Deklaration umfaßt derzeit jegliche Wohn-, Schul- sowie Außenmöbel und schließt damit auch Ledermöbel mit ihren möglichen Belastungen ein [9], [48].



In der folgenden Tabelle werden die mit den Labels verbundenen Anforderungskriterien für migrierbares Chrom-Gesamt, Chrom(VI) und weiteren ausgewählten Schadstoffen dargestellt. Die Tabelle erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit bezüglich der gesamten Anforderungen der einzelnen Labels [9], [24], [48].

	Öko-Tex Standard 100	<b>SG</b> SCHADSTOFFGEPRÜFT	LEDER umweltgerecht hergestellt – schadstoffgeprüft	ÖKO-INFO	Goldenes „M“
Institution	Forschungs- institut Hohenstein	PFI, TÜV Rheinland, Fresenius	Gerberschule Reutlingen	Dialog Textil- Bekleidung	DGM LGA, Nbg.
Chrom-Gesamt (mg/kg)	≤ 2,0	≤ 2,0	keine Angaben	< 20	≤ 60 <sup>1</sup>
Chrom(VI) (mg/kg)	nicht nachweisbar <sup>2</sup>	nicht nachweisbar <sup>3</sup>	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	< 3 <sup>4</sup>
Formaldehyd (mg/kg)	≤ 300 <sup>5</sup> / 75 <sup>6</sup> / 20 <sup>7</sup>	≤ 200 <sup>8</sup> / ≤ 75 <sup>9</sup>	≤ 200	≤ 300 <sup>5</sup> / 75 <sup>6</sup> / 20 <sup>7</sup>	0,05 mg/m <sup>3</sup> <sup>10</sup>
Aromatische Amine (mg/kg)	nicht nachweisbar <sup>11</sup>	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	≤ 30	≤ 30
PCP <sup>12</sup> (mg/kg)	≤ 0,5	≤ 1,0	< 5,0	< 5,0	≤ 1,0 (Leder) ≤ 5,0 (Holz)
Blei (mg/kg)	≤ 1,0	≤ 1,0	keine Angaben	< 1,0	≤ 90 <sup>1</sup>

Tabelle 6.14: Bewertungskriterien für Prüf- und Umweltsiegel

<sup>1</sup> Wert für Kleinkindermöbel ermittelt mit speichelähnlicher Salzsäurelösung, DIN EN 71-3;

<sup>2</sup> Bestimmungsgrenze für Cr(VI) 0,5 mg/kg; <sup>3</sup> Nachweisgrenze für Cr(VI) ≤ 1,0 mg/kg;

<sup>4</sup> ist als Nachweisgrenze nach DIN 53314 04/96 anzusehen;

<sup>5</sup> für Kleidung ohne Hautkontakt; <sup>6</sup> für Kleidung mit Hautkontakt; <sup>7</sup> für Babykleidung;

<sup>8</sup> für Erwachsene (übrige Substrate); <sup>9</sup> für Kleinkinder (Leder);

<sup>10</sup> Emissionswert für Prüfkammern; <sup>11</sup> Bestimmungsgrenze 20 mg/kg; <sup>12</sup> Gesamtgehalt

Wie aus Tabelle 6.14 hervorgeht, werden an Leder je nach Zertifikat zum Teil sehr unterschiedliche Anforderung gestellt. Eine Ausnahme bei Chrom(VI), hier sollte die Konzentration **immer** unter der Nachweis- / Bestimmungsgrenze liegen. Diese liegt je nach Prüfinstitut zwischen 0,5 und 3 mg/kg. Für die Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes in gut zerkleinertem Leder nach DIN 53314 ist, wegen stark ausblutender Farbstoffe und den damit verbundenen hohen Eigenfärbungen der Extrakte, die Nachweisgrenze auf 3 mg/kg festgesetzt worden. Im Ringversuch konnte diese Konzentration noch zweifelsfrei nachgewiesen und quantifiziert werden.

Das bedeutet, daß die ermittelten und in Tabelle 6.6 bis Tabelle 6.9 auf Seite 48 bis 51 dargestellten Werte von migrierbarem Chrom(VI) über den Kriterien aller Prüf- und Gütesiegel liegen. Selbst für die gefundenen migrierbarem Konzentrationen an Chrom-Gesamt sind, so zeigen die Tabelle 6.2 bis Tabelle 6.5 von Seite 44 bis 47, die geforderten Begrenzungen zur Zertifizierung kaum einzuhalten. Nur zwei vegetabile Lederproben bleiben hierbei innerhalb den Grenzen von „Öko-Tex Standard 100“ bzw. „**SG** SCHADSTOFFGEGRÜFT“ und sogar die

Kriterien von „Öko-Info Leder“ werden nur von den rein vegetabilen Leder eingehalten. Der Grenzwert von 60 mg/kg Chrom-Gesamt des „Goldenen M“ kann hier nicht herangezogen werden, denn dieser wird mittels einer speichelähnlichen Salzsäurelösung ermittelt und gilt für beschichtete Kleinkindermöbel.

Wichtig für die Verwendung dieser Schadstoffbegrenzungen zur Bewertung der Leder ist die Tatsache, daß von keinem der Prüfinstitute Angaben zu den exakten Randbedingungen gemacht werden. Bei einigen ist sogar das eingesetzte Extraktionsmittel nicht, bzw. nur ungenau bekannt gegeben. Einzig beim „Goldenen M“ sind die Parameter wegen der Untersuchung nach DIN 53314 [16] und DIN EN 71-3 genau definiert. Diese Untersuchungsmethoden sind jedoch von den realen Bedingungen der „Chrommigration durch menschlichen Schweiß“ weit entfernt. Im ersten Fall geht es um die Bestimmung des gesamten Chrom(VI) in Leder bei Temperaturen zwischen 18 und 28 °C, sowie einer gemahlene Probe und die zweite Methode ist eine Art Speicheltest mit verdünnter Salzsäure.

Wie im Kapitel 5.7.3 Seite 40 verdeutlicht wurde, sind die Randbedingungen der Migration wie Dauer, Temperatur, usw. nicht unerheblich für die Höhe der migrierbaren Konzentrationen. Das heißt, daß Ergebnisse immer unter Bekanntgabe der dazu führenden Umstände zu Veröffentlichen sind.

Einzig für Chrom(VI) ist die Tatsache unerheblich, welche Randbedingungen jeweils vorlagen, denn es sollte grundsätzlich nicht nachzuweisen sein.

## 6.9 Vergleich mit anderen Testergebnissen

Schadstoffe im Leder waren in den letzten Jahren immer wieder ein Thema in den einschlägigen Öko-Tests, Verbraucherzeitschriften und Fernsehmagazinen. Hauptsächlich handelte es sich bei den untersuchten Stichproben, um Lederbekleidung wie Schuhe, Jacken, Röcke, Hosen und ähnliches. Die dazu nötigen Analysen wurden in der Regel von einem der unter 6.8 ab Seite 63 aufgeführten Institute oder einem neutralem Labor durchgeführt.

Im Juni 1996 wurde von der Zeitschrift „Natürlich“ in Zusammenarbeit mit der Verbraucher-Zentrale Hamburg [49] eine Untersuchung von zwanzig verschiedenen Lederartikeln durchgeführt, welche hauptsächlich der Ober- und Unterbekleidung (keine Schuhe) zuzuordnen waren. Die Proben wurden bezüglich der Chromspezies vom Forschungsinstitut Hohenstein analysiert. Dabei erfolgte die Ermittlung des migrierbaren Chrom-Gesamt-Gehaltes mittels saurer künstlicher Schweißlösung. Chrom(VI) wurde in diesem Rahmen nur qualitativ ermittelt. Die gefundenen Konzentrationen an Chrom-Gesamt im Eluat lagen zwischen 18 und 160 mg/kg und für fünf von zwanzig Proben gab es bei Chrom(VI) einen positiven Befund.

Das Magazin „Öko-Test“ veröffentlichte in seiner Ausgabe 11/96 eine Analyse über enthaltene Schadstoffe in zwanzig Damenschuhen [5]. Die Überprüfung auf migrierbare Schwermetallen wurde vom Testinstitut INDIKATOR, Wuppertal durchgeführt. Dabei wurden die zu analysierenden Schwermetalle mittels eines Eluates nach DIN 54020 (inzwischen DIN EN ISO 105-E04) eluiert und am ICP-MS nach dem Entwurf der DIN 38406-E 29 bestimmt. Das Chrom(VI) wurde wie vorhergehend nur qualitativ ermittelt. Die gefundenen Werte für eluierbares Chrom-Gesamt reichen von 2 mg/kg für rein pflanzlich gegerbte Leder bis 95 mg/kg. In Sachen Chrom(VI) gab es kein positives Resultat.

Einen Monat später wurden vom gleichen Magazin zwanzig Kinderschuhe mit den gleichen Kriterien wie oben genannt untersucht [6]. Das Ergebnis setzte sich folgendermaßen zusammen: Chrom-Gesamt von 1 mg/kg (für rein pflanzlich gegerbtes Schuhleder) bis 92 mg/kg,

Chrom(VI) wurde in keinem Fall positiv nachgewiesen. Anstelle von Chrom-Gesamt wurde für die Werte Chrom(III) als Bezeichnung im Öko-Test gewählt, da Chrom(VI) nicht nachgewiesen wurde.

Im Verbrauchermagazin „plusminus“ des MDR [41] wurde im Juni 1999 über eine Untersuchung von 16 Lederartikeln berichtet, welche verschiedenen Bereichen (z.B. Schuhe, Armbänder, Ober- und Unterbekleidung) zuzuordnen sind. Ausführendes Prüflabor war das Lederinstitut Gerberschule Reutlingen. Es wurde unter anderem Chrom(VI) nach DIN 53314 analysiert [16]. Dabei galten Extinktionsdifferenzen kleiner 0,02 im Ergebnis als „nicht nachweisbar“. Ob dieses der Nachweisgrenze 3 mg Cr(VI)/kg der DIN 53314 entspricht ist nicht erkennbar. Von den sechzehn Proben lagen drei über der Bestimmungsgrenze und mit 3,7, 9,1 und 19,9 mg Cr(VI)/kg sogar sehr deutlich.

SCHWEDT [53] setzt für die verschiedenen Extraktionen (siehe auch Seite 40) ein Leder mit gleichbleibendem Gesamtchromgehalt von  $3,73 \pm 0,02$  % Gew. Chrom(III) ein und findet in den Prüflösungen Chrom(III)-Gehalte von 0,6 bis 9,1 mg/L wieder. Angegebene mobilisierte Chromanteile liegen somit zwischen 0,20 und 3,0 %, der eindeutige Berechnungsweg für die letztgenannten Werte läßt sich anhand der gegebenen Daten nicht nachvollziehen. Das krebserzeugende Chrom(VI) wurde in keiner Probe gefunden. Mit Hilfe der Extraktionsbedingungen wurden die genauen migrierbaren Gehalte an Chrom(III) ermittelt. Sie betragen nach nur zwei Stunden Extraktion in der

- Schweißlösung (pH = 8,2) LMBG: 30 mg/kg
- gealterten Schweißlösung (pH = 11,2): 40 mg/kg
- Speichellösung (pH = 2,5) LMBG: 50 mg/kg
- Magensäurelösung (pH = 1,2): 250 mg/kg
- Magensäurelösung mit Pepsin (pH = 1,4): 455 mg/kg

Ein Vergleich der unter 6.2 bis 6.4 dargestellten Ergebnissen mit denen anderer Institute zeigt, daß diese etwa in der gleichen Größenordnung liegen, obwohl eine direkte Gegenüberstellung wegen der nicht bekannten Randbedingungen nur bedingt möglich sein dürfte. So zeichnen sich doch gewisse Parallelen ab. Es ist anzunehmen, daß die Migrierzeiten mit zwei bis vier Stunden etwas kürzer gehandhabt wurden und somit die Ergebnisse geringer ausgefallen sind. Wichtig ist jedoch die Tatsache, daß in den Tests mit unterschiedlichen Bekleidungsstücken ca. 20 bis 25 % der Proben Chrom(VI) enthalten haben. Dieses zeigt, daß die in der Diplomarbeit ermittelten Chrom(VI)-Gehalte kein neu auftretendes Phänomen sind, sondern häufiger vorkommen können.

## 6.10 Fehlerbetrachtung

In der chemischen und instrumentellen Analytik sind gewonnene Werte und Daten mit mehr oder weniger offensichtlichen Fehlern behaftet, die bei einer abschließenden Bewertung der Ergebnisse in Betrachtung gezogen werden müssen.

Zunächst bei jeder Untersuchung die personenbezogenen Fehler. Sie entstehen beispielsweise durch

- abweichende Ablesetechniken bei Volumenmeßgeräten,
- nicht exaktes Einhalten von Aus- bzw. Ablaufzeiten,
- unruhiges, wechselndes Ein- bzw. Abwägen
- unkorrektes / falsches Arbeiten

oder Ähnliches. Diese Fehlergröße läßt sich Minimieren in dem eine Untersuchungsreihe

möglichst nur von ein und derselben Person durchgeführt wird und der Analytiker dabei sein sogenanntes „handling“ beibehält. Das garantiert zwar noch nicht ein fehlerfreies personelles Arbeiten, jedoch ist es wahrscheinlich, daß Abweichungen gleichmäßig ausfallen und bei der Kalibrierung berücksichtigt werden können.

Weiter treten Fehler durch die eingesetzten Geräte wie Waage, Pipetten, Photometer, usw. und den damit verbundenen Abweichungen auf. Die Fehlertoleranz z.B. für analytische Wägungen sollte  $\leq 0,1$  % des Nettogewichtes sein [25]. Bei Photometern oder Spektrometern können, geräte- oder alterungsbedingt während der laufenden Messungen geringfügige Driften auftreten. Eine regelmäßige Kontrolle und Wartung der Geräte sowie deren pflegliche Handhabung helfen dabei, diese Fehler so gering wie möglich zu halten.

Auch die anzuwendenden Verfahren sind nicht fehlerfrei. So sind z.B. für die Chromanalyse mit der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) störende Effekte (Interferenzen) durch andere Metalle oder durch die Probenmatrix gegeben. Bei der Anwendung des ICP-AES können diese verringert werden. Bei den Aufschlußverfahren sind Verluste durch Verflüchtigung oder Adsorption möglich. Der für die Untersuchung gewählte mikrowellenunterstützten Druckaufschluß reduziert diese auf ein Minimum.

Bei der Migration treten Fehler beispielsweise durch die anfänglichen Benetzungsprobleme der Lederproben auf. Weiter können für Chrom(VI) bei sechsstündiger Eluierdauer Veränderungen auftreten (z.B. durch Reduktion mittels anderer mittelwertiger Verbindungen).

Für die photometrische Chrom(VI)-Bestimmung ist wegen der gefärbten Eluate eine Leerwertmessung (d.h. ohne Chrom(VI)-Farbreaktion) zwingend erforderlich. Diese erfolgt nach  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Zugabe, um eventuelle (Farb-)Veränderungen durch das Ansäuern zu berücksichtigen. Mögliche geringe Verluste an oxidierendem Chrom(VI) bis zum pipettieren der Diphenylcarbazidlösung lassen sich nicht ausschließen. Diese Fehlerquelle ist nur durch schnelles photometrieren zu begrenzen. Chrom(VI) ist sehr reaktiv, dies ist auch bei der Kalibrierung zu beachten. Die Analyseverfahren sind nach Möglichkeit so zu wählen, daß die unter den gegebenen Umständen auftretenden Abweichungen möglichst gering bleiben.

Abschließend sind noch probenbedingte Fehler zu bedenken. Diese können durch inkorrekte Lagerung, Inhomogenitäten, falsche Probenahme und geringe Probemengen des Leders bedingt sein.

Alle möglichen Fehlerquellen sind in ihrer Gesamtheit zu berücksichtigen und die Auswahl der Faktoren ist so zu treffen, daß unter den geforderten Ansprüchen die Fehlertoleranzen in einem engen Bereich liegen.

## 6.11 Zusammenfassung der Ergebnisse

Wichtigstes Ergebnis der Untersuchungsreihe ist der Nachweis von migrierbarem Chrom(VI) in der für den Handel bestimmten Ware Leder. In 18 von 29 Proben lassen sich migrierbare Konzentrationen an Chrom(VI) nachweisen, in mehr als der Hälfte aller von uns analysierten Leder. Wertet man gesondert nur die chromgegerbten Leder aus, so ergibt sich, daß drei Viertel von Ihnen belastet sind. Einzig die vegetabil gegerbten Leder sind erwartungsgemäß von den Chrom(VI)-Belastungen gänzlich ausgenommen. Tendenziell läßt sich dabei beobachten, daß überwiegend Leder mit hellen oder leuchtenden Farben zur Migration von Chrom(VI) neigen.

Eine Aussage, daß Proben mit hohem Gesamtchromgehalt oder migrierbaren Chrom-Gesamt-Konzentrationen gleichzeitig eine starke Chrom(VI)-Migration bedingen, kann **nicht** bestätigt werden. Im Gegenteil es ist ein stark variierendes Verhalten beim Vergleich der Chromspeziesmigrationen untereinander bzw. mit den Gesamtchromgehalten feststellbar. Weiterhin zeigt sich für Chrom(VI) ein nahezu identisches Migrierverhalten in der sauren wie in der alkalischen Lösung, nur in der Höhe etwas abgeschwächt.

Die eluierbaren Konzentrationen an Chrom(VI) sind in den alkalischen (gealterten) Schweißlösungen am größten. Das muß aber nicht bedeuteten, daß Chrom(VI) im sauren Schweiß weniger migriert wird. Sondern es kann einfach sein, daß Chrom(VI) im alkalischen Milieu bis zur Analyse stabiler erhalten bleibt.

Im Gegensatz dazu verstärkt sich mit sinkendem pH-Wert die Chrom(III)-Migration. Daraus folgt, daß beim Annagen des Leders (z.B. durch Kleinkinder), sich durch saurem Speichel, die höchsten Mengen an Chrom(III) migrieren lassen.

Das migrierbare Chrom-Gesamt der Chromleder hat mit 20 bis 165 mg/kg eine große Schwankungsbreite. Dabei liegen die Werte wie bei Chrom(III) im sauren Milieu überwiegend höher als im Alkalischen. Für die pflanzlich gegerbten Leder liegen die Gehalte mit 0,3 bis 37 mg/kg niedriger; jedoch zeigt sich ein umgekehrtes Verhalten bei den pH-spezifischen Einflüssen. Grundsätzlich sind keine direkten Zusammenhänge zwischen den migrierbaren Chrom-Gesamt-Mengen und den Gesamtgehalten zu erkennen. Einzig der Konzentrations-sprung zwischen Chromleder und vegetabilem Leder wird deutlich, wenn auch nicht im selben Verhältnis.

Für die Migration der Chromspezies sind neben den eingesetzten Lösungen die experimentellen Randbedingungen von großer Bedeutung. Um die Bewertung in Zukunft zu erleichtern, ist die Standardisierung eines entsprechenden Verfahrens zur Bestimmung der migrierbaren Chromspezies oder Ähnlichem in Leder voranzutreiben. Nur eine Begrenzung über den Gesamtgehalt im Leder spiegelt lange nicht die wahre Belastung für den Verbraucher wieder.

Ein weiterer bedeutsamer Punkt ist die Feststellung, daß neben der Gerbung vor allem die ihr nachfolgenden Verfahrensschritte (z.B. Färben, Neutralisieren, Fetten, mechanisches Zurichten) für das Migrationsverhalten von Chrom oder anderen Schadstoffen aus Leder von entscheidender Rolle sind. Diese Prozesse sind für eine Minderung der Chromproblematik in jedem Falle mit einzubeziehen.

Alle chromgegerbten Leder haben einen normalen Gesamtchromgehalt zwischen 20 und 30 **mg/g**, dagegen liegen die rein vegetabil gegerbten Leder mit 0,1 bis 1 **mg/g** wie erwartet deutlich darunter.

Die migrierbaren Chrom(VI)-Mengen im Leder sind unabhängig von der Höhe der Werte auf ein Minimum zu reduzieren. Sie sollten in der Handelsware nicht mehr zu finden sein. Ein prozeßbedingtes Wieder- bzw. Neuentstehen von Chrom(VI) ist durch geeignete Maßnahmen zu verhindern. Eine Kontrolle kann nicht pauschal für eine Ledersorte erfolgen, sondern ist unter Einbeziehung der einzelnen Verfahrensschritte zu betrachten.

Alle im Lederbereich ausgegebenen Öko- oder Prüfsiegel schreiben vor, das Chrom(VI) im Leder nicht nachweisbar sein darf. Eine per Gesetz vorgeschriebene Begrenzung für Chrom(VI) in diesem Bereich existiert derzeit nicht. Jedoch selbst der Sektor „Gefahrstoffe am Arbeitsplatz“ sieht für lösliche Chrom(VI)-Verbindungen starke Beschränkungen für Expositionen vor und verpflichtet zur Minimierung von Stoffen mit krebserzeugendem Potential.

Im Sinne des Verbrauchers wäre es wünschenswert und erforderlich, wenn von Seiten des Gesetzgebers, ähnlich wie bei PCP oder bei krebserzeugenden Azofarbstoffen, eine rechtlich verbindliche Einschränkung für das sensibilisierende, krebserzeugende Chrom(VI) in Bedarfsgegenständen erfolgen würde.

Die Bewertung des migrierbaren Chrom-Gesamt bzw. Chrom(III) gestaltet sich etwas schwieriger. Da Chrom(III) bei weitem nicht so toxisch ist und in geringer Dosis sogar als essentielles Spurenelement wirkt, ist hier die Höhe der migrierten Konzentration ein entscheidender Faktor für eine mögliche Belastung. Es liegen für Chrom(III) nur die Kriterien der auf freiwilliger Basis vergebenen Gütesiegel von schadstoffarmen Leder vor. Um diese für die Ergebnisse korrekt anwenden zu können, müßten die genauen Randbedingungen der hierfür erforderlichen Migrationsversuche vorliegen. Die Begrenzungen von „Öko-Tex Standard 100“ und „**SG** SCHADSTOFFGEGRÜFT“ mit  $\leq 2,0$  mg/kg für Chrom-Gesamt erscheinen als zu niedrig, denn in dieser Größenordnung liegen schon unbelastete, pflanzlich gegerbte Leder. Außer es werden von untersuchenden Instituten sehr kurze Migrationszeiten angewandt, dies würde den niedrigen Chrom(III)-Wert erklären.. Unabhängig von den Anforderungen der verschiedenen freiwilligen Labels ist für Chrom(III) bzw. für Chrom-Gesamt auch in konventionellem Leder eine deutliche, rechtlich verbindliche Minimierung der migrierbaren Mengen anzustreben.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit Testwerten aus der Lederbekleidung zeigen, daß die Konzentrationen durchaus in ähnlichen Größenordnungen liegen, obwohl davon auszugehen ist, daß bei den Untersuchungen abweichende Randbedingungen geherrscht haben dürften. Es wurde bei einigen Tests von Bekleidungsleder sogar das unerwünschte Chrom(VI) nachgewiesen. Neu ist das Problem der Chrom(VI)-Belastung für die Möbellederbranche, hier wird davon ausgegangen, daß keine Gefährdungen bestehen. Vor allem aber der hohe Anteil mit Chrom(VI) belastetem Leder stellt eine völlig neue Situation dar und erfordert ein rasches Handeln zum Schutze der Verbraucher.

Diese neuen Erkenntnisse und Daten aus älteren Testreihen zeigen, daß regelmäßige und einheitliche Kontrollen für die Migration von Chrom, insbesondere von Chrom(VI) aus Leder, in allen Bereichen der Lederwaren zwingend erforderlich sind.

Beim Einsatz des Werkstoffes Leder in der Möbelfabrikation sollte geprüft werden, ob nicht generell auf „chromgare“ Leder verzichtet werden kann. Dieses würde eine Gefährdung durch Chromspezies nahezu ausschließen und die Umwelt bei Herstellung und Entsorgung schonen.

## 7 Schlußbetrachtung

Die Dominanz des Chroms als Gerbstoff mit einem Marktanteil von ca. 90 % der gesamten Lederherstellung und die damit verbundene Etabliertheit machen es äußerst schwierig, seinen Einsatz zu verringern. Obwohl, wie die durchgeführten Untersuchungen zeigen, eine Gefährdung z.B. durch Chrom(VI) für den Verbraucher nicht immer ausgeschlossen werden kann. Gerade die mit der Chromgerbung erzielten hervorragenden Eigenschaften beim Leder begünstigen nicht den Einsatz anderer Gerbmittel innerhalb der Lederbranche. Mögliche Alternativen bestehen in erster Linie nur bei hoch konzentrierten pflanzlichen Gerbextrakten, welche durch verhältnismäßig schonende Anbauweise umweltfreundlich gewonnen werden können. Denn nur mit vegetabiler Gerbung erzeugt man beim Leder ähnliche Eigenschaften wie beim Einsatz von Chrom. Die Chromgerbung wird hierbei nicht komplett zu ersetzen sein, denn bestimmte Eigenschaften lassen sich nur auf diesem Wege erzeugen. Eine Verringerung des Anteils wäre allerdings nicht nur unter Berücksichtigung gesundheitlicher Aspekte sinnvoll.

Bereits bei der Herstellung der Chromleder entstehen nicht nur produktbezogene Probleme mit den Chromspezies. Zusätzlich befinden sich in dem massiv anfallenden Abwasserstrom nicht unerhebliche Mengen des Schwermetalls, welche spätestens in dem bei der Abwasserreinigung anfallenden Klärschlamm Kopfzerbrechen bereiten. Bereits bei den Herstellern müssen oft entsprechende Klärstufen vorgeschaltet werden, um die vorgegebenen Grenzwerte einzuhalten und Frachten minimieren zu können. Chromat stellt sich hier wegen seiner Reaktionsfähigkeit als weniger schwierig dar. Es läßt sich mit relativ einfachen Mitteln reduzieren.

Das im Leder enthaltene Chrom wirft nicht nur bei der Herstellung und dem Gebrauch Probleme auf, sondern auch bei dessen Entsorgung. So gibt es hier derzeit noch zwei mögliche Formen, zum einen die spätestens im Jahre 2005 wegfallende Deponierung, bei der es je nach den vorliegenden pH-Werten zur Anreicherung von Chrom im Sickerwasser kommen kann. Zum anderen der langfristig einzige Entsorgungsweg über die thermische Verwertung, welcher auch nicht unumstritten ist. Aus einer Studie von Schwedt [56] geht hervor, daß bei der Verbrennung chromhaltiger Leder mit Müll, je nach Zusammensetzung und Art des Abfalls, in der dabei anfallenden Asche ein Chrom(VI)-Anteil von bis zu 25 % Gew. des Gesamtchromgehaltes vorliegen kann. Dies bedeutet, daß hier besondere Anforderungen an die Flugstaubreinigung und Ascheentsorgung zu stellen sind. Bei einer sortenreinen Verbrennung hingegen entsteht nur 1 % Gew. Chrom(VI)-Anteil der Chrombelastung. Ein Recycling für Leder existiert so gut wie nicht. Es wäre nur auf den Secondhand-Bereich zu fixieren. Die Wiederverwertung von Leder gestaltet sich ebenfalls schwierig, da dessen Eigenschaften sehr unterschiedlich ausfallen können und beim potentiellen Altleder die ursprünglichen Herstellungsprozesse nicht erkennbar sind. Des weiteren würde ein Recycling immer mit einer Flächenverringerung verbunden sein, was die erneute Nutzung deutlich einschränkt. Außerdem unterliegt Leder als „quasi-natürliches“ Material immer noch gewissen Verschleiß- und Alterungserscheinungen. Jedoch sollte für Chromleder mit 3 bis 4 % Gew. Chromanteil über eine stoffliche Wiedergewinnung des Chroms nachgedacht werden. Für rein vegetabile Leder bestünde bei der Entsorgung noch die Möglichkeit der Kompostierung, soweit diese Leder nicht stärker mit anderen Inhaltsstoffen (z.B. Farbe) belastet sind.

Außer Chrom und seinen Spezies spielen noch zahlreiche weitere Chemikalien eine wichtige Rolle in der Lederherstellung. Nicht alle davon sind grundsätzlich als unbedenklich zu bezeichnen. Im Gegenteil, einige der möglichen Inhaltsstoffe weisen durchaus ein stärkeres Schadpotential auf. Weil Leder heutzutage immer mehr als schon gegerbte „wet-blue“ Blößen aus allen Teilen der Erde „billig“ importiert werden und dabei für Lagerung bzw. Transport, gerade aus warmen Ländern, eine Konservierung unablässig ist, besteht auch immer mehr die Gefahr, daß mit den halbfertigen Materialien Schadstoffe wie Pentachlorphenol (PCP) oder Ersatzstoffe in den Verkehr gebracht werden. Der Import von fertigen Lederartikeln kann weiterhin bedeuten, daß sich mit Azofarbstoffen gefärbte und somit eventuell aromatische Amine freisetzende Produkte hierzulande verbreiten. Der in Bedarfsgegenständen enthaltene Gehalt für PCP oder krebserzeugende, aromatische Amine ist zwar in Deutschland stark begrenzt bzw. untersagt, jedoch ist eine lückenlose Kontrolle, vor allem bei wechselnden Lieferanten oder Betriebszuständen, nicht gegeben.

Außerdem können im Leder, abhängig von den jeweiligen Behandlungsschritten, noch weitere Schwermetalle (z.B. Arsen, Blei oder Zink), Aldehyde, halogenierte Kohlenwasserstoffe oder andere organische Verbindungen enthalten sein.

So ist die Erteilung von Labels für Umwelt- oder schadstoffgeprüfte Leder ein erster Schritt dahin, ein gewisses Umdenken bzw. Veränderungen bei der Lederherstellung zu erzeugen. Hierbei sollte nicht nur auf Schadstoffgehalte geachtet werden, vielmehr ist auch auf eine umweltschonende Fabrikation unter Einbeziehung der Energie-, Wasser- und Stoffhaushalte zu achten.

Wie die durchgeführten Untersuchungen zeigen, ist nicht nur für sogenanntes Ökoleder eine regelmäßige Kontrolle notwendig, denn gerade für die herkömmlichen Leder ist im Sinne der Verbraucher ein häufigeres Prüfen und Hinterfragen auf mögliche Gefährdungen unablässig. Das vorhandene migrierbare Chrom(VI) im Leder ist in jedem Falle zu minimieren bzw. auszuschließen. Es sollte überlegt werden, ob gerade für den Wohnmöbelsektor ein kompletter Verzicht auf chromgare Leder von Vorteil ist. Gerade der pflegliche Umgang bzw. der meistens geschützte Stehplatz von Möbeln erfordert nicht zwingend die materialbeständigen Eigenschaften der chromgegerbten Leder und auch die Entsorgung wird damit erleichtert. Natürlich wird Chrom in der Lederherstellung bei den jetzigen Ansprüchen nicht vollständig zu ersetzen sein, jedoch sollte in Teilbereichen ein Verzicht in Erwägung gezogen werden.



## 8 Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG: „Untersuchung von Bedarfsgegenständen – Prüfung von bunten Kinderspielwaren auf Speichel- und Schweißechtheit 82.10“, Beuth – Verlag (1985)
- [2] Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG: „Untersuchung von Lebensmitteln – Bestimmung von Kupfer, Blei, Zink und Chrom in org. Lebensmittelfarbstoffen 57.09“, Beuth – Verlag (1980)
- [3] Anderson R.A.: „Chrom und körperliche Leistungsfähigkeit“, VitaMinSpur (4/1989) S. 14 – 18
- [4] Arbeitsgruppe „Textilien“ beim BgVV: „Gesundheitliche Bewertung von Textilhilfsmitteln und -farbstoffen“, Bundesgesundheitsblatt 3/99, S.250 – 252
- [5] Bertrand Ute: „Fehltritt mit Folgen – Giftige Chemikalien in Damenschuhen“, Ökotest 11/96 S. 30 – 39, Öko-Test – Verlag (1996)
- [6] Bertrand Ute: „Zeigt her Eure Schuh - Gefährliche Chemikalien in Kinderschuhen“, Ökotest 12/96 S. 40 – 46, Öko-Test – Verlag (1996)
- [7] Büsdorf S., Wortmann G., Thomas H., Peters K.P., Höcker H.: „Quantifizierung von Gesamtchrom- und Chrom(VI)-Gehalt in Scheißmodellextrakten von nachchromierter Wolle“, DWI-Reports S. 427 – 432 (1999)
- [8] Das A.K., Chakraborty R.: „Electrothermal atomic absorption spectrometry in the study of metal ion speciation“, Fresenius J Anal Chem 357: 1 – 17 (1997)
- [9] Die Verbraucher Initiative: „Leder: (K)ein tierisches Vergnügen“, Informationsschrift (1997)
- [10] DIN 19734: „Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Chrom(VI) in phosphatgepufferter Lösung“, Beuth – Verlag (1999)
- [11] DIN 38402 Teil 51, „Kalibrierung von Analysenverfahren“, Deutsche Einheitsverfahren (1986)
- [12] DIN 38405 Teil 24: „Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5-Diphenylcarbazid“, Deutsche Einheitsverfahren (1987)
- [13] DIN 53302 Blatt 2: „Prüfung von Leder – Probenahme für chemische Prüfungen“, Beuth – Verlag (1968)
- [14] DIN 53304: „Prüfung von Leder – Bestimmung des Wassergehaltes“, Beuth – Verlag (1977)
- [15] DIN 53309: „Prüfung von Leder – Bestimmung des Chromoxidgehaltes“, Beuth – Verlag (1968)
- [16] DIN 53314: „Prüfung von Leder – Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes in Leder“, Beuth – Verlag (1996)
- [17] DIN EN 1233: „Bestimmung von Chrom - Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie“, Deutsche Einheitsverfahren (1986)

- [18] DIONEX: „Determination of dissolved hexavalent Chromium in drinking water, ground-water and industrial waste water effluents by Ion Chromatography“, Application 80
- [19] EN ISO 10304-3: „Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie Teil 3: Bestimmung von Chromat, Jodid, Sulfit, Thiocyanat und Thiosulfat“, Deutsche Einheitsverfahren (1997)
- [20] EN ISO 105-E04: „Farbechtheitsprüfung, Teil E04: Farbechtheit gegen Schweiß“, Beuth – Verlag (1996)
- [21] EN ISO 11885: „Bestimmung von 33 Elementen (Cr) durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie“, Deutsche Einheitsverfahren (1998)
- [22] Feikes L.: „Lederherstellung und Umwelt“, Verband der Deutschen Lederindustrie
- [23] Fischer-Bobsien Ch.: „Internationales Lexikon Textilveredlung + Grenzgebiete“, 4. Auflage, Laumannsche Verlag (1975) [Schweiß, Chrom]
- [24] Forschungsinstitut Hohenstein: „Die Öko-Tex-Initiative – Textiles Vertrauen \* Schadstoffgeprüfte Textilien nach Öko-Tex Standard 100“, Skriptum
- [25] Funk W., Dammann V., Oehlmann G., Vonderheid C.: „Statistische Methoden in der Wasseranalytik“, VCH - Verlag (1985)
- [26] Hagers Handbuch Band 3: „Gifte“, Springer – Verlag (1992)
- [27] Handbuch der Lebensmittelchemie Band X: „Bedarfsgegenstände, Kap.: Pelze und Leder“ S. 522 - 530
- [28] Herfeld Hans: „Bibliothek des Leder, Band 10, Qualitätsbeurteilung von Leder, Lederfehler, -lagerung und -pflege“, Umschau Verlag (1982)
- [29] Herfeld Hans: „Bibliothek des Leder, Band 3, Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung“, Umschau Verlag (1984)
- [30] Herfeld Hans: „Bibliothek des Leder, Band 8, Ökologische Probleme der Lederindustrie“, Umschau Verlag (1983)
- [31] Hermann F., Ippen H., Schaefer H., Stüttgen G.: „Biochemie der Haut – Kap. 2: Der Schweiß“, Thieme – Verlag (1973)
- [32] Hollemann-Wiberg: „Anorganische Chemie – Kap. 27 Die Chromgruppe“, (1985)
- [33] Hugk P., Schwedt G.: „Untersuchung zum Verhalten von chromgegerbtem Leder in Deponien“, Das Leder (3/1992) S. 55 – 59
- [34] Knecht J.: „Atomabsorptionsspektrometrische Bestimmung von Chrom in Ledermehl“, Fresenius Z Anal Chem 316: 409 – 412 (1983)
- [35] Koch O.G., Koch-Dedic G.A.: „Handbuch der Spurenanalyse – Teil 1“, Springer – Verlag (1974)
- [36] Koch R.: „Umweltchemikalien – Chrom und –verbindungen“, VCH – Verlag
- [37] Korte Friedhelm: „Lehrbuch der Ökologischen Chemie“, 3. Auflage, Thieme - Verlag (1992)

- [38] Kumar Sunil Jai: „Determination of total chromium in terrestrial and marine samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after pressure digestion“, Fresenius J Anal Chem 359: 171 – 175 (1997)
- [39] Lebensmittel und Bedarfsgegenstände-gesetz – LMBG, Fassung vom 09. Sept. 1997  
- Verordnung über Höchstmengen an Schadstoffen in Lebensmittel - SHmV  
Fassung vom 23. März 1998  
- Bedarfsgegenstände-verordnung Fassung vom 23. Dez. 1997
- [40] Marqués M.J., Salvador A., Morales-Rubio A.E., de la Guardia M.: „Analytical methodologies for chromium speciation in solid matrices: a survey of literature“ Fresenius J Anal Chem 362: 239 – 248 (1998)
- [41] MDR Plusminus: „Gift im Leder – Wie Verbraucher gefährdet werden“, WEB-Seite (Juni 1999)
- [42] Meyer-Kahrweg Dorothee: „Hautnah krank – PCP in Leder“, Ökotest 12/90 S. 17 – 23, Öko-Test – Verlag (1990)
- [43] Nurdin Said: „Entsorgung chromhaltiger und organisch hochbelasteter Abwässer“ Dissertation U-GH Paderborn (1997)
- [44] Ohls K., Riemer G.: „Einsatz der registrierenden Spektralphotometrie – Gleichzeitige Bestimmung von Chrom (VI)- neben Chrom(III)-Ionen“, Fresenius Z Anal Chem 317: 774 – 779 (1984)
- [45] Otto Gerhard: „Das Färben des Leders“, 1. Auflage, Eduard Roether Verlag (1962)
- [46] Padaruskas A., Schwedt G.: „Speciation of Cr(III) and Cr(VI) and separation of common anions by Ion Pair Chromatography with trans-1,2-Diaminecyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid“, Talanta vol. 42, No. 5, S. 693 – 699 (1995)
- [47] Römpp: „Lexikon Chemie“, (Falbe J., Regitz M.) 9. Auflage, Thieme – Verlag (1993)
- [48] Rosenkranz Bernhard: „Betrifft: Leder“ 1. Auflage, Verbraucher-Zentrale Hamburg (1997)
- [49] Rosenkranz Bernhard: „Echt krebserregend“ Natürlich 6/96 (1996)
- [50] Rump H.H., Krist H.: „Laborhandbuch für die Untersuchung von Wasser, Abwasser und Boden“, 1. Auflage, VCH - Verlag (1987)
- [51] Schaeffer A.: „Enzyklopädie der gesamten Textilveredlung“, Dr. Sändig Verlag (1966)
- [52] Schubert R.: „Oberlederfibel“, A. Hüthig Verlag (1963)
- [53] Schwedt Georg: „Beiträge zur Frage der Umweltverträglichkeit von Chrom aus Leder“, Piepersche Verlag (1992)
- [54] Schwedt Georg: „Chrom im Leder – Gefahr für Mensch und Umwelt ?“, Umweltmagazin (03/1992) S. 70 -71
- [55] Schwedt Georg: „Chrom wenig mobil – Ökochemisches Verhalten von Chrom aus Gerbereien“, Umweltmagazin (04/1990) S. 91 – 93
- [56] Schwedt Georg: „Leder mit Müll verbrennen“, Umweltmagazin (05/1993) S. 150 -152

- [57] Schwedt Georg: „Taschenatlas der Umweltchemie“, 1. Auflage, Thieme - Verlag (1996)
- [58] Skoog D.A.: „Instrumentelle Analytik“, 1. Auflage, Springer – Verlag (1996)
- [59] Stein K., Schwedt G.: „Speciation of chromium in the waste water from a tannery“  
Fresenius J Anal Chem 350: 38 – 43 (1994)
- [60] Stoeppler M.: „Probennahme und Aufschluß“, 1. Auflage, Springer – Verlag (1994)
- [61] Strahter Fritz: „Leder und Kunstleder“, 3. Auflage, Akademie - Verlag (1959)
- [62] Tian S., Schwedt G.: „Ionenchromatographische und kapillarelektrophoretische Analytik zur Bestimmung von Chromat in Lederabfällen und –schlämmen“, Journal prakt. Chem. 337, S. 486 – 489 (1995)
- [63] Tischler U.: „Chrom – ein essentielles Spurenelement Teil I: Biokinetik, Bedarf, Mangel und Toxizität“, VitaMinSpur (3,1/1988) S. 14 – 22
- [64] Tischler U.: „Chrom – ein essentielles Spurenelement Teil II: Metabolische Funktionen“, VitaMinSpur (3,1/1988) S. 75 – 82
- [65] Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungspapiere für Chrom(VI) - Verbindungen (1993) und Chrom(VI) – Verbindungen in Form von Stäuben/Aerosolen (1987)
- [66] VDI Berichte 888: „Krebserzeugende Stoffe in der Umwelt“, VDI – Verlag (1991)
- [67] Vollmer Günter: „Chemische Produkte im Alltag“, Thieme - Verlag
- [68] Weiß Joachim: „Handbuch der Ionenchromatographie“, 1. Auflage, VCH - Verlag (1985)
- [69] Wünsch Gerold: „Optische Analysenmethoden zur Bestimmung anorganischer Stoffe“, Sammlung Göschen 2606, Walter de Gruyter Verlag (1975)
- [70] Zentrale Stoff- und Produktdatenbank: „GETIS-Report: div. Chrom (VI) – Verbindungen“ HVBG – Datenbank (1999)
- [71] Ziegler Juwitha: „Chemie in der Kleidung“, 1. Auflage, Fischer – Verlag (1995)

## 9 Anhang

<b>Anlagenverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
ANLAGE 1: PROBENLISTE.....	A/1
ANLAGE 2: GESAMTCHROM IN LEDER (DURCH TOTALAUFSCHLUß).....	A/2 – A/3
ANLAGE 3: ANALYSENPROTOKOLLE ZU GESAMTCHROM IN LEDER .....	A/4 - A/16
ANLAGE 4: ANALYSENZETRIFIKAT DES REFERENZWERT CRM005-050 .....	A/17
ANLAGE 5: MIGRIERBARES CHROM-GESAMT AUS LEDER, SCHWEIß PH = 8,0 ...	A/18 – A/19
ANLAGE 6: MIGRIERBARES CHROM-GESAMT AUS LEDER, SCHWEIß PH = 5,5 ....	A/20 - A/21
ANLAGE 7: ANALYSENPROTOKOLLE ZUM MIGRIERBAREN CHROM-GESAMT .....	A/22 - A/48
AUS LEDER, SCHWEIß PH = 8,0 + 5,5	
ANLAGE 8: MIGRIERBARES CHROM-GESAMT AUS LEDER, SCHWEIß LMBG .....	A/49
ANLAGE 9: ANALYSENPROTOKOLLE ZUM MIGRIERBAREN CHROM-GESAMT .....	A/50 - A/52
AUS LEDER, SCHWEIß § 35 LMBG	
ANLAGE 10: ALTE MIGRATIONSVERSUCHE CHROM-GESAMT IN SCHWEIß- .....	A/53
UND SPEICHELLÖSUNG NACH § 35 LMBG	
ANLAGE 11: ANALYSENPROTOKOLLE ZU ALTEN MIGRATIONSVERSUCHEN .....	A/54 - A/56
ANLAGE 12: MIGRIERBARES CHROM(VI) AUS LEDER, SCHWEIß PH = 8,0.....	A/57 - A/58
ANLAGE 13: MIGRIERBARES CHROM(VI) AUS LEDER, SCHWEIß PH = 5,5.....	A/59 - A/60
ANLAGE 14: MIGRIERBARES CHROM(VI) AUS LEDER, SCHWEIß § 35 LMBG .....	A/61
ANLAGE 15: MEßPROTOKOLLE VON CHROM(VI), SCHWEIß PH = 8,0.....	A /62 - A/72
& PH = 5,5 & NACH § 35 LMBG	
ANLAGE 16: PHOTOMETRISCHE KALIBRIERUNG VON CHROM(VI) IN .....	A/73 - A/76
SCHWEIß PH = 8,0 & 5,5 & LMBG UND IN DEST. H <sub>2</sub> O	
ANLAGE 17: KALIBRIERUNG VON CHROM(VI) MITTELS HPLC IN DEST. H <sub>2</sub> O .....	A/77 - A/78
ANLAGE 18: KALIBRIERUNG VON CHROM(III) MITTELS HPLC IN DEST. H <sub>2</sub> O.....	A/79 - A/80
ANLAGE 19: FEUCHTEGEHALTE IN DEN LEDERPROBEN .....	A/81
ANLAGE 20: FLÄCHENGEWICHT DER LEDERPROBEN .....	A/82
ANLAGE 21: CHROMATOGRAMME DER HPLC-METHODEN.....	A/83 – A/87

Hiermit versichere ich rechtsverbindlich, daß die hier vorgelegte Diplomarbeit zum Thema „Analytische Untersuchung von Chrom in Leder – Ermittlung des Migrationsverhaltens von Chrom aus Leder durch künstliche Schweißlösungen sowie Feststellung der vorliegenden Chromspezies“ selbständig verfaßt und keine anderen als die angegeben Hilfsmittel verwendet wurden.

Höxter, den 08.10.1999

Jürgen Poppe