

ÖSTERREICHISCHES INSTITUT FÜR BAUBIOLOGIE UND -ÖKOLOGIE

**GESUNDHEITSGEFÄHRDENDE CHEMIKALIEN IN
LEDERPRODUKTEN MIT BESONDERER
BERÜCKSICHTIGUNG DES KONSUMENTENSCHUTZES**

Projektkoordination:

Peter Tappler

Mitarbeiter:

Bernhard Damberger

Michael Gann

Wien 1996

Beauftragt durch das Bundesministerium für Gesundheit, Sport und
Konsumentenschutz, GZ 70 4585/16-I/B/7/95

INHALTSVERZEICHNIS

1 ZUSAMMENFASSUNG	4
2 ALLGEMEINES	6
2.1 EINFÜHRUNG, PROBLEMSTELLUNG	6
2.2 ZIELE DER STUDIE	7
2.3 DIE HERSTELLUNG VON LEDER UND DIE DABEI EINGESETZTEN HILFS- UND ZUSATZSTOFFE	8
2.3.1 Allgemeiner Ablauf der Herstellung von Leder	8
2.3.2 Einzelstoffe bzw. Stoffgruppen	12
2.4 EXPOSITIONSPFADE FÜR SCHADSTOFFE AUS LEDER.....	16
2.4.1 Aufnahme durch Inhalation	16
2.4.2 Aufnahme durch Verdauungstrakt.....	17
2.4.3 Aufnahme durch die Haut.....	17
3 GESUNDHEITLICHE PROBLEMATIK, GRENZ- UND RICHTWERTE.....	20
3.1 GESUNDHEITLICHE PROBLEMATIK	20
3.1.1 Formaldehyd	20
3.1.2 Pentachlorphenol, Lindan.....	20
3.1.3 Schwermetalle.....	21
3.1.4 Azofarbstoffe	23
3.2 GRENZ- UND RICHTWERTE	24
3.2.1 Formaldehyd	24
3.2.2 Pentachlorphenol, Lindan.....	24
3.2.3 Schwermetalle.....	24
3.2.4 Azofarbstoffe	25
4 VORGANGSWEISE	26
4.1 AUSWAHL DER ZU UNTERSUCHENDEN PROBEN, VORGANGSWEISE..	26
4.2 UNTERSUCHTE LEDERPROBEN	26
5 UNTERSUCHUNGSMETHODEN	28
5.1 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF FORMALDEHYD	28
5.2 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF PENTACHLORPHENOL, LINDAN...28	28
5.3 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF SCHWERMETALLE	28

5.4 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF FLÜCHTIGE KOHLENWASSER STOFFE	29
5.5 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF ARYLAMINE	30
6 ERGEBNISSE DER MATERIALUNTERSUCHUNGEN.....	31
6.1 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF FORMALDEHYD	31
6.2 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF PENTACHLORPHENOL, LINDAN...	32
6.3 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF SCHWERMETALLE	33
6.4 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF FLÜCHTIGE KOHLEN WASSERSTOFFE	34
6.5 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF ARYLAMINE	35
7 BEWERTUNG DER ERGEBNISSE	36
7.1 BEWERTUNG DER MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF FORMALDEHYD	36
7.2 BEWERTUNG DER MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF PENTACHLORPHENOL, LINDAN.....	36
7.3 BEWERTUNG DER MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF SCHWERMETALLE	37
7.4 BEWERTUNG MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF FLÜCHTIGE KOHLENWASSERSTOFFE	38
7.5 BEWERTUNG MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF ARYLAMINE	38
8 MÖGLICHKEITEN ZUR SENKUNG DER SCHADSTOFFKONZENTRATION IN LEDERPRODUKTEN	39
8.1 ERSATZ DER CHROMGERBUNG	39
8.2 ERSATZ VON PENTACHLORPHENOL	39
8.3 ERSATZ VON AZOFARBSTOFFEN.....	39
9 LITERATUR	40
9.1 9. TOXIKOLOGISCHE PRIMÄRLITERATUR .Fehler! Textmarke nicht definiert.	

1 ZUSAMMENFASSUNG

Bekleidungsstücke aus Leder gehören zu den ältesten Gebrauchsgegenständen der Menschheit. Im letzten Jahrhundert änderten sich naturgemäß die Methoden der Lederbehandlung grundlegend. Im speziellen wurden zahlreiche neue chemische Substanzen dazu verwendet, den Produktionsprozeß zu vereinfachen bzw. die Qualität des Endproduktes zu verbessern.

Vor allem im letzten Jahrzehnt sind die bei der Verarbeitung und Veredlung in das Leder gelangenden chemischen Substanzen in den Mittelpunkt des öffentlichen Interesses gerückt. Dies ist auch bedingt durch die Tatsache, daß das politische und wissenschaftliche Interesse in immer stärkerem Ausmaß der Verringerung der den Menschen belastenden Umweltfaktoren gilt. Einzelne Fälle von Unverträglichkeitsreaktionen auf Textilien und die bekannten Vergiftungsfälle in Zusammenhang mit der Anwendung von Holzschutzmitteln bewirkten ebenfalls eine verstärkte Auseinandersetzung mit den bei der Herstellung von Leder eingesetzten Chemikalien.

Anhand von Literaturangaben soll diskutiert werden, ob und in welchem Umfang ausgewählte Schadstoffe, die in Lederwaren enthalten sind bzw. aus diesen ausgasen, in den menschlichen Körper aufgenommen werden können. Hauptziel der Studie ist eine Ist-Zustandserhebung, die einen Überblick über die Belastungssituation von Lederwaren, die an Endverbraucher abgegeben werden, gibt. Zu diesem Zweck wurden diverse Lederwaren gezielt auf bestimmte Schadstoffe untersucht. Aufgrund der Ergebnisse der Schadstoffuntersuchungen werden Zielvorstellungen formuliert, wie der Schadstoffgehalt bzw. die Schadstoffabgabe von Lederwaren weiter abgesenkt werden kann.

Es wurden Lederproben auf die Gehalte an Formaldehyd, Pentachlorphenol, Lindan, einzelner Schwermetalle sowie Arylamine untersucht. Weiters wurde die Abgasung an flüchtigen Kohlenwasserstoffen bestimmt.

Der Gehalt an Formaldehyd lag bei der überwiegenden Anzahl der Proben unter der Nachweisgrenze. Bei 2 Proben konnte Formaldehyd in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden, bei einer Probe in leicht erhöhten Konzentrationen. Bei einer Probe (gebrauchter Lederhandschuh) lag der Gehalt an Formaldehyd in einem vergleichsweise hohen Bereich.

Bei 9 von 19 untersuchten Lederproben lag die Konzentration an Pentachlorphenol (PCP) und Lindan unter der Nachweisgrenze von 0,05 mg/kg. Bei 5 Proben lag die Konzentration bei Werten unter 1 mg/kg, einer Konzentration, die als niedrig zu bewerten ist. Bei 2 Proben lag die Konzentration unter Berücksichtigung der Meßunsicherheit bei Werten unter 5 mg/kg bzw. im Bereich dieses Wertes. Bei 3 Proben wurden Werte über 5 mg/kg nachgewiesen. Sehr hohe Werte über 25 mg/kg wurden bei keiner der untersuchten Proben nachgewiesen.

Sechswertiges Chrom - Cr (VI) war in keiner der untersuchten Materialproben nachweisbar. Die Konzentration der toxischen Schwermetalle Quecksilber, Blei, Cadmium und Arsen lag in der überwiegenden Zahl der Materialproben unter den jeweiligen analytischen Nachweisgrenzen. In einer Probe wurde eine nachweisbare, jedoch absolut betrachtet niedrige Konzentration an Blei nachgewiesen. Die Konzentrationen an Chrom lag, bedingt durch die Chromgerbung des Leders, erwartungsgemäß bei zahlreichen untersuchten Lederproben in einem höheren Bereich.

In keiner der untersuchten Materialproben, mit Ausnahme einer Probe, waren nennenswerte Abgasungen flüchtiger Kohlenwasserstoffe aus den untersuchten Lederproben nachweisbar.

Bei Untersuchung auf verbotene Azofarbstoffe wurde ein aromatisches Amin (4-Aminobiphenyl) nachgewiesen. Die Konzentration lag jedoch in einem sehr niedrigen Bereich bei Werten knapp über der analytischen Nachweisgrenze.

Um eine Exposition der Benutzer von Lederprodukten mit oben beschriebenen Chemikalien zu vermeiden, können ohne Anspruch auf Vollständigkeit folgende Maßnahmen getroffen werden:

- Vermeidung der Chromgerbung von Leder
- Verstärkte Kontrolle vor allem importierter Lederwaren auf Pentachlorphenol und Azofarbstoffe, die sich in aromatische Amine zersetzen
- Vermehrte Forschungsanstrengungen im Bereich der Abschätzung des Überganges von Schadstoffen von Lederprodukten in den menschlichen Körper

2 ALLGEMEINES

2.1 EINFÜHRUNG, PROBLEMSTELLUNG

Leder gehört zu den ältesten Kleidungsstücken des Menschen. Die Verarbeitung von Tierhäuten zu Kleidungsstücken wurde bereits im Mittelpaläolithikum (200 000 v. Chr.) praktiziert. Weitgehend sicher ist, daß bereits der Neandertaler regelmäßig Tierhäute bearbeitet hat. Diese Bearbeitung war jedoch technologisch sehr einfach und bestand lediglich im Abschaben des Tierfettes von der Haut. Später wurde die Technologie etwas verfeinert, indem Asche und Pflanzensäfte für die Konservierung verwendet wurden. Als der Mensch Salz zu gewinnen verstand (Frühe Bronzezeit 2200 v. Chr.), wurden Felle damit konserviert und enthaart. Damit wurde erstmalig ein Produkt hergestellt, welches nicht nur von seinen Eigenschaften, sondern auch von seinem Aussehen den heutigen Lederprodukten ähnlich war.

Ansätze der heute angewandten Ledertechnologie gab es bereits im Mittelalter, als die gerbende Wirkung des Granatapfels entdeckt wurde. Damit erfolgte der erste Einsatz von Gerbstoffen (Depside, Tannine, b-Glycoside der Gallussäure), die Leder haltbarer machten und einen technologischen Schritt nach vorne bedeuteten. Den Durchbruch zur heutigen Technologie der Lederbearbeitung stellte die Einführung der Chromgerbung dar.

Heute stellt die Lederindustrie einen gut technisierten Industriezweig dar, in dem eine Reihe von speziellen Substanzen unter anderem für Gerbung, Haltbarmachung sowie als Fungizid und Insektizid angewandt werden. In vielen Fällen wurden diese Substanzen den technischen Entwicklungen angepaßt, ohne die toxikologischen und gesundheitlichen Auswirkungen für den Benutzer dieser Waren ausreichend zu berücksichtigen. Da in der Lederindustrie Substanzen verwendet werden, die aus anderen Bereichen als toxikologisch relevant bekannt sind, ist es aus Gründen des Konsumentenschutzes wichtig, die mögliche Emission und die Auswirkung derartiger Substanzen auf die menschliche Gesundheit zu bestimmen bzw. abzuschätzen.

2.2 ZIELE DER STUDIE

Während in Deutschland in den vergangenen Jahren bereits mehrere Untersuchungen über die Inhaltsstoffe von Lederprodukten durchgeführt wurden, liegen aus Österreich bislang nur wenige Daten vor. Obwohl in der BRD und Österreich strenge Grenzwerte für PCP in Lederwaren gelten, werden diese durch nicht kontrollierte Importwaren aus Entwicklungsländern immer wieder umgangen [Bremer Umweltinstitut 1992] .

Anhand von Literaturangaben soll diskutiert werden, ob und in welchem Umfang ausgewählte Schadstoffe, die in Lederwaren enthalten sind bzw. aus diesen ausgasen, in den menschlichen Körper aufgenommen werden können.

Es soll eine Ist-Zustandserhebung stattfinden, die einen Überblick über die Belastungssituation von Lederwaren, die an Endverbraucher abgegeben werden, gibt. Zu diesem Zweck werden diverse Lederwaren gezielt auf bestimmte Schadstoffe untersucht. Es soll vor allem festgestellt werden, ob gesetzliche Grenzwerte wie der Grenzwert der PCP-Verordnung [PCP Verordnung 1991] bzw. Richtwerte für einen vorbeugenden Gesundheitsschutz überschritten werden.

Aufgrund der Ergebnisse der Schadstoffuntersuchungen werden gegebenenfalls Zielvorstellungen formuliert, wie der Schadstoffgehalt bzw. die Schadstoffabgabe von Lederwaren weiter abgesenkt werden kann.

Im folgenden werden in Kurzform die Ziele der Studie aufgelistet.

- **Diskussion der möglichen Auswirkungen von in Leder enthaltenen Schadstoffen**
Abschätzung, ob und in welchem Umfang Schadstoffe, die in Lederwaren enthalten sind bzw. aus diesen ausgasen, über unterschiedliche Aufnahmepfade in den menschlichen Körper aufgenommen werden können und Diskussion der möglichen Auswirkungen dieser Schadstoffe auf den Menschen.

- **Bestimmung der Schadstoffkonzentration in Lederwaren**
19 Lederproben werden auf ihren Schadstoffgehalt bzw. ihre Emission untersucht. Die erzielten Meßwerte werden nach bestehenden Grenz- und Richtwerten bewertet.
- **Erfassung von Möglichkeiten der Reduktion von Schadstoffbelastungen in Lederwaren**
Aufgrund der Ergebnisse der Schadstoffuntersuchungen werden gegebenenfalls Zielvorstellungen formuliert, wie der Schadstoffgehalt von Lederwaren weiter abgesenkt werden kann.

2.3 DIE HERSTELLUNG VON LEDER UND DIE DABEI EINGESETZTEN HILFS- UND ZUSATZSTOFFE

2.3.1 Allgemeiner Ablauf der Herstellung von Leder

Die folgende Beschreibung der Herstellung von Leder ist lediglich eine allgemeine Darstellung. Einzelne Schritte werden prozeßbedingt bei verschiedenen Verfahren unterschiedlich durchgeführt. Auf die Erklärung von Maschinen und verfahrenstechnischen Details wird verzichtet. Es wird jedoch im Rahmen der Aufgabenstellung auf sämtliche verwendeten Chemikalien eingegangen, auch wenn diese nicht immer und in jedem Prozeß eingesetzt werden. Im folgenden Kapitel werden zunächst die literaturbekannten Chemikalien aufgelistet und nach Einsatzgebiet, möglicher Emission oder Hautübergang in der Nutzungsphase und der ökotoxikologischen Relevanz während des Lederverarbeitungsprozesses eingestuft. Im vorliegenden Kapitel werden die wichtigen Schritte des Lederverarbeitungsprozesses angeführt.

Schritt 1:¹

Die Trockensubstanz von Leder besteht aus den faserförmigen Proteinen Kollagen, Keratin, Elastin und Retikulin. Kollagen ist für die Stärke des Leders verantwortlich. Man könnte daher die Lederverarbeitung als Vorgang zur Reinigung des Kollagens charakterisieren. Keratin ist jenes Protein, welches für die Haarstruktur verantwortlich ist. Ein wichtiger Schritt ist die Entfernung der Haare durch die Reduktion der vernetzenden Disulfidbrücken des Keratins. Elastin ist ein in der Narbenschicht (obere Hautschicht) lokalisiertes Protein. Eine andere Proteinsorte sind die Proteoglycane, die eine wichtige Rolle bei der Ledergerbung spielen, da sie mit kleineren Molekülen wie Hyaluronsäure assoziiert sind. Sie kommen üblicherweise in

¹ Das Abziehen der Häute von Schlachttieren geschieht bereits im Schlachthaus.

der Unterhaut vor. Üblicherweise werden Häute von Kühen, Ochsen, Schweinen, Schafen, Pferden, Schlangen und Krokodilen bzw. Alligatoren verwendet. Die Abhäutung muß schnell und hygienisch erfolgen, damit bakterieller Befall möglichst hintangehalten wird. Die Häute sollten nicht der Witterung ausgesetzt werden. In dieser Phase ist die Haut am gefährdesten, jeder Fehler muß in späteren Schritten mit Konservierung und Fungiziden repariert werden.

Schritt 2:

Die Lagerung der Häute wird in Räumen, die in der Fachsprache als „Hide market“ bezeichnet werden, durchgeführt. Um die Häute haltbar zu machen, können verschiedene Konservierungsmaßnahmen ergriffen werden. Für eine kurzzeitige Konservierung werden Eislösungen oder mit Bioziden versetztes Eis verwendet. Die billigste Variante ist die Konservierung mit Pentachlorphenol, die besonders in Entwicklungsländern praktiziert wird. Für eine Langzeitkonservierung werden gewöhnlich Salzlösungen verwendet. Das Salz entzieht dem Leder Wasser. Auch in diesem Fall müssen Biozide eingesetzt werden, da ein spezieller Pilzstamm, der wegen seines Aussehens Red Heat genannt wird und aerob sowie halophil ist, das Leder zerstören kann.

Schritt 3:

In diesem Schritt wird das Leder bzw. die Haut zur Entfernung der Hyaluronsäure und der Salze in Wasser eingeweicht. In einer Waschstraße durchläuft die Haut verschiedene Reinigungsmaschinen und Waschlösungen. Darunter sind Verbindungen wie Natriumcarbonat und Natriumsulfid, die reduzierend auf die Disulfidbrücken des Keratins wirken, um die Haarentfernung vorzubereiten. In diesem Schritt werden ebenso wie im vorhergehenden Schritt Biozide in die Waschflotte beigegeben.

Schritt 4:

Um die Haare vom Leder zu entfernen werden alkalische Substanzen wie Natriumsulfid und Natronlauge eingesetzt. Durch diese Maßnahme werden die Disulfidbrücken des Keratins zu Thiolgruppen reduziert und die stabilisierende Wirkung dadurch zerstört. Alternativen stellen die auch zur Eingrenzung des pH-Wertes geeigneten Verbindungen Natriumhydrogensulfid und Calciumchlorid dar. Als Eindicker wird Calciumhydroxid (lime) eingesetzt. In diesem Schritt tritt durch die Verwendung von Sulfiden eine umweltrelevante H₂S Belastung auf, weswegen die Flotte einer Kläranlage zugeführt werden muß.

Schritt 5:

Zur Reduktion des pH-Wertes kommen im folgenden Verfahrensschritt unter anderem Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, CO₂, Natriumhydrogencarbonat, Salzsäure und Milchsäure in Frage. Der Einsatz von Ammoniumverbindungen verursacht die Emission von freiem Ammoniak, dessen Abgabe in vielen Ländern strengen Auflagen unterliegt. Daher werden heute verstärkt andere Substanzen als pH-Reduktoren (Delimer) eingesetzt. Die Verringerung des pH-Wertes ist notwendig, um das Milieu für die folgende enzymatische Behandlung zur Weichmachung des Leders zu bereiten. Als Enzymcarrier werden Salze, Kaolin, Chinaton und Polyethylenglycol eingesetzt, als Enzym kommen Trypsin oder pankreatische Enzyme zum Einsatz.

Schritt 6:

Der nun durchgeführte Verfahrensschritt wird als Pökeln oder Vorgerbung bezeichnet. Dazu werden zunächst Puffergemische aus Natriumchlorid/Salzsäure oder Natriumsulfat/Schwefelsäure eingesetzt. Nach der Lagerung mit chlorierten Lösungsmitteln zur Entfettung wird das Restfett mit Tensiden entfernt. Als Reagenzien für die Vorgerbung werden Aldehyde, wie Glutaraldehyd und Formaldehyd als Beschleuniger der Pflanzengerbung eingesetzt. Ein schneller Vorgerbungsprozeß für die Pflanzengerbung ist seit den sechziger Jahren als Liritan-Prozeß bekannt. Dabei wird die Haut mit Natriumhexameta-phosphatlösung/Schwefelsäure behandelt. Die nachfolgende Pflanzengerbung benötigt nur 11 Tage. Die Vorgerbungslösung wird im Kreislauf geführt, täglich mit frischem Inhaltsstoffen beschickt und nur einmal jährlich gewechselt. Dadurch verringert sich die Abwassermenge.

Schritt 7:

Die Hauptgerbung, die zum Ziel hat, die Kollagenfasern so zu stabilisieren, daß sie einem biologischen Abbau schwerer zugänglich sind, wird entweder mit Chromsalzen oder mit Pflanzenextrakten durchgeführt.

Bei der Chromgerbung (pH: 2.6) werden mehrere Chromsalze eingesetzt. Die Chromsalze werden nach dem internationalen Schorlemmer-System klassifiziert. Dabei handelt es sich um Cr³⁺ - Salze.

Der Zweck der Chromgerbung ist das Entstehen von Chromkomplexen zwischen den Kollagenfasern (Gerüstproteine der Haut). Dadurch wird die Haut widerstandsfähiger und verleimt nicht bei höheren Temperaturen. Der Gehalt an Chrom im Leder soll nach der Literatur 3,5 - 4,5 % betragen. Als Zusätze werden Aluminumsalze und Fungizide verwendet. Zur Maskierung werden Chromformiate und Chromacetate, zur besseren Penetration Fettöle und zur Haftung von Chrom im Leder Polyacrylate eingesetzt. In einem als Retanning bezeichneten Prozeß, wird die Oberflächenstruktur homogenisiert. Teilweise wirken Synthane gleichzeitig wie Retanning-Agentien, aber in der üblicheren Chromgerbung wird dazu Glutaraldehyd eingesetzt.

Bei der Pflanzengerbung (pH: 5.5) werden nach pH-Einstellung mittels Natriumacetat/Essigsäure die Extrakte von Mimose, Kastanie und Pinie eingesetzt. Die bisher genannten Vorreinigungsschritte werden in der Pflanzengerbung ebenso ausgeführt, die einzelnen Prozesse werden jedoch mit längerer Verweildauer angesetzt. Eine Möglichkeit der Gerbung von Leder ist z.B. auch die Behandlung mit einer Mischung aus Natriumbicarbonat, Auszügen der Tarafrucht und Auszügen aus Teilen anderer Pflanzenarten [Grammer 1996]. Die Hauptwirkstoffe der Pflanzenextrakte stellen die Tannine (Katechole und b-Glycoside der Pyrogallole) dar. Aus dieser Gruppe existieren auch synthetische Gerbstoffe, die Synthane. Dabei handelt es sich um Kondensationsprodukte von Naphtalinsulfonsäuren mit Formaldehyd bzw. Formaldehyd/Harnstoff. Die Synthane werden auch mit Chromsalzgerbung eingesetzt.

Schritt 8:

Zuletzt werden Oberflächenfinish und Endbehandlung aufgebracht. In diesen Schritt fällt auch die Färbung von Leder, die meist mit Azofarbstoffen durchgeführt wird. Dabei wird der Farbstoff als lösliches Farbstoffsalz aufgebracht. Dies geschieht in einem Färbebad, durch das das Leder hindurchgeführt wird. Der Färbeprozess nimmt etwa 10 min in Anspruch. Die Färbung wird durch ein zweites Bad in einer verdünnten Säure (z.B. Essigsäure) beendet, wobei das lösliche Farbstoffsalz in die unlösliche Säureform übergeführt wird. Nun kann das Leder noch geölt werden, bevor Finish und Coating aufgebracht wird. Diese Arbeitsschritte werden mit Lacken aus Polyacrylaten, Polyurethanen oder Polyvinylchlorid durchgeführt. Da diese Lacke aus 10% Feststoffanteil und 90% Lösungsmittel bestehen, ist eine hohe Abgasung von Lösungsmitteln zu erwarten, falls aus technischen Gründen keine wasserlöslichen Systeme angewandt werden.

2.3.2 Einzelstoffe bzw. Stoffgruppen

Tabelle 2.1: In der Lederverarbeitung eingesetzte Stoffe

Verbindung	Einsatz Bemerkung	Schritt in Kap. 2.3.1	prozeßbedingte Emission oder Hautübergang möglich	ökotoxiko- logisch relevant
			E.....Emission H.....Hautübergang	1...nicht relevant 2...wenig relevant 3...relevant
Natriumcarbonat	Reinigung, Enthaarung	3, 4		1
Natriumsulfid	Reinigung Enthaarung	3, 4	H ₂ S-Emission	2
Natronlauge	Enthaarung	4		2
Calciumhydroxyd	Enthaarung	4		2
Calciumchlorid	Enthaarung	4		2
Natriumhydrogen- sulfid	Enthaarung	4	H ₂ S-Emission	2
Natriumperoxid	Enthaarung	4		1
Natriumchlorit	Enthaarung	4		2
Ammoniumchlorid	pH-Reduktion	4	NH ₃ -Emission	2
Natriumchlorid	Vorgerbung	6		2
Natriumsulfat	Vorgerbung	6		1

Tabelle 2.2: In der Lederverarbeitung eingesetzte Stoffe

Verbindung	Einsatz Bemerkung	Schritt in Kap. 2.3.1	prozeßbedingte Emission oder Hautübergang möglich	ökotoxiko- logisch relevant
			E.....Emission H.....Hautübergang	1...nicht relevant 2...wenig relevant 3...relevant
Ammoniumsulfat	pH-Reduktion	5	NH ₃ -Emission	2
Natriumhexa- metaphosphat	Vorgerbung	6		3
Alkylphenyl- ethoxylat	Reinigung	3, 6		2
Alkoholethoxylat	Reinigung	3, 6		2
Quarternäres Ammoniumsalz	Reinigung	3, 6		2
Alkylbenzo- sulfonat	Reinigung	3, 6		2
Fettsäurepoly- glycol-ether	Reinigung	3, 6		2
Ethylenoxid- tenside	Reinigung	3, 6		2
Alkylphenolpoly- ethoxylat	Reinigung	3, 6		2
Thioglycolsäure	Enthaarung	4	H ₂ S-Emission	2
Kohlendioxid	pH-Reduktion	5	E	1
Salzsäure	pH-Reduktion Vorgerbung	5, 6		2
Schwefelsäure	pH-Reduktion Vorgerbung	5, 6		2
Milchsäure	pH-Reduktion	5		1
Ameisensäure	Vorgerbung	6		1
Formaldehyd	Vorgerbung, wird nie allein eingesetzt, in Hauptgerbung als Coedukt mit Synthanen	6, 7	E	2
Glutaraldehyd	Vorgerbung	6	E	2
Kaolin	Enzymcarrier	5		1

Tabelle 2.3: In der Lederverarbeitung eingesetzte Stoffe

Verbindung	Einsatz Bemerkung	Schritt in Kap. 2.3.1	prozeßbedingte Emission oder Hautübergang möglich	ökotoxikologisch relevant
			E.....Emission H.....Hautübergang	1...nicht relevant 2...wenig relevant 3...relevant
Chinaton	Enzymcarrier	5		1
Polyethylenglycol	Enzymcarrier	5		1
chlorierte Lösungsmittel	Entfettung	6	E	3
Trypsin	Gerbung	7		1
Katechole	Gerbung	7		1
Pyrogallole	Gerbung	7		1
Formiate	Gerbung, Maskierung	7		1
Essigsäure	Pflanzengerbung , als Puffer mit Acetaten	7		1
Acetate	Pflanzengerbung (Chrom)Gerbung Maskierung	7		1
Aluminiumsalze	Gerbung	7		2
Synthane	Gerbung	7		2
Phenolische Oligomere	Gerbung	7		2
Fettöle	Penetrationsver- besserer	7		2
Cr ₂ (SO ₄) ₃	Gerbung	7	H	3
Cr ₂ (OH) ₂ (SO ₄) ₂	Gerbung	7	H	3
Cr ₄ (OH) ₆ (SO ₄) ₃	Gerbung	7	H	3
Cr ₂ (OH) ₄ SO ₄	Gerbung	7	H	3
2 Cr(OH) ₃	Gerbung	7	H	3
Cr ₂ O ₃	Gerbung	7	H	3
2-Brom-Nitropropan-1,3-diol	Fungizid	2, 3, 7	H	3
Dithiocarbamat	Fungizid	2, 3, 7	H	3

Tabelle 2.4: In der Lederverarbeitung eingesetzte Stoffe

Verbindung	Einsatz Bemerkung	Schritt in Kap. 2.3.1	prozeßbedingte Emission oder Hautübergang möglich	ökotoxikologisch relevant
			E.....Emission H.....Hautübergang	1...nicht relevant 2...wenig relevant 3...relevant
Methylthiocyanat	Fungizid	2, 3, 7	H	3
Thiazolin	Fungizid	2, 3, 7	H	3
Isothiazolin	Fungizid	2, 3, 7	H	3
Benzothiazol	Fungizid	2, 3, 7	H	3
Triazine	Fungizid	2, 3, 7	H	3
Chloracetamid	Fungizid	2, 3, 7	H	3
2,4,5-Trichlorphenol	Fungizid	2, 3, 7	H	3
p-Chlor-m-kresol	Fungizid Ersatzstoff für PCP	2, 3, 7	H	3
2-Phenylphenol	Fungizid	2, 3, 7	H	3
p-Nitrophenol	Fungizid	2, 3, 7	H	3
Pentachlorphenol PCP	Fungizid	2, 3, 7	H	3
Naphtalin	Fungizid	2, 3, 7	H	3
2-Thiocyanato-methyl-thiobenzothiazol	Fungizid Ersatzstoff für PCP	2, 3, 7	H	3
Octylisothiazolin-3-on	Fungizid Ersatzstoff für PCP	2, 3, 7	H	3
Benzimidazol-carbaminsäure-methyl-ester	Fungizid Ersatzstoff für PCP	2, 3, 7	H	3
Zink-bis-dimethyldithio-carbamat	Fungizid Ersatzstoff für PCP	2, 3, 7	H	3
Polyacrylat	Finishing	8		3
Polyurethan	Finishing	8	E	3
Polyvinylchlorid	Finishing	8	E	3
Azofarbstoffe	Färbung	8	H	2

2.4 EXPOSITIONSPFADE FÜR SCHADSTOFFE AUS LEDER

Ob Substanzen, die von Leder abgegeben werden, für den Träger von Lederbekleidung ein potentiell Gesundheitsrisiko darstellen, wird kontroversiell diskutiert. In den meisten Fällen ist ein unmittelbarer Zusammenhang schwer nachzuweisen, da Lederprodukte meist nicht permanent benutzt werden. Da die Konzentrationen in den meisten Fällen nicht hoch genug sind, um Vergiftungsfälle mit Lederprodukten eindeutig zuordnen zu können, könnten sich derartige Intoxikationen in der Veränderung einzelner, meist nicht sichtbarer bzw. nur durch spezielle Untersuchungen faßbarer Parameter äußern.

Die Aufnahme von Schadstoffen aus Ledermaterialien kann prinzipiell über mehrere Wege erfolgen [Marquardt, Schäfer 1994], die Hautresorption scheint jedoch der bedeutendste mögliche Aufnahmemechanismus im Zusammenhang mit Leder zu sein, vor allem dann, wenn Leder auf der nackten Haut getragen wird.

Das Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin - BRD hat in der Arbeitsgruppe „Textilien“ einen Arbeitskreis „Gesundheitliche Bewertung von Textilhilfsmitteln und -farbstoffen“ eingerichtet. In diesem Arbeitskreis wurden Grundsätze für die toxikologische Prüfung von Hilfsmitteln und Farbstoffen formuliert, die in der Folge veröffentlicht werden sollen [Bundesgesundheitsblatt 1996].

2.4.1 Aufnahme durch Inhalation

Durch Ausgasung von flüchtigen Stoffen aus Leder können theoretisch durch Inhalation Schadstoffe über die Gasphase aufgenommen werden. Diese Aufnahmemöglichkeit ist jedoch in der Regel nur in geringem Umfang gegeben, da Lederprodukte meist als Oberbekleidung (Schuhe, Jacke, Hose) getragen werden. Dadurch ist Kontakt mit Luft gegeben, sodaß sich keine gesundheitsschädlichen Konzentrationen aufbauen können, die eingeatmet würden. Eine Schädigung durch Inhalation ist daher nur dann denkbar, wenn die eingeatmete Atemluft über einen bestimmten Zeitraum Stoffe aus dem Leder aufnehmen konnte und dann relativ unverdünnt eingeatmet wird. Dies wäre z.B. im Fall eines Ledersofas, das als Schlafgelegenheit genutzt wird, bei sehr niedrigem Luftwechsel im Raum durchaus denkbar.

Ein spezielles Problem stellen Geruchsstoffe dar. Geruchsstoffe werden mitunter schon in sehr geringen Konzentrationen vom Menschen als störend bzw. belästigend

wahrgenommen. Chemikalien mit niedrigem Geruchsschwellenwert sind jedoch, wenn überhaupt, analytisch nur mit großem Aufwand nachzuweisen. Gerüche treten vor allem in schlechtgelüfteten Räumen, in denen sich großflächige Geruchsemitenten befinden, auf.

2.4.2 Aufnahme durch Verdauungstrakt

Bei Kindern, die an Lederteilen lutschen, ist die Speichellöslichkeit von Bedeutung. Für speichellösliche Farbstoffe und Chromsalze gilt, daß durch den Speichel Schadstoffe direkt in den Verdauungstrakt aufgenommen und dort resorbiert werden.

2.4.3 Aufnahme durch die Haut

Da Speichel und Schweiß ein hydrophiles Milieu repräsentieren, ist bei längerdauerndem Kontakt die Lösung hydrophiler Substanzen aus dem Leder zu erwarten. Da die Hautbarriere ein hydrophobes Medium darstellt, ist die Penetrationsgeschwindigkeit hydrophiler Verbindungen wesentlich geringer als die von lipophilen Verbindungen. Lipophile Verbindungen diffundieren durch Schweißdrüsen und Haarbälge in den Körper. In dieser Hinsicht ist vor allem das Verhalten von Farbstoffen zu betrachten, da diese zwar auf dem Leder hydrophob sind, durch physiologische Bedingungen auf der Haut durch Schweiß zu aromatischen Aminen reduziert werden können, um danach die Hautbarriere zu überwinden.

Die Hautresorption scheint der bedeutendste mögliche Aufnahmemechanismus im Zusammenhang mit Leder zu sein, da er sämtliche lipophilen Lederinhaltsstoffe betrifft. Die Haut ist schlecht durchlässig für polare, wesentlich besser für lipophile Substanzen. Dabei sind vor allem Fungizide zu nennen. Stoffe, die auf die Haut gelangen, können entweder durch die Epidermis diffundieren sowie durch Schweißdrüsen oder Haarbälge eindringen. Das wichtigste Hindernis ist die Oberhaut-Hornschicht (Stratum corneum), die einen sehr geringen Wasseranteil enthält.

Die perkutane Resorption ist ein mehrstufiger Prozeß [Marquardt, Schäfer 1994]:

1. Die Substanz wird am Stratum corneum adsorbiert.
2. Die Moleküle diffundieren durch das Stratum corneum. Dies ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.
3. Die Schadstoffmoleküle erreichen die Epidermis.
4. Durch die Epidermis gelangen die Moleküle in das Corium, wo sie die Lymph- und Blutbahn erreichen und verteilt werden.

Für die Diffusion durch die Haut gelten die normalen Diffusionsgesetze (Fick'sches Gesetz). Nach dem Kontakt eines Fremdstoffes mit der Hautoberfläche bildet sich nach kurzer Zeit (lag time) ein steady-state-Gleichgewicht aus. Daraus lassen sich einige Regeln der perkutanen Resorption aufstellen.

Die Hautdurchblutung, die Luftfeuchtigkeit und Temperatur sowie zahlreiche weitere Parameter beeinflussen die Hautresorption. In Studien, die von der Farbmittelindustrie durchgeführt wurden, zeigten sich erhebliche Unterschiede zwischen den untersuchten Farbstoffen [Bundesgesundheitsblatt 1996]. Aus weiteren Studien wurde der Schluß gezogen, daß die interne Exposition mit Dispersionsfarbstoffen bei echt gefärbten Textilien gering ist, dagegen muß beim Tragen nicht schweißecht gefärbter Textilien mit einer internen Exposition gerechnet werden, deren Höhe von der Hautpenetration der jeweiligen Textilien abhängt [Bundesgesundheitsblatt 1996].

Für bestimmte Substanzen ist der Aufnahmemechanismus in die Zelle und die Wirkung in der Zelle zum großen Teil aufgeklärt. Im Falle des Schwermetalls Chrom z.B. ist bekannt, daß Cr(III) nur langsam und in geringem Umfang durch Pinocytose von der Zelle aufgenommen wird. Cr(VI) hingegen wird durch Sulfat- und Phosphat-transportierende Systeme wesentlich schneller aufgenommen.

Für andere Textilhilfsmittel liegen nur wenige bzw. überhaupt keine Daten über deren Wirkung auf menschliche Hautzellen, d.h. z.B. die toxische Reaktion der aufgenommenen Substanz bzw. die Bildung toxischer Reaktionsprodukte nach Aufnahme der Substanzen in die Zelle, vor. Die Reduktion von Azofarbstoffen in der Haut ist ein bekannter Prozeß [Collier et al. 1993]. Das daraus resultierende cancerogene Potential bestimmter Azofarbstoffe wird auf die Freisetzung und Aktivierung von Arylaminen der MAK-Klassen III A1 und III A2 zurückgeführt. Dabei können einige der in die Haut migrierenden Substanzen auch als phototoxische Stoffe in Erscheinung treten [Feinman, Doyle 1988].

Waschmittelrückstände, die nach der Haushaltswäsche auf dem Textil verbleiben, können Auswirkungen auf die Migration der chemischen Stoffe aus Textilien bzw. direkt auf die menschliche Haut haben [Naruse et al. 1991].

Prinzipiell dürften ohne Anspruch auf Vollständigkeit folgende Aussagen zur Exposition des Menschen gegenüber Stoffen aus Textilien gelten [Bundesgesundheitsblatt 1996]:

- Für die Abschätzung der internen Exposition mit Textilhilfs- und Textilfarbstoffen aus Bekleidungstextilien sind der Gehalt im Textil, das Flächengewicht des textilen Substrates, die Expositionsfläche, der Migrationsfaktor, der Tragerythmus als auch die dermale Resorption heranzuziehen.
- Eine mittlere tägliche Aufnahme läßt sich nur durch Verwendung willkürlicher Faktoren abschätzen und nicht mit hinreichender Sicherheit angeben. Es fehlen vor allem Daten für eine wiederholte Exposition, wie sie für die meisten Bekleidungstextilien typisch sind.

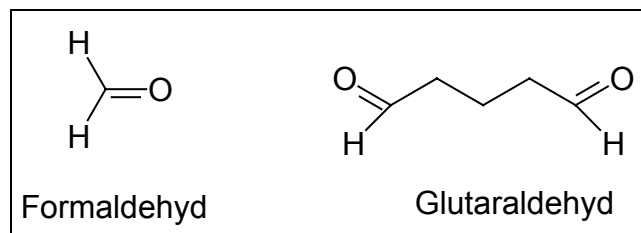
3 GESUNDHEITLICHE PROBLEMATIK, GRENZ- UND RICHTWERTE

3.1 GESUNDHEITLICHE PROBLEMATIK

3.1.1 Formaldehyd

Als kollagenvernetzendes Agens für die Lederverarbeitung werden Formaldehyd und Glutaraldehyd eingesetzt [nach Ullmanns Enzyklopädie 1986].

Abbildung 1.1: Formaldehyd und Glutaraldehyd



Formaldehyd ist ein gasförmiges Produkt und hat wegen seiner vielfältigen Eigenschaften umfassende Anwendungsmöglichkeiten, auch in der Lederverarbeitung. Die Vergiftungssymptome werden durch Reizwirkungen auf die Schleimhäute von Auge und Atemtrakt (Tränenfluß, Husten, Laryngospasmus) bestimmt [Dekant 1994; Marquardt, Schäfer 1994]. Die orale Aufnahme von Formaldehydlösung bewirkt schwere Schädigungen der Speiseröhre und des Magens. Nach kurzzeitiger Exposition gegenüber Formaldehyd konnte mittels ELISA-Test, formaldehydspezifisches IgE im Blut lokalisiert werden [Wantke et. al 1996]. In vitro konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse für eine Mutagenität erhalten werden. Die Substanz wurde in vivo jedoch als möglicherweise mutagen eingestuft, da Formaldehyd in hoher Konzentrationen im Tierversuch Nasenadenome mit nachfolgender Perforation des Septums verursacht.

Glutaraldehyd ist nach MAK-Wertliste als sensibilisierender Stoff eingestuft, nicht jedoch nach der technischen Richtlinie Gefahrstoffe [TRGS 900 1993]. Das Wirkungsspektrum ist dem von Formaldehyd ähnlich.

3.1.2 Pentachlorphenol, Lindan

Pentachlorphenol (PCP) gehört zu der Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe. Es besitzt ein großes Anwendungsspektrum als Fungizid, Bakterizid und Herbizid. Produktionsbedingt entstehen bei der Herstellung von PCP als Verunreinigungen Stoffe aus der Gruppe der polychlorierten Dibenzo-Dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF). Diese besonders toxischen Verbindungen können in

Konzentrationen bis zu 0,4 % im technischen PCP vorliegen. Die Resorption von PCP durch die Haut ist neben der Aufnahme durch die Atemwege ein wichtiger Aufnahmepfad.

Die Befindlichkeitsstörungen, die sich unter Belastung mit PCP bzw. Dioxinen/Furanen einstellen, dürften im allgemeinen sehr unspezifisch sein. Als bedeutend wird in der Regel die chronische Belastung mit diesen Stoffen angesehen. Als Symptome werden genannt: Schwindelanfälle, Schlaflosigkeit, Müdigkeit, Kopfschmerzen, Appetitlosigkeit, Gewichtsabnahme, Übelkeit, Konzentrationschwäche usw. [Bremer Umweltinstitut 1992]. PCP gilt als im Tierversuch eindeutig krebserzeugend und wurde deshalb in der MAK-Werte Liste unter der Kategorie III A2 eingeordnet [MAK Werte Liste].

Lindan (Gamma - Hexachlorcyclohexan) gehört ebenfalls zu der Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffen. Bei unsachgemäßer Anwendung kann Lindan Benommenheit, Erbrechen, Kopfschmerzen und weitere Symptome auslösen.

3.1.3 Schwermetalle

Die Chromgerbung hat die Aufgabe, eine höhere thermische und mechanische Stabilität des Leders zu bewirken. Leder soll dadurch weich und geschmeidig werden, sowie besser gegen Fäulnis geschützt werden. Das chromgegerbte Leder soll beim Kochen nicht verleimen.

Normalerweise ist Leder aufgrund seiner chemischen und strukturellen Eigenschaften bei einem Chromgehalt zwischen etwa 3,5 und 3,8 % gesättigt. Im allgemeinen wird davon ausgegangen, daß das Chrom dann fest gebunden ist und sich nicht löst. In der Praxis kann jedoch desöfteren lösliches Chrom nachgewiesen werden. Unter Umständen kann Chrom (VI) auch in Reaktion mit anderen, bei der Produktion von Leder verwendeten Chemikalien, entstehen.

Besonders wichtig sind allergische Reaktionen gegen Chromatverbindungen, die zu den häufigsten durch Metalle induzierten Kontaktallergien gehören. Für die toxikologische Beurteilung der fünf möglichen Wertigkeiten von Chrom sind nur das Chrom (III) und das Chrom (VI) interessant. Dreiwertige Chromverbindungen sind relativ ungefährlich, sechswertige Chromverbindungen können dagegen aufgrund der stark toxischen Eigenschaften zu schweren Hautschäden führen.

Chrom in seiner dreiwertigen Form ist ein essentielles Spurenelement des Glucose- und Fettstoffwechsels. Die Toxizität der dreiwertigen Chrom-Verbindungen kann um den Faktor 100 bis 1000 geringer als die von Chrom(VI)-Verbindungen eingestuft werden [Schwedt 1992]. Das liegt daran, daß Chrom (III) im Gegensatz zu Chrom (VI) im allgemeinen keine biologische Membranen durchdringen kann. Bedingt durch die stark oxidierenden Eigenschaften des Cr(VI) kann es zu Haut- und Schleimhautreizungen, Allergien und Ekzemen, zu Geschwürbildungen und zur Perforation der Nasenscheidewand sowie zu Wirkungen auf Bronchien und Lunge kommen [Harzdorf 1990].

Nach beruflicher Exposition mit Chrom (VI)-Verbindungen treten gehäuft Krebserkrankungen des Respirationstraktes auf. Chrom (VI)-Verbindungen gelten als im Tierversuch eindeutig krebserzeugend und wurden deshalb in der MAK-Werte Liste unter der Kategorie III A2 eingeordnet [MAK Werte Liste].

Bei beruflicher Exposition kann es zu allergischer Kontaktdermatitis aber auch zu Geschwüren an Händen und Armen bis zur Perforation des Nasenseptums kommen. Sechswertige Chromate sind im Gegensatz zu dreiwertigen ulzerogen, da sie die Proteine der Haut denaturieren. Dieser Mechanismus wird aber durch die körpereigene Reduktion von sechswertigem zu dreiwertigem Chrom limitiert.

Innerhalb der Zelle werden bis 2 ppm Cr(VI) durch die Plasma-Ascorbinsäure reduziert; Mengen über 2 ppm werden in Niere und Leber akkumuliert. Höchste Konzentrationen finden sich in roten Blutkörperchen. Hier wird Cr(VI) durch Glutathion reduziert, das Cr(III) bindet z.B. an Hämoglobin und erreicht damit eine größere biologische Halbwertszeit [Harzdorf 1990].

Von den als toxisch bezeichneten Schwermetallen Quecksilber, Blei, Cadmium und Arsen werden schon in relativ niedrigen Konzentrationen verschiedenste Gesundheitsschäden verursacht. Es wird daher versucht, in allen Umweltmedien die Konzentrationen dieser Metalle und ihrer Verbindungen zu senken.

3.1.4 Azofarbstoffe

Azo-Verbindungen, die bei Textilien und Leder als Farbstoffe eingesetzt werden, können in mehrere Bruchstücke gespalten werden. Eine Gruppe davon können Aryl-Amine sein, Verbindungen, die entweder für den Menschen bzw. im Tierversuch eindeutig krebserzeugend sind und deshalb in der MAK-Werte Liste unter der Kategorie III A1 bzw. III A2 eingeordnet werden [MAK Werte Liste]. Man konnte im Tierversuch nachweisen, daß Azofarbstoffe über die Haut aufgenommen werden können [WFK 1996]. Einzelne Azo- und Anthrachinonfarbstoffe sind bereits als Substanzen mit hohem Sensibilisierungspotential und als Ursache von Kontaktdermatitiden beschrieben [Feinman, Doyle 1988; Hatch, Maibach 1985; Hausen 1993; Seidenari et al. 1991].

In der BRD und auch in Österreich haben sich die Färbereien bereits vor mehreren Jahrzehnten verpflichtet, keine dieser Farbstoffe mehr zu verwenden.

3.2 GRENZ- UND RICHTWERTE

3.2.1 Formaldehyd

In Österreich existiert für Lederwaren kein Grenzwert für Formaldehyd.

Für Formaldehyd existieren nicht gesetzlich bindende, freiwillige Produktstandards, die jedoch nur zum Teil in Österreich gebräuchlich sind [Öko Tex Standard 116, Prüfkriterien SG Prüfzeichen]. Exemplarisch werden die Richtwerte dieser Standards angegeben.

Tabelle 3.1: Richtwerte für Formaldehyd in Leder, Angaben in mg/ kg

Standard Parameter	Öko-Tex Standard 116	SG-Prüfzeichen für Leder
Formaldehyd	300/ 75 ^a	200/ 100 ^b

^a hautfern/ hautnah ^b Erwachsene/ Kleinkinder

3.2.2 Pentachlorphenol, Lindan

Die Herstellung, das Inverkehrsetzen und die Verwendung von Fertigwaren, die infolge einer Behandlung Pentachlorphenol (PCP) oder seine Salze in einem Masseanteil von mehr als 5 ppm enthalten, sind in Österreich verboten. Für die Feststellung des Masseanteils ist nur der von der Behandlung tatsächlich erfaßte Teil der Fertigware maßgeblich [PCP Verordnung 1991].

Für Pentachlorphenol und weitere Pestizide existieren nicht gesetzlich bindende, freiwillige Produktstandards, die jedoch nur zum Teil in Österreich gebräuchlich sind [Öko Tex Standard 116, Prüfkriterien SG Prüfzeichen]. Exemplarisch werden die Richtwerte dieser Standards für Pentachlorphenol und Lindan angegeben.

Tabelle 3.2: Richtwerte für PCP, Lindan in Leder, Angaben in mg/ kg

Standard Parameter	Öko-Tex Standard 116	SG-Prüfzeichen für Leder
PCP	0,5	1
Lindan	1	1 ^a

^a Angabe Pestizide, Holzschutzmittel

3.2.3 Schwermetalle

In Österreich existiert für Lederwaren keine Grenzwerte für Schwermetalle.

Für Schwermetalle existieren nicht gesetzlich bindende, freiwillige Produktstandards, die jedoch nur zum Teil in Österreich gebräuchlich sind [Öko Tex 101 für Bekleidung, Prüfkriterien SG Prüfzeichen].

Tabelle 3.3: Richtwerte für Schwermetalle in Bekleidung bzw. in Leder, Angaben in mg/ kg

Standard Parameter	Öko-Tex Standard 101	SG-Prüfzeichen für Leder
Arsen	1	0,2
Blei	1	0,8
Cadmium	0,1	0,1
Chrom	2	
Chrom (VI)	nn ^a	nn
Quecksilber	0,02	0,02
Nickel	4	4
Kupfer	50	60
Kobalt	4	4
Zink		100

^a nicht nachweisbar

3.2.4 Azofarbstoffe

In Österreich existierte zum Zeitpunkt der Untersuchung der Proben für Lederwaren kein Grenzwert für Azofarbstoffe. In der BRD wurden mit der 4. Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenstände-Verordnung vom 20.07.1995 verboten, Bedarfsgegenstände herzustellen, einzuführen bzw. in den Verkehr zu bringen, soweit sie bestimmte Azo-Farbstoffe enthalten, die sich zu Arylaminen der MAK-Werte Kategorie III A1 bzw. III A2 spalten können [4.VO zur Änderung der BG-VO].

Für Azofarbstoffe existieren nicht gesetzlich bindende, freiwillige Produktstandards, die jedoch nur zum Teil in Österreich gebräuchlich sind [Öko Tex 116, Prüfkriterien SG Prüfzeichen]. Nach diesen Standards dürfen Farbstoffe der MAK Klassen III A1 und A2 nicht nachweisbar sein.

4 VORGANGSWEISE

4.1 AUSWAHL DER ZU UNTERSUCHENDEN PROBEN, VORGANGSWEISE

Die zu untersuchenden Lederproben wurden im Dezember 1995 in unterschiedlichen Geschäften anonym gekauft. Die Proben wurden unmittelbar nach dem Kauf luftdicht in Aluminiumfolie verpackt und in das Analyselabor verbracht. Zwei Proben wurden von Privatpersonen übergeben, ebenfalls in Aluminiumfolie verpackt und in das Analyselabor verbracht.

Eine ausgewählte Anzahl der Proben wurde auf die unterschiedlichen Parameter untersucht.

4.2 UNTERSUCHTE LEDERPROBEN

Tabelle 4.1: Untersuchte Lederproben

Nr.	Bezeichnung	Beschreibung	Lederart	Herkunftsland	gekauft bei Firma	gekauft am	Preis ATS
1	Lederweste	rot	VELOUR PORC		Kleiderbauer Mariahilferstr.	04.12.95	298,00
2	Ledergürtel	schwarz gelocht, Breite 2,8 cm			YASIN - ORIENT - BASAR, Ketten- brückeng. 21 1050 Wien	04.12.95	198,00
3	Ledergürtel	schwarz, Breite 2,9 cm			YASIN - ORIENT - BASAR, Ketten- brückeng. 21 1050 Wien	04.12.95	198,00
4	Lederhut	braun			YASIN - ORIENT - BASAR, Ketten- brückeng. 21 1050 Wien	04.12.95	149,00
5	Lederjacke	blau für Damen, Größe 46	Porcvelur		Interspar, Wien- Mitte	13.12.95	1000,00
6	Lederhand- schuhe gefüttert	braun, Größe L			Interspar, Wien- Mitte	13.12.95	299,00
7	Lederrock	braun Länge 40 cm, Größe 36, Made by LINO	Rauh- leder		M.S. Moden, Michael Shklarek, Landstr. Hauptstr. 19, 1030 Wien	13.12.95	300,00
8	Lederhose	braun, Größe 42,Oui Designer Collection			M.S. Moden, Michael Shklarek, Landstr. Hauptr. 19, 1030 Wien	13.12.95	998,00

Tabelle 4.1: Untersuchte Lederproben

Nr.	Bezeichnung	Beschreibung	Lederart	Herkunftsland	gekauft bei Firma	gekauft am	Preis ATS
9	Lederschnur	braun, für Anhänger			Weihnachtsmarkt Wien-Mitte	13.12.95	20,00
10	Möbel-Leder Muster	braun			Privatbesitz	12.12.95	-
11	Arbeitshandschuhe	Blautex Art.-Nr. 9300106 Größe 10,5	1a-Chromspaltleder		Zgonc	13.12.95	19,90
12	Fäustlinge	braun mit Fell			Bestpreis-Aktionsmarkt; Fa. Loba Handels GmbH Simmeringer Hauptstr. 123	16.12.95	19,90
13	Handschuhe	braun gefüttert mit Polyester für Herrn Größe 10			Bestpreis-Aktionsmarkt; Fa. Loba Handels GmbH Simmeringer Hauptstr. 123	16.12.95	98,00
14	Handschuhe gebraucht	hellbraun mit Fell			Privatbesitz	16.12.95	-
15	Kinderhauschuhe	rotes Leder als Obermaterial Größe 26 Nr.:9104		China	Bestpreis-Aktionsmarkt; Fa. Loba Handels GmbH Simmeringer Hauptstr. 123	16.12.95	29,00
16	Kinderlederjacke	schwarz, Größe S		Pakistan	AMCY PP. G.S.M.B.H. Zollerg. 25/5, 1070 Wien	22.12.95	450,00
17	Lederrock	grün-metallic, Nr. 028787/4 KILIWATCH	Secondhand Recycling		TUREK Worke Company,4020 Linz Spitelwiese 6-12	23.12.95	178,00
18	Herren-Lederschuhe	braun Newwave gefüttert Gr. 42		Portugal	Mayer-Schuhe GmbH	22.12.95	399,00
19	Ledergilet	schwarz Gr. XL		Italien	Erisener & Co. GesmbH. Mariahilferstr. 45, 1060 Wien	22.12.95	699,00

5 UNTERSUCHUNGSMETHODEN

5.1 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF FORMALDEHYD

Die Proben wurden nach dem japanischen Gesetz „Harmful Substance-Containing Household Products Control Law Nr. 112“ untersucht [Prüfvorschrift VVUT 1993]. Die Methode entspricht weitgehend der im Entwurf der DIN 53315 beschriebenen Methode [DIN 53315 Entwurf 1996].

Die Anwendung der Methode nach dem japanischen Law Nr. 112 basiert auf der in alkalischen Medien erfolgenden Farbreaktion von Formaldehyd mit Acetylaceton. Die Nachweisgrenze beträgt 10 mg/kg. Die Meßunsicherheit beträgt +/- 20%.

5.2 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF PENTACHLORPHENOL, LINDAN

Die Probenvorbereitung erfolgte gemäß ÖNORM S 7004 [ÖNORM S 7004 1981]. Die Prüfung erfolgte in Anlehnung an DIN 53313, die einzelnen Analyse- und Aufreinigungsschritte wurden gegenüber der Methode modifiziert [DIN 53313 1996]. Ein Teil der Probe wurde mit n-Hexanlösung extrahiert, mit Essigsäureanhydrid derivatisiert und in die organische Phase übergeführt. Ein Aliquot wurde mittels Kapillar- Gaschromatographie/ Massenspektrometrie analysiert und der Gehalt an Substanz quantitativ bestimmt. Als interner Standard diente ¹³C markiertes PCP bzw. Lindan. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt. Die Nachweisgrenze beträgt 0,05 mg/kg. Die Meßunsicherheit beträgt +/- 10%.

5.3 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF SCHWERMETALLE

Die Probenvorbereitung erfolgte gemäß ÖNORM S 7004 [ÖNORM S 7004 1981]. Der Elution des Probenmaterials erfolgt mittels eines Verfahrens, bei dem künstliche Schweißlösung eingesetzt wird. Die analytische Bestimmung der einzelnen Elemente erfolgte mittels Atomemissionsspektroskopie mit massenspektrometrischer Detektion (ICP-MS Perkin Elmer SCIEX ELAN 250). Die Nachweisgrenze ist vom jeweiligen Einzelement abhängig und in der Ergebnistabelle aufgelistet.

Der Nachweis von Cr (VI) erfolgte nach DIN 53314 [DIN 53314 1996]. Die Nachweisgrenze beträgt 0,25 mg/kg.

5.4 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF FLÜCHTIGE KOHLENWASSERSTOFFE

Die zur Untersuchung des Abgasungsverhaltens eingesetzte Edelstahl-Prüfkammer hat einen Rauminhalt von 0,011 m³. Die zuströmende Luft wird mit einem Aktivkohlefilter gereinigt. Die Luft in der Kammer wird durch einen Ventilator umgewälzt.

Das zu untersuchende Material wurde unzerkleinert auf solche Weise in die Prüfkammer eingebracht, daß der Prüfling von allen Seiten von Luft umspült werden konnte. 1 Tag (24 Stunden) nach Einbringen des Prüflings in die Prüfkammer wurde die Prüfkammerluft auf flüchtige Kohlenwasserstoffe untersucht. Es wird darauf hingewiesen, daß Messungen in der oben beschriebenen Prüfkammer in der vorliegenden Form nur die Größenordnungen von ausgasenden Luftschadstoffen wiedergeben.

Die Sammlung der flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffe erfolgt durch Adsorption an Aktivkohleröhrchen (SKC, Niosh), wobei ein definiertes Luftvolumen durch das Röhrchen gesaugt wird.

Die chemische Untersuchung erfolgt analog der VDI-Richtlinie VDI 3482 Blatt 4. Die Aktivkohle wird aus dem Adsorptionsröhrchen entnommen und mit Schwefelkohlenstoff eluiert, um die Kohlenwasserstoffe zu desorbieren. Der gewonnene CS₂-Extrakt gelangt direkt zur quantitativen Analyse der einzelnen Kohlenwasserstoff-Verbindungen, welche mittels Kapillargaschromatographie mit Massenspektrometer (Shimadzu QP 5000) unter Verwendung einer 30 m langen DB 624 fused silica Kapillarsäule (J&W Scientific) gegen externe und interne Standards bestimmt werden. Die vom Detektor erhaltenen Signale werden mit Hilfe einer Auswertesoftware aufgezeichnet, wobei die Quantifizierung über die Peakflächen erfolgt. Die Nachweisgrenze ist vom jeweiligen Einzelelement abhängig und in der Ergebnistabelle aufgelistet. Die Meßunsicherheit beträgt +/- 10%.

5.5 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF ARYLAMINE

Die Untersuchung erfolgte in Anlehnung an DIN 53316 NMP [DIN 53316 1996]. Die Identifizierung und Quantifizierung der einzelnen Substanzen erfolgte mittels Kapillargaschromatographie mit ECD. o-Amino-azotoluol wird analytisch als o-Toluidin, 2-Amino-4-nitrotoluol wird analytisch als 2,4-Toluylendiamin nachgewiesen. Die Nachweisgrenze beträgt 3 mg/kg. Die Meßunsicherheit beträgt +/- 10%.

In Abweichung zu DIN 53316 NMP wurden auch Ergebnisse unter 30 mg/m³ angegeben.

Die Untersuchungen auf Amine wurden vom Bremer Umweltinstitut - Gesellschaft für Schadstoffanalytik und Begutachtung mbH durchgeführt.

6 ERGEBNISSE DER MATERIALUNTERSUCHUNGEN

6.1 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF FORMALDEHYD

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Materialuntersuchungen auf Formaldehyd, Angaben in mg HCHO/kg atro ^a

Probe Nr.	Feuchtegehalt in %	Formaldehydgehalt in mg HCHO/kg atro
1	8,3	nn
2	7,9	nn
3	10,1	nn
4	8,9	nn
5	8,5	nn
7	9,0	nn
8	9,3	115
11	10,2	nn
12	8,0	47
13	10,8	nn
14	8,5	510
15	9,5	nn
16	10,0	nn
17	7,8	nn
18	10,9	21
19	8,4	nn

^a mg/kg atro = Milligramm pro Kilogramm absolut trockene Substanz

nn = nicht nachweisbar

6.2 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF PENTACHLORPHENOL, LINDAN

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Materialuntersuchungen auf PCP, Lindan, Ergebnisse in mg/kg ^a

Material Nr.	Feuchtegehalt in %	Gehalt an Pentachlorphenol	Gehalt an Lindan
1	8,3	nn	nn
2	7,9	nn	nn
3	10,1	nn	nn
4	8,9	nn	nn
5	8,5	nn	nn
6	7,9	0,53	nn
7	9,0	0,72	nn
8	9,3	0,11	nn
9	9,1	nn	nn
10	10,3	7,62	nn
11	10,2	nn	nn
12	8,0	3,10	nn
13	8,7	0,40	nn
14	8,5	5,22	na
15	9,5	nn	nn
16	9,3	10,4	2,3
17	7,8	5,8	1,1
18	10,9	0,3	nn
19	8,4	nn	nn

^a mg/kg = Milligramm pro Kilogramm = ppm. Die Ergebnisse beziehen sich auf das ungetrocknete Leder, d.h. der Feuchtegehalt geht nicht in die Berechnung ein.

nn = nicht nachweisbar; na = nicht ausgewertet

6.3 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF SCHWERMETALLE

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Materialuntersuchungen auf Schwermetalle (eluiert mittels Schweißlösung), Ergebnisse in mg/kg ^a

Element Material Nr.	Sb	As	Pb	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
1	< 0,05	< 0,1	< 0,25	< 0,05	< 0,05	90,0	0,25	0,25	< 0,02	1,75
2	< 0,05	< 0,1	< 0,25	< 0,05	< 0,05	0,25	0,75	2,00	< 0,02	12,5
3	< 0,05	< 0,1	< 0,25	< 0,05	< 0,05	77,5	0,50	1,00	< 0,02	235
4	< 0,05	< 0,1	< 0,25	< 0,05	< 0,05	0,25	0,50	0,50	< 0,02	15,0
5	< 0,05	< 0,1	< 0,25	< 0,05	< 0,05	132	2,15	0,50	< 0,02	3,40
6	< 0,05	< 0,1	< 0,25	< 0,05	< 0,05	330	0,50	0,25	< 0,02	31,0
7	< 0,05	< 0,1	< 0,25	< 0,05	< 0,05	260	0,50	0,25	< 0,02	3,50
8	< 0,05	< 0,1	< 0,25	< 0,05	< 0,05	85,0	0,25	0,50	< 0,02	1,50
10	< 0,05	< 0,1	1,25	< 0,05	< 0,05	260	< 0,25	0,50	< 0,02	5,00
11	< 0,05	< 0,1	< 0,25	< 0,05	< 0,05	550	0,50	< 0,25	< 0,02	0,25
12	< 0,05	< 0,1	< 0,25	< 0,05	< 0,05	27,5	0,50	0,25	< 0,02	1,00
13	< 0,05	< 0,1	< 0,25	< 0,05	< 0,05	128	< 0,25	1,75	< 0,02	2,75
14	0,100	< 0,1	< 0,25	0,100	< 0,05	95,0	0,75	1,25	< 0,02	11,0
15	< 0,05	< 0,1	< 0,25	< 0,05	0,050	280	1,50	0,25	< 0,02	5,50
16	< 0,05	< 0,1	< 0,25	< 0,05	< 0,05	143	0,90	0,75	< 0,02	2,25
17	< 0,05	< 0,1	< 0,25	0,100	0,350	113	0,50	0,75	< 0,02	14,0
18	< 0,05	< 0,1	< 0,25	< 0,05	< 0,05	97,5	0,50	0,50	< 0,02	22,0
19	< 0,05	< 0,1	< 0,25	< 0,05	< 0,05	239	3,40	0,50	< 0,02	2,00
Nachweisgrenze	0,05	0,1	0,25	0,05	0,05	0,25	0,25	0,25	0,02	0,25

^a mg/kg = Milligramm pro Kilogramm. Die Ergebnisse beziehen sich auf das ungetrocknete Leder, d.h. der Feuchtegehalt geht nicht in die Berechnung ein.

Sb = Antimon, As = Arsen, Pb = Blei, Cd = Cadmium, Cr = Chrom gesamt, Co = Cobalt, Cu = Kupfer, Ni = Nickel, Hg = Quecksilber, Zn = Zink,

Feuchtegehalt der Materialien siehe Tab. 6.2.

Sechswertiges Chrom - Cr (VI) lag in allen Materialproben unter der Nachweisgrenze.

6.4 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF FLÜCHTIGE KOHLEN- WASSERSTOFFE

Tabelle 6.4: Ergebnisse der Materialuntersuchungen auf flüchtige Kohlenwasserstoffe, Prüfkammer - Ausgleichskonzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{tr}}$ ^a

Probenbezeichnung	Proben Nr. 3, 4, 5, 8, 12, 13 ^b , 14, 15, 16, 17, 18, 19	
Substanz	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Nachweisgrenze in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Ethylacetat	nn	5,0
Cyclohexan	nn	5,0
Benzol	nn	5,0
Methylcyclohexan	nn	5,0
Toluol	nn	5,0
n-Octan	nn	5,0
Tetrachlorethen	nn	5,0
n-Butylacetat	nn	5,0
Chlorbenzol	nn	5,0
Ethylbenzol	nn	5,0
m,p-Xylol	nn	5,0
n-Nonan	nn	5,0
o-Xylol	nn	5,0
Alpha-Pinen	nn	5,0
Propylbenzol	nn	5,0
2-Ethyltoluol	nn	5,0
1,2,3-Trimethylbenzol	nn	5,0
n-Decan	nn	5,0
3-Ethyltoluol	nn	5,0
1,2,4-Trimethylbenzol	nn	5,0
Limonen	nn	5,0
1,3,5-Trimethylbenzol	nn	5,0
n-Undecan	nn	5,0
n-Dodecan	nn	5,0
n-Tridecan	nn	5,0
4-Phenylcyclohexen	nn	5,0
n-Tetradecan	nn	5,0
SUMME VOC ident.	nn	

^a Luftvolumen trocken bezogen auf 20° C, 1013 hPa; $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{tr}}$ = Mikrogramm pro Kubikmeter

^b Diverse Aldehyde und Alkohole nachweisbar

nn = nicht nachweisbar

6.5 MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF ARYLAMINE

Tabelle 6.5: Ergebnisse der Materialuntersuchungen auf aromatische Amine, Konzentration in mg/kg^a

Amin	Probe Nr.	CAS-Nr.	15	16	19
MAK III A1					
4-Aminobiphenyl		92-67-1	nn	nn	4
Benzidin		92-87-5	nn	nn	nn
4-Chlor-o-toluidin		95-69-2	nn	nn	nn
2-Naphtylamin		91-59-8	nn	nn	nn
MAK III A2					
4-Chloranilin		106-47-8	nn	nn	nn
2,4-Diaminoanisol		615-05-4	nn	nn	nn
4,4'-Diaminodiphenylmethan		101-77-9	nn	nn	nn
3,3'-Dichlorbenzidin		91-94-1	nn	nn	nn
3,3'-Dimethoxy-benzidin		119-90-4	nn	nn	nn
3,3'-Dimethyl-benzidin		119-93-7	nn	nn	nn
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan		838-88-0	nn	nn	nn
p-Kresidin		120-71-8	nn	nn	nn
4,4'-Methylen-bis(2-chloranilin)		101-14-4	nn	nn	nn
4,4'-Oxydianilin		101-80-4	nn	nn	nn
4,4'-Thiodianilin		139-65-2	nn	nn	nn
o-Toluidin		95-53-4	nn	nn	nn
2,4-Toluylendiamin		95-60-7	nn	nn	nn
2,4,5-Trimethylanilin		137-17-7	nn	nn	nn

^a mg/kg = Milligramm pro Kilogramm. Die Ergebnisse beziehen sich auf das ungetrocknete Leder, d.h. der Feuchtegehalt geht nicht in die Berechnung ein.

nn = nicht nachweisbar

7 BEWERTUNG DER ERGEBNISSE

7.1 BEWERTUNG DER MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF FORMALDEHYD

Der Gehalt an Formaldehyd lag bei der überwiegenden Anzahl der Proben unter der Nachweisgrenze. Bei 2 Proben konnte Formaldehyd in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden, bei einer Probe in leicht erhöhten Konzentrationen. Bei der Probe Nr. 14 lag der Gehalt an Formaldehyd in einem vergleichsweise hohen Bereich. Bei dieser Probe handelt es sich allerdings um einen gebrauchten Handschuh, bei dem nicht bekannt ist, in welcher Form das Material gelagert wurde und welchen Bedingungen die Probe nach dem Kauf ausgesetzt war.

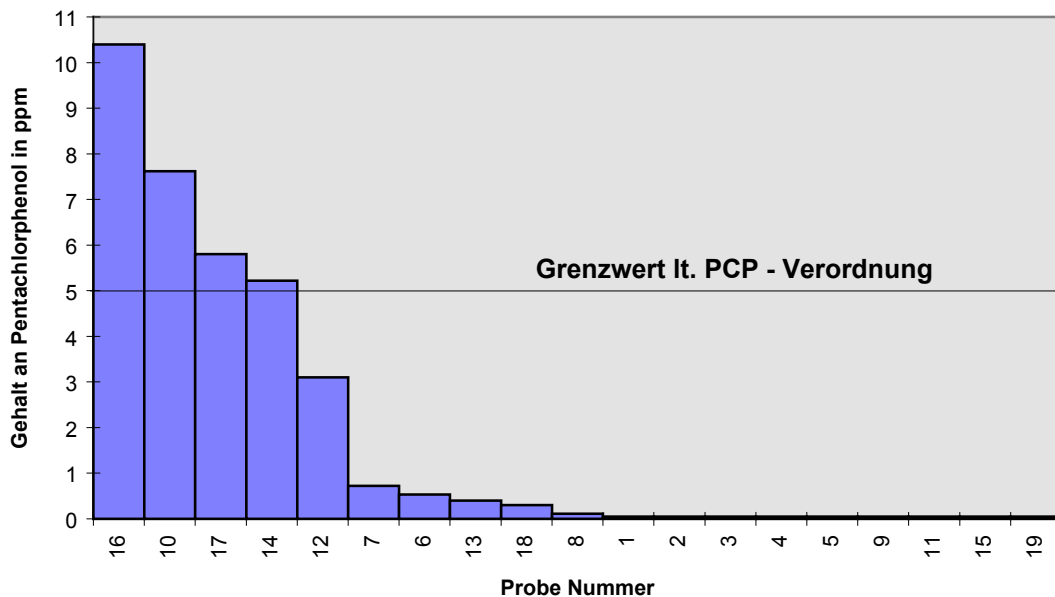
Mit Ausnahme der Probe Nr. 14 lagen die Konzentrationen an Formaldehyd unter den jeweiligen Richtlinien der angeführten freiwilligen Produktstandards [Öko Tex Standard 116, Prüfkriterien SG Prüfzeichen].

7.2 BEWERTUNG DER MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF PENTACHLORPHENOL, LINDAN

Bei 9 von 19 untersuchten Lederproben lag die Konzentration an Pentachlorphenol (PCP) und Lindan unter der Nachweisgrenze von 0,05 mg/kg. Bei 5 Proben lag die Konzentration bei Werten unter 1 mg/kg, einer Konzentration, die als niedrig zu bewerten ist. Bei 2 Proben lag die Konzentration unter Berücksichtigung der Meßunsicherheit bei Werten unter 5 mg/kg bzw. im Bereich diese Wertes. Bei 3 Proben wurden Werte über 5 mg/kg nachgewiesen. Sehr hohe Werte über 25 mg/kg wurden bei keiner der untersuchten Proben nachgewiesen.

Bei 2 Proben, einem Musterstück eines Ledersofas, das vor einigen Jahren gekauft wurde, sowie einer Kinderlederjacke aus Pakistan, lagen die Konzentrationen an PCP deutlich über dem Grenzwert der PCP-Verordnung von 5 mg/kg [PCP Verordnung 1991]. Bei insgesamt 6 von 19 Proben lagen die Konzentrationen an PCP über den Richtlinien des freiwilligen Produktstandards Öko Tex Standard 116, bei insgesamt 5 von 19 Proben lagen die Konzentrationen an PCP über den Richtlinien des freiwilligen Produktstandards Prüfkriterien SG Prüfzeichen [Öko Tex Standard 116, Prüfkriterien SG Prüfzeichen].

Abb. 7.2: Ergebnisse der Materialuntersuchungen PCP, Vergleich mit Grenzwert PCP-Verordnung



7.3 BEWERTUNG DER MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF SCHWERMETALLE

Sechswertiges Chrom - Cr (VI) war in keiner der untersuchten Materialproben (eluiert mittels Schweißlösung) nachweisbar.

Die Konzentration der toxischen Schwermetalle Quecksilber, Blei, Cadmium und Arsen (eluiert mittels Schweißlösung) lag in der überwiegenden Zahl der Materialproben unter den jeweiligen analytischen Nachweisgrenzen. In Probe 10 wurde eine nachweisbare, jedoch absolut betrachtet niedrige Konzentration an Blei nachgewiesen. Mit Ausnahme dieser Probe lagen die Konzentrationen an toxischen Schwermetallen unter den jeweiligen Richtlinien der angeführten freiwilligen Produktstandards [Öko Tex Standard 116, Prüfkriterien SG Prüfzeichen]. Die Konzentrationen an Chrom lag, bedingt durch die Chromgerbung des Leders, erwartungsgemäß bei zahlreichen untersuchten Lederproben in einem höheren Bereich.

7.4 BEWERTUNG DER MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF FLÜCHTIGE KOHLENWASSERSTOFFE

In keiner der untersuchten Materialproben mit Ausnahme der Materialprobe Nr. 13 waren nennenswerte Abgasungen flüchtiger Kohlenwasserstoffe aus den untersuchten Lederproben nachweisbar.

Bei Materialprobe Nr. 13 konnte die Abgabe zahlreicher Substanzen der Substanzklassen Aldehyde (vor allem Hexanal bis Nonanal, Octenal) und Alkohole nachgewiesen werden. Unter den detektierten Substanzen befanden sich Stoffe, die einen niedrigen Geruchsschwellenwert aufweisen. Eine Quantifizierung der detektierten Stoffe wurde nicht durchgeführt.

7.5 BEWERTUNG DER MATERIALUNTERSUCHUNGEN AUF ARYLAMINE

Bei der Untersuchung auf verbotene Azofarbstoffe wurde als Spaltprodukt ein aromatisches Amin (4-Aminobiphenyl) nachgewiesen. Die Konzentration lag jedoch in einem sehr niedrigen Bereich bei Werten knapp über der analytischen Nachweisgrenze.

Nach Herstellerangaben deutet der Nachweis von 4-Aminobiphenyl nach reduktiver Spaltung nicht zwingend auf einen entsprechenden verbotenen Azofarbstoff hin. Bei Vorliegen dieser Verbindungen sollte durch weitergehende Untersuchungen bzw. entsprechende Prüfungen der Rezeptur sichergestellt werden, daß es sich nicht um einen verbotenen Azofarbstoff handelt.

8 MÖGLICHKEITEN ZUR SENKUNG DER SCHADSTOFF-KONZENTRATION IN LEDERPRODUKTEN

8.1 ERSATZ DER CHROMGERBUNG

Durch die Substituierung der Chromgerbung durch pflanzliche Gerbstoffe kann die Belastung des Leders mit Chromsalzen gesenkt werden. Obwohl in vorliegender Studie in keinem Fall Cr (VI) Salze detektiert wurden, ist die Möglichkeit des Auftretens dieser Salze bei Chromgerbungen nicht auszuschließen. Durch den Ersatz der Chromgerbung werden auch andere Umweltmedien (Abwasser, Abfall) merkbar entlastet. Der freiwillige Produktstandard Öko-Tex definiert nur in seinem Anwendungsbereich Textilien [Öko Tex Standard 101] Richtwerte für Chrom gesamt, der Standard 116 und das SG-Prüfzeichen definieren keine Beschränkung für Chrom. Diese Einschränkung ist nur dadurch erklärlich, daß bei Vorliegen von Richtwerten für Chrom ein Großteil der chromgegerbten Lederprodukte den Standard nicht erfüllen würde. Diese Rücksichtnahme ist jedoch aus umweltpolitischer Sicht schwer verständlich.

8.2 ERSATZ VON PENTACHLORPHENOL

Pentachlorphenol wird in Österreich in der Regel in Lederprodukten seit geraumer Zeit nicht mehr eingesetzt. Erhöhte Werte ergeben sich meist durch Importe aus dem Ausland [Bremer Umweltinstitut 1992]. Da im EU-Raum Pentachlorphenol nicht so streng beschränkt ist wie in Österreich und nach wie vor hergestellt wird, ist eine permanente und flächendeckende Kontrolle eingeführter Lederprodukte notwendig. Belastete Lederprodukte sind auch aus Ländern der 3. Welt (Indien, Pakistan) zu erwarten, in denen Pentachlorphenol als Fungizid eingesetzt wird.

8.3 ERSATZ VON AZOFARBSTOFFEN

Durch die Substituierung von synthetischen Azofarbstoffen, die Amine der MAK Klassen III A1 und III A2 abspalten können, durch synthetische Substitutionsprodukte oder pflanzliche Farbstoffe wird die Belastung von Lederprodukten mit dieser potentiell gesundheitsschädlichen Substanzklasse vermieden. Die Einführung einer gesetzlichen Regelung über das Verbot von Azofarbstoffen, die Amine abspalten können, analog der Regelung in der BRD wäre auch für Österreich zu empfehlen. Die Vorbereitung einer den Maßgaben der BRD entsprechenden Regelung ist in Österreich in Ausarbeitung. Bei Vorliegen der Regelung wäre ebenfalls eine permanente und flächendeckende Kontrolle dieser gesetzlichen Regelung zu fordern.

9 LITERATUR

9.1 LITERATURANGABEN

Bremer Umweltinstitut 1992, Untersuchungen über Ledermaterialien im Auftrag der Zeitschrift Vital

Bremer Umweltinstitut 1996, Informationsblatt zu Chrom im Leder

Bundesgesundheitsblatt 1996, Arbeitsgruppe „Textilien“ beim BgVV, Bericht über die 7. Sitzung des Arbeitskreises „Gesundheitliche Bewertung von Textilhilfsmitteln und -farbmitteln“ der Arbeitsgruppe „Textilien“ BgVV am 12.6.1996 in Berlin, Bundesgesundheitsblatt 10/96

Dauderer M. 1995, Metallvergiftungen, Diagnostik und Therapie, Ecomed Verlag Landsberg/Lech

Dekant W., Vamvakas S. 1994, Toxikologie, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg Oxford

DIN 53313 Bestimmung des Gehaltes an Pentachlorphenol in Leder

DIN 53314 1996, Bestimmung des Chrom (VI) Gehaltes in Leder

DIN 53315 Entwurf 1996, Bestimmung des Formaldehyd-Gehaltes in Leder

DIN 53316 (NMP) 1996, Nachweis bestimmter Azofarbstoffe in Leder

Feinman S.E., Doyle E.A. 1988, Sensitization to Dyes in Textiles and other Consumer Products, J. Toxicol.-Cut. & Ocular Toxicol. 7(3), 195-222, zit. in Heine E. et al. 1996

Harzdorf C. 1990, Spurenanalytik des Chroms, G. Thieme Verlag Stuttgart

Hatch K.L., Maibach H.I. 1985, Textile Fiber dermatitis, J. Am. Ac. Dermatol. 12(6),1079-1092, zit. in Heine E. et al. 1996

Hatch K.L., Maibach H.I. 1985, Textile Fiber dermatitis, J. Am. Ac. Dermatol. 12(6),1079-1092, zit. in Heine E. et al. 1996

Heine E. et al. 1996, Entwicklung praxisgerechter Modelle für die Exposition mit chemischen Stoffen aus Textilien, DWI Reports 118

Grammer 1996, Produktinformation über Ecopell-Leder

Marquardt, H. und Schäfer S.G. 1994, Toxikologie, BI Wissenschaftsverlag Mannheim Zürich Leipzig Wien

MAK Werte Liste 1993, Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Technische Richtkonzentrationen, Kundmachung des BM für Arbeit, Soziales vom 22.2.1993

Öko Tex Standard Prüfverfahren 1994, Internationale Gemeinschaft für Forschung und Prüfung auf dem Gebiet der Textilökologie

Öko Tex Standard 116 1995, Leder und Lederbekleidung, ausgenommen Babybekleidung, Internationale Gemeinschaft für Forschung und Prüfung auf dem Gebiet der Textilökologie

ÖNORM S 7004 1981, Vorbereitung der Proben für die chemischen Lederprüfungen

Parlar H., Angerhöfer D. 1995, Chemische Ökotoxikologie, 2. Auflage, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, Mailand

PCP Verordnung 1991, Verordnung über das Verbot von Pentachlorphenol BGI 1991/58

Pfitzenmaier G. 1987, Wie gefährlich sind Textilfarben für unsere Umwelt?, Chancen 11, zit. in Heine E. et al. 1996

Prüfkriterien SG Prüfzeichen, Prüfkriterien des TÜV Rheinland, Institut Fresenius und der Prüf- und Forschungsanstalt Pirmasens

Schwedt G. 1992, Beiträge zur Frage der Umweltverträglichkeit von Chrom aus Leder, Forschungsergebnisse aus dem Inst. für Anorg. und Analyt. Chemie der TU Clausthal, zit. in Heine E. et al. 1996

Seidenari S., Manzini B.M., Danese P. 1991, Contact sensitization to textile dyes: description of 100 subjects, Contact dermatitis 24, 253-258, zit. in Heine E. et al. 1996

TRGS 900 1993, BM für Arbeit und Sozialordnung, Deutschland

Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim 1986
Encyclopedia of Polymer Science, Elsevier Verlag London 1988

4. VO zur Änderung der BG-VO 1995, 4. Verordnung zur Änderung der Bedarfsgegenstände Verordnung

Wantke F., Demmer C., Tappler P., Götz M., Jarisch R. 1996, Exposure of gaseous formaldehyde induces IgE-mediated sensitization to formaldehyde in school children, *Clinical and Experimental Allergy* 26, 276-280

Wantke F., Focke M., Hemmer W., Bracun R., Wolf-Abdolvahab S., Tschabitscher M., Gann M., Tappler P., Götz M., Jarisch R. 1996, Formaldehyde and Phenol Exposure during 10 weeks of anatomy dissecting course, *Clinical and Experimental Allergy* in press

WFK 1996, Verbotene Azofarbstoffe auf Textilien und das Bedarfsgegenständerecht, WFK - Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie