

## Forschungsprojekt

# Konservierungsmittel in der Lederproduktion

*In einer Forschungs Kooperation unter Federführung der „[Forschungsgemeinschaft Leder e.V.](#)“ haben das [Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V. \(PFI\)](#) und das [Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen \(FILK\)](#) ein Projekt mit dem Titel „*Untersuchungen zum ressourcenschonenden Einsatz von antimykotischen Wirkstoffen in der Lederproduktion*“ durchgeführt. Das IGF-Vorhaben (18368 BG) wurde durch die [AiF](#) im Rahmen des Programms zur Förderung der „*Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)*“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) gefördert.*

### Hintergrund

Leder und Lederhalbfabrikate werden, bedingt durch eine stark zergliederte Prozesskette, oft über mehrere Monate gelagert oder rund um den Globus transportiert. Halbfabrikate, Leder und Lederprodukte müssen häufig über weite Strecken und durch verschiedene Klimazonen transportiert werden. Bedingt durch Schwankungen von Temperatur und Feuchtigkeit, Kondensationserscheinungen am Packgut während des Transports und der Lagerung über längere Zeiträume können nicht nur Halbfabrikate, sondern auch Leder und Lederprodukte verschimmeln. Der Einsatz und das europaweite Inverkehrbringen von Bioziden sind durch die aktuell gültige Biozid-Verordnung (EG 528/2012) reguliert. Die Hauptanliegen der Biozid-Verordnung sind erstens die Einsatzkonzentration der Wirkstoffe zu reduzieren und zweitens die Zulassung von Bioziden nicht allgemein zu erlauben, sondern von Produktgruppen und Anwendungsbereichen abhängig zu machen. Die Bewertung und Zulassung von marktüblichen Konservierungsmitteln ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen. Momentan gelten je nach Produktart unterschiedliche Übergangsfristen für bereits auf dem Markt befindliche Produkte.

**Tabelle 1: Typische Leder-Konservierungsmittel**

Abkürzung	Bezeichnungen	CAS-Nr.
TCMTB	<ul style="list-style-type: none"> <li>Thiocyanomethyl-thiobenzthiazol</li> <li>(Benzothiazol-2-ylthio)methylthiocyanat</li> </ul>	21564-17-0
CMK	<ul style="list-style-type: none"> <li>4-Chlor-3methylphenol</li> <li>Chlorkresol</li> <li>PCMC</li> </ul>	59-50-7
OPP	<ul style="list-style-type: none"> <li>ortho-Phenylphenol</li> <li>2-Phenylphenol</li> </ul>	90-43-7
OIT	<ul style="list-style-type: none"> <li>2-Octylisothiazolon</li> </ul>	26530-20-1

Zum Schutz vor Schimmelbefall ist die Behandlung von feuchten Halbfabrikaten mit einigen Konservierungsmitteln zulässig. Dennoch kommt es immer wieder zu Schäden durch Schimmelpilze. Oft ist die betroffene Ware nicht mehr für die weitere Verarbeitung zu Leder geeignet. Im Gegensatz zu den gehandelten feuchten Halbfabrikaten sind fertige Leder trocken und daher weniger anfällig für Schimmelbefall. Wenn Leder bei Transport oder Lagerung feucht werden, können sie allerdings trotzdem verschimmeln. Oft droht dann der Totalverlust der Ware, denn eine Wiederaufarbeitung verschimmelter Leder ist nicht immer möglich. So entsteht jährlich ein enormer wirtschaftlicher Schaden. Ein bereits im Gerbprozess vorsorglich erhöhter Einsatz an Konservierungsmitteln mit dem Ziel der späteren Lederkonservierung ist nicht zulässig. Ebenso ist eine nachträgliche Behandlung von Leder und Lederprodukten mit Bioziden zum Schutz vor Schimmelbefall durch die Biozid-Verordnung reglementiert. Wurden beispielsweise fertige Leder mit Konservierungsmitteln behandelt oder werden in Lederproben noch hohe Mengen an Konservierungsmitteln gefunden, die mutmaßlich aus dem Herstellungsprozess stammen, so müssen diese Leder entsprechend gekennzeichnet werden.

Zur Abschätzung und Auswahl geeigneter Maßnahmen ist es für Importeure und Versender von Ledern und Lederartikeln wichtig zu wissen, unter welchen klimatischen Bedingungen fertige Lederprodukte anfällig für Schimmelbefall sind. Hier ist besonders der Transport im Überseecontainer durch verschiedene Klimazonen von Bedeutung. Im Forschungsprojekt wurden daher unterschiedliche Transportbedingungen simuliert und die so konditionierten Leder auf Konservierungsmittelgehalt und auf Anfälligkeit für Schimmelpilze geprüft. Durch diese Laborsimulation wurden erste Hinweise gewonnen, die eine risikoorientierte Abschätzung in Bezug auf Maßnahmen zum Schutz der Leder während des Transports ermöglichen können.

#### **Ziele des Forschungsvorhabens**

- Halbfabrikate sollen optimal vor einem Schimmelpilzbefall geschützt werden. Deshalb sollten im Projekt die erforderlichen Mindestkonzentrationen der untersuchten Biozide ermittelt werden.
- Leder soll zum Schutz der Endverbraucher nicht mit Bioziden versetzt werden. Hierfür sollte im Projekt ermittelt werden, unter welchen klimatischen Bedingungen Leder anfällig für Schimmelbewuchs ist.
- Biozide, die als Folge einer Konservierung der Halbfabrikate noch im Leder zu finden sind, können für den Menschen gesundheitsschädigend sein. Um eine mögliche Exposition der Verbraucher abzuschätzen, sollte die Freisetzung von Bioziden aus Leder bei Hautkontakt ermittelt werden.

## Untersuchungen

Das FILK stellte für das Forschungsprojekt Halbfabrikate (Wet Blue, Wet White) und die entsprechenden Crustleder mit unterschiedlichen Mixturen der Konservierungsmittel TCMTB, OIT, CMK und OPP her. Die Konservierungsmittelgehalte der Halbfabrikate und Crustleder wurden zu unterschiedlichen Entnahmezeitpunkten, und zwar ohne Lagerung und nach vierwöchiger Lagerung, unter simuliertem Klimaeinfluss bestimmt (Lagerung bei 20°C und 40°C und 95% relativer Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank).



**Abbildung 1: Für das Projekt hergestellte und untersuchte Crustleder**

## Einfluss der Lagerung

Das während Transport und Lagerung vorherrschende Klima hat nicht nur einen Einfluss auf das Schimmelpilzwachstum in den Halbfabrikaten, sondern auch auf das Migrationsverhalten beziehungsweise die Verflüchtigung der Konservierungsmittel und somit auch auf die Schimmelpilzfestigkeit der Halbfabrikate. Die Ergebnisse aus den vierwöchigen Lagerungstests bei 20°C oder 40°C zeigen den enormen Einfluss von Lager- und Transportbedingungen auf den Gehalt der Biozide in den Halbfabrikaten und damit auf deren Schimmelpilzfestigkeit. Mäßige Temperaturen von 20°C über vier Wochen reichten aus, um die semi-flüchtigen Biozide CMK und OPP um bis zu durchschnittlich 40% zu verringern. Lagertemperaturen von 40°C über vier Wochen führten dazu, dass sich im Mittel (bis auf OIT) zwischen 80% und 90% der Konservierungsmittel aus dem Halbfabrikat verflüchtigten und kein Schutz vor Schimmelbefall mehr gegeben war. Aufgrund der starken Streuung der ermittelten Konservierungsmittelgehalte in den Halbfabrikaten und nach Berücksichtigung des Klimaeinflusses bei Lagerung und Transport der Halbfabrikate konnten nur Richtwerte abgeleitet werden. Im Abschlussbericht wird ausführlich dargestellt, welchen Einfluss das Klima auf den Verbleib der Restkonservierungsmittel aus der Prozesskonservierung hat.

Bei der weiteren Verarbeitung der Halbfabrikate zu Crustleder gingen ca. 50% der Konservierungsmittel verloren. Die vierwöchige Lagerung der Crustleder unter klimatisierten Bedingungen ergab einen weiteren Verlust an Bioziden in einer Größenordnung von 40% bis 70%. Im Unterschied zu den Halbfabrikaten war bei den Crustledern die durchschnittliche Abnahme der Konservierungsmittel bei 40°C nur geringfügig stärker als die Abnahme bei 20°C. Im Gegensatz zu Halbfabrikaten hatte die Temperatur während der Lagerung der Crustleder keinen entscheidenden Einfluss auf die Migration der Biozide.

### **Einfluss von Zugabezeitpunkt und Verteilung**

In weiteren Versuchsansätzen wurde die Verteilung der Konservierungsmittel in einer Halbfabrikat-Haut und der Einfluss des Zeitpunktes der Konservierungsmittelzugabe untersucht. Der Zeitpunkt der Zugabe des Konservierungsmittels hatte dabei einen starken Einfluss auf die sich einstellende Konzentration an Konservierungsmittel im Halbfabrikat. Durch Zugabe von Konservierungsmitteln im Pickel und nach Gerbstoffzugabe konnten die höchsten Konzentrationen an Konservierungsmittel im Halbfabrikat erreicht werden. Die Bestimmung der Konservierungsmittelkonzentration an den verschiedenen Stellen der Probenahme über die Haut bestätigte den Einfluss des Fettgehaltes und der Textur des Halbfabrikates auf die Aufnahme der Konservierungsmittel.

### **Schimmelpilzfestigkeit**

Von jedem Halbfabrikat und jedem Crustleder aus jeder Klimatisierungsstufe wurde die Schimmelpilzfestigkeit überprüft. In den Versuchen zeigte sich, dass die Bestimmung von Mindestkonzentrationen an Konservierungsmitteln zum Schutz der Halbfabrikate während der Lagerung und des Transports im Rahmen des Projektes sehr schwierig war. Das Einstellen einer bestimmten Wirkstoffkonzentration bei definierter Konservierungsmittelzugabe, die die Halbfabrikate vor Schimmelbefall schützen sollte, konnte nicht erreicht werden. Trotz konstanter Versuchsparameter und mehrfacher Versuchswiederholung war die Streuung der ermittelten Konservierungsmittelkonzentrationen groß, vor allem bei den chromgegerbten Halbfabrikaten. Obwohl ausschließlich eine Prozesskonservierung der Halbfabrikate angestrebt wird, war es dennoch wichtig, den Verbleib der restlichen Konservierungsmittel in Leder und Lederprodukten in Abhängigkeit von hohen Temperaturen und hoher Luftfeuchtigkeit, die während Transport und Lagerung auftreten können, zu verfolgen. Untersuchungen der klimatischen Einflüsse bei der Lagerung der Crustleder ergaben, dass der Temperatureinfluss vernachlässigbar auf das Migrationsverhalten der Konservierungsmittel war. Die Abnahme der Biozide im Mittel zwischen 40% und 70% konnte auf die Feuchtigkeit zurückgeführt werden. OIT migrierte auch im Leder während der Lagerung kaum. Die Untersuchungen zur Schimmelpilzfestigkeit der Crustleder ergaben, dass trotz hoher Restgehalte an Bioziden (teilweise über 1000

mg/kg) keine vollständige Schimmelpilzfestigkeit bestand. Das Risiko eines Schimmelpilzbefalls stieg mit Zunahme der Luftfeuchtigkeit und der daraus resultierenden Feuchtigkeit im Leder.

### Branchenübliche Grenzwerte

Während der Lederherstellung der Crustleder aus den konservierten Halbfabrikaten gingen teilweise über die Hälfte an Konservierungsmittel verloren. Dennoch überstiegen die Restkonzentrationen im Crustleder die branchenüblichen Grenzwerte vom „Blauen Engel“, den „SG Anforderungen“ und dem „Leather Standard by OEKO-TEX“. Dies ist eventuell den rasch aufeinanderfolgenden Messzyklen im Projekt nach maximal einem Monat Lagerung geschuldet. Bei längerer Lagerung der Leder von bis zu einem Jahr, wie dies in der Branche üblich ist, wären die Konservierungsmittelgehalte im Endprodukt Leder wahrscheinlich wesentlich niedriger und die Einhaltung der branchenüblichen Grenzwerte zu erwarten.

**Tabelle 2: Vergleich resultierender Konservierungsmittelkonzentrationen im Leder mit branchenüblichen Grenzwerten für Konservierungsmittel**

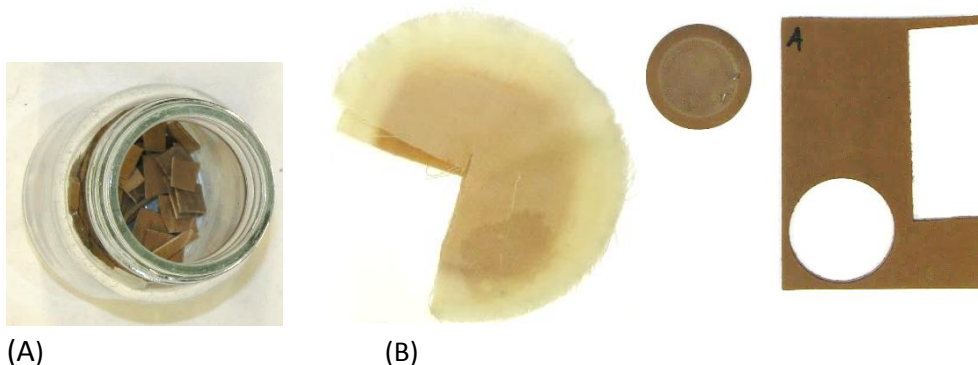
Grenzwerte für Konservierungsmittel [mg/kg]				
Konservierungsmittel	Gehalte der Testleder	SG Leder 2017	Oekotex Leder Produktklasse II	Blauer Engel für Leder
TCMTB	737 - 1091	300	500	500
CMK	355 - 1920	300	300	600
OPP	588 - 2490	750	750	1000
OIT	225 - 300	100	100	250

Tabelle 2 zeigt, dass im Leder – trotz der Verluste während Herstellung und Lagerung – teilweise recht hohe Konservierungsmittelkonzentrationen gemessen und die branchenüblichen Grenzwerte lediglich für CMK teilweise eingehalten wurden. Das deutet auf eine Diskrepanz zwischen einer angestrebten Schimmelpilzfestigkeit der Halbfabrikate und der Einhaltung der Grenzwerte für die daraus hergestellten Leder hin. Eine Einhaltung der Grenzwerte kann nur erreicht werden, wenn schimmelpilzfeste Halbfabrikate nach Lagerung bzw. Transport zusätzlichen und längeren Waschgängen während der Lederherstellung unterzogen werden.

### Verbrauchereexposition

Zusätzlich zum Gesamtgehalt der Konservierungsmittel im Leder, welcher mit der DIN EN ISO 13365 bestimmt werden kann, ist die Beurteilung der Konservierungsmittel hinsichtlich ihres Verbleibs in der Ledermatrix von großer Bedeutung, um eine Verbrauchergefährdung durch

Lederwaren auszuschließen. Beim Gebrauch von Lederprodukten mit länger andauerndem Hautkontakt (wie beispielsweise Autositze, Schuhe, Handschuhe und Polstermöbel) kann möglicherweise ein Teil der noch enthaltenen Biozide durch Schweiß und Reibung aus dem Leder herausgelöst und über die Haut aufgenommen werden, was zu Hautreizungen, Allergien oder gesundheitlichen Problemen führen kann. Für die hauptsächlich bei der Lederherstellung eingesetzten Konservierungsmittel OPP, OIT, CMK und TCMTB existiert bislang keine veröffentlichte Methode zur Bestimmung des Anteils an Bioziden, der durch Schweiß oder Reibung aus Ledern herausgelöst werden kann. Somit ist eine Abschätzung der Menge der migrierbaren Konservierungsmittel auch in Bezug auf den Gesamtgehalt an Konservierungsmittel in der Lederprobe nicht möglich. Zur Abschätzung einer möglichen Verbrauchereexposition durch im Leder noch verbliebene Konservierungsmittel wurde im Rahmen des Vorhabens eine Methode zur Bestimmung der Menge an löslichen Konservierungsmitteln entwickelt. An den dafür ausgewählten Ledern wurde zunächst gemäß DIN EN ISO 13365 der Konservierungsmittelgehalt ermittelt. Um einen unter physiologischen Bedingungen eventuell möglichen Übergang der Konservierungsmittel im Labor zu simulieren, wurden die Leder anschließend mit diversen Methoden, wie Migration durch Extraktion oder Scheuern nach Martindale, unterzogen. Bei der Auswahl der Leder für diesen Versuch wurde auf möglichst hohe Gehalte (600 bis 1550 mg/kg) an Konservierungsmitteln geachtet.



**Abbildung 2:**

**(A) Leder in Vorbereitung zur Ermittlung der löslichen Konservierungsmittel**

**(B) Ausgangsleder, Lederprobe nach Scheuern und Baumwolltuch mit Filzunterlage nach Martindale**

Die direkte Bestimmung von Konservierungsmitteln in Extrakten aus saurer synthetischer Schweißlösung, sowie eine Aufreinigung der Extrakten an einer Festphase führten aufgrund der niedrigen Migrationsraten der Konservierungsmittel zu keinem Erfolg. Die prinzipielle Eignung der Extraktion der Probeleder in saurer synthetischer Schweißlösung pH 5,5 gefolgt

von einer Flüssig / Flüssig Extraktion konnte gezeigt werden. Das Verfahren wurde abgeleitet von der genormten Methode, DIN EN ISO 17072-01: 2011, zur Bestimmung von unter physiologischen Tragebedingungen durch menschlichen Schweiß herauslösbaren Schwermetallen. Aufgrund der zweifachen Extraktion ist das Verfahren aber sehr zeitaufwendig und für eine Routineanalytik eher ungeeignet. Darüber hinaus konnte mit Hilfe des Martindale-Verfahrens gezeigt werden, dass durch mechanische Abnutzung der Lederoberfläche nur äußerst geringe Mengen an Konservierungsmittel aus dem Leder migrieren. Obwohl die für die Migrations- und Scheuerversuche ausgewählten Leder teilweise hohe Gehalte an Konservierungsmitteln hatten, die die üblichen Konservierungsmittelgehalte marktgängiger Fertigerleder um das Drei- bis Vierfache überstiegen, konnten nur geringe Mengen an unter physiologischen Bedingungen migrierbaren Konservierungsmitteln festgestellt werden. Von einer Gefahr für Verbraucher durch Migration der getesteten Konservierungsmittel ist daher nicht auszugehen.

#### Zusammenfassung der Ergebnisse

Für die im Projekt hergestellten Leder wurden die Ziele unter Berücksichtigung von versuchsbedingten Schwankungen weitestgehend erreicht.

**Tabelle 3: Konservierungsmittel in der Lederproduktion – Ausgangslage und Projektziele**

Ausgangslage	Projektziele
Schutz vor Verderb	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ressourcenschonender Einsatz von Konservierungsmittel</li> <li>• Abschätzung eines Schimmelbefalls bei Lagerung und Transport</li> </ul>
Vorgaben der Biozid-VO 528/2012	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Einhaltung gesetzlicher Vorgaben</li> <li>• Exposition des Verbrauchers</li> </ul>

Beim Einsatz von Konservierungsmitteln ist es wichtig, einerseits einen ausreichenden Schutz vor Schimmelbefall während Produktion, Lagerung und Transport zu gewährleisten und andererseits die als Verschleppung im Leder verbleibenden Konzentrationen so gering wie möglich zu halten, um mögliche Gefahren für Arbeiter, Verbraucher und die Umwelt abzuwenden. Für Halbfabrikate konnten Richtwerte für Konservierungsmittel ermittelt werden, die gerade ausreichen, um die feuchte Zwischenstufe zu konservieren. Beim Gerbprozess dürfen vorsorglich keine höheren Mengen an Konservierungsmittel verwendet werden, um dadurch eine spätere Lederkonservierung zu erreichen. Dies hat zwei wesentliche Gründe: zum einen sind Leder bei normaler Luftfeuchtigkeit an sich resistent gegen Schimmel, zum anderen soll dadurch ein Schutz des Verbrauchers vor

erhöhter Konservierungsmittlexposition erreicht werden. Für Leder konnte keine Schimmelresistenz mit den eingesetzten Konzentrationen an Konservierungsmitteln TCMTB, CMK, OIT, OPP nachgewiesen werden. Somit lag, wie vom Gesetzgeber gefordert, keine vorsorgliche Konservierung der Leder durch Einsatz von Konservierungsmitteln im Lederherstellungsprozess vor. Zusammen mit den Untersuchungen zur Migration von Konservierungsmitteln unter physiologischen Bedingungen kann aus den vorliegenden Ergebnissen für die untersuchten Konservierungsmittel abgeleitet werden, dass von ihnen für den Verbraucher keine Gefahr durch Kontakt mit Leder oder Lederprodukten unter Alltagsbedingungen ausgeht.

### **Danksagung**

AiF Projekt 18368: Untersuchungen zum ressourcenschonenden Einsatz von antimykotischen Wirkstoffen in der Lederproduktion.

Forschungsstelle 1: Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V.

Forschungsstelle 2: Forschungsinstitut für Leder- und Kunststoffbahnen gGmbH Freiberg

Projektlaufzeit: Oktober 2014 bis März 2017

Das IGF-Vorhaben (18368 BG) der Forschungsvereinigung „Forschungsgemeinschaft Leder e.V.“, Fuchstanzstraße 61, 60489 Frankfurt /Main, durchgeführt vom Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V. (PFI) und vom Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Wir bedanken uns für die gewährte Unterstützung.

Der ausführliche Abschlussbericht kann über das Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V. (PFI), Marie-Curie-Straße 19, 66953 Pirmasens oder das Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen, Meißner Ring 1 – 5, 09599 Freiberg angefordert werden.

### **Weitere Fragen beantwortet gerne:**

Dr. Ines Anderie

Chemische Analytik

Tel.: +49-(0)6331 – 2490 712

E-Mail: [ines.anderie@pfi-germany.de](mailto:ines.anderie@pfi-germany.de)