

## Qualitätssicherung in der Lederherstellung: Der Gerbstoff Chrom

Frank Zuther, Dr. Birgit Marschner

*In dem vorliegenden Bericht werden Grundlagen zu Hautreaktionen, Chemie des Chroms sowie die Vor- und Nachteile der verschiedenen Gerbverfahren und Unterschiede zur Chromgerbung dargestellt.*

*Es wird deutlich werden, dass aufgrund der chemischen Eigenschaften der Chromsalze die Chromgerbung bei Einhaltung gewisser Regeln bei der Gerbung kein Problem darstellt und eine Substitution von Chrom gegen andere Gerbstoffe aus wirtschaftlichen, ökologischen und qualitätsbezogenen Gründen nicht das Ziel in der Lederherstellung sein kann - insbesondere, was Schutzhandschuhe angeht.*

*Es wird dargestellt, dass die Problematik „Chromat in Lederhandschuhen“ längst nicht so groß ist, wie es diskutiert wird. Heikel sind lediglich Produkte, die unsachgemäß hergestellt werden.*

*Es wird gezeigt, dass die Chromgerbung mit all dem Wissen und den jahrzehntelangen Erfahrungen, die dahinter stecken, das unbedenklichste Verfahren zur Lederherstellung ist. Ziel ist hier die Optimierung des Herstellungsverfahrens durch moderne Lösungen und damit verbunden die Qualitätssicherung des Leders.*

*Weiterhin werden Kriterien zur Qualitätssicherung gegeben und anhand derer Qualitätsunterschiede erklärt. Abschließend werden Empfehlungen zur weiteren Vorgehensweise gegeben.*

## Inhalt:

<b>1. Vorwort</b> .....	3
<b>2. Grundlagen Dermatologie - Ekzeme</b> .....	3
2.1 Das zementbedingte irritative Ekzem .....	3
2.2 Das atopische Ekzem .....	4
2.3 Allergische Reaktionen durch Zement .....	4
<b>3. Chemie der Chromsalze</b> .....	5
3.1 Eigenschaften von Chromsalzen .....	5
3.2 Chrom - Bedingungen in Zement und Leder .....	6
<b>4. Gerbung</b> .....	7
4.1 Gerbstoffe im Vergleich .....	7
4.1.1 Die mineralische Gerbung .....	8
4.1.2 Die pflanzliche (vegetabilische) Gerbung .....	9
4.1.3 Die Gerbung mit reaktiven organischen Verbindungen (synthetische Gerbstoffe, Syntane) .....	11
4.2 Diskussion zu Gerbverfahren / Gerbstoffen .....	12
4.3 Optimierung des Gerbprozesses .....	13
<b>5. Zusammenfassung und Abschlussdiskussion</b> .....	14
<b>6. Ausblick</b> .....	17
<b>7. Literatur</b> .....	18
<b>Anhang A: Allgemeine Anforderungen an Handschuhe gemäß EN 420</b> .....	21
<b>Anhang B: Vorschlag für eine Anwenderinformation</b> .....	24

## 1. Vorwort

Die häufigen Diskussionen zur „Problematik von Chrom in Lederhandschuhen“ resultiert aus einer in der Bauindustrie häufig anzutreffenden Hauterkrankung - der „Maurerkrätze“. Es handelt sich dabei um eine berufsbedingte Kontaktdermatitis (Dermatitis = Hautentzündung), die durch den Umgang mit Zement oder zementhaltigen Produkten ausgelöst wird (Synonyme: Zementekzem, Zementdermatitis). Ist Chrom oder Chromat der krankheitsauslösende Stoff, wird unabhängig von der Branche der Begriff „Chromatdermatitis“ verwendet. Medizinisch unterscheidet man bei der Zementdermatitis zwischen irritativen (toxischen) und allergischen Krankheitsverläufen.

## 2. Grundlagen Dermatologie - Ekzeme

### 2.1 Das zementbedingte irritative Ekzem

Die äußerste Schicht der Oberhaut (Hornschicht) ist von allen Hautschichten für die Abgrenzung des Organismus gegen schädliche äußere Einflüsse die wichtigste. Sie erfüllt bedeutende Barrierefunktionen und sorgt unter anderem dafür, dass keine körperfremden Stoffe in den Organismus gelangen.

Vereinfacht ausgedrückt besteht diese Hautbarriere aus Hornzellen, die wie eine Ziegelsteinmauer geschichtet sind und vom „Zellkitt“ (Hydrolipidschicht) zusammengehalten werden (Ziegel-Mörtel-Modell). Diese „Zellkitt“ besteht unter anderem aus Talg, Zell- und Hornfett sowie Salzen und Wasser. Aufgrund ihres sauren pH-Wertes (durchschnittlich pH 5-6) spricht man auch vom „Säureschutzmantel“. Feuchter Zement ist mit pH-Werten > 12 stark alkalisch. Das Einwirken dieser alkalischen Lösung auf die Haut führt zu einer Schädigung / Zerstörung der Hautbarriere (Irritation). Sichtbar werden die typischen Symptome: Hautrötung, Hautschwellung, entzündliche Bläschen und Knötchen (irritatives Ekzem, toxisches Ekzem). Bei sehr intensiver Einwirkung kann eine echte Verätzung mit tiefgehenden Hautschäden und entsprechend langwieriger Abheilung auftreten. Bei wiederholter Irritation bildet sich letztendlich ein chronischer Entzündungszustand aus (chronisches Handekzem, Abnutzungsekzem), das sich durch starke Austrocknung, verstärkte Schuppung, Einrisse, Schmerzen und/oder sehr starkem Juckreiz äußert.

Das irritative Ekzem ebnet dem allergischen Ekzem oftmals den Weg, da die Schutzfunktionen nicht mehr ausreichend greifen. Die geschädigte, irritierte Haut ist durchlässig für Krankheitserreger und Fremdstoffe und gibt damit den Weg frei für deren Eindringen in die tieferen, bedeutend empfindlicheren Hautschichten. Sie gilt als „Vorbote“ für eine Sensibilisierung. Dies erfolgt beim Umgang mit alkalischem Zement unabhängig vom Chromatgehalt. Das irritativ-toxische Ekzem ist keine Chromatallergie.

Der Kontakt „Haut - feuchter Zement“ zerstört durch seine Alkalität zunächst die Hautbarriere. Unterstützt wird dies durch den mechanischen Angriff der Zement- und Zuschlagpartikel. Als Folge nimmt die Hautfeuchtigkeit stark ab – es kommt zur Austrocknung und Schuppung sowie zur Erhöhung der Hautdurchlässigkeit gegenüber Fremdstoffen. Dies führt zu einer starken Erhöhung der Sensibilisierungswahrscheinlichkeit, da das im Zement enthaltene Chromat leichter eindringen kann.

## 2.2 Das atopische Ekzem

Das atopische Ekzem (Neurodermitis, atopische Dermatitis, endogenes Ekzem) ist eine chronische Hauterkrankung, die sich vor allem durch Hauttrockenheit sowie eine Neigung zur Ausbildung von Ekzemen (Entzündungen der Oberhaut) und Juckreiz auszeichnet. Der Verlauf ist chronisch-rezidiv, d.h. beschwerdefreie Zeiträume werden unterbrochen durch Krankheitsausbrüche verschiedenen Schweregrads.

Die Bereitschaft (Disposition), ein atopisches Ekzem zu entwickeln, wird vererbt und geht häufig mit einer erhöhten Anfälligkeit gegenüber Heuschnupfen und Bronchialasthma einher. Atopisches Ekzem, Heuschnupfen und Bronchialasthma werden daher auch als atopische Erkrankungen bezeichnet.

Eine Atopie gehört zu den wichtigsten Individualfaktoren zur Sensibilisierung durch Fremdstoffe, da anlagebedingt eine starke Überempfindlichkeit vorliegt und zudem die Hautbarriere oftmals nicht intakt ist. Atopiker reagieren daher häufig auf viele Stoffe allergisch und neigen auch in hohem Maße zur Ausbildung des beschriebenen irritativen Ekzems.

Allergietestungen auf Chromat werden oft mit sehr hohen Konzentrationen an Chrom-VI durchgeführt wird (Standard: 0,5%  $K_2Cr_2O_7$  entspricht 1767 ppm Cr-VI). Dies kann aufgrund des Irritationsvermögens der Kaliumdichromatlösung zu falsch-positiven Ergebnissen führen. Zudem wird bei der Allergietestung nicht zwischen berufsbedingt allergischen und atopisch allergischen Erkrankungen unterschieden. Im Forschungsbericht „*Untersuchungen zur Abhängigkeit der Sensibilisierung gegen wichtige Allergene von arbeitsbedingten sowie individuellen Faktoren*“ (BAuA, Fb 949) wird dies rechnerisch berücksichtigt, wobei die Tendenzen jedoch vergleichbar bleiben.

## 2.3 Allergische Reaktionen durch Zement

Bei einer allergischen Reaktion handelt es sich um eine überschießende Reaktion des Immunsystems gegenüber bestimmten körperfremden Substanzen. "Überschießend" heißt die Reaktion, weil das körpereigene Immunsystem Antikörper gegen Fremdstoffe bildet. Nach Kontakt mit diesen Fremdstoffen zeigen sich die typischen Symptome starker Juckreiz sowie teilweise massive Hautschäden, wie Hautrötung, Knötchen, Bläschen, Krusten und Schuppung – in der Regel zunächst nur an den Hautstellen, an denen dieser Kontakt zuerst stattfindet – beim Zementekzem an den Händen und Vorderarmen. Es kann jedoch im fortgeschrittenen Krankheitsstadium auch an anderen Körperstellen auftreten und sich über große Hautpartien ausbreiten.

Eine allergische Reaktion kann nur nach vorangegangener Sensibilisierung auftreten. Dazu muss der Fremdstoff - das spätere Allergen - zunächst in den Körper dringen und dort das Immunsystem zur Bildung von Antikörpern stimulieren, ihn also empfindlich für diesen Fremdstoff machen. Dies hat noch keine allergische Reaktion zur Folge, führt aber dazu, dass der Fremdstoff vom Körper "als Feind" (Allergen) erkannt wird, so dass bei weiteren Kontakten eine Überempfindlichkeitsreaktion erfolgen kann. Einmal sensibilisiert kann schon der Kontakt mit kleinsten Mengen des Allergens zu neuen Ekzemschüben führen.

Die Allergie lässt sich mit üblichen medizinischen Maßnahmen nicht beseitigen. Man kann nur die Symptome bekämpfen. Abhängig vom Allergen kann der Körper auch unempfindlicher gegenüber dem Allergen gemacht werden, indem man ihm in steigenden Konzentrationen mit dem Allergen konfrontiert, ihn also an das Allergen „gewöhnt“ (Hyposensibilisierung).

Prinzipiell kann jeder Stoff in unserer Umwelt zum Auslöser einer Allergie werden - für etwa 20.000 Substanzen ist nach vorsichtigen Schätzungen eine allergieauslösende Wirkung bekannt. Verantwortlich für die Maurerkrätze ist das im Zement enthaltene Chrom-VI. Chrom-III ist als Allergen weniger relevant, da es wesentlich schlechter in die Haut penetriert als Chrom-VI.

Gelangt Chrom-VI in den Körper, so wird es dort zu Chrom-III reduziert. Lagern sich daran Proteine an, so entsteht ein Chrom-Protein-Komplex, der im Körper die beschriebene Reaktion auslösen kann. Von der Sensibilisierung bis zum Auftreten einer sichtbaren Hautreaktion kann es im Falle von Chrom je nach Dauer und Menge der Exposition sowie weiteren Individualfaktoren 10 bis 20 Jahre dauern.

Ist ein Mensch erst einmal gegen einen bestimmten Stoff sensibilisiert, so genügt häufig ein kurzer erneuter Kontakt mit dem Allergen, um einen neuen Krankheitsschub auszulösen. Andererseits muss ein sensibilisierter Mensch nicht zwangsläufig mit einem Hautekzem reagieren. Er muss jedoch jederzeit mit einem Ausbruch von Krankheitssymptomen rechnen. Ein Arbeiter mit berufsbedingten Zementekzemen muss nicht unbedingt allergisch auf Cr-VI reagieren. Die Gründe für ein auftretendes Ekzem können auch irritativen oder atopischen Ursprungs, bzw. auf eine Kontaktallergie mit anderen Stoffen zurückzuführen sein.

### 3. Chemie der Chromsalze

#### 3.1 Eigenschaften von Chromsalzen



Chrom ist ein in der Natur weitverbreitetes Metall, dessen Salze überwiegend in den Oxidationsstufen III und VI stabil sind.

Chrom-III ist die unter „Normalbedingungen“ stabilste Oxidationsstufe. Es ist ein hervorragender Komplexbildner und bei sauren pH-Werten beständig gegen Redox-Prozesse.

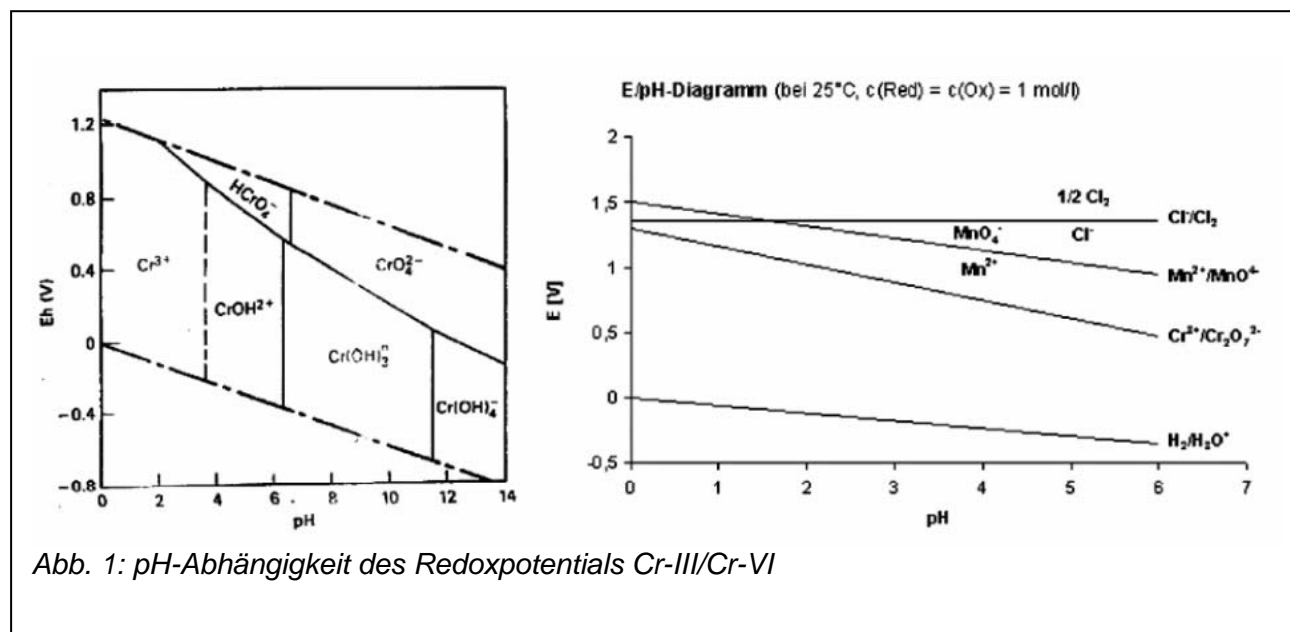
Chrom-III gilt als relativ unschädlich, da es aufgrund der guten komplexbildenden Eigenschaften zwar mit organischen Stoffen reagieren, aber durch seinen hohen Hydratationsgrad und die damit einhergehende Ionengröße am Eindringen in die Zelle gehindert wird und deshalb im Zellinneren nicht wirksam werden kann. Es kann über die intakte Hautbarriere nicht in den Körper gelangen.

Im Gegensatz zu Chrom-III ist Chrom-VI karzinogen sowie toxisch. Bei physiologischen pH-Werten von ~ 7,4 ist Cr(VI) ein mittelstarkes Oxidationsmittel und wird in der Haut durch biologisch relevante Stoffe, wie Methionin, Cystin und Cystein reduziert, wobei Hautproteinkomplexe entstehen.

Der karzinogene Effekt von Cr(VI) resultiert aus der Fähigkeit des relativ kleinen Chromations, Zellmembranen zu durchdringen und schon dabei schädigend zu wirken. In der Zelle können sich DNA-Moleküle oder Hämoglobin anlagern. Der eigentlich schädigende Schritt ist eine anschließende mehrstufige Reduktion zu Cr(III). Durch die Reduktion von Chrom-VI kann es zu einer Cr(III)-

Anreicherung im Zellgewebe und dadurch zur Bildung von DNA-Protein-Komplexen kommen, die im Rahmen der DNA-Replikation zu Mutationen führen.

Eine Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI) im Organismus ist bisher nicht beschrieben worden.



Das Redox-Potential (Maß für die Stärke des Oxidations- bzw. Reduktionsvermögens eines Redoxsystems) von Cr(VI) ist pH-Wert-abhängig und nimmt von  $E^\circ = +1,35$  V bei pH 0 bis  $E^\circ = -0,13$  V bei pH 14 ab (Abb. 1). Das Oxidationsvermögen von Chrom-III nimmt mit steigender  $H^+$ -Konzentration (steigender pH-Wert) zu. Dementsprechend wird Chrom-III in alkalischer Lösung leichter zu Chrom-VI oxidiert, als in saurer.

### 3.2 Chrom – Bedingungen in Zement und Leder

Um über die Haut in den Körper eindringen zu können, muss Chrom-VI in gelöster Form vorliegen. Trockener Zement ist hinsichtlich der Ausbildung einer Allergie daher kaum ein Thema. Dagegen stellt feuchter, alkalischer Zement ein ungleich größeres Problem dar. Im alkalischen Milieu des feuchten Zements liegt Chromat in gelöster Form vor. Zudem wird im stark alkalischen Milieu Chrom-III leicht zu Chrom-VI oxidiert.

Grundbedingung für die Auslösung einer Allergie durch Lederhandschuhe ist auch hier zunächst das Vorhandensein gelöster Chromationen. Das möglicherweise im Lederhandschuh enthaltene Chromat muss daher aus den Lederhandschuhen unter Tragebedingungen mobilisierbar sein. Weiterhin muss Chrom-VI in die Haut des Handschuhträgers eindringen.

Die korrekte Anwendung von Lederhandschuhen schließt den Umgang mit Flüssigkeiten aus. Demnach kann Chromat – wenn vorhanden – nur noch durch den menschlichen Schweiß mobilisiert werden.

In einer aktuellen Studie wurde die Mobilisierbarkeit von Chromat aus Lederhandschuhen unter Tragebedingungen ermittelt. Die Extraktion von Chromat erfolgte vom Verfahren her wie in der EN 420 beschrieben, jedoch mit künstlichem Schweiß bei pH 5,5 anstelle der alkalischen Dikaliumhydrogenphosphat-Lösung (pH 8).

Als Ergebnis wurden verglichen mit der alkalischen Extraktion bei der „praxisnahen“ sauren Extraktion im Durchschnitt nur 10% -(max. 30%) Chromat mobilisiert.

Das bedeutet: Wenn nach dem Prüfverfahren der EN 420 nach 2 h alkalischer Extraktion 10 ppm Chrom-VI gefunden werden, werden nach der gleichen Zeit des Handschuhtragens selbst bei starkem Schwitzen nur 1 ppm herausgelöst. Legt man den Grenzwert des Zementes von 2 ppm zu Grunde, so „dürften“ Lederhandschuhe bis zu 20 ppm Chrom-VI enthalten!

Weiterhin wird im einem Forschungsbericht vermutet, dass Chrom-III insbesondere bei verstärktem Schwitzen durch den Schweiß möglicherweise zu Chrom-VI oxidiert werden kann.

Entsprechend dem Redoxpotential kann Chrom-III im basischen Milieu bereits durch milde Oxidationsmittel zu Chrom-VI oxidiert werden. Bei sauren pH-Werten vermögen dies nur stärkste Oxidationsmittel. Schweiß besteht zu ca. 99% aus Wasser und zu 1% aus Kochsalz, weiteren anorganischen Salzen, Harnstoff, Harnsäure, flüchtigen Fettsäuren, wie Ameisensäure, Buttersäure und Cholesterin. Starke Oxidationsmittel sind nicht enthalten.

Der pH-Wert von Schweiß schwankt zwischen 4,2 und max. 7. Er ist damit leicht sauer. Aus den chemischen Eigenschaften der Chromsalze heraus ist im sauren Milieu eine nennenswerte Bildung von Chrom-VI aus Chrom-III kaum anzunehmen. Das Redox-Gleichgewicht liegt im Säuren auf der Seite des Chrom-III.

Die bereits erwähnte neue Studie gibt auch hier eine Antwort, indem sie zeigt, dass die Chromatkonzentration in künstlichem Schweiß in Abhängigkeit von der Zeit abnimmt. Das bedeutet: Je länger sich Chrom-VI im sauren Milieu aufhält, umso geringer wird sein Anteil. Dies steht im Gegensatz zur These des Forschungsberichtes und unterstützt die wissenschaftlichen Erkenntnisse zur pH-Abhängigkeit des Redoxgleichgewichtes Cr-III/Cr-VI.

## 4. Gerbung

### 4.1 Gerbstoffe im Vergleich



Bei der Gerbung werden verderbliche Häute und Felle durch Aufnahme des Gerbstoffes in haltbares Leder umgewandelt. Der Gerbstoff bildet dabei eine Vernetzung der kollagenen Fasern und Fixierung des Eiweißes in den Tierhäuten. Die Eigenschaften von Leder werden im Wesentlichen durch die Beschaffenheit dieses Fasergefüges, den Gerbprozess und die nachfolgende Zurichtung erzielt. Je nach Gerbstoff und Einwirkzeit werden eine unterschiedliche Vernetzungsart und damit auch unterschiedliche Ledereigenschaften erreicht

Man träumt in diesem Zusammenhang von „*einem Gerbverfahren, das ohne toxikologisch problematische Substanzen auskommt und keine ökologisch problematischen Rückstände in den*

*Produktionsabfällen oder den fertigen Artikeln hinterlässt und das so vielseitig, zuverlässig und preisgünstig ist wie die Chromgerbung.“*

Kann dieser Wunsch nach dem heutigen Wissensstand erfüllt werden? Nachfolgend die Tatsachen und Hintergründe zu den einzelnen Gerbverfahren:

#### 4.1.1 Die mineralische Gerbung

Die **Chromgerbung** gehört zur Sparte „mineralische Gerbung“. 85% des gebräuchlichen Leders werden mit der bewährten Chromgerbung hergestellt. Chromgegerbte Felle sind nicht permanent waschbar und nicht schweissbeständig. Verträglichkeit, Haltbarkeit und Waschbarkeit chromgegerbter Leder sind gut.

Als weiterer Gerbstoff aus dem mineralischen Bereich dienen **Aluminiumsalze** (Alaun- oder Weißgerbung). Alaun gegebte Felle sind kaum waschbar. Das Verfahren wird heute noch sehr selten eingesetzt. Die Verträglichkeit ist zwar sehr gut, jedoch sind Haltbarkeit und Waschbarkeit schlechter als bei Chrom-gegerbtem Leder. Aluminiumgegerbtes Leder ist kompakter, härter und hat eine geringere Fülle als Chrom-gegerbtes Leder. Weiterhin sind Aluminiumsalze aquatoxisch. Bei sauren pH-Werten (ca. 4,5) sind Aluminiumsalze wesentlich fischtoxischer als Chrom-III und sogar Chrom-VI-Verbindungen. Aluminiumsalze hemmen zudem das Pflanzenwachstum. Die Kosten des Verfahrens sind vergleichbar, jedoch kann die Aluminium-Gerbung allein aus ökologischen Gründen keine Alternative zur Chromgerbung darstellen.

Neuentwicklungen mit Metallsalzen sind etwas vernachlässigt worden, da ihre Eigenschaften bekannt und gut dokumentiert sind und nichts Vielversprechendes in Sicht schien. Erst in den letzten Jahren wurde das Gerbverfahren mit **Eisensalzen** mit Eisen-III als „aktive“ Form wieder aufgegriffen und optimiert: Die früheren Vorstellungen über eisengegerbte Leder konnten durch neue Entwicklungen größtenteils widerlegt werden.

Das Verfahren an sich entspricht weitgehend den Verfahrensschritten der herkömmlichen Chromgerbung, jedoch werden beim Pickel und Nachgerben unterschiedliche Substanzen eingesetzt.

Um gezielt - ohne unerwünschte Nebenreaktionen - als Gerbstoff eingesetzt werden zu können, muss Eisen(III) „maskiert“, d.h. in Form eines stabilen Komplexes „versteckt“ werden. Hierzu wurden früher verschiedene Carbonsäuren empfohlen, die vor Zugabe der Gerbflotte mit den Eisensalzen umgesetzt werden sollten. Im Hinblick auf Beschaffenheit und Löslichkeit dieser Verbindungen können hier sowohl technische Probleme als auch hohe Kosten auftreten. Unter Nutzung der Kenntnis, dass Blößen mit polymeren Carbonsäuren vorgegerbt werden können, setzt man heute bestimmte Carboxylverbindungen ein, um nicht das Eisen-III, sondern das Kollagen, welches durch das Gerbverfahren vernetzt werden soll, zu maskieren (=Maskierung „in situ“). Durch diese Vorgehensweise kann der Pickelblöße bei normalem pH-Wert eine einfache (unmaskierte) Lösung von basischem Eisen(III)-sulfat ohne Ausfällung zugesetzt werden. Nach Abstumpfung mit klassischen Abstumpfmitteln erhält man ein Lederzwischenprodukt, das wie ein klassisches wet-blue abgewelkt und gefalzt werden kann.

Die Aufnahme des Eisengerbsalzes zeigt recht beeindruckende Resultate mit einem Resteisengehalt von <500 ppm in der ausgezehrten Flotte bei einem pH von 4,0.

Während der Entwicklung neuer Verfahren zur Eisengerbung traten jedoch einige neue Aspekte auf, die berücksichtigt werden müssen:

- Die Anwesenheit von Eisenionen verstärkt die Reaktivität von Doppelbindungen. Aufgrund dessen entwickeln Fettungsmittel mit einer hohen Jodzahl und insbesondere Fettungsmittel auf Tranbasis einen stärkeren Geruch als üblich und sollten vermieden werden.
- Für die Herstellung sehr weicher Leder hat sich ein etwas höheres Angebot an Fettungsmittel während des Gerbprozesses als nützlich erwiesen. Dies könnte jedoch zu höheren Foggingwerten führen.

Die Eigenschaften der eisengegerbten Leder lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- „wet-tan“ Zwischenprodukte sind vergleichbar mit wet-blue.
- Unzugerichtetes Leder (Crustleder): Reißfestigkeit zufrieden stellend, Hydrolysebeständigkeit besser als durch Gerbung mit Aldehyden, jedoch nicht so gut wie bei der Chromgerbung.
- Fertigleder: Knick- und Reibecktheit einwandfrei, Schichtenhaftung schwieriger, Prägbarkeit zufrieden stellend

Die Gesamtkosten der Eisengerbung sind insgesamt höher als bei einem Chromgerbsystem, können aber mit anderen chromfreien Verfahren konkurrieren. Die optimierte Eisengerbung hat ein Potential als Alternative zu heutigen chromfreien Systemen, wird jedoch – wie jedes System dieser Art – wahrscheinlich niemals alle Ledereigenschaften einer klassischen Chromgerbung erreichen.

Gerbung mit Aluminium-, Eisen-, Zirkonium- oder Titansalzen führt zu härteren, festeren, kompakteren Ledern. Herstellungsprozesse mittels Titan- oder Zirkoniumsalzen sind deutlich kostenintensiver als mit Chromsalzen. Eine Substitution von Chrom ist allenfalls durch Eisensalze möglich.

#### 4.1.2 Die pflanzliche (vegetabilische) Gerbung

Demgegenüber steht die vegetabilische Gerbung, die mit pflanzlichen Gerbstoffen durchgeführt wird und verglichen mit der mineralischen Gerbung sehr lange dauert. Als Gerbstoffe dienen Rinden, Früchte, Blätter und Hölzer:

Wichtigste pflanzliche Gerbmittel:

Rinden	Hölzer	Früchte	Wurzeln	Blätter	Auswüchse
Eichenrinde Fichtenrinde Birkenrinde Weidenrinde Mimosarinde Hemlockrinde Mangrovenrinde Malettrinde	Eichenholz Kastanienholz Quebrachholz Tizeraholz Urundayholz	Valonea und Trillo Dividivi Myrobalanen Algarobilla	Badan Canaigre	Sumach Gambir	Gallen Knoppere

Die genannten pflanzlichen Gerbmittel sind kompliziert aufgebaut und enthalten viele Stoffe, die nicht am Gerbprozess beteiligt sind, ihn jedoch maßgeblich beeinflussen können. Gerbaktiv sind in diesen Gerbmitteln Phenolderivate, deren phenolische OH-Gruppen (Ph-OH) sich mit den chemisch aktiven Gruppen des Hautkollagens verbinden. Diese Bindung ist im Gegensatz zur Chromgerbung keine „echte“, sondern eine recht lockere Bindung, die durch Anziehung der genannten Molekülgruppen entsteht („Wasserstoffbrückenbindung“). Der Gehalt der gerbwirksamen wie auch der nicht-gerbwirksamen Stoffe ist stark abhängig von dem Alter der Pflanze und dem Zeitpunkt der Ernte. Eine konstante Qualität ist kaum erreichbar.

Die Verträglichkeit des vegetabilisch gegerbten Leders ist zwar sehr gut, jedoch müssen Einbußen in der Haltbarkeit, Beständigkeit und Waschbarkeit hingenommen werden. Auch sind diese Leder aufgrund des langen, aufwändigen Verfahrens teuer.

Die wesentlich stärkere und damit beständigere Vernetzung der kollagenen Fasern durch Chromgerbung führt zu Ledereigenschaften, die durch die vegetabilische Gerbung nicht erreicht werden kann. Insbesondere sei hier die thermische Beständigkeit angeführt, aber auch Griff, Narbencharakteristik, physikalische Echtheit und rationelle Verarbeitungsmöglichkeit.

Bei dem Ersatz von Chrom gegen Pflanzengerbstoffe müsste die Beschaffung der 10fachen Menge an Pflanzen (bezogen auf die derzeitige Situation) sichergestellt sein. Es handelt sich hier um immerhin ca. 3 Mio. Tonnen p.a.

Zu bedenken ist an dieser Stelle, dass für die vegetabilische Gerbung v.a. Mimosa und Quebracho eingesetzt werden. Letzterer wird im Raubbau gewonnen, was sicher nicht zu unterstützen ist. Mimosa wird auf Plantagen produziert, jedoch ist es mehr als fraglich, ob die erforderlichen Anbauflächen zur Verfügung stünden. Darüber hinaus müssten diese enormen Mengen vegetabilischer Gerbstoffe transportiert werden.

Zudem ist die organische Fracht der Abwässer wesentlich höher und auch schlechter abbaubar als im Falle der Chromgerbung.

Aufgrund der komplexen Zusammensetzung organischer Gerbstoffe und der damit verbundenen wechselnden Gerbwirkung würden Gerbereien bei einer Substitution nicht nur große Schwierigkeiten haben, den Betriebsrhythmus einzuhalten (unterschiedlich lange Dauer des Gerbungsprozesses), sondern auch die Kosten konstant zu halten. Daneben können sie ihre vorhandenen Gerbgefäße nicht mehr einsetzen.

Hinzu kommt, dass das weltweit als Handelsprodukt eingeführte Zwischenprodukt „wet-blue“ wegfallen würde. Gerbereien, die darauf ihre Produktion aufbauen, würden dadurch ihre Existenz verlieren.

Häufig wird auch die kombinierte Gerbung durchgeführt, um Leder die günstigen Eigenschaften verschiedener Gerbverfahren unter Reduzierung der jeweils ungünstigen Eigenschaften zu verleihen. Die häufigsten Verfahren sind Chrom- und vegetabilische Gerbung oder umgekehrt bzw. eine Kombination mit synthetischen Gerbmitteln.

#### 4.1.3 Die Gerbung mit reaktiven organischen Verbindungen (synthetische Gerbstoffe; Syntane)

Chemisch hergestellte, synthetische Gerbstoffe sind den in der Natur vorkommenden nachempfunden worden. Durch diese Technik wurde es möglich, ausreichende Mengen an Gerbstoffen für den heutigen Bedarf herzustellen.

Ein Beispiel dafür ist der Gerbstoff Relugan GT 50, ein Glutardialdehyd-Gerbstoff, der als besondere Eigenschaft die permanente Waschfähigkeit und Schweissbeständigkeit des Leders bietet. Das Verfahren liefert verglichen mit anderen Syntanen eine optimale Kombination aus Verträglichkeit, Lebensdauer und Waschbarkeit. Die Toxizität ist geringer als die anderer Syntane.

Anzuführen sind weiterhin Isocyanate (z.B. Hexamethylendiisocyanat) sowie weitere Aldehyde (Formaldehyd) und organische Phosphorsalze (z.B. Tetrahydroxymethylphosphoniumsulfat) sowie Acrylharze.

**Hexamethylendiisocyanat** kann durch Inhalation der Dämpfe, durch Inhalation des Aerosols und über die Haut in den Körper aufgenommen werden. Die Substanz reizt bereits bei Kurzzeitkontakt die Augen, die Haut und die Atemwege. Wiederholter oder andauernder Hautkontakt kann zur Sensibilisierung führen. Jeglicher Kontakt mit dem menschlichen Körper ist zu vermeiden, da schwere Gesundheitsschäden, evtl. mit Todesfolge nicht auszuschließen sind. Auf die krebserzeugende Wirkung oder das Risiko erbgutverändernder oder fruchtschädigender Wirkung einzelner Stoffe wird besonders hingewiesen.

**Formaldehyd** kann auf den Menschen entweder toxischer oder sensibilisierend / allergieauslösend wirken. Die möglichen Aufnahmewege in den Körper sind über den Atemtrakt, Magen-Darm-Trakt oder die Hautoberfläche. Die Substanz reizt die Augen, die Haut und die Atemorgane. Wiederholter oder andauernder Hautkontakt kann Hauterkrankungen (Dermatitis, Hautentzündung) hervorrufen und zur Sensibilisierung führen. Formaldehyd ist schädlich für die Umwelt, vor allem für Wasser (Wassergefährdungsklasse 2).

Die Toxizität des Formaldehyds beruht überwiegend auf lokalen Wirkungen durch direkten Kontakt mit dem Gewebe. Formaldehyd kann mit Aminogruppen von Proteinen und Nukleinsäuren (DNA) reagieren und diese vernetzen. Die Vernetzung mit Nukleinsäuren steht im Verdacht, mutagene Effekte auszulösen. Das hat dazu geführt, Formaldehyd als schwaches, direkt wirkendes Mutagen (Substanz, die zu Veränderungen des Erbgutes führt) einzustufen. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass diese mutagenen Effekte nicht an Säugetieren nachgewiesen werden konnten.

Im Tierversuch mit Ratten hat Formaldehyd nachweislich karzinogene (krebsauslösende) Wirkung. Dies zeigt sich jedoch erst bei hohen Konzentrationen ab  $6 \text{ ml/m}^3$ . In epidemiologischen Studien an Arbeitern mit Formaldehydexposition oder Berufsgruppen, die Formaldehyd verwenden, konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden, dass Formaldehyd krebserzeugend ist. Nach der DFG-Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe ist Formaldehyd bislang als Stoff mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential (IIIB) eingestuft. Unter Vorsorgeprinzipien sollte Formaldehyd als kanzerogen behandelt werden.

**Glutardialdehyd** ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Die Substanz reizt die Augen (Gefahr ernster Augenschäden) und die Haut (Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich), ist giftig beim Einatmen und Verschlucken und schädlich für die Umwelt, vor allem für Wasser (sehr giftig für Wasserorganismen), Wassergefährdungsklasse 2.

Am nächsten kommt dem Wunsch nach einem „bestverträglichen“ Gerbverfahren mit Syntanen wahrscheinlich die Gerbung mit Glutaraldehyd entgegen, obwohl auch dieses auch einige Nachteile hat. Mit Glutaraldehyd vorgegerbte Leder mit synthetischer/vegetabiler Nachgerbung haben eine niedrigere Schrumpfungstemperatur und sind weniger lichtecht. Die Qualität des Leders ist damit weniger gut als im Falle der Chromgerbung. Auch ist der Gerbungsprozess mit Glutaraldehyd wesentlich empfindlicher und die Nachgerbung schwieriger und produktintensiver als im Falle der Chromgerbung. Dies macht das Verfahren teuer. Glutaraldehyd ist sehr giftig für Wasserorganismen, so dass auch aus ökologischen Aspekten keine Vorteile gegenüber der Chromgerbung bestehen.

#### **4.2. Diskussion zu Gerbverfahren / Gerbstoffen**

Eine vollständige Substitution der Chromgerbung ist zwar theoretisch möglich, allerdings nicht ohne Einbußen in den Ledereigenschaften oder Konsequenzen im Hinblick auf die Verfügbarkeit von alternativen Gerbstoffen hinnehmen zu müssen sowie eine Kostenerhöhung beim Herstellungsprozess zu akzeptieren, die das Endprodukt teurer macht.

Im Hinblick auf die alternativ eingesetzten Gerbstoffe ist es aufgrund ihrer toxikologischen Daten, insbesondere aber auch aus ökologischen Gründen nicht nachvollziehbar, warum Chrom ersetzt werden soll. Die alternativen Verfahren liefern teilweise schlechtere Lederqualität mit geringerem Komfort und müssen teurer verkauft werden.

Die Chromgerbung ist verfahrenstechnisch am besten untersucht. Das große Wissen und die Erfahrungen mit diesem Gerbverfahren haben zu einer Reduzierung von Umweltbelastungen sowie zu einer Optimierung der Verträglichkeit dieser Produkte geführt. Die Reduzierung des Gerbstoffverbrauchs sowie hohe Flottenausnutzung sind in seriösen Gerbereien mittlerweile gängige Praxis. Durch Recycling kann überschüssiger Gerbstoff wieder verwendet werden. Lederreste und Produktionsabfälle können weiterverarbeitet und somit genutzt werden.

Dass die vegetabilische Gerbung von Öko-Verbänden und -Initiativen hoch gelobt wird, ist wissenschaftlich nicht haltbar. Die Gerbstoffgewinnung beruht hier zu einem großen Teil auf Raubbau oder ist - im Falle einer Produktionsumstellung - mit der Neuschaffung riesiger Anbaugelände verbunden. Dies ist als massiver Eingriff in das natürliche ökologische Gleichgewicht zu sehen. Zudem entsteht bei der vegetabilischen Gerbung Abwässer mit hoher organischer, biologisch schlecht abbaubarer Fracht.

Die vegetabilische Gerbung dauert – auch unter Berücksichtigung rationeller Verfahren – wesentlich länger als die Chromgerbung. Hinzu kommt das je nach Pflanzenalter und Erntezeit variierende Gerbvermögen der pflanzlichen Gerbstoffe, das zu Unsicherheiten hinsichtlich Gerbdauer und Verfahrenskosten führt.

Eine Produktionsumstellung würde zu erheblichen betrieblichen Kosten führen, da die vegetabile Gerbung verfahrenstechnisch nicht vergleichbar ist mit der Chromgerbung. Eine konstante Preispolitik des Endproduktes ist kaum realisierbar und es kann auch nicht sichergestellt werden, dass die erforderliche Produktionsmenge überhaupt gedeckt werden kann.

Bei Anwendung synthetischer Gerbstoffe stellt sich vor allem die Problematik der Toxikologie für Mensch und Wasserorganismen. Das Gerbverfahren ist aufwändiger und damit teurer und die Lederqualität nicht so hochwertig wie bei der Chromgerbung.

Die vegetabilische und auch die synthetische Gerbung eignen sich aufgrund der erreichbaren technischen / physikalischen Lederwerte nur für eine kleine Auswahl an Produkten oder aber zur

Nachgerbung. Die Lederqualität, die durch Chromgerbung erreicht wird - und auch die Reproduzierbarkeit der Lederqualität - kann durch kein anderes Verfahren gewonnen werden. Dies gilt insbesondere im Bereich Schutzhandschuhe, da hier besondere Eigenschaften (vgl. EN 388: Abrieb-, Weiterreiß-, Schnittfestigkeit, Durchstichkraft, EN 407: Thermische Beständigkeit) kombiniert mit möglichst hohem Komfort erforderlich sind, um die Handschuhe entsprechend den Gesetzen, Verordnungen und Normen aber auch hinsichtlich der subjektiven Anforderungen der Anwender verwendbar und tragbar zu machen.

Es kann daher nicht das Ziel sein, die Chromgerbung zu ersetzen. Ziel sollte sein, den Gerbprozess weiter zu optimieren.

#### 4.3. Optimierung des Gerbprozesses

Die Chromgerbung ist das am besten und breitesten untersuchte Gerbverfahren. Durch umfangreiche und langjährige Erfahrungen wurden bereits große verfahrenstechnische Fortschritte und damit auch Erfolge zur Steigerung der Qualität wie auch des Umweltbewusstseins erzielt. Hier einige Beispiele:

Bei der **konventionellen Chromgerbung** wird der Chromgerbstoff im Überschuss zugesetzt, so dass 30% - teilweise sogar noch mehr - nicht vom Leder gebunden wird und in der Restflotte verbleibt. Dieses kann nur partiell zurück gewonnen werden.

Bei dem **hochauszehrenden Chromgerbverfahren** (Baychrom® C-Verfahren) wird von Anfang an nur soviel Chrom eingesetzt, wie für die definierte Qualität erforderlich ist. 95-97% des eingesetzten Gerbstoffes verbleiben im Leder. Die wesentlichen Vorteile im Vergleich zum konventionellen Verfahren sind:

- Starke Verminderung der Chrom-Emission im Abwasser
- Bessere Fixierung des Chroms an der Lederfaser
- Damit verbunden: geringere Mengen auswaschbaren Chroms
- Erhebliche Verminderung des Chromgehalts im Klärschlamm

Bei pH-Werten > 8 kann ungebundenes Chrom-III bereits durch Luftsauerstoff zu Chrom-VI oxidiert werden. Wesentlich sind daher zum einen die **Einhaltung des pH-Wertes** während des Gerbprozesses und zum anderen die Entfernung des überschüssigen Chrom-III durch sorgfältiges Spülen des Leders. Optimal ist der Zusatz von **Eisen-II oder Zinn-II-salzen**, die eventuell vorhandenes, während des Gerbvorgangs entstandenes Chrom-VI zu Chrom-III reduzieren und es dadurch unschädlich machen.

Dass die Chromgerbung im Vergleich zu anderen Gerbstoffen auch aus ökologischen Gründen sinnvoll ist, zeigt sich in der Möglichkeit des **Gerbstoffrecyclings** sowie der Vermeidung und Verwertung chromgegerbter Lederabfälle (Chromfalzspäne). Letztere können nach Verarbeitung als **Lefa** (Lederfaserstoff) beispielsweise zur Herstellung von Kappen in der Schuhindustrie oder als Ausgangsmaterial für Taschen genutzt werden.

Ein weiterer Fortschritt hin zu umweltfreundlichen Weiterverarbeitungsprozessen ist die Produktion chromfreier Falzspäne durch das **wet-white-Verfahren**. Hierzu werden die Häute vor dem eigentlichen Gerben gefalzt oder gespalten. Erreicht wird dies durch Vorbehandlung mit bestimmten Substanzen, die den Blößen die dazu erforderlichen Eigenschaften verleihen. Die chromfreien Falzspäne können aufgrund ihres Proteingehaltes nach alkalischem oder saurem Aufschluss als Tierfutter eingesetzt werden.

Das **Recycling des Gerbereiabwassers** ist ein weiterer Schritt zur Qualitätssicherung der Chromgerbung. Dabei wird das Abwasser so aufbereitet, dass es zum größten Teil wieder als Brauchwasser genutzt werden kann. Dies hat sich nicht nur als ökologisch sinnvoll, sondern auch als wirtschaftlich überaus lohnend herausgestellt, da hohe Kosten für die Abwasserentsorgung eingespart werden können, die die Kosten für die Gesamtinvestition nach wenigen Jahren decken.

## 5. Zusammenfassung und Abschlussdiskussion

Aufgrund der hohen Anzahl überwiegend am Bau beschäftigter, Chrom-VI-sensibilisierter Personen wurde das Problem „Chrom in Lederhandschuhen“ offensichtlich unter Druck und basierend auf unsicheren wissenschaftlichen Erkenntnissen nicht geeignet und übertrieben dargestellt.

Die Chromgerbung an sich muss nicht problematisch sein. Gerade aufgrund der langjährigen Erfahrungen und auch Verfahrensoptimierungen kann sie verglichen mit anderen Gerbverfahren als ein sicheres Herstellungsverfahren angesehen werden, das insbesondere für den Bereich Handschuhe qualitative Vorteile bietet und auch aus ökologischer Sicht nicht bedenklicher ist, als andere Gerbmethoden (siehe Abschnitt 4.2 und 4.3). Dies unter der Voraussetzung, dass die Chromgerbung weder unkontrolliert noch nachlässig durchgeführt wird. Das ist dann der Fall, wenn übermäßig hohe Mengen Chromgerbstoff eingesetzt werden und die Nachbehandlung insbesondere die Spülvorgänge nicht fachgerecht erledigt wird.

Die Qualität und Sicherheit von Lederhandschuhen steht und fällt mit dem pH-Wert, der Menge an migrierendem Chrom und der korrekten Anwendung. Hier setzt die notwendige Qualitätskontrolle an. Es gilt, die Menge an ungebundenem, migrationsfähigem Chrom im Herstellungsprozess zu minimieren, um eine spätere Oxidation von Chrom-III zu Chrom-VI zu verhindern. Dies kann sowohl durch Luftsauerstoff, als auch durch Kontakt mit alkalischen Medien erfolgen. Wir weisen ausdrücklich darauf hin, dass hier nicht nur der Herstellungsprozess, sondern auch die richtige Anwendung und das Vermeiden eines basischen Kontaktes, bzw. basischen Klimas im Handschuh beim Einsatz des Handschuhs zum Tragen kommen. Letzteres sollte verstärkt publik gemacht werden.

Die Erkenntnisse des chemischen Redox-Gleichgewichtes  $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{6+}$ , der Aufnahmeweg, der Hautzustand und der Weg der Sensibilisierung zeigen auf, dass Chromsalze in Zement und beispielsweise Lederhandschuhen nicht wie die geführte Diskussion zu vergleichen sind. Die Umgebungsbedingungen für Chrom-III/Chrom-VI sind völlig unterschiedlich verglichen mit den Bedingungen, die in Zement vorliegen. Die Übertragung der Zementproblematik auf chromgegerbtes Leder ist wissenschaftlich nicht haltbar.

Die Wahrscheinlichkeit einer Sensibilisierung durch Lederhandschuhe ist laut Expertenmeinung sehr gering (mündliche Mitteilung Informationsverband Deutscher Kliniken (IVDK) Göttingen, Dr. J. Geier). Oftmals erwähnt, jedoch nie real nachgewiesen ist das Auslösen eines Ekzemschubs durch chromgegerbte Lederhandschuhe bei bereits sensibilisierten Personen. Experten sehen dies verglichen mit anderen „Handschuhallergenen“, wie Gummiinhaltsstoffen, als weniger problematisch an (mündliche Mitteilung Informationsverband Deutscher Kliniken (IVDK) Göttingen, Dr. J. Geier).

Eine Reaktion auf Lederhandschuhe ist denkbar, wenn ein anhaltend basischer Kontakt und die Aufnahme von Chrom-VI bestehen. Sicher lässt sich das Auslösen einer Chromatallergie durch Lederhandschuhe bei bereits Sensibilisierten nicht 100%ig ausschließen – genetische Veranlagungen

sowie weitere Unverträglichkeiten und Faktoren spielen hier eine große Rolle. Jedoch kann bei Einhaltung des sauren Milieus die Bildung von Chrom-VI aus Chrom-III weitestgehend verhindert werden.

Zu bedenken ist auch, dass bei einem positiven Allergietest auf Chrom-VI die Quelle der Sensibilisierung nicht unbedingt der derzeitige Beruf sein muss, bei dem möglicherweise gar kein Zementkontakt besteht. Eine Sensibilisierung kann auch durch jahrelang zurückliegenden Zementkontakt erfolgt sein. In Anbetracht der Tatsache, dass es bis zur Ausbildung einer Hautreaktion bis zu 20 Jahre dauern kann, besteht dazu eine realistische Möglichkeit.

Festgestellt werden kann, dass eine Sensibilisierung bei einer – wie im Baubereich üblichen - zerstörten Hautbarriere auf alle möglichen Stoffe erfolgen kann. Es ist zu hinterfragen, ob alle im Baubereich auftretenden Hautläsionen auf eine Chromatallergie zurückzuführen sind. Grundsätzlich sollten hier nur Produkte empfohlen werden, die ein möglichst günstiges Verträglichkeitspotential besitzen.

Fakt ist - das wurde deutlich gemacht - dass nicht Lederhandschuhe das eigentliche Problem sind, sondern die Empfehlung ungeeigneter Schutzprodukte, die den Kontakt mit Zement weiterhin zulassen. Sicher sind qualitative Unterschiede zu finden, jedoch sind Generalisierungen völlig fehl am Platz. Die Berufsgenossenschaften und alle Gremien, die sich mit der Thematik beschäftigen, sollten hier eine fachlich fundierte, wissenschaftlich haltbare Argumentation verfolgen.

#### *Zum Messverfahren der EN 420:2003 (Bestimmung von Chrom-VI)*

Die frühere Branchenregelung (Norm) gab den Grenzwert für Chrom-VI mit 10 mg/g an. Da jedoch keine Grenzwerte für krebserzeugende Stoffe (wie Chrom-VI) festzulegen sind, gibt die neue Version EN 420:2003 vor, dass mit der im Anhang dieser Norm beschriebenen Methode kein Chrom-VI nachweisbar sein dürfe. Hier wird jedoch ein Prüfverfahren beschrieben, das Werte unter 10 mg/g gar nicht erfasst.

Eine Norm ist rechtlich nicht bindend (es sei denn, der Normenbezug wurde in einem Vertrag fixiert) und sie muss daher auch nicht Grundlage für ein Prüfinstitut sein. Eine Norm beschreibt nur eine bestimmte Methodik, die von der Fachwelt festgelegt wurde. Der Gesetzgeber unterstellt bei Einhaltung der Normen die Konformität mit der geltenden Europäischen Richtlinie. Es existieren Methoden, die gut reproduzierbar sind und sachgemäß durchgeführt zu einer Nachweisgrenze unter 2 mg/g kommen. Prüfinstitute können ihre Methoden variieren und auch eine Methode verwenden, die Stand der Technik ist - wie die des BGFA beispielsweise.

Das Verfahren der EN 420:2003 ist unseres Erachtens am wenigsten geeignet, um den tatsächlichen Chrom-VI-Gehalt nach wissenschaftlichem Stand festzustellen. Zum einen erfolgt die zweistündige Extraktion im alkalischen Milieu. Aus den chemischen Eigenschaften der Chromsalze folgernd liegt es nahe, dass ungebundenes Chrom-III zu Chrom-VI reagieren kann, so dass höhere Werte gemessen werden können, als tatsächlich enthalten sind. Das bedeutet: Auch wenn ein positives Testergebnis vorliegt, muss ein Lederhandschuh nicht zwingend mit Cr-VI kontaminiert sein. Eine entsprechende Reaktion aufgrund des sauren Hautschweißes ist nicht zu erwarten.

Realistisch wäre eine Extraktion bei leicht saurem pH (künstlicher Schweiß). Auch hier liegen keine weiteren Untersuchungen vor, jedoch ist es schlüssig und wissenschaftlich begründet.

#### *Zur Migration von Chrom-VI aus Handschuhen*

Wie in unserem Bericht mehrfach erwähnt, gibt es Studien, die zeigen, dass bei Haut-pH (ca. 6) im Durchschnitt nur 10% (maximal 30%) aus chromathaltigen Handschuhen mobilisiert werden können. Bei einem Chrom-VI-Gehalt von 10 mg/g - festgestellt nach der klassischen Methode bei pH 8 - entspricht

das 1 mg/g bis maximal 3 mg/g. Es ist wichtig, hier weitere - wirklich belastete Handschuhe - zu prüfen, um die Methode inkl. Standardabweichung zu etablieren.

Wir sind sicher, dass - unter Berücksichtigung des pH-Wertes - als Ergebnis Lederhandschuhe mit 10 mg/g aufgrund der geringeren Mobilisierbarkeit von Chromat bei saurem pH-Wert den Zement-Grenzwert einhalten. Bisher sind dies nicht durch Prüfungen bestätigte, jedoch logische und wissenschaftlich begründete Aussagen. Es macht großen Sinn die Untersuchungen, die zu diesen Vorergebnissen kamen, zu verfolgen und fortzuführen.

#### Zum Einfluss von Schweiß

Eine Oxidation von Chrom-III zu Chrom-VI durch Schweiß ist nahezu auszuschließen, da selbst bei starkem Schwitzen kein basisches Milieu geschaffen wird. Das Redox-Gleichgewicht liegt im Säuren auf der Seite des Chrom-III.

Gestützt wird dies durch die Studie der BGFA, die eine Abnahme der Chromatkonzentration in künstlichem Schweiß in Abhängigkeit von der Zeit zeigt. Je länger sich Chrom-VI im sauren Milieu aufhält, umso geringer wird sein Anteil. Dies steht im Gegensatz zu bisherigen Thesen und unterstützt die wissenschaftlichen Erkenntnisse zur pH-Abhängigkeit des Redoxgleichgewichtes Cr-III/Cr-VI.

Wie dieselbe Studie zeigt, beträgt die Mobilisierbarkeit von Chromat aus chromathaltigen Lederhandschuhen unter Tragebedingungen aus künstlichem Schweiß bei pH 5,5 im Durchschnitt nur 10%. Das bedeutet: Wenn nach dem Prüfverfahren der EN 420 nach 2 h alkalischer Extraktion 10 ppm Chrom-VI gefunden werden, werden nach der gleichen Zeit des Handschuhtragens selbst bei starkem Schwitzen nur 1 ppm herausgelöst.

#### Zum möglichen Einfluss von Hautschutz-/Pflegeprodukten

Wesentlich kritischer ist die Anwendung von Hautschutz- oder Hautpflegemitteln unter dem Handschuh zu sehen. Wenn hier alkalische Cremes verwendet werden, könnte ein basisches Klima entstehen, das die Bildung von Chrom-VI aus Chrom-III bewirkt. Wenn auch noch nicht untersucht, so ist dies doch schlüssig und wissenschaftlich haltbar. Ebenso sollten nur saure bis neutrale Hautreinigungsmittel verwendet und diese sehr gut abgespült werden. Hier gibt es Forschungsbedarf.

#### Qualitätssicherungssystem für Lederhandschuhe

Hohe Chromatgehalte kommen nur dann zum Tragen, wenn die Gerbung unsachgemäß durchgeführt wurde. Unsere Recherchen zeigen klar auf, dass es kein Problem darstellt, Lederhandschuhe auf den Markt zu bringen, die regelmäßig deutlich unter 10 mg/g Chromat enthalten und keinen basischen pH-Wert haben. Das MUSS in einem Qualitätssicherungssystem umgesetzt werden. Dieses ist ganz einfach:

#### Optimierung des Herstellungsprozesses

Die Menge an ungebundenem Chrom-III muss möglichst gering gehalten werden. Im Prozess kann dies geschehen durch:

- den kontrollierten Einsatz von Chromgerbstoff
- die Begrenzung des pH-Wertes auf max. 7,5 – 8
- intensives Spülen
- den Zusatz reduzierender Stoffe (Eisen-II-, Zinn-II-Salze) im letzten Spülgang

#### Messungen des Chrom-VI-Gehaltes während der Spülvorgänge

Bei dem Thema "Chrom-VI in Lederhandschuhen" verhält es sich ähnlich wie mit der damaligen Diskussion "Latexhandschuhe und Proteingehalt". Auch hier konnte durch Grenzwertfindung eine Lösung geschaffen werden.

Heute werden während der Produktion von Latexhandschuhen die Proteinwerte gemessen und so lange gewaschen, bis der Wert unter 10 mg/g liegt. Dies könnte bei Lederhandschuhen ähnlich etabliert werden. Hier wird man - wie bei Latex - feststellen, dass der Messaufwand gering ist, wenn man das zuvor erwähnte beachtet. Man wird auf diese Weise immer zu nicht nachweisbaren Chrom-VI-Mengen kommen.

Insgesamt ist es aufgrund der hohen Anzahl an tatsächlichen Erkrankungen in hohem Maße wünschenswert, den Kontakt mit Chrom-VI vollständig auszuschließen. Dies insbesondere, da es Schutzprodukte gibt, die diese Forderung erfüllen. Allerdings - und das ist jetzt wichtig - ist festzustellen - auch BG'en berichten darüber - dass bei Chrom-VI-Gehalten unter 2 mg/g selbst bei bereits Sensibilisierten keine Reaktionen mehr auftreten. Es gibt keine Erkenntnis darüber, wie es bei 5 mg/g oder 8 mg/g Chrom-VI aussieht. So ist der in der Branchenregelung für Zement fixierte Grenzwert von 2 mg/g entstanden.

## 6. Ausblick

Der AGKI sollte verstärkt Öffentlichkeitsarbeit leisten, Kompetenz nach außen zeigen und sich auf diese Weise fachlich wie auch produktbezogen aufwerten. Dies beinhaltet die Darstellung der Ziele und Ansprüche der Mitgliedsunternehmen sowie auch Abgrenzungen, Statements, Leserbriefe etc. Absolut notwendig ist eine Klarstellung und Publikation in Fachzeitschriften und Internet sowie auch die Herausgabe einer Info-Schrift. Hier leisten wir gerne Unterstützung.

Die Anwender müssen sachlich und fachlich korrekt informiert werden - zumindest mit einem ähnlich wie in Anhang B beispielhaft verfassten Dokument. Dies können wir nach Absprache mit Ihnen optimieren.

Um eine Abgrenzung zu qualitativ minderwertigen Lederhandschuhen zu erreichen, könnte der AGKI das im Geräte- und Produktsicherheitsgesetz geforderte Marktüberwachungssystem unterstützen und für die Behörden eine Checkliste zur Überprüfung importierter Handschuhe erstellen. Das zeigt Kompetenz und Verantwortungsbewusstsein.

Ideen zum Chromat-Schnelltest, bzw. Gehalt migrationsfähigem Chrom liegen vor. Wir werden dies weiter verfolgen und Sie auf dem Laufenden halten.

Wir empfehlen weiterhin - ganz wichtig - die aktive Teilnahme an Diskussionen durch direkte Ansprache der Gremien, die sich mit der Thematik befassen. Sehr positiv würde hier ein vom der AGKI initiiertes Sondermeeting im kleinen Rahmen mit Einladung der Personen, die die Diskussion führen, auswirken. Es könnte deutlich gemacht werden, wie hoch die Bemühungen der AGKI sind, das Problem nicht nur in den Griff zu bekommen, sondern zu lösen und nicht zuzulassen, dass ein etabliertes und auch notwendiges Handschuhmaterial unsachlich diskreditiert wird.

## 7. Literatur

### Dermatologie / Allergien

- *Dermatologie und Venerologie*, Czarnetzki, Kerl, Sterry, Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1992
- *Grundlagen der Klinischen Medizin: Haut*, C. Thomas, Verlag Schattauer, Stuttgart 1993
- D. Basketter et al.: *Investigation of the Threshold for allergic reactivity to chromium*, Contact Dermatitis 2001, 44, 70-74
- Samitz et al.: *Patch Test Reactions to Hexavalent and Trivalent Chromium Compounds*, Arch. Derm. 94, Sept 1966, 304 - 306
- Hansen et al.: *Chromium allergy: significance of both Cr(III) and Cr(VI)*, Contact Dermatitis 2003, 49, 206 - 212
- M. Vahlbruch: Bau-BG Hannover: *Das chromatabedingte Kontaktekzem als Berufskrankheit - kritische Würdigung der TRGS 613*, März 2001, <http://www.gisbau.de/aktuelles/Maurer.pdf>

### Toxikologie

- *Einführung in die Humantoxikologie* - Power Point Präsentation
- Pfister: *Toxikologie II*, Power-Point-Präsentation
- G. Pfaffrath: *Regulatorische Toxikologie-2* (Power-Point-Präsentation, 2003)
- Landesamt für Arbeitsschutz, Gesundheitsschutz und technische Sicherheit Berlin (LaGetSi): *Info Nr. 52: Geänderte Liste der Berufskrankheiten*, 2003, [www.lagetsi.berlin.de](http://www.lagetsi.berlin.de)
- BAUA, Fb 949: *Untersuchungen zur Abhängigkeit der Sensibilisierung gegen wichtige Allergene von arbeitsbedingten sowie individuellen Faktoren*, Dortmund/Berlin 2002
- *Metalle in der Umwelt*, Hrsg. E. Merian, Verlag Chemie, Weinheim 1984
- Otto: *Chrom Informationsblatt*, DISU Osnabrück
- Spruit, van Neer: *Penetration rate of Cr (III) and Cr(VI)*, 169th meeting Netherl. Sic. Derm. Nijmegen 1964, Dermatologica 132: 179-182 (1966)

### Statistik

- *Lederproduktion weltweit*: <http://www.tannerscouncil.org/statistics.htm>
- *Statistik Leder*: <http://www.tannerscouncil.org/statistics.htm>

### Chemie und Analytik

- *Textbuch Chemische Substanzen*, A. Willmes, Eigenverlag Dr. Willmes GmbH, Saarbrücken 1990
- C. Barnowski: *Entwicklung und Untersuchung von Methoden zur Spezifikation von Chrom in Umgebungs-aerosolen*, Doktorarbeit Universität Dortmund, 2001

- M. Bittner: *Untersuchungen zur Speziation von Chrom in Böden durch Mitteldruck-Flüssigextraktion der Dithioat-Komplexe von Cr und anschließende Bestimmung mittels RP-HPLC in Verbindung mit verschiedenen spektrometrischen Bestimmungsmethoden*, Doktorarbeit Universität Dortmund, 2000
- A. Zeddel: *Hinweise zur Bewertung von Chrom(III) nach der Methodik der BBodSchV für den Direktpfad Boden-Mensch*, Altlasten Spektrum 5/2001, 238 - 243
- J. Poppe: Abstract der Diplomarbeit *Ermittlung des Migrationsverhaltens von Chrom aus Leder durch künstliche Schweißlösung sowie Feststellung der vorliegenden Chromspezies*, Universität Paderborn, <http://www.fh-hoexter.de/fachbereiche/fb8/fachgebiete/chemie/chemie/diplomarbeiten/poppe.html>
- Berufsgenossenschaftliches Forschungsinstitut für Arbeitsmedizin (BGFA), Med/Tox 7, M. Korn, B. Voss: *Untersuchungen zur Grenzwertfindung von Chrom (VI) in Materialien (Leder) von persönlicher Schutzausrüstung (PSA)*, 2003
- Ludwig: *Chromspezies und Analytik*, 2002
- Korn et al.: *Concentration of Chromium (VI) in leather of protecting gloves*, Posterpräsentation des BGFA, Bochum 2002
- H. Schulz: Forschungsinstitut für Leder- und Kunstledertechnologie Freiberg/Sachsen *Chemische Analytik von Leder - Gibt es noch wahre Werte?*, Power-Point-Präsentation 2003
- *Spurenelement Chrom – wichtiger Baustein im Zuckerstoffwechsel*, <http://www.novamex.de/nmb/vitaminspur/Spurenelemente/spurchro.html>
- J. Kovalzik / J. Poppe / M. Sietz / A. Sonnenberg: *Extraktion und Speziierung von Chrom aus Leder*, GIT Labor-Fachzeitschrift 1 (2001), S. 60-62
- J. Kovalzik / M. Sietz / A. Sonnenberg: *Leder - ein Naturprodukt?* Umwelt 7 (2000), S. 11-12

## Gerbung

- G. Schwedt: *Zum Verhalten von Chrom bei der Herstellung und beim Einsatz von Lederhandschuhen*, Schrift der Technischen Universität Clausthal-Zellerfeld
- M. Kleban, Bayer AG: *Eisengerbung: ein alternatives chromfreies Gerbsystem*, 2003 ([www.bayerleather.de](http://www.bayerleather.de))
- GERBEREI GERBER & CO.: *Echtes Gerberleder*, Infoschrift 2001
- M. Gimmel: *Gerbung von Leder aus ökologischer Sicht*, Zusammenfassung basierend auf einer Publikation in der Zeitschrift "Schuh Gazette" 10/97
- *Automobilindustrie setzt auf Chrom-freies Leder*, [http://www.mdsystem.de/html/de/lis\\_vda\\_05\\_de](http://www.mdsystem.de/html/de/lis_vda_05_de)
- *Lederherstellung*: [http://www.bayerleather.com/deutsch/leather\\_info/leather-processing/dehairing/](http://www.bayerleather.com/deutsch/leather_info/leather-processing/dehairing/)
- S. Giese, Lederhaus Duisburg: *Leder*, <http://www.lederhaus.de/wissen/index.php>
- Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie: *Merkblatt Lederverarbeitung / Gerbereien*, 2000
- Opara, Bau-BG Frankfurt: *Protokoll des Erfahrungsaustausches Chromat im Leder von persönlichen Schutzausrüstungen*, 08.10.2003
- Becker, Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik: *Rückgewinnung von Chrom aus Abwasserschlämmen der Gerbereiindustrie*, Informationsschrift

## Zement

- SUVA: *Schutz vor Hautkrankheiten durch Zement*, März 1999
- VDZ - Verein deutscher Zementwerke: *Die Bedeutung des Chromates in Zementen und zementhaltigen Zubereitungen*
- Kersting et al.: *Bestimmung des Chrom-VI-Gehalts in Zementen*, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 62 (2002), 303-306
- Fregert: *Chromium valencies and cement dermatitis*, Br. J. Derm (1981) 105, Suppl 21, 7-9
- Kratz K.: *Argumente für eine verpflichtende Reduktion des Chromatgehaltes in Zementen*, Publikation des Umweltbundesamtes Wien, 01/1996

## Anhang A:

### Allgemeine Anforderungen an Handschuhe gemäß EN 420

#### Unschädlichkeit von Schutzhandschuhen

- Handschuhmaterial, Zersetzungsprodukte, enthaltene Substanzen, Nähte und Kanten und vor allem solche Teile des Handschuhs, die in engem Kontakt mit dem Benutzer stehen, dürfen sich nicht nachteilig auf die Gesundheit und Hygiene des Benutzers auswirken.
- Der Hersteller oder sein autorisierter Repräsentant muss alle im Handschuh enthaltenen Substanzen angeben, die bekannt sind, Allergien oder Kontaktdermatitis zu verursachen.
- Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgt für Lederhandschuhe nach EN ISO 4045. EN ISO 4045:1998, 8.4 ist nicht anzuwenden.

#### Anm. six senses:

*Der pH-Wert sollte gemäß EN 420:2003 zwischen 3,5 und 9,5 liegen. Um eine Oxidation von eventuell noch vorhandenem, ungebundenem Chrom-III zu Chrom-VI zu vermeiden, empfehlen wir einen pH-Wert von maximal 7,5 bis 8.*

- Die Bestimmung des Chrom-VI-Gehaltes erfolgt gemäß Anhang B der EN 420:2003. Sie entspricht dem von CEN/TC 289 erarbeiteten Dokument der CEN/TS 14495, das, sobald es als Europäische Norm veröffentlicht wird, den Anhang B der EN 420 ersetzt. Entsprechend dieser Vorschrift darf kein Chrom nachgewiesen werden.

#### Ergonomie / Komfort

##### Beweglichkeit / Fingerfertigkeit

- Entsprechend seinem Zweck muss ein Handschuh so viel Beweglichkeit wie möglich erlauben. Sofern gefordert, muss die Fingerfertigkeit geprüft werden.

#### Wasserdampfdurchlässigkeit /-aufnahme

- Sofern es durchführbar ist, müssen Schutzhandschuhe wasserdampfdurchlässig sein.
- Sofern gefordert, müssen Handschuhe bei einer Prüfung nach 6.3 EN 420:2003 eine Wasserdampfdurchlässigkeit von mindestens 5 mg/(cm<sup>2</sup> h) haben.
- Falls gefordert, müssen Handschuhe eine Wasserdampfaufnahmefähigkeit von mindestens 8 mg/cm<sup>2</sup> und 8 h bei der Prüfung nach 6.4 haben.

#### Leistungsdaten und Kennzeichnung

Schutzhandschuhe müssen entsprechend der EN 420:2003 gekennzeichnet sein (siehe Tabellen).

Zur Konformitätserklärung mit der Herstellerrichtlinie 89/686/EWG ist die CE-Kennzeichnung wichtig. Kategorie-III Handschuhe werden zusätzlich mit der Kennnummer des notifizierten Institutes, in dem sie normenkonform geprüft wurden, versehen (siehe Tabelle 1).

	Kategorie I	Kategorie II	Kategorie III	
Technische Unterlagen	■	■	■	
Informationsbroschüre	■	■	■	
CE-Kennzeichnung ohne Kennummer	■	■		Kategorie 1 und 2: <b>CE</b>
CE-Kennzeichnung mit Kennummer			■	Kategorie 3: <b>CE</b> XXXXX (Nr. des notifizierten Prüfinstitutes)
Konformitätserklärung	■	■	■	
EG-Baumusterprüfung		■	■	
EG-Qualitätssicherungssystem			■	

Tabelle 1: Kennzeichnung von Schutzhandschuhen nach Kategorie

Weitere Angaben sind Tabelle 2 zu entnehmen:

Art der Kennzeichnung	Handschuh <sup>1)</sup>	Kleinste VE	Info-Broschüre des Herstellers
Name, Handelsmarke oder andere Kennungen des Herstellers, bzw. offiziellen Repräsentanten	■		
Name und volle Anschrift des Herstellers / Repräsentanten		■	■
Handschuhkennzeichnung (Handelsname oder Code, der dem Anwender die eindeutige Identifizierung des Produkts innerhalb des Sortiments des Herstellers oder bevollmächtigten Repräsentanten erlaubt)	■	■	■
Handschuhgröße	■	■	■
Info über lieferbare Größen			■
Verfalldatum, falls erforderlich	■	■	
Falls zutreffend Aufdruck „Nur bei minimalen Gefahren“		■	
Piktogramme mit Nummer der Prüfnorm und Angabe der Leistungsstufe (2)	■	■	■
Grundsätzliche Erklärungen/Normenbezug			■
Schutzbeschränkung des Handschuhs, falls erforderlich		■	■
Hinweis, wo die Informationen der Herstellerinformation zu erhalten sind		■	
Info über Handschuhe für besondere Anwendungen (Größenabweichung)			■
Liste der allergieverursachenden Substanzen			■
Gebrauchsanleitung für die alleinige Benutzung und sofern erforderlich für die Kombination mit anderer PSA			■
Lager- bzw. Pflegeanweisung inkl. Pflegesymbole und Anzahl der zulässigen Reinigungsvorgänge			■
Hinweise auf Zubehör / Ersatzteile sofern erforderlich			■
Art der geeigneten Transportverpackung, sofern erforderlich			■
Prüfergebnisse zu elektrostatischen Eigenschaften mit Verweis auf die entsprechende Norm und Prüfbedingungen und Warnhinweis, dass alle Kleidung und Schuhe unter Berücksichtigung elektrostatischer Risiken konstruiert sein müssen.			■

1) Sofern die Kennzeichnung auf dem Handschuh im Hinblick auf die Produkteigenschaften nicht möglich ist, ist sie auf der Verpackung anzubringen

Tab. 2: Kennzeichnung von Handschuhen, kleinster Verpackungseinheit und Herstellerinformation

Ein Piktogramm darf nur angegeben werden, wenn der Handschuh die Mindestanforderungen der entsprechenden spezifischen Norm erfüllt.

Das Piktogramm ist unter Nennung der Prüfnorm und den Levels (EN 388, EN 407), bzw. Kennbuchstaben der Prüfchemikalie (EN 374-3) anzugeben.

Die Kennzeichnung mit Piktogrammen allein genügt nicht den Anforderungen an umfangreiche Information des Verbrauchers zur Schutzwirkung. Es muss durch Hinzufügen eines *i* für Information zusammen mit der Reihe von Piktogrammen deutlich gemacht werden, dass zusätzliche Informationen auch gelesen werden müssen.

Beispiele für eine korrekte Kennzeichnung finden Sie in Abb. 1:



Abb. 1: Korrekte Kennzeichnung nach EN 420:2003

**Anhang B**  
**Vorschlag für eine Anwenderinformation**



**Informationen zur Verträglichkeit für Anwender  
von Lederhandschuhen.**



Sie haben einen speziell für den Arbeitsschutzbereich entwickelten, qualitativ hochwertigen Lederhandschuh erworben, der in unseren Partnerbetrieben unter Einhaltung strenger Vorgaben im mineralischen Gerbverfahren mit Chromgerbmittel gefertigt wurde.

Die Chromgerbung ist verglichen mit anderen Gerbprozessen verfahrenstechnisch am besten untersucht. Das große Wissen und die Erfahrungen mit dieser Gerbmethode haben zu einer Optimierung der Verträglichkeit dieser Produkte sowie zu einer Verminderung von Umweltbelastungen geführt. Trotzdem stehen Lederhandschuhe immer wieder im Mittelpunkt der Diskussionen und führen zu Unsicherheiten beim Anwender. Gerne klären wir Sie hiermit auf.

Bei der Chromgerbung wird das Leder mit Chrom-III-Salzen hergestellt. Die Chromsalze vernetzen dabei die Hautfasern, indem sie sich an sie binden.

Chrom-III-Salze sind harmlos und werden sogar als Nahrungsergänzungsmittel eingesetzt. Sie können nicht durch die Haut in den Körper gelangen und stellen keinerlei Gefahren für den Organismus dar.

Schädlich für den Körper können jedoch Chrom-VI-Salze (Chromate) sein, die je nach Konzentration Hauterkrankungen hervorrufen und unter gewissen Umständen aus Chrom-III-Salzen entstehen können. Chrom-VI-Salze (Chromate) sind unter anderem der Grund zur Ausbildung des Zementekzems (Maurerkrätze), wobei jedoch noch andere Faktoren eine Rolle spielen. Zement ist stark alkalisch und kann die Haut verätzen. Die Zementpartikel scheuern nach Kontakt die obere Hautschicht quasi auf. Eine so geschädigte Haut ist offen für alle möglichen Stoffe - auch für Chromat.

Diskutiert, jedoch nie bewiesen, wird die Auslösung eines Ekzemschubs bei Chromat-Allergikern. Theoretisch kann Chromat entstehen, wenn nicht-ledergebundenen, also „überflüssiges“ Chrom-III dauerhaft in alkalischem Milieu befindet - sei es bei der Herstellung oder aber bei dem Einsatz des Handschuhs.

Je nach Verfahrensführung ergeben sich hier große Qualitäts- und Verträglichkeitsunterschiede. Die Verwendung von Chrom im hohen Überschuß führt zu einem hohen Anteil an ungebundenem Chrom, das durch Luftsauerstoff oder durch Kontakt mit alkalischen Medien in Chromat überführt werden kann. Die Chromgerbung kann daher allenfalls dann ein Problem darstellen – und selbst das ist nicht erwiesen - wenn der Gerbprozess unkontrolliert und unter Nichtbeachtung notwendiger Qualitätskriterien erfolgt. Dies ist oft bei Billigprodukten der Fall.

...2

- 2 -

### **Unsere Qualitätsansprüche an Leder und Umwelt**

Wir achten nachdrücklich auf möglichst wenig Gerbstoffverbrauch sowie auf eine hohe Flottenauszehung. Überschüssiger Gerbstoff wird in der Nachbehandlung des Leders sorgfältig ausgespült. Zusätzlich versetzen wir die letzten Spülgänge teilweise mit Eisen-II-Salzen, die das während des Prozesses eventuell entstandene Chrom-VI zu Chrom III reduziert und damit unschädlich macht.

Aus ökologischen Gründen wird der ausgespülte, überschüssige Gerbstoff recycelt und wieder verwendet. Zudem werden Lederreste und Produktionsabfälle weiterverarbeitet und können somit anderweitig genutzt werden.

Wir achten zudem auf Einhaltung der erforderlichen und sicheren pH-Grenzen im Bereich 7,5 bis 8.

### **Unsere Empfehlungen und Ihre Unterstützung für Sicherheit und Verträglichkeit**

Wir verbürgen uns für die hohe Qualität unseres Produktes. Den letzten Kick für optimale Sicherheit können jedoch nur Sie selbst geben, indem Sie ein basisches Klima im Handschuh, bzw. beim Einsatz des Handschuhs zu vermeiden. Bitte beachten Sie dazu die folgenden Punkte:

- *Hände vor dem Tragen von Lederhandschuhen reinigen.*
- *Zur Hautreinigung keine basischen Reinigungsmittel verwenden. Reinigungsmittel sehr gut abspülen. Anschließend die Hände - insbesondere in den Fingerzwischenräumen - sorgfältig abtrocknen.*
- *Keine basischen Hautschutzprodukte unter dem Handschuh anwenden.*
- *Nach dem Tragen von Lederhandschuhen Hautpflegeprodukte mit saurem bis neutralem pH-Wert anwenden.*
- *Lederhandschuhe nicht im Feuchtbereich verwenden. Hier dürfen nur flüssigkeitsdichte Handschuhe zum Einsatz kommen.*
- *Kontakt zu basischen Stoffen und Lösungen vermeiden. Hat ein Kontakt stattgefunden, sollten sie den Handschuh sofort ausziehen. Reinigen Sie anschließend Ihre Hände sorgfältig und verwenden Sie ein neues Modell.*

Wenn Sie sich an diese Punkte halten, unterstützen Sie uns in unseren Bemühungen um bestmöglichen Schutz und tragen selbst eine Menge zur Arbeitssicherheit und Erhaltung Ihrer Gesundheit bei.

Bei Fragen stehen wir gerne zur Verfügung.

Ihre AGKI-Mitgliedsunternehmen