

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18367 BR

Thema

Aufklärung der Acetaldehydemission aus Leder

Berichtszeitraum

01.10.2014 - 31.03.2017

Forschungsvereinigung

Forschungsgemeinschaft Leder e.V - FGL

Forschungsstelle(n)

Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen - FILK gGmbH

25.07.2017

Ort, Datum

Dr. Bernd Matthes



Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)

Dank

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 18367 BR der Forschungsvereinigung „Forschungsgemeinschaft Leder e.V.“ 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 liegt im Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen, Meißner Ring 1 – 5, 09599 Freiberg vor.“

Aufklärung der Acetaldehydemission aus Leder

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitende Bemerkungen	2
2. Messtechnische Betrachtungen	3
3. Beschreibung der Versuchsdurchführung und –anordnung	3
4. Untersuchungen zum Zusammenhang Formaldehyd- und Acetaldehydemission	4
5. Methodenvergleich bei der Acetaldehydemissionsmessung	5
6. Allgemeine Untersuchungen	7
7. Spezielle Untersuchungen	11
8. Vergleichende Messungen mit anderen naturbasierten Materialien	20
9. Zusammenfassung	20
10. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse, insbesondere für kleine und mittelständische Unternehmen sowie ihres innovativen Beitrages für industrielle Anwendungsmöglichkeiten	22
11. Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises und Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	23
12. Literatur	23
13. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	24

1. Einleitende Bemerkungen

Leder als hochwertiges, global gehandeltes und eingesetztes Ausstattungsmaterial im Möbel- und Automobilbereich wird umfassenden Qualitätsprüfungen unterzogen. Bei diesen Materialprüfungen kommt dem Emissionsverhalten eine besondere Bedeutung zu. Neben den VOC (Volatile Organic Compounds), dem Foggingverhalten und der Formaldehydemission, die schon seit langem getestet werden, rückt seit einigen Jahren das Acetaldehyd in den Fokus der Untersuchungen. Ursache hierfür ist die Einstufung des Acetaldehyds als krebserzeugender Schadstoff Klasse 2 (K2) in der DGUV-Liste /1/. Experimentelle Grundlage dieser Schadstoffbeurteilung sind inhalative Tests mit Ratten und anderen Nagern. Dieser Expositionsweg entspricht auch dem einer Aufnahme eines durch Emission freigesetzten Schadstoffs.

Neben nationalen Einstufungen ist Acetaldehyd auch international, vor allem in Asien, als bedeutender Schadstoff eingeschätzt worden. Dies mündete in umfangreiche Anstrengungen zur Kontrolle und Eindämmung. Diese Bemühungen reichen von der Festlegung gesetzlicher Grenzwerte (China: SEPA – State Environmental Protection Administration) bis zu Selbstverpflichtungen der Automobilindustrie (Japan: Japan Automobile Manufacturers Association). Weiterhin sind veränderte Abläufe von Emissionsprüfungen (Emissionskammerprüfungen an Einzelmaterialien, z. B. Leder) festzustellen, wodurch Acetaldehyd sowohl in der Möbelbranche als auch in der Automobilindustrie als Problemstoff betrachtet wird. So gibt es z. B. nach dem chinesischen Gesetz GB/T27630-2011 bezüglich Acetaldehyd einen Grenzwert für den Kfz-Innenraum von $0,05 \text{ mg/m}^3$. Bei der Emissionskammerprüfung nach GS97014-3 /2/ liegt das Limit bei $100 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ bei einer Raumbeladung von einem Quadratmeter Leder je Kubikmeter Emissionskammervolumen. Eingebettet wird diese Betrachtung des Acetaldehyds als Luftschadstoff von dessen zunehmender Problematisierung als krebserregende Substanz in der Nahrung /3 – 5/. In diesem Kontext wurde Acetaldehyd von der International Agency for Research on Cancer (IARC) im Zusammenhang mit Alkoholkonsum als mutagene, gentoxische und letztendlich für den Menschen krebserregende Substanz (Gruppe 1) eingestuft /6/.

Bei der Herstellung von Leder wird Acetaldehyd nicht aktiv als Chemikalie eingesetzt. Er kann daher auch nicht als definiertes Spaltprodukt eines eingesetzten Hilfsmittels, wie es z. B. bei der PET(Polyethylenterephthalat)-Flasche der Fall ist, bei der der Acetaldehydgehalt durch das Zusammenwirken der erhöhten Herstellungstemperatur während der Polykondensation und dem Vorhandensein der Polyethylenkomponente, die wie Ethylenglykol als Reinsubstanz ab ca. $160 \text{ } ^\circ\text{C}$ Acetaldehyd abspaltet, abgeleitet werden. Daher müssen Acetaldehydemissionen aus Leder stets als Sekundäreffekte angesehen werden, die nicht durch technologische Substitutionsmaßnahmen beseitigt werden können. Bislang gab es keine allgemeinen und nachgewiesenen Grundsätze, auf deren Basis eine Acetaldehydemission aus Leder auf das gewünschte Maß reduziert werden kann.

Acetaldehyd wird in der chemischen Industrie als Ausgangsstoff für die Herstellung diverser Grundchemikalien eingesetzt, ist Bestandteil von Farben und wird im Widerspruch zu diversen Einstufungen als gesundheitsgefährdende Substanz in der Lebensmittelindustrie als Aromastoff zur Erzielung und Verstärkung fruchtiger Aromen verwendet /7-9/. In der Natur ist Acetaldehyd eine ubiquitär vorkommende Substanz. Wesentliche Quellen sind:

- Stoffwechselvorgänge in Tieren und Pflanzen
- Verbrennungsvorgänge (Autoabgase, Hausfeuerung, Zigarettenrauch)
- (foto)chemischer Abbau von Kohlenwasserstoffen und Polymeren

Der letzte Punkt stellt dann auch eine wesentliche Grundlage der durchgeführten Untersuchungen dar, denn es ist bekannt, dass Polymere unter (foto)oxidativen Bedingungen weit unter Schmelz-,

Verarbeitungs- und Zersetzungstemperaturen Abbaureaktionen mit der Bildung von niedermolekularen Spaltprodukten, von denen Acetaldehyd eines darstellt, unterliegen. Weiterhin enthalten alle reifen Früchte Acetaldehyd /10 – 12/.

2. Messtechnische Betrachtungen

Länger schon als Acetaldehyd ist Formaldehyd als gesundheitsgefährdend bekannt und damit Gegenstand von Emissionsmessungen. Bei diesen Analysen wird teilweise bis heute auf die photometrische Detektion des Farbkomplexes Formaldehyd mit Acetylaceton zurückgegriffen. Diese Reaktion ist als Basis einer Acetaldehydanalyse nicht geeignet. Erst durch die Umstellung auf eine HPLC-basierte Detektion und sicher handhabbare Kalibrierstandards ist eine exakte Acetaldehydmessung möglich.

Bei allen Testverfahren für Acetaldehyd ist die bestehende Norm für die Formaldehydbestimmung auf Acetaldehyd übertragen worden. Das gilt sowohl für die VDA 275 wie auch für die DIN EN ISO 17226-3. Bei der VDA 275 wird ein 4 x 10 cm großes Stück Leder 3 h bei 60 °C über 50 ml Wasser temperiert. Danach wird der in die wässrige Phase übergegangene Acetaldehyd mit Dinitrophenylhydrazin DNPH derivatisiert und mit HPLC analysiert. Als Ergebnis erhält man ein Emissionspotenzial in mg/kg. Für Formaldehyd können mit dieser Methode Ergebnisse erzielt werden, die als Prognose für die reale Formaldehydemission des Materials nutzbar sind. Eine wichtige Frage ist daher: Gilt das für Acetaldehyd ebenso? In Vorwegnahme der Ergebnisse dieses Projektes kann an dieser Stelle schon geantwortet werden: Nein.

Eine weitere Möglichkeit der Acetaldehydemissionsmessung besteht darin, bei der statischen Headspace-GC/FID-Messung im Rahmen der VDA 277 den Acetaldehydpeak auszuwerten.

Den einfachen und standardisierten Methoden der Emissionsmessung stehen solche gegenüber, bei denen ein definiertes Luftvolumen über eine DNPH-Kartusche geführt und danach das am DNPH in der Kartusche abreagierte Acetaldehyd analysiert und quantifiziert wird.

Emissionskammermessungen sind aufwändig und langwierig. Es gibt aber mit der Microchamber (μ -CTE) auch eine kleine Emissionskammer, mit der bei ähnlichem Aufwand wie mit der VDA 275 Resultate mit Prognosewert für reale Emissionen und Emissionskammermessungen erzielt werden können. Deshalb wurde die darauf aufbauende DIN ISO 12219-3 als Basismethode genutzt.

3. Beschreibung der Versuchsanordnung und -durchführung

Abgeleitet von den messtechnischen Betrachtungen wurden die Untersuchungen mit der μ -Chamber (μ -CTE) der Firma Markes International auf der Basis der DIN ISO 12219-3 durchgeführt, wobei die DNPH-Kartusche in die dafür vorgesehene Buchse am Kammerausgang links neben dem gelben Gefahrenaufkleber eingebracht wird (Abb. 1). Die μ -Chamber besitzt 4 Kammern mit einem Volumen von je 109 ml. Die Kammerhöhe beträgt 35 mm, wobei die reale Kammerhöhe durch Zwischenstücke (10 und 5 mm) variierbar ist. Die Temperatur kann von Raumtemperatur bis 200 °C eingestellt werden. Der Innendurchmesser der Kammern beträgt 63 mm. Als Versuchsgas diente trockene synthetische Luft, deren Durchfluss regulierbar ist. Die Variation der Luftfeuchtigkeit wurde durch Einbringen von Wasser realisiert. Die konkreten Versuchsbedingungen hinsichtlich Temperatur, realem Kammervolumen, Luftdurchfluss und-feuchtigkeit sowie Probengröße werden in den Abschnitten 6 ff. beschrieben. Der Versuchsablauf wurde aber bei allen Messungen konstant gehalten: Vorheizen der μ -Chamber, Fluss einstellen, Probe einlegen, Deckel schließen, Kartusche sofort aufstecken.

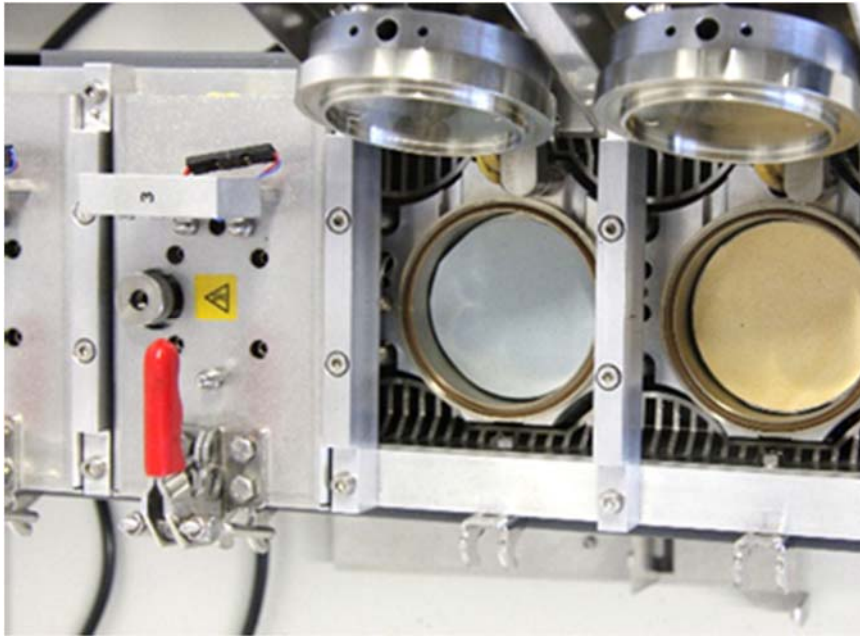


Abb. 1: μ -Chamber (μ -CTE) mit vier Kammern (Hersteller: Markes International)

4. Untersuchungen zum Zusammenhang Formaldehyd- und Acetaldehydemission

Die im Diskurs über Emissionsfragen immer wieder gezogene Parallelität zwischen einer Formaldehyd- und einer Acetaldehydemission wurde untersucht. Tab. 1 zeigt die dazugehörigen Ergebnisse. Es wurden 40 Leder vergleichend mit der in Punkt 3 genannten Microchamber-Methode untersucht. Bei der Auswahl der Leder wurden verschiedene Gerbarten berücksichtigt. Insgesamt handelt es sich um Fertigerleder für den Automobilbereich.

Tab. 1: Ergebnisvergleich von Formaldehyd- und Acetaldehydemission (Angaben in $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Bezeichnung	Formaldehyd	Acetaldehyd	Bezeichnung	Formaldehyd	Acetaldehyd
Leder 1	14	46	Leder 21	10	41
Leder 2	14	42	Leder 22	20	80
Leder 3	5	38	Leder 23	23	45
Leder 4	21	56	Leder 24	28	58
Leder 5	21	65	Leder 25	29	48
Leder 6	17	32	Leder 26	12	62
Leder 7	16	34	Leder 27	58	41
Leder 8	27	38	Leder 28	121	39
Leder 9	26	22	Leder 29	22	41
Leder 10	18	18	Leder 30	15	28
Leder 11	77	34	Leder 31	75	29
Leder 12	137	24	Leder 32	19	71
Leder 13	174	21	Leder 33	25	18
Leder 14	18	38	Leder 34	18	103
Leder 15	16	26	Leder 35	10	44
Leder 16	7	45	Leder 36	17	48
Leder 17	15	41	Leder 37	16	39
Leder 18	11	49	Leder 38	19	59
Leder 19	12	42	Leder 39	17	53
Leder 20	7	23	Leder 40	16	62

Die Ergebnisse von Tab. 1 zeigen keinerlei Zusammenhang zwischen Acetaldehyd- und Formaldehydemission. Die Formaldehydergebnisse unterliegen dabei größeren Schwankungen als die Acetaldehydergebnisse. Es ist bekannt, dass bestimmte Nachgerbstoffe und Hilfsmittel Formaldehyd abspalten können. Entsprechend sollte es bei der Formaldehydabgabe größere Differenzen geben können. Auf diesen Punkt wird noch näher in Abschnitt 5 eingegangen. Aus den allgemeinen Ledercharakteristika und den schwankenden Acetaldehydemissionen kann bei diesen Untersuchungen kein Zusammenhang formuliert werden.

5. Methodenvergleiche bei der Acetaldehydemissionsmessung

Die Acetaldehydemission kann im Prinzip mit drei verschiedenen Messverfahren untersucht werden: Emissionskammermessungen, VDA 275 und Auswertung des Acetaldehydpeaks der VDA 277-Analyse. Ziel der folgenden Messungen war die Beantwortung der Frage, ob aus den VDA 275- und VDA 277-Analysen Prognosen auf die Emissionskammermessungen ableitbar sind. Tab. 2 zeigt an ausgewählten Beispielen die Ergebnisse von Acetaldehydemissionsmessungen mit verschiedenen Testmethoden.

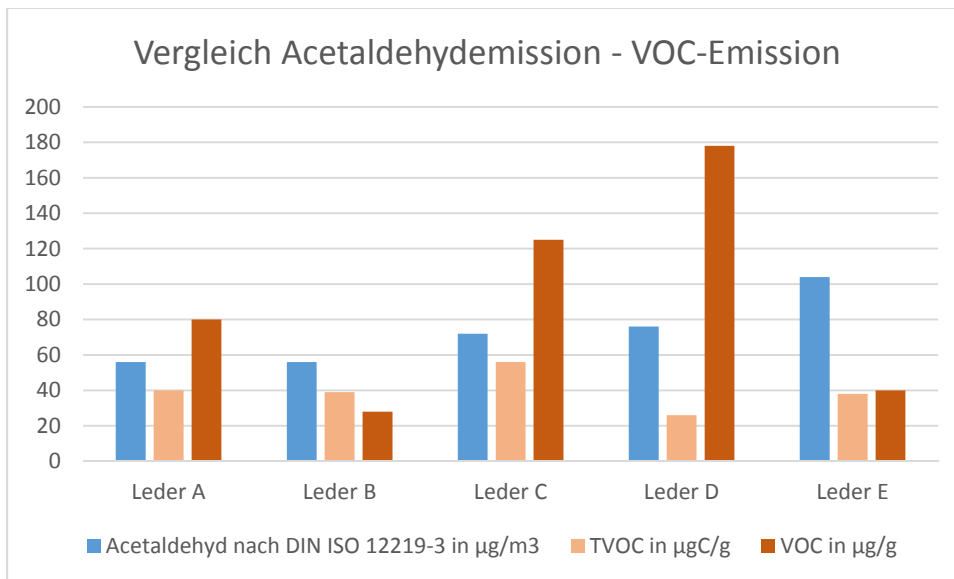
Tab. 2: Methodenvergleich bei der Acetaldehydemissionsmessung

Bezeichnung	Acetaldehydemission VDA 277 ($\mu\text{gC/g}$)	Acetaldehydemission VDA 275 (mg/kg)	Acetaldehydemission DIN ISO 12219-3 ($\mu\text{g/m}^3$)
Leder 1	2,6	< 2	104
Leder 2	2,7	< 2	56
Leder 3	2,0	< 2	76
Leder 4	3,0	< 2	72
Leder 5	2,7	< 2	56
Leder 6	2,1	2,4	146
Leder 7	4,6	10,0	239
Leder 8	3	< 2	38
Leder 9	2,6	< 2	33
Leder 10	3,2	< 2	14
Leder 11	3,4	< 2	42
Leder 12	3,4	< 2	23
Leder 13	nicht bestimmt	0,6	51
Leder 14	nicht bestimmt	0,2	< 20
Leder 15	nicht bestimmt	0,1	211

Die Ergebnisse von Tab. 2 zeigen, dass es keine Möglichkeit gibt, mit Hilfe der VDA 275 oder gar der VDA 277 bezüglich der Acetaldehydemission von Leder Prognosen für die reale Emission bzw. die Emissionswerte bei Emissionskammeruntersuchungen abgeben zu können. Es gibt keine Zusammenhänge zwischen den VDA 277- oder VDA 275-Resultaten und den Ergebnissen der Emissionskammermethode DIN ISO 12219-3. Bei den Ledern 13 bis 15 wurde bei der VDA 275-Analyse mit einer verbesserten Kalibration gearbeitet, die die Bestimmungsgrenze auf 0,1 mg/kg absenkte.

Weiterhin ist von Interesse, ob es zwischen der Acetaldehydemission und einer VOC-Emission Zusammenhänge gibt. Zur Klärung dieser Fragestellung wurden fünf verschiedene Automobilleder vergleichend untersucht: Acetaldehydemission nach DIN ISO 12219-3 (in $\mu\text{g/m}^3$), VOC-Emission nach VDA 277 (TVOC in $\mu\text{g/g}$) und VOC-Emission nach VDA 278 (VOC in $\mu\text{g/g}$). Mit der VOC-Messung nach VDA 277 werden vorwiegend die leichtflüchtigen Substanzen analysiert, der VOC-Wert der VDA 278, durchgeführt bei 90 °C und 30 min, weist auf mittelflüchtige und schwerflüchtige Substanzen hin. Abb. 2 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen. Es wird deutlich, dass zwischen der Acetaldehydemission einerseits und der VOC-Emission andererseits keine Zusammenhänge gezogen werden können. Darüber hinaus trifft dieser Nichtzusammenhang auch auf die TVOC- und VOC-Werte zu. Aus keinem der drei Werte können Rückschlüsse auf die Höhe der anderen beiden gezogen werden.

Abb. 2: Vergleich Acetaldehydemission – VOC-Emission



6. Allgemeine Untersuchungen

Zunächst wurden Untersuchungen durchgeführt, um grundlegende Informationen über Größenordnung und Einflussfaktoren der Acetaldehydemission aus Leder zu erhalten. Dazu wurde ein Automobilleder aus laufender Serienproduktion verwendet. Es wurden Stanzlinge mit 63 mm Durchmesser hergestellt. Diese Stanzlinge wurden nach dem Stanzen in Aluminiumfolie verpackt und unmittelbar vor der Emissionsmessung von dort entnommen. Die Lagerung erfolgte im klimatisierten Laborraum (21 °C, 50 %RH) Auf diese Weise wurde sichergestellt, dass alle Prüflinge gleich gelagert und keinen weiteren äußeren Einflüssen ausgesetzt waren. Tab. 3 zeigt den methodischen Ansatz der Prüfmatrix. Die Versuchstemperatur betrug 65 °C. Diese Temperatur entspricht der Messtemperatur des Sommertests von BMW und verschiedener anderer maßgeblicher Emissionskammertests in der Automobilindustrie. Variable Größen sind Messzeit und Gasdurchfluss.

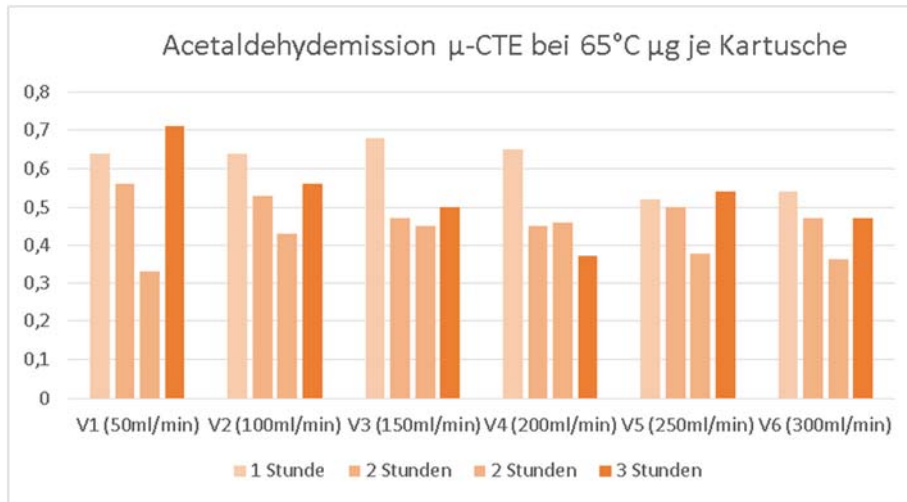
Tab. 3: Prüfmatrix der einleitenden Untersuchungen an einem Automobilleder

Prüfmatrix	Kammer 1	Kammer 2	Kammer 3	Kammer 4
V1 (50ml/min)	1 h	2 h	2 h	3 h
V2 (100ml/min)	1 h	2 h	2 h	3 h
V3 (150ml/min)	1 h	2 h	2 h	3 h
V4 (200ml/min)	1 h	2 h	2 h	3 h
V5 (250ml/min)	1 h	2 h	2 h	3 h
V6 (300ml/min)	1 h	2 h	2 h	3 h

Die Ergebnisse des in Tab. 3 dargestellten Untersuchungsprogramms sind in Abb. 3 graphisch dargestellt. Die Messgröße ist dabei die Absolutmenge Acetaldehyd je DNPH-Kartusche in µg. Es kann festgestellt werden, dass es keine Abhängigkeit der emittierten Menge Acetaldehyd von der Messzeit und dem Gasdurchfluss gibt. Bei der Acetaldehydemission wird also bei der Versuchstemperatur 65 °C bei gegebener Probengröße eine konstante Menge Acetaldehyd freigesetzt, wobei dieser Vorgang im wesentlichen nach einer Stunde abgeschlossen ist. Das bedeutet, dass Ergebnisse von Emissionsmessungen, die in Volumenkonzentrationen wie µg/m³ oder in flächenspezifischen

Durchflussraten ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \times \text{h}$) angegeben werden, sehr stark von den Messzeiten und den Gasdurchflüssen abhängig sind, weil sich dann eine konstante Absolutmenge Analyt auf variierende Volumina und Zeiten verteilen würde.

Abb. 3: Ergebnisse Prüfmatrix Tab. 3



Ein möglicher Einflussfaktor für das Messergebnis ist die Lage des Prüflings in der Emissionskammer. Diese ist 35 mm hoch, wobei die Höhe mittels Distanzstücken und Zwischenböden in 10mm-Schritten verringert werden kann. Es wurden mit dem Automobileder aus Tab. 3 Untersuchungen in drei verschiedenen Höhen durchgeführt: ohne Distanzstück (Emissionskammerboden), 1,5 cm Höhe, 2,5 cm Höhe. Bei diesen Untersuchungen konnten keine Unterschiede in den Absolutmengen des emittierten Acetaldehyds festgestellt werden.

Bei Messungen der leeren Emissionskammer unmittelbar nach einer Messung an einem Leder konnte kein Acetaldehyd nachgewiesen werden. Das bedeutet, dass es zwischen der Emissionskammer und dem Acetaldehyd keinerlei adsorptives Potenzial gibt. Verschleppungen von Acetaldehyd auf Folgeversuche konnten daher ausgeschlossen werden.

Obwohl die gemessenen Absolutmengen deutlich unter den Kapazitätsgrenzen der Kartuschen (ca. 75 μg Gesamtaldehyd) lagen, wurde geprüft, ob nicht doch Durchbrucheffekte vorliegen. Dazu wurden zwei Kartuschen übereinander gesteckt, gleichsam in Reihe geschaltet. Diese Untersuchungen zeigten, dass es keinerlei Durchbrucheffekte gibt, alles Acetaldehyd auch bei höherem Gasdurchfluss in der ersten Kartusche mit dem DNPH abreagiert.

Aus den in Abb. 3 dargestellten und den weiteren Ergebnissen der Ausgangsuntersuchungen wurden folgende Standardversuchsbedingungen abgeleitet: Prüfling als Stanzteil mit 63 mm Durchmesser, Messzeit eine Stunde, 50 ml/min Gasdurchfluss, Lage des Prüflings in 1,5 cm Höhe. Bei der Lage des Prüflings wurde berücksichtigt, dass in dieser mittleren Höhe das Einbringen und die Entnahme des Prüflings zügig vonstatten geht und durch die Verwendung eines Zwischenbodens möglichen Kontaminationen der Emissionskammer selbst vorgebeugt wird. Als Folge dieser Standardversuchsbedingungen werden bei Betrachtungen zu Messwerten immer die Absolutmengen Acetaldehyd (in μg) je Kartusche miteinander verglichen. Abweichungen von diesen Standardversuchsbedingungen werden stets gesondert beschrieben.

Ein weiterer wesentlicher Punkt ist eine mögliche Schwankungsbreite von Ergebnissen der Acetaldehydemission. Zu deren Abschätzung wurden zwei unterschiedlich hergestellte Leder mit Vielfachbestimmungen unter Standardbedingungen hintereinander geprüft, wobei die einzelnen Stanzteile direkt nebeneinander aus dem Leder entnommen wurden. Tab. 4 zeigt die Ergebnisse. Es

werden deutliche Schwankungen, die nicht mit Materialinhomogenitäten des Leders aufgrund des Naturproduktes Haut erklärbar wären, gefunden. Im Zusammenhang mit den in Abb. 3 dargestellten Ergebnissen kann daher geschlussfolgert werden, dass Acetaldehydemissionswerte aus Ergebnissen von Emissionskammeruntersuchungen, die aufgrund ihrer Komplexität und ihres Aufwandes meist Einzelbestimmungen sind, stark zufälligen Charakter tragen. Auch muss immer mit Ausreißern gerechnet werden. Diese Ergebnisse wurden bei Mehrfachbestimmungen geringerer Anzahl im Projektverlauf bestätigt.

Tab. 4: Schwankungsbreiten von Acetaldehydemissionen (Werte in μg je Kartusche)

	Mittelwert	Minimum	Maximum	Standardabweichung
Leder 1 (5 Messungen)	0,94	0,80	1,09	0,11
Leder 2 (13 Messungen)	0,57	0,33	0,77	0,14
Leder 2 (ohne Ausreißer)	0,61	0,46	0,77	0,11

Die Ergebnisse aus Abb. 3 werfen zwei Fragen auf: Erstens, ist das bei allen Lederarten so? Zweitens, gibt es eine Reorganisation? Unter der zweiten Frage ist zu verstehen, dass es natürlich wiederum zwei Möglichkeiten der weiteren Entwicklung der Acetaldehydemission von Leder nach einer thermischen Behandlung während des Testverfahrens gibt: Erstens, Acetaldehyd wird durch die thermische Beanspruchung aus dem Leder getrieben, und zweitens, der Acetaldehydwert erholt sich wieder. Zunächst wurden verschiedene Lederarten geprüft (Tab. 5).

Tab. 5: Nacheinandermessungen verschiedener Lederarten (Standardversuchsbedingungen)

Bezeichnung	Messung 1 (Messzeit: 1 h)	Messung 2 (Messzeit: 1 h) Beginn der Messung: (direkt nach 1. Messung)
Autoleder 1	0,69	0,03
Autoleder 2	0,75	0,09
Autoleder 3	1,08	0,40
Autoleder 3	0,96	0,40
Autoleder 4	0,42	0,19
Täschnerleder	0,19	0,10
Polsterleder 1	1,36	1,13
Polsterleder 2	1,56	0,67
Wetblue	0,79	0,53
Wetwhite	0,61	0,26
Versuchsleder FILK	1,21	0,18
Bodenleder	1,21	0,96

Angaben in μg je Kartusche

Die Ergebnisse von Tab. 5 zeigen sehr deutlich, dass prinzipiell für alle Lederarten gilt, dass die Acetaldehydemission in der ersten Stunde am intensivsten ist und dann abnimmt, teilweise sehr stark. Ein anschauliches Beispiel mit einem Automobilleder soll das illustrieren: Bei einer zweistündigen Messung mit einer Kartusche konnten 1,13 µg Acetaldehyd gemessen werden, bei einer parallel laufenden Messung wurden nach der ersten Stunde mit der ersten Kartusche 0,89 und nach in der zweiten Stunde mit der zweiten Kartusche 0,40 µg Acetaldehyd (in Summe also 1,29 µg) registriert. Es wird deutlich, dass in der ersten Stunde mehr als doppelt so viel Acetaldehyd emittiert wird wie in der zweiten. Insgesamt konnte bei allen untersuchten Lederproben spätestens nach drei Stunden kein Acetaldehyd in der Emission mehr nachgewiesen werden.

Es wurden daher elf verschiedene Leder drei Stunden mit 65 °C in der µ-Chamber mit dem Luftwechsel der Standardversuchsbedingungen (aber ohne aufgesteckte Messkartusche) wärmebehandelt. Danach konnte bei keinem noch eine Acetaldehydemission nachgewiesen werden (Tabelle 6, Spalte „Wert nach Temperaturbehandlung“). Anschließend wurden diese Leder aus der µ-Chamber entnommen und im klimatisierten Laborraum (21 °C, 50 %RH) gelagert. Dabei zeigte sich, dass die Acetaldehydemissionswerte nach der Lagerung wieder in den Bereichen der Ausgangswerte liegen (Tab. 6). Der Prozess der Reorganisation ist demnach nach etwa einem Tag abgeschlossen.

Tab. 6: Einfluss von Temperaturbehandlung (3 h bei 65 °C) und Lagerzeit

Bezeichnung	Ausgangswert	Wert nach Temperaturbehandlung	Lagerzeit (d)	Wert nach Lagerzeit
Leder 1	0,45	< 0,1	11	0,29
Leder 2	0,65	< 0,1	11	0,73
Leder 3	0,68	< 0,1	11	0,79
Leder 4	0,45	< 0,1	11	0,62
Leder 5	0,64	< 0,1	7	0,65
Leder 6	0,56	< 0,1	7	0,43
Leder 7	0,33	< 0,1	7	0,35
Leder 8	0,71	< 0,1	7	0,32
Leder 9	0,77	< 0,1	1	0,85
Leder 10	0,70	< 0,1	1	0,73
Leder 11	0,58	< 0,1	1	0,41

Angaben in µg je Kartusche, Standardversuchsbedingungen

Im weiteren Verlauf wurden die Zeit der Temperaturbehandlung und die Lagerbedingungen variiert, sowie wurde die Charakteristik des untersuchten Materials auf Vorstufen von Leder ausgeweitet. Tab. 7 zeigt beispielhaft die Quintessenz dieser Untersuchungen. Längere Temperaturbehandlungen als zwei Wochen wurden nicht durchgeführt, da bereits nach dieser Zeit Verfärbungen an den Materialien auftraten, welche auf Abbaureaktionen hinweisen. Bei derartigen Abbaureaktionen könnte es dann ebenfalls zu einer Acetaldehydbildung kommen, wobei dieses Acetaldehyd dann nicht mehr von dem eigentlichen materialimmanenten unterscheidbar wäre.

Tab. 7: Wiederholungsmessungen nach Temperaturbehandlung (14 d) und Lagerzeit (3 d)

Bezeichnung	Ausgangswert	Temperaturbehandlung	Messung nach Temperaturbehandlung und Lagerzeit
Leder 1	0,75	14 d bei 65 °C in der μ -Chamber	0,75
Leder 2	0,94		1,27
Leder 3	1,48		2,03
Wetwhite	0,65		0,56
Wetblue	2,4		1,18
Rohhaut	0,31		0,44

Standardversuchsbedingungen, Angaben in μg je Kartusche

In Auswertung der in den Tabellen 4 bis 7 dargestellten Ergebnisse ist festzustellen, dass alle Ledermaterialien von der Rohhaut bis zum Fertigleder Acetaldehyd emittieren, wenn sie einer Temperaturbehandlung bei 65 °C unterworfen sind. Bei dieser Versuchstemperatur wird nach einer gewissen Zeit kein Acetaldehyd mehr emittiert. Werden die Ledermaterialien, die dann kein Acetaldehyd mehr emittieren, auf Raumtemperatur abgekühlt und bei dieser in einem Innenraum gelagert, kann nach etwa einem Tag eine erneute Acetaldehydemission, und zwar ungefähr auf dem Niveau des Ausgangswertes, festgestellt werden. Dieser Prozess ist mehrfach wiederholbar. Acetaldehyd kann daher nicht durch Tempern vollständig aus Leder entfernt werden.

Die Größenordnungen der Acetaldehydemissionen aller untersuchten Ledermaterialien unterscheiden sich, verbleiben jedoch im wesentlichen im Rahmen einer Zehnerpotenz. Gleichzeitig unterscheiden sich die Einzelwerte an einem Material sehr stark, Abweichungen vom Mittelwert bis 25 % sind möglich. All das lässt die Vermutung zu, dass die chemischen Strukturen in der Haut prinzipiell so gestaltet sind, dass bei Temperaturbeanspruchung Acetaldehyd freigesetzt wird und Verarbeitungsstufen und chemische Zusätze dies nur in der Quantität beeinflussen, aber nicht grundsätzlich verändern.

7. Spezielle Untersuchungen

Eine für die Lederhersteller entscheidende Frage, ob es innerhalb der Herstellungskette von Leder, also von der Rohhaut bzw. den Vorprodukten Wetblue und Wetwhite bis hin zum Fertigleder zu charakteristischen Reihungen kommt. Dazu wurden verschiedene Testmaterialien untersucht. Tab. 8 zeigt die Ergebnisse.

Tab. 8: Acetaldehydemissionen vom Ausgangsprodukt zum Fertigleder

Bezeichnung	Rohhaut	Wetblue	Wetwhite	Crust	Fertigleder
Leder 1	Nicht bestimmt	-	0,37	0,25	0,23
Leder 2	Nicht bestimmt	0,14	-	0,32	0,94
FILK-Leder (webluebasiert)	0,20	2,40	-	0,90	Nicht bestimmt

Angaben in μg je Kartusche, Standardversuchsbedingungen

Die Ergebnisse von Tab. 8 belegen trotz der geringen Datenmenge, dass es keine vom Verarbeitungsstadium abhängige Acetaldehydemission von Leder und dessen Vorprodukten gibt. Es deutet sich aber ein niedrigeres Niveau des wetwhite-basierten Fertigladers als das des wetblue-basierten an. Zur Klärung der Frage, ob die Gerbart Einfluss auf die Acetaldehydemission ausübt, wurde eine Versuchsreihe mit verschiedenen Additiven durchgeführt (Tab. 9). Dabei ist jeweils von einem Wetwhite (WW) und einem Wetblue (WB) ausgegangen worden. Aus beiden wurde mit dem jeweiligen Hilfsmittel ein Versuchsleder hergestellt. Es sind keine Nachgerbstoffe eingesetzt worden. Auf diese Weise wurden eine Wetblue- und eine Wetwhite-Serie ohne weitere gerbtechnische Einflussfaktoren hergestellt. Der Unterschied zwischen den Versuchsmaterialien C1 und C2 besteht darin, dass bei gleichzeitiger chromfreier Glutardialdehydgerbung beider Leder (die aus demselben Stück Rohhaut gefertigt wurden) beim Versuchsleder C1 eine Nachgerbung mit Chrom erfolgte, während Versuchsmaterial C2 keinerlei Nachgerbung unterworfen wurde.

Tab. 9: Acetaldehydemissionen von Versuchsmaterialien (Vergleich chromgegerbt – chromfrei)

Additiv bzw. Versuchsmaterial	WB - Reihe	WW - Reihe
Hilfsmittel 1	2,53	0,73
Hilfsmittel 2	2,04	0,60
Hilfsmittel 3	1,99	0,48
Hilfsmittel 4	2,11	0,19
Hilfsmittel 5	4,58	3,05
Hilfsmittel 6	4,34	3,37
FILK-Versuchsmaterial C1	0,54	-
FILK-Versuchsmaterial C2	-	0,18

Angaben in µg je Kartusche, Standardversuchsbedingungen

Die Ergebnisse in Tab. 9 zeigen, dass bei gleichem Hilfsmittel und bei gleicher Technologie eine chromfreie Gerbung mittels Glutardialdehyd die Acetaldehydemission im Vergleich zur Chromgerbung mindert. Dabei gibt es aber Überschneidungen, so dass es grundsätzlich auch möglich ist, dass chromgegerbte Leder weniger Acetaldehyd emittieren als chromfreie. Eine Chromgerbung als Nachgerbung führt im Vergleich zum chromfreien, nicht nachgegerbten Vergleichsmaterial zu einer Erhöhung der Acetaldehydemission. Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die Art der Vernetzung der Triplehelices in den Kollagenstrukturen des Leders die Intensität der Acetaldehydemission maßgeblich bestimmt und dass auf dieser Strukturebene die Quelle der Acetaldehydemission zu suchen ist.

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Art der Vernetzung wurden reine Wetblue- und Wetwhite-Proben untersucht. Im Rahmen dieser Untersuchungen sind 5 verschiedene Wetwhite und 12 verschiedene Wetblue getestet worden. Wie in Tab. 9 bei den Versuchsledern lag der Durchschnittswert bei den Wetwhite-Proben (0,40 +/- 0,20 µg je Kartusche) deutlich unter dem der Wetblue-Proben (1,20 +/- 0,70 µg je Kartusche), wobei zwei Überschneidungen registriert werden konnten, d. h. zwei Wetblue-Ergebnisse lagen unterhalb der zwei höchsten Wetwhite-Ergebnisse. Geht man davon aus, dass reale Wetblue oder Wetwhite Fette, Tenside oder andere oxidativ empfindliche Substanzen enthalten, ist die Betrachtung der jeweils niedrigsten Resultate von Interesse. Diese wurden bei zwei extra sauber hergestellten Materialien erhalten, die als Ausgangsprodukt für spezielle Versuchsreihen dienen. So enthielten sie keine nachweisbaren Mengen Fett und mittels der Emissionsmessmethoden VDA 277 und VDA 278 (Thermodesorption) konnten keine flüchtigen

Substanzen nachgewiesen werde. Beim Wetwhite lag der Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze (<0,05 µg je Kartusche), der Wetblue-Wert war mit 0,14 µg je Kartusche auch vergleichsweise niedrig, aber immer noch deutlich oberhalb des Wetwhite-Wertes. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die eher kovalenten Bindungen bei der Glutarialdehydgerbung eine Acetaldehydemission des entsprechenden Leders im Vergleich zu Ledern, die mit der eher auf koordinativen Bindungen beruhenden Chromgerbung hergestellt werden, erniedrigt. Chromfreie Leder werden daher tendenziell niedrigere Acetaldehydemissionen aufweisen als Chromleder. Die Auswahl der Hilfsstoffe beeinflusst dabei die Intensität dieser Emissionen, so dass es im Einzelfall durchaus möglich ist, dass ein chromfreies Leder höhere Acetaldehydemissionen zeigt als ein chromgegerbtes.

Da die Technologie offensichtlich auf die Ausprägung der Acetaldehydemission einen entscheidenden Einfluss ausübt, wurde versucht, Leder gleicher Artikelnummer, aber an unterschiedlichen Standorten einer Gerberei gefertigt, miteinander zu vergleichen. Es ist gelungen, zwei Ledertypen, die jeweils an drei verschiedenen Produktionsstätten hergestellt wurden, zu erhalten. Die jeweils drei Muster sind optisch nicht unterscheidbar. Die Ergebnisse (Tab. 10) zeigen eine Konsistenz innerhalb eines Artikels. Die Werte liegen jeweils im gleichen Bereich, es wurde kein Ausreißer festgestellt. Die Schwankungen liegen unterhalb der an einem Leder möglichen (s. auch Tab. 4). Die Ergebnisse lassen vermuten, dass ein einheitlicher Produktionsstandard bei der Herstellung eines Fertigladers auch an verschiedenen Standorten zu einem einheitlichen Niveau der Acetaldehydemission führt.

Tab. 10: Acetaldehydemission eines Leders in Abhängigkeit vom Produktionsort (µg je Kartusche)

	Leder 1	Leder 2
Standort 1	0,31	0,36
Standort 2	0,24	0,33
Standort 3	0,37	0,32

Weil die Art der Vernetzung durch den Gerbvorgang eine entscheidende Rolle für die Intensität der Acetaldehydemission spielt, wurde an einer Rohhaut geprüft, ob diese ebenfalls bereits ein Potenzial zur Acetaldehydemission besitzt. Dazu wurden drei Teile Rohhaut in unterschiedlicher Intensität geäschert. Auf diese Weise sollte herausgefunden werden, inwieweit durch eine unvollständige Äscherung, d. h. durch Verbleiben von Restmaterial aus Fetten und Haaren als oxidationsempfindliche organische Verbindungen die Acetaldehydemission verändert wird. Die in Tab. 11 dargestellten Ergebnisse zeigen ein natürliches Potenzial der Rohhaut zu einer Acetaldehydemission, wobei das Vorhandensein von anderen organischen Materialien zunächst keinen Einfluss auf dieses Potenzial hat. Restfette und Resteiweiße sind unter Laborbedingungen offenbar bei einer einfachen Temperaturbehandlung auf 65 °C oxidationsstabil. Dieses Ergebnis unterstützt die oben aufgestellte These, dass die Acetaldehydemission ihre Ursache in der Kollagenstruktur hat, das Potenzial dazu somit aus der speziellen Kollagenstruktur der Haut, für Leder in der praktischen Anwendung ist das eine Rinderhaut, kommen muss.

Tab. 11: Acetaldehydemission von Rohhäuten

	µg je Kartusche
Rohhaut ungeäschert	0,32
Rohhaut geäschert (Standard)	0,33
Rohhaut intensiv geäschert	0,36

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die Quellen einer Acetaldehydemission von Leder bereits im Ausgangsmaterial zu finden sind. Die Verarbeitungsstufen sowie die verwendeten Hilfsmittel beeinflussen die Intensität dieser Emission. Als weiterer wichtiger Punkt ist natürlich eine Betrachtung der Temperaturabhängigkeit zu sehen. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Ledern unter Einbeziehung einer FLEC-Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen getestet. An zwei ausgewählten Beispielen zeigt Tab. 12 die Ergebnisse dieser Tests. Zunächst ist festzustellen, dass unterhalb der 65 °C praktisch keine Acetaldehydemission nachweisbar ist. Das Leder 2 in der Tabelle war das einzige, das bei 40 °C überhaupt eine Acetaldehydemission über Nachweis- und Bestimmungsgrenze gezeigt hatte. Die Untersuchungen mit der FLEC wurden darüber hinaus sowohl mit trockener als auch mit wasserdampfgesättigter Luft durchgeführt. Eine weitere Erhöhung der Temperatur über die 65 °C hinaus führte dann erwartungsgemäß auch zu höheren Emissionswerten beim Acetaldehyd.

Tab. 12: Temperaturabhängigkeit der Acetaldehydemission (µg je Kartusche)

TEMPERATUR	LEDER 1	LEDER 2
Raumtemperatur – FLEC	< 0,05	< 0,05
Raumtemperatur - µ-Chamber	< 0,05	< 0,05
40 °C - µ-Chamber	< 0,05	0,10
65 °C - µ-Chamber	0,24	0,45
80 °C - µ-Chamber	0,59	0,79

Messzeit: 1 h; Luftdurchfluss µ-Chamber: 50 ml/min; Luftdurchfluss FLEC: 100 ml/min

Das Fehlen einer Acetaldehydemission bei einer Versuchstemperatur von 40 °C wirft ebenfalls die Frage nach der Herkunft des Acetaldehyds im Ledermaterial auf. 40 °C liegen deutlich über der Siedetemperatur des Acetaldehyds (20,2 °C), selbst die eingestellte Labor-Raumtemperatur von 21 °C liegt knapp darüber. Auch wenn adsorptive Effekte im Leder angenommen werden müssen, sollte bei Temperaturen oberhalb 20 °C, also oberhalb der Siedetemperatur des Acetaldehyds freier Acetaldehyd nachweisbar sein. Auch diese Ergebnisse weisen daher in die Richtung, dass der Acetaldehyd nicht als Molekül im Ledermaterial vorhanden ist, sondern unter thermischer Aktivierung entsteht.

Als nächster Punkt wurde geklärt, inwieweit die Hilfsstoffe die Acetaldehydemission beeinflussen. Zur Klärung dieser Fragestellung sind Hilfsstoffe direkt auf die Emission von Acetaldehyd untersucht

worden. Danach wurden mit diesen Hilfsstoffen Versuchsleder hergestellt. Diese Versuchsleder auf Wetbluebasis enthielten nur diesen einen Hilfsstoff. Auf diese Weise war ein direkter Vergleich der Hilfsstoffe untereinander in ihrer Wirkung auf die Acetaldehydemission von Leder gegeben. Tab. 13 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Der Unterschied zwischen Hilfsstoff 1 und Hilfsstoff 2 liegt in der Anwesenheit eines Antioxidans. Eine Charge des Hilfsstoffes wurde geteilt und in die eine Hälfte wurde das Antioxidans Irganox 1135 eingebracht. Es zeigte sich, dass es durchaus Hilfsstoffe gibt, die bei separater Untersuchung Acetaldehyd emittieren. Allerdings gibt es keinen Zusammenhang zwischen diesem primären Potenzial und einer Acetaldehydemission am realen Leder. Gleiches gilt für das Vorhandensein von Antioxidantien. Während der Herstellung werden im Material Leder selbst keine chemischen Strukturen erzeugt, die bei Temperatureinwirkung unter den schwach oxidativen Bedingungen der Atmosphäre Acetaldehyd freisetzen, so dass ein Antioxidationsmittel in Bezug auf die Acetaldehydemission keine Wirkung zeigen kann. Der trotzdem nachgewiesene Acetaldehyd muss also entweder durch Reaktionen ohne Änderung der Oxidationszahl bzw. durch reduktive Vorgänge entstanden sein. Die Hilfsmittel als solche verursachen primär keine Acetaldehydemission, beeinflussen aber deren Intensität im Endprodukt.

Tab. 13 : Vergleich Acetaldehydemission: Hilfsstoff – Versuchsleder mit Hilfsstoff (μg je Kartusche)

	20 mg Hilfsmittel	Versuchsleder mit Hilfsmittel
Hilfsmittel A (ohne Antioxidans)	< 0,1	0,16
Hilfsmittel B (mit Antioxidans)	< 0,1	0,21
Hilfsmittel C	0,40	< 0,1
Hilfsmittel D	0,12	< 0,1
Hilfsmittel E	< 0,1	0,23

Acetaldehyd kann durch oxidativen Abbau von organischem Material gebildet werden. Zur Klärung dieses Potenzials wurden verschiedene Ledermaterialien oxidativem Stress ausgesetzt. Wie im Abschnitt 6 erläutert, bestand die Lagerung der Prüfkörper standardmäßig darin, in Aluminiumfolie eingewickelt in einem klimatisierten Raum zu liegen. Die oxidativen Stressoren wurden nun auf drei verschiedene Art und Weisen realisiert:

1. Offene Lagerung im klimatisierten Labor ohne Sonnenlichtkontakt
2. Offene Lagerung im klimatisierten Labor mit Sonnenlichtkontakt
3. Heißlichtalterung (ISO 105-B06, 3 Zyklen)

In einem ersten Schritt wurden die Leder vergleichend untersucht, d. h. ein Teil der Proben wurde standardmäßig verpackt gelagert, der andere Teil unter oben beschriebenem Punkt 1 für 90 d. Bei allen Untersuchungen lag der Emissionswert bei der offen gelagerten Probe deutlich höher als der der standardmäßig verpackt gelagerten. Die unterschiedlichen Werte sind dabei reversibel darstellbar. An dem Fallbeispiel Versuchsleder C2 soll dies erläutert werden (Angaben in μg je Kartusche): Der Ausgangswert, also der Wert von verpackt gelagertem Material lag bei 0,33 (0,28; 0,38), der Wert der offen gelagerten Probe bei 0,73 (0,71; 0,75). Werden die offen gelagerten Proben wieder verpackt, so sinkt bereits nach 7 d der Wert wieder merklich auf 0,59 (0,57; 0,61) ab. Offensichtlich ist die Acetaldehydemission – immer unter der Maßgabe der thermischen Aktivierung bei 65 °C während der Analyse – auch bei isothermer Lagerung stark von der Abschirmung der Oberfläche von der Atmosphäre abhängig. Die Reversibilität dieser Eigenschaft lässt darauf schließen, dass es sich bei diesem Effekt weniger um einen Einfluss der Umgebungsbedingungen, als um einen Effekt handelt,

der durch die Einstellung spezieller chemischer Gleichgewichte an der Materialoberfläche entsteht. Zur weiteren Betrachtung wurden nun verschiedene Leder den oben genannten oxidativen Stressoren der Punkte 2 und 3 ausgesetzt. Der zweite Punkt stellt zwar eine nicht genormte Verfahrensweise dar, doch die Erfahrung aus Reklamationsfällen zeigt, dass Prüfverfahren nicht immer die realen Verhältnisse nachstellen können. Außerdem stellt dieser Versuchsaufbau den Worst Case realer Verhältnisse dar: Die Proben wurden auf einem Fensterbrett Richtung Südosten direkt hinter die Glasscheibe des Fensters gelagert. Tab. 14 zeigt eine Auswahl der erzielten Ergebnisse. Bei den Versuchsledern handelt es sich um wetbluebasierte Materialien, die mit jeweils einem Hilfsmittel analog der Materialien in Tab. 13 hergestellt wurden, wobei die Versuchsleder 1 bis 5 denen in Tab. 13 entsprechen. An dieser Stelle wurden zwei Anilinleder in die Untersuchungen mit einbezogen. Da diese keine Zurichtung enthalten, sollten an ihnen die vorausgesagten oxidativen Vorgänge intensiver sein als bei einem Automobilleder mit Zurichtung. Gestützt wird diese Annahme dadurch, dass Leder bei normaler Lagerung im Raum ausbleichen. Dieses Ausbleichen ist eine Folge oxidativer Zersetzungsreaktionen, in deren Folge auch Acetaldehyd freigesetzt wird. Der Anstieg der Acetaldehydemission dieser beiden Probenmaterialien sollte daher intensiver sein als der der Versuchsmaterialien und der des Automobilleders.

Tab. 14: Acetaldehydemission in Abhängigkeit von den Lagerbedingungen (μg je Kartusche)

Bezeichnung	Lagerung verpackt	Lagerung offen nach Punkt 1 (90 d)	Lagerung offen nach Punkt 2 (90 d)	Lagerung nach ISO 105-B06, 3 Zyklen
Anilinleder 1	0,3	-	5,2	-
Anilinleder 2	0,3	-	6,8	-
Wetblue	1,45	1,75	-	-
Versuchsleder 1	0,16	0,52	2,53	5,60
Versuchsleder 2	0,21	0,48	1,51	1,71
Versuchsleder 3	<0,1	-	1,38	0,90
Versuchsleder 4	<0,1	-	0,73	0,28
Versuchsleder 5	0,23	0,34	0,47	-
Versuchsleder 6	1,00	-	4,42	-
Automobilleder	0,45	1,07	1,44	4,02

Die Ergebnisse belegen einen signifikanten Anstieg der Acetaldehydemission durch oxidative Abbaureaktionen im Leder. Die unter praktischen Gesichtspunkten verwendete nicht genormte offene Lagerung auf einem Fensterbrett führt zu analogen Ergebnissen wie die künstliche Heißlichtalterung gemäß ISO 105-B06, wobei die Quantität des einsetzenden Effektes unterschiedlich sein kann. Die Annahmen bezüglich der stärkeren Erhöhung der Acetaldehydemission bei den Anilinledern haben sich bestätigt. In jedem Fall führt bereits eine offene Lagerung ohne direkte UV-Licht-Beanspruchung zu einer Erhöhung des Potenzials einer Acetaldehydemission. Allerdings ist diese Erhöhung auch unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Reversibilität des Vorganges nicht auf oxidative Prozesse zurückzuführen. Unterstützt wird diese Annahme dadurch, dass das Versuchsleder 2 (Hilfsmittel mit Antioxidans) keine signifikant niedrigere Acetaldehydemission zeigt als das analoge Versuchsleder 1 ohne Antioxidans. Es ist daher davon auszugehen, dass die höheren Acetaldehydemissionen bei der offenen Lagerung ohne direkte UV-Licht-Beanspruchung auf andere Gleichgewichtseinstellungen in

der Molekularstruktur der unmittelbaren Materialoberfläche zurückzuführen sind. Dagegen führt eine direkte UV-Licht-Belastung zu oxidativen Abbaureaktionen, die als ein Endprodukt Acetaldehyd ergeben. Bei dieser Erhöhung des Potenzials der Acetaldehydemission wirkt dann ein beigefügtes Antioxidans gemäß seiner Bestimmung erniedrigend auf die Emission im Allgemeinen und im Speziellen auch auf die des Acetaldehyds. Entsprechend liegen die Werte der Acetaldehydemission bei Versuchsleder 2 (mit Antioxidans) deutlich niedriger als die des Versuchsleders 1 (ohne Antioxidans).

Acetaldehydemissionen, die bei 65 °C nach wenigen Stunden zum Erliegen kommen, regenerieren sich bei Lagerung unter Normalbedingungen. Der Unterschied zwischen den Bedingungen in der μ -Chamber und den Laborbedingungen ist die Luftfeuchte, denn die μ -Chamber wird mit trockener Luft gespült. Die Luftfeuchte sollte daher ein starker Einflussfaktor auf die Acetaldehydemission sein, zumal Leder in allen Verarbeitungsstufen von der Rohhaut bis zum Fertgleder Wasser enthält. Deshalb wurden nun verschiedene Probematerialien diesbezüglich untersucht, wobei nun auch andere Kollagenmaterialien einbezogen wurden (Tab. 15).

Tab. 15: Abhängigkeit der Acetaldehydemission von der Luftfeuchte (μg je Kartusche)

Bezeichnung	Ausgangswert trocken	Art der Befeuchtung	
		Variante feucht	Variante Dampf
Kollagenvlies synthetisch	<0,1	1,18	0,42
Gelatine	0,17	0,85	-
Rohhaut	0,36	2,01	0,94
Automobilleder 1	0,92	8,09	13,1
Automobilleder 2	0,94	3,01	-
Polsterleder 1	1,04	-	1,94
Polsterleder 2	0,14 (40 °C)	0,17 (40 °C)	-
Polsterleder 2	< 0,05	< 0,05 (30°C)	-

Die Feuchtigkeit in der μ -Chamber wurde auf zwei verschiedene Arten realisiert. Zum ersten wurden 2 ml Wasser vor Messbeginn auf das Leder gespritzt (in Tab.15 „Variante feucht“), zum zweiten wurde in die μ -Chamber ein kleines Becherglas mit etwa einem Milliliter Wasser eingebracht, so dass in der Kammer eine gesättigte Wasserdampfatosphäre realisiert wurde (in Tab. 15 „Variante Dampf“). Die Ergebnisse von Tab. 15 bestätigen, dass die Luftfeuchte eine entscheidende und intensitätsmäßig eine erhöhende Rolle bei der Acetaldehydemission von Leder spielt. Gleichzeitig kann diese Erkenntnis auf grundsätzlich alle Kollagenmaterialien ausgeweitet werden. Dies bestätigt die im Abschnitt 6 getroffenen Aussagen, dass die Acetaldehydemission über den Vernetzungsgrad und über die primäre Struktur des Lederpolymers Kollagen ursächlich bestimmt wird. Weiterhin wird deutlich, dass die Wirkung der Luftfeuchtigkeit nur bei Temperaturerhöhung einsetzt (s. die Ergebnisse bei 30 und 40 °C des Polsterleders 2), mithin die thermische Aktivierung unbedingt nötig ist.

Die mit trockener Luft durchgeführte Emissionsanalyse führt nach wenigen Stunden zum Erliegen der Acetaldehydabgabe. In dieser Zeit ist das Material getrocknet worden. Zugeführte Feuchtigkeit hingegen führt zu einer Erhöhung der Acetaldehydabgabe. Daher sollte eine Trocknung des Materials vor der Analyse die Acetaldehydemission verringern. Zur Bestätigung dieser These wurden

verschiedene kollagenhaltige Probenmaterialien vor der Analyse mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxid getrocknet. Außerdem wurden zwei Leder in einer Stickstoffatmosphäre gelagert. Die Versuchsdurchführung war eine Lagerung im Exsikkator über 72 h, wobei dann die Prüfstücke sofort in die μ -Chamber überführt wurden, so dass adsorptive Effekt aus der Umgebungsluft weitgehend ausgeschlossen werden können. Tab. 16 zeigt die grundlegenden Ergebnisse. Die Hypothese, dass eine Trocknung des Materials die Acetaldehydemission erniedrigen würde, konnte nicht bestätigt werden. Im Gegenteil, die Trocknungsprozesse führten zu einer noch drastischeren Erhöhung der Acetaldehydabgabe als eine Befeuchtung. Die Intensität der Erhöhung ist nicht abhängig von der Intensität der Trocknung, sondern wiederum von der Struktur des kollagenhaltigen Materials. Die Wirkung auf die Acetaldehydemission des Kollagenvlieses, bei dem die natürliche Hautstruktur nicht mehr vorhanden ist, ist deutlich niedriger als bei den anderen Probenmaterialien, und bei denen wiederum korrespondieren das Wetblue und das wetbluebasierte Automobilleder sowie das Wetwhite mit der Rohhaut. Auch nach dieser Behandlung stellt sich nach einer gewissen Ruhezeit unter normalen Laborbedingungen der Ausgangszustand wieder ein. So wurde beim Automobilleder bei der über Calciumchlorid getrockneten Probe nach drei Tagen ein Wert von 0,73 μg Acetaldehyd je Kartusche gemessen. Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass ein Eingriff in den Feuchtehaushalt von kollagenhaltigen Materialien und darauffolgende thermische Anregung die Acetaldehydemission stark ansteigen lässt. Dieser Vorgang ist reversibel, wenn sich die Umgebungsbedingungen wieder normalisieren.

Tab. 16: Acetaldehydemission nach Trocknungsschritten (μg je Kartusche)

Bezeichnung	Ausgangswert	Lagerung unter Stickstoff	Lagerung über Calciumchlorid	Lagerung über Phosphorpentoxid
Rohhaut	0,36	-	17	13
Wetblue	1,45	-	70	72
Wetwhite	0,31	-	13	14
Kollagenvlies	< 0,1	-	0,97	0,24
Möbelleder	0,45	30	-	-
Automobilleder	0,92	34	173	102

Die starke Änderung der Acetaldehydemission aus kollagenhaltigen Materialien durch Eingriff in den Feuchtehaushalt wirft erneut die Frage nach der stofflichen Herkunft des Acetaldehyds auf: Liegt es in freier Form vor oder wird es neu gebildet? Die oben beschriebenen Ergebnisse hinsichtlich der Regeneration weisen in Richtung Neubildung. Um der Beantwortung der Frage näher zu kommen, wurden Ledermaterialien in einem Exsikkator einer acetaldehydhaltigen Atmosphäre ausgesetzt. Dazu wurde ein Milliliter reiner Acetaldehyd in ein Becherglas überführt und in den Exsikkator gestellt. Über die Gasphase nahmen die Ledermaterialien den Acetaldehyd auf. Die Verweilzeit in diesem Exsikkator betrug zehn Stunden. Danach wurden die Probenmaterialien eine Woche bei Raumtemperatur (21 °C, 50 %RH) gelagert, im Anschluss wurde die Acetaldehydemissionsmessung vorgenommen. Erwartungsgemäß lagen die Werte deutlich über denen der unbehandelten Vergleichsproben. Dies bedarf keiner weiteren Betrachtung. Interessant war aber, dass sich in jedem Fall - untersucht wurden die Materialien säurelösliches Kollagen, unzugereichtes, nach FILK-Oberlederrezepitur hergestelltes Leder und ein Automobilleder - Crotonaldehyd (2-Butenal) gebildet hatte, teilweise als intensivster Peak im jeweiligen HPLC-Chromatogramm. Dabei spielen quantitative Effekte zunächst erst einmal

keine Rolle. Wichtig ist der Fakt der Crotonaldehydbildung. Dieser Aldehyd entsteht aus Acetaldehyd. In der technischen Synthese wird Acetaldehyd bei milden Temperaturen mit verdünnter Natronlauge umgesetzt, wobei in einer Aldolkondensation 3-Hydroxybutanal (Acetaldol) entsteht. In einem zweiten Schritt reagiert dieser mit Essigsäure zu Crotonaldehyd. In einem verarbeiteten Leder gibt es immer freie Essigsäure und als aminosäurebasiertes Makromolekül besitzt Kollagen natürlich neben sauren auch basische Zentren. Die Crotonaldehydbildung ist also erklärbar. In Anwendung dieser Ergebnisse müsste demnach freier Acetaldehyd in Leder eine gewisse Crotonaldehydbildung hervorrufen. In der Praxis aber emittiert Automobilleder kein Crotonaldehyd.

Weiterhin wurde in Tab. 6 gezeigt, dass Leder nach drei Stunden bei 65 °C kein Acetaldehyd mehr emittiert. Wird aber nach Ablauf dieser Zeit ein kleines Becherglas mit Wasser in die μ -Chamber gestellt, mithin also eine gesättigte Wasserdampfatosphäre realisiert, so kann erneut eine Acetaldehydemission, deren Intensität wieder in der Größenordnung des Ausgangswertes liegt, induziert werden. Mit Hilfe des vorliegenden Datenmaterials lassen sich derzeit allerdings keine exakten quantitativen Aussagen ableiten. Für die Erklärung der Acetaldehydemission ist die qualitative Aussage der Induzierung einer Acetaldehydemission durch Wasserzufuhr ausreichend. Diese und das Fehlen von Crotonaldehyd bei Emissionsmessungen an Leder untersetzen die oben getroffene Aussage, dass der Acetaldehyd nicht frei oder in einem Reservoir in definierter Menge im Leder vorliegt, sondern durch die Aktivierung während der Emissionsanalyse stets neu gebildet wird.

Die in den Tabellen 15 und 16 dargestellten Ergebnisse werfen darüber hinaus eine weitere Frage auf, nämlich die, ob auch andere polymere Werkstoffe Acetaldehyd emittieren? Aus diesem Grunde wurden auch von anderen Polymeren Proben genommen und entsprechend untersucht. Bei diesen Materialien wurden aus Folien bzw. flächigen Stücken Probekörper mit einem Durchmesser von 6 cm gestanzt oder es wurden 2 g Granulat verwendet (Tab. 17).

Tab. 17: Acetaldehydemission von Polymeren (μg je Kartusche)

Bezeichnung	Ausgangswert	Lagerung über Wasser	Lagerung über Calciumchlorid	Lagerung über Phosphorpentoxid
Polyamid	0,14	0,20	0,20	-
Polylactid	< 0,1	0,27	-	-
Polyester	< 0,1	0,76	<0,1	< 0,1
Polypropylen 2 g	< 0,1	< 0,1	<0,1	-
PVC-weich	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Holz	3,80	-	-	-
Pappe	0,28	-	-	-
Zurichtung (Polyurethan)	< 0,1	0,36	-	-

Es zeigt sich, dass von Natur aus wasserhaltige Polymere analog Leder / Kollagen ein Potenzial zur Acetaldehydemission bei thermischer Anregung besitzen. Eine Wirkung von Trocknungsmitteln kann nicht festgestellt werden. Das entspricht der Erkenntnis, dass diese Polymere Wasser nicht zur strukturellen Stabilisierung benötigen. Polare Polymere wie Polyester und Polyurethan, das als auf Aluminiumfolie applizierte Lederzurichtung eingesetzt wurde, emittieren Acetaldehyd in Gegenwart von Wasser. Unpolare Polymere wie PVC oder Polypropylen emittieren generell kein Acetaldehyd. Insgesamt legen die Untersuchungen nahe, dass die Anwesenheit von Wasser an der Oberfläche

polarer Polymere bei thermischer Aktivierung dazu führt, dass an Fehlstellen oder sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen Acetaldehyd freigesetzt wird bzw. werden kann.

8. Vergleichende Untersuchungen mit anderen naturbasierten Materialien

Es wurden folgende Proben untersucht: Pappe, Holz (beides s. Tab. 17) sowie Apfel und Apfelsine. Dazu wurden Scheiben von 6 cm Durchmesser und einer Stärke von ca. 2 mm präpariert. Die Apfelsinen- und Apfelscheiben wogen etwa 7 g und hatten einen Wassergehalt von 90 %. Eine entsprechende Lederprobe wog etwa 2,5 g und hatte einen Wassergehalt von ca. 10 %. Ein durchschnittlicher Acetaldehydwert bei einer Lederprobe liegt bei ca. 1 µg Acetaldehyd. Die Ergebnisse für die trocken erscheinenden Materialien Holz und Pappe zeigt Tab. 17. Sie liegen im Bereich von Lederproben.

Völlig andere Ergebnisse wurden mit Apfel und Apfelsine erhalten. Aus den beschriebenen Scheiben emittierten zwischen 90 und 240 µg Acetaldehyd. Bei 40 °C konnten bei der Apfelsine immer noch 40 µg Acetaldehyd nachgewiesen werden, und bei 21 °C 25 µg (Apfelsine) bzw. 16 µg (Apfel). Auch lagen die Ergebnisse von Wiederholungsmessungen an der gleichen Scheibe in der gleichen Größenordnung, so dass von einem langanhaltenden Emissionspotenzial für Acetaldehyd ausgegangen werden muss.

Aus einer luftgetrockneten Scheibe Apfel emittierten nach einer Trocknungszeit von 90 d nur noch 7 µg Acetaldehyd. Das zeigt die enorme Bedeutung des Wassers in den natürlichen Polymeren für eine Acetaldehydemission. Insgesamt zeigen die Versuche, dass natürliche Polymere, insbesondere diejenigen, die auf Zellstrukturen basieren, wesentlich größere Mengen Acetaldehyd emittieren als Leder. Bei Obst liegt der Unterschied oberhalb von zwei Zehnerpotenzen. Im Gegensatz zu Leder, das bei normalen Raumtemperaturen praktisch kein Acetaldehyd emittiert, werden beim Umgang mit Äpfeln und Apfelsinen erhebliche Mengen Acetaldehyd inhalativ wie oral aufgenommen.

9. Zusammenfassung

Es wurden die Ursachen und Einflussfaktoren der Acetaldehydemission von Leder untersucht. Die Vergleichsgröße bei der Beurteilung der Acetaldehydemission waren die Bedingungen der Emissionstests in der Emissionskammer während des Sommertests von BMW und anderer Emissionskammertests. Die Standardversuchstemperatur betrug 65 °C. Die Versuche wurden auf der Basis der DIN EN ISO 12219-3 mit der µ-CTE[®] (µ-Chamber) von Markes durchgeführt.

Vergleichend zu den Basisuntersuchungen (DIN EN ISO 12219-3) wurden verschiedene Emissionsmessungen (VDA 275, VDA 277, VDA 278 – VOC-Lauf) durchgeführt. Entsprechend den normativen Grundlagen wurden dafür ausschließlich Automobilfertgleder verwendet. Bei diesen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass mittels der VDA 275 für Acetaldehyd keine Prognosen für die Höhe der Emission in der Emissionskammer abgeleitet werden können. Weiterhin bestehen keinerlei Zusammenhänge zwischen Acetaldehyd- und Formaldehydemission. Ebenfalls bestehen keine Zusammenhänge zwischen Acetaldehydemission und Ergebnissen von VOC-Emissionsmessungen (VDA 277, VDA 278 – VOC-Lauf). Das gilt auch für die Ergebnisse der Emissionsmessungen allgemein: Aus dem VDA 277-Resultat kann nicht auf die Höhe des Ergebnisses des VOC-Laufes der VDA 278 geschlossen werden.

Untersuchungsgegenstand waren Leder verschiedener Anwendungen (Polsterleder, Automobilleder, Täschnerleder), deren Vorprodukte (Rohhaut, Wetblue, Wetwhite) und Kollagenvlies. Vergleichende Untersuchungen wurden mit synthetisch hergestellten Polymeren (Polypropylen, Polyamid, Polylactid,

PVC, Polyester, Polyurethan) und naturbasierten Materialien (Holz, Pappe, Obst (Apfel, Apfelsine)) durchgeführt.

Das Potenzial zu einer Acetaldehydemission ist in der natürlichen Struktur der Haut gegeben. Das Polymer Kollagen als Hauptbestandteil liegt dort in Form von Triplehelices vor, die durch den Gerbvorgang miteinander vernetzt sind. Ergänzt wird diese Struktur durch Wasser, welches in verschiedener Stärke gebunden ist und eine strukturstabilisierende Funktion ausübt. Die nachfolgenden Aussagen gelten daher grundsätzlich für alle Ledermaterialien von der Rohhaut bis zum Fertigleder, Unterschiede gibt es nur in den Ausprägungen der Effekte.

Es gibt eine klare Temperaturabhängigkeit. Untersuchte Temperaturen waren 21 °C, 30 °C, 40 °C, 65 °C und 80 °C. Unterhalb 65 °C zeigten nur einzelne Leder Acetaldehydemissionen oberhalb der Bestimmungsgrenze, bei weiterer Temperaturabsenkung konnten ab 30 °C keine nachweisbaren Acetaldehydemissionen festgestellt werden. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 80 °C nimmt die Acetaldehydemission zu. Bei Messungen an einem Material können auch bei direkt nebeneinander liegenden Prüfstücken Schwankungen des Messwertes von 15 bis 20 % auftreten, wobei es immer auch einzelne Ausreißer geben kann.

Unter den Versuchsbedingungen in der μ -Chamber (Standardversuchstemperatur 65 °C, trockene Luft) wird der Großteil des Acetaldehyds in der ersten Stunde emittiert. Spätestens nach drei Stunden wird Emissionsfreiheit realisiert. Durch Lagerung unter normalen Raumbedingungen regeneriert sich das Material wieder und bei erneuter Messung wird wieder genauso viel Acetaldehyd emittiert wie beim ersten Durchgang. Dieser Regenerationsvorgang ist im Normalfall nach spätestens 24 h abgeschlossen. Das gilt auch, wenn Proben vor der ersten Messung länger getempert wurden (bis zu 14 Tagen).

Unter normalen Umweltbedingungen bei Raumtemperatur und gegebener Luftfeuchtigkeit strukturiert sich das Ledermaterial unter Einbeziehung von Wasser so, dass bei thermischer Energiezufuhr Acetaldehyd emittiert wird. Wird in diese Struktur mittels Trocknungsschritten (Calciumchlorid bzw. Phosphorpentoxid) oder zusätzlicher Wasserzufuhr eingegriffen, erhöht sich die Acetaldehydemission drastisch, wobei Trocknungsschritte intensiver wirken als eine Wasserzufuhr.

Während der Lederherstellungsprozesse gibt es keine direkten und einfachen Möglichkeiten, das Emissionspotenzial des Fertigproduktes hinsichtlich Acetaldehyd zu beeinflussen. Trotzdem können einige tendenzielle Aussagen gemacht werden. Zunächst ist festzustellen, dass es keinen charakteristischen Verlauf dieses Emissionspotenzials von der Rohhaut bis zum Fertigleder gibt. Die Acetaldehydemissionen können in dieser Reihe sowohl steigen als auch sinken. Das Potenzial für eine Acetaldehydemission aus Leder hängt auch von der Art der Vernetzung der Triplehelices in der Kollagenstruktur, also von der Art der Gerbung, ab. Wetwhitebasierte Leder emittieren durchschnittlich weniger Acetaldehyd als wetbluebasierte, aber es gibt auch wetbluebasierte Fertigleder mit niedrigerer Acetaldehydemission als wetwhitebasierte, da die Lederhilfsmittel einen indirekten Einfluss auf die Intensität der Acetaldehydemission haben, wobei es keine Zusammenhänge zwischen einer direkten Acetaldehydemission des Hilfsmittels und der des Fertigleders gibt. Daraus abgeleitet ergibt sich für zukünftige Forschungsarbeiten, den Nachweis zu erbringen, ob die chemische Struktur der Lederhilfsmittel reproduzierbar das Emissionspotenzial von Leder für Acetaldehyd beeinflussen kann oder nachzuweisen, dass das nicht möglich ist.

Außer vom Herstellungsprozess wird die Acetaldehydemission von Leder auch maßgeblich von dessen Lagerung beeinflusst. Wird das Leder direkt aus der Verpackung genommen und geprüft, liegt die Acetaldehydemission deutlich unter der nach einer offenen Lagerung unter Laborbedingungen in einem Innenraum. Verbunden mit der oben erwähnten starken zeitlichen Abhängigkeit sowie den

größeren Schwankungen innerhalb eines Leders führt das dazu, dass Emissionskammermessungen mit ihren flächen- oder volumenbezogenen Messgrößen ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \times \text{h}$, $\mu\text{g}/\text{m}^3$), die häufig als Einzelmessungen durchgeführt werden, zu stark zufälligen Ergebnissen führen. Weiterhin führt eine oxidative Belastung des Leders durch UV-Licht, z. B. durch direkte Sonneneinstrahlung hinter einem Fenster, zu einer starken Erhöhung des Emissionspotenzials durch oxidativen Abbau von Lederhilfsstoffen, Bestandteilen der Zurichtung oder der Kollagenmatrix.

Im Vergleich mit synthetisch hergestellten Polymeren konnte festgestellt werden, dass völlig unpolare Polymere wie PVC und Polypropylen im intakten Zustand kein Acetaldehyd emittieren, polare Polymere wie Polylactid, Polyester oder Polyurethan haben ein Emissionspotenzial hinsichtlich Acetaldehyd in Anwesenheit von Wasser, in trockener Umgebung nicht. Von Natur aus wasserhaltige Polymere wie Polyamid können auch in trockener Atmosphäre Acetaldehyd emittieren. Das gilt auch für naturbasierte Materialien wie Holz oder Pappe.

Natürliche Materialien auf Zellbasis wie Obst emittieren wesentlich größere Mengen Acetaldehyd als Leder. Bei den untersuchten Apfel- und Apfelsinenproben liegt der Unterschied bei durchschnittlich mehr als zwei Zehnerpotenzen, wobei die Emission des Acetaldehyds dort auch bei Raumtemperatur festzustellen war und bei Wiederholungsmessungen nicht merklich erniedrigt wurde.

10. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse, insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrages für industrielle Anwendungsmöglichkeiten

Die Bedeutung dieses technologie- und analytikorientierten Vorhabens liegt in der komplexen Betrachtung der Bildung und der Emission von Acetaldehyd sowie deren messtechnischer Erfassung während des gesamten Herstellungsprozesses von Leder. Die Untersuchungen erfolgten an Materialien, die nahe den technischen Maßstäben sind und ermöglichen eine direkte Umsetzung in der Industrie. Die Ergebnisse zeigen auf, dass umfassende Zwischenoptimierungen an einzelnen Additiven und Halbfabrikaten entfallen können. Durch die Wahl des Gerbverfahrens und der Hilfsstoffe kann das Emissionspotenzial von Leder hinsichtlich Acetaldehyd gesenkt werden, wobei allerdings immer der Gesamtprozess zu berücksichtigen ist. Dabei ist eine intensive Zusammenarbeit zwischen Lederhersteller und Hilfsmittelproduzent notwendig. Die im Projekt erarbeiteten Aussagen zur Emissionsanalytik stellen eine effiziente Begleitung von zukünftigen Materialentwicklungen bei Leder dar.

Neben den Gerbereien haben Hilfsmittelhersteller und Verarbeiter von Leder jetzt die Möglichkeit, schon im Entwicklungsprozess geeignete Tests hinsichtlich einer Acetaldehydemission des Fertigleders durchzuführen, um diese letztendlich in ein akzeptiertes Niveau bringen zu können. Die Endkunden haben mit den Projektergebnissen die Möglichkeit, Ergebnisse von Emissionsmessungen interpretieren zu können.

Die angestrebten Ergebnisse sind prinzipiell auf alle Arten der Lederherstellung anwendbar und liefern wichtige Impulse für Gerbereien, Hilfsmittelhersteller und Lederverarbeiter. Sie leisten einen Beitrag zur Stärkung der vorwiegend kleinen und mittelständischen Unternehmen in diesen Branchen.

Die Herstellung von Leder erfolgt vorrangig in kleinen und mittleren Unternehmen. Sie werden mit den im Vorhaben erarbeiteten Erkenntnissen in die Lage versetzt, gezielt Produkte mit definiert reduziertem Potenzial hinsichtlich Acetaldehydemission herzustellen.

Forschungseinrichtungen und Prüfeinrichtungen können darüber hinaus Analysenergebnisse besser bewerten und interpretieren und damit neue Produktentwicklungen wissenschaftlich begleiten.

11. Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises und Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die im Berichtszeitraum durchgeführten Arbeiten stellen die Umsetzung der im Forschungsantrag vorgesehenen Arbeitsschritte dar und waren für die Erreichung des Forschungsziels wichtig. Es wurden nur die Arbeiten geleistet, die unbedingt zur Erreichung des Projektziels notwendig waren. Daher ist der Aufwand angemessen. An wissenschaftlichem Personal wurden 16,56 PM eingesetzt.

Für die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens durchzuführenden Acetaldehydanalysen, aber auch die Formaldehydbestimmungen ist die dafür vorgesehene HPLC angeschafft worden.

12. Literatur

- /1/ Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung, Institut für Arbeitsschutz (IFA), Liste der krebserzeugenden, mutagenen und reproduktionstoxischen Stoffe (KMR-Liste), Stand 2013
- /2/ BMW Group Standard GS 97014-3, Emissionsmessung unter Luftwechsel in einer Prüfkammer, Oktober 2002, BMW AG Normung, 80788 München
- /3/ V.J. Feron et al., Aldehydes: occurrence, carcinogenic potential, mechanism of action and risk assessment, *Mutat. Res.* 259, 363-85 (1991)
- /4/ M. Salaspuro, Acetaldehyde: A cumulative carcinogen in humans, *Addiction* 104, 551-3 (2009)
- /5/ D.W. Lachenmeier, M. Uebelacker, K. Hensel, J. Rehn, Acetaldehyd in der menschlichen Ernährung: Ein unterschätzter Krebsrisikofaktor, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 106, 30-5 (2010)
- /6/ International Agency for Research on Cancer (IARC): IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 96, Alcoholic Beverage Consumption and Ethyl Carbamate (Urethane), Lyon (2010)
- /7/ R.L. Hall, B.L. Oser, Recent progress in the consideration of flavouring ingredients under the foodadditives amendment, III. GRAS substances, *Food technol.* 18, 151-97 (1965)
- /8/ Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA): Saturated aliphatic acyclic linear primary alcohols, aldehydes and acids, WHO Food Additives Series 40, Safety evaluation of certain food additives and contaminants, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 148-88 (1998)
- /9/ European Commission: Commission Decision of 23 February 1999 adopting a register of flavoring substances used in or on foodstuffs drawn in application of Regulation (EC) No 2232/96 of the European Parliament and of the Council of 28 October 1996 (1999/217/EC), *Off. J. Europ. Comm.* L084, 1-137 (1999)
- /10/ E. Pesis, The role of the anaerobic metabolites, acetaldehyde and ethanol in fruit ripening, enhancement of fruit quality and fruit deterioration, *Postharvest Biol. Technol.* 37, 1-19 (2005)
- /11/ L.A. Podd, J. Van Staden, The role of ethanol and acetaldehyde in flower senescence and fruit ripening – A review, *Plant Growth Regul.* 26, 183-9 (2009)
- /12/ A.A. Saquet, J. Streif, Fermentative metabolism in Jonagold apples under controlled atmosphere storage, *Eur. J. hort. Sci.* 73, 43-6 (2008)

13. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

13.1. Maßnahmen während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Rahmen		Zeitraum
Maßnahme A: Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses	Fortschrittsbericht, Diskussion, Festlegung und Abstimmung von Maßnahmen Vorstellung der Ergebnisse, die im projektbegleitenden Ausschuss mitarbeitenden Unternehmensvertreter arbeiten als Multiplikatoren	A1	Darstellung des Iststandes	11/2014
		A2	Rezepturelle und technologische Einflüsse auf die Acetaldehydemission	01/2016
		A3	Nachweis der Beeinflussung der Acetaldehydemission aus Leder, Darlegung von Vermeidungsstrategien – Kontext mit Gesamtproblematik Acetaldehyd	01/2017
		B2	Interne Institutskolloquia des FILK mit Einladungen für spezielle Kooperationspartner	05/2016
		B3	Workshop Geruch und Emissionen, Universität Kassel	03/2017
Maßnahme C: Nutzung neuer Medien zum Publizieren der Ergebnisse	Möglichst zeitnaher Ergebnistransfer	Nutzung von Homepages, Verlinkung mit anderen Webseiten		laufend

13.2. Maßnahmen nach Ende der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Rahmen		Zeitraum
Maßnahme E: Darlegung der Ergebnisse außerhalb des Fachpublikums	Vorstellung der erzielten Ergebnisse, Diskussion, Ansprache interessierter Kontakte	Innovationstag BMWi in Berlin		2018
Maßnahme F: Wissenschaftliche Publikationen in Fachzeitschriften	Wissenschaftliche Publikation der Ergebnisse, Ergebnistransfer	F1	Veröffentlichung ProLeder	ab 2018
		F2	Veröffentlichung JALCA	ab 2018
Maßnahme G: Nutzung neuer Medien zum Publizieren der Ergebnisse	Ergebnistransfer	G1	Darstellung der Ergebnisse auf der Homepage des FILK	2017
		G2	Darstellung der Ergebnisse auf anderen Homepages, Verlinkung	ab 2017
Maßnahme H: Nutzung von Weiter- bildungsveranstaltungen	Einbringen der Ergebnisse in die Weiterbildung	SKZ Seminar Emissionen im Kfz-Innenraum		ab 2017
Maßnahme I: Vorträge auf Fachveranstaltungen	Vorstellung der erzielten Ergebnisse, Diskussion, Ansprache interessierter Kontakte	I2	Würzburger Tage der Instrumentellen Analytik in der Polymertechnik	ab 2018

Die Realisierbarkeit des Planes wird als sehr gut eingeschätzt. Einige während der Projektlaufzeit geplante Aktivitäten wurden nicht durchgeführt (Vorträge vor den Fachbeirat Leder/Biopolymere, zu den Freiburger Ledertagen, zum Freiburger Kollagensymposium), da teilweise widersprüchliche Ergebnisse erst einer Ursachenforschung unterzogen werden mussten. Dagegen konnte der für nach Ende der Projektlaufzeit geplante Vortrag auf dem Workshop Geruch und Emissionen: 19 th Conference Odour and Emissions of Plastic Materials, schon gegen Ende der Projektlaufzeit durchgeführt werden.