

151 Untersuchungen zur Rohhautkonservierung aus dem Jahre 1980

151 Untersuchungen zur Rohhautkonservierung aus dem Jahre 1980

SONDERDRUCK aus LEDER- UND HÄUTEMARKT „Gerbereiwissenschaft und Praxis,,

Auszugsweise vorgetragen von W. Pauckner auf dem internationalen Kongress der Leder-, Schuh-, Rauch- und Lederwarenindustrie in Budapest, Oktober 1978.

Von W. Pauckner und K. Schmidt

Aus der Abteilung Forschung und Entwicklung der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen

In der vorliegenden Arbeit wird über systematische Untersuchungen hinsichtlich der Rohhautkonservierung mit Bakteriziden allein und im Gemisch mit wenig Salz berichtet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse zeigen auf, dass von den angewandten 6 anorganischen und 20 handelsüblichen bakteriziden Mitteln, wenn sie allein angewandt werden, keines für eine Langzeitkonservierung tauglich ist. Durch Zusatz von geringen Mengen an Salz lässt sich bei einigen Produkten eine Lagerdauer von 40 Tagen, bei einem von 100 Tagen, erreichen. Gleichzeitig wird durch den Salzzusatz die Stapelbarkeit verbessert. Hinsichtlich des Aussehens zeigen die mit Bakterizid bei der Konservierung behandelten Leder eine tiefere und unegalere Färbung an der Oberfläche, wobei sie in den Faltstreifen z. T. besonders deutlich zutage tritt.

Raw Hide Curing Investigations The following article reports on systematic investigations concerned with raw hide curing using biocides alone and mixed with a little salt. The results thereby achieved show that of the inorganic and 20 commercial biocides examined, none are suitable for longterm conservation when used on their own. The addition of amounts of salt enables a few products to attain a storage period of 40 days, and in one instance 100 days. Simultaneously, the salt addition improves the piling ability. As far as appearance, the leathers treated with biocides in curing showed a deeper, more uneven dyeing, which was particularly pronounced in the crease lines.

Études de conservation de la peau brute Le présent travail rend compte d'études systématiques en vue de conserver la peau brute à l'aide de bactéricides, seuls, ou en mélange avec très peu de sel. Les résultats obtenus montrent qu'aucun des 6 agents bactéricides minéraux ni des 20 bactéricides commerciaux ne peut assurer, s'il est utilisé seul, de conservation à long terme. Par addition de petites quantités de sel, la durée de conservation peut être portée à 40 jours quelques produits, à 100 jours mime pour lun d'entre eux. L'addition de sel améliore en même temps l'aptitude des peaux à être empilées. Quant à leur aspect, les cuirs traités aux bactéricides au Stade de la conservation présentent une teinture plus profonde et moins régulière en surface, particulièrement visible le long des pliures.

Estudio sobre la conservación de la piel en bruto En el presente trabajo se informa sobre estudios

realizados desde el punto de vista de la conservación de la piel en bruto con bactericidas solos y en mezcla con poca sal. Los resultados obtenidos muestran que, de los 6 productos inorgánicos y los 20 bactericidas comerciales empleados, ninguno de ellos es apto para una conservación de larga duración cuando se emplean solos. Mediante adición de escasas cantidades de sal se puede conseguir con algunos productos una duración de almacenamiento de 40 días y con otros un almacenamiento de 100 días. Al mismo tiempo mediante la adición de sal se mejora la capacidad de apilado. Desde el punto de vista del aspecto externo, los curtidos tratados con bactericidas en la conservación muestran una tinte más profunda y desigualada en la superficie, manifestándose ello, en parte de modo especialmente claro, en las arrugas del cuello.

Mikroorganismen

spielen in den verschiedenen Stadien der Lederherstellung eine Rolle. Sie lösen teils erwünschte Vorgänge aus, wie z. B. Haarlockerung beim Schwitzen, bei der bakteriellen Säurebildung in den Auszügen pflanzlicher Gerbstoffe usw., in anderen Stadien ist dagegen ihre Entwicklung unerwünscht. Dies gilt insbesondere für die Entwicklung von Bakterien mit proteolytischer Wirksamkeit auf die tierische Haut während der Lagerung nach Abzug vom Tierkörper. Daher muss gerade in diesem Stadium die Haut gegen die Einwirkung von Mikroorganismen geschützt werden.

Das heute hauptsächlich in der Welt verwendete Verfahren, um Rohhäute vom Zeitpunkt des Abzuges vom Tierkörper bis zur Einarbeitung in der Gerberei zu konservieren und damit gegen die schädliche Einwirkung von Bakterien zu bewahren, ist die Behandlung mit Kochsalz. Anderen Verfahren, wie dem Trocknen oder dem Pickeln (Behandlung mit Salz und Säure), kommt nur untergeordnete Bedeutung, namentlich für Kleintierfelle, zu. Die konservierende Wirkung des Salzes ist in erster Linie auf eine Entwässerung der Haut durch das Salz, weniger auf eine sterilisierende Wirkung desselben zurückzuführen, da Kochsalz lediglich das Bakterienwachstum zu hemmen, keinesfalls aber völlig zu unterbinden oder gar die Bakterien abzutöten vermag. Die Salzkonservierung wird in Europa meist in Form der Trockensalzstreuung durchgeführt, bei der die Häute möglichst rasch nach dem Abzug vom Tierkörper ausgebreitet, mit festem Salz in Mengen von 35 bis 40% vom Grüngewicht bestreut und dann flach ausgebreitet, in Stapeln zunächst 3 Wochen in möglichst kühlen Räumen gelagert werden, wobei gleichzeitig eine konzentrierte Salzlake abfließt. Diese Zeit ist erforderlich, um eine gute Durchdringung der Haut mit Salz und, damit zusammenhängend, eine gute Entwässerung zu erreichen.

Eine moderne Methode der Salzkonservierung ist die Salzlakebehandlung in Holländern in Kombination mit einer zentralen Entfleischung der Haut, wie sie besonders bei der Rindhautkonservierung in den USA durchgeführt wird. Dabei kann die Salzbehandlung auf 24 Stunden gekürzt werden. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass die Durchdringung der Haut mit Salz wesentlich rascher erfolgt, so dass dieses Verfahren namentlich in Ländern mit ungünstigen klimatischen Verhältnissen angewandt wird. Es hat den Vorteil, dass die aufgenommene Salzmenge wesentlich geringer ist, so dass die Lagerdauer nur beschränkt ist. Für eine längere Lagerung muss eine Nachsalzung mit trockenem Salz unter den oben angeführten Bedingungen vorgenommen werden. Außerdem kann das Verfahren bei den höheren Investitionskosten für die erforderlichen Einrichtungen nur dort durchgeführt werden, wo an zentralen Schlachtstätten relativ hohe Hautmengen anfallen, und daher hat sich diese Art für das stark dezentralisierte Schlachtwesen in Europa nicht einführen können.

Der Salzkonservierung in Europa

haftet aber eine Reihe von Nachteilen an, und zwar:

1. Durch die für diese Trockensalzung benötigte lange Lagerdauer werden verhältnismäßig große Hautmengen und damit wirtschaftlich Kapitalien festgelegt. Es wäre daher wünschenswert, die Lagerzeiten möglichst abzukürzen. Kürzere Konservierungszeiten würden im Bedarfsfalle die Anpassung von Rohhautanfall und Rohhautbedarf erleichtern.
2. Weil das Salz bei der Trockensalzung eine so lange Konservierungszeit benötigt, sind namentlich in wärmeren Jahreszeiten Konservierungsschäden nicht auszuschließen. Methoden, die eine raschere Konservierung erlauben, und die das Bakterienwachstum nicht nur unterdrücken, sondern die Bakterien abtöten, würden daher eine größere Konservierungssicherheit ergeben.
3. Die für die Salzkonservierung benötigten Salzmengen sind beträchtlich, sie erhöhen damit den Salzgehalt des Gerbereiabwassers. Diese Alkalisalze sind aber unangenehme Verunreiniger, da sie aus dem Abwasser nicht mehr oder nur mit sehr teuren Verfahren (Ionenaustauscher, Ausfällung) wieder zu entfernen sind. Sie können daher nur durch Verdünnung des Abwassers im Vorfluter unschädlich gemacht werden, und diese Voraussetzungen sind in stärker industrialisierten Ländern meist nur beschränkt vorhanden.
4. Nach den neuen behördlichen Vorschriften über die Entfernung von festen Industrieabfällen dürfen Stoffe die wasserlöslich oder brennbar sind, nicht mehr auf normale Deponien gebracht werden, sondern müssen auf Sonderdeponien abgelagert werden, was relativ kostspielig ist. Dazu würde aber auch das gebrauchte Salz gehören, das in fester Form in Häuteverwertungen, Häutehandlungen und Gerbereien anfällt und in dieser Form infolge seines hohen Bakteriengehaltes nicht mehr für andere Zwecke verwendet werden kann. Hier werden in Zukunft laufend hohe Transport- und Ablagerungskosten entstehen.

Diese letzten beiden Probleme stellen insbesondere in stark industrialisierten Bereichen ein sehr wichtiges Umweltproblem dar, da hier der Anfall an verunreinigenden Abfällen in gelöster oder ungelöster Form im Verhältnis zu den Entfernungsmöglichkeiten besonders hoch ist. Aufgrund der vorher genannten Nachteile sind in vielen Ländern Untersuchungen im Gange, festzustellen, mit welchen anderen Mitteln als Kochsalz eine Haltbarmachung der Haut bewirkt werden kann, ohne dass eine Qualitätsverschlechterung des daraus hergestellten Leders eintritt und eine Verschmutzung des Abwassers weiterhin in so starkem Maße wie durch das Kochsalz gegeben ist.

Der einfachste Weg, ohne eine Salzung auszukommen, wäre die sofortige Verarbeitung der Häute nach dem Abzug vom Tierkörper. Das wäre aber nur möglich, wenn die Schlachthäuser genügend groß sind, um laufend und kurzfristig größere Häuteposten nach sachgemäßer Sortierung, nach Alter, Geschlecht und sonstigen qualitätsbeeinflussenden Faktoren anbieten zu können und wenn die verarbeitenden Lederfabriken sich unmittelbar in räumlicher Nähe der Schlachthäuser befinden würden, um die anfallenden Häute kontinuierlich zu übernehmen.

Solche Möglichkeiten findet man jedoch nur in den USA, Argentinien und Brasilien, wo Schlachthäuser mit einer Tagesschlachtkapazität von 1000 bis 2000 Rindern einen genügenden Häuteanfall gewährleisten und, wie im Falle von Südamerika, sich oft auch neuere Lederfabriken in unmittelbarer Nähe dieser Schlachthöfe befinden. In Europa mit einem stark dezentralisierten Schlachthausssystem sind schon von dieser Seite die Voraussetzungen für einen zentralen Rohhautanfall nicht gegeben,

ganz abgesehen davon, dass auch die meisten Lederfabriken nicht in der unmittelbaren Nähe größerer Schlachthöfe liegen. Daher ist für europäische Verhältnisse eine Zwischenlagerung und damit Konservierung unumgänglich.

Wir haben daher versucht, wie auch andere Autoren (1-17), mit anderen Mitteln als Kochsalz bzw. Salzen ganz allgemein eine Haltbarmachung der Haut zu erreichen. Dabei boten sich insbesondere anorganische und organische Produkte mit bakterizider Wirkung an. Für die durchzuführenden Versuche wählten wir zunächst 6 anorganische und 20 handelsübliche bakterizide Mittel, die uns von der chemischen Industrie als mögliche Produkte zur Hautkonservierung zur Verfügung gestellt wurden, aus. Dabei wurde die Auswahl nach folgenden Kriterien getroffen:

1. Sie sollten relativ einfach und für den Arbeiter völlig gefahrlos zu handhaben sein und von der preislichen Seite her keine zu hohe Belastung des Rohhautanfalles darstellen.
2. Sie sollten größtmögliche Wirksamkeit besitzen, d. h. schon bei möglichst geringem Mengeneinsatz eine zuverlässige konservierende Wirkung aufweisen.
3. Sie sollten insbesondere im Hinblick auf die Verwendung bei Großviehhäuten eine gute Tiefenwirkung haben.
4. Sie sollten eine möglichst geringe irreversible Affinität zur Hautsubstanz besitzen und sich später leicht wieder aus der Haut entfernen lassen. Außerdem sollten sie die Beschaffenheit des Hautmaterials nicht irreversibel verändern und die spätere Verarbeitbarkeit zu Leder nicht ungünstig beeinflussen. Sie sollten daher kein Gerb- und Färbevermögen besitzen.
5. Sie sollten umweltfreundlicher als Kochsalz sein, sie sollten insbesondere hinsichtlich des Abwassers keine neuen Umweltprobleme aufwerfen, sondern sie sollten biologisch gut abbaubar sein und sollten damit die biologische Abwasseraufbereitung nicht stören. Die ausgewählten Produkte erfüllten weitgehend diese Anforderungen. Wir haben zunächst begonnen, eine Charakterisierung der einzelnen Produkte vorzunehmen, da für die Einsatzfähigkeit der angeführten Produkte eine Reihe von Faktoren von ausschlaggebender Bedeutung waren. Hierbei spielen vor allem Löslichkeit, pH-Wert und Flüchtigkeit eine bevorzugte Rolle.

1. Charakterisierung der Produkte

Die für die Charakterisierung der einzelnen Produkte erhaltenen Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

a) Mineralstoffgehalt

Der Mineralstoffgehalt lag bei den anorganischen Produkten zwischen 50 und 99%, wobei der geringere Wert durch das in vielen Salzen enthaltene Kristallwasser bedingt war. Bei den handelsüblichen organischen bakteriziden Mitteln, die für die Untersuchungen ausgewählt wurden, ergaben sich Mineralstoffgehalte zwischen 0 und 54%. Die teilweise hohen Mineralstoffanteile bei diesen bakteriziden Mitteln waren auf Anteile an Natriumchlorid und Zinksalz zurückzuführen.

b) Löslichkeit

Die Löslichkeit der eingesetzten Mittel war sehr unterschiedlich. Bei den anorganischen Stoffen ergaben nur 2 Produkte eine geringe Löslichkeit im Wasser, alle weiteren Salze waren gut löslich. Bei den handelsüblichen bakteriziden Mitteln war trotz vieler Zusätze die Löslichkeit gewisser Anteile bei mehreren Produkten unvollkommen.

c) pH-Wert

Der pH-Wert der Produkte war ebenfalls sehr verschieden, er lag zwischen 3,5 und 10,2, wobei der saure Charakter allgemein deutlich vorherrschte.

d) Flüchtigkeit

Wie schon angeführt, spielt für die Einsatzfähigkeit der ausgewählten bakteriziden Mittel die Flüchtigkeit eine wesentliche Rolle, da Produkte mit hoher Flüchtigkeit, insbesondere bei geringen Mengen, mit denen sie normalerweise zum Einsatz kommen, ihre Wirksamkeit auch bei noch so guter bakterizider Spezifität mit der Zeit einbüßen müssen. Da für die Charakterisierung der Flüchtigkeit Angaben bei 100° C für das Verhalten bei normaler Temperatur nicht geeignet sind, wurden Bestimmungen bei Zimmertemperatur durchführt, indem die Proben längere Zeit bei 20° C ± 2° C offen stehen gelassen und durch wiederholtes Wiegen nach verschiedenen Zeiten die Gewichtsänderung bestimmt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, dass die anorganischen Produkte, wenn sie wasserfrei vorliegen, keine nennenswerten Gewichtsveränderungen erfahren. Zinkchlorid dagegen ergab eine Gewichtszunahme unter gleichzeitiger Verflüssigung, was mit dem stark hygroskopischen Charakter zusammenhängt. Bei den organischen bakteriziden Mitteln war allgemein — bis auf wenige Ausnahmen — eine Abnahme des Gewichtes festzustellen, da viele Produkte in wässriger Lösung vorlagen. Nach einiger Zeit stellte sich jedoch eine Gewichtskonstanz ein, die der wirksamen Substanz entsprach. Die Trockensubstanz lag in Grenzen zwischen 99,5 und 10%. Drei Produkte nahmen dagegen in ihrem Gewicht zu, was auf den Gehalt an hygroskopischen Substanzen (Zinksalz) hinwies.

2. Bestimmung des Schwellenwertes

Zur vergleichenden Ermittlung der Wirksamkeit der verschiedenen bakteriziden Mittel hinsichtlich Unterdrückung eines Wachstums von Bakterien mit proteolytischer Wirksamkeit und Einordnung in Reihen mit abnehmender Desinfektionskraft wurden die sog. Schwellenwerte bestimmt, die angeben, wie viel Teile des untersuchten bakteriziden Mittels unter vergleichbaren Bedingungen auf 100 Teile des verwendeten Nährbodens (Gelatine) benötigt werden, um ein Bakterienwachstum eben noch zu unterbinden.

Die erhaltenen Schwellenwerte (Tabelle 1) ergaben sehr unterschiedliche Ergebnisse, ließen jedoch erkennen, dass die Wirksamkeit der anorganischen Produkte mit Ausnahme des Zinkchlorides und des Natriumbisulfits sehr gering war. Das bedeutet, dass verhältnismäßig viel Substanz benötigt wird, um das Bakterienwachstum zu unterbinden. Auch im Falle des Natriumbisulfits ist zu bedenken, dass die Wirksamkeit durch die Bildung von SO₂ gegeben ist. Dieses Gas ist jedoch physiologisch nicht ungefährlich. Daher wurde dieses Produkt bei den weiteren Versuchen nicht mehr eingesetzt, obwohl

von anderer Seite 5,11,16) über gute Ergebnisse berichtet wird.

Tabelle 1

Tabelle 1

Schwellenwerte der untersuchten anorganischen und handelsüblichen Produkte gegenüber Bakterien mit proteolytischer Wirksamkeit

Produkte	Schwellenwert
A Anorganische Produkte	
Zinkchlorid	0,08
Natriumbisulfit	0,5
Natriumsilikofluorid	0,6
Natriumfluorid	2,0
Natriumhypochlorit	2,0
Natriumsulfit	3,0
B Handelsübliche Produkte	
1	0,02
2	0,02
3	0,02
4	0,02
5	0,02
6	0,03
7	0,03
8	0,04
9	0,04
10	0,05
11	0,05
12	0,05
13	0,08
14	0,1
15	0,5
16	1,0
17	1,1
18	1,8
19	} Schwellenwert- bestimmung nicht möglich
20	

Die handelsüblichen bakteriziden Produkte dagegen zeigten in 14 Fällen eine ausgezeichnete Wirksamkeit, 3 Produkte konnten als gut bezeichnet werden, während die restlichen 3 Bakterizide

eine ähnliche Wirksamkeit wie die anorganischen Salze aufwiesen und daher sehr wahrscheinlich aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten von vornherein auszuschneiden sind.

Die Befunde der Schwellenwerte waren selbstverständlich nicht ohne weiteres auf das Verhalten bei der Konservierung übertragbar, da unter Umständen durch andere Stoffe die Wirksamkeit an der Haut beeinflusst werden kann, und dann neben der eigentlichen bakteriziden Wirkung auch die Frage, ob und in welchem Maße die Produkte und unter Umständen die Beschaffenheit der Rohhaut, den Ablauf der Prozesse der Ledererzeugung und die Eigenschaften des Fertigladers günstig beeinflussen, von wesentlicher Bedeutung ist. Es war jedoch anzunehmen, dass die Wirksamkeit bei der Konservierung von Rohhäuten in etwa der Schwellenwertbestimmung entsprechen und damit eine Anzahl von Produkten sich herauskristallisieren wird, die den Einsatz für eine Kurz- oder Langzeitkonservierung ermöglichen.

3. Verhalten der Bakterizide bei der Rohhautkonservierung

a) Einfluss der Auftragsmethode

Um nun diese Frage zu klären, haben wir Konservierungsversuche an Rohhautstücken mit den schon erwähnten bakteriziden Produkten vorgenommen. Gleichzeitig wurde bei diesen Kleinversuchen auch die Frage der besten Auftragsmethode mitbehandelt. Bei den Versuchen wurden zunächst Mengen von 1%, 3% und später auch 5% an bakterizidem Mittel, auf Hautgewicht bezogen, eingesetzt und diese Mengen im Tauchverfahren, durch Einarbeiten in rotierendem Gefäß (Fass) und durch Sprühkonservierung angewandt. Nach der Behandlung ließ man die Rohhautstücke abtropfen und anschließend wurden sie entsprechend bei Zimmertemperatur gelagert.

Die so konservierten Rohhautstücke wurden jeden Tag begutachtet und als Kriterium des Bakterienangriffes wurden Geruch und Haarlässigkeit ermittelt. Dabei zeigte sich, wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, wobei nur Tauchen und Faßbehandlung aufgeführt sind, dass zwischen den 3 Auftragsmethoden wesentliche Unterschiede bestanden. Das Einwalken der bakteriziden Mittel hat grundsätzlich die besten Ergebnisse erbracht, während das Sprühen die schlechtesten Ergebnisse ergab. Diese Tendenz dürfte vor allem darauf zurückzuführen sein, dass bei dem Einwalken im Fass gegenüber den anderen Methoden eine größere Pumpwirkung gegeben war, so dass die bakteriziden Mittel wesentlich leichter und tiefer in das Fasergefüge eindringen, auch wenn sich verhältnismäßig viel Unterhautbindegewebe und Fettbestandteile auf der Fleischseite befanden. Zugleich dürfte das Einwalken im Fass auch das rationellste Verfahren darstellen, weil hier große Mengen an Rohmaterialien in einer Partie konserviert werden können.

Tabelle 2

Tabelle 2

Vergleich der Anwendungsmethoden bei 1% Einsatz an bakterizidem Mittel

Produkte	Zeitdauer in Tagen bis zur Haarlässigkeit	
	Tauchen	Faß
A Anorganisches Produkt		
Zinkchlorid	16	17
B Handelsübliche Produkte		
1	8	9
2	8	12
3	5	7
4	8	8
5	10	12
6	> 100	> 100
7	8	10
8	10	12
9	10	11
10	9	12
11	9	11
12	7	8
13	6	7
14	4	6
15	5	5
16	4	5
17	3	4
18	4	5
19	} Nur bei Großversuch eingesetzt	
20		

b) Einfluss der eingesetzten Mengen

Im Hinblick auf die eingesetzten Mengen konnte festgestellt werden, wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, dass mit zunehmendem Mengenangebot an Bakteriziden selbstverständlich die konservierende Wirkung günstiger wurde, d. h., dass die Konservierung mit 5% an bakterizidem Mittel die besten Ergebnisse erzielte. Allerdings waren die Unterschiede zwischen 3% und 5% zum Teil nicht mehr beträchtlich. Trotz dieser Tatsache, dass mit größerer Menge ein besseres Ergebnis an bakterizider Wirkung erhalten wurde, sollte natürlich versucht werden, die Menge möglichst niedrig zu halten, um eine Preiswürdigkeit der Konservierung zu gewährleisten.

Eine wichtige Erkenntnis, die aus diesen ersten Rohhauskonservierungen gewonnen werden konnte, war die Feststellung, dass die Wirksamkeit der bakteriziden Mittel bei dieser Konservierung bei den meisten Produkten den Ergebnissen der Schwellenwertbestimmung entsprach. Das bedeutet, dass diejenigen Produkte, die schon bei der Schwellenwertbestimmung eine gute bakterizide Wirkung aufwiesen, auch bei den Rohhauskonservierungsversuchen überwiegend gute Ergebnisse ergaben, während die schlechten Produkte eine ungenügende Wirkung zeigten. Diese Versuche bestätigten damit, dass aus einer Schwellenwertbestimmung eines bakteriziden Mittels schon ungefähr auf seine Wirksamkeit im Hinblick auf die Konservierung von Hautmaterial geschlossen werden kann.

Die Lagerdauer der Rohhautstücke wies für die einzelnen Konservierungsmittel deutliche Unterschiede auf. Dabei konnte festgestellt werden, dass, abhängig von der Menge des bakteriziden Mittels, schlechte, befriedigende und gute Konservierungen gegeben waren. Die schlechten Mittel zeigten bei 1%igem Einsatz schon einen kritischen Punkt, der im Mittel bei 4 - 5 Tagen lag. Das bedeutet, dass hier schon eine Geruchsbildung und Haarlässigkeit auftrat. Bei den befriedigenden Konservierungsmitteln lag dieser kritische Punkt bei 7 - 8 Tagen und bei guten Produkten trat dieser kritische Punkt erst bei 9 - 12 Tagen ein (Tabelle 3). Bei Einsatz von 3% bakterizidem Mittel verschob sich der kritische Punkt bei den schlechten Produkten nur geringfügig. Hier lag er dann meist bei 6 - 7 Tagen. Bei den befriedigenden Produkten ergab sich ein kritischer Punkt bei etwa 12-13 Tagen, bei den guten Produkten bei 16 -19 Tagen oder auch länger. Letzteres war aber nur bei wenigen Produkten der Fall (Tabelle 3).

Tabelle 3

Tabelle 3

Einfluß der Einsatzmengen an Bakterizid auf die Lagerzeit

Produkt	Zeitdauer in Tagen bis zur Haarlässigkeit		
	1%	3%	5%
A Anorganisches Produkt			
Zinkchlorid	17	18	20
B Handelsübliche Produkte			
1	9	12	26
2	12	12	15
3	7	16	61
4	8	16	37
5	12	25	29
6	> 100	> 100	> 100
7	10	12	44
8	12	21	29
9	11	85	92
10	12	16	44
11	11	16	77
12	8	13	110
13	6	12	86
14	7	11	26
15	5	10	26
16	5	7	9
17	4	6	9
18	5	5	9
19	—	—	—
20	—	—	—

Bei Einsatz von 5% der Produkte war selbstverständlich eine weitere Steigerung der Konservierungswirkung gegeben, wobei allerdings die schlechten Produkte eine größere Steigerung in der Lagerdauer aufwiesen als die befriedigenden und guten Produkte. Trotzdem konnte im Fall der schlechten Produkte im Mittel nur eine Lagerdauer von 9 Tagen erreicht werden. Bei den

befriedigenden und guten Produkten wurden dagegen bei 5%igem Einsatz Lagerzeiten von 30 bis 40 Tagen und mehr erreicht (Tabelle 3). Nach dem kritischen Punkt blieben die Hautstücke noch einige Zeit liegen, wobei der Abbruch der Konservierungszeit in den meisten Fällen 1-2 Tage später erfolgte.

Damit haben die Untersuchungen an Rohhautstücken insgesamt gezeigt, dass die meisten Produkte nur für eine Kurzzeitkonservierung infrage kommen, da sie nur eine Lagerdauer von ca. 2 bis 3 Wochen ergeben. Nur einige wenige Produkte zeigten bei 5%igem Einsatz eine längere Konservierungszeit. Hier könnte eine Dauer von 3-4 Monaten erreicht werden, wobei diese Ergebnisse selbstverständlich erst durch Großversuche bestätigt werden müssen.

Alle behandelten Rohhautstücke wurden nach Abbruch der Konservierungszeit gleichmäßig weitergearbeitet und zwar bis einschließlich Färbung, Fettung und Trocknung. Dabei wurden die Stücke schon im nur gegerbten Zustand und dann nach der Färbung und Trocknung beurteilt. Dabei konnte festgestellt werden, dass alle Leder noch keine bakteriellen Schäden aufwiesen und somit rechtzeitig zur Verarbeitung gelangt waren. Es ist jedoch anzunehmen, dass bis zu einer wirklichen Schädigung noch eine angemessene Zeit gegeben ist. Aus Gründen der Geruchsbelästigung und der Haarlässigkeit musste trotzdem schon früher abgebrochen werden. Im chromgegerbten Zustand konnten zwar graduelle Unterschiede der einzelnen Konservierungsmittel beobachtet werden, doch ließ sich kein wirklich gesicherter Unterschied erkennen. Dagegen ergaben sich in der Farbe deutliche Unterschiede gegenüber der normalen Salzkonservierung und zwar waren die meisten Leder wesentlich dunkler und auch fleckiger. Dies könnte auf einen ungleichmäßigen Anfall der Chromgerbstoffe zurückzuführen sein, wobei hier das Konservierungsmittel einen gewissen Einfluss infolge seiner Bindung zur Hautfaser ausgeübt haben dürfte. Nach der Färbung zeigten sich diese Unterschiede im Hinblick auf den Ausfall der Färbung noch deutlicher, wobei diese sowohl in der Egalität wie auch in der Farbtiefe an der Oberfläche vorhanden waren. Diese Tendenz könnte damit zu erklären sein, dass die Konservierungsmittel eine gewisse Affinitätsverringering bzw. Affinitätserhöhung des Farbstoffes herbeiführen und somit einen Einfluss auf die Rohhaut ausüben.

c) Einfluss des Unterhautbindegewebes und der Fettbestandteile

Um den hemmenden Einfluss des Unterhautbindegewebes und der Fettbestandteile auszuschalten, wurden weitere Konservierungsversuche an vorentfleischer Rohware mit einer beschränkten Anzahl von Bakteriziden durchgeführt. Die Ergebnisse gegenüber der nicht entfleischten Rohware bei Einsatz von 1% Bakterizid zeigten (Tabelle 4), dass bei den schlechten Mitteln keine weitere Verlängerung der Lagerdauer erreicht werden konnte. Bei den Mitteln mit befriedigender und guter Konservierungswirkung wurde dagegen durch die Entfernung des Unterhautbindegewebes und der Fettbestandteile eine zusätzliche Verlängerung der Konservierungswirkung erhalten. Dies dürfte einmal darauf zurückzuführen sein, dass die Verteilung und das Eindringen der bakteriziden Produkte besser und intensiver war und dass gleichzeitig ein großer Teil des Dungbehanges entfernt wurde, wodurch die Anzahl der vorliegenden Mikroorganismen beträchtlich zurückging.

Tabelle 4

Tabelle 4

Einfluß des Entfleischens auf die Lagerfähigkeit der mit 1% Bakteriziden behandelten Hautstücke

Produkt- nummer	Zeitdauer in Tagen bis zur Haarlässigkeit	
	nicht entfleischt	entfleischt
3	7	12
5	12	26
6	9	19
8	12	29
9	11	17
10	12	15
13	7	12
15	6	6
16	5	5

d) Einfluss der Zugabe von geringen Mengen an Salz zu den Bakteriziden

Nachdem die durchgeführten Versuche bewiesen hatten, dass der Einsatz von bakteriziden Produkten in den meisten Fällen nur eine ungenügende Konservierung bzw. nur eine Kurzzeitkonservierung ergab, wurden in weiteren Versuchen Konservierungen mit den bakteriziden Mitteln unter Zusatz von geringen Mengen an Salz vorgenommen. Dabei wurde nur ein Teil der bakteriziden Mittel eingesetzt und diese mit 5% Salz auf Rohhautgewicht vermischt. Diese Gemische wurden dann, wie üblich, im Fass eingewalkt und die Rohhautstücke jeden Tag auf Geruch und Haarlässigkeit hin untersucht.

Tabelle 5

Tabelle 5

Einfluß von 5% Salz zum Einsatz von 1% Bakterizid gegenüber der Behandlung von 1% Bakterizid allein

Produkt-nummer	1% Bakterizid	1% Bakterizid + 5% Salz
Zinkchlorid	17	64
2	12	29
3	7	80
10	12	65
15	15	36
18	2	32

Es konnte dabei festgestellt werden, dass sich die Lagerzeit gegenüber dem Einsatz von nur 1% Bakterizid allein deutlich verlängerte (Tabelle 5). So konnten die meisten der schlechten bakteriziden Mittel von bisher 5 Tagen Lagerzeit eine solche von 3 bis 4 Wochen erreichen. Bei den Mitteln mit befriedigender Wirkung verlängerte sich die Lagerzeit auf 6 - 8 Wochen und die guten Mittel zeigten einen konservierenden Effekt von 10 bis 20 Wochen und sogar darüber. Die nur mit 5% Kochsalz zum Vergleich konservierten Stücke wiesen dagegen nur eine Lagerzeit von wenigen Tagen, im Optimalfall von 10 Tagen, auf. Das Ergebnis beweist damit, dass durch den Zusatz von nur 5% Kochsalz eine wesentlich günstigere Konservierungswirkung erreicht wurde, als wenn nur 1% Bakterizid oder nur 5% Kochsalz allein eingesetzt wurden. Dabei war die eingesetzte Salzmenge verhältnismäßig gering und ergab eine Reduzierung von fast 90% gegenüber der ursprünglich bei normaler Salzkonservierung eingesetzten Menge, die bei etwa 40% Salz auf Rohhautgewicht liegt. Somit war eine wesentliche Verringerung des Salzangebotes gegeben, was im Hinblick auf die Belastung des Abwassers mit löslichen Salzen von äußerster Bedeutung ist.

Die mit der Mischung Salz / bakterizides Mittel konservierten Proben wurden nach dem Abbruch der Lagerzeit in der gleichen Weise weitergearbeitet wie die bisherigen Rohhautstücke. Es zeigte sich dabei, dass durch den Einsatz von Kochsalz ein leichteres und schnelleres Weichen durchgeführt werden konnte als dies bei den nur mit Bakteriziden behandelten Mustern der Fall war. Nach der Gerbung wurde eine Beurteilung der gegerbten Lederstücke vorgenommen. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die Farbe der Leder bei den meisten Proben gegenüber den nur salzkonservierten Stücken etwas dunkler und grünstichiger war. Dies konnte ja auch schon bei den vorher begutachteten Kleinversuchen, die mit bakteriziden Mitteln allein behandelt waren, beobachtet werden. Die Beurteilung nach der Färbung ließ eine fast gleiche Egalität gegenüber der reinen Salzkonservierung erkennen, die Farbe dagegen war an der Oberfläche tiefer und hatte einen Stich ins Rötliche. Diese Tendenz war bei allen Konservierungsprodukten gegeben.

Selbstverständlich konnte anhand dieser Versuche mit Rohhautstücken noch kein endgültiges Urteil abgegeben werden, inwieweit sich diese Ergebnisse auch an Hälften bzw. an ganzen Häuten bestätigten. Daher wurden die neuen Versuche zunächst an Hälften durchgeführt, wobei von vornherein, um die Versuche nicht ins Unendliche ausdehnen zu müssen, nur die Produkte eingesetzt

wurden, die befriedigende und gute Ergebnisse erbrachten.

4. Konservierungsversuche an Hälften

Aus diesem Grunde wurden von den anorganischen Produkten nur das Zinkchlorid und von den handelsüblichen bakteriziden Mitteln dagegen noch alle bisher verwendeten 20 Produkte berücksichtigt. Von den Häuten wurden die linken Hälften, jeweils nur mit 1% Bakterizid, die rechten mit dem Gemisch 1% Bakterizid und 5% Kochsalz behandelt. Die Einarbeitung des Bakterizids und des Gemisches erfolgte dabei wieder im Fass, wobei im Fall der Konservierung mit dem Bakterizid allein dieses mit 25% Flotte den Häuten angeboten wurde, während das Konservierungsgemisch aus 1% Bakterizid und 5% Kochsalz ohne Flotte zugegeben wurde. Nach ca. 1-stündigem Walken wurden die Häute dem Fass entnommen, abtropfen gelassen, gebündelt und dann gelagert. Dabei konnte beobachtet werden, dass die nur mit Bakterizid behandelten Proben sehr glitschig waren und kaum gestapelt werden konnten, während die mit nur wenigen Prozent Salz behandelte Rohware sich einwandfrei handhaben ließ. Dies war eine äußerst wichtige Beobachtung und sprach eindeutig für die Zugabe von etwas Salz zur Konservierung. Allerdings ließe sich dies bei den nur mit Bakterizid behandelten Häuten dadurch erreichen, dass nach dem Einwalken des Bakterizids eine leichte Streusalzung vorgenommen würde. Dies würde jedoch einen zusätzlichen Arbeitsgang notwendig machen.

Die behandelten Proben wurden während der Lagerzeit wieder - entsprechend den Kleinversuchen - laufend auf Geruch und Haarlässigkeit untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Ergebnisse mit wenigen Ausnahmen (Tabelle 6) in etwa die gleichen wie bei den Kleinversuchen waren. Allerdings lagen bei diesen Großversuchen die Werte meist günstiger, da die Walkwirkung infolge des größeren Gewichtes besser als bei den Rohhautstücken war. Das bedeutete gleichzeitig, dass durch die Zugabe von 5% Salz auch bei den Versuchen mit Hälften eine deutliche Verlängerung der Lagerzeit erreicht wurde, während ohne Salz die meisten Konservierungsmittel nur eine Kurzzeitkonservierung zuließen.

Selbstverständlich wurden die Hälften nach Abbruch der Lagerung, ähnlich wie die Rohhautstücke, weitergearbeitet, um die Auswirkung der Konservierungsmittel auf die Leder zu erkennen. Die Beurteilung fand dabei im Blößenzustand, also nach dem Äscher, nach der Chromgerbung und nochmals nach der Nasszurichtung, also nach der Neutralisation, Färbung, Fettung und Nachgerbung statt.

Die Beurteilung nach dem Äscher konnte bei allen eingesetzten Produkten gegenüber der normalen salzkonservierten Haut keinen gesicherten Unterschied erkennen lassen. Dies war sowohl bei den nur mit bakteriziden Mitteln behandelten wie auch bei den mit Salz-Bakterizid-Gemisch behandelten Hälften der Fall. Im chromgegerbten Zustand waren in der Narbenfeinheit und im Griff ebenfalls kaum Unterschiede gegeben. Dagegen zeigten sich deutlich Änderungen in der Farbe. Viele der nur mit dem Bakterizid behandelten Leder waren deutlich fleckiger im Aussehen, und auch der Narben war schon durch Bakterientätigkeit an einzelnen Stellen angegriffen. Hier war also die Einarbeitung bzw. der Abbruch der Konservierungszeit zu spät erfolgt. Die mit dem Salz-Bakterizid-Gemisch behandelten Leder dagegen wiesen eine einheitliche Farbe auf, die in etwa der salzkonservierten Rohware entsprach, vielleicht mit dem Unterschied, dass die Farbe der chromgegerbten Leder etwas graustichiger war. Außerdem konnte keine Schädigung durch Mikroorganismen festgestellt werden. Nach der Nasszurichtung traten die angeführten Unterschiede bei den nur mit Bakteriziden behandelten Proben noch stärker in Erscheinung, wobei diese Unterschiede insbesondere in der Egalität der Farbe und auch der Farbtiefe zu erkennen waren. Dies dürfte damit zusammenhängen bzw. zu erklären sein, dass die meisten der Konservierungsmittel, wie schon bei den Kleinversuchen

angeführt, eine gewisse Affinitätsverringeringung oder auch Affinitätserhöhung herbeiführen und damit schon einen gewissen Einfluss auf die Rohhaut erkennen lassen.

Tabelle 6

Tabelle 6

Lagerzeiten von mit 1‰ Bakterizid allein behandelten Hälften im Vergleich zu mit 1‰ Bakterizid + 5‰ Salz behandelten Hälften

Produkt	Zeitdauer in Tagen bis zur Haarlässigkeit	
	1‰ Bakterizid	1‰ Bakterizid + 5‰ Salz
A Anorganisches Produkt		
Zinkchlorid	60	77
B Handelsübliche Produkte		
1	7	8
2	7	28
3	30	50
4	18	32
5	18	91
6	82	84
7	18	147
8	33	43
9	71	105
10	9	12
11	37	141
12	11	105
13	25	25
14	19	36
15	19	45
16	26	26
17	26	26
18	7	18
19	18	90
20	28	143

5. Konservierungsversuche an ganzen Hälften

Nach Auswertung der Versuche mit Hälften konnte einwandfrei die Feststellung getroffen werden,

dass nur 5 handelsübliche Produkte eine Lagerzeit von mehr als 3 Monaten (Tabelle 6) ergaben. Damit konnte aufgezeigt werden, dass alle anderen bakteriziden Mittel nur für eine Kurzzeitkonservierung in Frage kommen können. Mit diesen 5 handelsüblichen Produkten wurden nun Großversuche mit je 20 Häuten pro Bakterizid durchgeführt. Die Konservierung wurde dabei in der gleichen Art und Weise wie bei den Hälften vorgenommen, indem das Bakterizid-Salz-Gemisch im Fass während 1 Stunde eingewalkt wurde, die Häute dann abtropfen gelassen und anschließend gestapelt wurden. Die Stapelung wurde dabei auf Paletten durchgeführt, wobei 10 Häute jeweils aufeinandergelegt wurden. Während der ganzen Lagerzeit wurden die Häute ständig auf Haarlässigkeit und Geruchsbildung hin untersucht. Nach Abbruch der Lagerzeit, welcher stufenweise nach 60, 80, 100 und 120 Tagen vorgenommen wurde, um wirklich den kritischen Punkt einwandfrei zu erhalten, wurden die Rohhäute in der gleichen Weise weitergearbeitet wie die Hälften. Dabei wurde wieder im Blößenzustand, also nach dem Äscher, nach der Chromgerbung und nach der Nasszurichtung, also nach den Prozessen der Nachgerbung, Färbung und Fettung und im trockenen Zustand der Leder eine Beurteilung vorgenommen.

Bei der Beurteilung nach dem Äscher konnte bei allen eingesetzten Produkten gegenüber der normalen salzkonservierten Haut auch hier kein gesicherter Unterschied festgestellt werden mit Ausnahme, dass bei den zu lange gelagerten Häuten schon ein gewisser Bakterienangriff festgestellt werden konnte. Im chromgegerbten Zustand waren in der Narbenfeinheit und im Griff ebenfalls kaum Unterschiede gegeben, dagegen zeigten sich deutliche Änderungen wieder in der Farbe. Die mit Bakterizid-Salz-Gemisch behandelten Leder waren meist in der Farbe etwas graustichiger und es zeigte sich eine gewisse Fleckigkeit, wobei teilweise die Faltstreifen, die beim Zusammenschlagen der Häute automatisch entstehen, deutlich in Erscheinung traten. Dies dürfte wieder damit zusammenhängen, dass beim Zusammenschlagen ein Zusammenlaufen der Flüssigkeit in den Faltvertiefungen eingetreten war und damit eine Konzentrationserhöhung an Bakterizid vorlag, was einen ganz anderen Anfall an Gerbstoff bewirkte und eine Vertiefung der Farbe herbeiführte. Die Fleckigkeit und das Auftreten der Faltstreifen, war selbstverständlich auch noch nach der Nachgerbung, Färbung und Fettung gegeben und hier umso deutlicher, je heller der Farbton des Leders war. Durch dieses Erscheinungsbild scheint es äußerst schwer zu sein, ein reines Anilinleder herzustellen. Bei gedecktem Narbenleder oder auch bei korrigiertem Narben würde hier keine Beeinträchtigung vorliegen, da die Fleckigkeit durch die Zurichtung ausgeglichen werden kann. Der Angriff der Bakterien war natürlich an den gefärbten und getrockneten Ledern leicht zu erkennen und zeigte sich entweder in vereinzelt Fraßstellen oder ganzen Platten, an denen der Narben vollkommen zerstört war. In grifflicher Hinsicht und in der Narbenbeschaffenheit traten zwischen den einzelnen Ledern nur geringe Unterschiede zutage. Allgemein gesehen, war der Narben der Leder fein und fest, die Flämen gut und der Griff der Leder voll und fest. Diese Großversuche ließen jedoch wieder deutlich erkennen, dass von den eingesetzten 5 Produkten nur eines eine Zeitdauer von über 3 Monaten und mehr aushielt. Alle anderen ergaben eine geringere Wirksamkeit, die im Mittel bei etwa 40 Tagen lag und nur eine beschränkte Konservierung zulässt.

6. Zusammenfassung

Anhand der durchgeführten systematischen Untersuchungen über die Einsatzfähigkeit von Bakteriziden zur Rohhautkonservierung haben sich im einzelnen folgende Ergebnisse gezeigt:

1. Die Wirksamkeit eines Bakterizids zur Rohhautkonservierung kann schon durch die Bestimmung des Schwellenwertes erkannt werden und dadurch ist schon eine Eingruppierung des Produktes bezüglich guter, befriedigender oder mäßiger Wirksamkeit möglich.
2. Von den eingesetzten anorganischen und handelsüblichen organischen Produkten ergeben nur die

guten Produkte bei 1%igem Einsatz auf Grüngewicht der Häute eine Wirksamkeit, die über eine Zeitspanne von 15 Tagen hinausgeht.

3. Bei Einsatz von höheren Mengen Bakterizid (3-5%) wird allgemein eine Verlängerung der Lagerzeit erreicht, die bei den schlechten Produkten nur gering, bei den Produkten mit befriedigender und guter Wirksamkeit jedoch deutlich verbessert wird.

4. Die Entfernung von Unterhautbindegewebe und Fettbestandteilen vor der Konservierung bringt bei den Produkten mit befriedigender und guter Wirksamkeit eine zusätzliche Verbesserung der Konservierung.

5. Bei Zusatz von geringen Mengen an Salz zum Bakterizid wird eine wesentliche Verbesserung gegenüber dem Einsatz von bakteriziden Produkten allein erreicht. Die Salzmengen sollten 5 - 10% auf Rohhautgewicht betragen.

6. Die beste Auftragsweise des Konservierungsmittels ist durch das Einwalken im rotierenden Gefäß (Fass oder Mischer) gegeben. Hier macht sich die Walkwirkung positiv bemerkbar.

7. Die Stapelbarkeit der Rohhäute wird durch den Zusatz von Salz verbessert. Im Falle der Bakterizide allein ist durch die Glitschigkeit der Rohware ein Abrutschen gegeben.

8. Lagerzeiten von über 1/2 bzw. 1 Jahr sind bei den untersuchten Bakteriziden und auch bei Zusatz von geringen Mengen an Salz nicht möglich.

9. Die mit Bakteriziden behandelten, fertiggestellten Leder zeigen gegenüber den salzkonservierten Häuten in chromgegerbtem Zustand meist eine etwas graustichigere Farbe und Fleckigkeit in den Faltstreifen. Diese Tendenz ist bei fast allen Produkten vorhanden.

10. Im Narbenbild und im Griff sind zwischen den einzelnen Produkten kaum Unterschiede festzustellen.

11. Nach Färbung und Trocknung treten meist die Unterschiede noch deutlicher zutage, wobei die Färbung an der Oberfläche bei den mit Bakteriziden behandelten Ledern tiefer ist.

Insgesamt haben die durchgeführten Untersuchungen gezeigt, dass eine Konservierung durch Bakterizide möglich ist, jedoch nur für eine begrenzte Zeit. Somit kann nur eine Kurzzeitkonservierung von wenigen Wochen bzw. Monaten erfolgen, auch wenn geringe Mengen an Salz mitverwendet werden. Dies würde jedoch genügen, um die Zeitdauer vom Schlachthof bis zur Einarbeitung in den Lederfabriken zu überbrücken, ohne dass eine Schädigung der Rohhaut erfolgt.

Tabelle 7

Tabelle 7

Lagerzeiten der mit den besten Bakteriziden konservierten Häute und Beschaffenheit der fertigen Leder im Vergleich zu salzkonservierten Häuten

Produkt- Nummer	Mit 1 % Bakterizid und 5 % Kochsalz behandelt						
	Lager- zeit Tage	Farbe der Leder	Liege- streifen	Bakterien- einwir- kung	Narben	Flämen	
5	37	hell und leicht fleckig	leicht angedeutet	verein- zelt	fein und fest	gut	vo: fe:
11	104	hell und gleich- mäßig	geringe	kaum	fein und fest	gut	vo: fe:
12	49	hell und leicht fleckig	deutlich sichtbar	verein- zelt	fein und fest	gut	vo: fe:
19	50	hell und fleckig	leicht sichtbar	deutlich	fein und fest	gut	vo: fe:
20	40	hell und leicht fleckig	leicht sicht- bar	verein- zelt	fein und fest	leicht lose	vo: fe:

Mit Salz konserviert						
Lager- zeit Tage	Farbe der Leder	Liege- streifen	Bakte- rienein- wirkung	Narben	Flämen	Griff
keine Begren- zung	hell und gleich- mäßig	keine	keine	fein und fest	gut	voll und fest
keine Begren- zung	hell und gleich- mäßig	keine	keine	fein und fest	leicht lose	voll und fest
keine Begren- zung	hell und gleich- mäßig	keine	keine	fein und fest	gut	voll und fest
keine Begren- zung	hell und gleich- mäßig	keine	keine	fein und fest	gut	voll und weich
keine Begren- zung	hell und etwas fleckig	keine	keine	fein und fest	leicht lose	voll und fest

Danksagung

Es ist uns ein Bedürfnis, an dieser Stelle dem Herrn Minister für Wirtschaft, Mittelstand und Verkehr

des Landes Nordrhein-Westfalen herzlich für die finanzielle Unterstützung dieses Entwicklungsvorhabens zu danken. Weiterhin danken wir Herrn J. Muser und Frau Bröselge für die Mitarbeit an den technologischen und analytischen Untersuchungen.

Literaturverzeichnis:

1. F. Stather u. H. Herfeld, Gesammelte Abhandlungen d. Lederinstitutes Freiberg, 9, 1953, S. 22
2. C. A. Money, JALCA, 65, 1970, S. 64
3. D. R. Cooper, ISLTC, 57, 1973, 19
4. A. Orlita, Kozarstvi, 23, 1973, 202
5. W. J. Hopkins, D. G. Bailey, E. A. Wearer und A. Korn, JALCA, 68, 1973, 426
6. C. A. Money, JALCA, 69, 1974, 112
7. J. R. Hughes, ISLTC, 58, 1974, 100
8. D. R. Cooper und Galloway, ISLTC, 5, 1974, 120
9. M. Sivaparrathi u. S. C. Nandy, JALCA, 69, 1974, 349
10. M. A. Haffner, B. M. Haines, ISLTC, 59, 1975, 114
11. W. J. Hopkins und D. G. Bailey, JALCA, 70, 1975, 248
12. E. S. Gutanskas, A. A. Skorodenis, Koz.oburn.prom. 17, 1975, 18, Informationsblatt für die Lederindustrie, 75, 7
13. C. A. Money, Das Leder, 4, 1975, 66
14. W. J. Hopkins und D. C. Bailey, Gerbereiwissenschaft und Praxis, 5, 1975, 100
15. F. Margold und E. Heidemann, Das Leder, 2, 1977, 65
16. A. E. Rüssel, ISLTC, 61, 1977, 78
17. E. Vermes und T. Sipos, XV JULTCS-Kongreß in Hamburg 1977, Böres Cipötechnika, 27, 1977, 129;
6. Kongress der Lederindustrie in Budapest 1978

Kategorien:

[Alle-Seiten](#), [Gesamt](#), [Konservierung](#), [Rohware](#), [Sonderdrucke](#), [Lederherstellung](#), [ledertechnik](#)

Quellenangabe:

[Quellenangabe zum Inhalt](#)

Zitierpflicht und Verwendung / kommerzielle Nutzung

Bei der Verwendung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) besteht eine Zitierpflicht gemäß Lizenz [CC Attribution-Share Alike 4.0 International](#). Informationen dazu finden Sie hier [Zitierpflicht bei Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de](#). Für die kommerzielle Nutzung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) muss zuvor eine schriftliche Zustimmung ([Anfrage via Kontaktformular](#)) zwingend erfolgen.

[www.Lederpedia.de](#) - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon

Eine freie Enzyklopädie und Informationsseite über Leder, Ledertechnik, Lederbegriffe, Lederpflege, Lederreinigung, Lederverarbeitung, Lederherstellung und Ledertechnologie

From:
<https://www.lederpedia.de/> - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon

Permanent link:
https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/151_untersuchungen_zur_rohhauskonservierung_aus_dem_jahre_1980

Last update: 2019/05/02 12:25

