

84 Untersuchungen über die Enzymenthhaarung von Rindhäuten aus dem Jahre 1969

Von H. Herfeld und B. Schubert

Während die Enzymenthhaarung bisher nur bei solchem Hautmaterial eingesetzt wurde, bei dem ein wertvolles Haar- bzw. Wollkleid den Mehraufwand an Zeit, Arbeit und Material rechtfertigt, ist sie in den letzten Jahren auch für Rindhäute im Hinblick auf eine bessere Abwasserbeschaffenheit wieder ins Gespräch gekommen. Aufgrund systematischer Untersuchungen werden die Faktoren ermittelt, die bei Durchführung einer Enzymenthhaarung zu beachten sind, und Rahmentechnologien für den Einsatz dieser Enthaarungsmethode auch in einem rationalisierten Prozessablauf entwickelt. Damit wird für die Prozesse der Wasserwerkstattarbeiten kaum nennenswert mehr Zeit als beim Einsatz haarzerstörender chemischer Äscher benötigt und andererseits eine wesentliche Verbesserung der Abwasserqualität erreicht.

Research on enzyme unhairing of cattle hides

While unhairing by enzymes has, so far, been used only for hide and skins whose valuable hair or wool justified a bigger outlay of time, work and materials, it has also been discussed, during the last years, regarding cattle hides, with a view to a better quality of residuary water. Through systematic research one discovers the factors which have to be borne in mind concerning enzyme unhairing and develops technology outlines for the use of this unhairing method by means of a rationalized process. Thus, for the processes in the beamhouse work hardly more time is needed than for the use of hair-destroying chemical liming products; on the other hand, a notable improvement of residuary water is achieved.

Den vorliegenden Untersuchungen war die Aufgabe gestellt, die Möglichkeiten einer enzymatischen Enthaarung von Rindhäuten erneut systematisch zu prüfen. Die Enzymenthhaarung als solche ist schon seit langem bekannt. Schon der alte Schwitz-Prozess stellt einen enzymatischen Haarlockerungsvorgang dar, wenn auch mit der Menge und der Art nach unkontrollierbaren Bakterien, was diesen Prozess mit erheblichen Gefahrenquellen für den Hautsubstanzabbau belastet und damit für eine industrielle Erzeugung mit definierter Prozessführung unbrauchbar macht. Der Vorteil des Schwitzprozesses liegt andererseits darin, dass Wolle bzw. Haare völlig intakt bleiben, und es lag daher nahe, den Prozess ähnlich wie bei der Entwicklung des Beizprozesses durch Einsatz von spezifischen Enzymen unter definierten Mengen- und Temperaturbedingungen durchzuführen. Als erster empfahl O. Röhm mit seinem ARA-Äscher die Verwendung tryptischer Pankreasenzyme zur Haarlockerung, als deren Vorteile Schonung der Hautsubstanz, gute Erhaltung der Haare, Vermeidung unkontrollierbarer Bakterienwirkung und Vereinfachung der Wasserwerkstattarbeiten angeführt wurden. Im Laufe der Jahrzehnte hat das Verfahren viele Verbesserungen erfahren, und es liegen umfangreiche ältere Untersuchungen über die enzymatische Haarlockerung auch mit anderen Enzymarten vor, deren Ergebnisse in den einschlägigen Fachbüchern nachgelesen werden können.

In der Tat hat sich die Enzymenthhaarung bei Ziegenfellen, insbesondere für Chevreauleder, aber auch bei Schaffellen nach anfänglich erheblichen Schwierigkeiten mit gutem Erfolg eingeführt, also überall dort, wo ein wertvolles Haar- und Wollmaterial dessen schonende Gewinnung und die damit

verbundenen höheren Kosten rechtfertigt. Hier wird also die gute Haarschonung im enzymatischen Äscher ausgenutzt und die Notwendigkeit eines chemischen Nachäschers in der herkömmlichen Weise mit Kalk und Schwefelnatrium oder Sulfhydrat in Kauf genommen, da der entstehende Mehraufwand an Arbeit und Material durch den Erlös für Haare und Wolle gedeckt wird. Bei Häuten und Fellen mit weniger wertvollem Haarmaterial hat sich dagegen die enzymatische Enthaarung nicht einführen können, da sie sowohl wegen der erforderlichen mechanischen Enthaarung wie auch wegen der Notwendigkeit, einen Nachäscher durchführen zu müssen, bisher zu arbeits- und kostenaufwendig erschien. Auch entsprach die Qualität der mit dieser Methode erhaltenen Leder nicht immer mit Sicherheit den heutigen Marktanforderungen, die unter Einsatz herkömmlicher haarzerstörender chemischer Äscher erreicht werden.

In den letzten Jahren ist aber die Enzymenthaarung auch für Rindhäute im Hinblick auf eine bessere Abwasserbeschaffenheit wieder ins Gespräch gekommen. Die zu erwartende Verschärfung in der Anwendung der Abwassergesetze im In- und Ausland und die hohen Kosten für die Abwasserreinigung machen es notwendig, zu versuchen, die Abwassermenge zu senken und die Abwasserqualität zu verbessern. Zu der ersteren Frage haben wir in den letzten Jahren vielfache Vorschläge gemacht, namentlich durch Einführung eines diskontinuierlichen Spülens die Abwassermenge entscheidend herabzusetzen, was sich inzwischen in der Praxis weitgehend eingeführt hat. Die Qualität der Gerbereiabwässer wird in erster Linie von den Abwässern des Äscherprozesses mit ihrem Gehalt an Sulfiden und insbesondere ihrer hohen Belastung durch Eiweißabbauprodukte, die vorwiegend vom Keratinabbau der Haare und der Epidermis bei haarzerstörenden Äschern stammen, bestimmt. Haarerhaltende Äscher sind für die meisten Lederarten wegen ihres ungünstigen Einflusses auf die Lederqualität bei europäischen Rindledern nicht diskutabel. Wenn es aber gelingt, die Haare ohne Haarzerstörung zu lockern, ohne dabei die Lederqualität zu verschlechtern, und dabei Produkte zu verwenden, die ihrerseits ebenfalls keine Belastung des Abwassers ergeben, würde darin ein wesentlicher Vorteil zu erblicken sein. Das setzt aber voraus, dass

- 1.) die Haarlockerung zuverlässig erfolgt und insbesondere auch die Grundhaare unter möglicher Vermeidung eines Nachäschers entfernt werden,
- 2.) die Verfahren unter wirtschaftlichen Bedingungen durchführbar sind und auch keine zu lange Zeit benötigen,
- 3.) die Verfahren sich bei den heutigen Bestrebungen einer weitgehenden Mechanisierung und eventuellen Automatisierung der Herstellungsprozesse zweckmäßig in solche rationalisierte Arbeitsgänge einbauen lassen,
- 4.) die Qualität der Leder derjenigen der mit haarzerstörenden Kalk-Sulfid-Äschern hergestellten Ledern entspricht.

Hier bietet sich neben Aminäschern, über die wir an anderer Stelle berichten werden, die Enzymenthaarung an, zumal die Haare hier noch in einem guten und verkaufbaren Zustand anfallen. Über den Einsatz der Enzymenthaarung bei Rindhäuten sind in den letzten Jahren eine Reihe von Veröffentlichungen erschienen, von denen die wichtigsten im Literaturverzeichnis angeführt sind. Dabei wurde, soweit sich die Ergebnisse auf die Enthaarung von Rindhäuten beziehen, im allgemeinen über günstige Ergebnisse bei der Herstellung von Unterleder berichtet, wenn man die Enzymenthaarung gleichzeitig mit einem schwellenden und die Grundhaare entfernenden Nachäscher kombiniert. Das bestätigt das Ergebnis unserer eigenen Untersuchungen über den Einfluss von Art und Dauer des ÄscherAufschlusses auf Gerbablauf und Lederqualität von Unterleder⁶⁾, bei denen wir auch vergleichend Enzymäschern mit Arazym 3338 (Röhm & Haas) einschalteten. Wenn man der Enzymenthaarung einen Nachäscher von genügender Schwellwirkung folgen lässt, wurden sehr helle und genügend flexible Leder mit über dem Durchschnitt liegenden Festigkeitswerten und sehr

günstigen Werten für Wasseraufnahme und Abnutzungswiderstand erhalten, so dass bei Unterleder solche Verfahren empfohlen werden können. Bei Rindchromoberleder sind dagegen die Angaben der Literatur wesentlich vorsichtiger und auch insgesamt uneinheitlich. Es wurde gefunden, dass die Grundhaare nicht mit Sicherheit entfernbar waren, und dass die Leder teils fester, teils loser und rauher im Narben waren, dass die Adern stärker hervortraten, und dass namentlich bei abfälliger und leerer Rohware die Gefahr des Auftretens von Losnarbigkeit und leeren Flamen bestand. Dabei ist die uneinheitliche Beurteilung sicherlich auch darauf zurückzuführen, dass die Autoren meist nur ein oder zwei Enzymprodukte verwendeten und teils mit, teils ohne Nachäscher arbeiteten. Bei den Arbeiten aus den USA muss zudem berücksichtigt werden, dass die dort übliche intensive Nachgerbung der Rindoberleder mit pflanzlichen Gerbstoffen eine Qualitätsbasis gibt, die von der europäischen Oberleder zu weit entfernt ist, um die dort erhaltenen Ergebnisse ohne weiteres auf europäische Verhältnisse übertragen zu können. Schließlich soll als Nachteil dieser Verfahren nicht unerwähnt bleiben, dass sie mit höheren Materialkosten und den Arbeitskosten für die maschinelle Enthaarung belastet sind.

Alle diese Feststellungen veranlassten uns, weitere Untersuchungen auf dem Gebiet der Enzymenthaarung durchzuführen, um zu klären, ob die Nachteile, die bisher noch der Enzymenthaarung anhaften, nicht doch durch entsprechende Variationen behoben werden können, so dass sich der große Vorteil einer Verbesserung der Abwasserbeschaffenheit bei Lederfabriken mit einer technologisch einwandfreien und einfachen Durchführung paaren ließe. Nachdem die bisherigen Schwierigkeiten bei Verarbeitung von Rindhäuten insbesondere bei Chromledern auftraten, haben wir unsere Untersuchungen ausschließlich nach dieser Richtung hin durchgeführt.

1. Vergleichende Untersuchungen mit handelsüblichen Enzympräparaten

Es erschien zweckmäßig, zunächst die bisherigen Verfahren der enzymatischen Enthaarung untereinander und mit den chemischen Enthaarungsmethoden in Vergleich zu setzen und die sich dabei als am günstigsten erweisenden Methoden weiter auszubauen. In den Kreis der ersten Vergleichsuntersuchungen wurden 11 verschiedene Punkte einbezogen, und zwar 4 deutsche Produkte, 2 englische Enzympräparate, 2 Produkte aus den USA, 2 französische Produkte und 1 Schweizer Enzympräparat. Nur 4 Produkte waren von der Herstellerfirma für die Enthaarung von Großviehhäuten, 6 Produkte für die Enthaarung von Kleintierfellen vorgesehen und 1 Produkt war ein Beizpräparat, das der Hersteller aber auch für unsere Versuche als geeignet ansah. Bei den ersten vergleichenden Untersuchungen haben wir die 11 Materialien zunächst unter den Bedingungen, die die Herstellerbetriebe angaben bzw. die wir entsprechend auf Großviehhäute sinngemäß abgewandelt haben, geprüft. Die nachfolgenden Prozesse des Entkalkens, Beizens, Pickelns und der Chromgerbung erfolgten hier wie bei allen späteren Versuchen nach einer Normalrezeptur für Rindchromoberleder, deren Durchführung wir früher veröffentlichten, die Zurichtung wurde in der für Rindbox üblichen Weise einheitlich vorgenommen. Dabei zeigten sich schon in der Durchführung der Enzymenthaarung erhebliche Unterschiede. Die Produkte wurden teils im Fass, teils in der Grube angewandt, teils wurden sie in Wasser aufgeschwemmt auf die Haarseite der Häute aufgebürstet und diese dann bis zur Haarlässigkeit im Stapel gelagert. Die Behandlung nahm verhältnismäßig lange Zeitspannen zwischen 24 und 48 Stunden in Anspruch, wobei sich als besonders wichtig erwies, die Temperatur über diese Zeitspanne möglichst konstant zu halten, was in der Praxis häufig nicht mit der notwendigen Zuverlässigkeit durchgeführt werden kann.

Nach dem Ergebnis der Versuche haben aber alle Verfahren in der vorgeschlagenen Form nicht

unseren eingangs skizzierten Anforderungen entsprochen. Sie arbeiteten zumeist nicht sicher genug, waren zu arbeitsaufwendig und schwer in den betrieblichen Ablauf eines rationalisierten Arbeitsverfahrens einzuordnen. In keinem Fall wurde eine restlose Entfernung der Grundhaare erreicht, und daher musste in allen Fällen nach der maschinellen Enthaarung ein Nachäscher durchgeführt werden, um einmal die Grundhaare zu entfernen und zum anderen einen genügenden Aufschluss des Fasergefüges zu erreichen. Auch die erhaltenen Leder waren von unterschiedlicher, zum größten Teil aber unbefriedigender Qualität, zeigten vor allem zumeist Schrumpfnarben, mehr oder weniger ausgeprägte Losnarbigkeit und waren ungleichmäßig in der Farbe.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde mit den gleichen Produkten, aber in allen Fällen unter einheitlichen Rahmenbedingungen im Fass gearbeitet, da es uns nur so möglich erschien, die Verfahren zu vereinfachen, durch entsprechende Variationen abzukürzen, eine größere Betriebssicherheit zu erreichen und einen Einbau in rationelle Arbeitsgänge zu ermöglichen.

Als Rohmaterial wurden gesalzene süddeutsche Kuhhäute der Gewichtsklasse 25/29,5 kg verwendet, die zunächst gründlich geweicht, 5 Minuten gespült und dann 10 Minuten mit Lochdeckel trockengewalkt wurden, um möglichst viel Wasser zu entfernen. Dann wurden die Enzympräparate zunächst wieder in der von der Herstellerfirma vorgeschlagenen Menge und auch unter Zusatz sonstiger Chemikalien, wenn sie der Hersteller vorsieht, ins Fass gegeben, damit 25 Minuten ohne Flotte gewalkt, so dass sie sich auf der Hautoberfläche gleichmäßig verteilen und dann 2 Stunden ruhen gelassen. Dann wurden 300% Wasser von 32° C zugesetzt, 10 Minuten ständig und anschließend alle 2 Stunden kurz bewegt. Die Gesamtbehandlungsdauer betrug etwa 24 Stunden. Die Temperatur wurde während der Enzymbehandlung möglichst konstant auf 30° C gehalten, denn es ist für eine einheitliche Haarlockerung wichtig, dass in dieser Zeit die Temperatur im Fass möglichst wenig, höchstens um 2-3° absinkt. Nach kurzem Spülen, Enthaaren und Entfleischen folgte ein Nachäscher in Form einer Fassschwöde, jedoch mit abgeänderten Chemikalienmengen mit 30% Wasser (weil das Hautmaterial durch das Enthaaren und Entfleischen stark abgewelkt war), 3% NaCl und 0,5% Na₂S konz. Nach 30 Minuten wurden 3% Ca (OH)₂ zugegeben und dann 30 Minuten bewegt, 1 Stunde stehen gelassen und weitere 30 Minuten bewegt. Dann erfolgte die Zugabe von 25% Wasser, nach 20 Minuten von weiteren 25% Wasser, nach weiteren 20 Minuten nochmals 25% und schließlich die restlichen 175%. Über Nacht wurden die Fässer alle 2 Stunden 3 Minuten bewegt. Gesamtdauer des Nachäschers 17 Stunden. Die anschließenden Arbeiten wurden wieder nach der Rahmentechnologie für Rindchromoberleder durchgeführt.

Dieses Rahmenverfahren hat sich bei diesen und den folgenden Versuchsreihen mit gewissen Abweichungen gut bewährt. Es ist betrieblich gut und ohne besonderen zusätzlichen Arbeitsaufwand durchzuführen. Zwar ist die erforderliche Zeitspanne nach wie vor für Enzymäscher + Nachäscher größer als für einen rein chemischen haarzerstörenden Äscher, und außerdem kommt der Arbeitsaufwand für den maschinellen Enthaarungsvorgang hinzu, doch steht dem andererseits als Vorteil gegenüber, dass die Haare erhalten bleiben und damit die Abwasserbeschaffenheit wesentlich verbessert wird.

Anschließend wurden weitere Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die eingesetzte Enzymmenge variiert wurde, um festzustellen, welche Mindestmenge benötigt wird, um eine gute Haarlockerung zu erreichen, die Grundhaare gut zu entfernen, andererseits aber keinen zu starken Angriff auf das Hautmaterial, insbesondere keinen schwimmenden Narben zu bekommen. Da bei stark verminderter Präparatmenge die Gefahr einer Fäulnis gegeben war, wurde hierbei zusätzlich ein Desinfektionsmittel (Preventol ON) eingesetzt, um eine ungestörte Enthaarungswirkung ohne Sekundäreinflüsse zu gewährleisten.

Die durchgeführten Versuche ergaben indessen, dass die erste Forderung des Programms, eine

vollständige Haar- und Grundhaarentfernung durch die Enzymenthaarung ohne Nachsatz eines Nachäschers zu erreichen, nicht erfüllbar ist. Zwar konnte bei den meisten Produkten durch Steigerung der eingesetzten Enzymmenge eine vollständige Haar- und Grundhaarlockerung erzielt werden, doch war dann stets auch die empfindliche, von Haus aus bereits geschwächte Papillarschicht unter der Narbenmembran mehr oder weniger stark in Mitleidenschaft gezogen was sich an den Blößen in einem schwimmenden Narben auswirkte, der auch nach der Chromgerbung als Losnarbigkeit bestehen blieb und nur bei stärker füllender pflanzlicher Nachgerbung wieder weitgehend verschwand. Diese stark füllende Nachgerbung ist bei den Qualitätsanforderungen an europäische Oberleder aber untragbar. Da andererseits die 4. Forderung nach einwandfreier Qualität des Fertigproduktes unabdingbar erfüllt werden muss, kann nach allen hier gewonnenen Erfahrungen bei den heute auf dem Markt befindlichen Enzymprodukten, wie schon Grimm und Trabitzsch anführten, die Forderung, dass auch die Grundhaare sich schon beim Enzymäscher so lockern, dass sie bei der nachfolgenden Enthaarung sauber entfernt werden können, nicht erfüllt werden. Man wird immer damit rechnen müssen, dass 5-10% der Haare im Enzymäscher nicht gelockert werden. Diese restlichen Haare verbleiben vor allem an den Bauchteilen, wogegen die Kernpartien größtenteils haarfrei, aber auch nicht frei von Grundhaaren erhalten wurden. Das hängt wohl damit zusammen, dass in den Bauchteilen mehr Fett als in den Rückenteilen sitzt und daher hier die Diffusion der Enzyme, die ja vorwiegend von der Fleischseite her erfolgt, gebremst ist. Ein Vorentfleischen vor der Enzymbehandlung mag ein etwas anderes Bild ergeben, doch wurden Versuche in dieser Richtung nicht durchgeführt, da uns ein Entfleischen nach der Weiche bzw. Vorweiche und ein Enthaaren nach der Enzymbehandlung - also ein zweimaliges Entleeren und Wiederfüllen des Fasses in der Wasserwerkstatt - zu zeit- und arbeitsaufwendig erschien.

Man kommt daher um eine Restenthaarung durch einen Nachäscher nicht herum, zumal die Blößen aus der Enzymbehandlung stets sehr schlaff und verfallen herauskommen, und auch im Hinblick auf eine sachgemäße Lederqualität auf eine einmalige Schwellung des Hautmaterials nicht verzichtet werden kann. Dieser Nachäscher muss nach dem vorher Gesagten unter Zusatz anschärfender Chemikalien durchgeführt werden, um mit Sicherheit eine gute Entfernung der restlichen Haare, insbesondere der Grundhaare, zu erreichen. Nun scheint das kein grundsätzlicher Nachteil zu sein, denn einmal genügen Schwefelnatriummengen zwischen 0,5 und 1% und zum anderen dürften für die Qualität der Gerbereiabwässer nicht so sehr diese geringen Mengen an Schwefelnatrium störend sein, die leicht entfernt werden können, als vielmehr die großen Mengen löslicher Eiweißsubstanzen, die durch die Haarzerstörung in das Abwasser gebracht werden und damit einen sehr hohen BSB 5-Wert verursachen.

Nachdem also auf einen angeschärften Nachäscher nicht verzichtet werden kann, hatten sich weitere Untersuchungen mit der Frage zu befassen, ob die Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens noch verbessert werden könnte. Bei den nächsten Versuchsreihen wurde nur noch mit 9 Enzymprodukten gearbeitet, nachdem 1 Produkt nach Angaben der Lieferfirma nicht mehr hergestellt wurde und ein anderes nach bisher unbefriedigenden Ergebnissen aus dem Programm genommen wurde. Es wurde wieder mit Kuhhäuten der Gewichtsklasse 25/29,5 kg gearbeitet und versucht, eine möglichst milde Enzymbehandlung mit trotzdem genügender Haarlockerung anzustreben, was teils durch eine weitere Verminderung der Enzymmenge, teils durch eine Verkürzung der Behandlungsdauer erreicht werden kann. Der erstgenannte Faktor ist insofern von Interesse, als dadurch die Kosten der reinen Enzymbehandlung niedriger gehalten werden können, zumal die Preise von einigen der untersuchten Enzymprodukte nach uns vorliegenden Unterlagen relativ hoch liegen. Eine Kürzung der Behandlungsdauer ist ebenfalls erstrebenswert, da dadurch der für alle Produkte relativ hohe Zeitaufwand von 36-40 Stunden, bis zur Beendigung des Nachäschers gerechnet, auf ein nach heutigen Gesichtspunkten tragbares Maß gekürzt werden könnte.

Das Hautmaterial erhielt bei diesen Versuchen zunächst wieder eine einstündige Schmutzweiche,

dann eine Hauptweiche von 4 Stunden, wurde 10 Minuten mit Wasser von 30° C gespült und dann 5 Minuten zur Entfernung der Hauptwassermenge trockengewalkt. Dann wurde es mit dem jeweiligen Enzymprodukt und eventuell erforderlichen Chemikalien im Fass 30 Minuten gewalkt und 2 Stunden ruhen gelassen. Anschließend wurden 200% Wasser von 32° C zugefügt, 10 Minuten bewegt und dann die Häute weitere 15 1/2 Stunden in dieser Lösung belassen, so dass die Gesamteinwirkungsdauer der Enzyme 18 Stunden (statt bisher 24) betrug. Während dieser Zeit wurde alle 2 Stunden 20 Minuten gewalkt, um ein Absinken der Temperatur durch ein Wiederaufheizen während der Fassbewegung so weit wie möglich zu verhindern. Anschließend wurden die Häute 5 Minuten gespült, enthaart, entfleischt, nochmals 10 Minuten gespült und erhielten dann einen Fassnachäscher über Nacht (18 Stunden), der neben einem Hautaufschluss nur eine Restenthaarung zu bewirken hatte, so dass der Einsatz von 2% Kalkhydrat und 1% Schwefelnatrium konz. zunächst ohne weiteren Wasserzusatz ausreichte. Nach 2 Stunden wurde wieder stufenweise 250% Wasser von 28° C zugegeben und die Häute in dieser Lösung über Nacht bei zeitweiser Bewegung belassen. Anschließend wurden die Hälften einheitlich entkalkt, gebeizt, gepickelt, chromgegerbt und zugerichtet.

Nach den Ergebnissen dieser Versuchsreihe wurden zunächst 2 weitere Produkte von den folgenden Untersuchungen ausgeschlossen, da sie im Rahmen der gestellten Forderungen wesentlich schlechtere Ergebnisse als die übrigen Enzympräparate lieferten. Die übrigen 7 Produkte ergaben bei dem oben angeführten Mengeneinsatz bei der Enzymthaarung eine gute maschinelle Enthaarung der Kernpartien und eine teilweise Enthaarung in den Flanken. Im Nachäscher wurde eine gute Haar- und Grundhaarentfernung erreicht, so dass die Blößen einen sauberen und einwandfreien Eindruck machten. Die erhaltenen Leder besaßen guten Griff sowie genügenden Sprung und Fülle, wenn auch je nach Art des Enzyms graduelle Unterschiede vorhanden waren. Auffallend war aber bei allen Ledern eine gewisse Schädigung des Narbens, die sich teils in einer Losnarbigkeit, bei allen Ledern aber auch in einem Wundsein des Narbens deutlich auswirkte. Nachdem die Blößen nach der Enzymthaarung auch bei sorgfältiger Prüfung noch keinerlei Anzeichen für diese Nachteile erkennen ließen, lag der Verdacht nahe, dass die Ursache für diese Fehler am fertigen Leder nicht beim Enzymäscher als solchem, sondern bei den nachfolgenden Prozessen - also dem Nachäscher oder der Beize oder beidem - zu suchen sei. Zahlreiche Zwischenversuche verdichteten den Verdacht, dass die Enzymbehandlung bei der Enzymthaarung nicht nur haarlockernd wirkt, sondern auch bereits eine gewisse anpeptisierende Wirkung auf die Kollagensubstanz des Coriums, in erster Linie auf die besonders empfindliche Papillarschicht ausübt und dass eine weitere Enzymbehandlung beim Beizen eine zu starke enzymatische Beanspruchung darstellt. In der Tat konnte auf eine nachfolgende Beize völlig verzichtet werden und daher wurde in den folgenden Versuchsreihen die Beize weggelassen.

Damit ergab sich eine Technologie, die in Tabelle 1 zusammengestellt ist. Bei einigen Enzymprodukten waren nach Angaben der Herstellerfirmen noch Zusätze von NaClO₂ erforderlich und in einigen anderen Fällen mussten bakterizide Mittel (bei unseren Versuchen Preventol ON extra) zugesetzt werden, um ein Eintreten von Mikroorganismen während der langen Enzymbehandlungsdauer zu unterbinden. Die von den einzelnen Produkten benötigten Enzymmengen sowie die Mengen an zusätzlichen Chemikalien sind aus Tabelle 2 zu ersehen. Natürlich handelt es sich bei den Angaben der Tabelle 1 nur um eine Rahmentechnologie, bei der je nach Rohhautart und Enzymtype gewisse Variationen erforderlich sein werden. Diese Rahmentechnologie für die Langzeitmethode schließt eine Enzymbehandlung von 18 Stunden und einen Nachäscher von 17 1/2 Stunden (über Nacht) ein, so dass für die Gesamtarbeitsweise vom Beginn der Schmutzweiche bis zum Beginn der Entkalkung insgesamt eine Zeitspanne von etwa 46 Stunden benötigt wird. Diese Zeitspanne liegt natürlich wesentlich höher als in unserer Rahmentechnologie für Rindchromleder, in der bei Verwendung eines angeschärften Kalkäschers für die gleichen Arbeitsprozesse eine Zeitspanne von nur 24 Stunden vorgesehen ist.

Bezüglich der Fortführung der Arbeiten nach Beendigung des Nachäschers wird in der Rahmentechnologie auf unsere frühere Veröffentlichung einer Rahmentechnologie für Rindchromoberleder verwiesen. Nachdem aber kein Beizpräparat verwendet wird, muss die Menge an Entkalkungsmitteln erfahrungsgemäß erhöht werden, wenn man eine rasche Durchentkalkung erreichen will. Es empfiehlt sich auch hier, nur solche Entkalkungsmittel zu verwenden, die lösliche Kalksalze geben, um zu vermeiden, dass sich bei der Entkalkung in kurzer Flotte größere Mengen an Calciumsulfat abscheiden, wodurch ein rauher Narben bewirkt werden kann und die späteren Prozesse verlangsamt werden. Nach unseren Untersuchungen gibt es eine ganze Reihe handelsüblicher Produkte, die dieser Forderung entsprechen. Wir haben bei unseren Untersuchungen meist mit Einsatz von 5% Ammonchlorid gearbeitet, das trocken zugegeben wurde, nachdem wir zuvor 10% Wasser dem Hautmaterial zugesetzt hatten. Die bisweilen geäußerten Bedenken, dass durch die Bildung von Calciumchlorid unter Umständen infolge der hydrotropen Wirkung dieses Salzes eine Schädigung des Hautmaterials erfolgen könne, hat sich bei unseren Versuchen nicht bestätigt, und wir hatten bereits früher darauf hingewiesen, dass bei Kurzzeitentkalkungen die Zeit zu kurz ist, um diese hydrotrope Wirkung zur Auswirkung zu bringen.

Tabelle 1

Tabelle 1		Enzymenthaarung/Langzeitmethode Süddeutsche Kuhhüte 25—29,5 kg etwa 46 Stunden bis zum Entkälken Mengenangabe in % auf Grüngewicht	
1. Tag	Schmutzweiche	8.55 Uhr	Entleeren, enthaaren, entfleischen, beschneiden. Wieder ins Faß füllen.
9.00 Uhr	300% Wasser von 30° C, 35 Min. ruhen, 15 Min. bewegen, 10 Min. ruhen, 2 U/Min.	Nachäscher mit Faßschwede	
10.00 Uhr	Schmutzweiche ablassen. Spülen mit 400% Wasser von 30° C, 2 U/Min.	13.00 Uhr	Spülen mit Wasser von 22° C bis zur Adhäs. 2 U/Min.
Hauptweiche		13.10 Uhr	Entleeren durch Rückwärtslauf, 2 U/Min. Trockenwalken. Verbleibende Wassermenge höchstens 20%.
10.15 Uhr	300% Wasser von 30° C 0,2% Pellvit F 2 U/Min. Erst 15 Min. und dann alle Stunde 10 Min. laufen lassen (Automatik).	13.30 Uhr	2% Ca(OH) ₂ . 1% Na ₂ S konz. 0,3% netzendes Äscherhilfsmittel. Mit 2 U/Min. 15 Min. bewegen, 15 Min. ruhen, 15 Min. bewegen. Dann alle 30 Min. 5 Min. bewegen (Automatik).
14.15 Uhr	Entleeren der Weichflotte durch Rückwärtslauf, 5 U/Min.	16.15 Uhr	25% Wasser von 30° C zugeben. Mit 2 U/Min. 5 Min. laufen lassen, 15 Min. stehen lassen.
14.20 Uhr	Spülen mit Wasser von 30° C bis zur Adhäs. 2 U/Min.	16.35 Uhr	25% Wasser von 30° C zugeben. Mit 2 U/Min. 5 Minuten laufen lassen, 15 Min. stehen lassen.
14.30 Uhr	Entleeren durch Rückwärtslauf, 5 U/Min., trockenwalken.	16.55 Uhr	25% Wasser von 30° C zugeben. Mit 2 U/Min. 5 Minuten laufen lassen, 15 Min. stehen lassen.
Enzymbehandlung		17.15 Uhr	175% Wasser von 30° C zugeben. Mit 2 U/Min. alle Stunde 5 Min. laufen lassen (Automatik).
14.40 Uhr	Enzymprodukt zugeben. Mengen siehe Tabelle 2. Mit 2 U/Min. 30 Min. laufen lassen, dann 2 Stunden stehen lassen.	3. Tag	
17.10 Uhr	200% Wasser von 32° C und außerdem evtl. erforderliche Chemikalien gemäß Tabelle 2 zugeben. Mit 2 U/Min. 10 Minuten laufen lassen, dann alle 2 Stunden 20 Min. laufen lassen (Automatik).	6.30 Uhr	Äscherflotte ablassen und dann nach der früher veröffentlichten Technologie für Rindchromoberleder ¹⁾ nach Tabelle 4 (Spülen), 7 (Entkälken und Spülen) und 8 (Pickel und Chromgerbung), aber ohne Zugabe eines Beizpräparates weiterarbeiten. Ende der Chromgerbung.
2. Tag	Spülen, Enthaaren, Entfleischen	17.00 Uhr	
8.40 Uhr	Enzymflotte ablassen. Mit 300% Wasser von 20° C 5 Min. spülen, 2 U/Min. Dann Flotte wieder ablassen.		

Tabelle 2

Tabelle 2

**Mengen an Enzymprodukten und zusätzlichen Chemikalien
 bei der Langzeitmethode in Prozent auf Grüngewicht**

Nr.	Name	Menge	NaClO ₂	Preventol ON extra
1	Nercozyme S A. B. M. Industrial Products LTD, Woodley, England	2,5	2,5	—
2	Arazym 3338 Röhm & Haas, Darmstadt	1,5	—	—
3	Arazym P Röhm & Haas, Darmstadt	1,5	—	—
4	Rinase O Farbwerk Hoechst AG	2,25	—	0,1
5	Bactodepilase Schweizerische Ferment AG Basel, Schweiz	0,75	1,24	—
6	Rapidepilase Nr. 7 Société Rapidase, Seclin (Nord), Frankreich	0,6	—	0,1
7	Rapidepilase Nr. 8 Société Rapidase, Seclin (Nord), Frankreich	0,6	—	—

Jedenfalls haben wir nie einen Nachteil bei der Verwendung von Ammoniumchlorid zur Entkalkung festgestellt, wenn die Entkalkungsdauer nicht über eine Stunde betrug. Erwähnt sei schließlich noch, dass wir entgegen den Angaben unserer Rahmentechnologie die eingesetzte Menge an Chromsalzen auf 2,5% Chromoxyd erhöht haben.

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass im Hinblick auf Griff, Sprung, Fülle, Narbenfestigkeit, Flämenbeschaffenheit, Narbenzug und Mastfaltenbeschaffenheit gewisse Unterschiede zwischen den einzelnen Produkten vorhanden sind. Es sei indessen der Vollständigkeit halber betont, dass diese Angaben nur einen relativen Wert haben, weil alle Leder in gleicher Weise gegerbt, nachgegerbt und zugerichtet wurden, um die unterschiedliche Wirkungsweise der verschiedenen Enzymprodukte erfassen zu können. Es braucht aber nicht besonders betont zu werden, dass man diese Unterschiede durch entsprechende Variationen der Intensität der Enzymbehandlung und des Nachäschers noch in gewissen Grenzen ausgleichen kann und dass außerdem insbesondere durch Variationen der Nachgerbung nach Art und Menge der eingesetzten Produkte noch weitgehende Beeinflussungen möglich sind.

Tabelle 3

Tabelle 3

Beschaffenheit der Leder bei der Langzeitmethode

Nr.	Griff	Sprung	Fülle	Narbenfestigkeit	Flümen	Narbenzug	Mastfalten
1	etwas weich	gut	gut	gut	etwas lose	gering	etwas fühlbar
2	etwas fest	genügend	gut	gut	etwas lose	gering	fühlbar
3	etwas weich	sehr gut	genügend	noch gut	noch gut	kaum	kaum fühlbar
4	weich	genügend	gut	gut	etwas lose	gering	kaum fühlbar
5	etwas fest	gut	gut	noch gut	noch gut	gering	kaum fühlbar
6	etwas weich	sehr gut	genügend	noch gut	noch gut	gering	fühlbar
7	weich	gut	genügend	gut	noch gut	gering	etwas fühlbar

Wir werden über diesbezügliche Untersuchungen in Kürze berichten. Jedenfalls kann aus den erhaltenen Ergebnissen gefolgert werden, dass es möglich ist, mit der Langzeitmethode Leder zu erhalten, die bei entsprechender Abstimmung des Verfahrens auf die jeweils verarbeitete Rohware und die besonderen Betriebsverhältnisse von einwandfreier Qualität sind. Dem Langzeitverfahren haften als Nachteile einmal die verhältnismäßig lange Bearbeitungsdauer und der Kostenaufwand für eine maschinelle Enthhaarung an, denen auf der anderen Seite eine Verbesserung der Abwasserqualität gegenübersteht. Es wird von Fall zu Fall zu entscheiden sein, wie diese Vor- und Nachteile kostenmäßig gegeneinander abzuwägen sind.

2. Rationalisierung der Enzymenthhaarung

Wie bereits im vorigen Abschnitt zum Ausdruck gebracht, erschien uns die in Tabelle 1 wiedergegebene Langzeitmethode für die Enzymenthhaarung im Hinblick auf die Einschaltung in einen halb- oder vollautomatisch gesteuerten Prozessablauf noch zu zeitaufwendig. Nachdem wir bei unseren Rationalisierungsversuchen so günstige Ergebnisse mit der Enzymweiche erhalten hatten, lag der Gedanke nahe, weitere Untersuchungen nach der Richtung durchzuführen, durch Zusammenziehung von Enzym-weiche und Enzymenthhaarung zu einem Arbeitsprozess unter gleichzeitiger Steigerung der Enzymkonzentration eine weitere Verkürzung der Enzymeinwirkung zu erreichen. Einen Hinweis auf die nach dieser Richtung einzuschlagenden Arbeitsverfahren gab uns das Arbeiten mit einem etwa zu gleicher Zeit von der Firma Röhm & Haas, Darmstadt, herausgebrachten Enzymprodukt 3590, das ebenfalls für eine gemeinsame Durchführung von Enzymweiche und Enzymenthhaarung entwickelt worden war. Nach umfangreichen Vorversuchen gelang es, mit allen in dieser Arbeit noch verwendeten Enzymprodukten mit einer Zeitspanne von 6 bis höchstens 8 Stunden neben einem befriedigenden Weicheffekt eine gute Enthhaarung bis zu mindestens 90%, ja sogar darüber hinaus zu erhalten und den mengenmäßigen und zeitlichen Einsatz der Enzymprodukte und des Nachäscher so aufeinander abzustimmen, dass eine wesentliche Rationalisierung dieser Arbeitsprozesse bei gleichzeitig einwandfreier Lederqualität erreicht werden konnte.

Auch bei dieser verkürzten Einwirkung der Enzyme auf das Hautmaterial ist aber zur Vermeidung der Gefahr eines wunden Narbens notwendig, den im Anschluss an die Enzymenthhaarung durchzuführenden Nachäscher mild vorzunehmen und auf eine Beize völlig zu verzichten. Ferner ist bei der Enzymbehandlung darauf zu achten, dass die Temperatur zumindest während der ersten Stadien auf 30° C gehalten wird, da sonst eine genügende Haarlockerung in der gewünschten Zeitspanne nicht zuverlässig gewährleistet ist. Es hat sich dabei erneut bestätigt, dass eine exakt

arbeitende Heizvorrichtung am Fass - gleichgültig, ob sie über eine Schöpfteinrichtung, eine Brühenumlaufheizung oder eine in die Wandung von Kunststofffässer einlamantierte Heizung arbeitet - einen wesentlichen Vorteil für die gleichmäßige Durchführung der Enzymthaarung bedeutet, zumal gerade bei diesen Prozessen der klassische Weg, Temperaturerzeugung durch Reibung mittels höherer Fassumdrehungszahlen zu erreichen, ohne eine Schädigung des Hautmaterials überhaupt nicht beschritten werden kann.

Tabelle 4 gibt die Rahmentechnologie für eine Enzymthaarung nach der Kurzzeitmethode wieder, wobei die Durchführung der kombinierten Enzymweiche + Enzymäscher auf 7 Stunden festgelegt wurde. Tabelle 5 übermittelt die bei den einzelnen Enzymprodukten benötigte Einsatzmenge und die nach unseren Erfahrungen etwa benötigte Zeitspanne, die bei den einzelnen Produkten etwa zwischen 6 und 7 Stunden schwankt. Der Mengeneinsatz der verschiedenen Enzymprodukte ist natürlich je nach Provenienz des Hautmaterials zu variieren, er lag höher als bei der getrennten Durchführung von Enzymweiche und Enzymäscher, überschritt aber meist nicht die von der Lieferfirma gemachten Mengenangaben. Für den anschließenden Nachäscher wird in diesem Arbeitsverfahren eine Zeitspanne von 16 Stunden benötigt, wobei wir im Gegensatz zur Langzeitmethode einen Teil des Schwefelnatriums durch Sulphydrat ersetzt haben, um eine noch mildere Äscherwirkung zu erreichen. Vom Beginn der Schmutzweiche bis zum Beginn des Entkalkens wird insgesamt eine Zeitspanne von etwa 26 Stunden benötigt, die also nicht mehr nennenswert höher als beim Arbeiten mit angeschräfftem Kalkäscher liegt.

Die nach der Kurzzeitmethode erhaltenen Leder waren ebenfalls in ihren Eigenschaften von befriedigender Qualität, wenn auch nach den Angaben der Tabelle 6 Unterschiede gradueller Art in Abhängigkeit vom eingesetzten Rohhautmaterial und von der Art des verwendeten Enzymproduktes vorlagen. In keinem Fall haben sich Anzeichen eines wunden Narbens ergeben. Auch die in Tabelle 7 angeführten Festigkeits- und Dehnbarkeitswerte können als normal bezeichnet werden, wobei die Schwankungen für die Dehnung bei geringer Belastung in Übereinstimmung mit den Angaben der Tabelle 6 zeigen, dass zwischen den verschiedenen Enzymprodukten hinsichtlich Weichheit oder Festigkeit des Leders gewisse Unterschiede vorhanden sind. Wie aber bereits bei den Angaben über die Langzeitmethode zum Ausdruck gebracht, kann die Beschaffenheit der Leder hinsichtlich Weichheit oder Festigkeit durch Variationen der Intensität der Enzymbehandlung oder des Nachäschers oder namentlich auch durch die zahlreichen Möglichkeiten bei der Nasszurichtung, insbesondere bei der Nachgerbung in weiten Grenzen beeinflusst werden, so dass den Angaben der Tabelle keine grundsätzliche Bedeutung zukommt, sie vielmehr nur relativ gegeneinander gewertet werden können.

Tabelle 4

Tabelle 4		Enzymenthaarung / Kurzzeitmethode (Kombinierte Enzymweiche und Enzymenthaarung)	
		Süddeutsche Kuhhüte 25—29,5 kg etwa 26 Stunden bis zum Entkälken Mengen in ‰ auf Grüngewicht	
1. Tag		16.45 Uhr	0,5‰ Na ₂ S konz. 2,0‰ Ca(OH) ₂ mit 2 U/Min. ständig laufen lassen.
6.00 Uhr	Schmutzweiche 300‰ Wasser von 30° C, 35 Min. ruhen, 15 Min. bewegen, 10 Min. ruhen. 2 U/Min.	17.05 Uhr	Mit 2 U/Min. alle ½ Stunde laufen lassen (Automatik).
7.00 Uhr	Schmutzweiche ablassen. Spülen mit 400‰ Wasser von 35° C, 2 U/Min.	18.50 Uhr	25‰ Wasser von 30° C zugeben. Mit 2 U/Min. 5 Min. laufen lassen, 15 Min. stehen lassen.
Enzymbehandlung		19.10 Uhr	25‰ Wasser von 30° C zugeben. Mit 2 U/Min. 5 Min. laufen lassen, 15 Min. stehen lassen.
7.15 Uhr	1. 150‰ Wasser von 35° C. 2. Enzymprodukt und evtl. erforderliche Chemikalien zugeben. Mengen siehe Tabelle 5. 3. Heizung auf 30° C einstellen. Mit 2 U/Min. ständig laufen lassen.	19.30 Uhr	25‰ Wasser von 30° C zugeben. Mit 2 U/Min. 5 Min. laufen lassen, 15 Min. stehen lassen.
8.05 Uhr	Mit 2 U/Min. jede Stunde 2 Min. laufen lassen.	19.50 Uhr	175‰ Wasser von 30° C zugeben. Mit 2 U/Min. alle Stunde 2 Min. laufen lassen (Automatik).
Enthaaren, Entfleischen		2. Tag	
14.15 Uhr	Entleeren, enthaaren, entfleischen, beschneiden, wieder ins Fall füllen.	8.15 Uhr	Äscherflotte ablassen und dann nach der früher von uns veröffentlichten Technologie für Rindchromoberleder ²⁾ nach Tabelle 4 (Spülen), 7 (Entkälken und Spülen) und 8 (Pickel und Chromgerbung), aber ohne Zugabe eines Beispräparates weiter arbeiten.
Nachlöscher mit Fußschwämme		18.45 Uhr	Ende der Chromgerbung.
16.15 Uhr	15‰ Wasser 30° C, 1,5‰ NaSH flüssig, 30‰ aig. 0,3‰ netzendes Äscherhilfsmittel. Mit 2 U/Min. 15 Min. laufen lassen, 15 Min. stehen lassen.		

Tabelle 5

Tabelle 5

**Mengen an Enzymprodukten und zusätzlichen Chemikalien
 bei der Kurzzeitmethode in Prozent auf Grüngewicht**

Nr.	Name	Menge	NaClO ₂	Behandlungszeit in Std.
1	Nercozyme S A. B. M. Industrial Products LTD, Woodley, England	5	2,5	6 ¹ / ₂
2	Arazym 3338 Röhm & Haas, Darmstadt	3	—	6
3	Arazym P Röhm & Haas, Darmstadt	1,5	—	6 ¹ / ₄
4	Rinasse O Farbwerke Hoechst AG	3	—	7
5	Bactodepilase Schweizerische Ferment AG Basel, Schweiz	3	1,24	6
6	Rapidepilase Nr. 7 Société Rapidase, Seclin (Nord), Frankreich	1,2	0,1 Preven- tol ON extra	6
7	Rapidepilase Nr. 8 Société Rapidase, Seclin (Nord), Frankreich	1,2	—	6
8	Enzymprodukt 3590 Röhm & Haas, Darmstadt	0,2	—	6

Bezüglich der Lederqualität sei noch besonders darauf hingewiesen, dass vorhandene Mastfalten im Leder zwar in ihrer Zeichnung im schlimmsten Fall zu erkennen waren, in jedem Fall aber nicht oder nur geringfügig fühlbar waren. Das ist natürlich nicht nur auf die Art der Enzymthaarung mit Nachäsker zurückzuführen, sondern wird in entscheidendem Maße auch durch die Mitverwendung von Formaldehyd beim Pickel vor der Chromgerbung bestimmt, sollte hier aber nochmals besonders erwähnt werden.

Tabelle 6

Tabelle 6Beschaffenheit der Leder bei der Kurzzeitmethode

Nr.	Griff	Sprung	Fülle	Narbenfestigkeit	Flämen	Narbenzug	Mantfalten
1	weich	genügend	gut	gut	noch gut	nicht	kaum fühlbar
2	etwas fest	genügend	gut	gut	noch gut	leicht	kaum fühlbar
3	etwas fest	gut	noch genügend	gut	noch gut	nicht	kaum fühlbar
4	etwas weich	genügend	gut	gut	etwas lose	nicht	kaum fühlbar
5	etwas fest	gut	gut	gut	noch gut	nicht	leicht fühlbar
6	etwas weich	gut	gut	gut	noch gut	gering	kaum fühlbar
7	weich	gut	gut	noch gut	noch gut	nicht	kaum fühlbar
8	noch weich	genügend	gut	gut	etwas lose	nicht	etwas fühlbar

Tabelle 7

Tabelle 7

Physikalische Ledereigenschaften

Zugfestigkeit kp/cm²	211—246
Weiterreißfestigkeit kp/cm	38— 46
Bruchdehnung ‰	67— 73
Dehnung bei 10 kp/cm² ‰	4,7—10,8

Um ein Bild über die Qualität des Abwassers zu erhalten, untersuchten wir über längere Zeit das Abwasser aus der Enzymbehandlung + Nachäscher bei der Kurzzeitmethode und im Vergleich dazu Abwasser von Weiche und Äscher aus der Normalproduktion unserer Lehrgerberei. Die Spülwasser wurden bei beiden Arbeitsweisen nicht mit in die Untersuchung einbezogen. Da die beiden Verfahren mit unterschiedlicher Flottenmenge arbeiten, wurden die Werte in Tabelle 8 zum exakten Vergleich auf 1 kg verarbeitetes Hautmaterial umgerechnet. Tabelle 8 zeigt, dass die Werte für die Enzymbehandlung deutlich niedriger liegen als bei der Normalproduktion und teilweise über die Hälfte abgesunken sind, wie aus der letzten Spalte ersichtlich ist, in der die Verhältniszahlen aus den Werten der Arbeitsweise mit Enzymbehandlung zu den Werten des Wassers aus der Normalproduktion angegeben sind.

Tabelle 8

Tabelle 8

Abwasseranalysen
Werte pro kg Haut (Mittelwerte)

	Normal- äischer	Enzym- äischer	Faktor Enzym : Norm
S in g filtriert	8,59	3,73	0,43
N in g unfiltriert	8,76	3,30	0,38
filtriert	6,77	2,98	0,44
KMnO ₄ in mg filtriert	103 200	49 250	0,48
Absatz in ml	816	162	0,20
Abdampf- unfiltriert	184	118	0,64
rückstand in g filtriert	136	109	0,80
nichtlösliche Stoffe in g	48	9	0,19

Damit erweist sich eine deutliche Verbesserung des Abwassers bei der Anwendung der Enzymthaarung im Vergleich zum normalen Kalk-Schwefelnatrium-Äscher. Der noch relativ hohe Stickstoffwert bei der Enzymbehandlung von rund 3 g/kg besteht einmal aus Ammonverbindungen (etwa 0,5 g N/kg) und ist außerdem darauf zurückzuführen, dass während des Prozesses der Blößenherstellung nicht nur die Keratine und Epidermis abgebaut werden, sondern auch Eiweißstoffe aus dem Corium in Lösung gehen. Somit wird der Eiweißanteil im Abwasser der Blößenherstellungsprozesse nie unter eine gewisse Grenze zu drücken sein.

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen zeigt sich, dass auch bei Rindshäuten die Möglichkeit besteht, unter Berücksichtigung der angeführten Enzymprodukte bei entsprechender Kombination von Enzymweiche und Enzymthaarung Leder von brauchbarer Qualität herzustellen, ohne dass dadurch die Produktionsdauer nennenswert verlängert wird. Natürlich ist die in Tabelle 4 angegebene Kurzzeitmethode nur als Rahmenprogramm anzusehen und entsprechend der vorliegenden Provenienz und der Art des zur Verfügung stehenden Enzymproduktes zu variieren. Sie bietet aber die Möglichkeit, auch die Enzymthaarung in einen rationalisierten und automatisierten Arbeitsprozess einzuschalten, wobei als wesentlicher Vorteil die Verbesserung der Abwasserqualität anzusprechen ist. Als Nachteil besteht natürlich nach wie vor die Notwendigkeit, nach der Enzymbehandlung neben dem Entfleischen noch enthaaren, also 2 mechanische Arbeitsprozesse durchführen zu müssen, wodurch der Arbeitsaufwand für die Reinmacharbeiten entsprechend erhöht wird. Hier wäre aber zu überlegen, in Anlehnung an das Prinzip der Stehling-Maschine, die bekanntlich die Durchführung des Entfleischens und Entmistens vor der Haarlockerung in einem Arbeitsvorgang durchzuführen gestattet, auch das Entfleischen und Enthaaren in einem Arbeitsvorgang kombiniert in einer Maschine vorzunehmen, wenn die Maschine erst nach der Haarlockerung eingesetzt würde. Dadurch würden die Bedenken, die vom Arbeitsaufwand her gegen die Enzymthaarung ins Feld geführt werden, gegenstandslos gemacht. Leider haben sich bisher die europäischen Maschinenfabriken trotz wiederholter Anregungen nicht zur Entwicklung einer solchen Maschine entschließen können.

3. Zusammenfassung

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen sind über den Einsatz der Enzymenthaarung bei der Verarbeitung von Rindhäuten folgende Feststellungen zu treffen:

1.) Es ist nicht möglich, unter ausschließlicher Verwendung der Enzymenthaarung Blößen zu erhalten, die vollkommen frei von Haaren und insbesondere Grundhaaren sind. Zwar kann eine vollständige Haarlässigkeit erreicht werden, doch ist dann stets auch der Angriff auf das Corium so groß, dass mit schwimmendem Narben bei den Blößen und Losnarbigkeit bei den Fertigledern gerechnet werden muss, insbesondere soweit keine stark füllenden Gerb- oder Nachgerbmethode angewandt werden. Daher ist es unerlässlich, im Anschluss an eine Enzymenthaarung, die eine Haarlässigkeit von mindestens 90% zu erreichen gestattet, noch einen milden Nachäscher folgen zu lassen.

2.) Durch den Enzymäscher wird in Kombination mit dem Nachäscher nicht nur eine Haarlässigkeit erreicht, sondern gleichzeitig auch schon eine Auflockerung des kollagenen Fasergefüges des Coriums so weitgehend bewirkt, dass auf eine nachfolgende Beize verzichtet werden muss, die sonst Losnarbigkeit oder rauen Narben des Leders verursachen würde.

3.) Erfolgt eine sachgemäße Abstimmung zwischen Enzymenthaarung und Nachäscher und wird auf die Verwendung einer Enzymbeize verzichtet, so können einwandfreie Chromoberleder hergestellt werden. Für diese Langzeitmethode wird eine ausführliche Rahmentechnologie mitgeteilt, bei der für die Arbeitsprozesse vom Beginn der Weiche bis zum Beginn des Entkalkens eine Zeitspanne von 46 Stunden benötigt wird.

4.) Durch Zusammenlegung von Enzymweiche und Enzymenthaarung ist es möglich, unter gleichzeitiger Steigerung der angewandten Enzymmenge eine noch wesentlich weitergehende Abkürzung der Prozesse zu erreichen. Auf dieser Basis wird eine Rahmentechnologie für eine Kurzzeitmethode mitgeteilt, bei der für die Arbeitsprozesse vom Beginn des Weichens bis zum Beginn der Entkalkung nur noch 26 Stunden benötigt werden, also kaum nennenswert mehr Zeit als für einen haarzerstörenden Kalk-Schwefelnatrium-Äscher. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Leder sind bei sachgemäßer Abstimmung der Arbeitsprozesse auf das verarbeitete Hautmaterial von einwandfreier Beschaffenheit.

5.) Durch den Einsatz der Enzymweiche wird eine wesentliche Verbesserung der Abwasserqualität erreicht. Dem steht als Nachteil andererseits die Notwendigkeit einer mechanischen Enthaarung mit zusätzlichen Arbeitskosten gegenüber. Durch Entwicklung einer Maschine, die in Anlehnung an die Wirkungsweise der Stehling-Maschine Enthaaren und Entfleischen in einem Arbeitsprozess durchzuführen gestattet, könnten aber auch diese zusätzlichen Kosten auf ein Minimum beschränkt werden.

Es ist uns ein Bedürfnis, dem Herrn Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu danken. Ferner danken wir den Herren St. Moll und Joh. Muser für die verständnisvolle Mitarbeit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis:

1. 7.Mitteilung: H. Herfeld und B. Schubert, Über den Einfluss der Quellung und Prallheit tierischer Haut im Äscher auf die Ledereigenschaften, Gerbereiwiss. und Praxis, November/Dezember 1967.

2. 10.O. Röhm DRP 268 873 (1910); Coli 1913, 375; Gerber 1927, 23
 3. 11.z. B. W. Grassmann, Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation, 1. Band, 2. Teil, Verlag Springer, Wien 1938 - H. Herfeld, Grundlagen der Lederherstellung, Verlag Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1950. - F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akademie-Verlag Berlin 1967
 4. 12.H. Herfeld, J. Otto, M. Oppelt, E. Häussermann und H. Rau, Das Leder 1964, 157; 1965, 201. - H. Herfeld, E. Häussermann und St. Moll, Gerbereiwiss. und Praxis April 1967. - H. Herfeld und J. Otto, Gerbereiwiss. und Praxis Januar 1969
 5. 13.G. K. Kardos, Leather and Shoes 1962 Nr. 7, S. 14. - W. Roddy, Leather and Shoes 1962 Nr. 20, S. 11. - K. W. Pepper und K. G. E. Wyatt, JSLTC 1963, 460. - \V. Roddy, J. G. Gilsdorf und T. C. Cordon, JALCA 1963, 624. - O. Grimm und H. Trabitzsch, Das Leder 1964, 1. - J. Großkreuz JALCA 1964, 126. - J. W. Giffie und Mitarbeiter, JALCA 1965, 109. - R. S. Andrews und M. Dempsey, JSLTC 1966, 209. - H. Trabitzsch JSLTC 1966, 382. - A. Simoncini, L. Del Pezzo und M. Gelsomino nach JALCA 1967, 72, 73. - J. Prevet, M. C. Berger und C. Meyran, Technicuir 1967, 16. - R. S. Andrews und M. Dempsey, JSLTC 1967, 247. - R. Monsheimer, Gerbereiwiss. und Praxis, Oktober 1967. - H P. Löchel, Das Leder 1968, 297. - R. C. Koopmann, Technicuir 1968, 3. - L. V. Hetzel und J. C. Somerville, JALCA 1968, 90. - J. R. Gates, JALCA 1968, 464, 474. - H. W. Jones, T. C. Cordon und \V. Windus, JALCA 1968, 480
 6. 14.H. Herfeld und St. Moll, Gerbereiwiss. und Praxis, August 1963
 7. 15.H. Herfeld, E. Häussermann und St. Moll, Gerbereiwiss. und Praxis, April 1967
 8. 16.H. Herfeld und I. Steinlein, Gerbereiwiss. und Praxis, Januar 1968.
-

Kategorien:

[Alle-Seiten](#), [Gesamt](#), [Lederherstellung](#), [ledertechnik](#), [Sonderdrucke](#), [Umwelt](#), [Äscher](#)

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](https://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/84_untersuchungen_ueber_die_enzymthaarung_von_rindhaeuten_aus_dem_jahre_1969

Last update: **2019/04/29 19:32**

