

Schlußbericht

zum Verbundvorhaben

Abfallvermeidung und -verwertung in der Lederindustrie

„Entwicklung von schwermetallfreien

Färb-und Gerbmitteln und -verfahren“

Rohstoffherzeugung und -charakterisierung

FKZ 14 810 22 8

Bearbeitungszeitraum: 01.08.1996 bis 31.03.1999

Bernburg, den 29.10.99

Prof. Dr. I. Schellenberg

Projektverantwortlicher

K.Kabrodt

Themenbearbeiter

Hochschule Anhalt (FH)
Standort Bernburg
FB Landwirtschaft, Oekotrophologie
und Landespflege
(Name der Forschungsstelle)

Bernburg ,den 29.10.99

Registrier-Nr.: 423-4014-1481022

Forschungsthema

Verbundvorhaben:
Abfallvermeidung und -verwertung in
der Lederindustrie

TV 6: „Entwicklung von schwermetallfreien
Färb- und Gerbmitteln und -verfahren“
Rohstoffbereitstellung/Rohstoffcharakterisierung

FKZ: 14 81022 8

Projektverantwortlicher: Prof. Dr. I. Schellenberg

Themenbearbeiter: K. Kabrodt

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.

Bearbeitungszeitraum: 01.08.1996 bis 31.03.1999

Abschluß des Vorhabens: 31.03.1999

Prof. Dr. I. Schellenberg

Projektverantwortlicher

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
Abkürzungen und Begriffserklärungen	5
<u>1. Aufgabenstellung</u>	6
<u>2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde</u>	7
<u>3. Planung und Ablauf des Vorhabens</u>	7
<u>4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde</u>	7
<u>5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen</u>	8
<u>6. Untersuchungen und Ergebnisse</u>	9
6.1 <u>Rohstoffbereitstellung</u>	9
6.1.1 Vorarbeiten	9
6.1.2 Versuchsfeldanlage 1996	9
6.1.3 Versuchsdurchführung	11
6.1.4 Bearbeitung der Versuchsflächen	11
6.1.5 Rheum	12
6.1.5.1 Einfluß der Mindeststandzeit auf die Wurzelbiomassebildung	12
6.1.5.2 Gerbstoffgehalte im Genotypensortiment	12
6.1.5.3 Düngung	14
6.1.5.4 Schaffung von Voraussetzungen für großflächigen Anbau	16
6.1.5.4.1 Pflanzgutgewinnung	17
6.1.5.4.2 Mikrovermehrung	17
6.1.5.4.3 Versuche zur Reinigung, Trocknung und Zerkleinerung der Wurzeln	19
6.1.5.4.4 Anbauverfahren für Rhabarber	20
6.1.5.5 Ganzheitliche Betrachtung "Gerbstoffe aus Rhabarberwurzeln"	21
6.1.5.5.1 Bereich Landwirtschaft	22
6.1.5.5.2 Bereich Extrakteur	23
6.1.5.5.3 Bereich Lederindustrie	24
6.1.5.6 Ökonomische Betrachtungen zu Anbau, Bearbeitung und Ernte von Rhabarberwurzeln	26
6.1.6 Reynoutria	28
6.1.6.1 Ermittlung des optimalen Erntezeitpunktes	28
6.1.6.2 Auswirkung der Totalbeerntung auf den Gerbstoffgehalt	29

6.1.6.3	Biomasse	30
6.1.6.4	Pflanzung von Staudenknöterich (<i>Reynoutria sachalinensis</i>)	31
6.1.6.5	Pflanzenentwicklung	31
6.1.6.6	Bearbeitung der Bestände	31
6.1.6.7	Ernte der Biomasse von Staudenknöterich	32
6.2.	<u>Inhaltsstoffanalytik</u>	33
6.2.1	Geräte und Chemikalien	33
6.2.2	Anthracenderivate	34
6.2.3	Entwicklung eines HPTLC-Verfahrens	36
6.2.4	Entwicklung eines HPLC-Verfahrens	38
6.2.5	Untersuchung des Genotypensortiments	40
6.2.6	Untersuchung der nach ihrer Farbe ausgewählten Genotypen	42
6.2.7	Untersuchung der Probe kaltwasserunlösliche Fraktion	43
6.2.7.1	Qualitative dünnschichtchromatografische Untersuchungen	45
6.2.7.2	Massenspektrometrische Untersuchungen	49
6.2.8	Untersuchung der Rohstoffe und Extrakte auf ihren Schwermetallgehalt	58
6.2.9	Zusammenfassung	60
7.	<u>Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse</u>	61
8.	<u>Während der Durchführung des Vorhabens bekanntgewordener Fortschritt auf diesem Gebiet bei anderen Stellen</u>	62
9.	<u>Veröffentlichung der Ergebnisse</u>	62
10.	<u>Literaturverzeichnis</u>	63
	Verzeichnis der Anlagen	64
	Erfolgskontrollbericht	

Abkürzungen und Begriffserklärungen

AZ	Anteilzahl
Cr	Chrom
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
FILK	Forschungsinstitut für Leder-und Kunstledertechnologie gGmbH Freiberg
GR	Glührückstand
GT	Gesamttrockenmasse
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HPTLC	High Performance Thin Layer Chromatography
HS Anhalt	Hochschule Anhalt (FH)
K	Kalium
KAS	Düngemittel (Kalk-Ammon-Salpeter)
M + H ⁺	Quasimolekulation bei positiver Ionisierung
M - H ⁺	Quasimolekulation bei negativer Ionisierung
MS	Massenspektrometrie
N	Stickstoff
NIG	Nahrungs-Ingenieurtechnik GmbH Magdeburg
P	Phosphor
RG	Reinigerstoff
TS	Trockensubstanz
UL	Unlösliches
UV-Bereich	Ultraviolette Strahlung als Teil des elektromagnetischen Spektrums
VIS-Bereich	der für das menschliche Auge sichtbare Bereich des elektromagnetischen Spektrums

1. Aufgabenstellung

Die Chromgerbung ist das derzeit dominierende Verfahren zur Herstellung von Leder. Es ist kein Verfahren bekannt, das diese hohe Lederqualität mit gleichem Aufwand erreicht. Jedoch ist die Entsorgung chromhaltiger fester Abfälle aus der lederherstellenden und -verarbeitenden Industrie sowie der verschlissenen Lederartikel (Schuhe, Kleidung, Täschnerwaren, Polstermöbel) ein offenes Problem. In Deutschland betrifft das 142.090 t feste Abfälle und 34.400 t Klärschlämme (35% TS) bei einer Lederproduktion von 15 Mio m².

Die Kritik an der Chrombelastung der Umwelt ist derzeit so hoch, daß selbst Teillösungen zur mengenmäßigen Begrenzung des Chromeinsatzes zu einer spürbaren Entschärfung der Situation beitragen können.

Möglichkeiten, um zumindest zu einer Verminderung des Chromeinsatzes zu kommen, werden in der Rückbesinnung auf pflanzliche Gerbmittel in der Hauptgerbung gesehen. Dort hatten diese bis in das erste Drittel dieses Jahrhunderts dominiert, wurden jedoch aus Kosten- und Qualitätsgründen von Chrom-III-salzen verdrängt.

Heute sind viele Gründe, die zum Niedergang der Hauptgerbung mit pflanzlichen Gerbmitteln führten, kritisch zu bewerten und bedürfen in vielen Bereichen der wissenschaftlichen Prüfung. Dazu kommt, daß die Landwirtschaft nach alternativen Formen der Bodennutzung sucht und die handelsüblichen pflanzlichen Gerbmittel zum Großteil aus natürlich vorkommenden Bäumen gewonnen werden, deren Rodung Wildbestände gefährdet. Soweit sie plantagenmäßig gewonnen werden, sind Mengenaufkommen und Variationsbreite weitgehend begrenzt.

Die Herstellung chromfreier Leder läßt sich mit der derzeit praktizierten Lederfärbung mit schwermetallhaltigen Farbstoffen nicht vereinbaren.

Die Lederhersteller laufen Gefahr, auch bei der chromfreien Gerbung durch eine nachfolgende Färbung mit Metall-Komplex-Farbstoffen den Grenzwert von 1 mg Cr/l Restflotte zu überschreiten. Es fallen schwermetallhaltige Schlämme und Abfälle an. Deshalb besteht ein Bedarf an schwermetallfreien, möglichst natürlich vorkommenden Farbstoffen.

Hierzu wurden die im Wurzelmaterial der Knöterichgewächse, im speziellen in den Wurzeln der Rheum- Genotypen natürlich vorkommenden Farbstoffe untersucht. Es wurde getestet, ob diese Farbstoffe kostengünstig aus dem Pflanzenmaterial isoliert und in reiner Form zur Verfügung gestellt sowie auch nach den Qualitätsanforderungen der Gerberei erfolgreich bei der Färbung von Leder eingesetzt werden können. Als Alternative zur Isolierung der Farbstoffe werden die unaufbereiteten Extrakte der infragekommenden Genotypen zur Gerbung und Färbung genutzt.

Aus dieser Situation wurde das Vorhaben abgeleitet, das an die seit 1992 im Rahmen des Verbundvorhabens "Abfallvermeidung- und verwertung in der Lederindustrie" von der Hochschule Anhalt (FH) in Bernburg, der NIG GmbH in Magdeburg und der FILK gGmbH in Freiberg begonnenen Arbeiten zur Gewinnung und Anwendung von Gerbmitteln aus den Wurzeln der Knöterichgewächse anknüpfte.

Als Untersuchungsobjekt dienten aus der Familie der Polygonaceen (Knöterichgewächse) die Gattungen Rheum (Rhabarber) und Reynoutria (Staudenknöterich), von denen an der Hochschule Anhalt (FH) 42 bzw. 2 Genotypen existieren. Als Rohstoffherzeuger ergaben sich für die HS Anhalt innerhalb des Forschungsprogrammes folgende Aufgaben:

- Vertiefende Untersuchungen zur Gerbstoffproblematik mit größeren Pflanzenmengen der Gattungen Reynoutria und Rheum
- Ermittlung des Einflusses des Erntezeitpunktes auf den Gerbstoffgehalt für die Gattung Reynoutria
- Erweiterung der Untersuchungen auf die Gewinnung der in den Wurzeln verschiedener Genotypen von Rheum (Rhabarber) natürlich vorkommenden Farbstoffe
- Entwicklung und Optimierung analytischer Untersuchungsmethoden zur chemischen Charakterisierung der in diesen Wurzeln vorkommenden Farbstoffe
- Chemisch- analytische Untersuchung des Pflanzenmaterials auf Begleitstoffe;

- Lieferung des Pflanzenmaterials an die NIG GmbH Magdeburg zur Durchführung von Extraktionsversuchen;
- Lieferung des Pflanzenmaterials an das FILK Freiberg zur Bestimmung des Gerbstoffgehaltes in den einzelnen Spezies.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Mit dem Zuwendungsbescheid vom 31.07.96 konnte das Verbundvorhaben

„Abfallvermeidung und -verwertung in der Lederindustrie; TV 6: Entwicklung von schwermetallfreien Färb- und Gerbmitteln und -verfahren; Rohstoffherzeugung und -charakterisierung“

mit dem Förderkennzeichen 1480878/6 am 01.08.96 begonnen werden.

Die Höhe der Zuwendung für die Hochschule Anhalt (FH) betrug 641.430,00 DM für den Bewilligungszeitraum

01.08.1996 bis 31.01.1999.

Mit Schreiben des UBA vom 30.10.1998 wurde die Laufzeit des Vorhabens kostenneutral bis zum 31.03.1999 verlängert.

Mit den Verbundpartnern NIG GmbH Magdeburg und dem Forschungsinstitut für Leder- und Kunstleder-technologie gGmbH Freiberg wurde für den Bearbeitungszeitraum ein Kooperationsvertrag geschlossen.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Innerhalb des Verbundvorhabens „Abfallverwertung und -vermeidung in der Lederindustrie“ bearbeitete die Hochschule Anhalt (FH) die Teilaufgabe „Rohstoffbereitstellung/Rohstoffcharakterisierung“ im Zeitraum 01.08.1996 bis 31.03.1998 entsprechend dem Arbeitsplan aus dem Antrag an das UBA vom 07.05.1996.

In Absprachen mit den Kooperationspartnern wurde der NIG GmbH bzw. dem FILK Freiberg Pflanzenmaterial für die jeweilige Aufgabenstellung zur Verfügung gestellt.

Vierteljährlich erfolgten wechselseitig Beratungen der Kooperationspartner zum Informationsaustausch über den Stand der Erkenntnisse.

4. Wissenschaftlicher Stand, an den angeknüpft wurde

Vor Einführung der synthetischen Farbstoffe wurden zur Färbung von Leder natürliche Farbstoffe eingesetzt. Nachdem sie diese überragende Bedeutung zwischenzeitlich verloren hatten, werden heute wieder Farholzextrakte in kristalliner Form oder als Pulver mit gleichbleibender Konzentration gehandelt /1/.

Rheum ist schon seit 4 000 Jahren, zuerst in China, wegen der abführenden Wirkung seiner Rhizom-inhaltsstoffe (z. B. in Rheum palmatum = Medizinalrhabarber) medizinisch genutzt worden. Die Verwendung der fleischigen Blattstiele für Kompott kam erst um 1750 in England auf /2/.

Die medizinisch wirksamen Inhaltsstoffe der Rhabarberwurzeln sind Anthrachinone, Anthranole, Anthrone und Dianthrone, die als Glykoside und als Aglykone vorliegen. Diese sind auch zum Färben geeignet und man kann gelbe und orange Farbtöne auf Wolle erhalten.

SCHWEPPE /3/ beschreibt Rheum nobile sowie Rumex nepalensis als Sikkimesische Färbepflanzen für das 18. Jahrhundert. Rhizomteile des Rheums rhabarberum, des Gemüserhabarbers, und des Rumex obtusifolius fanden zur gleichen Zeit in Deutschland Anwendung zur Gelb- bzw. Orangefärbung von Wolle.

Der hauptsächlich in den Wurzeln von zahlreichen Rheum- und Rumex-Spezies vorkommende Farbstoff ist Chrysophanol, häufig auch als 8 β -D-Glykosid (=Chrysophanein) /4/ bezeichnet.

Normalerweise kommt Chrysophanol zusammen mit Emodin, Rhein, Physcion und ähnlichen Chinonen in Pflanzen vor.

Zahlreiche Heterodianthrone dieser Verbindungen sind als Glykoside in den Wurzeln von Rheum-Spezies enthalten /5/ (siehe dazu auch Punkt 6.2.2).

Weltweit werden jährlich ca. 800.000 t synthetische Farbstoffe, davon 156.000 t in Deutschland, produziert. Die Lederindustrie ist einer der größten Verbraucher von Farbstoffen /6/. Geschliffene Leder werden mit ca. 8 % Farbstoff gefärbt. Das erfolgt vor dem Hintergrund der steigenden Lederproduktion: von einer Milliarde m² im Jahre 1980, über 1,8 Milliarden m² im Jahre 1992 auf ca. 2 Milliarden m² im Jahre 2000 /7/.

Derzeit erfolgt eine grundsätzliche neue energetische und ökologische Bewertung der Herstellung und des Einsatzes synthetischer Farbstoffe. Das geschieht zu einem Zeitpunkt, wo bei den konkurrierenden natürlichen Farbstoffen entscheidende Nachteile, die zu ihrer Ablösung geführt hatten, darunter die ungenügende Konformität, durch den fortgeschrittenen Stand der Pflanzenzüchtung und der Extraktionstechnik ausgeräumt werden können. Dieser sich abzeichnende Prozeß der kritischen Betrachtung sowohl der synthetischen Gerb- wie auch der Farbstoffe durch die Lederindustrie wurde nicht zuletzt durch das steigende Umweltbewußtsein ausgelöst. Der Slogan "Saubere Technologie" sowie die Werbeargumente "Bio-Leder" und "Öko-Labels" rücken die pflanzliche Gerbung und Färbung verstärkt in das Interesse. SCHMIDT von der AUDI-AG stellt sich die Lösung durch ein schwermetallfreies, mit wasserlöslichen organischen oder natürlichen Farbstoffen gefärbtes Leder vor /8/.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Auf der Grundlage des Kooperationsvertrages FILK-Reg.-Nr.: Vf 205/96 vom 21.08.1996 wurde das Fo-Vorhaben „Abfallvermeidung und -verwertung in der Lederindustrie; Entwicklung von schwermetallfreien Färb- und Gerbmitteln und -verfahren“ gemeinsam mit der Nahrungs-Ingenieur-Technik-GmbH Magdeburg und dem Forschungsinstitut für Leder- und Kunstledertechnologie gGmbH Freiberg bearbeitet.