

Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter

Kortlægning nr. 3, 2002

Undersøgelse af indholdet af Cr(VI) og Cr(III) i lædervarer på det danske marked

Stefan Rydin, Teknologisk Institut, Miljø

Indholdsfortegnelse

1	SAMMENFATNING	5
2	BAGGRUND OG INTERNATIONALE ERFARINGER	7
2.1	BAGGRUND	7
2.2	MILJØMÆRKNING OG LOVGIVNING	8
3	ANALYSEMETODER	10
4	KROM(VI) OG KROM(III) I PRODUKTER PÅ DET DANSKE MARKED	13
4.1	SUPPLERENDE ANALYSE AF BABYSKO	16
4.1.1	<i>Diskussion af resultaterne</i>	17
5	MÆNGDE OG OPRINDELSE AF LÆDER PRODUKTER PÅ DET DANSKE MARKED	19
5.1	DANSK IMPORT OG EKSPORT	19
5.2	VERDENS PRODUKTION AF LÆDER	20
5.2.1	<i>Vægtlæder fra kvæghuder</i>	20
5.2.2	<i>Areallæder fra kvæghuder</i>	21
5.2.3	<i>Læder fra får og geder</i>	21
6	REFERENCER	23

1 Sammenfatning

I april 2001 igangsatte Miljøstyrelsen en undersøgelse der skulle evaluere, hvorvidt læderprodukter på det danske marked indholder hexavalent og trivalent krom. 43 læderprodukter blev købt i Danmark, og læderet blev analyserede for dets indhold af hexavalent krom og total krom. Produkterne blev udvalgt blandt 10 forskellige grupper af læderprodukter (urremme, sko, handsker, børnesko, arbejdshandsker, jakker, bukser, toppe, nederdele og hatte).

15 af de 43 læderprodukter indholdt hexavalent krom i niveauer over detektionsgrænse på 3mg/kg. Det vil sige 35% af produkterne indholdt hexavalent krom. I de 15 produkter, der indholdt hexavalent krom, var koncentrations-intervallet mellem 3,6 og 14,7 mg/kg (analyseret efter DIN 53315).

Yderligere 10 babysko blev analyserede for dets indhold af hexavalent krom. Indholdet af hexavalent krom var under detektionsgrænsen i alle prøverne. To af babyskoene blev også analyseret for migration af krom i forhold til de europæiske standarder for legetøjssikkerhed, EN71-3. Overlæderet og lædersålen blev analyseret særskilt. Alle fire prøver viste en højre migration i forholdt til den Europæiske standard for migration i legetøj (EN71). Migrationen af krom, der blev fundet i prøverne, var mellem 370 – 980 mg/kg Cr.

Antallet af læderprodukter, som indeholdt hexavalent krom, var ikke forventet, især når man tænker på, at det er relativt nemt at producere læder, uden at det indeholder hexavalent krom.

2 Baggrund og internationale erfaringer

2.1 Baggrund

I april 2001 igangsatte Miljøstyrelsen en undersøgelse af, hvorvidt læderprodukter på det danske marked indholder hexavalent krom og trivalent krom. Baggrunden var, at hexavalente krom forbindelser blandt andet er klassificeret som enten Carc. cat. 1 (kromtrioxid) eller Carc. Cat 2 (andre hexavalente kromforbindelser, Miljøstyrelsen 2000) og R43 (kan give overfølsomhed ved kontakt med huden). Formålet med undersøgelsen var at vurdere indholdet af hexavalent krom i et udvalg af produkter og identificere niveauet af eventuel hexavalent krom i læderet.

Krom garvning er den vigtigste garvningsmetode i læder industrien og anvendes i mere end 80% af læderproduktionen på verdensplan. Kemikaliet, der bliver brugt i garvningsprocessen, er basisk krom(III)sulfat. Hexavalent krom bruges ikke i garvningsprocessen og har ingen effekt i garvningen.

De senere års undersøgelser af læderprodukter har dog vist spor af hexavalent krom (Hauber og Germann 1999, Graf 2001). Dette var uventet, da krom (VI) i læder på grund af indholdet af mange organiske materialer og en lav pH er ustabil og forventes at blive reduceret til krom(III) (Hauber og Germann 1999).

Problematikken med hexavalent krom i læder startede 1994-1995, da hexavalent krom blev fundet i læderartikler. De første fund blev rapporteret i en fransk undersøgelse (Martinetti 1994) og kort tid efter også i Tyskland (Hauber og Germann 1999).

Som en konsekvens af disse analyseresultater, blev flere undersøgelser påbegyndt, især i Tyskland (Graf 2001). Undersøgelserne tager udgangspunkt i, hvorfor hexavalent krom kan forekomme i læder, og hvordan det kan undgås i læderproduktionen. Større kemikalieproducenter udførte i samarbejde med det tyske læderinstitut i Reutlingen, en grundig undersøgelse af spørgsmålene og blev derved i stand til at identificere, hvilke trin i processen der var kritiske. Derudover var det muligt at identificere, hvordan man kan undgå hexavalent krom i læder.

Man kan undgå problemet med hexavalent krom i læderet ved at anvende den korrekte proces, og oplysninger om dette kan fås både via leverandører af kemikalier til læderindustrien (TEGEWA, 1997) og gennem adskillige internationale publikationer om læder (Hauber og Germann 1999). Oplysninger fra store kemikalieleverandører og litteraturen på området indikerer, at der ingen grund er til at producere læder, som indeholder hexavalent krom (Graf 2001).

Der er ikke tidligere blevet udarbejdet en samlet undersøgelse af tilstedeværelsen af hexavalent krom i læderprodukter. Adskillige laboratorier har udført analyser på hexavalent krom i læderprodukter, men det er hovedsageligt kun når forbrugeren får mistanke om læderets indhold af hexavalent krom, at der bliver lavet en analyse. En anden årsag til at analysere læder for hexavalent krom er, når producenter skal bruge dokumentation for, at læderet ikke indeholder hexavalent krom. Derfor er det svært at få en samlet overblik over omfanget af problemet i Europa.

2.2 Miljømærkning og lovgivning

Tyskland var det første land, der implementerede lovgivning om indhold af hexavalent krom i læder. Den reviderede udgave af "Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz in der Neufassung" dateret den 8 juli 1993 § 30 forbyder varer, som indeholder sundhedsskadelige stoffer. Ifølge denne lov skal krom(VI) ikke kunne detekteres i læderet (Haidle 2001). Den tyske lovgivning bruger DIN 53314 som analytisk metode (detektionsgrænse på 3mg/kg).

Ingen andre lande har udarbejdet lovgivning om indhold af hexavalent krom i læder. Der findes dog adskillige miljømærkeordninger for læder og læderprodukter, og mange af dem har udarbejdet grænseværdier for hexavalent krom i læder. En oversigt af miljømærkeordninger, der indeholder grænseværdien af hexavalent krom, er vist i Tabel 2.1.

Tabel 2.1

Oversigt over miljømærkeordninger med grænseværdier for hexavalent krom i læder.

Land	Organisation	Navn	År	Grænseværdi af Cr(VI), mg/kg	Analysemetodens detektionsgrænse
Internationalt	International Council of Tanners	Eco-Tox Label	1996	5	IUC 18 (3 mg/kg)
Tyskland	*	SG (Schadstoffgeprüft)	1997	Kan ikke måles	DIN 53314 (3 mg/kg)
Tyskland	Lederinstitut Gerberschule Reutlingen	Test Mark for Leather	1997	Under detektionsgrænse (DIN 53314)	DIN 53314 (3 mg/kg)
Europæisk Union	EU	Community Eco-Label for sko (blomst)	1999	10	EN 420 (2 mg/kg)
Internationalt	TESTEX	Öko-Tex Standard 100	2000	Under detektionsgrænse (0.5 ppm)	Öko-Tex method** (0.5 ppm)
Catalonien	Departement de Medi Ambienti	Distintiu de garantia de qualitat ambiental	2000	5	IUC 18 (3 mg/kg)
Brasilien	Associação Brasileira de Normas Técnicas	Marca ABNT- Qualidade Ambiental (skotøj)	1999	3	DIN 53314 (3 mg/kg)

* Prüf und Schuhforschungsinstitut Pirmasens; TÜV Rheinland Sicherheit und Umweltschutz GmbH; Institut Fresenius

** Ikke offentliggjort.

3 Analysemetoder

Der findes fire officielle metoder til at analysere for Cr(VI) i læder. De er DS/EN 420 (fra 1994 for handskelæder), DIN 53314 (fra 1996), IUC18 (fra 1995 men revideret i 1996) og SCL 22 (identisk med IUC 18). Metoderne er alle baseret på de samme principper (fotometrisk analyse ved brug af diphenyl carbazid).

Derudover arbejdes der i øjeblikket på at udvikle en generel test metode for hexavalent krom i læder i Comité Européen de Normalisation (CEN TC 289, WG2, TG1). Metoden er baseret på de samme principper (fotometrisk analyse ved brug af diphenyl carbazid), men den indeholder også et yderligere trin til at affarve opløsningen for at undgå problemer med ekstraherede farvestoffer. Udkastet til CEN-metoden (ENV WI00289055) har været i offentlig høring (november 2001), og det næste skridt er at diskutere kommentarerne, der er indkommet. En del af diskussionen vedrører detektionsgrænsen, hvor man i det nyeste udkast hævder "at den beskrevne metode er passende til at analysere for krom(VI)-indhold i læder ned til 10 mg/kg, og den også er passende til at påvise, om læderet opfylder "max 10 mg/kg"-kriteriet, som f.eks. indgår i Kommissionens beslutning af den 17 februar 1999 om de miljømæssige kriterier for miljømærkning af fodtøj.

De fire testmetoder, som er omtalt i starten af dette kapitel, er meget ens. DIN-metoden, IUC-metoden, og SLC-metoden er identiske, og kun DS/EN 420-metoden indeholder mindre modifikationer. DS/EN 420-metoden består af to dele, hvor den første del er en spor-test for at detektere hexavalent krom, og den anden del er det kvantitativ bestemmelse af hexavalent krom. Bemærkningerne nedenfor er relateret til anden del af DS/EN 420-metoden. I DIN-, IUC- og SLC-metoden er krom ekstraheret ud af 2 g af den endelige udsåret læderprøve med en dipotassium hydrogen fosfat buffer i tre timer. Ekstraktionen i DS/EN 420-metoden er udført på 10 g læder med dipotassium hydrogen fosfat buffer i to timer. Det relative forhold mellem prøven og ekstraktionsmediet er også forskelligt i DS/EN 420-metoden i forhold til andre metoder. pH-værdien i opløsningen i alle testmetoderne skal være mellem 7,5–8,0. Den inerte gas argon er brugt for at forhindre oxidation i DIN, IUC og SCL-metoden.

Det ekstraherede krom(VI) indgår i en kompleksforbindelse med en diphenylcarbazid opløsning i acetone (1,5 diphenylcarbazid). Krom(VI) oxiderer 1,5 diphenylcarbazid til 1,5 diphenylcarbazon, der giver et rød/violet kompleks med krom. Absorbansen målt på fotometer ved 540 nm (550 nm i DS/EN 420-metoden) er proportional med koncentrationen af krom(VI).

DIN-, IUC- og SLC-metoderne angives det, at prøverne måles for deres absorbans ved 540 nm i en 2 cm kuvette mod en blindprøve (bestående af vand diphenylcarbazid-opløsning og phosphorsyre). Desuden bliver en anden del af

opløsningen, behandlet i henhold til metoden, men uden tilsætning af diphenylcarbazyd-opløsning. Absorbansen af denne opløsning blev målt, og den originale prøve er korrigeret efter den målte værdi. Korrelationen for interferens fra farvestoffer er ikke inkluderet i DS/EN 420-metoden.

I DIN-, IUC- og SLC-metoden valideres ekstraktionseffektiviteten for at give opløsninger om mulige matrice effekter, der kan have indflydelse på resultatet.

I DIN-, IUC- og SLC-metodebeskrivelsen står der, at ”en generel detektionsgrænsen ikke kan fastsættes, da detektionsgrænsen afhænger af intensiteten af farven i ekstraktet. I interkalibrering var det muligt at måle 3 mg/kg uden at nå detektionsgrænsen”. Detektionsgrænsen for disse metoder er angivet til 3 mg/kg i andre afsnit af nærværende rapport for at forenkle læsningen af rapporten.

Den Europæiske standard EN 420 angiver, at krom(VI)indholdet i læderhandsker skal være mindre end 2 mg/kg, og at dette bestemmes ved metoden beskrevet i DS/EN 420.

Der har været diskussioner omkring testmetoden, og nogle af de kritiske punkter har været tilstedeværelsen af farvede ekstrakter, pH-værdien af ekstrakterne og det at metoderne ikke er tilstrækkelige specifikke (Long *et al.* 2000 og Jambunathan 2000).

Ekstraktionen af hexavalent krom er udført som omtalt ovenfor med en buffer ved pH 7,5–8,0. I et surt medium, er krom(VI)forbindelser stærkt oxiderende og reduceres til krom(III)forbindelser. Altså kan krom(VI)forbindelse forekomme i et neutralt til alkalisk medium. Nogle forfattere (Long *et al.* 2000) har påstået, at pH -værdien af buffermediet kan forårsage, at hexavalent krom dannes. Derudover skal det bemærkes, at pH brugt i ekstraktionen svarer til pH i sved.

Problemet med farvede ekstrakter er almindeligt kendt og skal undgås ved at anvende en blindprøve som fastlagt i metoden. Hvis farven i blindprøven er for stærk, kan det gøre prøven umulig at analysere.

Det skal bemærkes, at alle fire analysemetoder har gennemgået til adskillige interkalibreringer, før de er blevet godkendt som officielle testmetoder. Det skal bemærkes at testmetoderne kun kræver en analyse per prøve, men i dette projekt er anvendt gennemsnittet af to analyser.

En metode, som oftest bruges i publikationer om hexavalent krom, er den tyske DIN-metode. Det er der flere grunde til. For det første er Tyskland det eneste land, der har lovgivning om hexavalent krom i læder (som refererer til DIN-metoden). For det andet har der været udført adskillige undersøgelser i Tyskland, som kemikalieindustrien har igangsat (en stor del af kemikalieproducenterne for læderindustrien er placeret i Tyskland).

DIN 53314 er blevet anvendt i dette projekt for at afgøre indholdet af hexavalent krom i læder. Grunden til at vælge denne DIN-metode er, at den er national standard og anvendelig til alle typer af læder. Derudover kræver DS/EN 420-metoden 10 g testmateriale, mens DIN-metoden kun kræver 2 g testmateriale. Behovet for mindre testmateriale er en fordel, når man f.eks. skal teste urremme, hvor kun små mængder testmateriale er tilgængelig.

Analyserne af hexavalent krom i dette projekt blev udført af det tyske læder institut "Lederinstitut Gerberschule Reutlingen", som er akkrediteret til lige præcis denne type analyser og har stor erfaring i udførelsen af dem.

4 Krom(VI) og krom(III) i produkter på det danske marked

Resultaterne fra analyserne på de 43 læderprodukter er vist i Tabel 4.1. 45 produkter var blevet indkøbt i københavnsområdet, og 43 af disse blev analyseret for Cr(VI)indhold og totalt kromindhold (2 af prøverne bestod af kunstlæder og blev derfor ikke analyseret).

Følgende produkter blev undersøgt:

Tabel 4.1
Undersøgte produkter.

Produkt	Antal prøver	Antal af prøver, der indholdt hexavalent krom over 3 mg/kg (DIN 53314)
Urremme	5	2
Sko	5	2
Handsker	5	1
Babysko	5	1
Arbejdshandsker (have)	5	3
Jakker	8	2
Bukser	5	0
Bluser	2	2
Nederdele	2	1
Hatte	1	1

Derudover blev der købt 2 læderbolde til analyse. Ved udskæringen af prøverne viste det sig, at de var produceret af kunstlæder, og derfor blev de ikke analyseret i denne undersøgelse.

Resultaterne fra analysen er vist i Tabel 4.2. Resultaterne viser, at 35% (15 ud af 43) af læderprodukterne indholdt mere Cr (VI) end detektionsgrænse på 3mg/kg.

Tabel 4.2

Produkter analyserede for indhold af hexavalent og total krom

Reference	Produkt	Cr(VI)-indhold DIN 53 314 i mg/kg* (gennemsnit af 2 analyser)	Total krom (AAS) i % Cr ₂ O ₃ *
UR 1	Urremme	Under detektionsgrænse	3,1**
UR 2	Urremme	3,6	2,2**
UR 3	Urremme	Under detektionsgrænse	2,8**
UR 4	Urremme	Under detektionsgrænse	2,5**
UR 5	Urremme	3,7	4,0
SK 1	Sko	10,4	2,0
SK 2	Sko	Under detektionsgrænse	3,3
SK 3	Sko	Under detektionsgrænse	3,9
SK 4	Sko	Under detektionsgrænse	2,7
SK 5	Sko	6,3	4,2
HA 1	Handsker	sort læder –under detektionsgrænseen For – 8,6	2,6 2,8
HA 2	Handsker	Under detektionsgrænse	4,6
HA 3	Handsker	Under detektionsgrænse	3,3
HA 4	Handsker	Under detektionsgrænse	3,6
HA 5	Handsker	Under detektionsgrænse	5,6
BS 1	Baby- sko (sandaler)	Under detektionsgrænse	3,2
BS 2	Baby- sko (sandaler)	Under detektionsgrænse	3,2
BS 3	Baby- sko (sandaler)	Under detektionsgrænse	4,0
BS 4	Baby- sko	6,4	3,8
BS 5	Baby- sko	Under detektionsgrænse	5,0
TH 1	Arbejdshandsker (have)	14,7	3,8
TH 2	Arbejdshandsker (have)	4,0	2,7
TH 3	Arbejdshandsker (have)	6,2	4,9
TH 4	Arbejdshandsker (have)	Under detektionsgrænse	4,1
TH 5	Arbejdshandsker (have)	Under detektionsgrænse	5,2
JA 1	Jakke	Under detektionsgrænse	5,2
JA 2	Jakke	Under detektionsgrænse	1,8
JA 3	Jakke	Under detektionsgrænse	5,6
JA 4	Jakke	Under detektionsgrænse	5,5
JA 5	Jakke	10,6	4,2
JA 6	Jakke	Under detektionsgrænse	3,2
JA 7	Jakke	6,8	3,3
JA 8	Jakke	Under detektionsgrænse	4,4
BU 1	Bukser	Under detektionsgrænse	3,8
BU 2	Bukser	Under detektionsgrænse	2,5
BU 3	Bukser	Under detektionsgrænse	5,1
BU 4	Bukser	Under detektionsgrænse	4,7
BU 5	Bukser	Under detektionsgrænse	3,7
AN 1	Top	4,9	5,4
AN 2	Top	5,0	4,2
KJ 1	Nederdel	Under detektionsgrænse	4,7
KJ 2	Nederdel	8,5	4,8
HT 1	Hat	9,1	4,9

*

udregnet som læder i tørvægt (vandindhold bestemt i henhold til DIN 53 304)

** ikke udregnes som læder i tørvægt (grundet små mængder af prøvningsmateriale)

*** Detektionsgrænse = 3 mg/kg

Antallet af læderprøver, der indholdt hexavalent krom, var uventet, især i betragtning af at det kan undgås ved en relativ simpel procesændring.

Det skal bemærkes, at BS4 (babysko) er en hjemmesko til babyer. Da babyer kan forventes at tygge på deres sko, er der mulighed for, at de udsættes for oral indtag af Cr(VI). På grund af fundet af hexavalent krom i BS4, blev der indkøbt yderligere ti par babysko, som blev analyseret for hexavalent krom (se sektion 3.1). Derudover blev 2 par af skoene analyseret for migration af krom.

Resultaterne kan ses i Tabel 4.3 .

Tre ud af fem par arbejdshandsker indholdt hexavalent krom. Arbejdshandsker er ofte lavprisprodukter, og de fremstillingsbetingelser og kemikalier (især fedtemulsion), som i visse tilfælde er brugt, har vist sig at øge risikoen for udvikling af hexavalent krom af læder (Hauber og Germann 1999). Det kan forventes, at produktet er i kontakt med huden under brug.

Forekomster af hexavalent krom i 2 ud af 5 urremme er højt. Produktet bruges dagligt af forbrugeren, og det må forventes at være i konstant kontakt med huden.

To lædertoppe blev analyseret, og begge indholdt hexavalent krom. Denne produkttype kan også forventet at være i konstant kontakt til huden.

To ud af de fem par sko indholdt hexavalent krom. I dag er der omkring 200–300 personer, der får kromallergi hvert år på grund af skotøj i Danmark (Menne 2001). Sko er ikke normalt i direkte kontakt til huden, dog kan det forekomme ved brug af f.eks. damesko og sandaler.

En ud af fem par handsker indholdt hexavalent krom. Handskerne forventes at have direkte kontakt til huden.

To ud af de otte læderjakker indholdt hexavalent krom. Dette er lidt under gennemsnittet i undersøgelsen, men stadig et højt tal (25%). Jakkerne er normalt ikke i kontakt med huden.

Ingen af de fem undersøgte læderbukser indholdt hexavalent krom.

En ud af to lædernederdele indholdt hexavalent krom, og den eneste læderhat, der blev undersøgt, indholdt hexavalent krom. Læderhatten forventes at være i kontakt med hud/hår, når den bruges. Lædernederdelen er forventet ofte at være i kontakt med huden, når den bruges.

Indholdet af krom(III) blev analyseret som total kromindhold i læderprøverne. Eventuel hexavalent kromindhold i produkterne vil også være medregnet i disse

tal, men indholdet af hexavalent krom er ubetydelig i forhold til indholdet af krom(III). Koncentrationen er udtrykt som % Cr_2O_3 , som er en almindelig måleenhed i læderindustrien. Indholdet af krom i læder afhænger af produktet, men vil normalt være 3-5% af Cr_2O_3 . Kromindholdet bør normalt ikke være under 2,5% Cr_2O_3 i kromgarvet læder for at opnå en god læderkvalitet (UNIDO 1994).

4.1 Supplerende analyse af babysko

Der blev indkøbt yderligere 10 par babysko af samme type som BS4 der indeholdt hexavalent krom ved den første analyse. Disse sko blev også sendt til analyse for hexavalent krom og krom indhold. Fire af disse par sko havde samme røde farve som BS4, og to af disse par sko blev analyseret for migration af krom i henhold til DS/EN 71 del 3: Dec. 1994. Resultatet er vist i tabel 3.3 og 3.4.

Tabel 4.3
Analyse af babysko.

Reference	Produkt	Cr(VI)-indhold DIN 53 314 i mg/kg*(gennemsnit af 2 analyser)	Total krom (AAS) i % Cr ₂ O ₃ *
BS 6	Babysko	Under detektionsgrænse	4,7
BS 7	Babysko	Under detektionsgrænse	4,8
BS 8	Babysko	Under detektionsgrænse	4,9
BS 9	Babysko	Under detektionsgrænse	4,6
BS 10	Babysko	Under detektionsgrænse	4,5
BS 11	Babysko	Under detektionsgrænse	5,2
BS 12	Babysko	Under detektionsgrænse	3,9
BS 13	Babysko	Under detektionsgrænse	3,7
BS 14	Babysko	Under detektionsgrænse	4,5
BS 15	Babysko	Under detektionsgrænse	4,4

* udregnet som læder i tør vægt (vandindhold bestemt i henhold til DIN 53 304)

Som tidligere nævnt blev to af prøverne analyseret for migration af krom i henhold til DS/EN 71 del 3: Dec. 1994 Migration af bestemte elementer. ICP-AES blev brugt som detektionsmetode. Sålen og overlæderet fra skoene blev analyseret særskilt. Resultaterne vises i Tabel 4.4.

Tabel 4.4
Analyse af sål og overlæder på to par babysko.

Materiale	Migration af elementer fundet (mg/kg)							
	Sb	As	Ba	Cd	Cr	Pb	Hg	Se
BS 13 – Sål	<6	<2.5	<25	<7.5	430	<9	<6	<50
BS 13 – Øverst	<6	<2.5	<25	<7.5	560	<9	<6	<50
BS 14 – Sål	<6	<2.5	<25	<7.5	980	<9	<6	<50
BS 14 – Øverst	<6	<2.5	<25	<7.5	370	<9	<6	<50
Grænse * DS/EN 71-3	Grænse for migration af elementer fra produktet (mg/kg)							
	60	25	1000	75	60	90	60	500

* Grænserne er ej del af test resultaterne og er kun nævnt for references skyld.

Som det ses, lever prøverne ikke op til den europæiske standard om sikkerhed af legetøj EN71 del 3.

4.1.1 Diskussion af resultaterne

Skoene BS 4 var i farve og type identiske med BS 12-BS 15. Det kan ses af resultaterne, at BS 4 indholdt hexavalent krom (6,4 mg/kg), mens BS 12-BS 15 ikke indholdt hexavalent krom (over detektionsgrænsen på 3 mg/kg). Dog blev skoene købt på forskellige tidspunkter, og en visuel undersøgelse af prøverne BS 12-BS 15 viste, at tonen af farverne ikke var helt identisk. Internationale undersøgelser (Graf 2001; Hauber C og Germann 1999) har vist, at de mest kritiske processer i læderproduktion er våde efterbehandlinger, hvilket omfatter neutralisering, farvning, indfedtning og eftergarvning. Små ændringer i disse processer mellem forskellige partier af læder kan derfor være en anledning til at

man kan finde hexavalent krom i et parti læder medens et andet parti læder ikke indeholder hexavalent krom.

Derudover er der store variationer i migrationen af krom fra skoene (BS 13 og BS 14) og også fra sålen og top læderet af skoene. En visuel undersøgelse af skoen viser tydeligt at sål og top læderet er forskelligt typer af læder. Lædersålen er af ruskin, mens overlæderet er en narvlæder. Derudover er der forskel i farven af overlæderet sammenlignet med sålelæder. Dette forklarer forskellen i migration af krom fra sålen og overlæderet fra den samme sko.

5 Mængde og oprindelse af læder produkter på det danske marked

Det er af interesse for undersøgelsen at vide, hvor læderet på det danske marked er produceret, specielt hvis man kan finde en korrelation mellem tilfælde af hexavalent krom i læder og oprindelsesland. Denne undersøgelse omfatter ikke nok prøver til at kunne bestemme eventuelle korrelationer mellem oprindelse af læderet og indholdet af hexavalent krom.

Uforarbejdet læder er ikke generelt et forbrugerprodukt, dog sælger enkelte forretninger læder direkte til kunden. Det er derfor ikke nemt at identificere oprindelse af læderet, da sko- og tøjfabrikker m.m. i mange tilfælde køber læderet fra andre lande. At mærket af et produkt kommer fra et bestemt land betyder ikke, at læderets oprindelse er fra samme land. Danmark har f.eks. en produktion af sko på omkring 10 mio. par pr. år, men intet af læderet brugt til af skoen er produceret i Danmark.

Et andet ting, der gør identiteten af oprindelsen af læderet besværligt, er en del af læderproduktionen kan finde sted i et land, mens de sidste processer i produktionen sker i et andet land.

Forbrugeren har endnu sværere ved at finde ud af, hvor læderet kommer fra, da mange produkter ikke har informationer om, hvor produktet er lavet (især almindelig lædertøj).

En kilde til statistisk information om læder og læder produkter er FAO statistik kompendiet for huder og skin, læder og læderfodtøj, som har informationer om produktion af læder og sko og handel fra 1979–1997. En anden kilde er Danmarks Statistik om udenrigshandel fra varer og lande, som giver informationer om, hvilke lande læderprodukter på det danske marked er importeret fra.

5.1 Dansk import og eksport

I Tabel 5.1 vises der eksempler på læderprodukter og import til Danmark. Desuden er de lande, hvor produkterne primært kommer, nævnt (Danmarks Statistik 2000).

Tabel 5.1

Import og eksport af læderprodukter til og fra Danmark.

Produkt	Import	Eksport	De lande, som Danmark primært importerer læderprodukter fra
Sko	15 mio. par	8.250 mio. par	Portugal 3.260.000 par Thailand 1.275.000 par Slovakiet 880.000 par Kina 765.000 par Vietnam 700.000 par Spanien 415.000 par
Tøj	1225 ton	587 ton	Indien 492 ton Kina 492 ton Pakistan 290 ton Tyskland 77 ton Tyrkiet 59 ton
Arbejdshandsker	10.329.058 par (1625 ton)	4.691.709 par (771 ton)	Kina 8.310.741 par (1358 t) Pakistan Indien 314.663 par (55 t) 873.122 par (82 t)
Handsker	756.468 par (106 ton)	65610 par (13 ton)	Kina 516.370 par (64 ton) Pakistan 57.997 par (9,4 ton)
Læder artikler	244 ton	147 ton	Thailand 62,4 ton Kina 53,6 ton Holland 32,6 ton

5.2 Verdens produktion af læder

De lande, der primært producerer forskellige typer læder på verdensplan i 1996, er vist i Tabel 5.2-4.4 (FAO, 1998).

5.2.1 Vægtlæder fra kvæghuder

Begrebet vægtlæder er en betegnelse for tykt læder (normalt tykkere end 2,5 mm). Generelt er der tale om vegetabilsk garvet sällæder, bæltter, teknisk anvendelse af læder lavet af ikke spaltede kvæghuder. Vægtlæder sælges efter vægt.

Tabel 5.2

Vægtlæder fra kvæg
(wet-blue, crust, finished)

10 største læder-producerende lande	Produktion i 1996	
	1.000 ton	% total
Kina	103.000	21.64
Ex-USSR	80.000	16.66
Italien	55.000	11.46
Indien	52.700	10.98
USA	35.000	7.29
Brasilien	24.600	5.12

Argentina	18.500	3.85
Tyrkiet	16.000	3.33
Syd Korea	13.000	2.71
Egypten	8.900	1.85

5.2.2 Areallæder fra kvæghuder

Begrebet areallæder er en betegnelse for tyndt læder (tykkelse oftest mindre end 1,5mm).

Tabel 5.3
Areallæder fra kvæg
(wet-blue, crust, finished)

10 største læder- producerende lande	Produktion i 1996	
	1.000 ton	% total
Italien	155.500	16.06
Syd Korea	133.779	13.82
Kina	95.940	9.91
Ex-USSR	55.741	5.76
Indien	52.211	5.39
Brasilien	46.841	4.84
USA	41.638	4.30
Mexico	37.161	3.84
Spanien	29.728	3.07
Argentina	27,871	2.88%

5.2.3 Læder fra får og geder

Tabel 5.4
Læder fra får og geder

10 største læder- producerende lande	Produktion i 1996	
	1.000 ton	% total
Kina	82.534	20,68 %
Indien	60.470	15,15%
Italien	39.000	9,77%
Tyrkiet	26.663	6,68%
Spanien	20.903	5,24%
Ex-USSR	18.580	4,65%
Pakistan	16.007	4,01%
Storbritannien	9.690	2,43%
Frankrig	8.798	2,20%

USA	7.525	1,89%
-----	-------	-------

6 Referencer

Danmarks Statistik, Udenrigshandlen fordelt på varer og lande 2000 (External Trade by commodities and countries), 2001

DIN 53314, Bestimmung des Chrome(VI)-Gehaltes in Ledern, 1996

DS/EN 420, General requirements for gloves, 1994

EN 71 Part 3:Dec.1994.rev.- Migration of certain elements (European Standard on Safety of Toys)

FAO World Statistical compendium for raw hides and skins, leather and leather footwear 1979-1997, 1998

Graf D, Formation of Cr(VI) traces in chrome-tanned leather: causes, prevention & latest findings, JALCA, May 2001, 96(5), 169

Graf D, The formation of chrome (VI), Leather, November 2000, 202 (4705), 58

Haidle W, Personal Communication, 2001

Hauber C and Germann H-P, Investigations on a possible formation and avoidance of chromate in leather, World Leather, October 1999, 12(6), 73

Hauber C and Germann H-P, Untersuchen zur Entstehung und Vermeidung von Chromat in Leder, Leder & Häute Markt 1999, 9, 25

IULTCS Chemical Test method: Determination of Chromium VI Content (IUC 18), J.Soc.L Leather Technol.Chem. May-June 1997, 81(3), 109

Jambunathan S and Dasgupta PK, Determination of hexavalent chromium in leather extracts by the Diphenylcarbazide (IUC-18) procedure: Pitfalls and Refinements, JSLTCS, March-April 2000, 84(2), 63

Long AJ, Cory NJ and Wood CB, Potential chemical mechanisms causing false positive results in hexavalent chromium determination, JSLTCS, March-April 2000, 84(2), 74

Martinetti R, Thesis 'Contribution à la labellisation 'écoproduit' de cuirs tannés aux sels de Chrome: étude de la mobilité du Chrome', Lyon-France:CTC 27 October 1994

Menné T, Personal communication (2001)

Miljøstyrelsen, Listen over uønskede stoffer, Orientering fra miljøstyrelsen, Nr. 9, 2000

SLTC Chemical Test method: Determination of Chromium VI Content (SLC 22), J.Soc.Leather Technol.Chem. May-June 1997, 81(3), 109

TEGEWA, Recommendations of the TEGEWA Association to avoid chromium (VI), August 1997

UNIDO, Acceptable Quality Standards in the Leather and Footwear Industry, 1984