

Der Einsatz von Natriumchlorid für die einwandfreie Konservierung von Rohhäuten und Fellen

Joachim Lange

*Westdeutsche Gerberschule, Reutlingen.
Bundesrepublik Deutschland*

ZUSSAMENFASSUNG

Die tierische Haut stellt nach der Schlachtung des Tieres und dem Abzug sofort einen Idealnährboden für Mikroorganismen dar, so daß es schon nach kurzer Zeit zu erheblichen Schädigungen dieses wichtigen Rohmaterials kommen könnte. Daher ist es von außerordentlicher Bedeutung, eine Konservierung zu haben, die erstens eine schnelle Wirkung bringt. Dabei darf keine irreversible Veränderung des Hautmaterials eintreten, wie es durch bakterizide Hilfsstoffe durchaus geschehen kann, die ähnlich einem Gerbstoff, das Hautmaterial „angerben“ könnten. Da die Häute meist über Auktionen verkauft werden und längere Transportwege zurücklegen müssen, ist die weitere Forderung zweitens einer ausgesprochenen Langzeitwirkung außerordentlich wichtig.

Das Kochsalz wirkt bei der Anwendung in der richtigen Korngröße auf das Hautmaterial sofort dadurch ein, daß eine Entwässerung stattfindet, die erst rückgängig gemacht wird, wenn das Hautmaterial in der Lederfabrik eingearbeitet wird. Das „Häutesalz“ muß den heutigen Qualitätsvorstellungen entsprechen und auch je nach Verwendungsart Zuschläge verschiedener Materialien bekommen, die ebenfalls die Mikroorganismen negativ beeinflussen, ohne aber selbst auch als direktes Bakterizid aufzutreten.

Die nach dem Abzug der fast ausschließlich zur Fleischgewinnung geschlachteten Tiere auf der Welt anfallenden Rohhäute und Felle stellen ein außerordentlich wichtiges Rohwarenpotential dar. Während der Mengenanfall also eindeutig vom Fleischbedarf auf der Welt oder dem Fleischkonsum abhängt, steigt auf der anderen Seite die Nachfrage nach Leder und den aus Leder hergestellten Waren ständig an. Um die anfallende Rohware möglichst in vollem Umfang der Weiterverarbeitung zuzuführen, stellt sich ganz klar die erste wichtige Aufgabe heraus, diese Ware haltbar zu machen, sie also zu konservieren bis zum Beginn der Prozesse der Lederherstellung selbst.

Die tierische Haut stellt nach dem Abzug ein praktisch als ideal zu bezeichnendes Nährmedium für Mikroorganismen aller Art dar. Neben dem relativ hohen Wassergehalt, der zwischen 50 und 70% schwanken kann, was abhängig ist von der Tierart, dem Alter der Tiere, dem

Fettgehalt der Haut usw., liegen enzymatisch leicht abbaufähige Eiweißstoffe vor. Dazu kommt, daß die Haut in den meisten Fällen in einem mehr oder weniger stark verschmutzten Zustand vorliegt, so daß Mikroorganismen in übergroßer Anzahl ständig präsent sind. Weiterhin kommt dazu, daß sofort nach der Schlachtung und in starker Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen, vor allen Dingen aber der umgebenden Temperatur, die Haut nach dem Tode des Tieres sogenannte Post mortem-Veränderungen erfährt.¹ Dabei handelt es sich um autolytische Schädigungen, die im wesentlichen von Proteinasen, die in der Haut vorliegen, zu Lebzeiten des Tieres aber unwirksam sind, hervorgerufen werden. An diese Vorgänge schließen sich, wenn die Konservierung nicht termin- und sachgerecht durchgeführt wird, sofort bakterielle Vorgänge an, so daß die tierische Haut Veränderungen erfährt, die von einer beginnenden Strukturschwächung des Materials,

die sich in einem Festigkeitsabfall am späteren Leder zeigt, bis zur völligen Zersetzung durch Fäulnis der Haut reichen.

Die Konservierung muß so durchgeführt werden, daß die späteren Verarbeitungsgänge während der Lederherstellung in keinem Falle negativ beeinflußt werden. Dies setzt voraus, daß keine Stoffe bei der Konservierung zur Anwendung kommen, die in irgendeiner Weise Umsetzungen mit dem Hauteiweiß eingehen. Das Grundprinzip der Konservierung war und ist ein möglichst schneller, aber doch für das Hautmaterial schonender Wasserentzug, der es den Mikroorganismen nicht mehr ermöglicht, in entsprechender Weise wirksam zu sein oder zu bleiben.

Das in früheren Zeiten wichtigste Konservierungsverfahren durch die Trocknung der Häute und Felle ist abhängig von den klimatischen Bedingungen, der Art und vor allen Dingen der Menge der jeweils anfallenden Häute. Diese Abhängigkeit von den unterschiedlichsten Faktoren ist bei der Konservierung der Haut durch die Behandlung mit Natriumchlorid nicht gegeben, so daß in den letzten Jahrzehnten die Konservierung bis auf Ausnahmen praktisch nur noch durch die Salzung durchgeführt wird.

Die Wirkung des Salzes beruht, da es sich dabei ja nicht um die Behandlung mit einem eigentlich bakterizid wirkenden Stoff handelt, aus der Sicht der Konservierung allein auf einer Entwässerung des Hautmaterials. Es ist bekannt, daß sich Bakterien auf der tierischen Haut als Nährmedium nur noch schwer entwickeln können, wenn der Feuchtigkeitsgehalt der Haut unter 48% liegt.² Dazu kommt als weitere Forderung, daß der Gehalt an Natriumchlorid dabei mindestens 14% in der Haut betragen soll, so daß zusätzlich durch dieses Salzmilieu die Tätigkeit der für den Hautsubstanzabbau wichtigsten Mikroorganismen weiter erschwert wird.

Zu dieser wichtigsten Wirkung des Natriumchlorids kommt noch hinzu, daß auch aus gerberischer Sicht positive Veränderungen in der Haut durch das Salz hervorgerufen werden. Es kommt zum Herauslösen wasserlöslicher Albumine und neutralsalzlöslicher Globuline, d.h. also unstrukturierter Eiweißstoffe, während die kollagenen Fasern im großen und ganzen nicht angegriffen werden. Die Bedeutung der Herauslösung der genannten Eiweißstoffe durch die Konservierungsbehandlung ist daraus zu sehen, daß frisch eingearbeitete Häute andere Lederqualitäten ergeben, so daß es in vielen Fällen nötig wurde, diese Häute vor Beginn der eigentlichen Lederherstellung doch noch mit einer möglichst konzentrierten Kochsalzlösung einige Zeit zu behandeln.

Die Durchführung der Salzung kann einmal nach dem sogenannten "Streusalzungs-Verfahren" und zum anderen nach der später noch zu erwähnenden "Salzlakenbehandlung" erfolgen. Nach der Schlachtung müssen die Häute mindestens 2 Stunden, höchstens aber 6 Stunden erkalten und danach sofort der Salzung unterworfen werden.³ Dies erfolgte bis in die letzten Jahre hinein im wesentlichen

dadurch, daß die Häute mit der Fleischseite nach oben ausgebreitet werden, so daß die Fleischseite in starkem Maße mit Salz eingestreut werden konnte. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Häute auf einer schrägen oder aber dachförmigen Unterlage liegen, so daß die sich bildende Salzlösung möglichst frei abtropfen kann. Die Stapelhöhe der Häute kann dabei 1–1½ m betragen. Die Raumtemperatur bei der Salzung sollte möglichst nicht über 15°C liegen und die Lagerung im Stapel erfolgt über ca. 3 Wochen. Die für die Konservierung mit festem Salz verwendete Menge beträgt für Rindhäute ca. 30–40% und für Kalbfelle 40–50%, bezogen auf das Abzugsgewicht der Haut, d.h. das sogenannte Grüngewicht.⁴ Theoretisch würde für eine Rindhaut ca. 25% des Grüngewichts an Natriumchlorid für die Konservierung ausreichen, d.h., um im Innern der Haut das Hautwasser in eine gesättigte Kochsalzlösung zu überführen. Aus entsprechenden Versuchen und aus den Gegebenheiten der Praxis geht aber eindeutig hervor, daß diese Menge doch wesentlich überschritten werden muß, zum Teil sogar noch über die angegebenen Prozentzahlen hinaus bis zu einer Verdopplung der theoretischen Menge.

Heute werden in zunehmendem Maße die Rindhäute auch in großen sich drehenden Fässern oder aber in entsprechend großdimensionierten Zementmischern unter Salzzugabe bewegt, so daß das Salz dadurch in die Häute eindringen kann.

Von entscheidender Bedeutung ist es, daß das Salz möglichst schnell und vor allen Dingen gleichmäßig in die Haut eindringen kann. Dazu werden zu einem Teil die Häute vorher gewaschen oder aber von der Fleischseite her nochmals mechanisch behandelt, um Fettbehang des Unterhautbindegewebes möglichst zu beseitigen. Stark fetthaltige Häute werden vom Salz verständlicherweise schwerer durchdrungen als Häute oder Hautpartien, die nur geringe Fettanteile aufweisen. Für das genannte Eindringen des Salzes und die möglichst schnell einsetzende Konservierung spielt die Körnung des Salzes eine entscheidende Rolle. Bei einer insgesamt zu feinen Körnung kommt es auf der tierischen Haut zu einem Verkleben der Salzkristalle und damit zu einer Krustenbildung, die weiteres Nachdringen und Lösen des Salzes verhindert. Dadurch können vornehmlich in den tieferen Zonen der Haut und auf der die Haare tragenden Narbenseite Fäulniserscheinungen eintreten, die den Wert des Hautmaterials stark herabsetzen.

Bei zu grober Körnung löst sich das Salz einmal nicht schnell genug, so daß bakterielle Prozesse, die in der Haut beginnen, nicht schnell genug unterbrochen werden. Ein dafür charakteristisches Schadensbild ist die sogenannte Blutadrigkeit, die dadurch entsteht, daß in den sich in der Haut befindlichen Adern Bakterien wirksam werden, die die Aderwandungen von innen heraus angreifen, so daß die normalen Hohlräume im Innern der Haut vergrößert werden. Am fertigen Leder ist dies dadurch zu erkennen, daß

die im Bereich dieser Adern vergrößerten Hohlräume zu einem Einsinken der Lederoberfläche an diesen Stellen führen, wodurch sich das Gesamtaussehen des Leders wesentlich verschlechtert. Ein weiterer Fehler kann durch grobkörniges Salz dadurch entstehen, daß es in den Häutestapeln zu Abdrücken kommt, die sich auch wieder vornehmlich in der oberen Schicht der Haut, d.h. also dem Narben zeigen und die sich während der Lederherstellung nicht wieder vollständig entfernen lassen.

In einem von der Körnung her gut eingestellten Salz sollte für leichteres Rohhautmaterial die Körnung wie folgt eingestellt sein:⁵

Unter 0,25 mm nur geringe Anteile, von 0,25–0,50 mm 20–30%, von 0,5–1 mm 30–50% und von 1–2 mm 20–30%, während über 2 mm nur geringste Anteile enthalten sein dürfen.

Für Großviehhäute werden die Körnungen unter 1,04 mm höchstens 45% vom Gesamtanteil betragen und von 1,04–2,45 mm mindestens 47%. Über 2,45 mm sollten höchstens 7,5% im Salz enthalten sein.

Damit ist garantiert, daß genügend feinkörnige Anteile vorhanden sind, die sich schnell im Hautwasser lösen und damit zur Entwässerung des Hautmaterials ebenso beitragen wie zum Eindringen des Kochsalzes in das Innere der Haut, während die groberen Anteile dafür Sorge tragen, daß auch ein gewisser Salzvorrat auf der Haut vorhanden bleibt.

Eine weitere große Rolle spielt die Zusammensetzung des Häutesalzes. Ein gutes Häutesalz sollte, berechnet auf den unvergällten Anteil des Salzes, 98–99% Natriumchlorid enthalten. Eisenverbindungen sollten nicht vorhanden sein. Calcium- und Magnesiumverbindungen können als erstes dazu führen, daß sich fäulnisbildende Mikroorganismen doch noch vermehren können. Die zweite große Gefahr, die durch Calcium und Magnesium hervorgerufen werden kann, ist, daß sich die sogenannten Salzflecken in verschiedenen Schichten der Haut bilden können, von denen verständlicherweise die Narbensalzflecken besonders gefürchtet sind.⁶ Es handelt sich dabei nach den verschiedensten Untersuchungen um Ablagerungen von Calciumphosphat, wobei die Phosphatanteile aus Abbauprodukten der phosphatreichen Zellkerne der Bindegewebeepidermis- und Haarwurzelzellen stammen. Die hellgelbe bis braune Farbe, die diese Salzflecken annehmen, hängt ebenfalls mit dem enzymatischen Gewebeabbau zusammen. Diese Schäden lassen sich an der rohen Haut nicht erkennen und werden erst in den weiteren Verarbeitungsstadien der Lederherstellung sichtbar. Dazu kommt meist bei Verunreinigung des Häutesalzes mit Magnesiumverbindungen die Gefahr der Salzstippenbildung, wobei es sich um die Ablagerung von Magnesiumammoniumphosphat handelt, das in den Folgeprozessen der Lederherstellung mit dem Calciumcarbonat ein Doppelsalz bilden kann, das ebenfalls nicht mehr herauszulösen ist. Daher sind bestimmte "Gütevorschriften für Häutesalze zur

Salzung von Großviehhäuten und Kalbfellen" herausgegeben worden.⁵

Die gesalzenen Häute werden nach dem Ablaufen der sich bildenden Salzlake einzeln zu Bündeln zusammengelegt, so daß die Haarseite außen ist. Dazu haben Untersuchungen gezeigt, daß die weitere Wasserabgabe auf diese Weise aus dem Bündel heraus schneller erfolgen kann und daß auf diese Weise bei Erhöhung der Luftfeuchtigkeit die Wasseraufnahme der Haut geringer ist, als wenn die Fleischseite nach außen liegt.

Da viele Bakterien nach einer gewissen "Ruhepause" eine Salztoleranz zeigen können, wobei es sich auch um typische proteolytische Mikroorganismen handeln kann, ist in einer Vielzahl von Arbeiten über Jahrzehnte hinweg geprüft worden, welche bakteriziden und fungiziden Hilfsstoffe bei der Salzung der Häute mit zugesetzt werden können, um dieses Mikroorganismenwachstum zu unterdrücken. Die meisten der untersuchten Mittel scheitern aber an der Forderung, daß sie die Bakterien zwar töten sollen, daß sie sich aber mit dem Hauteiweiß nicht verbinden dürfen, um so die Hauteigenschaften nicht zu verändern. Dazu kommen noch weitere Gesichtspunkte, wie z.B. der Umweltschutz und natürlich auch der Preis dieser Mittel, die mit dem Häutesalz zur Anwendung kommen können.

Selbstverständlich müssen bei dieser Betrachtung auch die denaturierenden Zusätze des Natriumchlorids aus steuerlichen Gründen mit in die Betrachtung einbezogen werden. Es hat sich gezeigt, daß dadurch ganz erhebliche Schwierigkeiten entstehen können, wenn z.B. Petroleum- oder Eisenverbindungen zum Einsatz kamen.

Insgesamt kann heute gesagt werden, daß sich zwei Zuschläge zum Häutesalz in der Praxis bewährt und damit durchgesetzt haben. Als erstes ist ein Zusatz von Natriumcarbonat zu nennen, der dazu dient, den pH-Wert der sich auf und in der Haut bildenden Salzlösung zu erhöhen. Es hat sich gezeigt, daß sich die Bildung der genannten Salzflecken durch diesen Sodazusatz zumindest weitestgehend unterbinden läßt und daß ein gewisser Anteil von Mikroorganismen, die proteolytisch wirksam werden könnten, in diesen leicht alkalischen pH-Bereichen nicht mehr die volle Wirksamkeit entfalten können. Schwierigkeiten entstehen allerdings durch Bakterien, die bei pH-Werten zwischen 8 und 9 besonders gut gedeihen und die noch dazu halophil sind.⁷ Diese Mikroorganismen können vornehmlich in der wärmeren Jahreszeit zur Bildung von roten, blauen und violetten Verfärbungen zuerst auf der Fleischseite, dann aber auch auf der Haarseite der durch Salzung konservierten Rohhäute führen. Diese Verfärbungen lassen sich vornehmlich bei stärkerem Auftreten nicht mehr in entsprechender Weise beseitigen, so daß die Rohware eine bleibende Schädigung erfährt. Daher wurde neben dem Zusatz von 2% Soda zum Natriumchlorid auch noch eine Zugabe von Naphthalin vorgenommen. Dieses Naphthalin, das selbst keine eigentliche bakterizide Wir-

kung zeigt, führt dazu, daß die genannten Verfärbungen an der konservierten Haut nicht, zumindest aber nicht in den Anfangsstadien der Konservierung auftreten können. Es wird daher zumindest in den Sommermonaten dem Konservierungssalz zugesetzt, wobei speziell zur Konservierung für Kalbfell 1% Naphthalin in Häutesalz enthalten sein sollte.

Die weitere bereits genannte Behandlung von rohen Häuten zur Konservierung mit Natriumchlorid erfolgt über die Salzlakenbehandlung. Dazu wird eine gesättigte Natriumchloridlösung verwendet, in die die Rohhäute nach einer gewissen Abkühlungszeit eingelegt und bewegt werden. Die Lake muß stets durch Nachgeben von Natriumchlorid gesättigt bleiben und kann nicht mehr als vier- bis fünfmal hintereinander benutzt werden. Dann muß eine Filtration und Sterilisation erfolgen. Das Verhältnis von Salzlake zum Hautgewicht muß mindestens 3:1 bis 4:1 betragen.⁸ Die Behandlungsdauer beträgt ca. 14–18 Stunden. Danach werden die Häute herausgenommen, kurz abgetropft und dann flach ausgebreitet zu Stapeln gelegt, um die Salzlake abfließen zu lassen. Nach ca. 2 Wochen ist der gleiche Gewichtsverlust erreicht wie bei der Behandlung mit festem Salz. Die Häute werden danach in üblicher Weise gebündelt, wobei sich vornehmlich für längere Lager- oder Versandzeiten ein Nachsalzen doch noch empfiehlt.

Vornehmlich in den letzten Jahren sind viele Arbeiten auf dem Gebiet der Rohhautkonservierung gemacht worden, um festzustellen, inwieweit sich Kurzzeit-Konservierungen an Rohhäuten durchführen lassen, um größere Hautmengen

bestimmten Sammelplätzen zuzuführen, damit sie dort zentral weiterbehandelt und vor allen Dingen konserviert werden können. Es hat sich gezeigt, daß für einige Tage eine derartige Kurzzeit-Konservierung unter wirtschaftlichen Verhältnissen möglich ist, daß danach aber eine entsprechende Salzung einsetzen muß, um die Rohware in entsprechender Weise haltbar zu machen. Da die Rohhäute im konservierten Zustand sehr oft längere Zeit bis zum Verkauf oder auch zum Versand in einem einwandfreien Zustand verbleiben müssen, hat sich immer wieder ergeben, daß das Natriumchlorid als Hauptfaktor oder zumindest gleichberechtigter Partner bei der Konservierung unersetzlich ist und daß dafür nicht nur Preisgründe, sondern auch die Qualitäten der fertigen Leder sprechen.

LITERATUR

1. Stather, F. 1967. Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akademie-Verlag Berlin, S. 113.
2. Ebenda
3. Ebenda
4. Graßmann, W. and Hausam, u.W. 1936–1937. Ledertechn. Rundschau 1936, 25:37. 1937, 57:65.
5. Leder- und Häutemarkt. 1951. 9: Leder 2:62.
6. Küntzel, A. and Stirtz, u.T. 1954. Das Leder, 97.
7. Hausam, W. Bakterienschäden an Haut und Leder. 1958. Dr. Sändig Verlag Wiesbaden, 22.
8. Stather, F. 1967. Gerbereichemie und Technologie, Akademie-Verlag Berlin, 117.