

POLOLO Verena Carney & Franziska Kuntze
OHG
Franziska Kuntze
Teutonenstraße 27

14129 Berlin

AZ: H 5531 FL I

20. Januar 2012

Sehr geehrte Frau Kuntze,

in der Anlage übersenden wir Ihnen Analysenergebnisse zu den eingesandten Musterhausschuhen. Die Proben wurden auf verschiedene Parameter überprüft. Die einzelnen Ergebnisse der untersuchten Proben entnehmen Sie bitte dem folgenden Analysenbericht.

Mit freundlichen Grüßen
Bremer Umweltinstitut

Ulrike Siemers,
Dipl.-Ing. Chemietechnik (FH)

Anlagen: ANALYSENBERICHT

ANALYSENBERICHT

1 Auftragsbeschreibung

Auftraggeber:	POLOLO Verena Carney & Franziska Kuntze OHG Franziska Kuntze Teutonenstraße 27 14129 Berlin
Auftragsdatum:	29.11.2011
Auftragnehmer:	Bremer Umweltinstitut Gesellschaft für Schadstoffanalysen und Begutachtung mbH Fahrenheitstr. 1 28359 Bremen
Probeneingang:	18.11.2011
Prüfzeitraum:	01.12.2011 bis 20.12.2011
Prüfberichtsnummer:	H 5531 FL I
Probennehmer:	Die Probenahme erfolgte durch die Auftraggeberin.

1.1 Probenbeschreibung

Probennummer	Bezeichnung	Prüfziel
H 5531 FL-1	<i>Schuhprobe:</i> Kuschelschuh aus Lammfell mit Lederapplikation	<ul style="list-style-type: none"> - Schwermetalle - Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate - Formaldehyd und weitere kurzkettige Aldehyde sowie Glutaraldehyd - Konservierungsmittel <ul style="list-style-type: none"> - Isothiazolinone - Chlorphenole, Phenol, Triclosan - Dimethylfumarat, Methylen-bis-thiocyanat - Pestizide
H 5531 FL-2	<i>Schuhprobe:</i> Hausschuhe: a) Modell Sunny, orangebraun b) Modell Elefantenherr Jonathan, Natur/Grau/(Rot) c) Modell Freddy die Krabbe, Hellblau/ Grau/Orange d) Modell Minni, Flieder/Grün/Grau/ (Rosa)	<ul style="list-style-type: none"> - Konservierungsmittel (Mischprobe 2a bis 2d) <ul style="list-style-type: none"> - Isothiazolinone - Chlorphenole, Phenol, Triclosan - Dimethylfumarat, Methylen-bis-thiocyanat - Schwermetalle (Mischproben 2a/2d und 2b/2c) - aromatische Amine (Mischproben 2a/2d und 2b/2c) - pH-Wert (-2b)

Probennummer	Bezeichnung	Prüfziel
H 5531 FL-3	<i>Schuhprobe:</i> Hausschuhe: a) Modell Sunshine, Himbeere/Pis- taziengrün b) Modell Fridolin, Dunkelbraun/ Orangebraun/Gelb/(Rot) c) Modell Gecko, Blau/Grün	- Formaldehyd und weitere kurzket- tige Aldehyde sowie Glutardialdehyd (Mischprobe 3a/3b/3c) - Schwermetalle (Mischprobe 3a/3c und Probe 3b) - aromatische Amine (Mischprobe 3a/3c und Probe 3b) - Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (Mischprobe 3b/3c)

2 Prüfverfahren

2.1 **Prüfverfahren zur Untersuchung auf Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)**

1. Soxhlet-Extraktion mit Toluol
2. Einengung des Extraktes
3. Aufreinigung über Minikieselgelsäule
4. Trennung, Identifizierung und Quantifizierung kapillargaschromatographisch mit GC/MS

2.2 **Prüfverfahren zur Untersuchung auf Schwermetalle**

1. Mikrowellenaufschluss
2. Quantitative Bestimmung mit ICP-MS gemäß DIN EN ISO 17294-2

2.3 **Prüfverfahren zur Untersuchung auf Konservierer**

a) Phenole, Chlorphenole

1. Extraktion mit Methanol/Aceton
2. Derivatisierung mit Pentafluorbenzoylchlorid und Essigsäureanhydrid
3. Trennung, Identifizierung und Quantifizierung kapillargaschromatographisch mittels GC/ECD und/oder GC/MS

b) Isothiazolinone

1. Extraktion mit Methanol
2. ggfs. Aufreinigung über Minikieselgelsäule
3. Trennung, Identifizierung und Quantifizierung mittels HPLC/DAD

c) Dimethylfumarat

1. Extraktion im Ultraschallbad
2. Trennung, Identifizierung und Quantifizierung mittels GC-MS

d) Methylen-bis-Thiocyanat (MBTC)

1. Extraktion mit Methanol
2. Trennung, Identifizierung und Quantifizierung mittels GC-MS

2.4 **Prüfverfahren zur Untersuchung auf Nonylphenole und Oktylphenole**

1. Extraktion mit Acetonitril im Ultraschallbad
2. Quantitative Bestimmung mit GC-MS

2.5 **Prüfverfahren zur Untersuchung auf Nonylphenoethoxylate und Oktylphenoethoxylate**

Extraktion mit Acetonitril im Ultraschallbad
Spaltung zu den Alkylphenolen mit Aluminiumtriiodid
Bestimmung mit GC-MS, Quantifizierung basierend auf Ethylan 77 und Triton X 100 nach Spaltung

2.6 Prüfverfahren zur Untersuchung auf Aldehyde incl. Formaldehyd

Die Prüfung erfolgt nach EN ISO 17226-1:2008-8 mittels HPLC-Verfahren.

2.7 Prüfverfahren zur Untersuchung auf Pestizide

in Anlehnung an § 64 LFGB L 00.0034

1. Extraktionen und Reinigungen
2. Derivatisierung des PCP und der Tri- und Tetrachlorphenole
3. Trennung, Identifizierung und Quantifizierung kapillargaschromatographisch mittels ECD und MS, HPLC-MS-Bestimmung für die Herbizide, Carbamate und Harnstoffderivate.

2.8 Prüfverfahren zur Untersuchung von Leder auf Aromatische Amine

in Anlehnung an LFGB § 64, 82.02-3, gleichlautend zu DIN EN ISO 17234-1:2010
LFGB § 64, 82.02-9, DIN EN ISO 17234-2:2011 für p-Aminoazobenzol

2.9 Bestimmung des pH-Wertes

nach DIN EN ISO 4045: 2006-09

3 Ergebnisse

3.1 Ergebnisse der Untersuchung auf PAK

Parameter	H 5531 FL-3b,3c Mischprobe Modelle 3b und 3c [mg/kg]	NG [mg/kg]	Richtwert IVN Leder [mg/kg]
Naphthalin	0,05	0,02	-
Acenaphthylen	n.n.	0,02	-
Acenaphthen	n.n.	0,02	-
Fluoren	n.n.	0,02	-
Phenanthren	n.n.	0,05	-
Anthracen	n.n.	0,05	0,1
Fluoranthren	n.n.	0,05	-
Pyren	0,09	0,05	-
Chrysen	n.n.	0,1	0,2
Benzo(a)anthracen	n.n.	0,1	0,2
Benzo(b)fluoranthren	n.n.	0,1	0,2
Benzo(k)fluoranthren	n.n.	0,1	0,2
Benzo(a)pyren	n.n.	0,1	0,2
Indeno(1,2,3-cd)pyren	n.n.	0,1	0,2
Dibenzo(a,h)anthracen	n.n.	0,1	0,2
Benzo(g,h,i)perylen	n.n.	0,1	0,2
Summe PAK	0,14		5

mg/kg = Milligramm pro Kilogramm
n.n. = nicht nachgewiesen

NG = Nachweisgrenze

3.2 Ergebnisse der Untersuchung auf Schwermetalle

Schwermetall	H 5531 FL-1 Kuschelschuh aus Lammfell [mg/kg]	H 5531 FL-2a, 2d Mischprobe Modelle 2a und 2d [mg/kg]	BG [mg/kg]	Richtwert IVN [mg/kg]
Antimon	< 1	< 1	1	1
Aluminium	50	40	10	500
Arsen	< 0,5	< 0,5	0,5	1
Blei	< 0,5	< 0,5	0,5	1
Cadmium	< 0,2	< 0,2	0,2	0,2
Chrom	8	16	1	50
Kobalt	< 1	< 1	1	1
Quecksilber	< 0,1	< 0,1	0,1	0,2
Nickel	< 1	< 1	1	5
Titan	10	20	10	500
Zirkonium	< 5	< 5	5	500

Schwermetall	H 5531 FL-2b, 2c Mischprobe Modelle 2b und 2c [mg/kg]	H 5531 FL-3a, 3c Mischprobe Modelle 3a und 3c [mg/kg]	BG [mg/kg]	Richtwert IVN [mg/kg]
Antimon	< 1	< 1	1	1
Aluminium	40	40	10	500
Arsen	< 0,5	< 0,5	0,5	1
Blei	< 0,5	< 1	1	1
Cadmium	< 0,2	< 0,2	0,2	0,2
Chrom	45	11	1	50
Kobalt	< 1	< 1	1	1
Quecksilber	< 0,1	< 0,1	0,1	0,2
Nickel	< 1	< 1	1	5
Titan	20	30	10	500
Zirkonium	< 5	< 2	2	500

= Milligramm pro Kilogramm

< = kleiner als

Anmerkung: Über den Untersuchungsauftrag hinaus wurde in dem Gummiband des Modells 2d 80 mg/kg Antimon nachgewiesen!

3.3 Ergebnisse der Untersuchung auf Konservierer

Parameter	H 5531 FL-1 Kuschelschuh aus Lammfell [mg/kg]	H 5531 FL-2a bis 2d Mischprobe Mo- delle 2a bis 2d [mg/kg]	NG [mg/kg]	Richtwert IVN [mg/kg]
Chlorphenole, Phenol und Triclosan				
Phenol	6	2	2	Σ 25
2-Methylphenol	n.n.	4	2	
4-Methylphenol	n.n.	2	2	
2,6-Dimethylphenol	n.n.	n.n.	2	Σ 5
p-Phenylphenol	n.n.	n.n.	1	
Triclosan	n.n.	n.n.	2	
Tribromphenol	n.n.	n.n.	1	
4-Chlorphenol	n.n.	n.n.	1	
2,4-Dichlorphenol	n.n.	n.n.	1	
2,4,5-Trichlorphenol	n.n.	n.n.	1	
2,4,6-Trichlorphenol	n.n.	n.n.	1	
2,3,5,6-/2,3,4,6-Tetrachlorphenol	n.n.	n.n.	1	
2,3,4,5- Tetrachlorphenol	n.n.	n.n.	1	
o-Phenylphenol (oPP)	8,0	3,2	0,5	Σ 100*
4-Chlor-3-Methylphenol (CMP)	2,3	n.n.	0,5	
Pentachlorphenol	n.n.	n.n.	0,5	0,5
Isothiazolinone				
2-Octyl-4-isothiazolin-3-on (OIT)	n.n.	n.n.	5	Σ 100*
Thiocyanomethylthiobenzothiazol (TCMTB)	9	9	5	
Sonstige				
Dimethylfumarat (DMF)	n.n.	n.n.	0,1	0,1
Methylen-bis-thiocyanat (MBTC)	n.n.	n.n.	3	Σ 100*

n.n. = nicht nachweisbar, mg/kg = Milligramm pro Kilogramm NG = Nachweisgrenze

*= nach IVN maximale Summe der Konservierer oPP, CMP, OIT, TCMTB und MBTC

3.4 Ergebnisse der Untersuchung auf Nonylphenol und Nonylphenoethoxylate

Parameter	H 5531 FL-1 Kuschelschuh aus Lammfell [mg/kg]	NG [mg/kg]	Richtwert IVN [mg/kg]
Nonylphenole	n.n.	10	10
Oktylphenole	n.n.	10	10
Nonylphenoethoxylate	n.n.	20	50
Oktylphenoethoxylate	n.n.	20	50

n.n. = nicht nachweisbar mg/kg = Milligramm pro Kilogramm NG = Nachweisgrenze

3.5 Ergebnisse der Untersuchung auf Aldehyde

Parameter	H 5531 FL-1 Kuschelschuh aus Lammfell [mg/kg]	H 5531 FL-3a bis 3c Mischprobe Mo- delle 3a bis 3c [mg/kg]	NG [mg/kg]	Richtwert IVN [mg/kg]
Aliphatische Aldehyde				
Methanal (Formaldehyd)	6	2	1	Σ 50
Ethanal (Acetaldehyd)	n.n.	n.n.	1	
Propanal	n.n.	n.n.	1	
Butanal	n.n.	n.n.	1	
Pentanal	n.n.	n.n.	1	
Hexanal	n.n.	3	1	
Sonstige				
Glutardialdehyd	n.n.	n.n.	2	100

NG = Nachweisgrenze
n.n. = nicht nachweisbar

3.6 Ergebnisse der pH-Wertbestimmung

Parameter	H 5531 FL-2b Modell Elefantenherr Jonathan	Richtbereich IVN
pH-Wert	5,3	3,5 - 7

3.7 Ergebnisse der Untersuchung auf Pestizide

Pestizide:	H 5531 FL-1 Kuschelschuh aus Lamm- fell [mg/kg]	Nachweis- grenze [mg/kg]	Richtwert IVN [mg/kg]
Pyrethroide			
Cyfluthrin	n.n.	0,05	
λ-Cyhalothrin	n.n.	0,05	
Cypermethrin	n.n.	0,05	
Deltamethrin	n.n.	0,05	
Esfenvalerat	n.n.	0,05	
Fenvalerat	n.n.	0,05	
Permethrin	n.n.	0,05	
Tetramethrin	n.n.	0,05	
Organochlorpestizide			
2,4'-DDD	n.n.	0,05	
4,4'-DDD	n.n.	0,05	
2,4'-DDE	n.n.	0,05	
4,4'-DDE	n.n.	0,05	
2,4'-DDT	n.n.	0,05	
4,4'-DDT	n.n.	0,05	
Aldrin	n.n.	0,05	
Dieldrin	n.n.	0,05	
Endosulfan	n.n.	0,05	
Endrin	n.n.	0,05	
Chlordane	n.n.	0,05	
α-HCH	n.n.	0,01	
β-HCH	n.n.	0,01	
Lindan (γ-HCH)	0,02	0,01	
δ-HCH	n.n.	0,01	
ε-HCH	n.n.	0,01	
Heptachlor	n.n.	0,05	
Heptachlorepoxyd	n.n.	0,05	
Hexachlorbenzol (HCB)	n.n.	0,01	
Methoxychlor	n.n.	0,05	
Mirex	n.n.	0,01	
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	n.n.	0,05	
2,4,6-Trichlorphenol	n.n.	0,05	
2,4,5-Trichlorphenol	n.n.	0,05	
Pentachlorphenol	n.n.	0,05	0,5
Toxaphen	n.n.	0,10	
Organophosphorpestizide			
Bromophos-ethyl	n.n.	0,01	
Bromophos-methyl	n.n.	0,01	
Carbofenthion	n.n.	0,01	
Chlorphenvinphos	n.n.	0,01	
Chlorpyriphos-ethyl	n.n.	0,01	
Chlorpyriphos-methyl	n.n.	0,01	
Coumaphos	n.n.	0,01	
DEF (Butifos)	n.n.	0,01	
Diazinon	n.n.	0,01	
Dichlofenthion	n.n.	0,01	
Dichlorvos	n.n.	0,01	

Pestizide:	H 5531 FL-1 Kuschelschuh aus Lamm- fell [mg/kg]	Nachweis- grenze [mg/kg]	Richtwert IVN [mg/kg]
Organophosphorpestizide (Fortsetzung)			
Dichrotophos	n.n.	0,05	
Dimethoat	n.n.	0,05	
Ethion	n.n.	0,01	
Fenchlorphos	n.n.	0,01	
Fenitrothion	n.n.	0,05	
Fenthion	n.n.	0,01	
Malathion	n.n.	0,01	
Methamidophos	n.n.	0,01	
Methidathion	n.n.	0,05	
Monochrotophos	n.n.	0,05	
Parathion-ethyl	n.n.	0,01	
Parathion-methyl	n.n.	0,01	
Phosalon	n.n.	0,01	
Phosdrin (Mevinphos)	n.n.	0,05	
Phosmet	n.n.	0,01	
Phoxim	n.n.	0,01	
Pirimiphos-ethyl	n.n.	0,01	
Profenofos	n.n.	0,01	
Propetamphos	n.n.	0,01	
Quinalphos	n.n.	0,01	
Tetrachlorvinphos	n.n.	0,01	
Sonstiges			
Pyrethrum	n.n.	0,10	
Piperonylbutoxid (PBO)	n.n.	0,01	
Summe aller Pestizide	0,02		0,5

n.n. = nicht nachweisbar
mg = Milligramm, 1 tausendstel Gramm

≤ = kleiner oder gleich
mg/kg = Milligramm pro Kilogramm

3.8 Ergebnisse der Untersuchung auf Aromatische Amine

Parameter	CAS-Nr.	H 5531 FL- 2a, 2d Mischprobe Modelle 2a und 2d [mg/kg]	H 5531 FL- 2b, 2c Mischprobe Mo- delle 2b und 2c [mg/kg]	NG [mg/kg]	Richtwert IVN [mg/kg]
MAK III 1					
4-Aminodiphenyl	92-67-1	n.n.	n.n.	5	5
Benzidin	92-87-5	n.n.	n.n.	5	5
4-Chlor-o-toluidin	95-69-2	n.n.	n.n.	5	5
2-Naphthylamin	91-59-8	n.n.	n.n.	5	5
MAK III 2					
o-Toluidin	95-53-4	n.n.	n.n.	5	5
4-Chloranilin	106-47-8	n.n.	n.n.	5	5
2,4-Diaminoanisol	615-05-4	n.n.	n.n.	5	5
4,4'-Diaminodiphenylmethan	101-77-9	n.n.	n.n.	5	5
3,3'-Dichlorbenzidin	91-94-1	n.n.	n.n.	5	5
3,3'-Dimethoxybenzidin	119-90-4	n.n.	n.n.	5	5
3,3'-Dimethylbenzidin	119-93-7	n.n.	n.n.	5	5
3,3'-Dimethyl-4,4'- diaminodiphenylmethan	838-88-0	n.n.	n.n.	5	5
p-Kresidin	120-71-8	n.n.	n.n.	5	5
2-Methoxyanilin	90-04-0	n.n.	n.n.	5	5
4,4'-Methylen-bis(2- chloranilin)	101-14-4	n.n.	n.n.	5	5
4,4'-Oxydianilin	101-80-4	n.n.	n.n.	5	5
4,4'-Thiodianilin	139-65-1	n.n.	n.n.	5	5
2,4-Toluylendiamin	95-80-7	n.n.	n.n.	5	5
2,4,5-Trimethylanilin	137-17-7	n.n.	n.n.	5	5
2,4/2,6-Xylidin	95-68-1	n.n.	n.n.	5	5
MAK III 3B					
5-Chlor-o-toluidin	95-79-4	n.n.	n.n.	5	Σ 60*
p-Phenylendiamin	106-50-3	11	n.n.	5	
N,N-Dimethylanilin	121-69-7	n.n.	n.n.	5	
MAK III 4					
Anilin	62-53-3	4	14	5	Σ 60*
MAK III 4					
p-Aminoazobenzol	97-56-3	n.n.	n.b.	5	5

n.n. = nicht nachweisbar NG = Nachweisgrenze

2-Amino-4-nitrotoluol [99-55-8] wird analytisch als 2,4-Toluylendiamin nachgewiesen.

4-Aminoazobenzol [60-09-3] wird analytisch auch als Anilin und p-Phenylendiamin nachgewiesen.

* Summe der Amine nach MAK III 3b und III 4

n.b.= keine Bestimmung über LFGB § 64, 82.02-9, DIN EN ISO 17234-2:2011 erfolgt

Parameter	CAS-Nr.	H 5531 FL- 3a, 3c Mischprobe Modelle 3a und 3c [mg/kg]	H 5531 FL- 3b Modell Fridolin [mg/kg]	NG [mg/kg]	Richtwert IVN [mg/kg]
MAK III 1					
4-Aminodiphenyl	92-67-1	n.n.	n.n.	5	5
Benzidin	92-87-5	n.n.	n.n.	5	5
4-Chlor-o-toluidin	95-69-2	n.n.	n.n.	5	5
2-Naphthylamin	91-59-8	n.n.	n.n.	5	5
MAK III 2					
o-Toluidin	95-53-4	n.n.	n.n.	5	5
4-Chloranilin	106-47-8	n.n.	n.n.	5	5
2,4-Diaminoanisol	615-05-4	n.n.	n.n.	5	5
4,4'-Diaminodiphenylmethan	101-77-9	n.n.	n.n.	5	5
3,3'-Dichlorbenzidin	91-94-1	n.n.	n.n.	5	5
3,3'-Dimethoxybenzidin	119-90-4	n.n.	n.n.	5	5
3,3'-Dimethylbenzidin	119-93-7	n.n.	n.n.	5	5
3,3'-Dimethyl-4,4'- diaminodiphenylmethan	838-88-0	n.n.	n.n.	5	5
p-Kresidin	120-71-8	n.n.	n.n.	5	5
2-Methoxyanilin	90-04-0	n.n.	n.n.	5	5
4,4'-Methylen-bis(2- chloranilin)	101-14-4	n.n.	n.n.	5	5
4,4'-Oxydianilin	101-80-4	n.n.	n.n.	5	5
4,4'-Thiodianilin	139-65-1	n.n.	n.n.	5	5
2,4-Toluylendiamin	95-80-7	n.n.	n.n.	5	5
2,4,5-Trimethylanilin	137-17-7	n.n.	n.n.	5	5
2,4/2,6-Xylidin	95-68-1	n.n.	n.n.	5	5
MAK III 3B					
5-Chlor-o-toluidin	95-79-4	n.n.	n.n.	5	Σ 60*
p-Phenylendiamin	106-50-3	23	25	5	
N,N-Dimethylanilin	121-69-7	n.n.	n.n.	5	
MAK III 3B					
Anilin	62-53-3	4	4	5	Σ 60*
MAK III 3B					
p-Aminoazobenzol	97-56-3	n.n.	n.b.	5	5

n.n. = nicht nachweisbar NG = Nachweisgrenze

2-Amino-4-nitrotoluol [99-55-8] wird analytisch als 2,4-Toluylendiamin nachgewiesen.

4-Aminoazobenzol [60-09-3] wird analytisch auch als Anilin und p-Phenylendiamin nachgewiesen.

* Summe der Amine nach MAK III 3b und III 4

n.b. = keine Bestimmung über LFGB § 64, 82.02-9, DIN EN ISO 17234-2:2011 erfolgt

- Ende des ANALYSENBERICHTS -

Die Untersuchungsergebnisse beziehen sich nur auf die geprüften Probenmaterialien. Die Untersuchungen zu Pos. 2.2 wurden als Unterauftrag an ein qualifiziertes (z.B. akkreditiertes) Prüflabor vergeben. Der ANALYSENBERICHT darf nur vollständig, bzw. nach Absprache mit dem Bremer Umweltinstitut auszugsweise, wiedergegeben werden.

Mit freundlichen Grüßen
Bremer Umweltinstitut

Ulrike Siemers,
Dipl.-Ing. Chemietechnik (FH)