

DIN EN 14602



ICS 61.060

**Schuhe –  
Prüfverfahren zur Beurteilung ökologischer Kriterien;  
Deutsche Fassung EN 14602:2004**

Footwear –  
Test methods for the assessment of ecological criteria;  
German version EN 14602:2004

Chaussures –  
Méthodes d'essai pour l'évaluation de critères écologiques;  
Version allemande EN 14602:2004

Gesamtumfang 19 Seiten

Normenausschuss Gebrauchstauglichkeit und Dienstleistungen (NAGD) im DIN

## Nationales Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 309 „Schuhe“ erarbeitet.

Die Veröffentlichung der Norm erfolgte über den Normenausschuss Gebrauchstauglichkeit und Dienstleistungen (NAGD) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Ein deutsches Spiegelgremium besteht nicht.

Diese Norm führt Prüfverfahren zur Abschätzung der ökologischen Kriterien bei der Schuhherstellung ein. Sie bezieht sich alle Arten von Schuhen, außer solchen, die elektrische oder elektronische Bestandteile aufweisen.

Für die in diesem Dokument zitierten Europäischen Normen und die zitierte Europäische Vornorm bestehen entsprechende Deutsche Normen und eine entsprechende Deutsche Vornorm unter der jeweils gleichen Zählnummer. Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen. Für die in diesem Dokument zitierten Technischen Spezifikationen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Vornormen hingewiesen:

ISO 5725-2	siehe DIN ISO 5725-2
ISO 7176-4	siehe —
ISO 8288	siehe —
ISO/FDIS 17353	siehe —
CEN/TS 14494	siehe DIN CEN/TS 14494
CEN/TS 14495	siehe DIN CEN/TS 14495
CEN ISO/TS 17226	siehe DIN ISO/TS 17226
CEN ISO/TS 17234	siehe —

## Nationaler Anhang NA (informativ)

### Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN CEN/TS 14494, *Leder — Chemische Prüfungen — Bestimmung des Pentachlorphenol-Gehaltes in Leder*

DIN CEN/TS 14494, *Leder — Chemische Prüfungen — Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes*

DIN ISO/TS 17226, *Leder — Chemische Prüfungen — Bestimmung des Formaldehydgehaltes*

ICS 61.060

Deutsche Fassung

## Schuhe - Prüfverfahren zur Beurteilung ökologischer Kriterien

Footwear - Test methods for the assessment of ecological  
criteria

Chaussure - Méthodes d'essai pour l'évaluation de critères  
écologiques

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 10. September 2004 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG  
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION  
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

**Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel**

**Inhalt**

Seite

<b>Vorwort.....</b>	<b>3</b>
<b>1 Anwendungsbereich.....</b>	<b>4</b>
<b>2 Normative Verweisungen.....</b>	<b>4</b>
<b>3 Begriffe .....</b>	<b>5</b>
<b>4 Vorbereitung der Proben .....</b>	<b>6</b>
4.1 Allgemeines.....	6
4.2 Vorbereitung für die Materialprüfungen.....	6
4.3 Vorbereitung für Prüfungen am gesamten Schuh .....	7
4.3.1 Zerkleinern.....	7
4.3.2 Zusammensetzung der zerkleinerten Probe .....	8
<b>5 Prüfverfahren .....</b>	<b>9</b>
5.1 Bestimmung von Cr(VI).....	9
5.2 Bestimmung des Gesamtgehaltes an Schwermetallen .....	9
5.2.1 Allgemeines.....	9
5.2.2 Aufschluss der Prüfstücke .....	9
5.2.3 Bestimmung des Schwermetallgehaltes.....	11
5.2.4 Berechnung und Angabe der Ergebnisse.....	11
5.2.5 Prüfbericht.....	11
5.3 Bestimmung des Gehalts an partiell hydrolysierbarem Formaldehyd .....	11
5.4 Bestimmung der Konzentration von Pentachlorphenol (PCP) .....	12
5.5 Bestimmung von Azofarbstoffen .....	12
5.6 Bestimmung der Nitrosamine.....	13
5.7 Bestimmung der Chloralkane.....	14
5.8 Bestimmung der VOC-Emissionen .....	14
5.8.1 Durchführung.....	14
5.9 Bestimmung der Phthalate im PVC.....	15
5.10 Bestimmung des Cadmiums in polymeren Materialien.....	15
5.11 Bestimmung der zinnhaltigen organischen Verbindungen in Schuhmaterialien .....	15
5.12 Bestimmung des Verbrauchs an Elektroenergie.....	16
5.12.1 Prüfeinrichtung und Verfahren.....	16
5.12.2 Berechnung und Angabe der Ergebnisse.....	16
5.12.3 Prüfbericht.....	16
5.13 Parameter, die zur Dauerhaftigkeit beitragen .....	16
<b>Literaturhinweise .....</b>	<b>17</b>

## Vorwort

Dieses Dokument (EN 14602:2004) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 309 „Schuhe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom AENOR gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Mai 2005 und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Mai 2005 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

## 1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt die Prüfverfahren zur Beurteilung der ökologischen Kriterien des Fertigungsprozesses von Schuhen fest.

ANMERKUNG Dieses Dokument wurde entwickelt, um die Prüfverfahren festzulegen, die für die Erteilung des Öko-Siegels für Schuhe (ABl. EG vom 19. März 2002) erforderlich sind. Der Anwendungsbereich dieser Norm reicht jedoch weiter.

Dieses Dokument gilt für jede Art von Schuhwerk, mit Ausnahme derer, die elektrische oder elektronische Bestandteile enthalten.

Die chemische Analyse von Bestandteilen aus Metall fällt nicht in den Anwendungsbereich dieses Dokuments.

## 2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 12770, *Schuhe — Prüfverfahren für Laufsohlen — Abriebwiderstand.*

EN 12771, *Schuhe — Prüfverfahren für Laufsohlen — Reißfestigkeit.*

EN 12868, *Artikel für Säuglinge und Kleinkinder — Verfahren zur Bestimmung der Abgabe von N-Nitrosaminen und N-nitrosierbaren Stoffen aus Flaschen und Beruhigungssaugern aus Elastomeren oder Gummi.*

EN 13512, *Schuhe — Prüfverfahren für Obermaterialien und Futter — Knickfestigkeit.*

EN 13516, *Schuhe — Prüfverfahren für Obermaterialien, Futter und Decksohlen — Farbechtheit bei Abrieb.*

EN 13518, *Schuhe — Prüfverfahren für Obermaterialien — Wasserbeständigkeit.*

EN 13571, *Schuhe — Prüfverfahren für Obermaterialien, Futter und Decksohlen — Reißfestigkeit.*

EN 14362-1, *Textilien — Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen — Teil 1: Verwendungsnachweis bestimmter Azofarbstoffe ohne vorherige Extraktion.*

EN 14362-2, *Textilien — Verfahren für die Bestimmung bestimmter aromatischer Amine aus Azofarbstoffen — Teil 2: Verwendungsnachweis bestimmter Azofarbstoffe durch Extraktion der Fasern.*

CEN/TS 14494, *Leder — Chemische Prüfungen — Bestimmung des Pentachlorphenol-Gehaltes in Leder.*

CEN/TS 14495, *Leder — Chemische Prüfungen — Bestimmung des Chrom(VI)-Gehaltes.*

EN ISO 868, *Kunststoffe und Hartgummi — Bestimmung der Eindruckhärte mit einem Durometer (Shore-Härte) (ISO 868:2003).*

EN ISO 5404, *Leder — Physikalische und mechanische Prüfungen — Bestimmung der Wasserdichtigkeit von schwerem Leder (ISO 5404:2002).*

EN ISO 11885, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ISO 11885:1996).*

EN ISO 14184-1, *Textilien — Bestimmung des Gehaltes an Formaldehyd — Teil 1: Freier und hydrolysierter Formaldehyd (Wasser-Extraktions-Verfahren) (ISO 14184-1:1998).*

EN ISO 14184-2, *Textilien — Bestimmung des Gehaltes an Formaldehyd — Teil 2: Freigesetztes Formaldehyd (Dampf-Absorptions-Verfahren) (ISO 14184-2:1998).*

EN ISO 17707, *Schuhe — Prüfverfahren für Laufsohlen — Biegeverhalten (ISO 17707:2004).*

EN ISO 17708, *Schuhe — Prüfverfahren für den ganzen Schuh — Sohlenhaftung (ISO 17708:2003).*

CEN ISO/TS 17226, *Leder — Chemische Prüfungen — Bestimmung des Formaldehydgehaltes (ISO/TS 17226:2003).*

CEN ISO/TS 17234, *Leder — Chemische Prüfungen — Nachweis bestimmter Azofarbstoffe in Leder (ISO/TS 17226:2003).*

ISO 7176-4, *Wheelchairs — Part 4: Energy consumption of electric wheelchairs and scooters for determination of theoretical distance range.*

ISO 8288, *Water quality — Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead — Flame atomic absorption spectrometric methods.*

ISO 18856, *Water quality — Determination of selected phthalates using gas chromatography/mass spectrometry.*

### 3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

#### 3.1

##### **flüchtige organische Verbindung (en: volatile organic compound, VOC)**

organische Verbindung, die bei 293,15 K einen Dampfdruck von 0,01 kPa oder mehr hat oder unter den konkreten Anwendungsbedingungen eine entsprechende Flüchtigkeit aufweist

#### 3.2

##### **Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC-Emission)**

Menge an flüchtigen organischen Verbindungen, die bei der Fertigung von einem Paar Schuhe an die Atmosphäre abgegeben wird

#### 3.3

##### **Prüfzeit, $T_p$**

eine fortlaufende Prüfzeit, während der

- die Bedingungen der Fertigung des untersuchten Schuhs oder einer Gruppe untersuchter Schuhe gut bekannt sind,
- der Verbrauch an Chemikalien gut bekannt ist

#### 3.4

##### **Pentachlorphenol (PCP)**

Pentachlorphenol (CAS-Nr. 87-86-5), das Natriumsalz von Pentachlorphenol (CAS-Nr. 131-52-2) und weitere Pentachlorphenolsalze und -derivate

#### 3.5

##### **Elektroenergieverbrauch des Prozesses (en: process electric consumption, PEC)**

Elektroenergie, die ausschließlich von der Produktionseinrichtung zur Fertigung des Schuhwerks verbraucht wird

## 4 Vorbereitung der Proben

### 4.1 Allgemeines

In dieser Norm werden verschiedene Prüfverfahren beschrieben, die entweder am Schuhmaterial, am gesamten Schuh oder bei der Schuhfertigung durchgeführt werden. Die verschiedenen durchzuführenden Prüfungen werden in Tabelle 1 beschrieben.

Bei der Probe handelt es sich um den ganzen Schuh. Nach Tabelle 1 sind mehrere Proben erforderlich. Es ist keine Untersuchung des leeren Kartons (der Verpackung) erforderlich.

**Tabelle 1 — Durchzuführende Prüfungen**

Durchzuführende Prüfungen	Abschnitt mit Prüfung	Materialien					Gesamter Schuh	Schuhfertigung	
		Leder und Materialien auf Ledergrundlage <sup>a</sup>	Textilien und Materialien auf Fasergrundlage	Gummi	PVC <sup>b</sup>	Polymere Materialien <sup>c</sup>			
ChromVI	5.1	X							
Cadmium	5.10					X			
Schwermetalle (Cd – As – Pb)	5.2						X		
Formaldehyd	5.3	X	X						
PCP und TCP	5.4	X	X						
Azofarbstoffe	5.5	X	X						
Nitrosamine	5.6			X					
Chloralkane	5.7							X	
VOC	5.8							X	
Phthalate	5.9				X				
Zinnhaltige organische Verbindungen	5.11	X	X		X	X			
Energieverbrauch	5.12							X	
Dauerhaftigkeitsparameter	5.13	Siehe entsprechende Normen							

<sup>a</sup> Sofern das Leder ohne Cr gegerbt wird, ist keine Cr(VI)-Analyse erforderlich.

<sup>b</sup> Mit PVC beschichtetes Gewebe muss sowohl die Anforderungen an PVC als auch die an Textilien erfüllen.

<sup>c</sup> Mit PU beschichtetes Gewebe muss sowohl die Anforderungen an polymere Materialien als auch die an Textilien erfüllen.

### 4.2 Vorbereitung für die Materialprüfungen

Die Proben werden entweder von den Schuhen oder den Rohstoffen entnommen.



### 4.3 Vorbereitung für Prüfungen am gesamten Schuh

Der Schuh wird gewogen,  $M_1$ , dann werden sämtliche Metallteile vom Schuh entfernt.

Die Metallteile werden gewogen,  $M_m$ , und die Masse der nichtmetallischen Teile des Schuhs,  $M_0$ , wird nach folgender Gleichung bestimmt:

$$M_0 = M_1 - M_m \quad (1)$$

Der Schuh wird auseinander genommen; das harte Material, d. h. das mit einer Shore-Härte D von mehr als 50° nach EN ISO 868 (z. B. PVC, Gummi, Ledersohle) wird vom weichen Material (z. B. Textilien, Leder) getrennt. Das harte,  $M_h$ , und das weiche Material,  $M_s$ , werden gewogen:

$$M_0 \approx M_h + M_s$$

Der prozentuale Anteil an hartem ( $H$  %) und an weichem ( $S$  %) Material wird nach den folgenden Gleichungen bestimmt:

$$H \% = \frac{M_h}{M_h + M_s} \quad (2)$$

$$S \% = \frac{M_s}{M_h + M_s} \quad (3)$$

Hartes und weiches Material werden getrennt zerkleinert.

#### 4.3.1 Zerkleinern

##### 4.3.1.1 Zerkleinern von weichem Material

Die Leder- und die Textilstücke sind für die in Abschnitt 5 genannten bestimmten Untersuchungen voneinander zu trennen. Wenn das Schuhwerk aus verschiedenen Leder- oder Textilsorten hergestellt ist, müssen alle Ledersorten und alle Textilsorten geprüft werden.

Das weiche Material wird mit einer geeigneten Vorrichtung (z. B. einer elektrischen Säge) in Stücke mit einer Seitenlänge zwischen 30 mm und 50 mm geschnitten.

Die Stücke werden mit einer geeigneten Einrichtung (z. B. einem Zerkleinerer für Leder, wie in EN ISO 4044 beschrieben) zerkleinert, bis das Material durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 4 mm hindurchgeht. Die Probe muss in kleinen Mengen zerkleinert werden, um ein schnelles Zerkleinern zu ermöglichen und ein übermäßiges Erhöhen der Temperatur der Probe zu vermeiden.

##### 4.3.1.2 Zerkleinern von hartem Material

###### 4.3.1.2.1 Gewöhnliches hartes Sohlenmaterial (z. B. Leder, PVC)

Das harte Material wird mit einer geeigneten Einrichtung (z. B. einer elektrischen Säge) in Stücke mit einer Seitenlänge zwischen 20 mm und 40 mm geschnitten.

Die Stücke werden mit einer geeigneten Einrichtung (z. B. einem Zerkleinerer für Leder, wie in EN ISO 4044 beschrieben) zerkleinert. Gegebenenfalls ist die Zerkleinerungseinrichtung nach jedem Zerkleinerungsvorgang abkühlen zu lassen. Die Probe muss in kleinen Mengen zerkleinert werden, um ein schnelles Zerkleinern zu ermöglichen und ein übermäßiges Erhöhen der Temperatur der Probe zu vermeiden:

- es erfolgt ein kurzes anfängliches Zerkleinern ( $5 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$ ) ohne die Anwendung einer Einrichtung zur Größenbeschränkung, d. h. eines Siebes. Um die Zerkleinerung der gesamten Probe zu vervollständigen, können mehrere aufeinander folgende Zerkleinerungsvorgänge durchgeführt werden;
- ein zweites, ebenfalls kurzzeitiges ( $5 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$ ) Zerkleinern wird zum Zerkleinern des Materials auf eine Größe durchgeführt, die durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 4 mm hindurchgeht. Um die Zerkleinerung der gesamten Probe zu vervollständigen, können mehrere aufeinander folgende Zerkleinerungsvorgänge durchgeführt werden.

#### 4.3.1.2.2 Problematisches hartes Sohlenmaterial (z. B. Gummi)

Das Sohlenmaterial wird mit einer geeigneten Einrichtung (z. B. einer elektrischen Säge) in Stücke mit einer Seitenlänge zwischen 1 cm und 3 cm geschnitten. Dieses Verfahren ist auch bei Absätzen aus einem sehr harten Material anwendbar (bei dem die Größe des geschnittenen Stückes geringer sein kann).

Bei gummiartigem Sohlenmaterial werden die Proben für 16 h oder mehr in einem Tiefkühlgerät bei  $(-20 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt.

ANMERKUNG 1 Zum Kühlen problematischer Proben (zum Beispiel Gummi) könnte flüssiger Stickstoff verwendet werden.

Mit einer geeigneten Zerkleinerungseinrichtung werden die Stücke zerkleinert. Die Probe muss in kleinen Mengen zerkleinert werden, um ein schnelles Zerkleinern zu ermöglichen und ein übermäßiges Erhöhen der Temperatur der Probe zu vermeiden:

- zuerst erfolgt ein anfängliches kurzes Zerkleinern ( $5 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$ ) ohne die Anwendung einer Einrichtung zur Größenbeschränkung, d. h. eines Siebes. Um die Zerkleinerung der gesamten Probe zu vervollständigen, können mehrere aufeinander folgende Zerkleinerungsvorgänge durchgeführt werden;
- ein zweiter, ebenfalls kurzzeitiger ( $5 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$ ) Zerkleinerungsvorgang wird zum Zerkleinern des Materials auf eine Größe durchgeführt, die durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 4 mm hindurchgeht. Um die Zerkleinerung der gesamten Probe zu vervollständigen, können mehrere aufeinander folgende Zerkleinerungsvorgänge durchgeführt werden.

ANMERKUNG 2 Gegebenenfalls ist die Zerkleinerungseinrichtung nach jedem Zerkleinerungsvorgang abkühlen zu lassen.

#### 4.3.2 Zusammensetzung der zerkleinerten Probe

Die zerkleinerte Probe des Schuhs wird aus dem zerkleinerten weichen und harten Material, das nach 4.3.1.1 und 4.3.1.2 erhalten wurde, wiederhergestellt. Für eine zerkleinerte Probe der Masse  $m$  gilt:

$$m = m_h + m_s \tag{4}$$

Dabei ist

$m_h$  die Masse des harten Materials, in Gramm. Sie wird nach der Gleichung  $m_h = m \cdot H\%$  berechnet (dabei ist  $H\%$  der prozentuale Anteil an hartem Material, bestimmt nach 4.3);

$m_s$  die Masse des weichen Materials, in Gramm. Sie wird nach der Gleichung  $m_s = m \cdot S\%$  berechnet (dabei ist  $S\%$  der prozentuale Anteil an weichem Material, bestimmt nach 4.3).

## 5 Prüfverfahren

ANMERKUNG Die Messunsicherheit für jedes in der vorliegenden Norm beschriebene Prüfverfahren kann entsprechend den in ENV 13005 oder ISO 5725-2 beschriebenen Verfahren beurteilt werden.

### 5.1 Bestimmung von Cr(VI)

Die Lederproben sind nach 4.3.1.1 herzustellen, und es wird das in CEN/TS 14495 angegebene Verfahren für Ledermaterialien angewendet.

ANMERKUNG Das Prinzip von CEN/TS 14495 ist ein kolorimetrisches Verfahren, bei dem es zu einer gegenseitigen Beeinflussung von extrahierten Farbstoffen und Cr(VI) kommt.

Für dieses Prüfverfahren wurde eine Nachweisgrenze von 10 mg/kg Ledermaterial ermittelt. Ein Cr(VI)-Gehalt von weniger als 10 mg/kg Ledermaterial ist demzufolge nicht nachweisbar, und das Ergebnis der Bestimmung ist als „nicht nachweisbar“ anzugeben.

### 5.2 Bestimmung des Gesamtgehaltes an Schwermetallen

#### 5.2.1 Allgemeines

Der Zweck dieses Prüfverfahrens ist der Nachweis der wichtigsten potentiell umweltgefährdenden Chemikalien, die nach der Entsorgung oder Verbrennung in die Umwelt gelangen können. Die Gesamtkonzentration an Schwermetallen im Erzeugnis wurde als ein relevantes Kriterium im Hinblick auf das Ende der Lebensdauer in Betracht gezogen.

Die Probe ist nach 4.2 vorzubereiten.

#### 5.2.2 Aufschluss der Prüfstücke

ANMERKUNG Vor der Bestimmung des Gehaltes an Cd, As und Pb wird das Prüfstück einem Aufschluss unterzogen. Für den Aufschluss stehen zwei gleichwertige Verfahren zur Verfügung: Säureaufschluss und Mikrowellenaufschluss.

##### 5.2.2.1 Reagenzien

**WARNUNG — Im Falle einer organischen Matrix können bei der Verwendung von Perchlorsäure (HClO<sub>4</sub>) heftige Reaktionen hervorgerufen werden.**

5.2.2.1.1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 96 % (Massenanteil)

5.2.2.1.2 HNO<sub>3</sub>, 65 % (Massenanteil)

5.2.2.1.3 HClO<sub>4</sub>, 65 % (Massenanteil)

5.2.2.1.4 HCl, 36 % (Massenanteil)

5.2.2.1.5 Entmineralisiertes Wasser

5.2.2.2 **Prüfeinrichtung und Materialien.** Übliches Labormaterial und Folgendes:

5.2.2.2.1 Ein geeignetes Heizgerät (nur für den Säureaufschluss).

5.2.2.2.2 Messkolben mit einem Fassungsvermögen von 100 ml.

5.2.2.2.3 Filterpapier mit einer Porengröße von 0,45 µm.

5.2.2.2.4 Mikrowellenreaktionsapparat (nur für den Mikrowellenaufschluss), der bei einem Höchstdruck von 100 bar (oder 1 450 psi) betrieben werden kann.

**5.2.2.3 Vorbereitung der Prüfstücke**

5.2.2.3.1 **Säureaufschluss.** Nach Abschnitt 4 wird ein Prüfstück von 2 000 g zerkleinerter wiederhergestellter Probe hergestellt, dieses Prüfstück wird für 24 h nach EN 12222 vorbehandelt.

5.2.2.3.1 **Mikrowellenaufschluss.** Nach Abschnitt 4 wird ein Prüfstück von 1 000 g bis 1 500 g zerkleinerter wiederhergestellter Probe hergestellt, dieses Prüfstück wird für 24 h nach EN 12222 vorbehandelt.

**5.2.2.4 Durchführung des Aufschlusses**

**5.2.2.4.1 Säureaufschluss**

Durch Mischen von 34 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 96%ig (5.2.2.1.1), und 23 ml HNO<sub>3</sub>, 65%ig (5.2.2.1.2), wird eine Aufschlusslösung hergestellt.

In einem geeigneten Gefäß wird diese Lösung zu dem Prüfstück (siehe 5.2.2.3.1) hinzugefügt und bei Raumtemperatur für 16 h reagieren gelassen.

Anschließend werden 23 ml HClO<sub>4</sub>, 65%ig (5.2.2.1.3), hinzugefügt und bei Raumtemperatur für 2 h reagieren gelassen. Diese Zugabe kann zu einer exothermen Reaktion führen, deshalb ist Vorsicht geboten.

Mit dem Heizgerät (5.2.2.2.1) wird die Temperatur des Gemisches bis zur Siedetemperatur (nicht zu scharf abgegrenzter Siedepunkt) erhöht, und die Mischung wird für 1 h auf dieser Temperatur gehalten.

Die sich ergebende Lösung wird in einen Messkolben (5.2.2.2.2) überführt, wobei sie durch ein Filterpapier (5.2.2.2.3) filtriert wird, und das Volumen wird mit entmineralisiertem Wasser (5.2.2.1.5) auf 100 ml aufgefüllt.

Gleichzeitig wird eine Blindprobe (Säurelösung) behandelt, und mit dieser Referenzlösung wird eine Validierung durchgeführt.

Sobald der Säureaufschluss abgeschlossen ist, muss das Aufschlussgefäß mit besonderer Vorsicht gereinigt werden.

**5.2.2.4.2 Mikrowellenaufschluss**

Durch Mischen von 5 ml entmineralisiertem Wasser (5.2.2.2.3) und 5 ml des folgenden Gemisches: HNO<sub>3</sub>, 65%ig (5.2.2.1.2), und HCl, 36%ig (5.2.2.1.4), (1/3 : 2/3), wird eine Aufschlusslösung hergestellt.

Das Prüfstück (siehe 5.2.2.3.2) wird in den Mikrowellenreaktionsapparat (5.2.2.2.4) gegeben, die Aufschlusslösung wird hinzugefügt, dann werden die Aufschlusszyklen nach Tabelle 2 ablaufen gelassen.

**Tabelle 2 — Aufschlusszyklen**

<b>Zeit (min)</b>	2,5	2,5	5	10	5	2,5	2,5	5	5
<b>Leistung (W)</b>	250	0	350	500	0	250	0	350	550

Wenn die Zyklen abgeschlossen sind, wird die sich ergebende Lösung in einen Messkolben (5.2.2.2.2) überführt, wobei sie durch ein Filterpapier (5.2.2.2.3) filtriert wird, und das Volumen wird mit entmineralisiertem Wasser (5.2.2.1.5) auf 100 ml aufgefüllt.

Gleichzeitig wird eine Blindprobe (Säurelösung) behandelt, und mit dieser Referenzlösung wird eine Validierung durchgeführt.

Sobald der Säureaufschluss abgeschlossen ist, muss das Aufschlussgefäß mit besonderer Vorsicht gereinigt werden.

### 5.2.3 Bestimmung des Schwermetallgehaltes

Von der in 5.2.2.4.1 oder 5.2.2.4.2 erhaltenen Lösung wird am selben Tag durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) nach ISO 8288 oder Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) nach EN ISO 11885 der Gehalt an Cd, As und Pb bestimmt.

ANMERKUNG Die Nachweisgrenze dieses Prüfverfahrens liegt bei 100 mg jedes Metalls je kg Schuhwerk.

Diese Bestimmung wird an drei unterschiedlichen Proben durchgeführt, und das Ergebnis jeder einzelnen Bestimmung, angegeben in mg/kg Schuhwerk, wird aufgezeichnet. Bei den Endergebnissen handelt es sich um den Mittelwert für jedes Metall (Cd, Pb und As). Die Ergebnisse sind als mg Schwermetall je Kilogramm Schuhwerk anzugeben, wobei  $M_1$  zu berücksichtigen ist (siehe 4.3).

Wenn beim Säureaufschluss (siehe 5.2.2.4.1) Pb nachgewiesen wird, muss das Aufschlussverfahren wiederholt werden, wobei jedoch  $H_2SO_4$  (5.2.2.1.1) durch HCl (5.2.2.1.4) ersetzt wird.

### 5.2.4 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Das arithmetische Mittel der drei nach 5.2.3 bestimmten Einzelwerte wird berechnet.

Wenn der Schwermetallgehalt unter 100 mg/kg Schuhwerk liegt (siehe Anmerkung in 5.2.3), ist das Metall nicht nachweisbar, und das Ergebnis der Bestimmung ist als „nicht nachweisbar“ anzugeben.

### 5.2.5 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- a) Verweisung auf dieses Verfahren, das Aufschlussverfahren und Bestimmungsverfahren beinhaltet;
- b) vollständige Beschreibung der Probe, einschließlich der Art des Materials und sämtlicher Einzelheiten hinsichtlich der Masse an metallischen und nichtmetallischen Materialien, wie in 4.1 bestimmt;
- c) Schwermetallgehalt, in mg/kg Schuhwerk, für jedes Metall Cd, Pb, As, wie in 5.2.4 berechnet;
- d) Datum der Prüfung;
- e) sämtliche Abweichungen von diesem Prüfverfahren.

## 5.3 Bestimmung des Gehalts an partiell hydrolysierbarem Formaldehyd

Die textilen Bestandteile werden von den Lederbestandteilen getrennt, sie werden getrennt nach 4.3.1.1 zerkleinert, und der Gehalt an partiell hydrolysierbarem Formaldehyd wird nach dem entsprechenden in Tabelle 3 angeführten Prüfverfahren bestimmt:

**Tabelle 3 — Prüfverfahren zur Bestimmung des Gehalts an partiell hydrolysierbarem Formaldehyd**

Material	Prüfverfahren
Leder	CEN ISO/TS 17226
Textilien	EN ISO 14184-1 oder EN ISO 14184-2

Für diese Prüfverfahren wurden die folgenden Nachweisgrenzen ermittelt: 10 mg/kg Material bei Leder und 20 mg/kg Material bei Textilien. Demzufolge ist jeder Gehalt an partiell hydrolysierbarem Formaldehyd, der unter der entsprechenden Nachweisgrenze liegt, nicht nachweisbar, und das Ergebnis der Bestimmung ist als „nicht nachweisbar“ anzugeben.

**5.4 Bestimmung der Konzentration von Pentachlorphenol (PCP)**

Die Bestandteile werden nach 4.3.1.1 zerkleinert, und der PCP- und der TCP-(Tetrachlorphenol-)Gehalt werden nach CEN/TS 14494 bestimmt.

Für diese Prüfverfahren wurde eine Nachweisgrenze von 0,5 mg/kg Schuhwerk ermittelt. Demzufolge ist jede PCP-Konzentration, die unter dieser Nachweisgrenze liegt, nicht nachweisbar, und das Ergebnis der Bestimmung ist als „nicht nachweisbar“ anzugeben.

**5.5 Bestimmung von Azofarbstoffen**

Die textilen Bestandteile werden von den Lederbestandteilen getrennt, sie werden getrennt nach 4.3.1.1 zerkleinert, und der Gehalt an Azofarbstoffen (siehe Auflistung der aromatischen Amine in Tabelle 5) wird nach dem entsprechenden in Tabelle 4 angeführten Prüfverfahren bestimmt:

**Tabelle 4 — Prüfverfahren zur Bestimmung von Azofarbstoffen**

Material	Prüfverfahren
Leder	CEN ISO/TS 17234
Textilien	EN 14362-1 und EN 14362-2
ANMERKUNG Falsch positive Ergebnisse sind bei 4-Aminoazobenzen, 4-Aminodiphenyl und 2-Naphtylamin möglich, deshalb ist eine Bestätigung zu empfehlen	

Tabelle 5 — Zu bestimmende aromatische Amine

Aromatisches Amin	CAS-Nummer
4-Aminodiphenyl	92-67-1
Benzidin	92-87-5
4-Chlor- <i>o</i> -toluidin	95-69-2
2-Naphthylamin	91-59-8
<i>o</i> -Aminoazotoluen	97-56-3
2-Amino-4-nitrotoluen (5-Nitro- <i>o</i> -toluidin)	99-55-8
4-Chloranilin	106-47-8
2,4-Diaminoanisol	615-05-4
4,4'-Diaminodiphenylmethan	101-77-9
3,3'-Dichlorbenzidin	91-94-1
3,3'-Dimethoxybenzidin	119-90-4
3,3'-Dimethylbenzidin	119-93-7
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan	838-88-0
<i>p</i> -Kresidin	120-71-8
4,4'-Methylen-bis-(2-chloranilin)	101-14-4
4,4'-Oxidianilin	101-80-4
4,4'-Thiodianilin	139-65-1
<i>o</i> -Toluidin	95-53-4
4-Methyl- <i>m</i> -phenylendiamin (2,4-Diaminotoluen)	95-80-7
2,4,5-Trimethylanilin	137-17-7
4-Aminoazobenzen	60-09-3
<i>o</i> -Anisidin	90-04-0

Für diese Prüfverfahren wurde die folgende Nachweisgrenze ermittelt: 30 mg/kg für Leder- oder Textilmaterial, je nachdem, welches Material geprüft wird. Demzufolge ist jeder Gehalt an Nitrosaminen, der unter der entsprechenden Nachweisgrenze liegt, nicht nachweisbar, und das Ergebnis der Bestimmung ist als „nicht nachweisbar“ anzugeben.

## 5.6 Bestimmung der Nitrosamine

Die Gummibestandteile werden von den Schuhen getrennt, sie werden getrennt nach 4.3.1.2.2 zerkleinert, und der Nitrosamingehalt (siehe die Auflistung der Nitrosamine in Tabelle 6) wird entsprechend dem Prüfverfahren nach EN 12868 bestimmt.

Tabelle 6 — Zu bestimmende Nitrosamine

Nitrosamine	Symbol
N-Nitrosodimethylamin	NDMA
N-Nitrosodiethylamin	NDEA
N-Nitrosodipropylamin	NDPA
N-Nitrosodibutylamin	NDBA
N-Nitrosopiperidin	NPIP
N-Nitrosopyrrolidin	NPYR
N-Nitrosomorpholin	NMOR
N-Nitroso-N-methyl-N-phenylamin	NMPhA
N-Nitroso-N-ethyl-N-phenylamin	NEPhA

Für diese Prüfverfahren wurde die folgende Nachweisgrenze ermittelt: 0,1 mg/kg für Gummi. Demzufolge ist jeder Gehalt an Nitrosaminen, der unter der entsprechenden Nachweisgrenze liegt, nicht nachweisbar, und das Ergebnis der Bestimmung ist als „nicht nachweisbar“ anzugeben.

## 5.7 Bestimmung der Chloralkane

Derzeit liegt kein Prüfverfahren für die Beurteilung des Chloalkangehaltes in Schuhen vor.

## 5.8 Bestimmung der VOC-Emissionen

### 5.8.1 Durchführung

Die Gesamtmenge an VOCs, die bei der Schuhfertigung verwendet wurden, ist wie folgt zu berechnen:

$$M_{\text{VOCtotal}} = \Sigma(M_{\text{adhesives}} \cdot C_{\text{VOCa}}) + \Sigma(A_{\text{finishes}} \cdot M_{\text{finishes}} \cdot C_{\text{VOCf}})$$

Dabei ist

- $M_{\text{VOCtotal}}$  die Gesamtmenge an VOCs, die bei der Fertigung eines Paares Schuhe verwendet wurde, in g;
- $M_{\text{adhesives}}$  die Menge an Klebstoffen<sup>1)</sup>, die auf das berücksichtigte Paar Schuhe aufgebracht wurde, in g;
- $C_{\text{VOCa}}$  der VOC-Gehalt der aufgebrachten Klebstoffe, in g VOCs je g Klebstoff;
- $A_{\text{finishes}}$  die Fläche des Paares Schuhe, auf die die Zurichtung<sup>2)</sup> aufgebracht wurde, in m<sup>2</sup>;
- $M_{\text{finishes}}$  die Menge an Zurichtung, die je Quadratmeter aufgebracht wurde, in g/m<sup>2</sup>;
- $C_{\text{VOCf}}$  der VOC-Gehalt der aufgebrachten Zurichtungen, in g VOCs je g Zurichtung.

1) Es müssen nur Klebstoffe mit Lösemitteln berücksichtigt werden. Klebstoffe auf Wasserbasis und Schmelzklebstoffe sind ausgenommen.

2) Zurichtungen: Grundsichten, Decksichten und Ausbesserungssichten, (Obermaterial) Lederdeckschicht, synthetisches Obermaterial, Futter, Baumwolle usw., nur, wenn auf der Grundlage von Lösemitteln.



Die Erfassung des Erwerbs von Leder, Klebstoffen, Zurichtungen und der Fertigung von Schuhwerk ist mindestens für die jeweils vorangegangenen sechs Monate erforderlich.

ANMERKUNG Diese Berechnung kann bei kleinen Fertigungsmengen zu irreführenden Ergebnissen führen.

Der Prüfbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- a) Verweisung auf dieses Prüfverfahren;
- b) vollständige Beschreibung der Art des untersuchten Schuhs;
- c) mittlere Masse des repräsentativen Paares Schuhe, für das die Ergebnisse gelten, und die Art und Weise der Bestimmung;
- d) Beschreibung der bei der Berechnung berücksichtigten Prozessschritte;
- e) die Prüfzeit: zum Beispiel „3 Monate: November 1998 bis Januar 1999“;
- f) in 5.6.1 erhaltenes Ergebnis,  $M_{VOCtotal}$ , in g VOCs je Paar Schuhe;
- g) Datum der Prüfung;
- h) sämtliche Abweichungen von diesem Prüfverfahren.

## 5.9 Bestimmung der Phthalate im PVC

Die PVC-Bestandteile werden vom Schuhwerk getrennt, sie werden getrennt nach 4.3.1.2.1 zerkleinert, und der Gehalt an Phthalaten wird bestimmt (siehe die Auflistung der Phthalate, Tabelle 7). Als Analysegrundlage kann das Prüfverfahren nach ISO 18856 angewendet werden.

**Tabelle 7 — Zu bestimmende Phthalate**

Phthalate	Symbol
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	DEHP
Butylbenzylphthalate	BBP
Dibutylphthalate	DBP

## 5.10 Bestimmung des Cadmiums in polymeren Materialien

Die polymeren Materialien werden vom Schuhwerk getrennt, es wird getrennt nach 4.3.1.2.1 zerkleinert, und der Cadmiumgehalt wird bestimmt. Als Analysegrundlage kann das Prüfverfahren nach EN 1122 angewendet werden.

## 5.11 Bestimmung der zinnhaltigen organischen Verbindungen in Schuhmaterialien

Die erforderlichen Materialien werden vom Schuhwerk getrennt (siehe Tabelle 1), sie werden getrennt nach 4.3 zerkleinert, und der Gehalt an zinnhaltigen organischen Verbindungen wird bestimmt. Als Analysegrundlage kann das Prüfverfahren nach ISO/FDIS 17353 angewendet werden.

## 5.12 Bestimmung des Verbrauchs an Elektroenergie

### 5.12.1 Prüfeinrichtung und Verfahren

Der Energieverbrauch jedes Teils der Ausrüstung, der am Fertigungsprozess des Schuhwerks beteiligt ist, muss nach ISO 7176-4 gemessen werden.

### 5.12.2 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Aus den in 5.12.1 erhaltenen Daten wird der Gesamtverbrauch, in GJ, der Prozessschritte berechnet (durch Addition des Energieverbrauchs aller am Prozess beteiligten Ausrüstungsteile), der bei der Fertigung von 1 000 Paar Schuhen auftritt. Dies ist wie folgt durchzuführen:

— für jeden Schritt des Fertigungsprozesses wird folgendes Verhältnis berechnet:

in dem Schritt verbrauchte Energie/1 000 Paar der in diesem Schritt gefertigten Schuhe;

— die Verhältnisse der unterschiedlichen Schritte werden addiert, um den Energieverbrauch (PEC) für die Fertigung von 1 000 Paar Schuhen (PEC/1 000 Paare), in GJ/1 000 Paare, zu berechnen.

### 5.12.3 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- a) Verweisung auf dieses Prüfverfahren;
- b) vollständige Beschreibung der Art des untersuchten Schuhs;
- c) mittlere Masse des repräsentativen Paares Schuhe, für das die Ergebnisse gelten, und die Art und Weise der Bestimmung;
- d) Beschreibung der bei der Berechnung berücksichtigten Prozessschritte;
- e) die Prüfzeit  $T_p$ : zum Beispiel „12 Monate: März 1993 bis Februar 1994“;
- f) in 5.12.2 erhaltenes Ergebnis, in PEC/1 000 Paar Schuhe;
- g) Datum der Prüfung;
- h) sämtliche Abweichungen von diesem Prüfverfahren.

## 5.13 Parameter, die zur Dauerhaftigkeit beitragen

Die folgenden Prüfverfahren sind bei der Beurteilung der Parameter anzuwenden, die zur Dauerhaftigkeit des Schuhwerks beitragen: EN 12770, EN 12771, EN 13512, EN 13516, EN 13518, EN 13571, EN ISO 5404, EN ISO 17708 und EN ISO 17707.

**ANMERKUNG** Diese Parameter nach 5.13 gelten nicht für schützende Berufs- und Sicherheitsschuhe, da diese die EG-Kennzeichnung entsprechend der Richtlinie des Rates 89/686/EWG zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für persönliche Schutzausrüstung tragen müssen.

## Literaturhinweise

- [1] EN 1122, *Kunststoffe — Bestimmung von Cadmium — Nassaufschlussverfahren.*
- [2] ENV 13005, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen.*
- [3] EN ISO 4044, *Leder — Vorbereitung von Proben für chemische Untersuchungen (ISO4044:1977)*
- [4] ISO 5725-2, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*
- [5] ISO 17353, *Water quality — Determination of selected organotin compounds — Gaschromatographic method*
- [6] 1999/179/EC: *Commission Decision of 17 February 1999 establishing the ecological criteria for the award of the Community eco-label to footwear. Official Journal L 057,05/03/1999 P.0031 – 0035*
- [7] 2002/231/EC: *Commission Decision of 18 March 2002 establishing revised ecological criteria for the award of the Community eco-label to footwear and amending Decision 1999/179/EC. Official Journal L 077, 20/03/2002 P.0050 – 0056*