



INTERNATIONAL UNION OF LEATHER
TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

IUR - 1

August 2013

Krom ve Deri Araştırma

Bilimsel olgulara ve verilere dengeli bir bakış

Dr. Dietrich Tegtmeier, IUR Komisyon Başkanı, IULTCS,

Dr. Martin Kleban, TEGEWA Working Group Tanning Chemicals

Deri imalat prosesinde tabaklama aşaması Bilgi Teknolojilerindeki bir işletim sistemi gibidir. Bütün derilerin %85'i Krom esaslı üretim teknolojisi ile üretilmektedir ve bilgisayar dünyasındaki Windows işletim sistemiyle karşılaştırılabilecek bir konuma sahiptir. Krom tabaklama deri tarihindeki en iyi keşiflerden biridir ve sınaî ölçekte deri işinin gelişiminin temelini oluşturmuştur.

Öte yandan, eğer krom tabaklama işlemi doğru bir şekilde yürütülmezse, krom kullanımından doğan, altı değerlikli kroma bağlı potansiyel bir toksisite riski ortaya çıkar. Deri birçok tüketim maddesinin bir bileşenidir. Ancak mevcut deri imalat prosesinde maalesef halen yan ürün ve atıklar oluşmaktadır ve deri sanayinin bu potansiyel riski yönetmesi ve tümüyle kontrolü altında tutması önemli bir sorumluluğudur. Günümüzün sürdürülebilirlik standartlarına uyum sağlamak amacıyla tabakhane çalışanları için, çevresel açıdan ve deri ürünleri kullanan son kullanıcılar için % 100 güvenliğin sağlanması gerekir.

Özellikle son on yılda muazzam ilerleme sağlanmıştır. Tabakların (deri üreticilerinin) çok büyük çoğunluğu bu potansiyel riski çok ciddiye almaktadırlar. AR-GE dünyası, çevreye ve insanlara herhangi bir olumsuz etki yapmayacak şekilde Krom (VI) oluşumunu önleyecek ve mümkün olan en yüksek oranda kromu geri kazandıracak yöntemler üzerine devamlı çalışmaktadır. Oysa medyada, deride krom kullanımına ilişkin son derece hatalı ve yanıltıcı haberler çıkmaktadır. Deri sanayinde standart teknolojileri temsil etmeyen, geri teknolojilerle üretim yapan nadir örnekler ele alınmakta ve genelleştirilmekte, sanki genel anlamda krom tabaklama prosesi hemen durdurulup yasaklanması gereken bir prosesmiş gibi bir algı oluşturulmaktadır.

Bereket versin ki, gerçek tamamen farklıdır. Günümüzün bilimsel bilgilerine dayanarak, eğer basit tavsiyeler ve ilkeler izlenirse, herhangi bir kişinin Cr(VI) toksisite riskiyle karşılaşması için hiçbir sebep yoktur.

Bu makalede yaklaşımlar, riskler ve bilimsel çalışmaların sonuçları üzerine dengeli bir bakış açısı ele alınmış ve krom tabaklanmış deri uygulamalarının potansiyel risklerine yönelik olarak ilişkilendirilmiştir. Risklerin ve tehlikelerin küçümsenmemesi ve hatta örtülmemesi son derece önemlidir. Ancak, eğer bir risk yönetilebilir ise herkesin doğru ve kesin olarak bilgilendirilmesini sağlamak yanlış bir histerinin yaygınlaşmaması için gereklidir.

Krom Elementi ne iyi ne kötüdür!

Elementer Krom \Leftrightarrow	Üç Değerlikli Krom \Leftrightarrow	Altı Değerlikli Krom
Cr(0) 	Cr(III) 	Cr(VI) 
Krom kaplamalı & Paslanmaz çelik eşyalar: => korozyona dayanıklı => besin için kullanılan temizlenebilir kaplar => cerrahi implantlar	Yeşil Pigment => çözünmez, bioelverişli değil => CLP(Sınıflama, Etiketleme, Ambalaj) „tehlikesiz“	Krom Pikolinat => çözünür => temel eser element => diyet takviyesi
		Metalürjî&Kimyasal Sentez ara maddeel -> yüksek çözünürlük, biyolojik -> akut toksik, CMR (Kanserojen, Mutajen, Öreme için toksik) -> kuvvetli duyurgan

2



Krom, çeşitli uygulamalarda kullanılan özel bir elementtir. Kromun %95'inden fazlası deri sanayi dışında kullanılmaktadır, madenden çıkarılan kromun sadece küçük bir kısmı deri amaçlıdır. Çok büyük bir çoğunluğunun uygulaması paslanmaz çelik ve krom kaplanmış ürünlere yöneliktir. İşte bu nedenle kromun tüm geri kazanım oranı çok yüksektir. Mümkündür ki krom periyodik sistemdeki tüm elementler arasında-eğer en çok geri kazanılan değilse- en çok geri kazanım oranına sahip olanlarındandır.

Kromun çeşitli biçimleri mevcuttur. Elementer ve üç değerlikli biçimleri birçok tüketim ürününün önemli temel bileşenleridir. Üç değerlikli krom insan vücudu için önemli bir besindir. Birçok ağaç ve toprak, üç değerlikli kromu doğal ortalama değer olarak, yaklaşık 3-5 ppm oranında içerir-tekrar vurgulamak gerekir ki bu oran herhangi bir sınaî bulaşık veya uygulamadan kaynaklanan miktar değil doğal olarak bulunan miktardır.

Krom(III) oksit pigmentleri vücutta ve ciltte herhangi bir zarar veya hipersensitivite yaratmadan yaygın olarak yeşil boya vermek üzere dövmelelerde (tattoo) kullanılmaktadır.

Bütün bu uygulamalara yönelik üretimlerde heksavalent (altı değerlikli) biçimi kromu saflaştırmak amacıyla ara ürün olarak kullanılmaktadır. Kromun bu heksavalent biçimi hayvanlar ve insanlar için toksik olarak bilinmektedir, dolayısıyla da birçok tehlikeli kimyasal ara üründe olduğu gibi profesyonel kimya firmalarında, o da ancak "firma içi sistemlerde" fevkalade yüksek güvenlik önlemleri altında kullanılmalıdır. Bu, bir kimya firmasının başa çıkması gereken normal potansiyel bir risktir ve bütünüyle yönetilebilirdir. Söz konusu olan, krom(III)'ün bazı koşullar altında zararlı heksavalent krom biçimine oksitlenebilir olması ve bunun çeşitli başka uygulamalarda kullanılmakta olan birçok başka organik kimyasallarla benzer risk oluşturmasıdır. Bu yüzden, kromun deri tabaklamasında kullanımı için bir bilimsel risk değerlendirmesi gereklidir. Böylece normal kullanım koşulları sürecinde bu oksidasyonları bertaraf etmek mümkün olacaktır. Bu, birçok bilimsel çalışmayla gerçekleştirilmiştir ve bu çalışmalar son kullanıcıyı korumak üzere konulan yasal düzenlemelere temel teşkil etmektedir.

Esas olarak 90'lı yıllardan başlayarak araştırmalar, krom tabaklamanın bütünüyle anlaşılabilmesi üzerine, potansiyel risklerin belirlenmesine ve kromun tabaklamada %100 güvenli kullanımının sağlanmasına yönelik yürütülmüştür. UNIDO çevreye hiçbir şekilde Cr(VI) bulaşmamasını sağlamak üzere yürütülecek bir prosesin nasıl olması gerektiğine dair gayet açık öneriler yayınlamıştı. Özellikle deri imalat süreci Avrupa Birliği tarafından "chrom6less" –Altı değerlikli kromsuz- olarak adlandırılarak başlatılan eksiksiz bir bilimsel araştırmanın temelini oluşturmuştur. Sonuçlar internette yayınlanmış ve sonuç, toplamda şu cümleyle özetlenmiştir: "derinin en son halinde krom VI'nın oluşumunun önlenmesi etkin bir şekilde sağlanmıştır!".

şimdi deri sanayi bu taleplerin bütünü deri sanayi genelinde, hiç istisnasız standart hale dönüşmesini garanti altına almak zorundadır.

Krom VI oluşumu doğru proses ve reğete uygulamalarıyla önlenbilir

Cr (III) \leftrightarrow Cr (VI) denge teorisi	
Çözünmüş halde Cr III ve Cr VI arasında denge oluşur. Redoks potansiyeli pH, anyonlar vs gibi birçok faktöre bağlıdır.	$\text{Cr III} \xrightleftharpoons[\text{f (pH, konsantrasyon, vs)}]{\text{Cr VI} + 3e} \text{Cr VI} + 3e$ $\gg 10.000^{**} : 1$
Bağlanmış krom (Cr-Kollagen Kompleksi) Redoks dengesine girebilecek krom miktarını düşürür.	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Cr} - \text{Cr} \\ \diagdown \end{array} \xrightleftharpoons{\text{Cr (III)}} \text{Cr (III)} \xrightleftharpoons{\text{Cr (VI) + 3e}} \text{Cr (VI) + 3e}$ <p>bağlanmış % 3-4 ekstrakte edilebilir 200 ppm** < 3ppm**</p>
Katı Cr ₂ O ₃ ancak çok olağandışı koşullarda doğrudan CrVI'ya yükseltgenebilir	$\text{Cr (III)} \xrightarrow[> 500^{\circ}\text{C}]{\text{Cr (VI) + 3e}} \text{Cr (VI) + 3e}$
Bir radikalik mekanizma* reaksiyon entalpisini önemli ölçüde düşürüp oksidasyonu hızlandırabilir.	$\text{Cr (III)} + 3 \text{R-O}\cdot \xrightarrow[> 50^{\circ}\text{C}]{\text{Cr (VI) + 3 R-OI}^{\cdot}} \text{Cr (VI) + 3 R-OI}^{\cdot}$

3 *Reaktif Oksijen Kaynakları



INTERNATIONAL UNION OF LEATHER TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

** bütün değerler tıpkı deri koşulları için kaba temsilidir.

Riski yönetebilmek için için kimyasını anlamak bir önkoşuldur. Özelde deri için kromun üç ve altı değerlikli halleri önem taşımaktadır.

Çözünmüş halde üç ve altı değerlikli haller arasında bir denge hali mevcuttur. Bu denge, pH veya konsantrasyon gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Cr(VI) fevkalade kuvvetli bir oksitleyici olduğundan- ki bu da zararlı olmasının sebeplerinden biridir- deri matrisinin "normal" koşulları altında (pH 3,5-5, ekstrakte edilebilir Cr(III) 50-100 ppm, sıcaklık 100°C'un altında) denge hemen hemen tamamen güvenli üç değerlikli hale doğrudur; tahminler 10.000:1'den çok daha yüksek bir oranı işaret etmektedir.

Derideki kromun büyük bir kısmı tabaklama süresince kollagene kuvvetle bağlanır. Bu olgu, kromun bu amaç için neden seçildiğini açıklamaktadır. Krom bir kez elyafa bağlandıktan sonra Cr(III)'ün krom (VI)'ya denge olanağı dramatik olarak düşer. Sadece Cr(III)'ün ekstrakte edilebilir kısmı bu denge için bütünüyle müsait durumdadır.

Standart krom tabaklanmış deride elyafa bağlanmış krom miktarı deri ağırlığının %3-4'üdür. Böyle bir deride ekstrakte edilebilir Cr(III)miktarı, işlem koşullarına ve uygulanan reçeteye kuvvetle bağlı olarak değişse de, 50-500 ppm aralığındadır. Bu 50-500 ppm denge için müsait olan miktardır. Yukarıda denge dağılımı konusunda değinilmiş olan koşullara göre, bu 50-500 ppm oranı, denge sonucu açığa çıkacak Cr(VI)'nın, güvenli bir deride bugünkü koşullarda tespit edilebilir miktarı olan 3 ppm'in çok altında bir miktara karşılık gelir. Bir kullanıcı için risk teşkil edebilecek konsantrasyonların bir kaç kerte daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

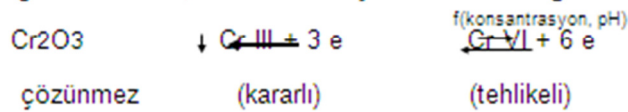
Bağlı Cr(III)'ün heksavalent krom haline doğrudan yükseltgenmesi standart koşullar altında bir hayli ihtimal dışı olan bir durumdur, zira reaksiyon hızı son derece düşüktür. Sadece 800°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda Cr(VI)'ya dönüşüm reaksiyonu başlar. Normal deri ve kullanıcı koşullarında bu, hiçbir şekilde bir risk değildir.

Dikkate alınması gereken bir önemli bir olgu potansiyel bir risktir: reaktif organik bir ara maddenin dolaylı oksidasyon yoluyla yükseltgenmesi. Morötesi (UV) ışını veya beyazlatma/temizleme gibi uygulamalar esnasında serbest radikallerin oluşmasına olanak tanıyan bazı kimyasallar deri endüstrisinde mevcuttur; bu radikaller sonradan üç değerlikli kromu altı değerlikli kroma "normal" koşullarda bile yükseltgeyebilirler. Radikaller bazı ucuz ve merdivenaltı üretilen yağlama maddelerinde, vakslarda ve yağlarda bulunabilecek doymamış gruplar tarafından açığa çıkarılabilir. Bu tür bir oksidasyonu engellemek için deri matrisi içerisinde gerekli miktarda radikal yakalayıcı ve antioksidan yardımcıları oluşturulmalıdır, ya da en basitinden bu gibi sorun yaratıcı kimyasalların kullanımından imtina edilmelidir. Bu radikal yakalayıcıların varlığında radikaller oluşur oluşmaz yakalanıp kararlı bileşiklerin oluşturulmasıyla geri dönüşsüz olarak elimine edilirler. Bu durumda çok daha yavaş ve zor bir süreç olan üç değerlikli kromun oksidasyonu hiçbir şekilde gerçekleşemez. Bu radikal yakalayıcılar dolaylı bir yoldan reaktif oksijen içeren maddelerle Cr(VI) oluşumunu engellemek üzere "güvenlik yapıtaşdırlar".

Krom her yerde vardır ve doğada kalıcıdır - "chrome-free(kromsuz)" yoktur

Krom: dengenin arka planı ve doğada kalıcılığı

- Cr (VI) iyonları suda çözünürdür, Cr (III) iyonları çok az çözünürdür
- Krom (VI) kuvvetli bir yükseltgendir, özellikle asidik ortamda
- Cr(VI) yüksek çözünürlüğe sahiptir ve çok çeşitli organik maddeyle Cr(III)'e indirgenebilir
- Çevrede Cr(III) için denge > %99.9 üzerinde sağlanır, ve Cr (VI) için < %0.1dir; pH ve konsantrasyona çok bağımlıdır
- Cr(III) bileşikleri hızla yaşlanır ve örneğin Cr(III) oksit oluştururlar. Çözünmez hale geçip toprağa bağlanarak krom, artık bioelverişli olmaz ve **dengeyi dışında kalır.**



Çözünmüş kromun çevreye salınımı söz konusu olduğunda daha önce açıklanan denge kuralları geçerli olacaktır. Kuvvetli oksidasyon güçleri dolayısıyla salınan çok az miktarlarda Cr(VI) çevrede bulunan birçok organik bileşikle oksidatif olarak anında reaksiyona girecektir. Bu ise denge reaksiyonu uyarınca Cr(VI)'nın tehlikesiz Cr(III)'e indirgenmesi anlamına gelir. Cr(VI)'nın bu düşük konsantrasyonlarında olay "kendi kendini temizleme" mekanizması gibi yürümektedir. Cr(VI) çözünür olduğuna göre, işletmelerde yakalanabilir. Bu durumda işletme yine aynı şekilde davranarak Cr(VI)'yı tehlikesiz Cr(III)'e dönüştürür; Cr(VI) hiçbir tetkikte, hiçbir zaman, hiçbir tesiste tespit edilmemiştir.

Doğada üç değerlikli şekliyle Cr(III) hemen çözünmez Cr(III) okside dönüşür. Bu, "normal" koşullar altında, deriye bağlı olduğu halinin aynısı olan ve aynı zamanda artık Cr(III) ve Cr(VI) arasındaki dengeye geri dönme ihtimali olmayan, kromun son ve değişmez halidir. O halde, doğada dahi, kromun farklı değerliklerine ilişkin kimyasal sistem, kendiliğinden zararlı Cr(VI) tarafından kirlenmenin önüne geçecek şekilde çalışır ve kararlı Cr(III) halini destekler.

Aynı etkilerin derinin, örneğin insan teriyle ekstrakte edildiği takdirde, devreye gireceğine inanmak gerekir. Terin asit pH'ı ve içerdiği birçok mikroorganizmalar, oluşması mümkün çok düşük Cr(VI) miktarlarını doğrudan zararsız Cr(III)'e indirgeyecektir.

Deride kullanılmakta olan krom (III) kullanıcı ve işçi açısından hiçbir tehlike içermez

Kromun insan sağlığı için sağlık önem taşıyan risk değerlendirilmesi		
Cr (III)	▪ Hassasiyet	Hassasiyet yaratmaz (sensitizasyonu yoktur)
	▪ Akut Toksikite	Etki miktarı ve bileşiğe bağlı olarak zararlı veya toksik değil
	▪ Kanserojen	CMR listesinde yer almıyor
Cr (VI)	▪ Hassasiyet	Hassasiyet yaratır
	▪ Akut Toksikite	Toksik
	▪ Kanserojen	Kanserojen ve mutajen

5



INTERNATIONAL UNION OF LEATHER
TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

Cr(III) ve Cr(VI) arasındaki dengenin kimyası anlaşıldıktan sonra tüketici için derideki krom riskinin gerçekçi değerlendirilmesi yapılabilir.

Çok yeni REACH Raporu Ek XV, Bölüm. B 5.8 (ECHA 2011)'de de belirtildiği gibi Cr(III) için her şey açıkça ortaya konmuş ve hiçbir risk içermemektedir. Cr(III)'ün deride kullanıldığı konsantrasyonlarda


hassasiyet yaratmadığı, CMR listesinde sınıflandırılmamış (kanserojen, mutajen, üreme için toksik maddeler) olup zararlı olmadığı kanıtlanmıştır.

Buna karşılık, altı değerlikli krom, her üç tehlike riskini de çok düşük miktarlarda bile içerir: çok kuvvetli alerjendir; teneffüs edilirse toksiktir ve kategori I seviyesinde kanserojen ve mutajen olarak sınıflandırılmıştır. Bu nedenle, deri eğer önemli miktarlarda Cr(VI) içerseydi bir potansiyel riskle karşı karşıya kalırdık ve bu durumun bilimsel olarak değerlendirilip dikkatle yönetilmesi gerekirdi. Temel soru, bu maddeye maruz kalınmada gerçekçi riskler nelerdir ve hangi sınırlardadır şeklinde sorulmalıdır.

Güncel bilimsel verilere dayanarak akut Cr (VI) toksisitesi deri kullanan biri için risk oluşturmaktan uzaktır

Krom (VI): Akut Toksikite	
<ul style="list-style-type: none">▪ Kullanıcı veya işçi güvenliği tek başına kimyasala atfedilemez, kimyasalın etki miktarı ile ilişkilidir▪ Ancak bir risk değerlendirmesi "güvenli" veri oluşturur → Letal Doz (LD) eşiği ve Gözlenen Ters Etkisizlik Eşiği (NOEL)▪ Cr(VI)'nin hayvanlar üzerinde toksikokinetiği hakkında oldukça iyi bir veri bankası mevcuttur.▪ İnsanlar için ancak sınırlı veri vardır, ancak potansiyel olarak genellikle aynı şekilde davrandığı bilinmektedir.	
Model: 1 çift ayakkabı → ~ 2 ayakkare deri 2 ayakkare deri → ~ 200 g ağırlık	LD _{50, oral} : 74 mg/kg* bw ¹ (26 mg Cr (VI) / kg bw = 1.8 g/70 kg) → 1.8 g = 2 mg/çift x 900 NOEL: 2.5 mg/kg* bw (1 mg Cr (VI) /kg bw = 70 mg /70 kg) → 70 mg = 2 mg/çift x 35
Akla yatkın en kötü durum senaryosu: 10 ppm Cr (VI) → 2 mg/ayakkabı çifti	LD _{50, dermal} : 1.150 mg/kg* bw (410 mg Cr (VI) / kg bw = 28 g/70 kg) → 28 g = 2 mg/çift x 14.000

6 ¹ Pozisyon Kronik için veri: EC2, 2005 and EPA, Integrated Risk Information System, 2002

 INTERNATIONAL UNION OF LEATHER TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

* vücut ağırlığı

Daha iyi kavramak için, önce, zararlı ve tehlikeli kimyasallara ilişkin genel mantığın anlaşılması önemlidir.

Birçok kimyasal madde az veya çok tehlikeli olarak sınıflandırılmıştır; ancak gerçek riski belirlemek için her zaman toksisiteyi, özgün uygulamada kimyasalın etki miktarıyla ilişkilendirmek gerekir. Bütün bilim adamlarının da bildiği gibi bu durum, bazı tehlikeli kimyasalların özgün bir problemi değil, bütün kimyasallara uygulanabilecek şekilde genel bir mantıkla açıklanabilecek bir durumdur, çünkü belirli bir miktarın ötesinde bütün maddeler zararlı, hatta tehlikeli hale dönüşebilirler. Bu mantık Cr(VI)'nin bile toksisitesini değerlendirirken akılda tutulmalıdır.

Buna en klasik örnek, tuzdur. Herkes bilir ki tuz, NaCl, yaşam için gereklidir; ancak aşırısı sağlık ve hatta yaşam için tehlikelidir. Aynı şey temel vitaminler için de geçerlidir! O halde, sodyum klorür (tuz), ne zaman iyi bir kimyasal, ne zaman kötü bir kimyasaldır? Cevap, maruz kalınan miktara bağlıdır. Fakat unutmamamız gerekir ki tuz veya krom olmadan yaşamımızı sürdürüremeyiz!

Bu mantık, kimyasalların toksik olanlarının bile değerlendirilmesinde akılda tutulmalıdır. Hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalara göre her zaman öldürücü (letal) bir üst limit ve bir de etkisizlik alt limiti vardır: Yaşam tehdit eden düzey, Letal Doz (LD50 mg/kg) olarak adlandırılır ve kobayın kg olarak ağırlığı başına beslenen ve kobayların %50'sini öldüren madde miktarı olarak belirlenir. Alt limit NOAEL (No Observed Adverse Effect Level, Gözlenen Ters Etkisizlik Eşiği) olarak adlandırılır ve toksisitenin söz konusu olmadığı seviyeyi belirler.

Bugün, Cr(VI) toksisitesine ilişkin yeterli derecede veri mevcuttur; elbette ki çoğunluğu memeliler üzerinde yapılmış araştırmalardan elde edilmiş ve çok yaygın olarak insanlar için de geçerli olduğuna inanılan verilerdir.

Basit bir hesaplama herhangi bir derinin 10 ppm Cr(VI) içerdiği takdirde NOAEL seviyesinde ve özellikle LD50 seviyelerinin kullanıcıları tehdit edebilecek en kötü senaryolarda bile her hangi bir potansiyel riskin çok çok ötesinde kaldığını ispatlamaktadır. Teorik olarak, bir insan günlük olarak NOAEL seviyesinin üzerinde bir seviyede etkiye maruz kalabilmek için, günde 35 çift ayakkabı yemelidir. Bilimsel olarak akut Cr(VI) toksisite riski söz konusu olamayacağını belirtmek adil olacaktır, zira durum tüketici açısından risk yaratacak ortamın çok uzağındadır.

Güncel bilimsel verilere dayanarak Cr (VI) kanseojenliği ciddi bir tüketici riski olmaktan uzak olarak görünmektedir

Krom(VI): kanserojenlik

- Kanserojen ve Mutajen (CM) maddeler için hiçbir zaman NOAEL yoktur
- Cr (VI) ile hayvanlar üzerindeki kanserojenlik çalışmalarını kobay ve farelerde, soluma veya intrabronkal etkiyle akciğer tümörü oluştuğunu açıkça göstermiştir
- İnsanlarda solumayla Cr(VI)'nin potansiyel olarak kanser yapma olasılığı için yeterli sebep vardır.
- Cr(VI) bileşiklerinde oral ve dermal yollardan kanserojenlik çalışmalarına ilişkin veri mevcut değildir*

➤ Krom (VI) solumayla kategori I kanser yapıcı olarak sınıflandırılmıştır.

➤ Cr(VI) kanserojenlik ilişkisi deriden mamul tüketim maddelerine uygulanamaz, zira bu etkiler için soluma gerekmektedir.

7



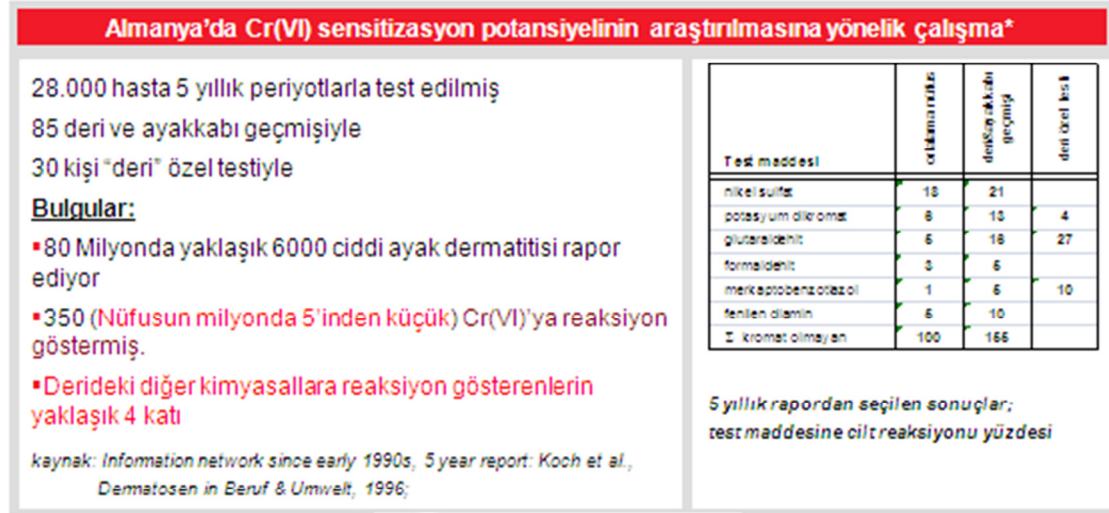
INTERNATIONAL UNION OF LEATHER
TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

* REACH Annex XV Report, Kap. B 5.8 (ECHA 2011)

Kanserojen olma ve mutajen olma riskleri söz konusu olduğunda farklı yaklaşımlar gereklidir. Bu konuda EPA ve ECHA arasındaki tartışmanın halen devam etmesine rağmen genellikle NOAEL seviyeleri bu durumlarda belirtilmez; günümüz biliminde eğer bir kimyasal CMR listesinde sınıflandırılmış olsun olmasın, var ya da yok olgusu basit olarak yer alır: ve evet Cr(VI) kanserojen kategori I olarak sınıflandırılmıştır, o da ancak yalnızca solunduğu takdirde. Bu da Cr(VI) içeren dumanlar dikkate alınmalıdır anlamına gelir. Yani örneğin galvaniz sanayinde çalışanlar veya paslanmaz çelik kaynağı yapanlar için önemli bir güvenlik olgusudur. Yanan deriden gelebilecek Cr(VI)

içeren dumanlara bir kez maruz kalmak kanser riski açısından içilen bir sigarayla veya trafik sıklığıyla solunan dizel ekosuyla karşılaştırılabilir. Bu nedenle bilimin bugünkü seviyesinde ve bugünkü gerçeklerle krom tabaklanmış deri giyilmesi halinde, hatta deriyle ağız temasında bile (örneğin bebekler için) ölçülebilir bir Cr(VI) kanser yapma riskinin olmadığını söylemek kanımızca adil olacaktır.

İstatistikler Cr(VI)'nın, kamuoyunda sıkça dillendirildiği gibi dermatitis ile ilişkilendirilemeyeceğini göstermektedir



8



Sonuç olarak önemli bir konu olan sensitizasyon konusu tartışılmalıdır. Cr(VI) kuvvetli alerjen olarak bilinir. Literatürde belirtildiği gibi (Integrated Risk Information System- Entegre Risk Bilgi Sistemi, EPA: <http://www.epa.gov/iris/subst/0144.htm>) muhtemel bir temasta ilk adımda (başlatma), altı değerlikli krom deri tarafından emilir ve bu bir sonraki adımı tetikler- bağışıklık sistemi cevabı (sensitizasyon). Etkilenmiş, hassasiyet gösteren kişiler hayat süreleri boyunca bir eşik değerin üzerinde kroma maruz kaldıklarında alerjik kontakt dermatitis göstermektedirler.

Bu eşik değer veya duyarlılık altı seviye maalesef birkaç ppm Cr(VI) mertebesindedir. Bu şu anlama gelmektedir; hassas bir insan teorik olarak bu miktarda Cr(VI) içeren deriden etkilenebilir. O halde, gerçekte bu risk ne kadar kayda değerdir? Burada tespit edebileceğimiz, deri, asırlar boyu, ayakkabı imalatında, saat kayışı gibi deriyle temas eden malzemeler olarak kullanılmış ve bilimsel araştırmalar Cr(VI)'ya aşırı hassasiyet göstermiş olanların sayısının düşük olduğunu göstermiştir. Ortada Kontakt Dermatitis riskinin bir şekilde minimize edildiği bir mekanizmanın var olduğu şüphesizdir. Nedenlerden biri, denge ve çevresel indirgenme ile ilgili olarak önceden de izah edildiği gibi üç değerlikli Cr(III)'ün deriye temas ve nüfuziyet öncesi oluşmuş olmasıdır. Geriye kalan Cr(VI) gözlenebilir etki değerinin altında kalacaktır. Bununla birlikte bilimsel gözlemlere dayanan tek bir mantıklı ve mümkün teorik açıklama bulunmaktadır; henüz bilimsel olarak doğruluğu ispatlanmamıştır.

Gerçek şu ki, birçok bilimsel araştırmaya göre Cr(VI)'ya aşırı hassas olan insanların sayısı düşüktür. Resmi rakamlar, kroma hassas olma ihtimali bulunan insanların nüfusun %0,4'ü olduğunu göstermektedir. Bu başka metallerle karşılaştırılabilir bir orandır (Altına karşı alerjik reaksiyonlar 4 defa daha fazla, Nikele karşı ise 10 defa daha fazladır) ve örneğin bazı besinlere, laktoza, ota vs karşı alerjik reaksiyonlardan merteye olarak daha azdır. Bir insan kroma karşı aşırı duyarlılık gösteriyorsa ve bu biliniyorsa, kendilerini korumak için kolay bir yol vardır; örneğin, ayakkabılık deri belirli miktarlarda Cr(VI) içerebilirse tek yapılacak şey ayakkabıyı çorapla giymek ve derinin kendi ciltlerine doğrudan temasını önlemek olacaktır.

Sonuç olarak: deriye karşı dermatitis vakalarının ölçülmüş miktarı bugünün toplumunda bazı medyada sıkça sözü edildiği boyutta değildir. Standart teknolojileri uygulamak ve ilaveten AR-GE sonuçlarını kullanmak bu riski daha da düşürecek ve bu çalışmalar aralıksız sürdürülmelidir.

Deride Cr(VI) oluşumunu önlemek için pratik yollar

Dolayısıyla, olabildiğince güvende olabilmek için deriyi, saptanabilecek Cr(VI) miktarının altında tutacak şekilde üretmek önemlidir. Bu yönetilebilirdir ve bir deri üreticisi bazı kuralları sıkı sıkıya takip edip doğru kimyasalları kullanmak zorundadır. Bu üretim teknolojilerine dair ilkeler roket bilimi değildir. Gerçekte de birçok deri üreticisi bunları zaten uygulamaktadır ve sadece bazı imalat disiplinine sahip olmaları gerekmektedir.

Cr(VI) oluşumunu üretim sürecinde engellemek ve Cr(VI)'nın depolama ve kullanım esnasında oluşmamasını güvence altına almak için 9 anahtar geliştirilmiştir:

1. Her zaman kaliteli tabaklayıcı krom tuzları kullanılması
2. Tabaklama sonrası yükseltgen madde (örn. ağartıcı) kullanılmaması
3. Wet end prosesi bitiminde pH'ın "düşük" bırakılması (3,5-4)
4. Son yıkamanın mutlaka yapılması
5. Boyamadan önce fazla amonyak kullanımından kaçınılması
6. Yüksek performanslı yumuşatma kimyasalları kullanılması (doymamış lipid veya vakslardan kaçınmak)
7. Kromat pigmentlerden kaçınmak (sarı ve oranj anorganik pigmentler)
8. Antioksidan koruma etkileri nedeniyle %1-3 bitkisel tanen kullanılması
9. Bitkisel tanenlerin kullanılamayacağı durumlarda sentetik antioksidan kullanılması*

Bu ilkeleri takip ederek bir deri üreticisi, deride altı değerlikli krom oluşmasını engelleyecek bütün gereklilikleri yerine getirirken deri zanaatını da uygular.

Test yöntemine ilişkin önemli bir noktayı özellikle vurgulamak gerekir. Amaç, tüketiciyi krom(VI) içermeyen deriler üretmek Cr(VI)'dan korumaktır. Bununla birlikte, deri matrisinde Cr(VI)'yı doğru bir şekilde doğrudan tespit edebilecek bir yöntem henüz yoktur. Her tayin, söz konusu edilen deri numunesinden ekstrakte edilen kısım üzerinde yapılan deneylerle uygulanmakta veya önerilmektedir.

ISO 17075 Standartta fosfat tamponlanmış pH 8 ortamı, Cr(VI)'nin ekstraksiyon sırasında indirgenmesini önlemek için seçilmiştir. Ancak, deri kromun yanında eser miktarda başka yükseltgen maddeler içeriyorsa oksidasyonun yalnızca ekstrakte edilen karışımda gerçekleşmesi ihtimal dışı değildir. Bu durumda bulunan sonuç deri içindeki Cr (VI)'yı değil yükseltgeyici maddenin konsantrasyonunu ifade eder.

Tüketicinin maruz kaldığı durumu daha iyi simüle eden koşullarda, yani 5,5 pH değerindeki suni ter çözeltisiyle ekstraksiyon koşullarında bu tür bir oksidasyon çok daha ihtimal dışıdır. Ancak, bu durumda da eğer eser miktarda indirgeyiciler ortamda bulunursa Cr(VI)'nin indirgenme ihtimali dışlanamaz.

Henüz, bu ekstraktların birinin derideki durumu temsil ettiğine dair bir kesin kanıt yoktur. Ancak önemli olan, ISO 17075 ekstraksiyon koşulları uygulandığı takdirde, 3ppm altında değerlerin rapor edilmemesi gereğidir. Suni koşullar gerçek konsantrasyonlarla karıştırılmaktadır. Bu ön koşul, hâlihazırda UV-ölçümlerinden daha duyarlı bir tayin metodu uygulansa bile değişmeyecektir.

Özet ve sonuç:

Deride Krom'un potansiyel riskleri üzerine, kamuoyundaki yaygın kanının aksine sonuçları açıklayan dengeli bir bilimsel bir bakış açısı ortaya konmuştur. Çok kısa süre önce yayınlanmış olan REACH Raporu Ek XV, Bölüm. B 5.8 (ECHA 2011)'de de belirtildiği gibi deride Cr(III)'e ilişkin makul bir problem yoktur. Avrupa Birliği'ndeki bilimsel araştırmalara (Chrome6less Project- Krom6sızlık Projesi) göre bitmiş deride krom(VI) oluşumu etkin olarak engellenebilir. Krom (VI)sız deri üretiminde deri üreticisinin kullanacağı standart teknolojiler mevcuttur.

Deride hafif seviyede Cr(VI) miktarları söz konusu olduğunda, modelleme açıkça göstermektedir ki, toksisite ve kanser anlamında kullanıcı riski yok edilebilir; muhtemel etki senaryolarından elde edilen sonuçlar göstermektedir ki, deri malzemenin yapılmış giysi giyildiğinde risk, herhangi tespit edilebilir bir değerin çok altındadır.

Geriye toplumun çok azında görülebilecek Cr(VI) içeren deriye alerji potansiyeli kalmaktadır. On yıllardır, deri tercih edilen bir malzeme olmuş olmasına karşın kroma aşırı duyarlılık vakaları, altın, nikel, besin katkıları, ot, veya özel organik maddeler gibi bir çok başka malzemenin yarattıklarına oranla daha düşüktür.

Krom tabaklamasının başka tabaklama teknolojileriyle ikamesi dünyayı daha güvenli kılmayacak ama teknik avantajların da kaybına neden olacaktır. Bununla birlikte, özellikle son on yılda müthiş gelişmeler sağlanmış olmasına rağmen uluslararası deri sanayi, deri yapısında Cr(VI) bulunmamasını sağlayacak daha ileri denenmiş teknolojileri desteklemeye devam etmelidir.