



INTERNATIONAL UNION OF LEATHER
TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

Cr

Krom · 24

KROM VI

GÜNCELLEME

International Union of Leather
Technologists and Chemists Societies

secretary@iultcs.org

1 Ekim 2026

Yasal Uyarı

Bu Krom (VI) güncellemesi, sunum sırasında mevcut olan en doğru ve en güncel teknik bilgiyi sağlamak amacıyla Uluslararası Deri Teknologları ve Kimyagerleri Dernekleri Birliği (IULTCS) tarafından hazırlanmıştır. İçeriğin güvenilirliğini ve bilimsel geçerliliğini sağlamak için her türlü çaba gösterilmiş olsa da IULTCS, içeriğin eksiksizliği veya doğruluğu konusunda hiç bir beyan veya garantide bulunmaz.

IULTCS, üyeleri ve katkıda bulunanlar, sunulan bilgilerin kullanılmasından, yorumlanmasından veya uygulanmasından kaynaklanabilecek hata, eksiklik veya sonuçlardan hiçbir sorumluluk kabul etmez. Kullanıcıların verileri bağımsız olarak doğrulamaları ve materyali belirli durumlara uygularken kendi mesleki değerlendirmelerini kullanmaları tavsiye edilir.

Giriş

Krom, **kromit** FeCr_2O_4 (basitleştirilmiş) adı verilen doğal bir cevherden elde edilir

Kromitten aşağıdaki krom ürünleri üretilir:

> 90%

Paslanmaz çelik ve alaşımlar

< 10%

Krom kimyasalları

2–3%

Deri üretimi

2–3%

Diğer kullanımlar



Kromit cevheri · Google

Kromun Oksidasyon Durumları

Cr(III)

ÜÇ DEĞERLİKLİ



Temel eser element
Düşük toksisite

DÜŞÜK RİSK

Cr(VI)

ALTI DEĞERLİKLİ



Duyarlılaştırıcı · Toksik · Kanserojen (solunumla)
Yüksek hareketlilik (sarı/turuncu)

YÜKSEK RİSK

Cr(III) oksidasyonunu yöneten parametreleri anlamak, deri üretiminde proses kontrolü ve ürün kararlılığı açısından son derece önemlidir.

Cr(VI), Cr(III)'e İndirgenebilir



Bikromat iyonu – Cr(VI)*

Krom iyonu – Cr(III)

Reaksiyon koşulları:

Cr(VI) güçlü bir oksitleyici ajandır

İndirgeme için protonlar (H^+) ve bir indirgeyici ajan gerektirir

Reaksiyon asidik koşullarda büyük ölçüde desteklenir — Cr(III) çözünür halde kalır

*Bikromat, dikromat iyonunun tarihsel adıdır; dikromat, güncel IUPAC adlandırmasına göre tercih edilen terimdir.

Bazik Krom Sülfat Üretimi

Yöntem A

Sodyum Bikromatın asit ve sülfür dioksit ile indirgenmesi



Sodyum bikromat – Cr(VI)

Bazik krom sülfat – Cr(III)



Cr(VI)
çözelti



Cr(III) bazik
krom sülfat

En yaygın üretim yöntemi.
Çok iyi tanımlanmış bir bileşim üretir.

Toz ürün olarak satılır.

Bazik Krom Sülfat Üretimi

Yöntem B

Sodyum Bikromatın organik bileşiklerle, örneğin asit ve şekerlerle indirgenmesi



Sodyum bikromat – Cr(VI)

Bazik krom sülfat – Cr(III)

Bu reaksiyon aynı zamanda krom için kompleksleştirici ajan görevi gören organik asitler üretir ve kompleksin kararlılığını artırır.

Toplam bileşim, reaksiyon koşullarına ve şeker türüne (glikoz, sakaroz, melas vb.) göre değişebilir.

Çoğunlukla konsantre sıvı çözelti olarak satılır.

Cr(III), Cr(VI)'e Oksitlenebilir

⚠ Not: Oksidasyon ve indirgenme reaksiyonları tersinirdir

Deride bu reaksiyon belirli koşullar gerektirir, ancak oksidasyon için bunların tümü gerekli değildir.

Güçlü oksitleyici ajanlar	Oksijen, peroksitler, ozon
Yüksek sıcaklık	Cr(III) → Cr(VI) dönüşümünü hızlandırır
Yüksek pH	Alkali koşullar oksidasyonu güçlü şekilde teşvik eder
UV ışığı	Fotokimyasal oksidasyon yolu
Düşük nem	Kuru ısıyla yaşlandırma koşulları

Deride Cr(III) Oksidasyonunu Önleyen Koşullar

Optimum
pH

3–4

Kritik kontrol parametresi

Ek koruyucu faktörler:

Antioksidanlar: askorbat, sülfite, fenolikler, E vitamini, tiyoeterler vb.

Kontrollü nem

Yüksek sıcaklıklardan kaçınma

UV koruması

Deride yeterli yağlama — doymamış yağ asitlerini en aza indirin, antioksidanla stabilize edilmiş yağlayıcılar kullanın

Deride Krom İki Formda Bulunur

A Bağlı krom

KARARLI

- Kolajene kompleks halinde bağlı
- Çözünmez
- Kolayca oksitlenmez
- Lif matrisi içinde korunur

DÜŞÜK RİSK

B Çözünür krom

REAKTİF — CR(VI) RİSKİNİ ARTIRIYOR MU?

- Tamamen fikse olmamış
- Cr(III) kompleksleri halinde bulunur (bazıları daha kararlı ve/veya reaktif değildir)
- Hareketli ve açığa çıkmış
- Oksidasyona daha yatkın (?)

İZLEYİN

Temel Uyumluluk Uygulamaları

Beş kontrol, Cr(VI)'ın önlenmesi ve doğrulanmasının her aşamasının temelini oluşturur.

1	Rutin testler	ISO 17075-1,2:2017 · ISO 10195:2018 · ISO 19071:2016 · ISO 4048:2018
2	Tedarikçi sertifikasyonu ve izlenebilirliği	Tedarik zinciri boyunca belgelenen doğrulanmış kimyasal girdiler
3	Yağların, pH ve oksidatif potansiyelin izlenmesi	Cr(VI) oluşumunun temel etkenlerinin sürekli kontrolü
4	Belgelendirme ve periyodik denetimler	Düzenli aralıklarla tutulan ve bağımsız olarak incelenen kayıtlar
5	ZDHC MRSL'e Sıkı Uyum	Kısıtlı madde gerekliliklerini karşılamak üzere seçilen kimyasallar

Tabaklama Öncesi İşlemler ve Tabaklama

1 Tabaklama öncesi işlemler

- Etkili yağ giderme için yalnızca su bazlı yağ giderme kimyasalları kullanın
- Halojenli kimyasalların kullanımından kaçının
- Tuzları uzaklaştırmak ve alkaliliği azaltmak için kireçlik ve kireç giderme sonrası uygun yıkamaları yapın

2 Tabaklama — Wet blue aşaması

- İçeriğinde tespit edilebilir limitte Cr(VI) içermeyen krom tabaklama maddeleri kullanın — ISO 19071:2016'ya göre test edilmiş
- Sıkı envanter kontrolü ve depolama koşullarını sağlayın
- Oksidayon yapıcı kimyasalların kullanımından kaçının veya sıkı şekilde kontrol edin — krom tabaklama maddeleri ilave etmeden önce ortamdaki oksitleyiciyi
- Büyükbaş hayvanların wet –blue derilerinin doğal yağ seviyelerini %3'ün altında tutun
- Fikse olmamış kromu uzaklaştırmak için son yıkamayı uygulayın
- Wet-blue derilerin retanaj/boyama işleminden önce dinlenmesi için yeterli süre tanıyın (gün)

Retenaj, Tabaklama Sonrası İşlemler ve Yağlama

3 Retenaj/ Tabaklama Sonrası İşlemler/ Finisaj

- Krom fiksasyonunu ve sabitlemesini artıran retenaj kimyasallarını seçin
- Tabaklama sonrası işlemlerde oksitleyici ajanlar kullanılmamalıdır — ürünlerin oksidatif potansiyeli izleyin
- Retenaj sırasında antioksidan kullanın (örn., hidrolize olabilen bitkisel tanenler, tercihen tara)
- Boyaların, pigmentlerin ve yardımcı maddelerin Cr(VI) içermediğinden emin olun (ZDHC MRSL)
- Uygun temizlik, depolama ve su kalitesi kontrollerini sürdürün

4 Yağlayıcılar, yağlar ve vakslar

- İdeal olarak oksidasyon potansiyeli olmayan yağlayıcılar kullanın (iyot sayısı sıfıra yakın)
- Oksidasyonu önlemek için antioksidanlarla formüle edilmiş yağlayıcılar ve vakslar kullanın
- Uygun deri depolaması sağlayın — ısıyı ve UV ışığını kontrol edin
- Finisaj yağlarının ve vakslarının Cr(VI) oluşumuna katkıda bulunmadığını doğrulayın

Son İşlem ve pH Kontrolü

5 Son işlem kontrolleri

- Fikse olmamış kromu ve tuzları uzaklaştırmak için retanaj/ fiksasyon sonrası son yıkamayı gerçekleştirin
- Gerekirse yıkama suyunu düşük pH değerine ayarlayın
- Oksidasyon riskini azaltmak için kurutma sırasında UV ışınımından (doğal veya yapay) kaçının

6 pH kontrolü — Kritik faktör

Tabaklama ve retanaj / boyama / yağlama boyunca asidik koşulları koruyun.

< 4.0

Son fiksasyon
banyo pH

< 4.5

Bitmiş deri
(tam kesit)

Tüm işlem aşamaları boyunca düzenli denetimler yapın ve belgelendirmeyi sürdürün.

Deride Cr(VI) Limitinin Önemi

ECHA
YASAL
SINIR

3

mg/kg

Kaynak: ECHA [1]

Bir Cilt Duyarlılaştırıcısı

Altı değerlikli krom, temas halinde alerjik cilt reaksiyonlarını tetikleyebilir. Bu nedenle bitmiş deri üzerindeki limitler sıkı şekilde düzenlenmektedir.

MEVZUAT SÜRECİ

2014

ECHA, Avrupa Birliği'nde deri için 3 mg/kg Cr(VI) limit değeri getirdi

Gelecek

Devam eden bilimsel inceleme, limitin kanıta dayalı kalmasını sağlamaya yardımcı olacaktır

Deride Cr(VI) Tayini

ISO 17075-1 (Kolorimetrik) ile ISO 17075-2 (Kromatografik — Referans Metot) karşılaştırması

Yöntem	ISO 17075-1 Kolorimetrik	ISO 17075-2 Kromatografik — Referans Yöntem
Amaç	DPC reaktifi kullanılarak kolorimetri ile Cr(VI) tayini.	UV/PDA tespiti ve doğrulaması ile kromatografik metot (Anyon IC/HPLC).
Algılama prensibi	Cr(VI), 1,5-difenilkarbazidi (DPC) difenilkarbazona oksitleyerek 540 nm’de ölçülebilen kırmızı-mor bir kompleks oluşturur.	Kromat iyonu IC (İyon Kromatografisi) ile ayrılır. Miktar tayini: 372 nm’de doğrudan ölçüm veya 540 nm’de kolon sonrası DPC reaksiyonu ile yapılır.
Girişim / Duyarlılık	Yüksek — matriks etkilerine tabidir.	Çok düşük — tercih edilen metot.

Deride Cr(VI) Tayini

Durum, hassasiyet ve numune ekstraksiyonu

Yöntem	ISO 17075-1 Kolorimetrik	ISO 17075-2 Kromatografik — Referans Metot
Durum	Kabul edilir ancak referans değildir — her iki test de yapılırsa sonuçlar için metot 2 temel alınmalıdır.	Standarda göre referans metottur.
Tespit sınırı	3 mg/kg (Bölüm 2 ile aynı).	3 mg/kg.
Ekstraksiyon çözeltisi *	pH 7–8’de fosfat tamponu (Bölüm 2 ile aynı).	Bölüm 1 ile aynı ekstraksiyon; metotlar yalnızca analitik adımda farklılık gösterir.

* Neden pH 7–8? Cr(III)/Cr(VI) dengesi pH’a büyük ölçüde bağlıdır. Alkali koşullar Cr(III) oksidasyonunu teşvik edebilir; daha düşük pH ise Cr(VI) indirgenmesini destekleyebilir. Ekstraksiyonu pH 7–8’de tutmak, analiz sırasında redoks hatalarını en aza indirmek için en muhafazakar ve teknik olarak en uygun uzlaşımdır.

Aralarında Bir Korelasyon Var mı?

Çözünür Cr(III) ve Cr(VI)

HAYIR

Aşağıdaki hakemli çalışmalara dayanarak:

Cannot et al. (2017) [3]

Moretto (2015) [4]

Meyndt and Germann [5]

Anderie and Schulte [6]

Mevcut bilimsel literatür, deride çözünür Cr(III) miktarı ile Cr(VI)'ın varlığı veya oluşumu arasında herhangi bir korelasyonu desteklememektedir.

Çözünür Cr(III) ve Cr(VI): Eski Korelasyon Neden Artık Geçerli Değil

Senaryo A — Geleneksel Krom (yalnızca SO_4)

- Doğru işleme → deride düşük çözünür Cr(III)
- Yüksek çözünür Cr(III), zayıf proses kontrolüne işaret eder
- Zayıf kontrol zincirleme etkiler yaratır: kötü yağlayıcılar, oksidatif koşullar, yanlış pH
- Bu sonraki aşama hataları, Cr(VI) oluşumunu bağımsız olarak tetikler

Sonuç: çözünür krom, tabakhane kalitesinin bir göstergesiydi — Cr(VI)'ın nedeni değildi

Senaryo B — Modern Krom (kompleksleştirilmiş, kısa/sıfır flotteli)

- Maksimum krom tüketimi için tasarlanmıştır → tasarım gereği daha yüksek ekstrakte edilebilir Cr(III)
- Bu prosesleri kullanan yetkin dericilerde yüksek çözünür Cr(III) görülür
- En iyi uygulamalar takip edildiğinde bu, yüksek Cr(VI) riski ANLAMINA GELMEZ
- Prosesler daha hassastır — uzman kontrolü gerektirir

Sonuç: burada yüksek çözünür Cr(III), bir kalite hatası değil, kimyasal bir sonuçtur

Bilimin Ortaya Koyduğu Gerçekler — Ve Bunun Çözünür Cr(III) Sınırları İçin Anlamı

X

Deride çözünür Cr(III) konsantrasyonunun daha yüksek olmasının Cr(VI) oluşma olasılığını artırdığına dair bilimsel bir kanıt bulunmamaktadır. (Cannot [3]; Moretto [4]; Meyndt ve Germann [5]; Anderie ve Schulte [6])

✓

Tanımlanmış bir aralıkta tutarlı çözünür Cr(III), **parti bazında proses kontrolünün yararlı bir göstergesidir** ve düşük Cr(VI) riskini doğrular — bir Cr(VI) tahmincisi olarak değil, bir kalite sinyali olarak.

?

Deride çözünür Cr(III) için güvenli eşik değeri **belirsizliğini korumaktadır**. Krom türünün (taze / geri dönüştürülmüş / organik olarak kompleksleştirilmiş) Cr(VI) oluşumunu etkileyip etkilemediğine dair herhangi bir veri bulunmamaktadır.

!

Modern tabaklama prosesleri (maskelenmiş krom, sıfır flotte, yüksek tüketim) doğası gereği daha yüksek ekstrakte edilebilir Cr(III) verir. Eski bir "düşük çözünür = güvenli" eşik değerini uygulamak, **teknik olarak doğru modern prosesleri cezalandırır. Korelasyona dayalı sınırlar artık bilimsel olarak geçerli değildir.**

Teknik ve Yasal Referanslar

1

DANİMARKA — Deride Krom (VI) Kısıtlaması (2016) [7]

Cr(VI) istenmeyen bir sonuçtur ve deride Cr(III)'ün oksidasyonu yoluyla oluşur. Retanaj işlemlerinin düşük pH'ta tamamlanması, antioksidan kullanılması ve kurutmadan önce amonyak kullanımından kaçınılmasıyla önlenabilir.

2

INDITEX — Cr (VI) İçermeyen Deri İçin İyi Üretim Uygulamaları 2025 [8]

Vurgulanan noktalar: nihai deri pH değerinin 3,2–4,0 aralığında sağlanması, antioksidan kullanımı ve uygun retanaj işleminin garanti altına alınması.

3

TÜV SÜD — Deride Cr (VI)'nın En Aza İndirilmesi Üzerine Beyaz Kitap (White Paper) (2019) [9]

Cr(VI)'ın deride nasıl oluştuğunu açıklar ve şunları vurgular: uygun tabaklama, doğru pH kontrolü, yaşlanma (bekletme/depolama) sırasında oksidasyonun önlenmesi.

Deri Yaşlandırma Testleri

Amaç: Kontrollü termal stres altında derinin Cr(III) → Cr(VI) oksidatif dönüşümüne karşı direncini değerlendirmek.

1 ISO 10195 [10]

Yöntem	Koşullar	Tipik kullanım
A1	24 h @ 60 °C, RH < 20%	Genel deriler (giysilik, eldivenlik, saraciyelik)
A2	24 h @ 80 °C, RH < 10%	Kritik kullanım derileri (ayakkabılık, otomotiv ve döşemelik)

ISO Dışı Testler

2 ISO dışı

Birçok akredite laboratuvar (Eurofins BLC, TÜV SÜD vb.), gerçek dünya oksidasyon tetikleyicilerini simüle etmek için ikinci bir stres testi olarak UV yaşlandırma veya ısı yaşlandırma kullanır.

Tipik koşullar

- Belirli bir süre boyunca UV maruziyeti
- Kuru ısıyla yaşlandırma (ISO 10195'e benzer ancak bazen farklı parametrelerle)

Testler, Cr(VI) Oluşum Riskini Şu Aşamalarda Belirler:

- Depolama ve nakliye
- Güneş ışığına maruziyet
- Yüksek sıcaklıklı üretim adımları

Bugüne Kadarki Bilimsel Verilerin Ortaya Koydukları (1)



Belirli faktörlerin ve parametrelerin deride Cr(VI) oluşumunu azalttığı veya önlediği ve krust ile bitmiş deride Cr(VI) oluşumunun önlenmesinde daha etkili olduğu bilinmektedir. Deriler antioksidan özellikle tasarlanabilir.



Deride çözünür Cr(III) konsantrasyonunun daha yüksek olmasının Cr(VI) oluşma olasılığını artırdığına dair bilimsel bir kanıt bulunmamaktadır.



Deride çözünür Cr(III) seviyeleri için güvenli eşik değeri bilinmemektedir ve krom türünün (taze, geri dönüştürülmüş veya organik olarak kompleksleştirilmiş) Cr(VI) oluşumunu etkileyip etkilemediğine dair herhangi bir veri bulunmamaktadır.

Bugüne Kadarki Bilimsel Verilerin Ortaya Koydukları (2)



Çözünür Cr(III) konsantrasyonunun belirli bir aralıkta tutarlı tutulması, proses kontrolünün iyi bir göstergesi olarak hizmet eder ve parti bazında düşük Cr(VI) oluşum riskini doğrular.



ISO 10195 gibi yaşlandırma protokolleri ve özel UV-ısı maruziyet testleri, Cr(VI) oluşumunu teşvik ettiği bilinen çevresel faktörlerin birçoğunu yeniden oluşturabilse de, bu yöntemler gerçek endüstriyel koşulların karmaşıklığını ve değişkenliğini tam olarak yansıtamaz.



Kontrollü laboratuvar yaşlandırma testlerinde tatmin edici performans gösteren deri, deri ürünü üretimi (örneğin bir ayakkabı fabrikasında), fiili kullanım veya uzun vadeli hizmet sırasında yine de Cr(VI) oluşumu gösterebilir.

Kaynakça

1. ECHA, Official Journal of the European Union, Commission Regulation (EU) No 301/2014 of 25 March 2014
2. ISO 17075-1,2. Leather — Chemical determination of chromium(VI) content in leather (ISO 17075:2017), 2017
3. Cannot, J.C., et al. Study of the variation of chromium (VI) content inside leathers used in footwear, CADS Seminar in Koln, 2017
4. Moretto, A., Hexavalent and trivalent chromium in leather: What should be done?, Reg. Toxicol. Pharmacol. 73:681-686, 2015
5. Meyndt, V.R. and Germann, H.P.; Zusammenhänge der Chrom (VI)-Bildung (Teil 1); Pro-Leder, 4, 12-18, 2011
6. Anderie, V.I. and Schulte, K.; Zusammenhänge der Chrom (VI)-Bildung (Teil 2); Pro-Leder, 5, 16-20, 2011
7. Restriction on Chromium (VI) in Leather, Lars Fock, Ministry of Environment and Food of Denmark, Chemical Division, Denmark, June 2016
8. Protocol of Good Manufacturing Processes for the Production of Chromium (VI)-free Leather, INDITEX, A Coruña, Spain, 2025
9. Minimising Chromium (VI) in leather products, white paper, TÜV SÜD AG, Munich, Germany, 2019
10. ISO 10195. Leather — Thermal pre-ageing of leather and determination of hexavalent chromium (ISO 10195:2018), 2018

Bilimsel Katkıda Bulunanlar

1. Dott.ssa Tiziana Gambicorti, Gruppo Biokimica ve IULTCS, İtalya
2. Dott. Biagio Naviglio, eski SSIP, İtalya
3. Dr. Joaquim Font, Lleida Üniversitesi, İspanya
4. Dr. Martin Kleban, VDL, Almanya
5. FILK Freiberg Enstitüsü, Freiberg, Almanya
6. Dr. Ivo Reetz, Pulcra Chemicals, Almanya
7. Dr. Luis Zugno, IULTCS, ABD (Editör)

IULTCS, Türkçeye çevirisi için Dr. Murat Tozan'a teşekkür eder.



INTERNATIONAL UNION OF LEATHER
TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

Cr

Krom · 24

Teşekkürler

International Union of Leather
Technologists and Chemists Societies

secretary@iultcs.org

1 Ekim 2026