

## Eldivenlik Mamul Derilerin Ağır Metal İçeriklerinin Belirlenmesi

Ahmet Aslan

Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Deri Mühendisliği Bölümü Bornova, İzmir

e-posta: [ahmetaslan@gmail.com](mailto:ahmetaslan@gmail.com); Tel: +90 (232) 311 2644; Fax: +90 (232) 372 1746

### Özet

Bu çalışmada toksikolojik özelliklerinden dolayı birçok kullanım eşyasında bulunmasına sınırlamalar getirilen kadmiyum, kobalt, krom, bakır, çinko, kurşun ve nikel gibi ağır metallerin mamul eldivenlik derilerdeki miktarları tespit edilmiştir. Araştırmada; öncelikle derilerin yaş yakma işlemi ile toplam ağır metal içerikleri ICP-OES de belirlenmiştir. Daha sonra, derilerin kullanımı esnasında tere ve suya maruz kalmasıyla açığa çıkan ağır metal miktarları ICP-OES kullanılarak saptanmıştır.

Mamul derilerde saptanan ağır metal içerikleri, özellikle yüksek krom içeriği, üretimde kullanılan kimyasal maddelere bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca boyama ve finisaj prosesleri esnasındaki kimyasal ve fiziksel reaksiyonlardan dolayı küçük miktarlarda kadmiyum, kobalt, bakır, çinko, kurşun ve nikel elementleri tespit edilmiştir. Son olarak da, ağır metal içerikleri, deri ürünleri için verilen limit değerleri ile kıyaslanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Eldivenlik deri, ağır metal, ICP-OES, toksikoloji, çevre

### Determination of Heavy Metal Contents of Gloving Leathers

### Abstract

In this study, the heavy metal content of leather goods such as cobalt, chromium, copper, zinc, lead and nickel was determined as these metals may need to be restricted in many utility products because of their toxic characteristics. Initially, total amounts of heavy metals were measured by ICP-OES after acid digestion. Then, the amounts of heavy metals which might easily be washed out by environmental conditions in their lifetimes were extracted in aqueous and artificial perspiration solutions and analyzed using ICP-OES.

It was concluded that the heavy metal contents of finished leathers depended on the chemical substances used in production, and in particular high chromium contents were determined. Also, small amounts of cadmium, cobalt, copper, zinc, lead and nickel were detected due to chemical and physical reactions during the dyeing and finishing processes. Finally, the findings of heavy metal contents were compared with limit values for leather goods.

**Key words:** Gloving leather, heavy metals, ICP-OES, toxicology, environment.

### Giriş

Günümüzde deri sanayi çevre kirliliğine neden olan endüstri dallarından biri olarak kabul edilmektedir. Ham derinin mamul forma getirilmesi sırasında organik ve inorganik yapıda birçok kimyasal madde kullanılmaktadır. Deri sanayinin neden olduğu çevre kirliliği, bu kimyasal maddelerin deri üretiminde yoğun olarak kullanımından ve deşarjından kaynaklanmaktadır (Zhang ve ark. 2006). Çevre kirliliğinin yanında, kullanılan bu kimyasal maddeler, mamul derilerin yapısında bulunmalarından dolayı, insan sağlığını da tehdit edebilmektedirler (Başaran ve ark. 2006). Ayrıca kullanım ömrünü tamamlamış deri ürünleri, çevreye atıldıkları zaman ekosisteme zararlı olabilmektedirler (Aslan, 2006). Bu durum, son yıllarda giderek artan çevre bilinci ve tüketicilerin organik ve hijyenik ürünlere olan talepleri ile birleşince, mamul derilerin toksikolojik olarak daha detaylı araştırılmasına neden

olmuştur (BLC, 2010).

Ekolojik ve toksikolojik kriterlerin deri endüstrisini de yakından etkilemesi sonucu toksikolojik özelliği olan kimyasal maddelerin kullanımına yasaklar veya sınırlandırılmalar getirilmiştir. Bundan dolayı, daha temiz üretim sistemlerine ve teknolojilerine doğru yönelme olmuştur.

İçinde olduğumuz yüzyılda artan endüstriyel üretim kapasiteleri, insanların ağır metallerle daha fazla maruz kalmasına neden olmuştur. Günümüzde endüstriyel atık sular, çamurlar, pestisitler, maden ocakları, metal endüstrisi ve fosil yakıtlar ağır metal kirliliğinin kaynakları olarak gösterilebilmektedirler (Başaran ve ark. 2006).

Ağır metaller toprakta, suda, bitkilerde ve hayvanlarda birikim yapabilen yüksek atom ağırlığına sahip metaller olduklarından biyolojik yaşam için tehlikeli olabilmektedirler (USGS, 2005; SeaGrant, 2010). Ağır

metaller gıda, su ve temas yoluyla insan vücudunda da birikim yapabildiklerinden dolayı, insana sağlığına da olumsuz etkileri olabilmektedirler. (Göksu ve ark. 2005).

Mamul deri bünyesindeki ağır metallerin bir kısmı ise; hayvanın canlılık dönemindeki metabolik faaliyetlerden, deri üretiminin birçok basamağında kullanılan metal bazlı kimyasal maddelerden, kullanılan suyun yapısındaki ağır metallerden ve mekanik işlemlerdeki kontaminasyonlardan derilere geçebilmektedirler (Harmancıoğlu ve ark. 1993; Aslan, 2010). Ayrıca deri ürünlerin fiziksel, kimyasal ve görünüş özelliklerinin iyileştirilmesi için, deri üretim proseslerinde ağır metaller ve ağır metal içerikli kimyasal maddeler kullanılmaktadır.

Avrupa Birliği Komisyonu'nun 12 Haziran 2002 tarihli tebliğinde tekstil ve deri ürünlerinde Pb, Cd, Cr(VI), As, Hg ve bunların bileşiklerinin bulunması tamamen yasaklama getirilmiştir. As, Pb, Cd, Co, Cu, Cr, Hg, Ni, Sn, Zn konsantrasyonlarına ise sınırlandırmalar getirilmiştir (Anonim, 2004). Bu tebliğden sonra, deri sanayicisi için daha bilinçli ve denetimli üretim yapma süreci kaçınılmaz hale gelmiştir.

Bu araştırmada; insan vücuduyla teması olan eldivenlik mamul derilerin ağır metal içeriğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Mamul derilerin yapılarında bulunan toplam ağır metal iyonları ile suda ve yapay ter çözeltisinde ekstrakte olabilen ağır metal iyonları ICP-OES yardımıyla belirlenmiştir. Daha sonra, mamul derilerin toplam ağır metal miktarları ile suda ve yapay ter çözeltisinde ekstrakte olabilen düzeyleri arasındaki fark değerlendirilmiştir.

### Materyal ve Yöntem

Araştırma materyali olarak; finisaj işlemi görmüş 12 adet mamul eldivenlik deri, konfeksiyon işletmelerinden tesadüfi olarak seçilerek temin edilmiştir.

Araştırma materyali olarak temin edilen deri örnekleri ISO 4044:2008'e göre hazırlanmışlardır (ISO, 2011). Mamul derilerin ağır metal içeriklerini tespit etmek amacıyla üç tekerrürlü deneme deseni planlanmıştır.

Deri ürünlerinin ıslak ve nemli şartlarda kullanımında özellikle yağmur suyu ile deri mamullerinden ekstrakte olabilecek ağır metal miktarlarını tespit etmek amacıyla suda ekstraksiyonu ISO 4098:2005'e göre yapılarak ekstrakte olabilir ağır metal düzeyleri ICP-OES (Perkin Elmer Optima 2100 DV) ile belirlenmiştir (ISO, 2011). Derilerin kullanımı sırasında; ter sıvısının çözücü etkisiyle insan terine geçebilecek ağır metal miktarlarını

tespit etmek amacıyla DIN 54020'e göre yapay ter çözeltisi hazırlanmıştır. Derilerin yapay ter çözeltisindeki ekstraksiyonu ISO 17072-1:2011'e göre yapıldıktan sonra, ağır metal konsantrasyonu değerleri ICP-OES'de tespit edilmiştir (Özdoğan, 1997). Derilerin bünyesindeki toplam ağır metal miktarları ise, ISO 17072-1:2011'ye göre ICP-OES'de tespit edilmiştir (ISO, 2011).

Elde edilen verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesinde MS Excel programından faydalanılmıştır.

### Bulgular ve Tartışma

Dünyada üretilen derilerin % 90'ı hala krom tuzlarıyla tabaklanmaktadır (Aslan, 2009). Bunun yanında; tabaklama veya retenajda krom tuzları dışında, Alüminyum ve zirkonyum gibi metallerin tuzları başta olmak üzere diğer metal tuzlarından ve metal içerikli kimyasal maddelerden de yararlanılmaktadır. Günümüzde tüketici taleplerinin organik ve toksik özelliği olmayan ürünlere doğru artması, özellikle insan cildi ile temas eden deri ürünlerindeki ağır metallerin daha fazla incelenmesine yol açmıştır.

Araştırmamızda, yaş yakma sonucunda mamul derilerde tespit edilen tüm ağır metallerin değerleri, suda ve terde ekstrakte olabilen miktarlarından yüksek olduğu bulunmuştur. Çizelge 1'de gösterildiği gibi tespit edilen ağır metal iyonları içerisinde, en düşük miktarda bulunan ağır metalin kadmiyum olduğu belirlenmiştir. Çalışmamızdaki tüm mamul derilerdeki suda ve terde ekstrakte olabilen kadmiyum miktarı, limit değerlerin altında çıkmıştır (SG, 2006; Oeko-Tex Standard 100, 2010). Ancak, deri bünyesindeki 0.29 ppm olan toplam kadmiyum miktarı, Eko-Teks 100 ve SG'de önerilen 0.1 ppm limit değerinden yüksek bulunmuştur (SG, 2006; Oeko-Tex Standard 100, 2010). Mamul derilerde karşılaşılan bu kadmiyum içerikleri deri işleminde kullanılan pigmentlerden kaynaklanabilmektedir (John, 1997; Cory, 2002; Püntener, 2004).

Araştırmamızda analizi yapılan tüm eldivenlik derilerde suda ve yapay ter çözeltisinde ekstrakte olabilen kobalt ve toplam kobalt konsantrasyonlarının sırasıyla 0.11 ppm, 0.34 ppm ve 1.13 ppm olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 1). Elde edilen bu değerlerin, Eko-Teks Standart 100 ve SG listesinde bildirilen 4.0 ppm limit değerinin altında olduğu saptanmıştır (SG, 2006; Oeko-Tex Standard 100, 2010). Elde edilen sonuçlara göre, eldivenlik mamul derilerin kobalt içeriğinin insan sağlığına zarar verebilecek düzeylerde olmadığı anlaşılmıştır. Deri örneklerinde belirlenen düşük kobalt

Çizelge 1. Eldivenlik derilerde saptanan ağır metal içerikleri

Metaller	Suda Ekstraksiyon (ppm) $\bar{x} \pm S\bar{x}$	Ter Çözeltilisinde Ekstraksiyon (ppm) $\bar{x} \pm S\bar{x}$	Toplam (Yaş Yakma) (ppm) $\bar{x} \pm S\bar{x}$	Eko-Teks 100* (ppm)	SG** (ppm)
Cd	0.02±0.02	0.07±0.20	0.29±0.23	0.10	0.10
Co	0.11±0.06	0.34±0.21	1.13±1.02	4.00	4.00
Cr	34.25±22.98	53.36±41.43	22105±3031.23	2.00	—
Cu	2.01±1.65	3.69±1.93	83.46±20.94	50.00	60.00
Zn	2.99±1.03	4.63±1.66	33.45±10.32	—	—
Pb	0.08±0.67	0.98±0.96	11.42±3.68	1.00	0.80
Ni	0.24±0.30	0.30±0.32	3.97±2.23	4.00	1.00

\*Eko-Teks Standart 100'de insan cildi ile direkt temas eden ürünler için önerilen ekstrakte edilebilir ağır metal üst limit değerleri; \*\*Deri mamulleri ve kürk için belirlenen üst limit değerleri

miktarı; hayvanın canlılık dönemindeki metabolik faaliyetlerden ve derilerin boyanmasında kullanılan metal kompleks boyarmaddelerin yapısından kaynaklanabilmektedir Harmancıoğlu, 1993; John, 1997).

Çalışmamızda eldivenlik mamul derilerde en yüksek toplam ve ekstrakte olabilen ağır metalin krom olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1). Bu yüksek krom içeriği günümüz teknolojisinde tabaklamının büyük oranda krom sülfat tuzları ile yapılmasından kaynaklanmaktadır (Graf 2001, Heidemann 1993). Krom ile tabaklanmış mamul derilerin bünyesinde en az % 2.5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulunması gerekmektedir (BASF, 2010). Krom ve oksijen elementinin atom ağırlıkları üzerinden bu miktar yaklaşık olarak 17 100 ppm kroma tekabül etmektedir. Çizelge 1'de görüldüğü üzere deri numunelerinde saptanan suda ve terde ekstrakte olabilen krom miktarları ile toplam krom miktarı sonuçları, Eko-Teks Standart 100'de istenilen 2 ppm limit krom değerinden çok yüksek çıktığı belirlenmiştir (Oeko-Tex Standard 100, 2010).

Çizelge 1'de verilen sonuçlara göre; eldivenlik derilerden suda ve yapay ter çözeltilisinde ekstrakte edilebilen bakır miktarları (sırasıyla 2.01 ppm ve 3.69 ppm), Eko-Teks Standart 100 listesinde belirlenen 50 ppm'lik ve SG'de belirtilen 60 ppm'lik limit değerlerin altında bulunmuştur (SG, 2006; Oeko-Tex Standard 100, 2010). Ancak deri örneklerinde saptanan 83.46 ppm toplam bakır miktarının Eko-Teks Standart 100 ve SG listesindeki değerlerden yüksek olduğu tespit edilmiştir (SG, 2006; Oeko-Tex Standard 100, 2010). Derinin bünyesindeki bakır elementi, derinin boyama işlemlerinde kullanılan toz boyarmadde ve pigmentlerden kaynaklanabilmektedir (Cockett 1964). Araştırmada elde edilen sonuçlara bakıldığında; ekstrakte olabilen bakır miktarlarının, insan sağlığına

zarar verecek düzeylerin altında olduğu bulunmuştur. (SG, 2006; Oeko-Tex Standard 100, 2010).

Eko-Teks Standart 100 ve SG listesinde çinko için önerilen bir limit değere rastlanmadığından, Çizelge 1'de verilen çinko değerlerinin standartlara uygunluğu değerlendirilememiştir (SG, 2006; Oeko-Tex Standard 100, 2010). Ancak mamul derilerde ekstrakte edilebilir formda bulunan çinko miktarlarının, oldukça düşük düzeylerde olduğu saptanmıştır. Ağır metaller içinde zararlılık açısından çinko üçüncü kategoride yer almaktadır. Çalışmamızda elde edilen çinko değerlerinin, insan sağlığına zarar verecek düzeylerde olmadığı anlaşılmıştır (Başaran ve ark., 2006). Araştırmamızda en yüksek standart sapma değerlerine toplam çinko değerlerinin sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni özellikle hayvanların canlılık dönemindeki beslenme koşullarından ve deri üretim proseslerinde kullanılan sudan ve çinko içerikli pigmentlerden kaynaklanmaktadır (Harmancıoğlu 1993; John, 1997).

Mamul derilerde tespit edilen kurşun düzeyleri incelendiğinde; Çizelge 1'de verilen tüm mamul derilerin suda ve ter çözeltilisinde ekstrakte olabilen miktarları Eko-Teks Standart 100'de ciltle temas eden giysiler için önerilen 1.0 ppm'lik limit değerinin altında olduğu görülmüştür (Oeko-Tex Standard 100, 2010). Analizlerini yaptığımız mamul deriler SG listesinde önerilen 0.8 ppm'lik limit değerle karşılaştırıldığı zaman ise; eldivenlik derilerden suda ekstrakte olabilen kurşun miktarı belirtilen limit değerinin altında, terde ekstrakte olan kurşun değeri ise üstünde çıkmıştır (SG, 2006). Derilerin bünyesinde tespit edilen 11.42 ppm'lik toplam kurşun içeriği de belirtilen standartların üstünde çıkmıştır (SG, 2006; Oeko-Tex Standard 100, 2010). Eldivenlik derilerin bünyesindeki kurşun elementi, hayvanların canlılık dönemindeki doğal ortamlarından

ve özellikle deri işlemlerinde kullanılan sudan kaynaklanabilmektedir (Sharphouse, 1989; Harmancıoğlu, 1993; Thorstensein, 1993).

Çizelge 1’de verilen araştırma sonuçları incelendiğinde; derilerin suda ve yapay ter çözültisinde ekstrakte olabilen nikel miktarlarının Eko-Teks Standart 100’de önerilen 4.0 ppm ve SG Kriterleri’nde istenilen 1.0 ppm limit değerlerin altında bulunduğu görülmüştür (SG, 2006; Oeko-Tex Standard 100, 2010). Derilerin içeriklerinde tespit edilen toplam nikel miktarlarının ise, söz konusu her iki standartta verilen limit değerlerin üzerinde olduğu saptanmıştır (SG, 2006; Oeko-Tex Standard 100, 2010). Çalışmamızda derilerden ekstrakte olabilen nikel düzeylerinin insan sağlığına olumsuz etki oluşturmayacak seviyelerde bulunduğu belirlenmiştir. Mamul deri yapısında az miktarda da olsa bulunan nikel elementinin özellikle deri üretim basamaklarında kullanılan bazı boyarmaddelerden ve deri işlem basamaklarında kullanılan paslanmaz çelik makine aksamlarından kaynaklanabilmektedir (Başaran ve ark., 2006).

Araştırmamızda eldivenlik derilerin yapısında tespit edilen tüm ağır metal içeriklerinin, Başaran et al. (2006)’un giysilik derilerde tespit ettiği ağır metal sonuçlarına paralellik gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca çalışmamızda eldivenlik derilerde tespit edilen toplam ağır metal içeriklerinin, Aslan 2009’un farklı tabaklanmış mamul deri atıklarında belirlediği toplam ağır metal içeriklerine benzediği tespit edilmiştir.

## Sonuç

Günümüzde çevre kirliliğine ve insan sağlığına olan duyarlılığın artmasına bağlı olarak tüm kullanım eşyalarının üretiminde ekolojik ve toksikolojik yasaklamalar ve sınırlandırmalar getirilmeye başlanmıştır. Bu konuların güncellik kazanması sonucu kullanım eşyalarındaki zararlı maddeler kapsamına giren ağır metallerin tespiti, büyük bir ihracat potansiyeline sahip olan Türk deri sektörü için de çok önemli hale gelmiştir.

Bu araştırmada; eldivenlik derilerdeki ağır metal içeriklerinin belirlenmesi ve toksikolojik açıdan incelenerek mevcut deri üretim teknolojisi birikimine bağlı olarak deri ürünlerindeki ağır metal içeriği düzeylerinin tespiti üzerinde çalışılmıştır. Kullanım ömrünü tamamlayan eldivenlik deri ürünlerin ekstrakte olabilen miktarları hemen hemen limit değerlerin aşagısında olmasına rağmen, toplam ağır metal içerikleri limitlerin üzerindedir. Bundan dolayı bu ürünlerin çevreye atılması veya depone alanlarda

biriktirilmesi ekosistem için büyük tehlike oluşturmaktadır. Bunun yerine bu ürünlerin geri kazanılarak tekrar değerlendirilme yoluna gidilmelidir.

Ağır metallerin ekolojik ürünler kapsamında daha genişleyerek gelecek yıllarda deri ürünlerini de etkileyeceği ve hatta önerilen limit değerlerin daha da aşağılara çekileceği tahmin edilmektedir. Bundan dolayı, Türk deri sanayicisi bu limit değerlerine hazırlıklı olmak zorundadır. Aksi takdirde Türk deri sanayisi, dünya genelinde yaşanan rekabet ortamına ayak uyduramayacağından, Türkiye ekonomisini olumsuz etkileyecektir.

## Kaynaklar

- Anonim, 2004. Official journal of the european communities. [http://europa.eu.int/comm/environment/ecolabel/pdf/furniture/draft\\_criteria\\_furniture\\_june2002.pdf](http://europa.eu.int/comm/environment/ecolabel/pdf/furniture/draft_criteria_furniture_june2002.pdf) (20 Kasım 2004).
- Aslan, A. 2009. Determination of heavy metal toxicity of finished leather solid waste. B Environ. Contam. Tox. 82: 633-638. DOI 10.1007/s00128-009-9656-1.
- BASF, 2010. Pocket book for the leather technologist. <http://visdombasferm.com/lp/Blue%20book.pdf> (04 Nisan 2010).
- Başaran, B., İscan, M., Bitlisli, B. O., Aslan, A. 2006. Heavy metal contents of various finished leathers. J. Soc. Leather. Technol. Chem. 90: 229-234.
- BLC, 2010. Reach update. Leather Int. September:14-15.
- Cory, N. J. 2002. An update on environmental constraints. J. Am. Leather. Chem. As. 97: 496-505.
- Graf, D. 2001. Formation of cr (vi) traces in chrome tanned leather: causes, prevention and latest findings. J. Am. Leather. Chem. As. 96: 169-179.
- Göksu, M. Z. L., Akar, M., Çevik, F., Fındık, Ö. 2005. Bioaccumulation of some heavy metals (cd, fe, zn, cu) in two bivalvia species. Turk J. Vet. Anim. Sci. 29: 89-93.
- Harmancıoğlu, P., Dikmelik, Y. 1993. Ham Deri. Sepici Şirketler Topluluğu. Özen Ofset. İzmir.
- Heidemann, E. 1993. Fundamentals of Leather Manufacture, Roetherdruck GmbH, Darmstadt, Germany.
- ISO, 2011. The international union of leather technologists and chemists societies. [http://www.iso.org/iso/iso\\_catalogue/catalogue\\_tc/catalogue\\_tc\\_browse.htm?commid=55240&development=on](http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_tc_browse.htm?commid=55240&development=on) (11 Temmuz 2011).
- John, G. 1997. Possible defects in leather production. Druck Partner Rübemann GmbH, Germany.

- Oeko-Tex Standard 100. Limit values and fastness, part 1. [http://www.oekotex.com/xdesk/ximages/470/1613\\_2\\_grenzwerte.pdf](http://www.oekotex.com/xdesk/ximages/470/1613_2_grenzwerte.pdf) (22 Kasım 2010).
- Özdoğan, E. 1997. Pamuklu kumaş üretiminde kullanılan çeşitli yöresel pamuklardan ve boyar maddelerden ileri gelebilecek ağır metal iyonlarının saptanması. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Püntener, A. 2004. TFL white line system. <http://www.tfl.com/web/files/whiteline.pdf>. (22 Ekim 2010).
- SeaGrant, 2005. Heavy metals. <http://www.seagrant.umn.edu/pubs/ggl/h.html> (26 Kasım 2005).
- SG, 2006. The test mark for low pollutant leather products. [http://www.ecco.com/downloads/ECCO\\_SGlist.pdf](http://www.ecco.com/downloads/ECCO_SGlist.pdf) (22 Kasım 2010).
- Sharpause, J.H. 1989. Leather technician's handbook. Leather Producers Association. Northampton, UK.
- Thorstensen, T.C. 1993. Practical leather technology. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, USA.
- USGS, 2010. Toxicology. <http://biology.usgs.gov/s+t/SNT/noframe/zy198.htm> (21 Ekim 2010).
- Zhang, M., Zhang, M. 2006. Assessing the impact of leather industry to water quality in the aojing watershed in Zhejiang province, China. Environ. Monit. Assess. 115: 321-333.