

铬 (VI)

别名	六价铬、Cr(VI)
CAS 登记号	物质
18540-29-9	六价铬 (处于 6+ 氧化态的铬 (Cr) 元素)
可能出现在	<ul style="list-style-type: none"> 铬鞣皮革和皮草 无机颜料 纺织染料 (用于羊毛的特殊媒染剂)

Cr(VI) 是处于 **6+** 氧化态的铬元素。六价铬可以通过天然铬矿床的侵蚀在环境中自然形成或在工业生产过程中产生。六价铬 (**Cr(VI)**) 可以通过在特定的条件下 (如在制造、运输和储存等过程中暴露于紫外光、高温、低湿度、高 pH 值或氧化剂) 转化三价铬 (**Cr(III)**) 来自然形成。

在供应链中的使用

在服装和鞋袜供应链中，不同氧化态的铬可用于以下应用：

- 通常使用三价铬 (**Cr(III)**) 执行皮革鞣制。在特定的条件下，三价铬 **Cr(III)** 可以转化为六价铬 **Cr(VI)**：
 - 一旦暴露于紫外线、高温、低湿度和氧化性气体 (臭氧、氮氧化物、某些硫氧化物) 之下，无保护措施的不饱和加脂剂或天然脂肪中会形成脂质过氧化物。这些过氧化物分子具有很强的氧化性。
 - 使用氧化性化学品 (漂白剂或脱色剂，如过氧化物或高锰酸钾)。
 - 高 pH 值。
- 皮革涂饰过程中使用的铬酸铅颜料为：**C. I. 77600 颜料黄 34** 和 **C. I. 77605 颜料红 104**。在纺织染料中，可将六价铬 **Cr(VI)** 用作羊毛染色的媒染剂。

六价铬限用原因

- 全球主要市场均通过立法限制六价铬在纺织品和皮革成品中的使用。^{1,2}
- 暴露于六价铬 (**Cr(VI)**) 与人类的许多健康问题有关。急性和长期暴露于 **Cr(VI)** 与过敏性皮肤反应、胃肠道和呼吸系统疾病，以及对男性生殖系统的损害有关。国际癌症研究机构 (IARC) 认为 **Cr(VI)** 是一种致癌物质。³

从您的供应商采购合规材料

- 请联系您的供应商并告知您需要制造的材料应符合现行 **AFIRM RSL** 中的可萃取 **Cr(VI)** 限值要求。⁴
- 要求供应商提交材料合规性确认或来自第三方实验室的测试报告。
- 收到材料后，请考虑执行基于风险的测试，以确保符合现行 **AFIRM RSL** 中的限值要求。
- 对于毛皮中添加了 **Cr(III)** 的铬鞣皮革，在某些情况下可能会形成 **Cr(VI)**。为了降低因 **Cr(VI)** 的生成而带来的风险，请参阅以下指南：
 - 避免使用以下颜料：**C. I. 77600 颜料黄 34** 和 **C. I. 77605 颜料红 104**。
 - 请与您的材料供应商共享此指南表，并指导他们与其化学品供应商合作，使用下面的“从您的化学品供应商采购合规制剂”指南一节采购符合 **Cr(VI)** 标准的化学制剂。
 - 要求供应商提交材料合规性确认或来自具有针对测试方法 **ISO 17075-1:2017** 和 **ISO 17075-2:2017** 的 **ISO 17025:2017** 认证的第三方实验室的测试报告。
 - 请将样品提交给 (具有针对测试方法 **ISO 17075-1:2017** 和 **ISO 17075-2:2017** 的 **ISO 17025:2017** 认证的) 第三方实验室进行测试，对供应商提供的材料进行基于风险的检查，以确保不超出 **Cr(VI)** 限值。为了排除所有假阳性结果，应利用 **ISO 17075-2:2017** - 色谱法对通过 **ISO 17075-1:2017** - 比色法得出的阳性结果进行

确认。

- 。为了预测皮革随时间推移的状况变化并了解其生成 Cr(VI) 的倾向性，可以使用 ISO 10195:2018 测试方法对皮革样品进行老化测试。此额外的样品处理步骤将在促使 Cr(VI) 生成的条件下（当皮革没有得到充分保护时）人为地老化皮革，表明皮革随时间的变化是否会导致生成 Cr(VI)。这可以说明您的皮革制品是否已做好充分准备，以抵御日常实际使用过程中氧化条件对该物品的影响。

从您的化学品供应商采购合规制剂

- 对于所有制剂，请提供符合现行全球化学品统一分类和标签制度 (GHS) 要求的安全数据表 (SDS) 文件。
- 请联系您的供应商并告知您需要的制剂无论何种情况均应符合现行危险化学品零排放 (ZDHC) 生产限用物质清单 (MRSL) 中的限值要求且不应含有有意添加的 Cr(VI) 化合物。⁵
- 请供应商确认其化学制剂符合现行的限值要求并取得认证，必要时要求其提供第三方实验室的测试报告。
- 请与您的化学品供应商确认是否有适合您生产需要的更安全的替代品。
- 在采购任何制剂之前，必须审查其化学特性，以确保存在适用于化学品的相应防护设备、化学品储存设施、设施工程控制和相关的处理/处置设施。
- 特别注意羊毛染色媒染剂、颜料以及皮革鞣制铬粉的供应商。
- 检查所有化学制剂的安全数据表 (SDS)，以确保 Cr(VI) 和铬酸盐（包括染料和颜料）未被列为成分。
- 为了避免形成 Cr(VI)，请确保鞣制过程中用到的每一种加脂剂都能得到适当的保护，以免其发生氧化。制革商应向其供应商索要一份声明，以证明其所供应的加脂剂配制正确，并能够有效防止 Cr(VI) 形成。如果您对该声明持怀疑态度，则可改用国际知名化学品供应商的产品或执行特定测试，以检查加脂剂引发 Cr(VI) 形成的倾向性。JALCA 期刊发表的文章“A Simple Test to Determine the Propensity of a Fatliquor to Trigger the Formation of Chromium (VI) in Leather（通过简单测试确定加脂剂导致皮革中形成六价铬的倾向性）”中刊载了此项测试的相关信息⁶

在进行皮革鞣制时防止六价铬形成

- 全球大约 80% 的皮革生产采用铬鞣工艺。替代品通常价格更昂贵，所得皮革特性也不同。可行的铬鞣剂替代品包括：
 - 。铝、锆或钛的金属盐
 - 。合成有机化合物，如四羟甲基硫酸磷 (THPS)、高分子合成鞣剂或聚（氨基甲酰基）磺酸盐 (PCS)
 - 。沸石
 - 。戊二醛（该物质正面临欧盟 REACH 法规的监管，因此在未来如果未经特别授权，可能无法成为欧盟鞣皮厂商的可行替代品）
- 当采用 Cr(III) 进行鞣制时，通过以下步骤可以避免 Cr(VI) 的形成。所有步骤均十分重要，必须逐一执行。
 - 。使用不含 Cr(VI) 的鞣制产品，进行 Cr(VI) 测试，并从有信誉的供应商处采购。
 - 。请避免使用无保护措施的多不饱和加脂剂（例如鱼油或动植物油），而应改用稳定的抗氧化加脂剂。仅可使用由确保履行了相关协议的供应商提供的加脂产品，从而保证其所提供的加脂剂不会导致加脂处理后的毛皮中形成 Cr(VI)。这些供应商的加脂剂必须采用正确的方法进行配制，并需要根据其化学特性使用合适的抗氧化剂进行适当的保护。如果您对此种保护的效果存有疑问，则可在加脂混合物中添加酚类-脂质抗氧化剂（请按照该应用的技术数据表 (TDS) 说明进行操作，且在过期后切勿使用）。
 - 。请务必使用脱脂剂在毛皮和皮片中进行湿部的脱脂。如果在执行脂肪含量测试后未能确认毛皮中的天然油脂含量百分比低于 3%，则应进行上述操作。
 - 。请将每件物品的中和 pH 值保持在尽可能低的水平。
 - 。应避免使用氨，并将其替换为分散剂。如果这一点无法实现，则可以利用合适的最终 pH 值和充分的清洗来抵消其影响。请确保将最终 pH 值调整为 3.5-4.0，并保证在 pH 值调整过程中使皮革在滚筒中滞留足够长的时间，从而使其所有横截面的 pH 值都得到充分调整。
 - 。在低 pH 条件 (3.5 - 4.0) 下完成湿部加工。
 - 。请避免在鞣制过程之中中和之后使用氧化漂白剂。
 - 。在中和步骤之后、在任何湿部防水处理之后以及在湿加工结束之后，通过清洗避免在皮革表面上积聚游离铬。
 - 。请考虑能否通过以下任何选项来提供额外的抗氧化保护：
 - 在重新鞣制过程中添加抗氧化化学物质（植物鞣剂）。

- 在加脂混合物中添加酚类-脂质抗氧化剂。
- 在湿部末端添加还原剂（以异抗坏血酸为基础）（处理后切勿清洗或施加高温）。
- 此外，连二亚硫酸钠和焦亚硫酸钠（用作漂白剂）也有助于减少 Cr(VI)。
- 上述措施可确保皮革成品中残留的 Cr(III) 不会转化为 Cr(VI)，但我们强烈建议您不要在被臭氧、氮氧化物和硫氧化物等氧化性气体严重污染的空气中储存和运输皮革。此外，我们还建议您将铬鞣皮革/绒面革存放在空气充分流通的遮蔽区域，从而最大程度减少暴露于紫外光 and 高温环境下的风险。这一点同样适用于 1 级和 2 级供应商。

更安全的替代品

- 如上所述，铬鞣制过程有其他替代方案，但是这些替代方案可能导致皮革具有明显不同的性能特性。此外，替代化学品和替代工艺也会有其各自的环境和安全考量因素。
- 铬酸盐颜料和染料有许多替代品。大多数主要化学品供应商已经停止生产这些铬酸盐染料。
- 对于羊毛材料，铬酸盐有许多染色后媒染剂替代品，包括硫酸铝钾、醋酸铝和硫酸亚铁。请与您的化学品和染料供应商合作，确认任何所选替代品均符合危险化学品零排放 (ZDHC) 生产限用物质清单 (MRSL) 要求。⁵

参考资料

¹ Substances restricted under REACH. (REACH 限用物质.)

<https://echa.europa.eu/substances-restricted-under-reach/-/dislist/details/0b0236e1807e2bc1>

² Official Journal of the European Union - COMMISSION REGULATION (EU) 2018/1513. (欧盟官方公报 - 委员会条例 (EU) 2018/1513.) <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018R1513> 摘录于 2019 年 4 月

³ World Health Organization, International Agency for the Research on Cancer. (世界卫生组织, 国际癌症研究机构.) "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Chromium, Nickel and Welding." Volume 49 (1990). ("国际癌症研究机构关于对人类致癌风险评估的专著: 铬、镍和焊接。" 第 49 卷 (1990 年).)

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol49/mono49-1.pdf>

⁴ 服装及鞋袜国际 RSL 管理工作组限用物质清单 (AFIRM RSL) <http://afirm-group.com/afirm-rsl/>

⁵ 危险化学品零排放生产限用物质清单 (ZDHC MRSL) https://www.roadmaptozero.com/mrsl_online/

⁶ Journal of the American Leather Chemists Association (JALCA) Journal Vol. 117. No. 11 (2022). (《美国皮革化学家协会志》(JALCA) 第 117 卷, 第 11 期 (2022 年).) 第 480-488 页 "A Simple Test to Determine the Propensity of a Fatliquor to Trigger the Formation of Chromium VI in Leather (通过简单测试确定加脂剂导致皮革中形成六价铬的倾向性)". 作者: I. Compte、R. Cuadros、F. Izquierdo、F. Combalia 和 A. Bacardit. <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/6294>