

Crôm (VI)

Tên Khác	Crôm Hóa Trị 6, Cr(VI)
Số CAS	Chất
18540-29-9	Crôm (VI) (nguyên tố Cr ở trạng thái ôxi hóa 6+)
Có Thể Được Tìm Thấy Trong	<ul style="list-style-type: none"> Lông thú và da đã thuộc bằng crôm Sắc Tố Vô Cơ Thuốc nhuộm trong ngành dệt (chất cắn màu đặc biệt dùng cho len)

Cr (VI) là nguyên tố crôm ở trạng thái ôxi hóa 6+. Crôm Hóa Trị 6 có thể xuất hiện tự nhiên trong môi trường từ sự ăn mòn trầm tích crôm tự nhiên hoặc có thể sinh ra trong các quy trình công nghiệp. Cr(VI) thể xuất hiện tự nhiên từ sự biến đổi Cr(III) ở một số điều kiện nhất định chẳng hạn như tiếp xúc với ánh sáng UV, nhiệt độ cao, độ ẩm thấp, giá trị pH cao hoặc tiếp xúc với các chất ôxi hóa trong quy trình sản xuất, vận chuyển, bảo quản, v.v.

Các Ứng Dụng Trong Chuỗi Cung Ứng

Trong chuỗi cung ứng quần áo và giày dép, crôm ở các trạng thái ôxi khác nhau có thể được sử dụng trong các ứng dụng sau:

- Thuộc da thường được thực hiện dùng crôm hóa trị 3 (Cr(III)). Quá trình biến đổi Cr(III) thành Cr(VI) có thể xảy ra ở một số điều kiện nhất định như:
 - Tiếp xúc với ánh sáng UV, nhiệt độ cao, độ ẩm thấp và các chất khí ôxi hóa (ozone, nitơ oxit, một số lưu huỳnh oxit), dẫn đến khả năng hình thành các lipid peroxide từ các chất béo tự nhiên hoặc tác nhân chứa dầu không bão hòa, không bảo vệ. Các peroxide này là các phân tử có tính ôxi hóa mạnh.
 - Sử dụng chất ôxi hóa (chất tẩy hoặc nhuộm như peroxide hoặc thuốc tím).
 - Trong môi trường có giá trị pH cao.
- Các sắc tố crôm chì được sử dụng trong bước hoàn thiện da: C. I. 77600 Sắc Tố Vàng 34 và C. I. 77605 Sắc Tố Đỏ 104. Ngoài ra, có thể dùng Cr(VI) làm chất cắn màu cho các thuốc nhuộm trong ngành dệt khi nhuộm len.

Tại Sao Crôm (VI) Bị Hạn Chế Sử Dụng

- Luật pháp các thị trường lớn trên khắp thế giới hạn chế sự hiện diện của Crôm (VI) trong thành phẩm, với cả hàng dệt may và da.^{1,2}
- Phơi nhiễm với crôm hóa trị 6 (Cr(VI)) có liên quan đến nhiều vấn đề sức khỏe ở người. Phơi nhiễm cấp tính và lâu dài với Cr(VI) có liên quan đến với phản ứng dị ứng ở da, các vấn đề dạ dày-ruột và hô hấp và tổn thương hệ sinh sản nam. Cr(VI) được Cơ Quan Nghiên Cứu Ung Thư Quốc Tế (International Agency for Research on Cancer, IARC) xem là một chất gây ung thư.³

Tìm Nguồn Cung Ứng Các Nguyên Liệu Đúng Quy Cách Từ Các Nhà Cung Ứng Của Bạn

- Liên hệ với các nhà cung ứng của bạn và giải thích rằng bạn yêu cầu các vật liệu họ sản xuất phải tuân thủ các giới hạn AFIRM RSL hiện hành đối với Cr(VI) có thể trích xuất.⁴
- Yêu cầu các nhà cung ứng nộp giấy xác nhận tuân thủ quy định về vật liệu hoặc báo cáo kiểm tra của một phòng thí nghiệm bên thứ ba.
- Khi nhận được vật liệu, cần nhắc tiến hành kiểm tra dựa trên rủi ro để đảm bảo đáp ứng các giới hạn AFIRM

RSL hiện hành.

- Trong da đã thuộc bằng crôm trong đó Cr(III) được thêm vào da sống, Cr(VI) có thể xuất hiện ở các tình huống nhất định. Để giúp giảm thiểu nguy cơ sinh Cr(VI), xem hướng dẫn sau đây:
 - Tránh sử dụng các sắc tố sau: C. I. 77600 Sắc Tố Vàng 34 và C. I. 77605 Sắc Tố Đỏ 104.
 - Chia sẻ tờ hướng dẫn này với các nhà cung ứng của bạn và hướng dẫn họ hợp tác với các nhà cung ứng hóa chất của họ để tìm nguồn cung ứng các công thức hóa chất tuân thủ quy định về Cr(VI) dùng phần hướng dẫn “Tìm Nguồn Cung Ứng Các Công Thức Đúng Quy Cách Từ Các Nhà Cung Ứng Hóa Chất Của Bạn” bên dưới.
 - Yêu cầu các nhà cung ứng nộp giấy xác nhận tuân thủ quy định về vật liệu hoặc báo cáo kiểm tra của một phòng thí nghiệm bên thứ ba có chứng nhận ISO 17025:2017 đối với các phương pháp thử nghiệm ISO 17075-1:2017 và ISO 17075-2:2017.
 - Thực hiện kiểm tra dựa trên rủi ro đối với vật liệu của các nhà cung ứng của bạn bằng cách gửi mẫu kiểm nghiệm đến một phòng thí nghiệm bên thứ ba (có chứng nhận ISO 17025:2017 đối với phương pháp thử nghiệm ISO 17075-1:2017 và ISO 17075-2:2017) để kiểm tra nhằm đảm bảo không vượt quá các giới hạn Cr(VI). Nếu phương pháp ISO 17075-1:2017 - phương pháp đo màu cho kết quả dương tính, cần kiểm tra thêm bằng phương pháp ISO 17075-2:2017 - phương pháp sắc ký để loại bỏ mọi khả năng dương tính giả.
 - Áp dụng phương pháp thử nghiệm ISO 10195:2018 - thử nghiệm già hóa cho các mẫu da kiểm nghiệm để dự đoán trạng thái da theo thời gian và nắm bắt khuynh hướng Cr(VI) phát triển trên da. Bước xử lý mẫu xét nghiệm bổ sung này sẽ làm già da theo cách nhân tạo ở các điều kiện sẽ thúc đẩy quá trình sinh ra Cr(VI) trong trường hợp da không được bảo vệ thỏa đáng, cho biết liệu những thay đổi trong da theo thời gian có dẫn đến sinh ra Cr(VI) hay không. Nhờ đó, bạn sẽ biết được liệu sản phẩm da của mình đã sẵn sàng chống chọi với các điều kiện ôxi hóa thực tế hoặc trong quá trình sử dụng hàng ngày hay chưa.

Tìm Nguồn Cung Ứng Các Công Thức Đúng Quy Cách Từ Các Nhà Cung Ứng Hóa Chất Của Bạn

- Đối với tất cả công thức, hãy yêu cầu tài liệu SDS đáp ứng các yêu cầu GHS hiện hành.
- Liên hệ với các nhà cung ứng của bạn và giải thích rằng bạn yêu cầu các công thức phải tuân thủ các giới hạn ZDHC MRSL hiện hành khi được áp dụng mà không có hợp chất Cr(VI) được cố tình thêm vào.⁵
- Yêu cầu các nhà cung ứng hóa chất của bạn xác nhận rằng công thức hóa học của họ đáp ứng các giới hạn hiện hành bằng giấy chứng nhận hoặc, nếu cần, bằng cách cung cấp báo cáo kiểm tra của một phòng thí nghiệm bên thứ ba.
- Thảo luận với nhà cung ứng hóa chất của bạn về việc có bất kỳ phương án thay thế an toàn hơn nào mà phù hợp với nhu cầu sản xuất của bạn hay không.
- Trước khi mua bất kỳ công thức nào, phải xem xét tính chất hóa học để đảm bảo rằng thiết bị bảo vệ thích hợp, thiết bị bảo quản hóa chất, các biện pháp kiểm soát kỹ thuật đối với cơ sở, và biện pháp xử lý/cơ sở tiêu hủy liên quan là thích hợp đối với (các) hóa chất.
- Đặc biệt chú ý đối với các nhà cung ứng chất cản màu nhuộm len, sắc tố và bột thuộc da crôm.
- Kiểm tra các Bảng Dữ Liệu An Toàn (SDS) của tất cả công thức hóa học để đảm bảo rằng Cr(VI) và muối crôm, bao gồm các chất nhuộm và sắc tố, không được liệt kê là thành phần.
- Đảm bảo mọi tác nhân chứa dầu sử dụng trong quá trình thuộc da được bảo vệ thích hợp chống lại quá trình ôxi hóa để không hình thành Cr(VI). Các nhà máy thuộc da phải nhận được tuyên bố do nhà cung ứng của họ cung cấp, nêu rõ rằng các tác nhân chứa dầu đã thu được pha chế đúng công thức và được bảo vệ chống lại quá trình hình thành Cr(VI). Nếu bạn không đủ tin tưởng tuyên bố của nhà cung ứng này, hãy đổi sang dùng sản phẩm của các nhà cung ứng hóa chất quốc tế uy tín hoặc thực hiện các thử nghiệm cụ thể nhằm kiểm tra khuynh hướng kích hoạt quá trình hình thành Cr(VI) của các tác nhân chứa dầu. Chúng tôi sẽ cung cấp thông tin về thử nghiệm này trên bài viết ấn phẩm Jalca Journal “*Một thử nghiệm đơn giản để xác định khuynh hướng của chất chứa dầu kích hoạt quá trình hình thành Cr(VI) trong da*”⁶

Phòng Tránh Hình Thành Crôm (VI) Khi Thuộc Da

- Khoảng 80% sản lượng da toàn cầu được thuộc bằng crôm. Các phương án thay thế nói chung là tốn kém hơn và tạo ra các đặc điểm da khác biệt. Các phương án thay thế khả thi cho thuộc bằng crôm gồm có:
 - Các muối kim loại của nhôm, zirconium hoặc titan

- Các hợp chất hữu cơ tổng hợp như tetrakis hydroxymethyl phosphonium sulfate (THPS), polymeric syntan hoặc poly(carbamoyl)sulfonate (PCS)
- Zeolit
- Glutaraldehyde (chất này chịu sự quản chế của EU REACH và có thể không phải là một phương án thay thế khả thi cho các nhà máy thuộc da đặt trụ sở tại EU mà không có sự cho phép cụ thể trong tương lai)
- Khi thuộc bằng Cr(III), có thể tránh hình thành Cr(VI) bằng cách thực hiện theo các bước dưới đây. Tất cả các bước này đều quan trọng và phải thực hiện theo trình tự từng bước một.
 - Sử dụng các sản phẩm thuộc da không có Cr(VI), được kiểm tra Cr(VI) và mua từ một nhà cung ứng có uy tín.
 - Tránh sử dụng các chất chứa dầu không bão hòa đa và không được bảo vệ (ví dụ như dầu cá, dầu động vật hoặc thực vật); thay vào đó sử dụng các chất chứa dầu có khả năng chống ôxi hóa ổn định. Chỉ sử dụng các sản phẩm chứa dầu của nhà cung ứng cam kết đã thực hiện các thủ tục thiết thực để đảm bảo rằng các tác nhân chứa dầu của họ không có khuynh hướng hình thành Cr(VI) trong da sống chứa dầu. Các tác nhân chứa dầu này phải được pha chế phù hợp và được bảo vệ thích hợp với chất chống ôxi hóa theo các đặc tính hóa học riêng. Trong trường hợp bạn nghi ngờ về khả năng bảo vệ chống ôxi hóa, hãy thêm chất chống oxy hóa phenolic-lipidic vào hỗn hợp chất chứa dầu (làm theo hướng dẫn trong TDS và không bao giờ được sử dụng chất đã hết hạn).
 - Luôn phải sử dụng chất khử mỡ để khử mỡ đầu ảm trên các phần da và phần tách. Cần thực hiện khử mỡ da sống nếu % hàm lượng mỡ tự nhiên trong kết quả kiểm tra hàm lượng chất béo không thấp hơn 3%.
 - Duy trì độ pH trung hòa ở mức thấp nhất có thể.
 - Nên tránh sử dụng amoniac và thay thế bằng các chất phân tán. Nếu không thể, hãy điều chỉnh chính xác độ pH cuối cùng và rửa da với số lần thích đáng. Đảm bảo điều chỉnh độ pH cuối cùng ở mức 3,5 – 4,0. Trong quá trình điều chỉnh độ pH, phải đặt da đủ lâu trong trống để có thể điều chỉnh độ pH ở tất cả các mặt cắt.
 - Hoàn thành xử lý đầu ảm ở điều kiện pH thấp (3,5 – 4,0).
 - Tránh sử dụng chất tẩy có tính ôxi hóa trong và sau bước thuộc da.
 - Tránh tích tụ crôm tự do trên các bề mặt da bằng cách rửa sau bước trung hòa, sau bất kỳ bước xử lý đầu ảm và chống nước nào, và khi kết thúc xử lý ướt.
 - Cân nhắc khả năng áp dụng biện pháp bảo vệ bổ sung chống lại quá trình ôxi hóa bằng bất kỳ tùy chọn nào sau đây:
 - Thêm các hóa chất chống ôxi hóa vào quy trình thuộc lại (tannin thực vật).
 - Thêm các chất chống ôxi hóa phenolic-lipidic vào hỗn hợp chất chứa dầu.
 - Thêm các chất khử (gốc axit iso-ascorbic) vào cuối đầu ảm (không bao giờ rửa da sau bước xử lý hoặc áp dụng nhiệt độ cao).
 - Natri dithionit và natri metabisulfit (chất tẩy) cũng có thể giúp giảm hình thành Cr(VI).
- Các hành động trên giúp bảo vệ thành phẩm da chống lại quá trình biến đổi Cr(III) tồn dư thành Cr(VI), nhưng chúng tôi đặc biệt khuyến cáo bạn nên tránh bảo quản và vận chuyển da trong không khí bị ô nhiễm nặng bởi các chất khí ôxi hóa như ozone, nitơ oxit và lưu huỳnh oxit. Đồng thời, bạn cũng nên giữ da đã thuộc bằng crôm / da lộn ở những nơi kín và thoáng khí để giảm thiểu nguy cơ tiếp xúc với ánh sáng UV và môi trường nhiệt độ cao. Phần này áp dụng giống nhau cho các nhà máy Cấp 1 và Cấp 2.

Các Phương Án Thay Thế An Toàn Hơn

- Như đã đề cập ở trên, có các phương án thay thế cho quy trình thuộc da bằng crôm, nhưng các phương án này có thể dẫn đến da có các tính chất rất khác biệt. Các hóa chất và quy trình thay thế cũng đi kèm với các cân nhắc về môi trường và mức độ an toàn riêng.
- Có nhiều phương án thay thế cho sắc tố và chất nhuộm crôm. Hầu hết các nhà cung ứng hóa chất lớn đều đã ngưng sản xuất các chất nhuộm bằng crôm này.
- Đối với chất liệu len, có nhiều chất cắn màu sau nhuộm thay thế cho crôm, bao gồm kali nhôm sulfate, nhôm acetate và sắt sulfate. Làm việc với các nhà cung ứng hóa chất và chất nhuộm của bạn để xác nhận rằng mọi phương án thay thế đã chọn tuân thủ ZDHC MRSL.⁵

Tham khảo

- ¹ Các chất bị hạn chế theo REACH. <https://echa.europa.eu/substances-restricted-under-reach/-/dislist/details/0b0236e1807e2bc1>
- ² Official Journal of the European Union - COMMISSION REGULATION (EU) 2018/1513 (Tạp chí chính thức của Liên minh Châu Âu - QUY ĐỊNH CỦA ỦY BAN CHÂU ÂU (EU) 2018/1513). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018R1513>
Truy xuất tháng 4 năm 2019.
- ³ World Health Organization, International Agency for the Research on Cancer (Tổ Chức Y Tế Thế Giới, Cơ Quan Nghiên Cứu Ung Thư Quốc Tế). "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: (Chuyên Khảo IARC về Đánh Giá Nguy Cơ Gây Ung Thư Đối Với Con Người) Chromium, Nickel and Welding." (Crôm, Nikel và Hàn) Quyển 49 (1990).
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol49/mono49-1.pdf>
- ⁴ Danh Sách Các Chất Bị Hạn Chế của Tập Đoàn Quản Lý RSL Quốc Tế trong Giày Dép và May Mặc (AFIRM RSL)
<http://afirm-group.com/afirm-rsl/>
- ⁵ Danh Sách Các Chất Bị Hạn Chế Sử Dụng Trong Sản Xuất của ZDHC (ZDHC MRSL) https://www.roadmaptozero.com/mrsl_online/
- ⁶ Tạp chí Journal of the American Leather Chemists Association (JALCA) Cuốn 117. Số 11 (2022). Trang 480-488 "Một thử nghiệm đơn giản để xác định khuynh hướng của chất chứa dầu kích hoạt quá trình hình thành Cr(VI) trong da". I. Compte, R. Cuadros, F. Izquierdo, F. Combalia, A. Bacardit. <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/6294>