

六価クロム

その他の名称： クロム (VI)、ヘキサヴァレントクロム (Hexavalent Chromium) など

CAS 番号	物質
18540-29-9	六価クロム (元素としてのクロムが 6+ の酸化状態となったもの)

しばしば見つかる場所

- クロムなめし革および毛皮
- 無機顔料
- 繊維染料 (ウールに使用される特殊な媒染剤)

六価クロムは、クロム元素が **6+** の酸化状態となったものです。六価クロムは、自然界においては天然クロム鉱床の浸食から、また工業生産過程において生成される可能性があります。六価クロムは、製造工程、輸送、保管などの過程で、三価クロムが **UV** 光線、高温、低湿度、高 **pH** や酸化剤などに晒された場合にも、自然に発生することがあります。

サプライチェーンにおける使用

アパレルとフットウエアのサプライチェーンでは、さまざまな酸化状態のクロムは次のような使われ方をします。

- 皮革のなめしには、しばしば三価クロムが使われま
す。三価クロムから六価クロムへの変化は、特定の条
件下で発生する可能性があります。
 - 紫外線、高温、低湿度、酸化性ガス (オゾン、窒素
酸化物、一部の硫黄酸化物) に晒された場合、保護
されていない不飽和脂肪性化剤または天然脂肪から
過酸化脂質が生成される可能性があります。これら
の過酸化物は、強力な酸化力を有する可能性がある
分子です。
 - 酸化性化学物質 (過酸化物や過マンガン酸カリウム
などの漂白剤または脱色剤) の使用。
 - 高い **pH** 値。
- 皮革の仕上げ工程で使用される鉛クロメート顔料 : **C. I. 77600** 顔料 (黄) **34** および **C. I. 77605** 顔料 (赤) **104**。繊維染料では、六価クロムはウールを染色するための媒染剤として使用される場合があります。

なぜ六価クロムが制限されるのか

- 世界中の主要な市場では、繊維品や皮革品などの最終製品に六価クロムが残留することを法律で規制しています。^{1,2}
- 六価クロム (**Cr(VI)**) に晒されると、人体に多くの健康問題を生じさせます。急性で長期間、六価クロムに晒されると、皮膚アレルギー、消化器系、呼吸器系問題を引き起こし、男性の生殖機能へダメージを与えると言われていています。また、六価クロムは、国際ガンリサーチ学会 (**IARC**) により、発ガン性物質と考えられています。³

サプライヤーからの基準をみたした材料の仕入れについて

- サプライヤーに対し、貴社が溶出六価クロムに関する現行の **AFIRM** の制限物質リストの基準を満たした材料を求めていることを説明してください。⁴
- サプライヤーに対し、材料基準適合書または、外部ラボでの試験レポートを提出するよう依頼してください。
- 材料が入荷した際、現行の **AFIRM** の制限物質基準に合致しているか、リスク評価テストの実施を検討してください。
- 三価クロムを生皮/皮に加えてクロムなめしを行っている場合、六価クロムは一定の環境下で発生します。六価クロム発生のリスクをおさえるため、次のガイドラインを参照してください。
 - 次の顔料の使用は避けてください。**C. I. 77600 顔料（黄）34** および **C. I. 77605 顔料（赤）104**。
 - このガイダンスを貴社の材料サプライヤーと共有し、彼らの化学物質の仕入れ先に対して、六価クロムの基準を満たした化学製剤を仕入れるように指示してください。その際、下記にある『六価クロムの基準を満たした化学品の仕入れ』ガイダンスを参考にしてください。
 - サプライヤーに対し、試験方法 **ISO 17075-1:2017** および **ISO 17075-2:2017** について **ISO 17025:2017** の認定を取得した外部の試験機関からの材料基準適合書または試験レポートを提出するよう依頼してください。
 - 六価クロムの基準値が越えていないかを確認するために、貴社のサプライヤーの材料を外部の試験機関（試験方法 **ISO 17075-1:2017** および **ISO 17075-2:2017** について **ISO 17025:2017** の認定を取得）に提出し、リスク評価を行ってください。**ISO 17075-1:2017** - 比色法による陽性結果は、**ISO 17075-2:2017** - クロマトグラフ法によって確認し、偽陽性の結果を破棄する必要があります。
 - 皮革の経時的な挙動を予測し、六価クロムの発生傾向を知るために、試験方法 **ISO 10195:2018** を使用して、皮革サンプルに促進試験を適用することができます。この追加の工程は、皮革が適切に保護されていない場合において、人工的に、皮革における六価クロムへの生成を早める条件下で、時間の経過にともない、六価クロムの生成が進むかどうか測定するものです。これは、長期にわたって実用的あるいは日常的な使用による酸化的な条件に、皮革製品が十分に耐えられるかどうかを示すものです。

化学物質サプライヤーからの基準をみたした化学品の仕入れについて

- すべての配合について、現在の **GHS** の要求を満たした **SDS** の提出を依頼してください。
- サプライヤーに対し、該当する場合は、貴社が現行の **ZDHC** の製造時制限物質リストの基準を満たした配合を必要としていること、意図的に六価クロム化合物が添加されていないことを説明してください。⁵
- 化学品サプライヤーに、彼らが提供する化学品の配合が **ZDHC** の製造時制限物質リストの規制に合致しているかを、証明書で確認してください。また必要な場合、外部の試験機関のテスト報告書を提出してもらうようにしてください。
- 化学品のサプライヤーと、貴社の生産ニーズに合致した、安全な代替品がないかどうか話し合ってください。
- 配合品を調達する前に、その化学物質の特性を検証し、防御用具、化学品保管施設、施設エンジニアリング管理、関連した取り扱いおよび廃棄施設が、その化学品に対して適当なものかどうか確認するようにしてください。
- ウールの染色の色留め剤、顔料、クロムなめし皮革パウダーのサプライヤーには、特に注意を払ってください。
- 染料や顔料を含む全ての原料の化学品の安全データシート（**SDS**）をチェックし、六価クロム、クロム塩が原料として含まれていないかチェックしてください。
- 皮なめし工程で使用される加脂剤が、六価クロムの生成を誘発しないよう、酸化に対して適切に保護されているこ

とを確認してください。皮なめし業者は、入手した加脂剤が適切に配合され、六価クロムの生成から保護されていることを示す宣言をサプライヤーから入手する必要があります。この宣言に確信が持てない場合は、信頼できる国際的な化学品サプライヤーの製品に変更するか、特定の試験を実施して、六価クロムの生成を誘発する加脂剤の傾向を確認してください。この試験に関する情報は、JALCA Journal の記事「皮革における六価クロムの形成を引き起こす加脂剤の傾向を決定する簡単な試験」⁶に記載されています。

皮革なめしにおいて六価クロムの生成を防ぐには

- 世界中の約 80%の皮革生産にクロムなめしが使われています。代替法は一般的に高価であり、皮革の質を変えてしまいます。実行可能な代替法には次のようなものがあります。
 - アルミニウム、ジルコニウム またはチタンの金属塩（メタルソルト）
 - 合成有機化合物、たとえば、硫酸テトラキスヒドロキシメチルホスホニウム（THPS）、高分子シタレン、ポリカルバモニルスルホン酸（PCS）など。
 - ゼオライト
 - グルタルアルデヒド（この物質は EU REACH の下で規制に直面しており、将来的に特定の認可がなければ EU を拠点とするなめし革工場にとって実行可能な代替法とはならない可能性があります。）
- 三価クロムを使ってなめしを行うときには、下記のステップを踏むことで、六価クロムの生成を避けることができます。すべてのステップが重要であり、1 つずつ実行していく必要があります。
 - 評価の高いサプライヤーから仕入れた、六価クロム検査済の、六価クロムフリーのなめし用剤を使ってください。
 - 保護されていない多価不飽和脂肪酸（魚、動物油、植物油など）は避けてください。代わりに、安定化された耐酸化性脂肪酸を使用してください。加脂剤が脂肪分解された生皮/皮に六価クロムを生成する傾向がないことを保証するために、アクティブなプロトコルを実装していることを保証するサプライヤーからの加脂製品のみを使用してください。それらの加脂剤は、その化学的特性から必要とされる酸化防止剤で適切に配合され、適切に保護されている必要があります。この保護について疑問がある場合は、加脂混合物にフェノール-脂質系酸化防止剤を加えてください（適用については TDS の指示に従い、有効期限後は絶対に使用しないでください）。
 - ウェットエンドでの脱脂は、常に皮で行い、脱脂剤でスプリットする必要があります。皮革では、脂肪含有量試験を実施して、天然グリース含有量の割合が 3%未満であることが確認されない場合に行う必要があります。
 - 中和の pH は各品目ともできるだけ低く維持するようにします。
 - アンモニアの使用は避け、分散剤に置き換える必要があります。それが不可能な場合は、最終的な pH を適正にし、十分な洗浄を行うことでその影響を相殺することができます。最終的な pH は 3.5~4.0 になるように調整し、皮革は pH 調整工程でドラム内に十分長くとどめて、すべての断面の pH を調整するようにしてください。
 - ウェットエンド加工の際は低い pH 値（3.5~4.0）で行ってください。
 - なめし行程中および処理後の酸化漂白の使用は避けてください。
 - 革の表面に遊離したクロムが蓄積しないように、中和加工のあと、ウェットエンドの防水加工のあと、濡れ加工の最終工程などで、洗い流すようにしてください。
 - 次のオプションのいずれかを使用することで酸化に対する追加の保護を適用できないか検討してください。
 - 再なめし工程で酸化防止剤を加えてください（ベジタブルなめし）

- 加脂混合物にフェノール-脂質系酸化防止剤を追加します。
- ウェットエンドの最後に還元剤（イソアスコルビン酸ベース）を追加します（処理後に洗浄したり、高温で適用したりしないこと）。
- 亜ジチオン酸ナトリウムとメタ重亜硫酸ナトリウム（漂白剤として使用）も六価クロムの削減に役立ちます。
- 上記の措置により、残留三価クロムから六価クロムへの変化に対する皮革完成品の保護が保証されます。ただし、オゾン、酸化窒素、酸化硫黄などの酸化ガスで、ひどく汚染された空気中での皮革の保管および輸送を避けることを強くお勧めします。また、紫外線への暴露や高温環境のリスクを最小限に抑えるために、適切に空気が循環する（風通しの良い）場所にクロムなめし革/スエードを保管することをお勧めします。これは Tier1 および Tier2 の工場にも同様に当てはまります。

より安全な代替品

- 前述のとおり、クロムなめし加工には代替品がありますが、皮革に対して明確な違いが生じる場合があります。また、代替化学品や代替加工についてもそれぞれ独自の環境および安全への配慮が必要です。
- クロム顔料や染料にも多くの代替品があります。主要な化学品のサプライヤーは、そういったクロム系の染料の生産を取りやめています。
- ウール素材の場合、硫酸カリウムアルミニウム、酢酸アルミニウム、硫酸第一鉄などの、クロムに代わる多くの染色後の媒染剤代替品があります。化学品のサプライヤー、染料のサプライヤーと、選んだ代替品が ZDHC の製造時制限物質リストの基準に合致しているか、相談してください。⁵

参照資料

- ¹ REACH の規制を受ける物質。 <https://echa.europa.eu/substances-restricted-under-reach/-/dislist/details/0b0236e1807e2bc1>
- ² 欧州連合官報 - 委員会規則 (EU) 2018/1513。 <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018R1513> より、2019年4月に取得。
- ³ 世界保健機関、国際がん研究機関。「人間への発がんリスクの評価に関する IARC モノグラフ：クロム、ニッケル、溶接。」 49 版 (1990)。 <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol49/mono49-1.pdf>
- ⁴ アパレルとフットウェアインターナショナル RSL マネジメントグループ規制物質リスト (AFIRM RSL) <http://afirm-group.com/afirm-rsl/>
- ⁵ ZDHC 製造時使用制限物質リスト (ZDHC MRSL) https://www.roadmaptozero.com/mrsl_online/
- ⁶ アメリカ皮革科学者協会誌 (JALCA Journal)、Vol. 117. No. 11 (2022)。480 ~ 488 ページ、「皮革における六価クロムの形成を引き起こす加脂剤の傾向を決定する簡単な試験」。I. Compte, R. Cuadros, F. Izquierdo, F. Combalia, A. Bacardit。 <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/6294>