

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

- 鞣制天然皮革
- 颜料和染料 (特别是用于羊毛的颜料和染料)

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。六价铬可以通过在合适的条件下 (如暴露于紫外光、高温、低湿度、低 pH 值或氧化剂) 转化三价铬 (**Cr(III)**) 来自然形成。处于此氧化态的铬在水生环境中可以非常稳定和持久。

在供应链中的使用

在服装和鞋袜供应链中，铬可用于以下应用：

皮革鞣制： 通常使用三价铬 (**Cr(III)**) 执行皮革鞣制。在某些条件下 (如暴露于紫外光、高温和/或低湿度)，**Cr(III)** 可以转换成 **Cr(VI)**。

颜料和染料： **Cr(VI)** 可以在染色后用作媒染剂，特别是用于羊毛，或者用于铬酸铅颜料、油墨、塑料和表面涂层。

Cr(VI) 限用原因

- 暴露于六价铬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。¹
- Cr(VI)** 在全球范围内包括埃及、欧洲、韩国、台湾和中国在内的多个地区受到限用。²

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的材料的可萃取 **Cr(VI)** 值不应超过当前 AFIRM RSL 所列的限值。³

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：

- 使用铬基着色剂和/或铬基后处理剂可能会使 AFIRM 限值失效。必须如下面几节所述与供应商一起检查市售铬基着色剂的合规性。
- 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“采购符合六价铬标准的化学制剂”指南一节采购符合 **Cr(VI)** 标准的化学制剂。
- 请供应商确认其制造材料符合 **Cr(VI)** 限值并取得认证，必要时要求其提供在分析特定材料方面富有经验的第三方实验室的测试报告。

- 请将样品提交给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。
- 由于 Cr(VI) 限值等于方法定量限 (3 mg/kg)，因此，如果数值落在 3-5 mg/kg 范围内，则每个不合格值都应由其第三方合格的实验室进行确认。
- 请咨询您的客户，了解品牌针对皮革样品老化测试的具体要求，并考虑无论客户是否需要都要进行此测试。此额外的样品处理步骤将在促使 Cr(VI) 生成的条件下人为地老化皮革，表明皮革随时间的变化是否会导致生成 Cr(VI)。

通过皮革鞣制防止 Cr(VI) 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。可行的替代品包括：
 - 铝、锆或钛的金属盐。
 - 合成有机化合物，如戊二醛、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)。
- 当采用 Cr(III) 进行鞣制时，通过以下步骤可以减少 Cr(VI) 的形成：
 - 使用不含 Cr(VI) 的鞣制产品：对 Cr(VI) 进行测试，并从有信誉的供应商处采购。
 - 避免使用高度不饱和脂肪：
 - 如果原料含有较高含量的天然油脂，请彻底脱脂。
 - 避免使用含有天然脂肪的脂肪液化剂或整理油剂（例如鱼、动物或蔬菜）。
 - 保持 pH 低于 6.5，并且避免在鞣制过程之中中和之后使用氨、碳酸氢钠和漂白剂。
 - 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。
 - 在重新鞣制过程中添加抗氧化化学物质（例如植物鞣剂）。
 - 在低 pH 条件 (3.5 - 4) 下完成湿部加工。
- 防止成品中的残留三价铬转变成六价铬。建议包括：
 - 避免在受到臭氧、氮氧化物、硫氧化物等氧化性气体严重污染的空气中存储和运输皮革。
 - 在运输、制造和使用皮革制品时，避免长时间暴露在低湿度、高温和阳光直射的环境中。
 - 避免加热铬鞣皮革来应用印花或设置黏合剂。

从您的化学品供应商采购合规制剂

- 请联系您的化学品供应商并告知您需要的化学制剂不应含有有意添加的 Cr(VI)。任何残留浓度在适用的情况下均应符合危险化学品零排放 (ZDHC) 生产限用物质清单 (MRSL) 中的限值要求。⁴
 - 特别注意羊毛染色后媒染剂、金属络合染料和颜料以及皮革鞣制铬粉的供应商。
- 请化学品供应商确认其化学制剂符合现行危险化学品零排放 (ZDHC) 生产限用物质清单 (MRSL) 中的限值要求并取得认证，必要时要求其在适用的情况下提供第三方实验室的测试报告。
- 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。

- 请将样品提交给第三方实验室进行测试，对化学品供应商提供的制剂进行基于风险的检查，以确保在适用的情况下均不超出危险化学品零排放 (ZDHC) 生产限用物质清单 (MRSL) 中的限值。
- 请与您的化学品供应商确认下列安全替代品是否为适合您生产需求的合适替代品。

更安全的替代品

- 如前所述，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。
- 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染料。
- 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在适用的情况下均符合危险化学品零排放 (ZDHC) 生产限用物质清单 (MRSL) 要求。

附加信息

请访问欧洲化学品管理局 (ECHA) “高度关注物质的候选清单”，以查看多种限用物质的档案

<https://echa.europa.eu/candidate-list-table>

参考资料

¹ 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>

² Hohenstein Institute & Textile Exchange. (德国海恩斯坦研究院和纺织品交易所。) Chemical Snapshots – Heavy Metals. (化学品快照 – 重金属。) 3/17/2017, Revision 0.2. (2017 年 3 月 17 日, 修订版 0.2。) 链接:

www.hohenstein.com、www.textileexchange.com

³ Apparel and Footwear International RSL Management Group (Ed.). (2018, January 31). (服装及鞋袜国际 RSL 管理工作组 (版)。(2018 年 1 月 31 日)。) Restricted Substances List (RSL). (限用物质清单。) 摘自

<http://afirm-group.com/afirm-rsl/>

⁴ Manufacturing Restricted Substances List (Publication). (2015, December). (生产限用物质清单 (出版物)。(2015 年 12 月)。) 摘自

<http://www.roadmaptozero.com/programme/manufacturing-restricted-substances-list-mrsl-conformity-guidance/>