



INTERNATIONAL UNION OF LEATHER
TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

Cr

铬 · 24

六价铬 信息更新

International Union of Leather
Technologists and Chemists Societies

secretary@iultcs.org

2026年10月1日

免责声明

本六价铬 (Cr(VI)) 信息更新由International Union of Leather Technologists and Chemists Societies (IULTCS) 编制, 旨在提供本演示制作时可获得的最准确、最新的技术信息。尽管已尽一切努力确保内容的可靠性和科学有效性, IULTCS对其完整性或准确性不作任何声明或保证。

IULTCS及其成员和撰稿人对因使用、解释或应用本文所提供信息而产生的任何错误、遗漏或后果不承担任何责任。建议用户在将相关材料应用于具体情况时, 独立核实数据并运用专业判断。

引言

铬是从一种天然矿石中提取的，该矿石称为**铬铁矿**
 FeCr_2O_4 （简化式）

铬铁矿可用于制造以下铬产品：

> 90%

不锈钢及合金

< 10%

铬化学品

2-3%

皮革生产

2-3%

其他用途



Licensed by Google

铬铁矿石 · Google

铬的氧化态

Cr(III)

三价



人体必需微量元素
低毒性

低风险

Cr(VI)

六价



致敏物·有毒·致癌（吸入）
迁移性强（黄色/橙色）

高风险

理解支配Cr(III)氧化的各项参数，对皮革生产中的工艺控制和产品稳定性至关重要。

Cr(VI) 可被还原为 Cr(III)



重铬酸根离子 – Cr(VI)

三价铬离子 – Cr(III)

反应条件:

Cr(VI) 是一种强氧化剂

还原反应需要质子 (H^+) 和还原剂

该反应在酸性条件下明显更易发生 — Cr(III) 保持可溶状态

碱式硫酸铬的生产

方法 A

用酸和二氧化硫还原重铬酸钠



重铬酸钠 – Cr(VI)

碱式硫酸铬 – Cr(III)



Cr(VI)
溶液



Cr(III) 碱式
硫酸铬

最常见的生产方法。
所得产物成分十分明确

以粉末产品形式销售

碱式硫酸铬的生产

方法 B

用有机化合物（如酸和糖类）还原重铬酸钠



重铬酸钠 – Cr(VI)

碱式硫酸铬 – Cr(III)

该反应还会生成有机酸，其作为铬的络合剂，可提高络合物的稳定性。

总体成分可能因反应条件及糖的种类（葡萄糖、蔗糖、糖蜜等）而有所不同。

通常以浓缩液体溶液形式销售。

Cr(III) 可氧化为 Cr(VI)

⚠ 注意：氧化和还原反应是可逆的

该反应在皮革中的发生需要一定条件，但并非所有条件都是氧化发生的必要条件。

强氧化剂	氧气、过氧化物、臭氧
高温	加速 Cr(III) → Cr(VI) 的转化
高pH值	碱性条件强烈促进氧化
紫外线	光化学氧化途径
低湿度	干热老化条件

防止皮革中Cr(III)氧化的条件

最佳
pH

3—4

关键控制参数

其他保护因素：

抗氧化剂：抗坏血酸盐、亚硫酸盐、酚类、维生素E、硫醚等

受控湿度

避免高温

防紫外线

皮革中充分加脂 — 尽量减少不饱和脂肪酸，使用经抗氧化剂稳定的加脂剂

铬在皮革中以两种形式存在

A 结合态铬

稳定

- 与胶原蛋白络合
- 不溶
- 不易氧化
- 受纤维基质保护

低风险

B 可溶性铬

反应性 — 是否会增加Cr(VI)风险？

- 未完全固定
- 以Cr(III)络合物形式存在（部分更稳定和/或无反应性）
- 具有迁移性且暴露性
- 更易被氧化（？）

需要跟踪监测

关键合规实践

五项控制措施支撑着Cr(VI)预防与验证的每个阶段。

1

常规检测

ISO 17075-1,2:2017 · ISO 10195:2021 · ISO 19071:2016 · ISO 4048:2018

2

供应商产品认证与信息追溯

已验证的化学品投入在整个供应链中均有记录

3

油脂、pH值与氧化电位的监测

对Cr(VI)形成关键驱动因素的持续控制

4

文档记录与定期审核

记录定期保存并接受独立审查

5

严格遵守ZDHC MRSL

所选化学品符合限用物质要求

准备工段与鞣制

1 准备工段处理

- 仅使用水性脱脂剂以实现有效脱脂
- 避免使用卤化化学品
- 浸灰和脱灰后进行充分水洗，以去除盐分并降低碱度

2 鞣制 — 蓝湿革阶段

- 使用不含可检测Cr(VI)的铬鞣剂 — 已通过ISO 19071:2016测试
- 严格控制库存及储存条件
- 避免使用或严格控制氧化剂 — 在加铬鞣剂前消除氧化性物质
- 牛皮蓝湿革中天然脂肪含量应保持在3%以下
- 加强水洗，去除未固定的铬
- 在进一步加工前，给予蓝湿革足够的“静置”时间（以天计）

复鞣、湿加工与加脂

3 复鞣 / 湿加工 / 整饰

- 选用能提高铬固定率和稳定性的复鞣剂
- 鞣制后不得使用氧化剂 — 监测氧化电位
- 复鞣过程中使用抗氧化剂（如可水解植物单宁，优选tara栲胶）
- 确保染料、颜料和助剂不含Cr(VI)（ZDHC MRSL）
- 保持适当的清洁、储存及水质控制

4 加脂剂、油脂与蜡

- 理想情况下使用加脂剂，确保其氧化电位接近零（碘值接近零）
- 使用配有抗氧化剂的加脂剂和蜡，以防止氧化
- 妥善储存皮革 — 控制热量和紫外线
- 确认整饰用油和蜡不会导致Cr(VI)形成

最终加工与pH控制

5 最终加工控制

- 复鞣/固定后进行最终水洗，以去除未固定的铬和盐分
- 必要时将水洗用水调至低pH值
- 干燥过程中避免紫外线照射（自然或人工），以降低氧化风险

6 pH控制 — 关键因素

在鞣制及复鞣/染色/加脂全过程中保持酸性条件

< 4.0

最终固定
浴液pH值

< 4.5

成品革
(全截面)

在所有加工阶段进行定期审核并保存相关文档。

皮革中Cr(VI)限量的重要性

ECHA
法规
限量

3

mg/kg

来源: ECHA [1]

一种皮肤致敏物

六价铬接触皮肤可引发过敏反应。因此，成品革中的限量受到严格的法规约束

法规发展历程

2014

ECHA对欧盟境内皮革中的Cr(VI)规定了3 mg/kg的限量

未来

持续的科学评估将有助于确保该限量始终以科学证据为依据

皮革中Cr(VI)的测定

ISO 17075-1 (比色法) 与ISO 17075-2 (色谱法 — 参考方法) 比较

方法	ISO 17075-1 比色法	ISO 17075-2 色谱法 — 参考方法
目的	使用DPC试剂通过比色法测定Cr(VI)	色谱法 (阴离子IC/HPLC) , 配合UV/PDA检测与确认
检测原理	Cr(VI)将1,5-二苯碳酰二肼 (DPC) 氧化为二苯基卡巴腓, 形成可在540 nm处测定的红紫色络合物	铬酸根离子经IC分离, 在372 nm处直接测定; 或经IC柱分离后, 与DPC反应, 在540 nm处测定
干扰性 / 灵敏度	高 / 易受基质效果影响	极低 / 首选方法

皮革中Cr(VI)的测定

状态、灵敏度与样品萃取

方法	ISO 17075-1 比色法	ISO 17075-2 色谱法 — 参考方法
状态	获认可但非参考方法 — 若两种方法均已实施，则以方法2的结果为准	标准规定的参考方法
检测限	3 mg/kg（与第2部分相同）	3 mg/kg
萃取液 *	pH 7–8的磷酸盐缓冲液（与第2部分相同）	萃取方法与第1部分相同；两种方法仅在分析步骤上有所不同

* 为何选择pH 7–8？Cr(III)/Cr(VI)的平衡在很大程度上取决于pH值。碱性条件可能促进Cr(III)氧化；较低的pH值则可能有利于Cr(VI)还原。将萃取pH值控制在7–8，是将分析过程中氧化还原假象降至最低的最保守、技术上最恰当的折中方案。

可溶性Cr(III)与Cr(VI) 之间是否存在相关性？

否

基于以下同行评审研究：

Cannot et al. (2017) [3]

Moretto (2015) [4]

Meyndt and Germann [5]

Anderie and Schulte [6]

现有科学文献并不支持皮革中可溶性Cr(III)含量与Cr(VI)的存在或形成之间存在任何相关性

可溶性Cr(III)与Cr(VI)：旧有的相关性为何不再成立

情景A — 传统铬鞣（仅含SO₄）

- 正确加工 → 皮革中可溶性Cr(III)含量低
- 高可溶性Cr(III)含量表明工艺控制不佳
- 控制不佳环节：加脂剂不良、氧化条件、pH值不当
- 这些后续环节的失误均会导致Cr(VI)的形成

**结论：可溶性三价铬曾是制革厂质量的间接指标
— 而非Cr(VI)的成因**

情景B — 现代铬鞣（络合、少/零浴液）

- 为实现最大铬吸收率而设立 → 因此具有更高的可萃取Cr(III)含量
- 采用这些工艺时，产品会呈现出较高的可溶性Cr(III)含量
- 在遵循最佳操作的情况下，这并不意味着Cr(VI)风险升高
- 相关工艺更为敏感 — 需要专业控制

**结论：此处较高的可溶性Cr(III)含量是化学结果，
而非质量缺陷**

科学证实了什么 — 及其对可溶性Cr(III)限量的意义

X

没有科学证据表明，皮革中可溶性Cr(III)浓度较高会增加Cr(VI)形成的可能性。（Cannot [3]；Moretto [4]；Meyndt和Germann [5]；Anderie和Schulte [6]）

✓

在规定范围内保持一致的可溶性Cr(III)含量，**确实是批次间工艺控制的有用指标**，并可验证Cr(VI)风险较低 — 这是一种质量信号，而非Cr(VI)的预测指标

?

皮革中可溶性Cr(III)的安全阈值仍**未确定**。目前尚无数据表明铬的类型（新鲜/回收/有机络合）是否会影响Cr(VI)的形成

!

现代鞣制工艺（蒙圈性铬鞣剂、零浴液、高吸收率）本质上会导致更高的可萃取Cr(III)含量。若沿用旧有的“低可溶性=安全”阈值，**对于在技术上更有优势的现代工艺是不利的。基于相关性的限量在科学上已不再成立。**

技术与法规参考文献

1

丹麦 — Restriction on Chromium (VI) in Leather (2016) [7]

Cr(VI)并非有意生成，而是由皮革中Cr(III)氧化而形成。可通过在低pH值下完成湿加工工序、使用抗氧化剂以及在干燥前避免使用氨水来加以避免

2

INDITEX — Protocol of Good Manufacturing Processes for Cr(VI)-free Leather 2025 [8]

强调：使成品革最终pH值达到3.2–4.0，使用抗氧化剂，确保湿加工工序得当

3

TÜV SÜD — White Paper on Minimizing Cr(VI) in Leather (2019) [9]

阐释Cr(VI)在皮革中的形成机制，并强调：正确鞣制方法，恰当的pH控制，以及在老化过程中防止氧化。

皮革老化测试

目的：评估皮革在受控热应力条件下，对Cr(III) → Cr(VI)氧化反应的抵抗能力。

1 ISO 10195 [10]

方法	条件	典型用途
A1	24 h @ 60 °C, RH < 20%	一般皮革（服装、手套、皮具）
A2	24 h @ 80 °C, RH < 10%	关键用途皮革（鞋类、汽车及软垫家具）

非ISO测试

2 非ISO

许多认可实验室（如Eurofins BLC、TÜV SÜD等）采用紫外线老化或热老化作为第二种应力测试，以模拟真实世界中的氧化诱因。

典型条件

- 在规定时间内进行紫外线照射
- 干热老化（与ISO 10195类似，但参数有时不同）

测试用于判定以下过程中Cr(VI)的形成风险：

- 储存与运输
- 阳光照射
- 高温生产工序

现有科学数据证实的内容 (1)



已知某些因素和参数可减少或防止皮革中Cr(VI)的形成，且在避免蓝湿皮坯革和成品革中Cr(VI)形成方面更为有效。皮革可被设计为具有抗氧化特性。



没有科学证据表明，皮革中可溶性Cr(III)浓度较高会增加Cr(VI)形成的可能性。



皮革中可溶性Cr(III)含量的安全阈值仍属未知，且目前尚无数据表明铬鞣剂的类型（新鲜、回收或有机络合）是否会影响Cr(VI)的形成。

现有科学数据证实的内容 (2)



将可溶性Cr(III)浓度维持在特定范围内的一致水平，可作为工艺控制的良好指标，并验证各批次间Cr(VI)形成风险较低。



尽管ISO 10195等老化规程及专门的紫外线-热暴露测试能够重现若干已知促进Cr(VI)形成的环境因素，但这些方法仍无法完全反映真实工业条件的复杂性和可变性。



在受控实验室老化测试中表现良好的皮革，在皮革制品生产（如制鞋厂）、实际使用或长期使用过程中，仍可能出现Cr(VI)的形成。

参考文献

1. ECHA, Official Journal of the European Union, Commission Regulation (EU) No 301/2014 of 25 March 2014
2. ISO 17075-1,2. Leather — Chemical determination of chromium(VI) content in leather (ISO 17075:2017), 2017
3. Cannot, J.C., et al. Study of the variation of chromium (VI) content inside leathers used in footwear, CADS Seminar in Koln, 2017
4. Moretto, A., Hexavalent and trivalent chromium in leather: What should be done?, Reg. Toxicol. Pharmacol. 73:681-686, 2015
5. Meyndt, V.R. and Germann, H.P.; Zusammenhänge der Chrom (VI)-Bildung (Teil 1); Pro-Leder, 4, 12-18, 2011
6. Anderie, V.I. and Schulte, K.; Zusammenhänge der Chrom (VI)-Bildung (Teil 2); Pro-Leder, 5, 16-20, 2011
7. Restriction on Chromium (VI) in Leather, Lars Fock, Ministry of Environment and Food of Denmark, Chemical Division, Denmark, June 2016
8. Protocol of Good Manufacturing Processes for the Production of Chromium (VI)-free Leather, INDITEX, A Coruña, Spain, 2025
9. Minimising Chromium (VI) in leather products, white paper, TÜV SÜD AG, Munich, Germany, 2019
10. ISO 10195. Leather — Thermal pre-ageing of leather and determination of hexavalent chromium (ISO 10195:2018), 2018

科学合作者

1. Dott.ssa Tiziana Gambicorti, Gruppo Biokimica 及IULTCS, 意大利
2. Dott. Biagio Naviglio, 前SSIP, 意大利
3. Joaquim Font博士, 莱里达大学, 西班牙
4. Martin Kleban博士, VDL, 德国
5. FILK弗赖贝格研究所, 弗赖贝格, 德国
6. Ivo Reetz 博士, Pulcra Chemicals, 德国
7. Luis Zugno博士, IULTCS, 美国 (编辑)

IULTCS感谢陈占光先生完成中文翻译



INTERNATIONAL UNION OF LEATHER
TECHNOLOGISTS AND CHEMISTS SOCIETIES

Cr

铬 · 24

谢谢

International Union of Leather
Technologists and Chemists Societies

secretary@iultcs.org

2026年10月1日