

卫生标准制（修）订项目编号：20241231

# 工作场所空气中六价铬职业接触限值标准

Standard for occupational exposure limits for hexavalent chromium in the air of  
workplace

## 编制说明

（征求意见稿）

江苏省疾病预防控制中心（江苏省预防医学科学院）

2025 年 6 月



一、工作简况，包括任务来源与项目编号、制定背景、各起草单位和起草人承担的工作、起草过程等

(一) 任务来源与项目编号

根据《国家卫生健康委办公厅关于印发 2024 年度第二批卫生健康标准制修订项目计划的通知》（国卫办法规函〔2024〕346 号），本项目由国家卫生健康委法规司列入 2024 年卫生健康标准职业健康（监测与评估组）专业修订计划项目，编号为 20241231，由江苏省疾病预防控制中心（江苏省预防医学科学院）牵头修订。

(二) 制定背景

六价铬化合物是我国主要的职业危害因素，其职业危害主要表现为引起作业工人肺癌、铬鼻病、皮炎、皮肤溃疡等，相关健康危害已经被列为我国的法定职业病。随着社会经济及技术发展，目前工作场所六价铬的接触限值已与对工人职业健康的保护要求有所脱节，因此本项目拟结合当前实际的六价铬生产暴露情况对限值标准进行修订，同时产生配套的检测方法，对产业工人予以更全面的健康保护。

(三) 各起草单位和起草人承担的工作

表 1 各起草单位和起草人承担的工作

序号	姓名	性别	职称/职务	单 位	所承担的工作
1	韩 磊	男	主任医师/ 副所长	江苏省疾病预防控制中心 （江苏省预防医学科学 院）	标准结构框架制订、各 阶段质控、内容核定， 负责标准草案、征求意

					见稿、送审稿、报批稿、标准解读和编制说明的制订、审核，为本项目负责人。
2	梅良英	男	主任技师/ 副所长	湖北省疾病预防控制中心	项目技术指导，参与标准草案、征求意见稿、送审稿的修订审核。
3	沈欢喜	男	副主任医师/ 副主任	昆山市疾病预防控制中心	参加各阶段指标的讨论确定。
4	袁方	男	主任医师/ 处长	重庆市疾病预防控制中心 (重庆市预防医学科学院)	项目技术指导，参与企业现场调查与采样及数据分析。
5	卫婷婷	女	副主任 技师	湖北省疾病预防控制中心	项目技术指导，参与企业现场调查与采样及数据分析。
6	朱勇	男	副主任 医师	上海市浦东新区疾病预防控制中心	项目技术指导，参加各阶段指标的讨论确定，征求意见稿、送审稿的编制。
7	李文捷	女	副研究员	中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所	参加各阶段指标的讨论确定，征求意见稿、送审稿的编制。
8	张宏群	男	副主任 医师/科长	盐城市疾病预防控制中心	项目技术指导，参与标准草案、征求意见稿、送审稿的修订审核。
9	睦国芳	男	副主任 医师/科长	丹阳市疾病预防控制中心	项目技术指导，参与企业现场调查与采样及数据分析。
10	蒋斌杰	男	主任医师/ 科长	常州市武进区疾病预防控制中心	项目技术指导，参与企业现场调查与采样。

## （四）起草过程

### 1、前期基础

（1）本课题主要成员和起草单位历年来承担国家标准制修订 50 多项。第一起草单位有国家卫生标准委员会委员 10 余名，并一直配合中国疾病预防控制中心推广卫生地方标准和团体标准工作，同时承担江苏省卫生标准化委员会秘书处和江苏省预防医学会标准委员会工作，积极推动江苏省卫生标准工作发展。近年发表过《六价铬致肺上皮细胞恶性转化的关键基因筛选——基于 GEO 数据库》、《1990 至 2019 年中国人群铬相关肺癌的疾病负担分析》、《中外工作场所六价铬化合物职业接触限值比较》等多篇相关论文。

（2）课题组在 2021 年获得了《工作场所空气中六价铬职业接触限值及测定方法》职业健康标准前期研究项目立项（20210103），并在 2022 年通过职业健康标委会验收。

（3）在前期制定 OEL 时，本课题组查阅了大量国内外相关文献，收集了六价铬的理化性质、毒理学、职业卫生学和对人体的危害等相关资料。项目组在 2021~2024 年持续选择了国内多家有代表性的六价铬生产及使用企业进行职业卫生现场调查、工作场所空气检测和生物监测以及员工的职业健康检查，并对接触六价铬的劳动者进行问卷调查。

### 2、项目启动

标准修订项目立项后，2024 年 6 月成立了由江苏省疾病预防控制中心（江苏省预防医学科学院）牵头，湖北省疾病预防控制中心、

昆山市疾病预防控制中心、重庆市疾病预防控制中心（重庆市预防医学科学院）、上海市浦东新区疾病预防控制中心、中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所、盐城市疾病预防控制中心、丹阳市疾病预防控制中心及常州市武进区疾病预防控制中心参加的标准修订工作项目组，制定标准修订工作方案，确定标准修订原则，明确具体技术路线，布置各参与单位具体分工和任务。

### 3、工作进程

#### （1）文献收集及综述

课题组收集六价铬理化性质、工业用途、生产及使用状况、工艺流程和接触人数等文献资料，了解六价铬的毒性作用、毒作用机制及靶器官和在不同作用水平的机体反应资料，对比不同国家、组织对于六价铬职业接触限值的规定及其制定依据。

#### （2）职业卫生学、职业病流行病学调查

采用横断面调查，了解分析六价铬相关行业和企业员工接触水平的基线情况。调研我国六价铬生产、使用企业的行业和地区分布以及其产量、用量等具体情况，掌握工作场所空气中六价铬暴露程度现状。选择国内最具规模的六价铬生产企业 2 家（重庆、湖北）、六价铬使用企业 5-6 家（江苏）开展职业卫生调查，了解两类企业的生产工艺流程、劳动条件以及劳动者实际接触时间、作业方式和现有的防护措施、个人防护用品佩戴情况等。收集两类企业的工作场所空气检测资料，掌握浓度变化的时空规律，并开展实地检测。总计采集定点检测样本 118 份，个体检测样本 144 份。

收集接触六价铬劳动者职业健康检查资料及历年定期职业健康监护资料、急性及慢性职业中毒资料、与工作有关的缺勤资料、生育资料、死亡登记资料等；收集劳动者短时间吸入高浓度（设备检修或事故泄露）六价铬而发生的急性职业中毒，或长期吸入低浓度的六价铬所致慢性中毒的临床资料；收集及测定工人历年职业健康检查资料中的尿铬（反映工人近期铬暴露的水平）及全血铬（反映暴露的总铬水平）浓度情况。针对六价铬暴露工人开展问卷调查，建立暴露-对照研究队列，纳入研究人员共计 1121 人。收集入组人员健康检查资料及生物样本开展分析，检测血样 995 份，尿样 956 份。

### （3）六价铬职业接触限值推断

分析关键健康效应指标和暴露水平之间的剂量-反应关系；同时结合毒理学公式及 95%医学参考值上限等方法对空气中六价铬 OEL 及生物样本中总铬 BEL 予以推导，得到六价铬接触限值及生物限值调整的大致合理范围。

## 4、文本修改过程

### （1）起草初稿

2024 年 10 月课题组召开主要参与单位工作讨论会，会议对标准修订任务进行了明确分工。2025 年 4 月项目组对收集的各类资料和现场调查、检测及实验室测定数据进行讨论，会后对课题组成员提交的各类资料和提出的讨论结果整理汇总。4 月 30 日完成修订初稿。

### （2）专家讨论

(3) 社会征求意见及处理结果

(4) 标委会委员意见及处理情况

(5) 专家咨询会

(6) 卫生标准网征求意见

2025 年 X 月 XX 日起在卫生标准网面向全国公众广泛征求意见。

(7) 标委会预审会议意见及处理情况

(8) 标准审查结果及审查意见处理情况

## 二、标准编制原则、技术路线、各项技术内容的依据、修订前后技术内容对比

### (一) 标准编制原则

本标准对工作场所空气中六价铬及其化合物职业接触限值的修订，首要原则是遵循《中华人民共和国职业病防治法》及其配套规章、国家职业卫生标准；其次是标准的科学性，技术原则、方法和原理主要依据 GBZ/T 210.1；综合分析及整理我国当前工作场所中六价铬暴露水平、六价铬接触后引起的不良健康效应及致癌性等资料，



参考国内外有关工作场所铬及其化合物职业接触限值相关标准，提出保护我国职业接触六价铬人群的职业接触限值建议值；第三是兼顾标准的可行性，项目工作过程中收集了典型六价铬企业职业卫生现场监测数据及接害劳动者职业监护数据，数据表明在目前的工业水平及防护条件下，工作场所六价铬的暴露水平基本可以控制在较低程度，因而限值标准建议修订值低于现有限值，给用人单位职业卫生工程防护、职业健康保护提出更高要求的同时，也从侧面反映了近年来职业病防治、职业健康保护取得的显著成效。

(二) 技术路线

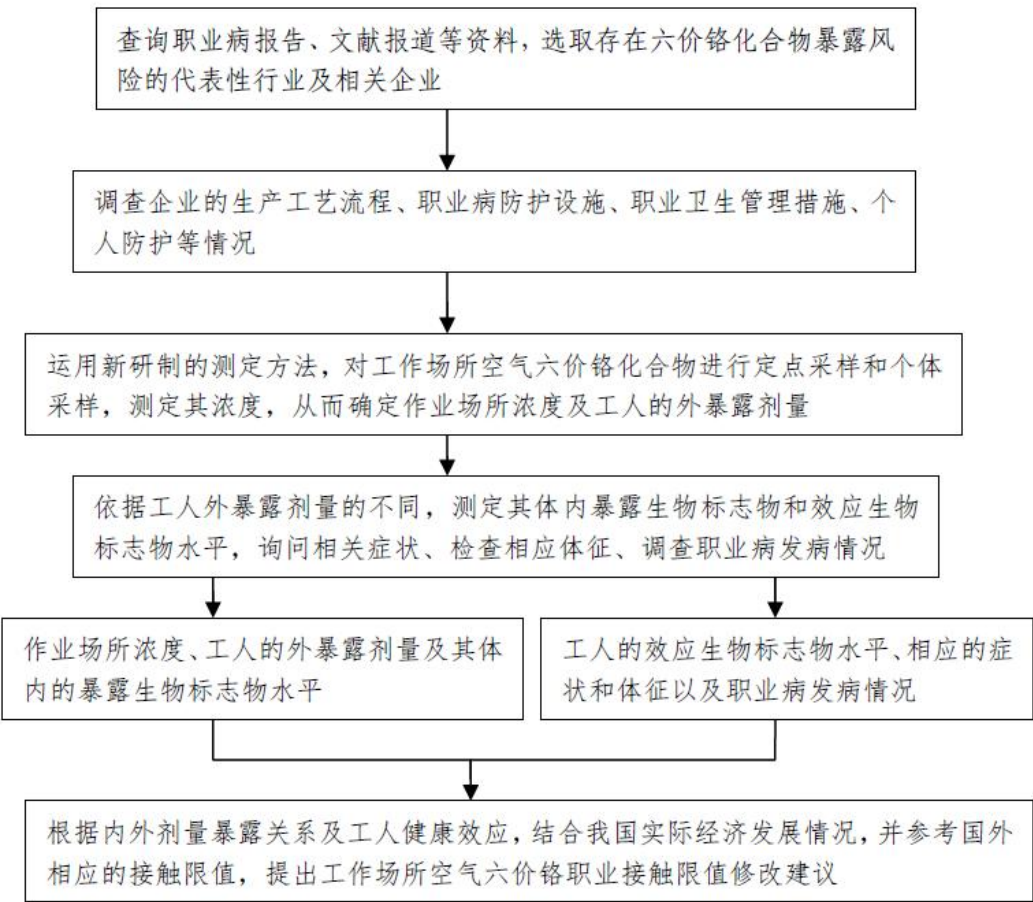


图 1 修订六价铬职业接触限值的技术路线

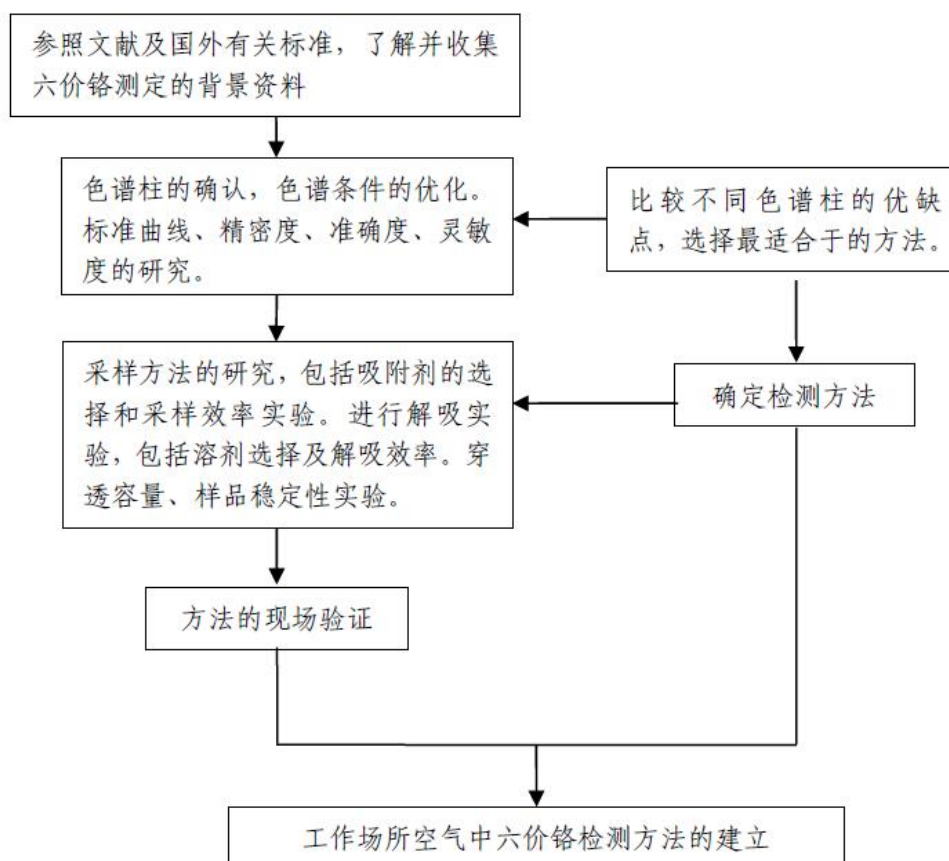


图2 修订六价铬检测方法的技术路线

### (三) 各项技术内容的依据

#### 1、铬的化学和物理特性

铬（Chromium, Cr）为银白色的硬性金属，质硬而脆，具有抗腐蚀作用[1]。作为一种金属元素，铬有几种价态，包括  $\text{Cr}^4$ 、 $\text{Cr}^2$  一直到  $\text{Cr}^{+6}$ 。铬及其化合物在地壳中分布很广，常见铬的价态有二价 [ $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Cr}(\text{II})$ ]、三价 [ $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Cr}(\text{III})$ ] 和六价 [ $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Cr}(\text{VI})$ ]，铬的二价化合物都不稳定，三价铬化合物在空气氧化下会慢慢地转变为六价铬化合物，因此，在自然界，铬以三价铬和六价铬的氧化态存在。其中三价铬是人体必需的微量元素之一，与镁离子等可激活磷酸葡

葡萄糖变位酶、红细胞色素体系、琥珀酸脱氢酶、凝乳酶、胰蛋白酶，具有重要的生理功能，只有在大剂量下才可产生有害效应，而且其毒性要远低于六价铬（低大约 100 倍）[2,3]。

## 2、六价铬的主要用途、职业暴露来源及主要健康影响

六价铬化合物是我国主要的职业危害因素。六价铬化合物有铬酸酐（ $\text{CrO}_3$ ）、铬酸（ $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ）、铬酸盐（ $\text{CrO}_4^{2-}$ ）和重铬酸盐（ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ），其中铬酸盐和重铬酸盐主要为钾、钠、锂、铜、镁、锌、钙、钡、锶等金属的铬酸盐和重铬酸盐[4]。工人在生产和使用六价铬化合物的过程中可暴露于六价铬。我国可能暴露于六价铬化合物的作业主要有铬矿的开采、冶炼、铬盐的制造、电镀、金属加工、制革、油漆、颜料、皮革鞣制、印染工业等。

职业暴露六价铬化合物的途径主要是通过呼吸道吸收，经皮肤途径有一定的吸收、且可引起局部皮肤的损害，经消化道途径主要是由于沉积在呼吸道的铬经过咽部吞咽进入消化道，但由此途径被吸收的量很小[5]。

六价铬对工人健康的影响主要表现为致癌效应和非致癌效应。六价铬化合物为人类确认致癌物，可引起肺癌，铬酸盐生产工人肺癌为我国法定职业病[6]。非致癌作用主要包括如下方面：

（1）对呼吸系统的刺激、腐蚀作用：可表现为鼻出血、流涕、鼻痒、鼻酸、鼻粘膜萎缩、鼻中隔穿孔和溃疡、气管炎、尘肺、呼吸功能减低、肺炎等。铬鼻病是指由于职业暴露六价铬化合物而引

起的鼻中隔及鼻甲粘膜糜烂、溃疡、鼻中隔软骨部穿孔等改变，是我国的法定职业病[7]。

(2) 对皮肤的刺激、腐蚀、致敏作用：六价铬化合物为皮肤刺激物和皮肤致敏物，可引起刺激性皮炎和过敏性皮炎，六价铬化合物引起的皮炎是我国的法定职业病；由于皮炎而引起的皮肤溃疡称作铬溃疡，也是我国的法定职业病[8]。

(3) 对肝脏和肾脏的急、慢性损伤：可引起肝、肾功能的异常，急性中毒时可引起肾脏功能衰竭[9]。

(4) 遗传损伤：可引起作业工人外周血淋巴细胞微核率增高、染色体畸变发生率增高、血或尿液中 8-羟基脱氧鸟嘌呤 (8-OH dG) 含量增高[10]。

(5) 氧化应激损伤：作业工人外周血丙二醛、超氧化物歧化酶 (Superoxide Dismutase, SOD) 等改变[11]。

### 3、职业流行病学研究

21 世纪以来，国内外先后开展过多项关于六价铬化合物暴露与工人健康关系的职业流行病学研究。美国的一项回顾性队列研究对位于北卡罗莱纳州海恩堡市的一家铬酸盐生产工厂开展了职业流行病学研究，调查了 398 名工人的六价铬暴露水平，六价铬暴露的 8 小时时间加权平均浓度 (TWA-8h) 从低于检测限值到  $0.289 \text{ mg/m}^3$  之间不等。Gibb 等人在 1 家位于美国马里兰州的铬酸盐生产工厂开展了职业流行病学研究，估计 2357 名参与调查的男性工人平均六价铬暴露的时间加权平均浓度为  $0.043 \text{ mg/m}^3$  [12]。Lindberg 和

Hedenstierna 在瑞典一家镀铬厂开展了职业流行病学研究，调查了 46 名工人的六价铬接触情况。所有工人的 8 小时时间加权平均浓度（TWA-8h）范围为小于  $0.002 \text{ mg/m}^3$  到  $0.020 \text{ mg/m}^3$ ，峰值浓度达到  $0.046 \text{ mg/m}^3$ [13]。铬酸盐生产工人生殖结局调查协作组对全国 6 个地区的铬酸盐生产工厂进行了作业场所空气中铬浓度调查，结果显示 6 个工厂铬浓度均值为别为 0.107、0.191、0.203、0.302、0.440 和  $4.042 \text{ mg/m}^3$  [14]。薛娅等对常州市郊区 8 个电镀厂的 11 个代表性点位进行铬酸浓度测定，结果显示操作位的浓度均值为  $0.018 \text{ mg/m}^3$ ，最低时间加权平均浓度为  $0.011 \text{ mg/m}^3$ ，最高浓度为  $0.022 \text{ mg/m}^3$ ；休息位的浓度均值为  $0.016 \text{ mg/m}^3$ ，最低时间加权平均浓度为  $0.011 \text{ mg/m}^3$ ，最高浓度为  $0.022 \text{ mg/m}^3$ [15]。彭文彬等对 27 家以六价铬为生产原料的乡镇电镀企业的铬作业岗位进行了职业病危害调查。结果显示，镀铬作业空气中铬酸酸雾浓度均值为  $0.026 \text{ mg/m}^3$ ，峰值浓度为  $0.560 \text{ mg/m}^3$ ，而低铬纯化作业酸雾浓度均小于  $0.010 \text{ mg/m}^3$ [16]。

李洪等人基于我国 6 各地区 645 名已婚铬酸盐生产工人和 1594 名已婚对照的回顾性队列研究结果显示，铬酸盐生产男工妻子的自然流产发生率显著高于对照组。同时，该研究还发现，铬作业工人存在精子活率和精子数降低、精子生成减少、精浆锌含量降低以及促卵泡成熟激素增高等异常，提示六价铬暴露可能会对男性生殖系统产生影响[17]。陈琼宇报道了皮革鞣制工人接触六价铬可能导致子女智力发育水平减低，表现为应人能、应物能、言语能和动作能

等儿童智力发育各项指标的迟长率显著高于对照组[18]。全国铬酸盐生产工人恶性肿瘤发病情况调查协作组在对全国 7 个地区的 2545 名铬酸盐制造厂工人及 5197 名对照工人的全死因死亡、全恶性肿瘤、肺癌的发病和死亡情况进行了回顾性调查研究。结果表明，铬酸盐生产工人肺癌高发，男工肺癌的发病率和死亡率均显著高于对照男工，其中肺癌死亡率显著高于全国大城市和中等城市男性同年龄组人群的肺癌死亡率[19]。人群调查同时发现六价铬的职业暴露可引起肝脏病理形态学改变，以肝脏肿大最为明显，且肝脏肿大与工龄、尿铬工作场所中空气中铬浓度呈正相关[20]。郭心念等人选取某电镀厂 155 名六价铬职业暴露工人为研究对象，采用电感耦合等离子体质谱仪检测血铬水平，研究发现六价铬职业暴露可致细胞周期相关基因 CDK6 表达升高[21]。在职业性人群中，经呼吸道吸入六价铬增加了此类人群肺癌的患病风险，且研究结果表明六价铬的职业暴露与肺癌之间存在较强的剂量反应关系[22,23]。

#### 4、动物实验研究

众多学者应用很多不同的染毒条件和染毒途径，开展了六价铬化合物的动物实验。

##### （1）急性吸入毒性实验

铬酸钠、重铬酸钠、重铬酸钾及重铬酸铵的大鼠急性吸入毒性试验结果表明，雌性大鼠的  $LC_{50}$  的范围为 29-45mg Cr(VI)/m<sup>3</sup>，雄性大鼠的  $LC_{50}$  的范围为 33-82mg Cr(VI)/m<sup>3</sup>；雌性和雄性大鼠急性吸入三氧化铬的  $LC_{50}$  值分别为 87 和 137 mg Cr(VI)/m<sup>3</sup>；除铬酸钠外，大

多数六价铬化合物的致死效应表现为雌性大鼠比雄性大鼠更敏感；而铬酸钠的致死效应则在两类大鼠中无明显差异[24]。毒性效应表现为呼吸困难、呼吸系统刺激表现以及体重减低[25]。

## （2）亚慢性吸入实验

Glaser 等人开展雄性 Wistar 大鼠 Cr(VI)染毒实验[26]，采用全身染毒方式，吸入染毒浓度分别为 0、25、50、100、200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  的重铬酸钠气溶胶，每天 22h，每周 7 天，连续染毒 28 天或 90 天，每组大鼠 20 只。另外 10 只大鼠染毒 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  的浓度 90 天，然后不染毒观察 2 个月，之后处死。气溶胶颗粒的质量中值直径（Mass median diameter, MMD）均值为 0.2  $\mu\text{m}$ 。200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、染毒 90 天组的大鼠血清甘油三酯、磷脂含量、经有丝分裂原刺激的脾脏 T 淋巴细胞数量均值显著增高（ $P<0.05$ ）；50 和 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  组的血清总免疫球蛋白显著增高（ $P<0.01$ ）。为了进一步研究对体液免疫的影响，每组中的一半动物在处死前 4 天用绵羊红细胞进行免疫。25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和更高剂量组的 B 淋巴细胞 IgM 初级抗体反应显著增高（ $P<0.05$ ）。与对照组相比，90 天、200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  组的 Con A 刺激的 T 淋巴细胞增殖反应显著增高（ $P<0.05$ ）。与对照组相比，仅 50 和 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  染毒浓度、90 天染毒组的巨噬细胞数显著减低。50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  浓度、28 天染毒组和 25/50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  染毒浓度、90 天染毒组的肺泡巨噬细胞吞噬作用显著增加（ $P<0.001$ ）。与对照组相比，200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、90 天组的吞噬作用显著减低。一组大鼠染毒 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  共 42 天、对照组大鼠应用氧化铁颗

粒进行急性攻击来研究在攻击后不染毒 49 天后肺的清除速率。与对照组相比，氧化铁的清除速率以双指数的方式显著地、逐渐地减低。

Glaser 同时研究了动物染毒重铬酸钠气溶胶后的肺脏毒性。每组 30 只雄性大鼠，分别染毒浓度为 0、50、100、200 或 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  的六价铬，每天 22h，每周 7 天，染毒 30 天或 90 天，之后是 30 天的不染毒的恢复期。空气质量动力学直径中位数（MMAD）为 0.28-0.39  $\mu\text{m}$ 。分别在实验的 30、90 和 120 天处死 10 只动物。仅有的毒性表现是 200 和 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  组出现了阻塞性呼吸困难。200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  组在 30 天时体重增长显著减低，400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  组在 30、90、120 天的间隔内体重也有类似改变。4 个染毒组在 30 和 90 天的时间间隔内白细胞数显著增加，但白细胞数在 30 天的无染毒恢复后有回到了对照组水平。肺脏参数在 30 天和 90 天的吸入染毒后都有剂量依赖性显著增高。未获得无可见有害作用水平（NOAEL）。

支气管肺泡灌洗（Bronchoalveolar Lavage, BAL）可提供这些大鼠重铬酸钠染毒后肺刺激的信息，在 30 天时增高的总蛋白水平在 90 天和 120 天内逐渐减低，但仍然高于对照组水平。肺泡的血管完整性受到了损害，这是因为所有染毒组的白蛋白水平都增高，在恢复期后只有 200 和 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  组的白蛋白水平还维持在对照组水平之上。通过测定胞浆乳酸脱氢酶和溶酶体  $\beta$ -葡萄糖醛酸酶来测定肺细胞毒性，发现重铬酸盐染毒后细胞毒性增加、但在染毒后观察期恢复到了正常。单核巨噬细胞占总 BAL 细胞的 90%，两个最高剂量组在染毒期间均最高、但在恢复期恢复到了正常。与对照组细胞相比，



这些巨噬细胞具有较高的细胞分裂速率、有时是多个核且个儿更大。重铬酸钠染毒在包括恢复期在内的实验过程中引起了 100、200 和 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  组动物的肺脏重量显著增加。肺组织的组织病理学检查表明在 30 天时各染毒组出现了支气管肺泡早期增生，仅 200 和 400  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  染毒组在 120 天时仍然有较低的增生。50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  以上剂量组的动物在 30 天观察到了早期的肺纤维化改变，这在实验后期未观察到。各染毒组在整个实验期间组织细胞增生持续存在。

### (3) 慢性吸入实验

Adachi 等人的研究中[27]，采用 50 只雌性 ICR/JCL 小鼠，利用浓度为 3.63  $\text{mg}/\text{m}^3$  的铬酸雾（85%的粒径小于 5 $\mu\text{m}$ ）进行染毒，每天 30min，每周 2 天，共染毒 12 个月，之后是 6 个月的无染毒的恢复期。染毒 26 周后呼吸道出现了增殖性改变。染毒 9 周后鼻中隔出现了针孔大小的穿孔。将染毒动物在实验连续各阶段的下列所述的组织病理学改变的发生率进行比较，除了在 78 周处死时出现了 2 例肺腺瘤外，其在 40-61 周的改变与 62-78 周基本类似。48 只染毒动物中，鼻中隔穿孔 6 例、气管上皮增生 43 例、支气管上皮增生 19 例、肺气肿 11 例、腺瘤上皮化生 3 例、腺瘤 5 例、肺腺癌 2 例。20 只对照组动物病变发生率为：肺气肿 1 例、腺瘤上皮化生 1 例、腺瘤 2 例。另一组 43 只雌性 C57BL 小鼠染毒浓度为 1.81  $\text{mg}/\text{m}^3$  的铬酸雾（85%的粒径小于 5 $\mu\text{m}$ ），每天 2h，每周 2 天，共染毒 12 个月，之后是 6 个月的无染毒的恢复期。在 12 个月时处死 23 只动物，观察到了如下非肿瘤组织病理学改变：鼻腔穿孔 3 例、气管增生 1 例、

肺气肿 9 例、肺腺瘤化生 4 例；剩余的 20 只动物最后在 18 个月时处死，出现了如下改变：鼻中隔穿孔 3 例、乳头状瘤 6 例、喉/气管增生 4 例、肺气肿 11 例、腺瘤化生 5 例、肺腺瘤 1 例。对照组动物在 78 周处死时仅出现了 2 例肺气肿和 1 例肺化生。

#### （4）气管内注入实验

Steinhoff 的实验中[28]，Sprague-Dawley 大鼠每周气管内滴注等剂量的重铬酸钠：以 0.01、0.05 或 0.25mg/kg 的剂量每周连续 5 天滴注，或者以 0.05、0.25 或 1.25 mg/kg 的剂量每周滴注 1 次。每组有雄性和雌性大鼠各 40 只。未染毒或滴注生理盐水的组为阴性对照组。1.25 mg/kg、每周滴注 1 次组雄性大鼠的体重增长被抑制。染毒引起的非肿瘤性和肿瘤性病变仅见于肺脏。非肿瘤性病变主要见于最大耐受刺激浓度的高剂量组、而不是依赖于总染毒剂量。非肿瘤性肺部病变主要发生于最高剂量组，表现为纤维化区域内含有残存的、变形的支气管腔或含有肺泡巨噬细胞的细胞炎性灶、增生的上皮、慢性炎症性肺泡隔增厚及肺不张。肿瘤性病变为非致命的肺肿瘤。1.25 mg/kg、每周滴注 1 次组的 14 只大鼠的肿瘤发生数明显增多 ( $P<0.01$ )，包括 12 例良性支气管肺泡腺瘤和 8 例恶性肿瘤（2 例支气管肺泡腺瘤和 6 例鳞状细胞癌）。在 0.25 mg/kg、每周滴注 1 次组仅发现 1 例另外的肿瘤、1 例支气管肺泡腺瘤。

#### （5）支气管内染毒研究

Levy 开展了一项在 Porton-Wistar 大鼠支气管内植入 20 种含铬物质的为期 2 年的实验[29]。染毒组含雄性和雌性大鼠各 50 只。将

一个小的含有 2mg 胆固醇和受试物的带钩的不锈钢金属网筐插入每只动物的左侧支气管内。2 个阳性对照组植入 20-甲基胆蒽或铬酸钙丸剂。阴性对照组植入胆固醇丸剂。肺组织病理学是主要的观察指标。肺和支气管出现了炎性和化生改变，仅植入的空白组发现了支气管的高度刺激。整个实验共发生了 172 例肿瘤，其中在最后处死时仅发现了 18 例肿瘤。几乎所有肿瘤都是大支气管角质化鳞状细胞癌，发生在左肺的大部分区域，是大多数动物肿瘤死亡的原因。作者指出，在 500 例实验室的历史对照中，未发现鳞状细胞癌发生。

#### （6）生殖毒性实验

Kanojia 等人开展了六价铬暴露对大鼠胚胎毒性的研究[30,31]，大鼠在孕前通过饮用水暴露于六价铬（以重铬酸钾形式，浓度分别为 250、500 和 750 ppm）后，表现出胚胎毒性和胎儿毒性效应，具体表现为着床数量和活胎数量显著减少。同时观察到六价铬处理组母体的吸收胎数量、着床前及着床后丢失率增加。未发现显著的内脏异常，但胸腹部皮下出血斑显著增多。六价铬处理组母体胎儿出现颅顶骨、顶间骨及尾椎骨骨化程度降低的骨骼异常。500 ppm 和 750 ppm 剂量组中血液、胎盘及胎儿的铬含量显著升高。六价铬暴露后动情周期持续时间发生显著改变。研究表明，与前期小鼠实验数据相比，六价铬对大鼠的毒性程度较低。

为评估较低浓度下的六价铬影响，Chad 等人将 B6C3F1 小鼠连续暴露于含有 0.1–150 ppm 六价铬的饮用水中 90 天[32]，卵巢卵泡计数、分化及退化评估均自每第 10 张连续切片中进行。研究表明，

在任何暴露组中，卵巢卵泡计数、分化及闭锁率均未发生改变。所有评估的生殖器官或腺体均未出现肉眼或显微结构的明显变化。卵泡相关效应的未观察到不良反应水平（NOAEL）为 150 ppm。

在六价铬对雄性大鼠生殖功能影响研究中[33]，雄性 Wistar 大鼠每天连续十五天接受每天腹腔内注射重铬酸钾（1 或 2 mg/kg 体重）。铬处理后，雄性大鼠出现了睾丸重量减少、精液囊泡和前列腺体重增加等现象。此外，在铬暴露的大鼠中检测到了血液和睾丸铬水平的剂量依赖性增加、促卵泡激素（Follicle-Stimulating Hormone, FSH）的增加以及黄体生成素（Luteinizing Hormone, LH）和睾丸激素血清水平的降低。与对照组相比，实验组大鼠中发现了精子运动的降低和附子精子的数量以及精子异常率的增加。在接受较高铬剂量的大鼠中，组织学图像呈现出大量增加的囊泡和前列腺分泌物的区域。精液囊泡的粘膜隐窝和前列腺的典型起伏发生了改变。结果表明，重铬酸钾的亚急性治疗促进了生殖系统的毒性并影响成年雄性大鼠的睾丸功能。

加利福尼亚环境保护局（EPA）环境健康危害评估办公室（OEHHA）认为六价铬化合物“已经被通过符合规范要求的实验而得出的科学有效的实验结果证明了可引起发育毒性、雄性生殖毒性和雌性生殖毒性”[34]。

#### （7）动物经皮染毒实验（刺激性和致敏性）

Mali 的实验表明，15 只豚鼠皮下注射 0.5 mg 重铬酸钾/弗氏佐剂,注射 2 次之间间隔 1 周，其中 13 只豚鼠出现了皮肤过敏[35]。

Gad 等采用标准经皮 LD50 试验评估了铬酸钠、重铬酸钠、重铬酸钾和重铬铵对新西兰白兔的急性毒性[36]。除铬酸钠仅测试 1.5 和 2.0 g/kg 两个剂量外，其余盐类均设置 1.0、1.5 和 2.0 g/kg 三个剂量组。结果显示：雄性兔经皮 LD50 均值为 0.96 g/kg（标准差=0.19，重铬酸钠）至 1.86 g/kg（标准差=0.35，重铬铵）；雌性兔则为 1.03 g/kg（标准差=0.15，重铬酸钠）至 1.73 g/kg（标准差=0.28，铬酸钠）。当四种盐类以生理盐水湿润并封闭接触皮肤 4 小时后，均引发显著刺激反应；若封闭接触兔背部皮肤 24 小时，则会造成不可逆的皮肤损伤。

Liu 应用顺磁共振光谱学证明了重铬酸钠水溶液在 Wistar 大鼠皮肤的还原反应[37]。在染毒重铬酸钠之前，用医用胶带擦拭 10 次以去除角质层，可增加六价铬形成和还原的速率。

#### （8）遗传毒性

很多短期致突变试验的结果表明，六价铬可引起各种类型的遗传损伤，这包括对 DNA 产生损伤、以及在 DNA 转录过程中结合到核酸序列中。在缺乏外源性代谢活化系统的情况下，六价铬可引起细菌发生突变。在体外和体内哺乳动物细胞试验中，六价铬也具有致突变作用。六价铬可引起体外哺乳动物细胞发生染色体畸变和姐妹染色单体交换，但这些作用仅出现在很高的染毒剂量，可能属于非特异性毒性作用。六价铬可引起小鼠体内形成微核。重铬酸钾可在小鼠体内引起显性致死突变[38]。

## 5、工作场所空气中六价铬暴露水平现况

我们收集了广东全省 1405 家涉六价铬企业现场监测的数据。按照建设项目职业病危害风险分类管理目录进行分类，其中制造业 1256 家，占比超过 90%，具体行业分布见图 3。

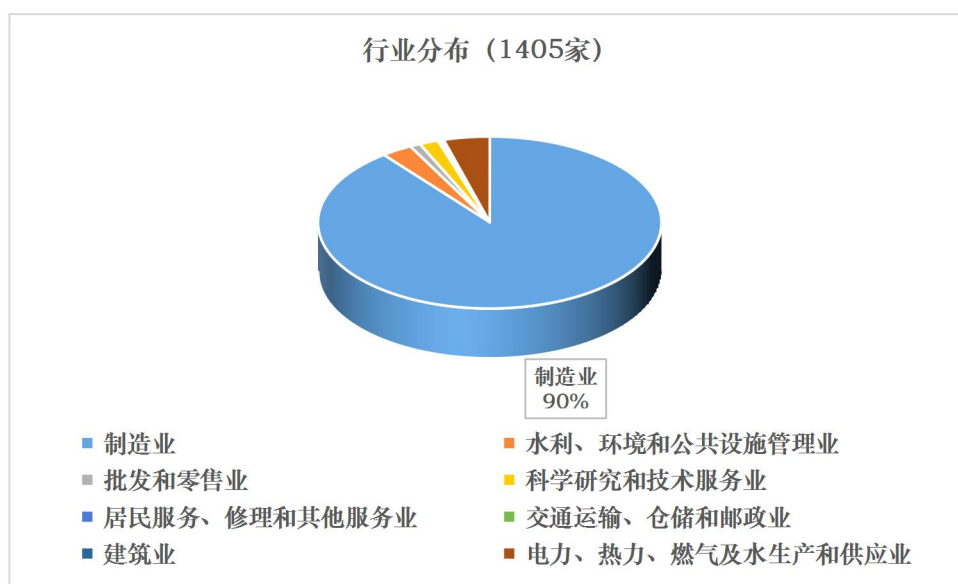


图 3 涉及六价铬企业的行业分布

所有岗位六价铬接触水平处于 $<0.0001 \text{ mg/m}^3 \sim 0.083 \text{ mg/m}^3$ 之间。按照行业大类，我们将六价铬 TWA 数值（中位数）进行排序，结果见图 4，可见六价铬平均暴露水平在行业大类的分布处于 $0.0055 \text{ mg/m}^3 \sim 0.014 \text{ mg/m}^3$ 之间，未超过当前 $0.05 \text{ mg/m}^3$ 的接触限值，暴露水平最高的 3 大行业企业占比仅为 1.5%；随后依据企业所属的细分行业实施归类，并将六价铬 TWA 水平（中位数）据此进行排列，其中由高至低前十位企业均属于制造业，占比仅为 4.7%，具体结果见图 5，可见六价铬平均暴露水平在细分行业前十位的分布处于 $0.0163 \text{ mg/m}^3 \sim 0.0284 \text{ mg/m}^3$ 之间，亦未超过当前 $0.05 \text{ mg/m}^3$ 的接触限值。

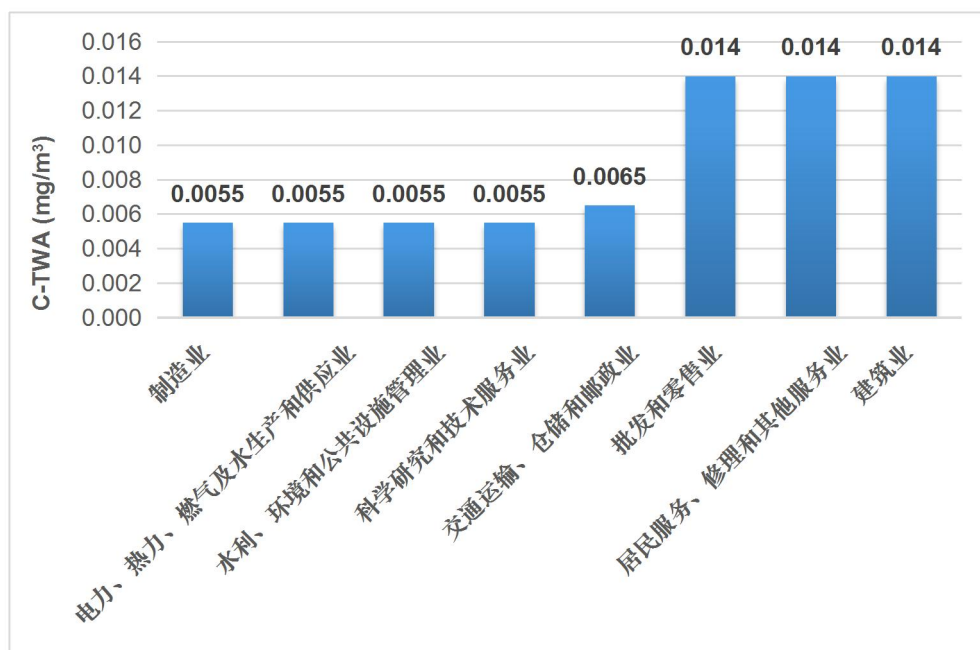


图 4 六价铬平均暴露水平在行业大类中的分布

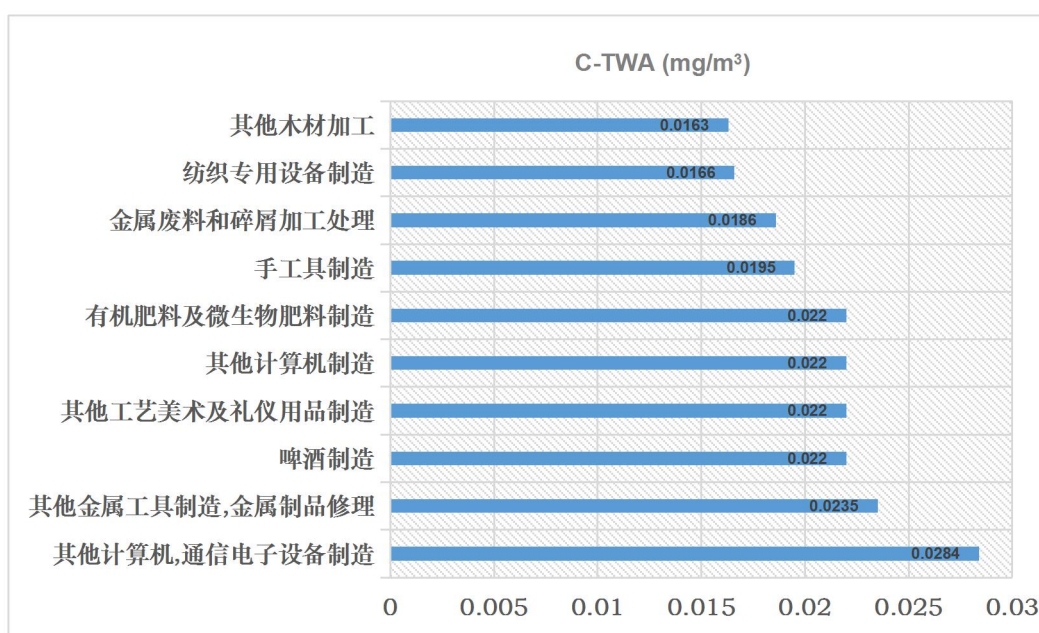


图 5 六价铬平均暴露水平在细分行业中的分布

## 6、工作场所空气中六价铬检测情况

选取江苏省常州市 3 家、镇江市 2 家、盐城市 1 家金属表面加工与电镀企业以及重庆市潼南区及湖北省黄石市各 1 家铬酸盐生产企业作为研究场所。纳入的企业从事六价铬使用或生产均已超过 10 年，产品主要销往国内机加工企业及出口多个国家。同时选取在当地体检机构参加日常健康体检的人员 70 名作为对照组，对照组基本情况与接触组相匹配，无职业化学毒物接触史。

本次现场调查分为人群基本信息收集、定点采样和个体采样、健康监护资料收集三个部分。首先了解生产六价铬车间的工艺流程和生产布局、劳动定员和岗位设置、作息制度、职业病防护设施及个人防护用品。根据现场调查及工艺流程分析，确认检测的岗位、检测点，使用个体、定点相结合的方式对工作场所空气中六价铬浓度进行检测。定点检测时每个点 2~3 个样品，选择工人停留时间较长或空气中六价铬浓度较高的点；个体检测时，每个岗位应测尽测。在企业年度职业健康体检时，对工人进行结构式问卷调查，主要内容包括人口学信息、一般职业史（职业病史）、呼吸道及皮肤病史、是否有基础疾患（慢性病）等。

### （1）现场样品采集方法

定点采样：采用 Gilian GilAir Plus 空气采样仪，采样端连接有 PVC 滤膜，以 4.0 L/min 流量采集 15 min 空气样品。

个体采样：在告知工厂员工本次课题主要内容并取得知情同意后，对接触六价铬主要岗位全部员工进行个体采样。采用 Casella



APEX2 空气采样器，采样端连接有 PVC 滤膜，于工人上班时开始佩戴采样器，采样头置于工人呼吸带，并尽可能减少对工人工作的影响，保证工人正常作业，从而减小因佩戴仪器而造成的偏倚，同时本次调查人员还在采样间期，巡查工人佩戴仪器的依从性，避免出现工人中途拒绝佩戴的现象，保证采样质量。本次个体采样设置流量为 2.0 L/min，总采样时间 8h。

采样后，取下 PVC 滤膜，包裹密封后，置清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存 30 d。

## （2）健康检查

在开展健康检查过程中，我们对工人解释了研究目的和检查中可能出现的各种情况，并获得了工人签字的知情同意书。问卷调查包括年龄、吸烟、饮酒、教育程度、疾病史、工作时间、既往化学品接触史等个人信息。查体部分重点是五官科检查，包括鼻外形、鼻粘膜、鼻中隔、鼻窦等。血液及生化学检查包括（1）血常规：红细胞计数(RBC)，血红蛋白(Hb)，红细胞压积(MCV)，白细胞计数(WBC)，血小板计数(Plt)；（2）血液生化：总蛋白（TP，双缩脲法），总胆固醇（T-cho1，酶法），谷草转氨酶（GOT，UV 法），谷丙转氨酶（GPT，UV 法）， $\gamma$ -谷氨酰转移酶（ $\gamma$ -GTP，1- $\gamma$ -谷氨酰-3-羧基-4-硝基苯胺底物法），血清肌酐（Cr，碱性苦味酸法）等。

## （3）调查结果

### ①调查企业现场情况

1) 常州欣发表面处理有限公司主要从事来件的电镀加工，涉及

镀铬的车间有 6 个，调查时执行工作任务的为 1 号车间。该车间分上下两层，二层对镀件进行除油等前处理，一层设置长型镀槽，为主要电镀场所。员工数量不多，一人从事多个岗位。其主要工艺过程如下：

**除油→ 除锈 → 回收→ 清洗→ 钝化→ 清洗→ 烘干→ 成品**

2) 武进政平表面处理有限公司主要生产工艺与常州欣发公司基本相同。

3) 江苏恒立液压股份有限公司主要从事大型工程机械油缸生产，年产液压油缸 50 万根左右，主要化学原辅料中铬酐（三氧化铬， $\text{CrO}_3$ ）年使用量为 50t。其电镀产线分工明确，包括镀前抛光、上挂、下挂、清洗等。电镀线主要生产工艺过程如下：

**原材料→ 机加工 → 焊接 → 涂装 → 电镀 → 包装**

4) 重庆民丰化工有限责任公司主要从事铬盐系列产品的生产与销售，主要产品有工业重铬酸钠、工业铬酸酐、工业三氧化二铬、铬粉、工业硫化钠、氢氧化铬、维生素 K3 等系列产品。其铬盐生产总工艺流程如下：

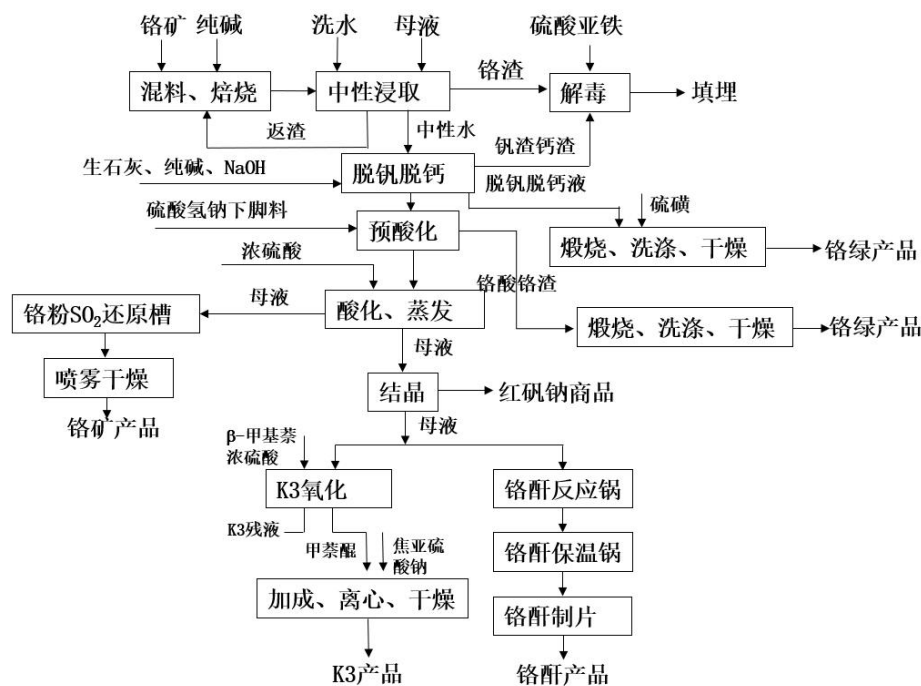


图 6 重庆民丰化工铬盐生产总工艺流程图

5) 湖北振华化学股份有限公司主要生产红矾钠、铬酸酐、碱式硫酸铬、氧化铬绿、芒硝。生产工艺过程简要描述如下：将原料（铬铁矿、纯碱、返渣）按一定配比与回收窑灰一起混合后送入回转窑焙烧后产生铬酸钠，经过多级浸取与中和得到无铝的铬酸钠中性溶液，铬酸钠酸化转化为红矾钠。在此过程中，析出的副产品铝泥和硫酸钠进入综合车间制取无水硫酸钠和氢氧化铝。二次蒸发后的母液与硫酸铵一定比例与反应釜中进行反应，可制得铬酸酐，铬酸酐置于反射炉内可加热分解生产另外一种产品——氧化铬绿。产品红矾钠还可与二氧化硫、水合铬酸铬、铝泥发生氧化还原反应，转变为碱式硫酸铬。生产流程见图 7。

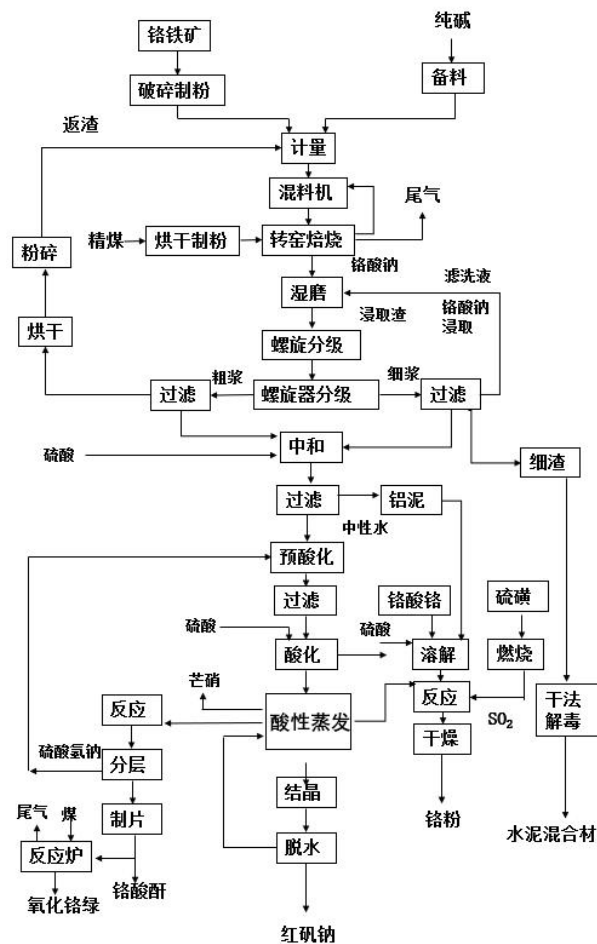


图 7 湖北振华生产总工艺流程图

## ②工作场所空气中六价铬检测结果

### 1) 定点采样结果

本次定点检测采用主动式 GilAir Plus 采样器收集车间空气，从下表可见，本次检测到车间六价铬最高的浓度为  $313.353 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，出现在重庆民丰公司铬酸酐车间制片岗位的操作平台。此处的作业，工人直接接触成品铬酐，较长时间暴露于高浓度的  $\text{CrO}_3$  环境下。此次定点检测六价铬结果的中位数为  $2.959 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

表2 各企业车间六价铬定点检测结果

企业名称	车间	岗位	采样地点	平均浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
常州欣发	电镀	3#车间 电镀	电镀槽（二层）	5.918
		3#车间 挂件	挂件区（一层）	4.866

企业名称	车间	岗位	采样地点	平均浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
武进政平	电镀	2号车间	电镀槽操作位	0.366
		3号车间	电镀槽操作位	0.297
		污水处理岗	污水处理站	0.129
江苏恒立	电镀线	MK1 线下挂岗位	下挂操作位	1.783
		MK2 线下挂岗位	下挂操作位	4.339
		MK1 线	电镀槽	17.481
		MK2 线	电镀槽	17.707
		MK3 线下挂岗位	下挂操作位	9.197
		MK3 线	电镀槽	21.784
			处理间	2.014
		污水处理岗位	休息室	0.891
			投料处	18.178
重庆民丰	铬酸钠	煅烧巡检	窑头	0.609
		干燥	B 渣干燥窑头	6.141
		原料库	上料点	3.230
		浸取	B 浸取平台	30.939
		解毒	解毒带滤机旁	2.601
	红矾钠	蒸发	三楼平台	1.140
		结晶包装	一楼接包	1.159
		二次蒸发	供料槽	0.656
		蒸发/结晶	溶液储槽	3.840
		酸化	操作平台	0.458
		脱钒脱钙	操作平台	2.935
	铬酸酐	包装	包装机 1#	5.940
		制片	操作平台	313.353
		司炉	操作平台	13.607
		配料	操作平台	15.184
		看料	操作平台	10.966
	铬粉铬绿	铬绿洗涤	压滤机处	4.476
		铬绿破碎包装	包装机处	1.008
		铬绿还原	A 还原罐处	2.480
		铬粉包装	包装机处	1.549
		铬粉熔硫	转料槽处	2.542

企业名称	车间	岗位	采样地点	平均浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
	维 生 素 K3	精干包	洁净厂房内	2.952
		离心岗位	MNB 离心机处	2.487
		投料岗位	反应釜处	2.966
湖北振华	K3 合成厂 房	包装	包装工位	4.814
		还原反应	还原反应工位	1.069
	铬酐车间	下料	下料点位	12.632
		装卸	装卸点位	3.340
	制造车间	成品包装	成品包装	18.271
		列文排硝	列文排硝	0.718
		列文清理	列文清理	5.230
		60° 带滤机	60° 带滤机	2.650
		成品 70° 带滤机	成品 70° 带滤机	18.251
		除钒打浆	除钒打浆	17.480
		除钙打浆	除钙打浆	0.481
		反应-铬酸铬	反应-铬酸铬	1.002
		中和反应-处理过滤	中和反应-处理过滤	8.609
	焙烧车间	浸取	浸取槽	9.720

## 2) 个体采样结果

本次个体检测采用主动式 APEX2 采样器收集车间空气，从下表可见，本次检测到车间六价铬最高的浓度为  $38.225 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，出现在江苏科越环保有限公司的镀铬岗位。

表3 各企业车间六价铬个体检测结果

企业名称	车间	岗位	浓度范围( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	中位数( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
常州欣发	电镀	拉镀部 下管	0.536	0.536
		硬铬部 镀铬	0.339	0.339
		镀铬部 管理	0.352	0.352
		4#车间 电镀工	0.427	0.427
武进政平	电镀	镀铬线 操作工	0.132~0.477	0.321
		镀铬线 装卸	0.007~0.342	0.175
		镀铬线 勤杂	0.093~0.346	0.207
		镀铬线 运输	0.135~0.277	0.206

企业名称	车间	岗位	浓度范围( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	中位数( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
		镀镍线 装卸	0.016~0.109	0.061
江苏恒立	电镀线	电镀 1、2 线 班长	8.068	8.068
		电镀 1 线 班长	9.923	9.923
		电镀 1 线 电镀	3.004	3.004
		电镀 1 线 多能工	0.004	0.004
		电镀 1 线 清洗	2.934~11.356	4.015
		电镀 1 线 上挂	9.523	9.523
		电镀 1 线 退镀	3.444	3.444
		电镀 1 线 下挂	4.337~9.798	7.068
		电镀 2 线 镀前抛光	5.424	5.424
		电镀 2 线 清洗	4.541~6.155	4.868
		电镀 2 线 上挂	6.890	6.890
		电镀 3 线 班长	5.985	5.985
		电镀 3 线 镀前抛光	5.785	5.785
		电镀 3 线 清洗	5.363~7.158	5.668
		电镀 3 线 上挂	7.065~7.276	7.171
		电镀 3 线 湿抛	7.558	7.558
		电镀 3 线 下挂	7.672~8.083	7.878
		电镀科 电镀工	2.499	2.499
		电镀科 多能工	2.288	2.288
重庆民丰	铬酸钠车间	煅烧工段 巡检	0.348~1.027	0.602
		浸取工段 巡检	2.125~7.344	4.735
		铬酸钠 配料	0.499	0.499
		铬渣解毒 操作	0.601~1.274	0.938
		原料干燥 巡检	0.071~1.192	0.521
	红矾钠车间	酸化	0.847~1.602	1.225
		结晶包装	0.482~2.074	1.278
		二次蒸发	1.01	1.01
		蒸发	0.740	0.740
		脱钒脱钙	5.493	5.493
	铬酸酐车间	包装	3.152~29.484	23.513
		上灶	5.282	5.282
		配料	9.583	9.583

企业名称	车间	岗位	浓度范围( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	中位数( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
	铬粉铬绿车间	司炉	4.405	4.405
		压滤	0.540~0.942	0.741
		熔硫配料	2.084~3.423	2.754
		下料	1.503	1.503
		铬绿包装	14.792	14.792
		还原	0.742	0.742
	维生素 K3 车间	离心	0.427~0.702	0.565
		精干包	0.630	0.630
		投料	0.571	0.571
		包装	0.439~1.012	0.522
		备料	1.407	1.407
湖北振华	K3 合成厂房	包装	0.391	0.391
		还原反应	<0.05	<0.05
	铬酐车间	包装	0.215	0.215
		装卸	0.088	0.088
		放料	<0.05	<0.05
		下料	<0.05	<0.05
	精制车间	回收	0.014	0.014
		磨机	0.414	0.414
		铬绿包装	<0.05	<0.05
		窑头	<0.05	<0.05
	制造车间	中和反应-反应	0.544	0.544
		中和反应-计量	3.654	3.654
		中和反应-溶出	0.137	0.137
		中和反应-处理过滤	0.281	0.281
		过滤-打浆	0.341	0.341
		反应	1.939	1.939
		酸化	0.535	0.535
		铬酸铬过滤	0.558	0.558
		30°结晶	3.524	3.524
		离心脱水	3.322	3.322
		60°带滤机	12.397	12.397
		成品包装	0.098	0.098



企业名称	车间	岗位	浓度范围( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	中位数( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
	焙烧车间	值班长	1.099	1.099
		窑头	0.150	0.150
		浸取槽	3.773	3.773
		翻车机	4.187	4.187
		运渣皮带-出渣	1.950	1.950
江苏科越	镀铬车间	操作工	5.773~38.225	8.568
江苏万友	镀铬车间	操作工	0.131~2.800	2.384
丹阳力邦	镀铬车间	操作工	<0.05~2.015	0.432

此次个体检测共收集到 144 份样本，六价铬结果的总体中位数为  $1.238 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，多数（90%）暴露水平  $<9.010 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （图 8）。其中常州电镀企业收集到 46 份样本，六价铬 C-TWA 范围为  $0.004\sim11.536 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，中位数为  $3.224 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，多数暴露水平  $<6.339 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （图 9）；重庆铬酸盐生产企业收集到 38 份样本，六价铬 C-TWA 范围为  $0.071\sim29.484 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，中位数为  $1.011 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，多数暴露水平  $<3.220 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （图 10）；湖北铬酸盐生产企业收集到 27 份样本，六价铬 C-TWA 范围为  $<0.05\sim12.397 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，多数暴露水平  $<3.856 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （图 11）；丹阳电镀企业收集到 20 份样本，六价铬 C-TWA 暴露水平为  $<0.05\sim2.800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，中位数为  $0.840 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，多数暴露水平为  $<2.776 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （图 12）；盐城电镀企业收集到 13 份样本，六价铬 C-TWA 暴露水平为  $5.773\sim38.225 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，中位数为  $8.568 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，多数暴露水平为  $<29.535 \mu\text{g}/\text{m}^3$ （图 13）。

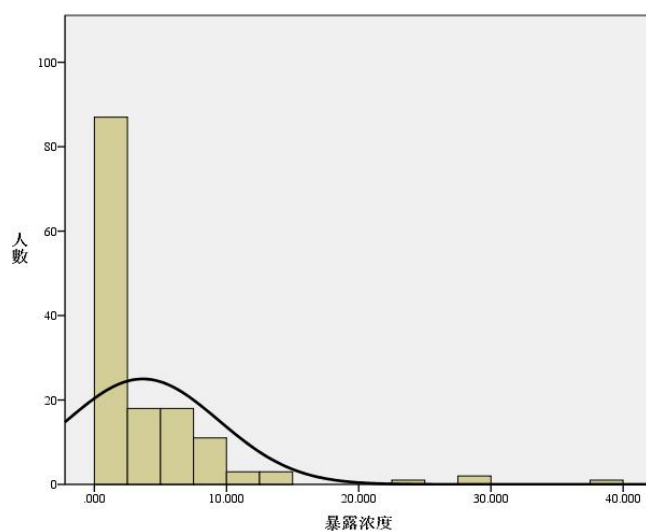


图 8 个体采样总体浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )分布

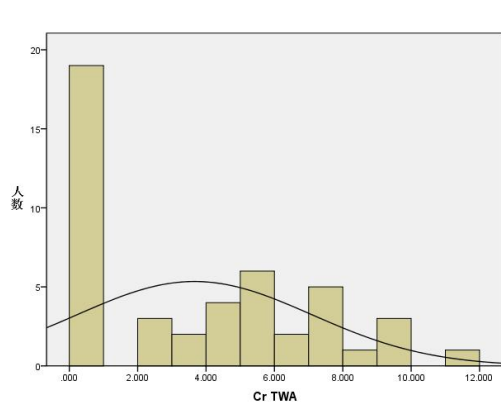


图 9 常州电镀企业个体采样浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )分布

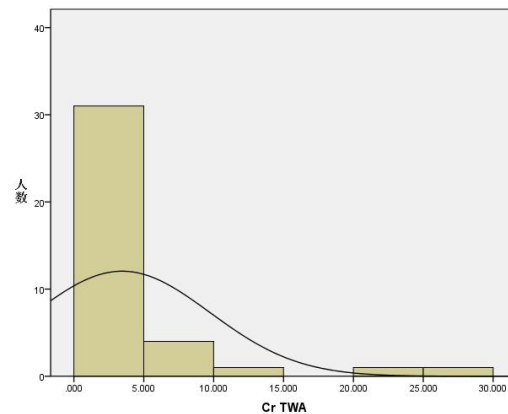


图 10 重庆铬酸盐生产企业个体采样浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )分布

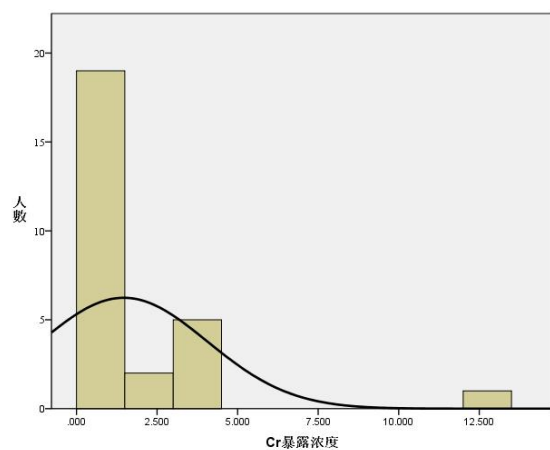


图 11 湖北铬酸盐生产企业个体采样浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )分布

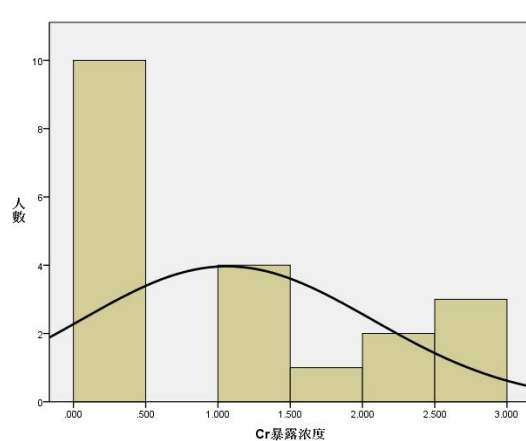


图 12 丹阳电镀企业个体采样浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )分布

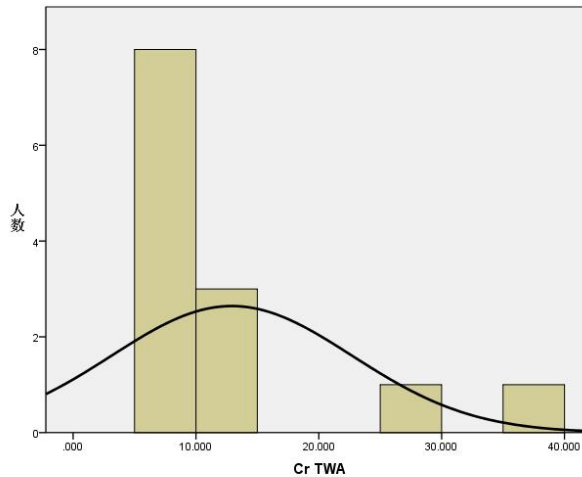


图 13 盐城电镀企业个体采样浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )分布

### ③职业健康检查结果及初步分析

根据前期研究设计，我们已收集重庆民丰化工、常州武进、常州恒立液压、常州欣发、丹阳力邦及湖北黄石振华化工共计 6 家电镀及金属表面处理企业铬作业岗位工人近 3 年的职业健康体检资料。当前纳入研究铬暴露工人共计 1051 名。未在体检中发现有接触六价铬所致肺癌病例，因而确定以六价铬暴露导致的鼻粘膜损伤作为临界不良健康效应，同时结合其他实验室检查指标（肝肾功能）进行综合分析。以重庆民丰化工、常州武进三家表面处理企业工人及相应对照进行人群基线分析结果见下表：

表 4 调查人群基线情况表

	暴露(94)	对照(70)	$\chi^2/t$	<i>P</i>
年龄	39.5±9.0	42.0±12.4	-1.430	0.155
性别			22.267	<b>0.000</b>
男	83(88.3%)	38(54.3%)		
女	11(11.7%)	32(45.7%)		
鼻部疾病			2.274	0.132
是	17(18.1%)	6(8.6%)		
否	77(81.9%)	64(91.4%)		

	暴露(94)	对照(70)	$\chi^2 / t$	<i>P</i>
ALT 异常			0.072	0.789
是	7(14.9%)	13(18.6%)		
否	40(85.1%)	57(81.4%)		
总蛋白异常			0.358	0.550
是	1(3.2%)	1(1.4%)		
否	30(96.8%)	69(98.6%)		
白蛋白异常			18.387	<b>0.000</b>
是	8(34.8%)	2(2.9%)		
否	15(65.2%)	68(97.1%)		
球蛋白异常			41.481	<b>0.000</b>
是	12(52.2%)	0(0.0%)		
否	11(47.8%)	70(100.0%)		
白球比异常			58.182	<b>0.000</b>
是	16(69.6%)	0(0.0%)		
否	7(30.4%)	70(100.0%)		
肌酐异常			0.036	0.849
是	1(2.3%)	2(2.9%)		
否	43(97.7%)	68(97.1%)		

通过初步筛选，将存在显著差异的指标纳入二元 logistic 回归模型。因鼻部损伤与六价铬暴露存在明确的关联，作为主要观测的健康效应也同时纳入回归模型。结果发现，铬暴露对于鼻部疾病（OR=3.070, 95%CI=1.015~9.281, *P*=0.047）与白蛋白异常（OR=28.486, 95%CI=3.383~239.165, *P*=0.002）都是独立的危险因素。

综上所述，可将鼻部疾病与白蛋白异常作为关键健康效应进一步开展后续的剂量-反应关系分析。

此外，收集到常州电镀企业工人血样 35 份，血铬检出率 88.6%，范围 0.8~56.5 µg/L，中位数 5.7 µg/L（图 14）；尿样 34 份，尿铬检出率 100%，范围 0.3~98.8 µg/g 肌酐，中位数 3.4 µg/g 肌酐（图 15），

血铬与尿铬的相关系数为 0.936 (图 16,  $R^2=0.989$ ,  $P=0.000$ ); 收集到重庆及湖北铬酸盐生产企业工人血样 942 份, 血铬检出率 88.2%, 范围 0.15~39.8  $\mu\text{g/L}$ , 中位数 0.8  $\mu\text{g/L}$  (图 17); 收集到重庆及湖北铬酸盐生产企业工人尿样 904 份, 尿铬检出率 91.2%, 范围 0.1~51.3  $\mu\text{g/g}$  肌酐, 中位数 1.4  $\mu\text{g/g}$  肌酐 (图 18), 血铬与尿铬的相关系数为 0.712 (图 19,  $R^2=0.473$ ,  $P=0.000$ ); 收集到丹阳电镀企业工人血样 18 份, 检出率 100%, 范围 0.6~40.8  $\mu\text{g/L}$ , 中位数 7.2  $\mu\text{g/L}$  (图 20); 尿样 18 份, 检出率 100%, 范围 0.4~54.8  $\mu\text{g/g}$  肌酐, 中位数 4.9  $\mu\text{g/g}$  肌酐 (图 21), 血铬与尿铬的相关系数为 0.775 (图 22,  $R^2=0.728$ ,  $P=0.000$ )。

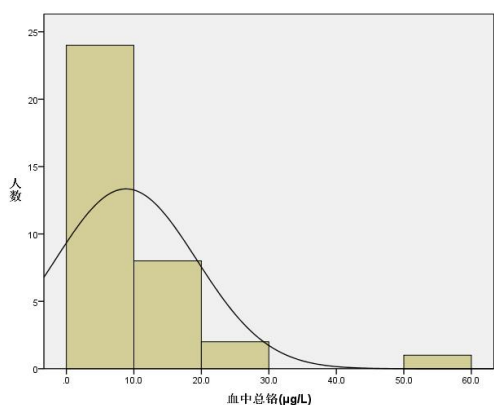


图 14 常州电镀企业工人血铬水平

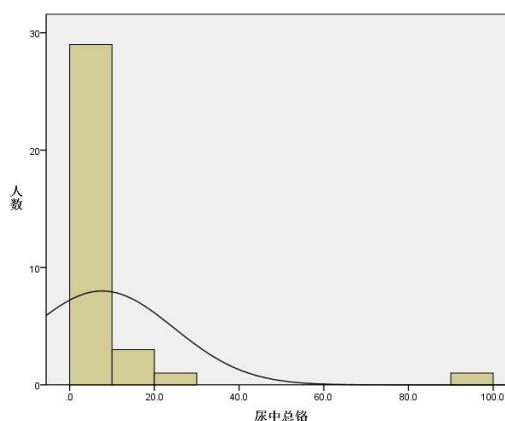


图 15 常州电镀企业工人尿铬水平( $\mu\text{g/g}$  肌酐)

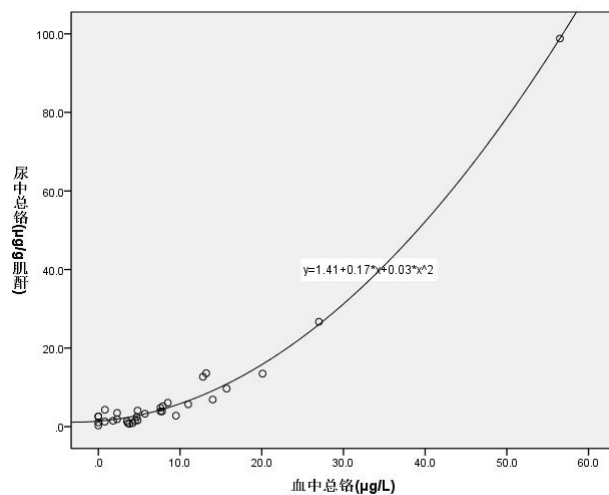


图 16 常州电镀企业工人血铬与尿铬相关性

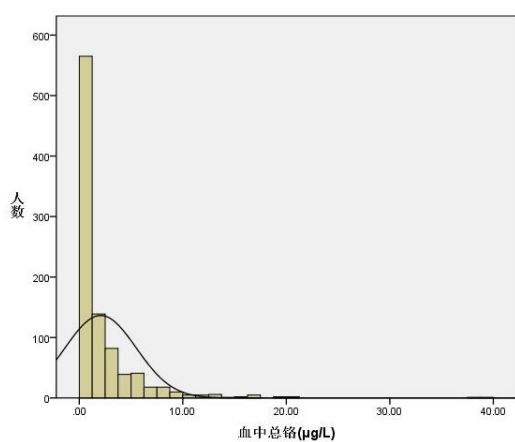


图 17 重庆及湖北铬酸盐生产企业工人血铬水平

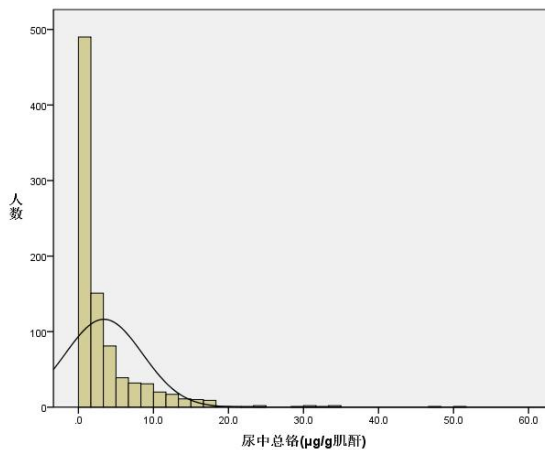


图 18 重庆及湖北铬酸盐生产企业工人尿铬水平

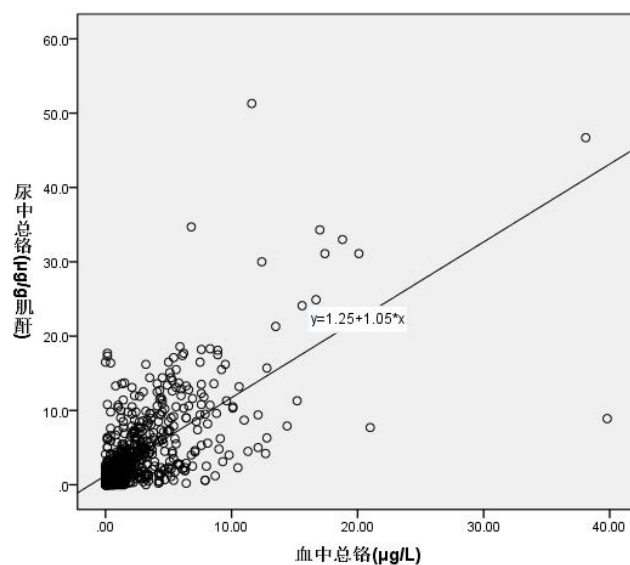


图 19 重庆及湖北铬酸盐生产企业工人血铬与尿铬相关性

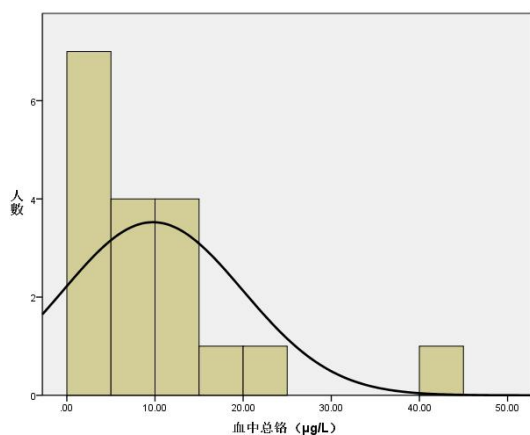


图 20 丹阳电镀企业工人血铬水平

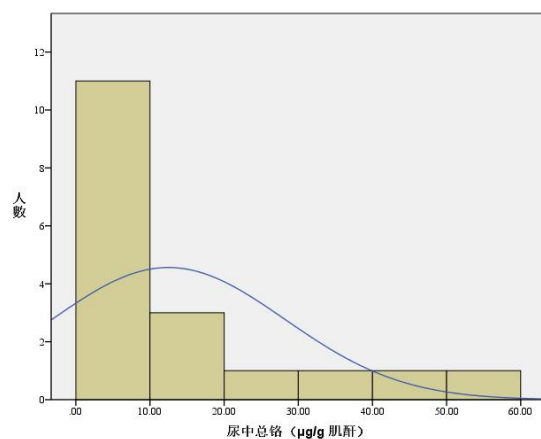


图 21 丹阳电镀企业工人尿铬水平

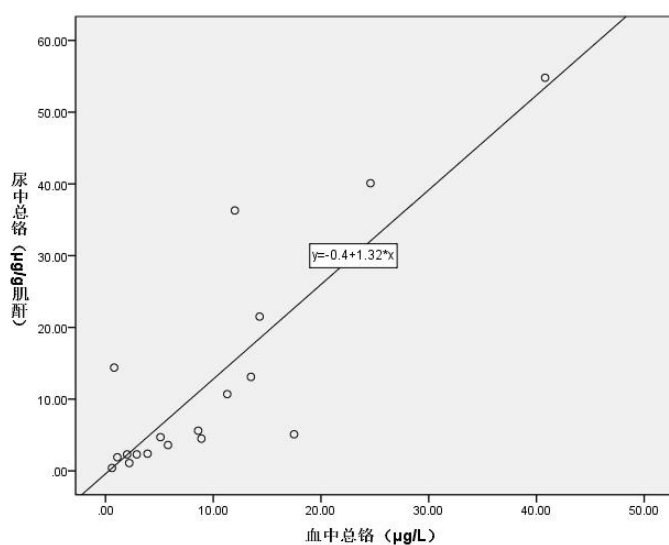


图 22 丹阳电镀企业工人血铬与尿铬相关性

以上血样共计 995 份，血铬检出率 88.4%，范围 0.15~56.5  $\mu\text{g/L}$ ，中位数 0.9  $\mu\text{g/L}$ （图 23）；尿样共计 956 份，尿铬检出率 91.6%，范围 0.1~98.8  $\mu\text{g/g}$  肌酐，中位数 1.5  $\mu\text{g/g}$  肌酐（图 24）。血铬与尿铬的相关系数为 0.717（图 25， $R^2=0.601$ ， $P=0.000$ ）。

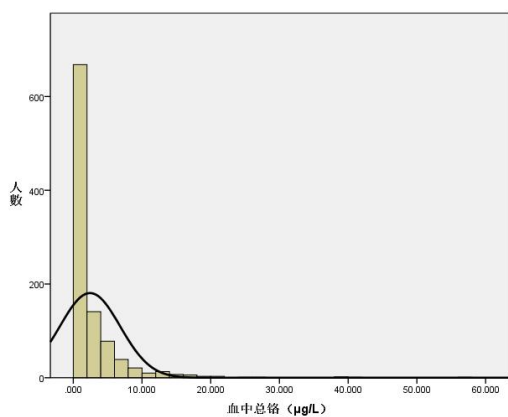


图 23 总体血铬水平分布

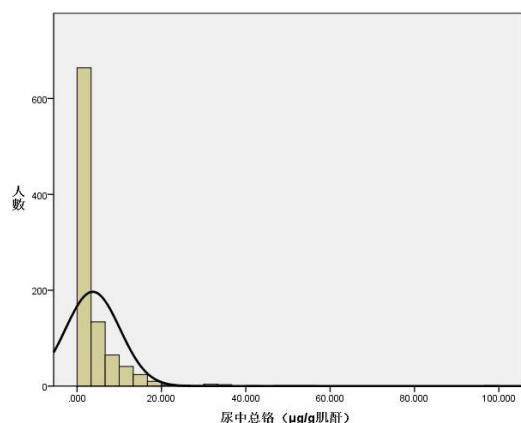


图 24 总体尿铬水平分布

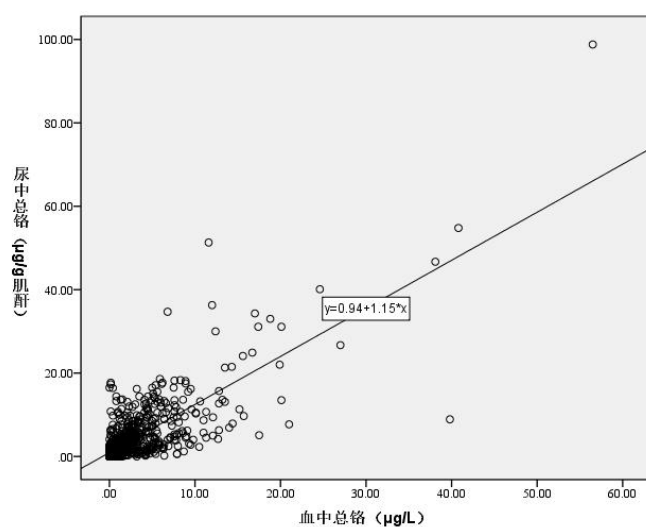


图 25 总体血铬与总体尿铬相关性

## 7、对工作场所空气中铬及其化合物职业接触限值的修订依据

### (1) 根据 OEL 计算

参考 EPA 的研究结果，六价铬动物研究资料中，大鼠 NOAEL 值为 2.5 mg/kg/d，根据 OEL 计算公式： $OEL = (NOAEL * BW) / (SF * BR)$ ，其中 BW 为成人体重，取 70 kg，SF 为安全系数，安全系数的取值参照 EPA 确定的由动物实验资料外推至人的不确定因素 100。考虑到吸入和口服的差异，因此不同途径进入体内的校正因子取 3，综合起来安全系数取 300，BR 为成人 8 小时呼吸量，一般取



10 m<sup>3</sup>。将数据带入计算公式，计算的六价铬职业接触限值为 0.058 mg/m<sup>3</sup>，与我国当前限值水平相当。

## （2）根据 RfD 计算

按照 EPA 推荐的 RfD 值 0.003 mg/kg/d，计算成人一天允许摄入量为 0.21 mg（以 70 kg 体重计），以接触人员工作 8 小时呼吸空气量为 10 m<sup>3</sup> 计算空气中六价铬允许浓度为  $0.21 \div 10 = 0.021 \text{ mg/m}^3$ ，低于我国当前限值。但考虑到 RfD 为经口摄入的参考值，相比吸入途径具有更高的耐受性，因而以鼻粘膜损伤作为临界不良效应制定限值时应更加严格。

## （3）根据 LOAEL 计算

依照 EPA IRIS 提供的 LOAEL 值 0.000714 mg/m<sup>3</sup>（以鼻中隔萎缩为观察效应），由 LOAEL 推导 NOAEL 的不确定因子为 3，根据 OEL 计算公式： $OEL = (NOAEL * BW) / (SF * BR)$ ，其中 BW 为成人体重，取 70 kg，SF 为安全系数，参照 EPA 网站的综合不确定因子取 90，BR 为成人 8 小时呼吸量，一般取 10 m<sup>3</sup>。将数据带入计算公式，计算的六价铬职业接触限值为 0.02 μg/m<sup>3</sup>，低于当前已知的所有限值。

## （4）根据医学参考值计算

以鼻部疾病与白蛋白异常作为接触六价铬的临界不良健康效应。在进行个体暴露检测且接受职业健康检查的 134 人中，78 人进行了鼻部常规检查，未发生鼻部疾患为 70 人。经统计分析，得到未罹患

鼻部疾病的劳动者接触空气中六价铬浓度的单侧 95%参考值上限为 0.0097 mg/m<sup>3</sup>。

此外，血铬、尿铬与个体暴露水平之间经散点图刻画未呈现明显规律，故内外暴露之间无法建立有效关联。

结合上述几种推导方法及调研工作场所的实际检测情况，多数工人六价铬暴露的 TWA<0.005 mg/m<sup>3</sup>，课题组建议将接触限值调整为 0.01 mg/m<sup>3</sup>。

## 8、六价铬生物接触限值的推导

研究过程中选取了连续接触六价铬的劳动者进行职业健康检查，检测血和尿中铬的浓度。在鼻部常规检查 989 人中，未发生鼻部疾病的共计 956 人。经统计分析，得到接触六价铬但未罹患鼻部疾病的劳动者尿中铬含量的单侧 95%医学参考值上限为 13.0 μg/g 肌酐，血中铬含量的单侧 95%医学参考值上限为 8.7 μg/L。

在检测白蛋白指标 35 人中，未发生异常的共计 15 人。经统计分析，得到接触六价铬但未出现白蛋白异常的劳动者尿中铬含量的单侧 95%医学参考值上限为 11.6 μg/g 肌酐，血中铬含量的单侧 95%医学参考值上限为 8.4 μg/L。

## （四）修订前后技术内容的对比

依据工作场所空气中六价铬检测及毒理学计算、统计学推导等方式，建议六价铬接触限值时间加权平均容许浓度（PC-TWA）由 0.05 mg/m<sup>3</sup> 修订为 0.01 mg/m<sup>3</sup>；同时更改了三氧化铬、铬酸盐、重

铬酸盐（按 Cr 计）中文名，统称为六价铬，更改了相应英文名为 Hexavalent chromium，化学文摘号（CAS 号）为 18540-29-9，并将临界不良健康效应调整为皮肤刺激和溃疡；鼻腔炎症、坏死；肝损害；将备注修改为皮，G1，敏。

### 三、试验验证的分析、综述报告

本部分内容为六价铬的接触限值修订，不涉及实验室检验方法的验证。基础资料、修订背景及现场检测过程请参阅第二部分。

### 四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况；以国际标准为基础起草的，是否合规引用或者采用；未采用国际标准的说明原因，采用国际标准的提供适合中国国情的分析情况

使用网络平台及数据库系统收集国内外工作场所六价铬化合物的浓度限值的相关标准，如表 5 所示。

表 5 工作场所空气六价铬职业接触限值(TWA: mg/m<sup>3</sup>)及比较

国家/地区	机构或省份	不溶性六价铬化合物	可溶性六价铬化合物	所有六价铬化合物
美国	NIOSH	-	-	0.0002
	OSHA	-	--	0.005
	ACGIH		0.0002	-
澳大利亚		0.05	0.05	-
加拿大	亚伯达省	0.01	0.05	-
	不列颠哥伦比亚	0.01	0.02	-

国家/地区	机构或省份	不溶性六价铬化合物	可溶性六价铬化合物	所有六价铬化合物
	比亚省			
	魁北克省	0.01	0.05	-
香港	-	0.01	0.05	-
爱尔兰	-	0.05	0.05	-
日本	-	0.01	0.01	-
墨西哥	-	0.01	0.05	-
荷兰	-	0.01	0.025	-
波兰	-	0.1	0.1	-
瑞典	-	0.02	0.02	-
英国	-	0.05	0.05	-

从表中可以看出，我国现行标准里面规定的六价铬职业接触限值远高于美国 NIOSH 和 OSHA 的限值。我们未等同采用国际标准的原因：一是进行了大规模的实地调查，根据扎实的工作场所实践得出的结果更为确信可靠；二是美国 NIOSH 和 OSHA 的限值主要是以工人在完整的职业周期中不发生肺癌为目标，故数值较低，国内现有条件达不到相应控制水平；三是我们的结果覆盖国内接触六价铬的主要工艺和场景，在现有工程技术和职业卫生管理水平下基本能够符合限值要求。

国外现行有关六价铬的职业卫生检测标准：

离子色谱的方法被广泛用于国外的标准方法（见表 6），如（1）美国国家职业安全卫生研究所（NIOSH）Method 7605 利用离子色谱法测定工作场所空气中的六价铬，采样体积在 200L 时检测范围 0.00025~0.1 mg/m<sup>3</sup>；（2）美国劳工部职业安全与卫生管理局

(OSHA) 标准分析方法 ID-215 中对工作场所空气中的六价铬离子色谱法进行了详细规定。采样体积在 960L (480min, 2L/min) 时, 最低可达到 0.83 ng/m<sup>3</sup>; (3) 国际标准化组织 (ISO) 16740:2005 运用离子色谱法 (紫外可见检测器) 对工作场所大气颗粒物中的六价铬进行分析, 当采集 1m<sup>3</sup> 空气样品, 检测范围是 0.01 µg/m<sup>3</sup>~10 µg/m<sup>3</sup>; (4) 美国材料与试验协会 (ASTM) D6832-13 离子色谱法 (紫外可见检测器) 在测定工作场所空气中六价铬时, 采集 1m<sup>3</sup> 空气样品, 其检测范围是 0.1 µg/m<sup>3</sup>~100 µg/m<sup>3</sup>。

表 6 工作场所空气六价铬检测方法比较

来源	方法名	使用仪器	适用范围	检出限/使用仪器
美国职业安全卫生研究所 (NIOSH)	Method 7605 Chromium, Hexavalent, by Ion Chromatography	离子色谱 (紫外可见 检测器)	工作场所空气	0.001mg/m <sup>3</sup> /10h, 流速 1~4L/min, 体积最大 400L 体积为 200L 时检 测范围 0.00025~0.1mg/m <sup>3</sup>
	Method 7703 Chromium, Hexavalent, by Field- Portable Spectrophotometry	便携可见分 光光度计	工作场所空气	0.001mg/m <sup>3</sup> /10h, 流速 1~4L/min, 体积最大 1200L (2L/min for 600min) 采样体积在 200~500L 时检测 范围是 0.05~1000µg/m <sup>3</sup>
美国劳工部职业安全与卫生管理局(OSHA)	ID-215 Chromium, Hexavalent Ion Chromatography	离子色谱 (紫外可见 检测器)	工作场所空气	采样体积为 960L, 480min, 2L/min 检出限: 分析过 程检出限 0.0081ng, 全过程

来源	方法名	使用仪器	适用范围	检出限/使用仪器
				检出限按不同滤膜处理方式最低可为 0.83 ng/m <sup>3</sup>
国际标准化组织 (ISO)	ISO 16740:2005 Workplace air-Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter-Method by ion chromatography and spectrophotometric measurement using diphenyl carbazide	离子色谱 (紫外可见检测器)	工作场所空气	采集 1m <sup>3</sup> 空气样品，未稀释的检测范围是 0.01 ~10μg/m <sup>3</sup>
美国材料与试验协会 (ASTM)	ASTM D6832-13 Standard Test Method for Determination of Hexavalent Chromium in Workplace Air by Ion Chromatography and Spectrophotometric Measurement Using 1,5-diphenylcarbazide	离子色谱 (紫外可见检测器)	工作场所空气	采集 1m <sup>3</sup> 空气样品，其检测范围是 0.1 ~100μg/m <sup>3</sup>

## 五、与有关法律、法规、规范性文件和其他标准的关系；强制性标准应当说明法律法规依据，有配套推荐性标准的说明相关情况

本标准是对强制性国家职业卫生标准 GBZ 2.1—2019《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素》（以下简称 GBZ 2.1）中的六价铬职业接触限值进行修订，将六价铬的职业接触限值由 0.05 mg/m<sup>3</sup> 修订为 0.01 mg/m<sup>3</sup>。项目研制过程中严格遵循

《中华人民共和国职业病防治法》的要求，格式依据 GB/T 1.1《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》给出的规则编写，方法学主要贴合 GBZ/T 210.1《职业卫生标准制定指南 第 1 部分：工作场所化学物质职业接触限值》。

我国与本项修订相关的标准为：

#### （一）我国现行有关六价铬的职业卫生限值标准

GBZ 2.1-2019《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分：化学有害因素》中：

（1）三氧化铬、铬酸盐、重铬酸盐（按 Cr 计），PC-TWA 为 0.05 mg/m<sup>3</sup>；

（2）尿中总铬（接触可溶性铬盐），65 μmol/mol Cr（30 μg/g Cr）。

#### （二）我国现行有关六价铬的职业卫生检测标准

GBZ/T 300.9-2017《工作场所空气有毒物质测定 第 9 部分：铬及其化合物》中：

（1）铬及其化合物的酸消解-火焰原子吸收光谱法，最低检出浓度为 0.013 mg/m<sup>3</sup>；

（2）六价铬的溶液吸收-二苯碳酰二肼分光光度法，最低定量浓度为 0.011 mg/m<sup>3</sup>。

以上检测方法将配合限值同期修订为 GBZ/T 300.9-20XX《工作场所空气有毒物质测定 第 9 部分：铬及其化合物》。

## 六、征求意见、采纳情况、重大意见分歧的处理结果和依据

## 七、涉及专利的有关说明

无。

## 八、标准预期产生的社会效益；标准实施的建议，包括组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议；强制性标准应当说明强制执行涉及的机构和产品、过程或者服务目录，实施标准所需要的技术改造、成本投入、老旧产品退出市场时间等

修订后的限值综合考虑近年来六价铬的健康损害、毒理学资料、典型企业职业卫生现状及劳动者暴露水平，在已有限值的基础上提出了更高的要求，倒逼企业改进生产工艺、提升防护技术、改善劳动者工作环境，落实职业病防止主体责任的同时，推动行业向健康、安全、环保方向发展。通过减少六价铬化合物的职业暴露，降低六价铬化合物所致职业病风险，保护劳动者职业健康，减少因职业病导致的医疗支出、工伤赔偿和社会保障压力，助推“健康中国”战略。

该限值标准执行机构主要为用人单位、职业健康技术服务机构及卫生监督机构等，用于对六价铬职业接触浓度的评价。建议本标准尽快发布。



## 九、强制性标准是否需要对外通报的建议及理由

无。

## 十、其他应予说明的事项

无。

## 参考文献

- [1] ATSDR (2012) Toxicological profile for chromium [M]. U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- [2] 张欣怡, 李洪兴. 饮用水六价铬暴露健康效应的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2020, 37(4):369-372.
- [3] 龚伟, 吉俊敏, 吴林林, 等. 某电镀企业工人低水平六价铬接触调查[J]. 中国职业医学, 2018, 45(2):235-238.
- [4] 哈飞再, 冯慧敏, 王天成, 等. 六价铬暴露所致表观遗传改变研究进展[J]. 中国职业医学, 2020, 47(3):358-361,367.
- [5] 陈志鸿, 卢维雪, 夏菠, 等. 六价铬化合物致肺癌的研究进展[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2017, 35(11):875-878.
- [6] 职业性肿瘤的诊断: GBZ 94-2017. [S]. 2017.
- [7] 职业性铬鼻病的诊断: GBZ 12-2014[S]. 2014.
- [8] 职业性皮肤病诊断标准:GBZ 62-2002[S]. 2002.
- [9] 曾明,王翔朴,安飞云,等.铬结合物在铬中毒性肝损害中的作用[J].中华劳动卫生职业病杂志,1999,17(3), 164-167.
- [10] 左春雨,商慧珍,孙建娅,等.职业性镍 铬接触工人尿中 8-羟基脱氧鸟苷的研究[J].中国药物与临床,2014,14(4), 468-469.
- [11] 张欣怡, 李毅芳, 雷佩玉, 等. 饮用水六价铬暴露与血常规及氧化应激指标相关性[J]. 环境卫生学杂志, 2021, 11(2):183-187.

- [12] Gibb, H.J., et al., Clinical findings of irritation among chromium chemical production workers[J]. American Journal of Industrial Medicine, 2000. 38(2): p. 127-31.
- [13] Lindberg, E. and G. Hedenstierna, Chrome plating: symptoms, findings in the upper airways, and effects on lung function[J]. Archives of Environmental Health, 1983. 38(6): p. 367-74.
- [14] 铬酸盐生产工人生殖结局调查协作组,蔡世雄. 铬酸盐对生产工人生殖结局影响的研究[J]. 中华劳动卫生职业病杂志,1996,14(1):22-24.
- [15] 薛娅. 常州市乡镇电镀行业职业危害调查及防治对策[J]. 上海预防医学杂志,1998, (6):265-266.
- [16] 彭文彬, 陈丹, 李全, 铬作业工人 248 名鼻部职业疾患现状调查[J]. 职业与健康, 2010. 26(14): p. 1572-1573.
- [17] 李洪,陈琼宇,李时恩,等.六价铬男性生殖毒性的初步探讨[J]. 中华预防医学杂志,1999,33(6):351-353.
- [18] 陈琼宇, 等. 六价铬对接触工人子代智力发育影响的研究. 中国公共卫生学报, 1998(6): p. 38-39.
- [19] 全国铬酸盐生产工人恶性肿瘤发病情况调查协作组, 蔡世雄, 铬酸盐生产工人恶性肿瘤发病情况的调查报告. 中华劳动卫生职业病杂志, 1986. 04(4): p. 210-213.
- [20] 王而今,曾明. 六价铬化合物的肝脏毒性及其作用机制研究进展[J]. 生态毒理学报,2019,14(2):63-70.

- [21] 郭心念,童延,贾君麟,等. 六价铬对职业人群细胞周期相关基因表达的影响[J]. 预防医学,2017,29(7):670-674.
- [22] Proctor DM, Suh M, Campleman SL, et al. Assessment of the mode of action for hexavalent chromium-induced lung cancer following inhalation exposures[J]. Toxicology, 2014, 325: 160 - 179.
- [23] Proctor DM, Suh M, Mittal L, et al. Inhalation cancer risk assessment of hexavalent chromium based on updated mortality for Painesville chromate production workers[J]. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, 2016,26(2): 224 -231.
- [24] Wilbur S, Abadin H, Fay M, et al. Toxicological Profile for Chromium[M]. Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US); 2012 Sep. PMID: 24049864.
- [25] Ellen V.S. Hessel, Yvonne C.M. Staal, Aldert H. Piersma, et al. Occupational exposure to hexavalent chromium. Part I. Hazard assessment of non-cancer health effects[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, Volume 126, 2021, 105048, ISSN 0273-2300.
- [26] Glaser U, Hochrainer D, Klöppel H, Kuhnen H. Low level chromium (VI) inhalation effects on alveolar macrophages and immune functions in Wistar rats[J]. Archives of Toxicology,

- 1985 Sep;57(4):250-6. doi: 10.1007/BF00324787. PMID: 3879166.
- [27] NIOSH (2013) Criteria for a recommended standard: occupational exposure to hexavalent chromium [EB/OL]. DHHS (NIOSH) publication No. 2013-128.
- [28] Steinhoff D, Gad SC, Hatfield GK, et al. Carcinogenicity studies with sodium dichromate in rats[J]. *Experimental Pathology*, 1986, 30(3): 129–141.
- [29] Levy LS, Martin PA, Bidstrup PL. Investigation of the potential carcinogenicity of a range of chromium containing materials on rat lung[J]. *British Journal of Industrial Medicine*, 1986, 43(4): 243–256.
- [30] Kanojia, R. K., M. Junaid and R. C. Murthy. Chromium induced teratogenicity in female rat[J]. *Toxicology Letters*, 1996, 89(3): 207-13.
- [31] Kanojia, R. K., M. Junaid and R. C. Murthy. Embryo and fetotoxicity of hexavalent chromium: a long-term study[J]. *Toxicology Letters*, 1998, 95(3): 165-72.
- [32] Thompson, CM, Donahue, DA, Hobbs, C, et al. Exposure to environmentally-relevant concentrations of hexavalent chromium does not induce ovarian toxicity in mice[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2020; 116.

- [33] Marouani, N, Tebourbi, O, Mahjoub, S, et al. Effects of hexavalent chromium on reproductive functions of male adult rats[J]. *Reproductive Biology*, 2012, 12.
- [34] OEHHA (2009). Evidence on the developmental and reproductive toxicity of chromium (hexavalent compounds). Reproductive and Cancer Hazard Assessment Branch, Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency [[http://www.oehha.ca.gov/prop65/hazard\\_ident/pdf\\_zip/chrome0908.pdf](http://www.oehha.ca.gov/prop65/hazard_ident/pdf_zip/chrome0908.pdf)].
- [35] Mali JWH, Van Kooten WJ, Van Neer FCJ. Some aspects of the behavior of chromium compounds in the skin[J]. *Journal of Investigative Dermatology*, 1963, 41:111–122.
- [36] Gad. Acute toxicity of four chromate salts [S]. In: Serrone DM, ed. *Chromium symposium 1986: an update*. Pittsburgh, PA: Industrial Health Foundation, 1986, pp. 43–58.
- [37] Liu KJ, Mader K, Shi X, Swartz HM. Reduction of carcinogenic chromium (VI) on the skin of living rats[J]. *Magnetic Resonance in Medicine*, 1997, 38(4):524–526.
- [38] WHO IPCS. *Environmental Health Criteria 61: Chromium*. Geneva, Switzerland: World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (IPCS) ([EB/OL]. 1988.

<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc61.htm>