



### Michela Gallo

Head of Food Contact and Consumer Goods Division at LabAnalysis Group  
LabAnalysis - affidabilità e precisione per analisi chimiche



## Il cromo esavalente: storia, implicazioni e fattori di rischio

**Guardiamoci attorno, lasciamo che il nostro sguardo si fermi brevemente sugli oggetti, sugli arredi e sui manufatti che ci circondano. Forse non ce ne rendiamo nemmeno conto ma, quasi sicuramente, diversi degli oggetti che stiamo vedendo contengono cromo o tale elemento è stato sfruttato in una qualche fase della loro produzione o lavorazione.**

Ad esempio, il cromo è uno dei principali costituenti degli acciai comunemente impiegati nei beni di consumo, ma le applicazioni si estendono anche al mondo degli smalti, delle vernici, e in numerosi comparti dell'industria chimica. Ben note sono inoltre le peculiarità estetiche e funzionali della cromatura che, come suggerisce il nome, è strettamente correlata a questo elemento.

Meno noto il fatto che sono proprio i composti di cromo a impartire l'inconfondibile tonalità rossa ai **rubini**, mentre gli **smeraldi**, varietà di berillo, devono il loro colore alla presenza di tracce di cromo, vanadio e ferro.

### PILLOLE DI STORIA

La storia del cromo comincia nel diciottesimo secolo, a seguito del riscontro di un minerale di colore arancio-rossastro alle pendici degli Urali.

Era il 1761 quando il mineralogista e geologo tedesco Johann Gottlob Lehmann venne in possesso di campioni di questo minerale che successivamente classificò, erroneamente, come a base piombo cri-

stallizzato con selenio e ferro. Lehmann condusse le prime analisi chimiche sulle porzioni in suo possesso, osservando che producevano una soluzione verde smeraldo quando sottoposte all'azione dell'acido cloridrico; non poté tuttavia continuare il suo lavoro in quanto morì nel 1767 a causa dei vapori generati dalla rottura di vetreria contenente arsenico.

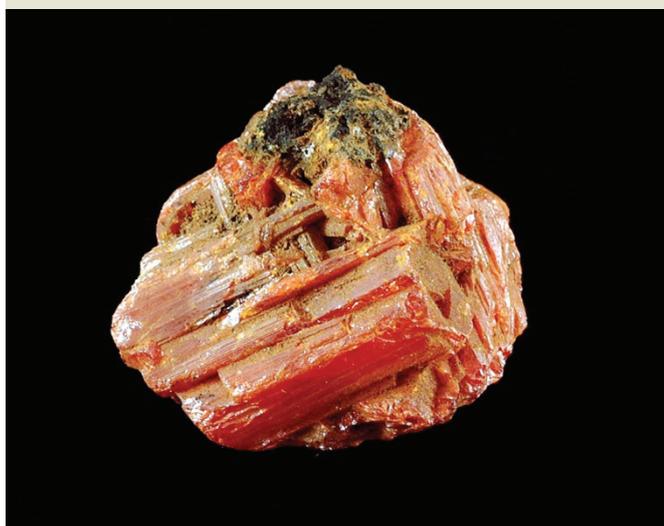
Si ritiene sia stato il chimico e farmacista francese Louis Nicolas Vauquelin a intuire per primo che questo minerale, inizialmente denominato **Siberian red lead** potesse contenere un nuovo elemento. Diversi sono i test che si descrive vennero condotti da Vauquelin, che ottenne cristallizzazioni di diverse colorazioni in funzione dei reattivi utilizzati e delle condizioni applicate, fino all'ottenimento del cromo metallico.

Sembra sia stata proprio la varietà di colorazione assunta nella fase di studio a suggerire il nome di questo nuovo elemento: cromo dal greco χρώμα ("colore").

Il minerale rosso è ora classificato come **crocoite**, uno splendido cromato di piombo che spesso si presenta in forma di cristalli prismatici allungati secondo l'asse verticale, e che è stato in passato utilizzato come pigmento pittorico.

*Pierre-Auguste Renoir, In barca sulla Senna (1875), Londra, National Gallery. In questo dipinto di Renoir, visione impressionista del tempo libero suburbano, il brillante arancione cromato della barca è dato dal pigmento "chrome orange" ottenuto a partire dalla crocoite.*

*Sotto: Campione di crocoite ( $PbCrO_4$ ) di circa 5 cm, ritrovata a Dundas, in Tasmania (Australia), University of North Dakota, Mineralogy Collection n. 595.*



### ■ Ma qual è la distinzione fra cromo e cromo esavalente?

Dal punto di vista chimico, il cromo è un elemento, nello specifico è un metallo di transizione con numero atomico 24 e simbolo Cr. Con il termine cromo esavalente si definisce uno degli stati di ossidazione più comuni dell'elemento (+6), indicato anche come cromo VI.

### ■ Caratteristiche di pericolosità del cromo esavalente

Ciascuno stato di ossidazione del cromo mostra specifiche peculiarità chimiche e parametri correlabili a cinetica, metabolismo e potenziale pericolosità. Il profilo tossicologico dei composti del cromo e, in particolare, dei composti del cromo esavalente, è in continuo aggiornamento in funzione delle evidenze progressivamente acquisite.

Prendendo a riferimento quanto riportato nella linea guida *Chromium: toxicological overview* messa a disposizione da *UK Health Security Agency*, il livello di pericolosità associato al cromo esavalente risulta significativo, causando effetti avversi anche nel caso di esposizione non prolungata.

Facendo un confronto con il cromo trivalente, forma di ampio utilizzo a livello industriale, si riporta come il cromo esavalente risulti più tossico e con una più significativa velocità di assorbimento per via sia orale sia inalatoria.

L'ingestione di cromo esavalente può portare a effetti acuti sul sistema gastrointestinale, cardiovascolare, epatico, renale e neurologico. Si descrive inoltre

come, a causa della natura corrosiva di alcuni composti del cromo esavalente, l'esposizione cutanea può portare a dermatiti e ulcere di diversa severità; a dosi elevate anche l'esposizione cutanea sembra poter portare a tossicità multisistemica.

Gli studi sugli effetti dell'esposizione professionale ai diversi composti del cromo risultano complessi a causa delle possibili co-esposizioni ad altre sostanze tossiche nei relativi ambienti di lavoro. Si riporta tuttavia come l'esposizione professionale ad alcune nebbie di cromo esavalente possa causare ulcerazione del setto nasale, irritazione e infiammazione delle vie respiratorie, dispnea, cianosi ed effetti gastrointestinali, epatici, renali, ematologici e polmonari. L'esposizione cronica ai composti del cromo esavalente può causare inoltre risposte allergiche (ad esempio asma e dermatite) in individui sensibilizzati.

Nella linea guida, come anche nei documenti resi disponibili da diversi enti internazionali – ad esempio ECHA (*European Chemical Agency*) o OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*) dell'U.S. *Department of Labor* – si associa inoltre l'esposizione al cromo esavalente con il rischio di insorgenza tumorale.

### ■ Un quadro normativo in evoluzione

Molteplici sono le indicazioni normative già disponibili relative al cromo esavalente, e alcune di queste permettono di approfondire ulteriormente le peculiarità e le specificità di questo stato di ossidazione del cromo.

### ■ I limiti relativi a cemento e miscele contenenti cemento

Per specifiche indicazioni del Regolamento (CE) n. 1907/2006, il cemento e le miscele contenenti cemento non possono essere immessi sul mercato o utilizzati se contengono, una volta mescolati con acqua, oltre 2 mg/kg (0,0002%) di cromo VI idrosolubile sul peso totale secco del cemento.

Come indicato nella *CSTEE opinion on: risks to health from chromium VI in cement* del 2002 che ha contribuito all'effettivo inserimento della restrizione normativa, il contenuto di cromo VI nel cemento



dipende dal contenuto di cromo, principalmente in forma di cromo III, nella materia prima. Ulteriori contributi possono potenzialmente derivare dai rivestimenti dei forni e dall'abrasione dell'acciaio al cromo durante il processo di macinazione. L'ossidazione del cromo III in cromo VI avviene poi durante la lavorazione del cemento in forno a temperature comprese tra 1400 e 1500 °C. È proprio alla luce di tali peculiarità che si è giunti alla formalizzazione regolatoria di indicazioni specifiche.

### ■ La relazione fra cromo esavalente e prodotti della pelletteria

Numerosi continuano essere i riscontri di cromo esavalente in cuoio e pellami; ma qual è la relazione fra questa specie e tali matrici?

Come riportato in documenti ECHA, si stima che nell'Unione Europea (dati 2016):

- 2,5-5,9 %: pazienti affetti da dermatite sensibilizzati verso il Cr VI;
- 0,2-0,7%: popolazione (1-3 milioni di persone) allergica al Cr VI;
- 45% dei fenomeni allergici per Cr VI correlabili ad articoli in pelle.

A livello mondiale, è estremamente diffusa la concia al cromo trivalente (80-85% della produzione), in quanto tale elemento è in grado di legarsi alla struttura conferendo al prodotto finito stabilità dimensionale e resistenza all'azione meccanica.

Per quanto non venga utilizzato il cromo esavalente, se l'iter non risulta adeguatamente strutturato e gestito, questo può formarsi per ossidazione dalla forma trivalente impiegata.

Per quanto siano disponibili dei chiari limiti normativi, sono ancora molteplici i riscontri di prodotti non conformi a seguito sia di controlli doganali sia di specifici piani di monitoraggio.

### ■ I controlli sui prodotti in commercio

Diverse sono le azioni messe in atto, a livello europeo, per monitorare la conformità dei diversi beni di consumo. Controlli doganali, piani nazionali, verifi-

che sui prodotti venduti online. Ma quali sono i dati relativi al riscontro del cromo esavalente?

Prendendo a riferimento il sistema informativo *Safety Gate: the EU rapid alert system for dangerous non-food products*, emerge che nel corso del 2023, su 1738 alert legati al rischio chimico, 20 erano da correlarsi alla presenza di cromo esavalente, prevalentemente su articoli in pelle. Nel 2022, su 776 alert, 13 erano da imputarsi alla presenza di tale specie. Nel 2021, su un totale di 518 alert per rischio chimico, 27 si originavano dalla presenza di cromo VI. Non sono tuttavia disponibili informazioni sul numero di articoli specificatamente testati per il monitoraggio di questo parametro.

Dati utili emergono anche dal progetto pilota per il monitoraggio di articoli venduti online condotto nel 2020. Su 76 articoli in pelle, 6 sono risultati essere non conformi alle specifiche normative.

A livello nazionale, la ricerca di Cr VI in cemento è indicata fra le priorità di controllo nel monitoraggio della conformità degli articoli e dei materiali. Per quanto il numero di controlli sia comunque limitato in termini di numerosità, da questi specifici controlli non sono emerse non conformità negli ultimi anni (dati disponibili solo fino al 2020).

### Esiti piani nazionali di monitoraggio - Cr VI in cemento

