

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20141102004

桑军, 王梦昀, 俞凌云, 等. 皮革行业化学品的管理现状[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(2): 123-130

Sang J, Wang M D, Yu L Y, et al. Current situation of chemical management in Chinese leather industry [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(2): 123-130 (in Chinese)

皮革行业化学品的管理现状

桑军^{1,2}, 王梦昀², 俞凌云³, 张晓镭², 林炜^{1,*}

1. 四川大学制革清洁技术国家工程实验室, 成都 610065
2. 中国皮革和制鞋工业研究院, 北京 100015
3. 四川出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 成都 610041

收稿日期: 2014-11-02 录用日期: 2015-01-05

摘要: 皮革工业是我国具有综合优势的传统产业,然而皮革加工过程使用的大量化学品也会带来一定的健康和环境风险,制革环保问题已成为制约我国皮革行业持续发展的关键因素。综述了国内外对皮革及其制品中残留的化学品和对制革工业排放污染物中化学品安全管理的相关法规、标准和限量要求;总结了我国皮革行业化学品管理的发展现状与存在问题;提出皮革化学品风险管理已成为行业发展的必然要求。

关键词: 皮革行业;化学品管理;风险管理

文章编号: 1673-5897(2015)2-123-08 **中图分类号:** X171.5 **文献标识码:** A

Current Situation of Chemical Management in Chinese Leather Industry

Sang Jun^{1,2}, Wang Mengdi², Yu Lingyun³, Zhang Xiaolei², Lin Wei^{1,*}

1. National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065, China
2. China Leather and Footwear Industry Research Institute, Beijing 100015, China
3. Inspection and Quarantine Technical Center of Sichuan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Chengdu 610041, China

Received 2 November 2014 **accepted** 5 January 2015

Abstract: As a dominant traditional manufacture, leather-making industry in China has brought about some health and environmental risks due to the extensive use of chemicals in leather processing. Environmental pollution is now becoming the key factor that restricts the sustainable development of Chinese leather industry. In this review, the relevant regulations, standards and requirements related to leather chemical safety management at home and abroad have been summarized, which focus on the residue chemicals in leather and its products, and the chemicals in industrial emission of pollutants from leather-making. The current status of chemical safety management in leather industry as well as the existing problems is analyzed. And setting up risk management of high-concern chemicals in leather industry is necessary for economic development and industrial progress.

Keywords: leather industry; chemicals management; risk management

基金项目: 国家 863 项目(2013AA06A306)
作者简介: 桑军(1986 -), 男, 工程师, 博士生, 研究方向为皮革分析检测技术, E-mail: sang8888@163.com;
* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: wlin@scu.edu.cn

皮革工业是我国传统的优势产业之一,近年我国皮革、毛皮及其制品和鞋类的产量居世界第一位,已经形成了较为完整的皮革产业链,行业就业人员达 1 100 万人。据中国皮革协会统计^[1],2013 年,全国规模以上制革企业轻革产量 5.5 亿平方米,皮革主体行业销售收入 11 682.7 亿元,出口 829.3 亿美元,出口贸易顺差 744.6 亿美元,占我国贸易顺差总额的 28.7%,是我国重要的出口创汇行业。不过,近年来随着环保压力加大,国际市场贸易绿色壁垒问题突出,生产要素成本不断上涨,加之国家政策调整等因素使我国皮革行业的发展也面临很多的困难和挑战。2014 年以来,制革行业轻革产量同比呈下降趋势,利润增速回落,行业整体不够景气;特别是日益严格的环保问题成为制约制革业发展的瓶颈。在这种形式下,尽快整理出有潜在风险的皮革化学品名录,给制革相关企业提供适用的化学品安全信息数据库,同时为行业管理机构和职能部门提供可靠的皮革化学品测试评价方法和技术标准,已成为经济发展和行业进步的必然要求和紧迫任务。

制革原料皮在加工成皮革的过程中需要使用大量的化学助剂,如鞣剂、涂饰剂、染料、加脂剂等,调查显示常用的基本和专用化学品超过 2 000 多种,这些化学品的使用虽然对提高皮革产品质量、满足产品性能需求非常必要,但是加工废液中残留的大量化学品的排放,以及皮革产品中未固定结合的化学品的释出,都会对环境、生态和人体造成危害。针对制革行业,国内外均缺乏系统有效的皮革化学品风险筛查、评估和管理的机制,对制革中引入的化学品在皮革产品使用过程的转化特性、毒性效应、健康环境风险等基本不作评价。在控制化学品危害时,主要依赖末端治理和产品质量管控,而对进入制革加工过程源头的化学品,筛查和控制的力度不够。目前国内更多的是基于环境保护法规的压力和产品质量标准的要求而被动地控制受限化学品的使用,为此寻找可替代的皮革化学品及应用技术。

1 皮革及其制品中残留的化学品的管理
(The management of residue chemicals in leather and its products)

皮革制品是以成品皮革和毛皮为主要原料加工而成的商品,主要包括皮鞋、皮具、皮革服装、毛皮服装等。与皮革及其制品相关的法律、法规及强制性标准等在控制和限制有害化学品在制革中的使用时起到了至关重要的作用。目前在制革行业中被广泛

限制使用的化学品,如甲醛、偶氮染料、六价铬等,均是源于国内外对皮革制品中这些化学物质残留量的严格限制。对皮革制品中化学品的管理主要源于 3 个方面:(1)各国家和地区的法律、法规及强制性标准,如欧盟 REACH 法案、日本《家居用品中有害物质管制法》、联合国环境规划署(UNEP)斯德哥尔摩 POPs 公约、中国强制性国家标准《GB 20400—2006 皮革和毛皮有害物质限量》等;(2)各组织机构发布的生态产品标签,如国际环保纺织协会的生态纺织品标准 Oeko-Tex Standard 100、德国蓝色天使标识(Blue Angle)、欧盟生态标签(EU eco-label)、中国皮革协会《真皮标志生态皮革产品规范》等;(3)由行业协会或行业相关的厂商制定的环保协议或禁止/限制物质清单(RSL)等,如美国鞋类协会(AAFA)限制物质清单,Adidas、H&M、IKEA 等大型国际厂商自己制定的限制物质清单等。由于皮革和纺织品具有相似的用途,皮革制品在制作时往往使用纺织品作为辅料,而且早期制革加工中使用的很多化学材料如染料、表面活性剂等也是直接借鉴于纺织行业用化学品,因此很多国家和地区对皮革产品中化学品的要求参照执行纺织品的相关要求或标准。

1.1 国外相关的化学品安全法规 and 标准

对我国皮革行业产生较大影响的国外法律、法规和标准包括欧盟 REACH 法案的相关指令、欧盟生态标签(Eco-label)、国际环保纺织协会的生态纺织品标准 Oeko-Tex Standard 100 等。主要限制的化学品包含:甲醛、禁用偶氮染料、六价铬、五氯苯酚、壬基酚(NP)及乙氧基壬基酚(NEP)和富马酸二甲酯(DMFu)等。

1.1.1 甲醛

在传统制革工艺中,甲醛是一种性能优良的鞣剂。甲醛鞣制的皮革颜色洁白,耐水洗,耐碱,耐汗,湿热稳定性高;将其应用于毛皮鞣制时,还能够使毛被颜色光亮有弹性^[2]。然而,随着甲醛的危害逐渐被人类所认识,皮革加工企业已基本淘汰了甲醛鞣制工艺,但是在低档毛皮加工过程中,仍有大量企业使用甲醛鞣制。另外,皮革中使用的其他鞣剂、涂饰剂等化工材料在合成过程中也可能会使用甲醛作为反应中间体、溶剂或交联剂,因此甲醛广泛存在于各类皮革及其制品中。

目前,德国、法国、荷兰、日本等国家,以及欧盟、国际环保纺织协会等组织均对皮革中的甲醛有明确规定,不过限量有很大差别,从 20 mg·kg⁻¹到 1 500 mg·kg⁻¹不等^[3-5],详见表 1。

表 1 不同国家或组织对皮革及其制品中游离甲醛含量的要求

Table 1 Requirements of different countries or organizations on the content of free formaldehyde in leather products		
国家或组织 Country or organization	限量法规、标准 Regulations and standards	限量要求 Maximum limit
德国 Germany	日用消费品法附录 9 BedGgstV § 10 Anl.9.2	高于 1 500 mg·kg ⁻¹ 必须标示出实际值 Mandatory labeling of formaldehyde at a content of 1 500 mg·kg ⁻¹ and higher.
荷兰 Netherlands	1998 年 7 月 29 日规定 Commodities Act - Formaldehyde - limit	120 mg·kg ⁻¹ , 若高于 1 500 mg·kg ⁻¹ 必须标示出实际值 120 mg·kg ⁻¹ , mandatory labeling of formaldehyde at a content of 1 500 mg·kg ⁻¹ and higher.
法国 France	官方公报 97/0141/F 规定 Notification 97/01431/F	36 个月以下婴幼儿用品: 20 mg·kg ⁻¹ ; 直接接触皮肤的产品: 200 mg·kg ⁻¹ ; 非直接接触皮肤的产品: 400 mg·kg ⁻¹ Articles for babies and children up to the age of 36 months: 20 mg·kg ⁻¹ ; Articles with direct contact to skin: 200 mg·kg ⁻¹ ; Articles without direct contact to skin: 400 mg·kg ⁻¹ .
日本 Japan	Law 112 Japanese Law 112	小于 24 个月的婴幼儿: 16 mg·kg ⁻¹ 直接接触皮肤的产品: 75 mg·kg ⁻¹ 非直接接触皮肤的产品: 300 mg·kg ⁻¹ Articles for babies and children up to the age of 24 months: 16 mg·kg ⁻¹ ; Articles with direct contact to skin: 75 mg·kg ⁻¹ ; Articles without direct contact to skin: 300 mg·kg ⁻¹ .
欧盟 European Union	鞋类生态标签(2009/563/EC) eco-label for footwear (2009/563/EC)	皮革不高于 150 mg·kg ⁻¹ Less than 150 mg·kg ⁻¹ for leather
国际环保纺织协会 International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology (OEKO-TEX®)	Oeko-Tex Standard 100	婴儿: 不得检出 (16 mg·kg ⁻¹) 直接接触皮肤: 75 mg·kg ⁻¹ 非直接接触皮肤: 300 mg·kg ⁻¹ Articles for babies: Not detectable (16 mg·kg ⁻¹); Articles with direct contact to skin: 75 mg·kg ⁻¹ ; Articles without direct contact to skin: 300 mg·kg ⁻¹ .

1.1.2 禁用偶氮染料

偶氮染料常被用于皮革染色,部分这种染料可在一定的条件下还原出对人体或动物可能有致癌作用的芳香胺(24 种)。长期使用该类偶氮染料的产品后,人体皮肤可能会吸收少量染料,并在人体内扩散。这些染料在人体内的新陈代谢生化反应条件下,发生还原反应而分解出致癌芳香胺,并经过人体的活化作用改变 DNA 结构引起人体病变和诱发癌症。早在 1994 年,德国就对制革用的禁用偶氮染料做出限令规定。2002 年 9 月 11 日欧盟正式颁布了 2002/61/EEC 号指令,禁止使用和销售含有有害偶氮染料的皮革、纺织等各类制品。其他的各个国家和组织也相继对禁用偶氮染料在皮革中的残留做出了规定(表 2)。

1.1.3 含氯苯酚

含氯苯酚类化合物主要有五氯苯酚(PCP)、四氯苯酚(TeCP)、三氯苯酚(TrCP),20 世纪 90 年代以前

表 2 不同国家或组织对皮革及其制品中禁用偶氮染料含量的要求

Table 2 Requirements by different countries or organizations on the content of banned azo dyes in leather products		
国家或组织 Country or organization	限量法规、标准 Regulations and standards	限量要求/(mg·kg ⁻¹) Maximum limit/(mg·kg ⁻¹)
欧盟 European Union	2002/61/EEC	30
法国 France	官方公报 97/0141/F 规定 Notification 97/01431/F	30
荷兰 Netherlands	Law 296/2003	30
欧盟 European Union	鞋类生态标签(2009/563/EC) Eco-label for footwear(2009/563/EC)	30
国际环保纺织协会 OEKO - TEX®	Oeko-Tex Standard 100	不得使用(20) Not be used(<20)

表 3 不同国家或组织对皮革及其制品中含氯苯酚含量的要求

Table 3 Requirements by different countries or organizations on the content of chlorinated phenols in leather products		
国家或组织	限量法规、标准	限量要求
Country or organization	Regulations and standards	Maximum limit
欧盟	91/173/EEC 五氯苯酚指令	1 000 mg·kg ⁻¹ (PCP)
European Union	91/173/EEC	
德国	德国化学品法案	5 mg·kg ⁻¹ (PCP)
Germany	Chemverbots V	
荷兰	18.02.94 法令	5 mg·kg ⁻¹ (PCP)
Netherlands	Act on PCP,18.02.94	
欧盟	鞋类生态标签(2009/563/EC)	不得使用(0.1 mg·kg ⁻¹)(PCP, TeCP)
European Union	eco-label for footwear(2009/563/EC)	Not be used(0.1 mg·kg ⁻¹)(PCP, TeCP)
国际环保纺织协会 OEKO-TEX®	Oeko-Tex Standard 100	婴儿:0.05 mg·kg ⁻¹ ,
		其他 :0.5 mg·kg ⁻¹ (PCP, TeCP)
		Articles for babies: 0.05 mg·kg ⁻¹ ,
		others: 0.5 mg·kg ⁻¹ (PCP, TeCP)
		婴儿 :0.2 mg·kg ⁻¹ ,其他 :2.0 mg·kg ⁻¹ (TrCP)
		Articles for babies: 0.05 mg·kg ⁻¹ ,
		others: 0.5 mg·kg ⁻¹ (PCP, TeCP)

曾被广泛用于皮革,纺织等行业的防霉防腐剂。残留在皮革内的含氯酚在存放过程中有可能转变为对人体有害的二噁英,因此很多国家禁止使用含氯酚(表 3)。目前含氯酚已被皮革行业淘汰,自 2012 年以来,四川出入境检验检疫局技术中心监测皮革中含氯酚共计 200 余例,未发现有含氯苯酚的检出。

1.1.4 六价铬

铬鞣是皮革行业使用最广、鞣革综合性能最好的一种鞣制方法,约 90% 的皮革生产都是采用铬鞣剂进行鞣制。随着制革工艺的进步,皮革行业已经于 20 世纪 80 年代淘汰了直接使用六价铬鞣制的工艺,然而由于使用的三价铬鞣剂受溶液 pH 值、加脂剂类型以及贮存条件的影响而有转变为六价铬的可能^[6,7],因此皮革及其制品中六价铬的残留问题一直是关注的热点。

德国是最早关注皮革中六价铬含量的国家^[3],2010 年 8 月 13 日,德国就正式实施了皮革六价铬禁令,要求采用皮革生产的、并与皮肤长期接触的消费品,尤其是服装、表带、包、背包、椅子、沙发、颈袋和皮革玩具,六价铬含量不得超过 3 mg·kg⁻¹。随后,欧盟迅速跟进,2014 年 3 月 26 日^[8],欧盟委员会修订了 REACH 法规中的附件 17,将皮革制品中的六价铬含量也限制在 3 mg·kg⁻¹,新规将于 2015 年 5 月 1 日生效。除此之外,2014 版的生态纺织品标准 Oe-

ko-Tex Standard 100 中规定六价铬的限量值为 0.5 mg·kg⁻¹,因此不排除未来欧盟等国家和地区还会继续发布更加严格的六价铬限量要求。欧盟六价铬限量要求的提高对我国皮革制品的出口产生了很大影响,Rapex 数据统计显示,仅 2014 年第一季度我国出口欧盟的皮革制品就因六价铬含量超标受到 13 起通报,产品包括婴儿鞋、女鞋和皮手套等。

除了以上所列化学物质外,被国外普遍关注的制革用化学品还包括:致敏染料、致癌分散染料、全氟化合物、短链氯化石蜡等,它们在制革中的用途如表 4 所示。

1.2 国内皮革化学品管理法规和技术标准

与国外相比,我国皮革制品中化学品残留的监管主要依赖强制性国家标准《GB 20400—2006 皮革和毛皮有害物质限量》^[9]。该标准在制定之初,极大地推动了我国皮革行业在化学品管理和维护消费者安全、健康方面的进步,顺应了生态、绿色、环保消费品的国际趋势。然而随着时间的推移,该标准的不足也逐渐显现出来,作为皮革行业唯一的强制性国家标准,该标准仅包含甲醛和可分解芳香胺染料的限量,与国际市场普遍的要求差距较大;另外,作为强制性国家标准,其修订流程繁琐,前期调研和预研需要耗费大量的时间和精力,更新速度比较慢,难以跟上国际先进国家或组织在化学品管理上的脚步。

而从国家皮革制品质量监督检验中心和四川出入境检验检疫局技术中心的日常监测数据来看,我国皮革制品在该标准所要求项目上的达标率可以高达 90% 以上。可见该标准已经很难再推动行业在化学品管理上的提高,标准需要重新修订,更多的化学品应该被列入限制清单。

表 4 其他受关注的制革用化学品

Table 4 Other high concern chemicals used in leather industry	
化学品类别 Chemicals	制革中的用途 Application in leather - making
致癌染料 Carcinogenic dyestuffs	皮革染色 Leather dyeing
致敏染料 Allergenic dyestuffs	皮革染色 Leather dyeing
全氟化合物(PFOS、PFOA) Perfluorochemicals(PFOS, PFOA)	防水革生产 Waterproofleather
短链氯化石蜡 SCCP	皮革加脂 Fat - liquoring
富马酸二甲酯 DMFu	皮革防霉 preservatives
N,N - 二甲基甲酰胺 DMF	皮革涂饰 Finishing
N - 甲基吡咯烷酮 NMP	皮革涂饰 Finishing
邻苯基苯酚 OPP	皮革防霉防腐 Preservatives
可萃取重金属(Pd, Ni, Cd 等) Extractable metals(Pd, Ni, Cd, etc)	皮革染色颜料等 Pigment for leather dyeing

除强制性国家标准外,中国皮革协会从 1996 开始进行查询、调研和整理,并制定了《真皮标志生态皮革产品规范》^[3],其中对化学品的限量要求见表 5。该《规范》自 2003 年 1 月起在我国一些制革骨干企业中开始试点运行,然而它仅是行业协会的规范性文件,是企业自愿参加的,影响力有限,对加强我国皮革行业的化学品管理作用不是很大。

2 制革工业排放污染物中化学品的管控
(The management and control of chemicals in industrial emission of pollutants from leather-making)

2.1 国内制革工业排放污染物中化学品的管控
皮革行业在产生巨大的经济、社会效益的同时,也对环境造成了一定的污染。2009 年环保年鉴统

计数据表明^[10],皮革、毛皮、羽毛(绒)及其制品业工业废水排放量 2.6 亿 t,占工业废水排放量的 1.2 %; COD_{Cr}排放 6.4 万 t,占工业废水 COD_{Cr}排放量的 1.4 %;氨氮排放 0.8 万 t,占工业废水氨氮排放量的 2.8 %。经估算我国制革及毛皮加工行业产生废水 1.6 亿t,COD_{Cr}约 40.4 万 t,总铬 1 280 t,氨氮 1.6 万 t。经过治理后,排放废水约 1.38 亿 t,COD_{Cr}约 3 万 t,氨氮 7 500 t。皮革行业排污量较大,污染比较严重。

表 5 真皮标志生态皮革对特殊化学指标的要求

Table 5 The limitation on special chemicals required by ecological leather of Genuine Leather Mark	
项目 Items	最高限量/(mg·kg ⁻¹) Maximum limit/(mg·kg ⁻¹)
甲醛 Formaldehyde	直接与皮肤接触:75,一般:150 Articles with direct contact to skin: 75 , others: 150
Cr(VI)	5
五氯苯酚 (PCP) Pentachlorophenol	5
禁用偶氮染料 Banned azo dyes	30

我国多数皮革加工企业主要采取末端治理的方式来减少制革污染,因此环保法规成为推动行业减排的利器。此外,这些环保法规也对皮革行业的化学品管理产生了积极的影响,为使排污达到国家要求,众多制革企业也在生产中有意识的减少某些化学品的使用。在众多的环保法规中,以污水排放指标对皮革行业的影响最大。原国家环保总局曾在 1983 年和 1988 年先后颁布了《GB 3549—1983 制革工业水污染物排放标准》和《GB 8978—1988 污水综合排放标准(皮革工业)》,为鼓励皮革工业的发展,这两项标准的污染物排放指标相对比较宽松^[11]。1996 年,国家环境保护局发布了全国统一的《GB 8978—1996 废水综合排放标准》代替了原有的标准,在该标准中逐步形成了我国皮革行业污染物排放的指标体系,该标准的实施也促使了皮革行业开始关注、削减和替代铬、硫化物、甲醛、苯酚、五氯酚等化学品。随着国家对环境保护力度的加大,统一的排放标准已经难以适应当下皮革行业的发展,2013 年 12 月,环保部发布了《GB 30486—2013 制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》^[12],该标准对制革及毛皮加工工业水污染排放限值、监测和环境影响评

价、环境保护设施设计等做出明确规定,被认为是史上最严标准,其中对现有企业水污染物排放浓度限值及单位产品基准排水量见表 6。新标准实施后对行业造成了很大的影响,中小企业关停十分普遍,特别是由于制革传统硫化碱烂毛导致的硫化物污染、石灰浸灰与铵盐脱灰导致的高浓度氨氮和铬鞣存在的六价铬环境风险,部分制革集中区域如海宁基本淘汰了皮革加工中污染最为严重的鞣前准备和鞣制加工工段,直接使用蓝湿革进行生产。

除严格监察皮革加工企业的污染物排放之外,环保部门还通过对企业实施清洁生产审核,逐步将清洁生产的理念推行到企业的实际生产过程中。环保总局先后在制革行业发布了《HJ/T 127—2003 清洁生产标准制革行业(猪轻革)》^[13]、《HJ /T 448—2008 清洁生产标准制革行业(牛轻革)》^[14]和《HJ /T

560—2010 清洁生产标准制革行业(羊革)》^[15]三项标准,从标准的内容变化上可以看出,标准由最初的注重清洁生产的评价体系逐步开始更深入更具体的去关注制革加工过程中使用的化学品,在《HJ /T 560—2010 清洁生产标准制革行业(羊革)》中明确了不得使用 PFOS、甲醛、禁用偶氮染料、铬媒染料等有毒染料以及含有有害重金属的颜料膏。

2.2 国内外制革工业排放污染物标准比较

国内外有关制革工业直接排放污染物标准比较结果如表 7 所示^[16]。由对比数据可见,在现有企业的排放标准中,我国的 COD_{Cr} 指标比意大利、土耳其、德国和印度都要严格;对于氨氮指标,美国、土耳其和印度没有要求,而意大利和德国的要求相对严格,主要因为意大利制革大多是从蓝湿皮及半成品革开始加工,并且制革污水集中治理,污水处理的成

表 6 对现有企业水污染物排放浓度限值及单位产品基准排水量的要求

Table 6 Effluents Standards of water pollutants and waste water discharge amount of unit product for the existing enterprise

污染物项目 Pollutant type	直接排放限值 Limit of direct emissions		间接排放限值 Limit of indirect emissions	污染物排放监控位置 Monitoring location of pollutant emission
	制革企业 Leather-making enterprise	毛皮加工企业 Fur-making enterprise		
pH 值 pH	6~9	6~9	6~9	企业废水总排放口 Waste water discharge port of enterprise
色度 Chroma	50	50	100	
悬浮物 Suspended substance	80	80	120	
五日生化需氧量 BOD ₅	40	40	80	
化学需氧量 COD _{Cr}	150	150	300	
动植物油 Animal and vegetable oils	15	15	30	
硫化物 Sulfide	1	0.5	1.0	
氨氮 Ammonia nitrogen	35	25	70	
总氮 Total nitrogen	70	50	140	
总磷 Total phosphorus	2	2	4	
氯离子 Chloride ion	3 000	4 000	4 000	车间或生产设施废水排放口 Waste water discharge port of workshop or production facility
总铬 Total chromium		1.5		
六价铬 Cr(VI)		0.2		
单位产品基准排水量/ (m ³ ·t ⁻¹ 原料皮)	65	80	—	排水量计量位置与污染物排放 监控位置相同
Water discharge per unit product /(m ³ ·t ⁻¹ raw hides)				Keep the same location of water discharge measuring as pollutant emission monitoring

注:表中数值单位均为 mg·L⁻¹,pH、色度除外。
Note:The units of all values are mg·L⁻¹ except for pH and chroma.

表 7 国内外制革加工行业污染物排放标准的比较

Table 7 Comparison of effluent standards in leather industry at home and abroad

污染物项目	中国	意大利	德国	美国	土耳其	印度
Pollutant items	China	Italy	Germany	USA	Turkey	India
pH 值	6 ~ 9	5.5 ~ 9.5	6.5 ~ 8.5	6 ~ 9	6 ~ 9	5.5 ~ 9
pH						
色度	50	—	—	—	—	—
Chroma						
悬浮物	80	80	—	60	150	100
Suspended substance						
BOD ₅	40	40	25	40	100	30
COD _{Cr}	150	160	250	—	200	250
动植物油	15	20	20	—	20	—
Animal and vegetable oils						
硫化物	1	1	2	1	1	2
Sulfide						
氨氮	35	15	10	—	—	—
Ammonia nitrogen						
总氮	70	—	—	—	—	—
Total nitrogen						
氯离子	3 000	1 200	4 000	4 000	—	—
Chloride ion						
总铬	1.5	2	1	—	2	2
Total chromium						
六价铬	0.2	0.2	0.5	—	—	—
Cr(VI)						

注:表中数值单位均为 mg·L⁻¹,pH、色度除外。

Note: The units of all values are mg·L⁻¹ except for pH and chroma.

本较低;意大利氯离子要求远低于我国也是由于其从蓝湿皮开始加工,用盐量较低;我国的 BOD₅、悬浮物、动植物油和硫化物等指标均等同于或严于其他国家的标准要求。

各国在制定污染物排放指标时,更多的是考虑制革行业在本国的发展需要以及本国实际的生产管理水平,因此各国标准间存在着较大的差异。我国制革行业排放新标准的发布使我国成为了世界上对制革行业环境污染要求最为严格的国家之一,给我国皮革行业带来了极大的挑战,但也能够促使我国制革企业发展模式的转变,带动产业的转型升级。

3 发展现状与存在问题 (The current status and existing problem)

制革原料皮本身并不含有害化学物质,制革行业中产生的所有有害化学物质均是在制革加工过程中加入的化学品所致。因此,皮革化学品是有害化

学物质的源头,只有管理好源头才能切实降低因使用有害化学物质给人体、生态和环境带来的风险。然而,皮革化学品的安全管理与风险控制的理念刚刚切入国内皮革行业,在化学品的筛查评价方法技术方面还依赖相关环境学科的发展,以及国家层面整体监管法规的完善和监管技术的提高。此外,我国皮革产品标准以及检测方法标准的制修订比较缓慢,且对可能高度关注的皮革化学品的测试方法和技术标准的研究严重缺乏,难以与国际接轨。因此,我国现有的皮革化学品管理主要是针对国内外对皮革及皮革制品的要求,而不能对具有潜在风险的化学品实现预防性监管。正因为缺乏基于风险控制的预防性原则,当然还谈不上风险管理。这使得我国皮革化学品生产企业的研发也严重滞后于产品要求,造成了国外皮革化学品生产厂商对国内高档产品市场的垄断。

针对目前国内外皮革行业均缺乏行之有效的化

学品风险管理方法,我国应迅速建立皮革化学品中有害化学物质的识别、判断和评估机制,对制革行业优先控制的化学品应建立覆盖皮革化学品、皮革制品以及皮革“三废”的全面监管机制,采取实际有效的措施防范和控制化学品暴露,转移、降低和避免化学品的环境与健康风险。进而研究开发环境友好的替代产品,减少有毒有害化学品的使用与排放,维护消费者的健康安全,保护生态环境,提高行业风险意识,指导企业有效应对发达国家的绿色贸易壁垒,促进行业经济发展和社会进步。

通讯作者简介:林炜(1972 -),女,皮革化学与工程博士,教授、博士生导师,主要研究方向为皮革化学品与清洁制革技术。

参考文献(References):

[1] 苏超英. 全国皮革行业 2013 年经济运行情况及 2014 年展望[EB/OL]. [2014-10-29]. <http://www.chinaleather.org/Files/20140507/35/70185.pdf>

[2] 白坚. 皮革工业手册—制革分册[M]. 北京: 中国轻工出版社, 2000: 185 - 186

[3] 中华人民共和国商务部. 出口商品技术指南—皮革制品[EB/OL]. [2014 - 10 - 29]. <http://www.policy.mofcom.gov.cn/export/leather/index.action>. 2006

[4] The commission of the European Communities. On establishing the ecological criteria for the award of the Community eco-label for footwear (2009/563/EC) [S]. Brussels: The Commission of the European Communities, 2009

[5] 国际环保纺织协会. Oeko - Tex Standard 100 [S]. Zurich: International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology, 2014

[6] 孙根行, 俞从正. 皮革中六价铬的研究进展[J]. 中国皮革, 2002, 4(7): 35 - 39

Sun G X, Yu C Z. Development of the research of hexavalent chromium in leather [J]. China Leather, 2002, 4(7): 35 - 39 (in Chinese)

[7] 易宗俊, 马兴元, 俞从正, 等. 皮革中六价铬的综合防治[J]. 皮革与化工, 2009, 4(2): 25 - 29

Yi Z J, Ma X Y, Yu C Z, et al. Integrated control of hexavalent chromium in leather [J]. Leather and Chemicals, 2009, 4(2): 25 - 29 (in Chinese)

[8] 商务部外贸商品质量服务平台. 欧盟修订皮革制品六价铬限量新标准[EB/OL]. [2014 - 10 - 29]. http://wmsp.mofcom.gov.cn/News/Focus/2014_7/35605.shtml

[9] 全国皮革工业标准化技术委员会. GB 20400—2006, 皮革和毛皮有害物质限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006

[10] 杨明森. 中国环境年鉴[M]. 北京: 中国环境年鉴社, 2009: 30 - 39

[11] 石碧, 王学川. 皮革清洁生产技术与原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 3 - 5

[12] GB 30486—2013 制革及毛皮加工工业水污染物排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014

[13] HJ /T 127—2003 清洁生产标准制革行业(猪轻革)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003

[14] HJ /T 448—2008 清洁生产标准制革行业(牛轻革)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009

[15] HJ /T 560—2010 清洁生产标准制革行业(羊革)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010

[16] 中华人民共和国环境保护部. 关于征求国家环境保护标准《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》(二次征求意见稿)意见的函[EB/OL]. [2014 - 10 - 29]. <http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201106/W020110613341114570007.pdf>

