

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20191030001

张丽丽, 于洋, 牛文凤, 等. 高产量化学品 N,N-二甲基甲酰胺的生态环境风险与管控措施[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(5): 59-68

Zhang L L, Yu Y, Niu W F, et al. Ecological risk and management measures of high yield chemical N,N-dimethylformamide [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(5): 59-68 (in Chinese)

高产量化学品 N,N-二甲基甲酰胺的生态环境风险与管控措施

张丽丽, 于洋, 牛文凤, 林军, 郑玉婷*

生态环境部固体废物与化学品管理技术中心, 北京 100029

收稿日期: 2019-10-30 录用日期: 2020-10-23

摘要: N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide, DMF)是一种广泛应用于多个行业的优良溶剂,属于高产量化学品,且具有潜在的环境持久性和毒性。为明确 DMF 的生态环境风险并完善管控措施,本研究评估了 DMF 的生态环境风险,综述了我国以及发达国家对 DMF 的法规、标准和限量要求,分析了我国现行管控措施的不足,提出了相关建议,以期为我国 DMF 纳入名录管控、研究制定相关标准和完善风险管理措施等提供依据。

关键词: N,N-二甲基甲酰胺;风险评估;管控措施

文章编号: 1673-5897(2020)5-059-10 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Ecological Risk and Management Measures of High Yield Chemical N,N-dimethylformamide

Zhang Lili, Yu Yang, Niu Wenfeng, Lin Jun, Zheng Yuting*

Solid Waste and Chemicals Management Center, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100029, China

Received 30 October 2019 accepted 23 October 2020

Abstract: N,N-dimethylformamide (DMF) is an excellent solvent widely used in many industries. It is a high-yield chemical with potential environmental persistence and toxicity. In order to clarify the ecological risk of DMF and improve the control measures, this study assessed the ecological risk of DMF, summarized the regulations, standards and limitation requirements of DMF in China and developed countries, analyzed the deficiencies of current control measures in China, and put forward relevant suggestions. This study can provide a basis for the inclusion of DMF in the list control, the establishment of relevant standards, and the improvement of risk management measures.

Keywords: N,N-dimethylformamide; risk assessment; management measures

N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide, DMF)(CAS号:68-12-2)通常为无色至亮黄色液体,

能够以任意比例混溶于水 and 大多数有机溶剂,易挥发,基本不具有有机质吸附性^[1-3],是一种用途广泛

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFD0800701)

第一作者:张丽丽(1992—),女,硕士,研究方向为化学品环境风险评估,E-mail: zhanglili@meescc.cn

* 通讯作者(Corresponding author), E-mail: zhengyuting@meescc.cn

的优良溶剂和化工原料,也被称为“万能溶剂”。在我国,DMF 主要应用于湿法合成革和腈纶的干法纺丝生产等多个行业^[4-6]。我国是 DMF 生产和消费的大国,全球四大 DMF 生产商均为中国公司,这些生产商的总产能占全球总产能的近 44%^[7]。据统计,我国 DMF 的年生产量可达到 70 余万 t,2017 年我国 DMF 消耗量占全球总消耗量的 77%,2017—2022 年全球 DMF 的平均年消耗量预计每年增长 3%^[7]。DMF 在生产使用、储存和运输等环节均会造成环境释放,每年仅制革行业排放的 DMF 废水就约 1 亿 t,且 DMF 会对废水生化处理过程产生抑制作用。同时,DMF 具有毒性以及潜在持久性^[8],且对人体健康具有可能的致癌性、生殖毒性和可疑致突变性^[9-11]。因此,DMF 的环境暴露可能对陆生和水生生物造成毒性效应,并对职业工人及婴幼儿造成毒性损伤^[12-14]。

目前,发达国家及国际机构已经通过相关法规、政策和标准对 DMF 实施了风险管理,以降低其带来的环境风险。欧盟将其列入限制名单^[15],美国、日本和加拿大都将 DMF 列入了相关的管控名录^[16-18],国际纺织品和皮革生态研究与试验协会对皮革和纺织等产品中的 DMF 含量做出了明确的限值^[19-20]。我国近年来也开始重视 DMF 对生态环境和人体健康的危害,颁布实施了相关的标准和技术文件。但相比发达国家,我国在 DMF 的风险控制上,主要依赖末端治理,且对于风险筛查及管控的力度相对薄弱,距离合理有效的风险管理尚存在差距。鉴于此,提出适合我国 DMF 风险管理的技术和方法,对于我国 DMF 的环境管理具有重要意义。本研究分析了 DMF 的危害及暴露情况,开展了 DMF 的环境风险评估,综述了我国与发达国家在 DMF 管控方面的现状,并结合我国在 DMF 风险管控方面的不足,提出相关建议。

1 DMF 的危害特性 (The harmful properties of DMF)

1.1 环境持久性

DMF 在大气中的主要降解方式为光氧化降解(与羟基自由基反应),在地表水中的主要降解方式为生物降解。经济合作与发展组织(Organisation for Economic Co-operation and Development, OECD)的研究表明,DMF 在大气中的间接光解反应半衰期为 0.08 d,在水中的光解反应半衰期为 50 d^[8];加拿大有研究表明,DMF 在大气中的降解半衰期为 8 d,在

水中的生物降解半衰期为 0.75 ~ 1.5 d,在土壤中的降解半衰期为 0.75 ~ 1.5 d^[3]。日本有研究表明,DMF 在大气中的间接光解反应半衰期为 0.5 ~ 1 d,水解半衰期 ≥ 365 d^[21]。综上可认为 DMF 具有潜在的环境持久性。

1.2 生物富集性

在鱼类 56 d 的生物富集研究中,鲤鱼对 DMF 的生物富集性不显著。DMF 浓度为 20 mg·L⁻¹ 时,生物富集系数(BCF)为 0.3 ~ 0.8;DMF 浓度为 2 mg·L⁻¹ 时,BCF 为 0.3 ~ 1.2^[8]。结合 DMF 的辛醇-水分配系数(log K_{ow})为 -1.01^[3],可认为 DMF 的生物富集性不显著。

1.3 生态毒性

有研究表明,黑头呆鱼、虹鳟鱼、蓝鳃鱼及斑马鱼等 4 种鱼类 96 h 的半数致死浓度(LC₅₀) 在 7 100 ~ 12 000 mg·L⁻¹ 之间。其中,最敏感的是蓝鳃鱼,96 h-LC₅₀ 为 7 100 ~ 7 500 mg·L⁻¹^[3]。大型蚤急性毒性终点 48 h 半数效应浓度(EC₅₀) 为 12 400 ~ 15 700 mg·L⁻¹,慢性毒性终点 21 d 的 EC₅₀ 为 3 721 mg·L⁻¹,28 d 慢性无观察效应水平(NOEL) 为 1 140 mg·L⁻¹。蛋白核小球藻的 EC₅₀ 为 8 900 mg·L⁻¹^[3]。

1.4 危害分类

各国对于 DMF 的危害分类,如表 1 所示。

2 环境实际暴露浓度 (Actual environmental exposure concentration)

在生产和使用过程中,DMF 会以不同方式排放至环境中。肖继波等^[22]对温州市北山河中的 DMF 进行了监测,其主体河段内 DMF 的浓度为 20 ~ 450 μg·L⁻¹。王逸虹等^[23]对环境样品进行分析,发现地表水中 DMF 的浓度 < 8 μg·L⁻¹,土壤中 DMF 的浓度 < 0.001 mg·kg⁻¹,烟道废气中 DMF 的浓度为 0.01 ~ 0.26 mg·m⁻³,环境大气中 DMF 的浓度为 0.001 ~ 0.003 mg·m⁻³。周华芬^[24]对 8 个环境空气监测点进行监测,DMF 的浓度均值为 0.18 ~ 1.20 mg·m⁻³。曾芳等^[25]对合成革企业厂界环境空气中 DMF 进行了监测,企业厂界环境空气 DMF 的浓度范围为 0.07 ~ 2.98 mg·m⁻³。

3 DMF 的生态环境风险 (The ecological risks of DMF)

根据我国生态环境部和卫生健康委联合印发的《化学物质环境风险评估技术方法框架性指南(试行)》中规定的评估方法,通过目前掌握的生态毒性

与环境实际暴露浓度,开展 DMF 的危害及暴露评估,表征 DMF 的生态环境风险。评估结果表明,其存在的生态环境风险在可接受范围内。

3.1 情景假设

由于 DMF 易溶于水,因此,在降雨过程中,会随雨水从空气中沉降于地表水或土壤孔隙水中,且在沉积物中的累积可以忽略不计。因此,只开展 DMF 在淡水环境中的生态风险评估。另外,危害数

表 1 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的危害分类

Table 1 Hazard classification of N,N-dimethylformamide (DMF)

国家或组织 Countries and organizations	危害分类 Hazard classification
	易燃液体,类别 3 Flammable liquids, Category 3
中国 ^[9] China ^[9]	严重眼损伤/眼刺激,类别 2 Serious eye damage/eye irritation, Category 2
	生殖毒性,类别 1B Reproductive toxicity, Category 1B
	生殖毒性,类别 1B Reproductive toxicity, Category 1B
欧盟 ^[10] European Union ^[10]	急性吸入毒性,类别 4 Acute toxicity (inhalation), Category 4
	急性经皮毒性,类别 4 Acute toxicity (dermal), Category 4
	眼刺激,类别 2 Eye irritation, Category 2
	严重眼损伤/眼刺激,类别 1 Serious eye damage/eye irritation, Category 1
	致癌性,类别 1B Carcinogenicity, Category 1B
	生殖毒性,类别 1B Reproductive toxicity, Category 1B
	突变性,类别 2 Germ cell mutagenicity, Category 2
日本 ^[11] Japan ^[11]	特定靶器官毒性-单次暴露, 类别 1(肝脏),类别 2(呼吸系统) Specific target organ toxicity-Single exposure, Category 1 (liver), Category 2 (respiratory system)
	特定靶器官毒性-反复暴露,类别 1(肝脏) Specific target organ toxicity-Repeated exposure, Category 1 (liver)
	急性吸入毒性,类别 3 Acute toxicity (inhalation: vapours), Category 3
	易燃液体,类别 3 Flammable liquids, Category 3

据来源于上文所述的生态毒性研究中的数据,且依据“优先选择慢性毒性数据”的原则;暴露数据来源于上文所述的环境实际暴露浓度研究中的数据,且危害和暴露数据的选取都遵守“最坏情形”的原则。评估尺度为温州龙湾区北山河区域点源。

3.2 风险评估

环境暴露浓度即预测环境浓度(PEC)选取最坏情形时的浓度,为 $450 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;水环境中的危害数据选取水蚤的慢性水环境毒性终点,即无观察效应水平(NOEL)为 $1140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据欧盟推荐的评估系数(AF),有鱼类或水蚤的一个长期无观察效应浓度(NOEC)时可确定 AF 为 100。因此,评估得出 DMF 的淡水环境预测无效应浓度(PNEC),再结合 PEC 与 PNEC,表征 DMF 淡水环境的生态环境风险。

$$\text{PNEC} = \text{NOEL} / \text{AF} = 1140 / 100 = 1.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{RCR} = \text{PEC} / \text{PNEC} = (450 / 1000) / 1.14 = 0.39$$

式中:AF 为评估系数,无量纲;RCR 为风险表征比率。

风险评估结果显示:基于目前掌握的 DMF 生态危害效应和环境暴露数据,在最坏环境暴露情景假设下,风险表征比率低于 1。

4 国内外管控措施 (Management control measures of China and developed countries)

4.1 国外相关的管理法规和标准

(1) 法规政策

欧盟将 DMF 列入了《化学品的注册、评估、授权和限制》法规附件 X V II 限制名单^[15],限制将 DMF 以纯物质、其他物质的成分、混合物的形式向公众销售,并要求在商品上标识“限专业使用”。同时,欧盟还将 DMF 列为高关注物质(SVHC),对于年生产量或进口量 $\geq 1 \text{ t}$ 、且在物品中的含量 $\geq 0.1\%$ 、物品的生产商或进口商需告知欧洲化学品管理局,除非有证据表明该物质不会向人或环境暴露。

(2) 名录管理

美国将 DMF 列入《有毒化学品释放清单》^[26],要求所有符合申报标准的生产、加工或使用有毒物质释放清单中物质的企业,必须向美国环境保护局 (US EPA)报告有毒物质释放、转移与处置的数据,促进企业“自觉地”减少有毒化学物质的环境释放。同时,DMF 也被列入《美国有害大气污染物名录》,通过实施最大可实现控制技术(MACT)和残余风险评估对 DMF 进行管控,并实施排放控制及排污许可管理^[18]。

日本将 DMF 作为有害大气污染物实施排放控制^[19]。日本根据《大气污染防治法》制定了包含 248 种污染物的《日本有害大气污染物名录》,要求企业采取措施以减少这些有害大气污染物的排放,DMF 被列入其中^[27]。加拿大环境与气候变化局将 DMF 列入《加拿大第二批优先物质清单》^[20],并对该物质进行了风险评估。

(3) 管控标准

①环境质量与排放标准。国外现有的 DMF 环境空气质量长期标准(24 h)为 $0.018 \sim 0.03 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,短期标准(30 min)为 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 或 $0.06 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (表 2)^[5]。污水中 DMF 的排放浓度限值在 $6 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间^[28]。其中,德国、俄罗斯、美国和日本的排放容许浓度分别为 8、10、6 和 $9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

②职业暴露标准。在作业场所中,DMF 既能经呼吸道吸入,又能经皮肤吸收,其主要靶器官为肝脏,对胃和肾脏也有一定的毒作用^[21,29]。各国车间环境空气中 DMF 的最大容许浓度(MAC)在 $10 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间,其中,大部分国家如美国、日本、瑞典和捷克的标准为 $30 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[5]。另外,欧盟发布的 2009/161/EU 指令^[30]规定,经皮 8 h 指示性职业暴露限值为 $15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,经皮短期指示性职业接触限值为 $30 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

③产品中禁限标准。发达国家及国际组织对产品中 DMF 的含量提出了限值要求。2009 年,欧盟发布(EC) No 1223/2009 法规,明确要求,化妆品中禁止使用 DMF^[31]。此外,加拿大和新西兰等国家也禁止了 DMF 用于化妆品^[32]。国际纺织品和皮革生态研究与试验协会发布 *Leather Standard by OEKO-TEX*^{®[19]} 和 *Standard 100 by OEKO-TEX*^{®[20]},要求婴幼儿、直接接触皮肤、非直接接触皮肤及家室材料的皮革产品及纺织产品中,DMF 残留量不得超过 0.05%(质量分数)。

4.2 我国相关的管理法规和标准

(1) 法规政策

我国目前未有相关法规政策对 DMF 进行管控。

(2) 名录管理

DMF 被列入我国《危险化学品目录》,暂未被列入我国《优先控制化学品名录(第一批)》《有毒有害大气污染物名录(2018 年)》《有毒有害水污染物名录(第一批)》等管理名录。

(3) 管控标准

①环境质量与排放标准。我国《环境空气质量

标准》《大气污染物综合排放标准》《污水综合排放标准》等均未对 DMF 作出相应的规定。

目前,我国在合成革与人造革工业、石油化学工业中规定了 DMF 的排放限值。《合成革与人造革工业污染物排放标准》^[33]规定了现有企业与新建企业的 DMF 的有组织排放限值为 $50 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、无组织排放限值为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,现有企业 DMF 的水排放限值为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,新建企业 DMF 的水排放限值为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,特别排放限值为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。《石油化学工业污染物排放标准》^[34]将 DMF 列为特征有机污染物,规定有组织排放限值为 $50 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。此外,《清洁生产标准 合成革工业》^[35]对不同废水中 DMF 的产生量($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$)提出了 3 个级别的指标(表 2),其中最严格的为干法工艺,DMF 产生量不得超过 $0.24 \text{ kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 。

②职业暴露标准。《工作场所有害因素职业接触限值第 1 部分:化学有害因素》^[36]对车间空气最高容许浓度作出了规定,针对职业工人经皮暴露的 MAC 为 $20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

③产品中禁限标准。《化妆品安全技术规范》(2015 年版)^[37]规定,禁止在化妆品中使用 DMF。《鞋类 鞋类和鞋类部件中存在的限量物质》(GB/T 29292—2012)^[38]将涂层皮革等中的 DMF 列为限量物质类别 4,即属于高度怀疑对穿着者有危害的物质,但未给出限量要求。《服装用聚氨酯合成革安全要求》(QB/T 4342—2012)^[39]将 DMF 列为以基布、聚氨酯树脂等主要原料,经湿法或干法涂层以及后加工而制成的服装用合成革中的有害物,并规定了残留限量。其中,一级标准要求聚氨酯合成革中 DMF 残留含量不超过 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,二级标准要求 DMF 残留含量不超过 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。国内首项纺织绿色产品评价国家标准《绿色产品评价 纺织产品》(GB/T 35611—2017)^[40]规定,婴幼儿用品和直接接触皮肤用品和非直接接触皮肤用品的纺织产品中,DMF 残留量不得超过 0.1%(表 2)。

④其他。《国务院关于进一步加大淘汰落后产能工作的通知》(国发[2010]7 号)^[41],要求 2011 年底前,纺织行业应淘汰年产 2 万 t 以下的 DMF 溶剂法氨纶生产工艺、DMF 溶剂法腈纶生产工艺。《部分工业行业淘汰落后生产工艺装备和产品指导目录》(工产业[2010]第 122 号),要求 2011 年淘汰纺织行业 DMF 溶剂法常规氨纶生产工艺,2013 年淘汰纺织行业 DMF 溶剂法腈纶生产工艺。在国家政

表 2 国内外 DMF 风险管控措施对比
Table 2 Comparison of DMF risk control measures between in China and developed countries

管控措施 Control measures	国外禁限/排放限值 Prohibition or restriction/emission limits abroad	法规/名录/标准 Regulations/lists/standards	我国禁限/排放限值 Prohibition or restriction/emission limits in China	法规/名录/标准 Regulations/lists/standards
法规政策 Regulations and policies	限制将一定浓度的 DMF 以纯物质、其他物质的成分、混合物的形式向公众销售,并要求在商品上标识“限专业使用”。对于年生产量或进口量 ≥ 1 t,且在物品中的含量 $\geq 0.1\%$ (质量分数),物品的生产商或进口商需告知欧洲化学品管理局,除非有证据表明该物质不会向人或环境暴露 DMF shall not be used in substances and preparations placed on the market for sale to the general public in individual concentration equal to or greater than: either the relevant concentration specified in Annex I to Directive 67/548/EEC, or the relevant concentration specified in Directive 1999/45/EC. The packaging of DMF and preparations must be marked legibly and indelibly: “Restricted to professional users”. Any producer or importer of DMF shall notify the European Chemicals Agency, if both the following conditions are met: (a) the substance is present in those articles in quantities totalling over 1 tonne per producer or importer per year; (b) the substance is present in those articles above a concentration of 0.1% weight by weight (w/w)	《化学品的注册、评估、授权和限制》 Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH)		
名录管控 List controls		《加拿大第二批优先物质清单》《美国有害大气污染物名录》 Second Priority Substances List (PSL2) of Canada; Hazardous Air Pollutants List of America; Hazardous Air Pollutants List of Japan		《危险化学品目录》 Catalogue of Hazardous Chemicals
禁限管控 Prohibition or restriction controls	禁止使用 Prohibition of use	《欧盟化妆品法规》 Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on Cosmetic Products	禁止使用 Prohibition of use	《化妆品安全技术规范》(2015 年版) Safety and Technical Standards for Cosmetics (2015)
禁限管控 Prohibition or restriction controls	婴幼儿、直接接触皮肤、非直接接触皮肤的纺织产品中,DMF 残留量不得超过 0.05% (质量分数) Textile products for baby, in direct contact with skin, with no direct contact with skin and for decoration materials, the solvent residues of DMF $\leq 0.05\%$ weight by weight (w/w)	Standard 100 by OEKO-TEX®	婴幼儿用品、直接接触皮肤用品、非直接接触皮肤的纺织产品中,DMF 残留量不得超过 0.1% (质量分数) Textile products for baby, in direct contact with skin and with no direct contact with skin, the solvent residues of DMF $\leq 0.1\%$ weight by weight (w/w)	《绿色产品评价 纺织产品》(GB/T 35611—2017) Green Product Assessment—Textile Products (GB/T 35611—2017)

续表2

管控措施 Control measures	国外禁限/排放限值 Prohibition or restriction/emission limits abroad	法规/名录/标准 Regulations/lists/standards	我国禁限/排放限值 Prohibition or restriction/emission limits in China	法规/名录/标准 Regulations/lists/standards
禁限管控 Prohibition or restriction controls	婴幼儿、直接接触皮肤、非直接接触皮肤及家室材料的皮革产品中, DMF 残留量不得超过0.05% (质量分数) Leather products for baby, in direct contact with skin, with no direct contact with skin and for decoration materials, the solvent residues of DMF $\leq 0.05\%$ weight by weight (w/w)	Leather Standard by OEKO-TEX®	DMF 列为限量物质类别 4, 即高度怀疑 对穿着者有危害的物质 DMF: Critical substances category 4, substances highly suspicious to be haz- ardous to the wearer	《服装用聚氨酯合成革安全要求》 (QB/T 4342—2012) Safety Requirements for Polyure- thane Synthetic Leather Clothing (QB/T 4342—2012) 《鞋类鞋类和鞋类部件中存在的 限量物质》(GB/T 29292—2012) Footwear—Critical Substances Po- tentially Present in Footwear and Footwear Components (GB/T 29292—2012)
职业限值 Occupational limit value	经皮 8 h 指示性职业暴露限值: $15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 经皮短期指示性职业接触限值: $30 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 8 hours occupational exposure limit value (dermal exposure): $15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ Short-term occupational contact limit value (dermal exposure): $30 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$	欧盟指令 2009/161/EU Commission Directive 2009/161/EU of 17 December 2009 Establishing a Third List of Indicative Occupational Exposure Limit Values	《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分: 化学有害因素》(GBZ 2. 1—2007) Occupational Exposure Limits for Hazardous Agents in the Workplace 1: Chemical Hazardous Agents (GBZ 2.1—2007)	
质量标准 Quality standard	保加利亚: 长期 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 短期 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以色列: 长期 $0.018 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 短期 $0.06 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ Bulgaria: Long-term limit value: $0.03 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ Short-term limit value: $0.03 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ Israel: Long-term limit value: $0.018 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ Short-term limit value: $0.06 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$			
排放标准 Emission standard			有组织排放: $50 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ Organized emission: $50 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$	《石油化学工业污染物排放标准》 (GB 31571—2015) Emission Standard of Pollutants for Petroleum Chemistry Industry (GB 31571—2015)

续表2

管控措施 Control measures	国外禁限/排放限值 Prohibition or restriction/emission limits abroad	法规/名录/标准 Regulations/lists/standards	我国禁限/排放限值 Prohibition or restriction/emission limits in China	法规/名录/标准 Regulations/lists/standards
排放标准 Emission standard			有组织排放: 50 mg·m ⁻³ 无组织排放: 0.4 mg·m ⁻³ Organized emission: 50 mg·m ⁻³ Unorganized emission: 0.4 mg·m ⁻³	《合成革与人造革工业污染物排放标准》(GB 21902—2008) <i>Emission Standard of Pollutants for Synthetic Leather and Artificial Leather Industry</i> (GB 21902—2008)
排放标准 Emission standard			现有企业: 5 mg·L ⁻¹ 新建企业: 2 mg·L ⁻¹ 特别排放: 1 mg·L ⁻¹ Existing facility: 5 mg·L ⁻¹ New facility: 2 mg·L ⁻¹ Special emissions: 1 mg·L ⁻¹	《合成革与人造革工业污染物排放标准》(GB 21902—2008) <i>Emission Standard of Pollutants for Synthetic Leather and Artificial Leather Industry</i> (GB 21902—2008)
排放标准 Emission standard			干法工艺: 一级 ≤ 0.24 kg·t ⁻¹ 二级 ≤ 0.29 kg·t ⁻¹ 三级 ≤ 0.35 kg·t ⁻¹ 湿法工艺: 一级 ≤ 1.08 kg·t ⁻¹ 二级 ≤ 1.33 kg·t ⁻¹ 三级 ≤ 1.60 kg·t ⁻¹ Dry process: primary ≤ 0.24 kg·t ⁻¹ secondary ≤ 0.29 kg·t ⁻¹ three-level ≤ 0.35 kg·t ⁻¹ Wet process: primary ≤ 1.08 kg·t ⁻¹ secondary ≤ 1.33 kg·t ⁻¹ three-level ≤ 1.60 kg·t ⁻¹	《清洁生产标准 合成革工业》(HJ 449—2008) <i>Cleaner Production Standard — Synthetic Leather Industry</i> (HJ 449—2008)

策引导下,浙江省发布了淘汰落后产能规划,纺织行业也在研发环保型新溶剂取代溶剂 DMF,开发干法腈纶纺丝新工艺成套技术^[42-44]。

4.3 我国风险管控措施的差距

(1)法规政策

欧盟将 DMF 列入了《化学品的注册、评估、授权和限制》法规附件 XVII 限制名单。同时,欧盟还将 DMF 列为高关注物质(SVHC)。而我国目前未有相关法规政策对 DMF 进行管控。

(2)名录管控

DMF 被列入《美国有害大气污染物名录》,通过实施最大可实现控制技术(MACT)和残余风险评估对 DMF 进行管控,并实施排放控制及排污许可管理。DMF 被列入《日本有害大气污染物名录》,要求企业采取措施以减少 DMF 的排放。同时,加拿大环境与气候变化局将 DMF 列入《加拿大第二批优先物质清单》,并对 DMF 进行了风险评估。近年来,我国也加强了对有毒有害物质的名录管理,《有毒有害大气污染物名录(2018年)》与《优先控制化学品名录(第一批)》,暂未将 DMF 列入其中,但 DMF 被列入了《危险化学品目录》。

(3)管控标准

①环境质量与排放标准。发达国家在大气及水环境质量标准中规定了 DMF 的浓度限值,而我国尚未发布关于 DMF 的大气及水环境中的质量标准。

②产品中禁限标准。国际纺织品和皮革生态研究与试验协会规定了皮革产品及纺织产品中 DMF 的残留量。值得注意的是,我国仅规定了纺织产品及聚氨酯合成革中 DMF 的残留量,但未规定其他合成革产品中 DMF 的残留含量。

综上所述,与发达国家相比,在法规政策方面,我国目前未有相关法规政策对 DMF 进行管控;在管控标准方面,我国在大气及水环境质量标准中未规定 DMF 的浓度限值,同时除纺织产品及聚氨酯合成革中 DMF 残留量的规定外,其他合成革产品中 DMF 的残留含量暂无规定。

5 管控建议(Management control suggestion)

我国是 DMF 的生产使用大国,目前尚未有其他物质可以替代 DMF 的所有用途,在未来很长一段时间,DMF 仍会保持较高的产量和使用量。根据我国现有数据评估得出的 DMF 生态环境风险虽在可接受范围内,但值得注意的是,我国目前掌握 DMF 的危害数据以及环境暴露数据是十分有限的,不具代表性的数据可能对评估结果产生较大影响。因此,我国应借鉴发达国家和国际组织对 DMF 进行风险管理的经验,并结合我国的环境管理需求,对

DMF 进行必要的限制、进名录、减量和减排等管控措施。建议从降低化学品环境风险的角度,尝试采取如下管控措施。

(1)掌握高产量化学品的危害及环境暴露数据,考虑纳入相关名录管控。获取现阶段的暴露数据,进一步评估 DMF 的环境风险,进而决定是否将其纳入相关管控名录,并针对性提出管控措施。

(2)完善合成革相关产品中 DMF 的管控要求,限制 DMF 在皮革制品中的残留含量。

(3) DMF 在腈纶行业中用于干法纺丝生产、在染料行业作为染料溶剂,建议在《纺织染整工业水污染物排放标准》等相关行业排放标准中规定 DMF 的排放限值。

(4)遵循经济社会与技术发展的客观规律,以科学的研究成果和实践经验为依据,促进清洁生产、循环经济、资源节约与综合利用统筹发展。

通讯作者简介:郑玉婷(1989—),女,硕士,工程师,主要研究方向为化学品环境风险评估。

参考文献(References):

- [1] 刘兴泉,唐毅,戴汉松,等. N,N-二甲基甲酰胺的生产与应用[J]. 化工科技, 2002, 10(1): 46-49
Liu X Q, Tang Y, Dai H S, et al. Production and application of N,N-dimethyl formamide [J]. Chemical Science and Technology, 2002, 10(1): 46-49 (in Chinese)
- [2] Swedish Chemicals Agency. Proposal for identification of a substance as a Category 1A or 1B CMR, PBT, vPvB or a substance of an equivalent level of concern N,N-dimethylformamide [R]. Sundbyberg: Swedish Chemicals Agency, 2012
- [3] Environment Canada. Priority substances list assessment report N,N-dimethylformamide [R]. Quebec: Environment Canada, 2001
- [4] 杨磊. DMF 合成革废水综合处理工艺研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013: 1-2
Yang L. Research on process of integrated treatment of synthetic leather wastewater containing DMF [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013: 1-2 (in Chinese)
- [5] 魏玉梅. 二甲基甲酰胺(DMF)人群暴露评估及其健康风险的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011: 8-9
Wei Y M. Population exposure and healthy risk of N,N-dimethylformamide (DMF) [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011: 8-9 (in Chinese)
- [6] 程弯. 纺织品中 N,N-二甲基甲酰胺与 N,N-二甲基乙酰

- 胺检测方法研究[D]. 上海: 东华大学, 2016: 3-4
- Cheng W. Study of the detection methods for N,N-dimethyl formamide and N,N-dimethyl acetamide in textile [D]. Shanghai: Donghua University, 2016: 3-4 (in Chinese)
- [7] Kong Z, Li L, Kurihara R, et al. Anaerobic treatment of N, N-dimethylformamide-containing wastewater by co-culturing two sources of inoculum [J]. *Water Research*, 2018, 139: 228-239
- [8] Organization for Economic Co-operation and Development (OECD). Dimethylformamide [R]. Paris: OECD, 2003
- [9] 中华人民共和国安全监管总局办公厅. 危险化学品分类信息表[EB/OL]. (2015-09-02) [2019-10-29]. https://www.mem.gov.cn/gk/gwgg/xgxywj/wxhxp_228/201509/t20150902_232638.shtml
- [10] Organization for Economic Co-operation and Development. The global portal to information on chemical substances [EB/OL]. [2019-10-29]. https://www.echemportal.org/echemportal/substancesearch/cnlsearch_execute.action
- [11] Organization for Economic Co-operation and Development. The global portal to information on chemical substances (N,N-Dimethylformamide) [EB/OL]. [2019-10-29]. <https://www.nite.go.jp/chem/english/ghs/08-mhlw-2041e.html>
- [12] Moorman W J, Ahlers H W, Chapin R E, et al. Prioritization of NTP reproductive toxicants for field studies [J]. *Reproductive Toxicology*, 2000, 14(4): 293-301
- [13] 杜英英, 史福霞, 周丽佳, 等. 鞋类产品二甲基甲酰胺残留量的测定及其风险评估[J]. *皮革与化工*, 2017, 34(2): 17-20
- Du Y Y, Shi F X, Zhou L J, et al. Determination and risk assessment of dimethyl formamide contents in footwear [J]. *Leather and Chemical*, 2017, 34(2): 17-20 (in Chinese)
- [14] 蒋涛, 童建. 常州市合成革面料加工企业工人健康调查[J]. *智慧健康*, 2017, 3(15): 117-119
- Jiang T, Tong J. Workers' health survey of synthetic leather fabrics processing enterprises in Changzhou [J]. *Smart Healthcare*, 2017, 3(15): 117-119 (in Chinese)
- [15] The European Parliament and the Council of the European Union. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC [EB/OL]. [2019-10-30]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1572400051792&uri=CELEX:32006R1907>
- [16] United States Environmental Protection Agency. Initial list of hazardous air pollutants with modifications [EB/OL]. [2019-10-29]. <https://www.epa.gov/haps/initial-list-hazardous-air-pollutants-modifications>
- [17] 李嘉琦. 基于风险评估原理筛选我国优先控制有毒有害大气污染物方法研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2019: 22-23
- Li J Q. Study on the method of priority control for hazardous air pollutants in China based on risk assessment [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2019: 22-23 (in Chinese)
- [18] Environment and Climate Change Canada. Second priority substances list (PSL2) [EB/OL]. [2019-10-29]. <http://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=En&n=C04CA116-1>
- [19] International Association for Research and Testing in the Field of Textile and Leather Ecology. Leather Standard by OEKO-TEX® [R]. Zurich: International Association for Research and Testing in the Field of Textile and Leather Ecology, 2019
- [20] International Association for Research and Testing in the Field of Textile and Leather Ecology. Standard 100 by OEKO-TEX® [R]. Zurich: International Association for Research and Testing in the Field of Textile and Leather Ecology, 2019
- [21] Chemicals Evaluation and Research Institute (CERI). Hazard assessment report N,N-Dimethylformamide [R]. Tokyo: CERI, 2007
- [22] 肖继波, 张立钦, 曹玉成. 温州北山河黑臭河水治理工程[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(12): 51-53
- Xiao J B, Zhang L Q, Cao Y C. Treatment project for heavy polluted water of Beishan River in Wenzhou [J]. *China Water & Wastewater*, 2007, 23(12): 51-53 (in Chinese)
- [23] 王逸虹, 顾海东, 朱仁康. 环境样品中 N,N-二甲基甲酰胺的监测[J]. *甘肃环境研究与监测*, 2002, 15(4): 256-257
- [24] 周华芬. 浙江某地区合成革行业 DMF 污染监测评估及综合整治措施的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2011: 14-15
- Zhou H F. The study of DMF pollution monitoring and

- assessment and comprehensive renovation of synthetic leather industries of some region in Zhejiang [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2011: 14-15 (in Chinese)
- [25] 曾芳, 蔡泽鹏, 梁鹤山, 等. 环境空气中 N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺测定方法研究[J]. 科学技术创新, 2018(31): 8-9
- [26] United States Environmental Protection Agency. TRI-listed chemicals [EB/OL]. [2019-10-29]. <https://www.epa.gov/toxics-release-inventory-tri-program/tri-listed-chemicals>
- [27] 朱晓晶, 于洋, 竹涛, 等. Copeland 法与证据权重法在污染物危害性排序上的对比研究[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(3): 214-225
- Zhu X J, Yu Y, Zhu T, et al. A comparative study of Copeland method and weight-of-evidence method application on hazard ranking of pollutants [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(3): 214-225 (in Chinese)
- [28] 丁禄彬. 含 DMF 废水的回收利用及处理研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2009: 4-6
- Ding L B. Resource recovery and treatment on wastewater contained DMF [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2009: 4-6 (in Chinese)
- [29] 周磊. 环境空气 DMF 暴露疾病的发病对照研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012: 5-7
- Zhou L. Controlled study of disease incidence to the ambient air DMF exposure [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012: 5-7 (in Chinese)
- [30] European Commission. Commission Directive 2009/161/EU of 17 December 2009 establishing a third list of indicative occupational exposure limit values in implementation of Council Directive 98/24/EC and amending Commission Directive 2000/39/EC (Text with EEA relevance) Commission Directive 2009/161/EU of 17 December 2009 establishing a third list of indicative occupational exposure limit values in implementation of Council Directive 98/24/EC and amending Commission Directive 2000/39/EC [EB/OL]. [2019-10-29]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1572403350832&uri=CELEX:32009L0161>
- [31] The European Parliament and the Council of the European Union. Regulation (EC) No 1223/2009 of the European Parliament and of the Council of 30 November 2009 on cosmetic products (Text with EEA relevance) [EB/OL]. [2019-10-30]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1572402022077&uri=CELEX:32009R1223>
- [32] Government of Canada. List of ingredients that are prohibited for use in cosmetic products [EB/OL]. [2019-10-29]. <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/consumer-product-safety/cosmetics/cosmetic-ingredient-hotlist-prohibited-restricted-ingredients/hotlist.html>
- [33] 中华人民共和国环境保护部, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 21902—2008 合成革与人造革工业污染物排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- [34] 中华人民共和国环境保护部, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB 31571—2015 石油化学工业污染物排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015
- [35] 中华人民共和国环境保护部. HJ 449—2008 清洁生产标准 合成革工业[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- [36] 中华人民共和国卫生部. GBZ 2.1—2007 工作场所所有害因素职业接触限值第 1 部分: 化学有害因素[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007
- [37] 中华人民共和国国家食品药品监督管理总局. 化妆品安全技术规范(2015 年版) [EB/OL]. (2010-04-06) [2019-10-30]. <http://samr.cfda.gov.cn/WS01/CL1870/140161.html>
- [38] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T29292—2012 鞋类 鞋类和鞋类部件中存在的限量物质[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012
- [39] 中华人民共和国工业和信息化部. QB/T4342—2012 服装用聚氨酯合成革安全要求[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012
- [40] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 35611—2017 绿色产品评价 纺织产品[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017
- [41] 中华人民共和国国务院. 国务院关于进一步加大淘汰落后产能工作的通知[EB/OL]. (2010-04-06) [2019-10-30]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2010-04/06/content_3060.htm
- [42] 赵媛媛, 申香英, 郭春花, 等. 以技术改造促进产业升级 纺织业淘汰落后步履坚实[J]. 纺织服装周刊, 2010(16): 17-21
- [43] 钱伯章. 环保型干法腈纶纺丝新技术[J]. 合成纤维, 2013, 42(9): 6
- [44] 王永军. 环保型干法腈纶纺丝新技术“梦想成真”[J]. 中国石化, 2014(4): 62-63