



您现在的位置是: 首页 >> 技术专栏 >> 技术文章

再论皮革贸易绿色壁垒与破壁

于 义

(浙江海宁市于义皮革研究所, 浙江海宁31440)

1 概况

2003年本文作者在《中国皮革》五期刊上, 发表了《羊皮生态服装革开发及工艺技术研究》总结, 有多家制革厂来人咨询、电话交流。撰写本文, 补充公开对处理六价铬稳定剂(Na₂SO₄)和甲醛消除剂(铵盐)的理论根据和实施意见。同时对破解2004年德国商人对皮革及制品进口提出的新的绿色壁垒, 壬基苯酚等四项有害物质限量指标进行了交流, 为生产环保型皮革及皮革制品, 破解国际贸易壁垒作贡献。

我国加入世贸组织后, 国际贸易竞争日趋激烈, 从关税壁垒、配额限量, 向绿色壁垒转移。德国在上世纪80~90年代, 对皮革和皮革制品中可能存在微量有毒害的四种特殊化学物质, 六价铬、游离甲醛、五氯苯酚及芳香胺致癌物质, 制订了限量要求和检测方法标准, 并被很多国家所采用。

中国皮革协会为提高中国皮革工业环保意识, 突破国际皮革贸易壁垒制约, 于2002年颁布了《真皮标志生态皮革产品规范》, 同年国家质量监督检验检疫总局发布了国家标准GB/T18885—2002生态纺织品技术要求, 本标准范围说明“皮革制品可参照执行”。我国是世界皮革和皮革制品生产大国, 2004年皮革业出口总值达281.6亿美元, 比上年增长17%。居轻工业出口创汇之首, 形势喜人, 但是部分出口皮革产品中有毒害物质超过限量指标, 受到绿色壁垒的制约。

海宁市于义皮革研究所, 于2002年底完成了《羊

皮生态服装革开发和工艺技术研究》项目, 主要措施: 针对真皮标志生态皮革要求, 对皮革中可能存在的微量有毒有害六价铬等四种特殊化学物质的材料, 能不用的不用, 能少用的少用, 能以环保型材料代替的代替, 必须添加使用含有毒害的化工材料且没有环保型材料替代的, 应用铬盐稳定剂和甲醛消除剂等新材料进行处理, 解决了皮革可能存在的微量有毒有害六价铬、游离甲醛、五氯苯酚、芳香胺致癌染料含量超过限量要求, 同年通过浙江省科学技术厅组织专家鉴定, 并实现了产业化。

2 “生态皮革”技术指标限量要求

2.1 一般物理化学指标和感官要求。生态皮革的一般物理化学指标和感官要求, 应符合QB/T 1872、QB/T 1873、QB/T 16799等行业标准或国家标准的规定。

2.2 特殊化学指标应符合表1要求

表1 生态皮革化学指标

序号	规范要求		单位	真皮标志生态皮革产品规范	生态纺织品技术要求	外商要求或欧盟禁令
	名称					
1	游离甲醛	直接接触皮肤	mg/kg	75	75	75
		不直接接触皮肤		150	300	150
2	铬(六价铬)		mg/kg	5	2	3
3	五氯苯酚(PcP)		mg/kg	5	0.5	5
4	禁用含芳香胺偶氮染料(20~23F种芳香胺)		mg/kg	禁用20种	禁用23种	禁用20种

3 添加铬盐稳定剂消除六价铬

3.1 铬盐鞣革历史和现状

自从1884年德国化学家发明了铬盐二浴法鞣革, 1893年又创造了铬盐一浴法鞣革以来, 世界各国制革厂普遍推广应用, 直至今日。铬鞣革的特点: 革耐温度高(可达130℃以上), 手感丰满, 弹性好, 耐老化。本人保留有上世纪50年代铬鞣绵羊清光手套, 至今近50年了, 质量变化不大, 手感柔软、丰满。

铬盐鞣剂是应用重铬酸盐Na₂Cr₂O₇或K₂Cr₂O₇, 在酸性液中加入还原剂, 将六价铬还原成三价铬(盐基性铬盐可能还存在六价铬离子)。六价铬有毒性, 比三价铬毒性大50~100倍, 与人皮肤接触, 六价铬离子容易随汗液进入人体内, 科学家已确定六价铬离子为致癌物质。

1994年笔者在德国BASF化学公司学习时, 他们已经研究无铬鞣汽车座垫革多年, 准备供应名牌汽车奔

宝马公司应用。试制样品的外观及手感指标接近铬盐鞣革水平，但革耐温度在80℃左右，明显低于铬盐鞣革，成本高。10多年过去了，可能有新的发现和提 高，但未见规模生产的报道。近年浙江正在新建三家无铬鞣年产100万张牛皮制革厂，其技术经济指标尚不十分清楚。总之无铬鞣工艺，可以减轻制革部分污染，方向正确，前景看好。

刘显奎报道，测试全国162个铬盐鞣革样品，样品中六价铬小于3 mg/kg，符合欧盟限量要求占71%，还有28%样品不合格，超过欧盟限量标准。因此制革厂控制皮革中可能存在微量六价铬符合限量要求指标是破壁外贸出口的需要，也是我国人民生活水平日益增长，对环保型皮革制品消费的需要。

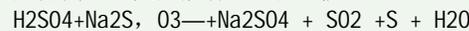
3.2 消除六价铬的措施

皮革中六价铬含量要符合生态皮革限量指标或不含六价铬，应对现行工艺成品革进行测试，了解六价铬含量，结合具体情况采用下述措施：采用无铬鞣工艺技术；皮革加工过程中不添加或少添加易氧化的化工材料；不用或代用涂饰剂中铬化合物系列颜料；不用或少用醛类鞣剂；添加铬盐稳定剂(Na₂SO₃)消除六价铬。

金属铬是变价元素，在酸性溶液中遇还原剂，将六价铬还原成三价盐基性铬盐鞣剂，一般情况下，还可能存在微量六价铬离子，加工过程中氧化剂存在时，三价铬盐鞣剂便可能氧化成六价铬。还原剂有多种，上世-90年代以前制革厂普遍应用葡萄糖或蔗糖作还原剂，在缸中或容器中配制铬盐鞣剂，工业化规模生产应用SO₂作为还原剂，还有不常用的亚硫酸钠或有机副产品也可以作还原剂。二浴法铬鞣，第二浴应用硫代硫酸钠作还原剂。还原铬盐，大多是在高温下还原的，唯有硫代硫酸钠作为还原剂时还原铬盐是在常温下进行的，在鞣制过程要还原微量的六价铬离子不可能在高温下进行，所以选择应用铬盐稳定剂Na₂SO₃是可行的。试验证明成革六价铬含量可以控制在3 mg/kg规范限量以内，也符合欧盟限量标准要求。

3.2.1 添加Na₂SO₃浸酸液去酸并除六价铬

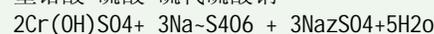
浸酸完成，pH在3.0~3.4，添加1% Na₂SO₃。中和浸酸液，溶液pH可提高0.1左右，同时反应生成游离硫，变成胶体，反应式如下：



硫酸 硫代硫酸钠 硫酸钠 二氧化硫 硫 水 胶体硫填充在皮革纤维之间，在施油后胶体硫磺对油脂有硫化作用，附着在皮纤维之间，不容易散失，保持皮革的特殊柔软感。胶体硫还有一定预鞣作用，铬鞣时减缓裸皮与铬盐结合，皮革粒面细微。溶液中残余的硫代硫酸钠，浓度比可能存在的六价铬要大几千倍，有过量的还原剂把六价铬绝大部分消除在生产过程中，成革符合规范限量要求。据介绍用硫代硫酸钠作还原剂还原铬盐，水量、硫酸及Na₂SO₃用量的多少，可能有三种不同反应，选择其中一种反应式如下：



重铬酸 硫酸 硫代硫酸钠



盐基性铬盐 偶硫代硫酸钠 硫酸钠 水

3.2.2 复鞣开始，加入Na₂SO₃消除六价铬

铬革经过削匀加酸漂洗，复鞣加入铬盐鞣剂。同时或转动30 min后，添加0.6%左右Na₂SO₃，把残余的微量六价铬还原成三价铬。

4 添加甲醛清洁剂，消除游离甲醛

4.1 甲醛在制革中应用

甲醛是一种挥发性有毒害的有机化合物，制革轻革涂饰在上世纪制革厂普遍应用甲醛作为固色剂，甲醛与涂饰剂中的蛋白脎反应，生成不溶于水的薄膜，有防水性，提高皮革表面颜色牢度，耐干湿摩擦牢度达到标准要求。上世-80年代后期，开始应用进口硝化纤维素等作为固色剂逐步替代甲醛固色，减轻了污染。但是当前个别制革小厂和洗染店，因为甲醛成本低，还有用甲醛固色的。虽然制革加工不使用甲醛，但是游离甲醛在成品革中依然存在，主要来源于：铬盐还原时，可能有甲醛产生。醛鞣剂、以甲醛为原料之一的合成助剂、复鞣剂以及水溶性涂饰材料，都可能有残余游离甲醛存在或是释放出游离甲醛

4.2 甲醛的危害

甲醛具有强烈的刺激气味，危害人的健康，据资料介绍，游离甲醛会引起人头痛、体温变化、脉搏加快，刺激眼睛和呼吸道，引发盗汗、气喘病、皮肤病、减轻肺部免疫功能，游离甲醛质量百分数在0.12 mg/kg以上，儿童接触，容易引发儿童白血病，国际癌症研究机构确定甲醛为可疑致癌物质。制革厂甲醛固定操作工，眼泪鼻涕直流、喉咙干痛、皮肤干燥、咳嗽，固色时不仅整个车间内外都闻到甲醛刺鼻气味，陌生人经过也要流眼泪，污染严重。

游离甲醛确实有毒害，应该防范限量。本人从事制革业50年，过去的甲醛固定操作工，部分有老年气喘病，但并没有发现生白血病死亡的，所以对甲醛也不必过分害怕。

4.3 消除甲醛的原理与实施

皮革中可能存在的微量甲醛，要达到生态皮革规范要求，首先应该检测现在生产的皮革甲醛含量，采取相应措施。对以甲醛为原料之一合成的助剂、复鞣剂、醛鞣剂、甲醛固色剂、部分可能残留甲醛的涂饰材料，不用或以环保型皮化材料代用，一定要用含甲醛化工材料而又无环保型材料替代的，则添加甲醛清洁剂(铵盐)进行处理。

据王大枋介绍，甲醛与氨的反应中间产物不稳定，第一步加成反应，再脱水，最后三聚生成三胺基醛(虽然没有醛基，由于是从醛反应过来的，故保留醛)溶解于水，通过水洗去除甲醛反应物，反应式如图1。

该反应式表明，消除皮革中游离甲醛，可以从下列工序中根据实际情况添加铵盐或氨水进行处理：

A、填充复鞣后期添：0-10.6%左右铵盐；

B、中和时中和剂中可以添加氨水1%左右；

C、染色工序加染料前，添加氨水1%左右，可以调整提高染液pH值，同时消除游离甲醛。

5 应用低毒高效环保防霉剂，消除皮革中的五氯苯酚

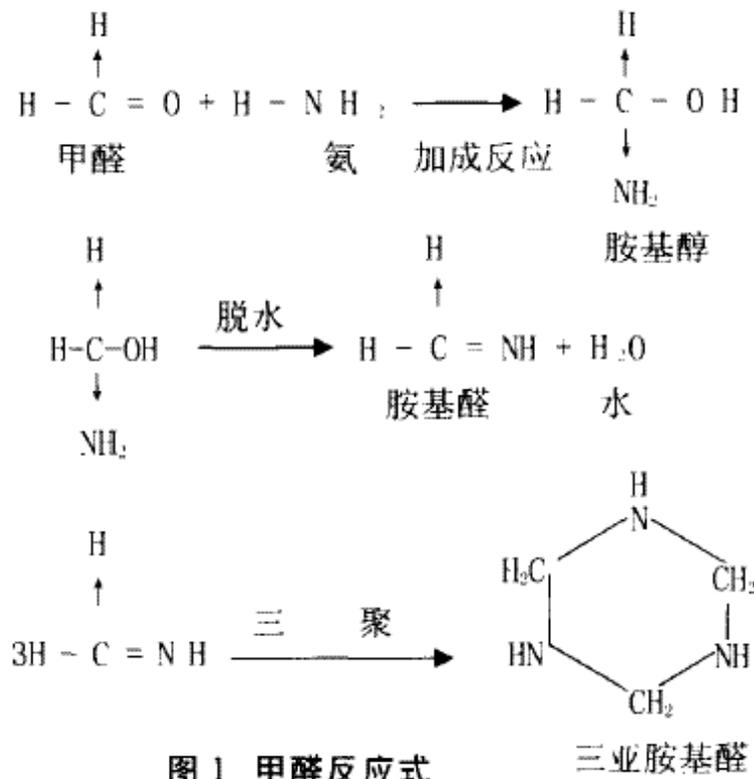


图 1 甲醛反应式

皮革和皮革制品中有毒有害的五氯苯酚，来源于防霉剂，20世纪20-80年代末期外商提出了皮革中五氯苯酚限量要求，当时制革厂以低毒高效进口环保型防霉剂替代，20世纪90年代广东化工研究所研制成功低毒环保型防霉剂A拍(酰胺衍生物及增效剂)，目前制革厂有用进口的，有用国产的，皮革中五氯苯酚含量符合生态皮革规范标准要求。

6应用环保型染料代替含芳香胺致癌染料皮革染色常用的酸性、直接等染料，大部分含有芳香胺基团有毒害致癌物质，1972年西德美最时公司来上海皮革技术交流，带来BASF化学公司环保染料，Lugami e系列转鼓染色用固体染料和Eukesaeoly系列涂饰用液体金属络合染料。可见发达国家于1972年之前已淘汰芳香胺致癌染料，1973年轻工业部首次进口了大批皮革化工材料，其中有上述两种环保型染料，分配给全国各制革厂，由于价格贵而用户对染料并未提出限量要求，因而这批染料用完了便没有再进口。后来上海皮革研究所和上海化工学院合作开发成功液体金属络合染料，性能与进口产品相近似并产业化。20世纪70年代末青岛染料厂开发成功四种颜色金属络合固体染料，但因价格高，工厂不接受，没有产业化。

1994年7月15日德国颁布了日用品法第二次修改令，自1995年1月1日起禁止使用20种致癌芳香胺基团的染料和制品进口，该法令第二次延期，于1996年4月1日起正式实施。当时环保型染料国内没有生产，只好用进口染料替代，20世纪90年代后期，丹东轻工研究院等单位，开发环保型染料并产业化，许多地区办起了环保型染料厂，颜色品种逐年增加，除个别颜色外，国内都有生产供应。当前制革厂出口皮革产品，染色都用环保型无芳香胺基团的染料；内销皮革，一部分厂仍然用含有毒害芳香胺基团的染料。用环保型染料染色成品革测试不出芳香胺，符合生态皮革限量要求。

7 欧盟客商对进口的皮革及皮革制品，提出了新的技术壁垒张涛报道，近期欧盟客商对进口皮革及皮革制品中，可能存在含苯酚的四种有害化学物质，提出了限量要求如下：

- A、壬基苯酚Nonyl phenol，NPB、乙氧壬基苯酚Nonyl phenol ethoxylates，NPES<1000 mg / kg
- C、辛基苯酚Octyl phenol，OP<100 mg / kg
- D、乙氧辛基苯酚 Octyl phenol ethoxylates，OPES<1 000 mg / kg

以上四种有害物质，来源于皮革化工材料，可能在几年内会列入欧盟进口皮革和皮革制品的禁令限量内，我国皮革化工行业又将面临新的挑战。

德国BASF化学公司生产的环保型材料，不含APEO(指壬基苯酚等上述四种有害材料)，如脱脂剂优沙邦OD、加脂剂利宝定、FD—SA、FR—SN、FR—SAC98、SC、SP等，值得我们借鉴。

上述壬基苯酚等四种皮革和皮革制品中可能存在的对人体有害的特殊化学物质，主要来源于皮革化工材料，如乳化剂以及用乳化剂为原料生产之一的脱脂剂、加脂剂、腊乳液等，都可能含有上述有害化学物质。德国手套商人去年十月份对海宁某厂生产的手套革已对壬基苯酚和乙氧壬基苯酚两种有害物质含量提出了限量要求，2005年1月3号起禁止进入德国市场。据说，国内可以检测壬基苯酚等四种有害物质的，而欧盟认可的检测单位，上海中美(BUREAUVERITAS)商品检测公司(德国人办的)，检测一次，检测费4000-5000元，很昂贵。新的皮革国际贸易绿色壁垒和今后可能再公布新的绿色技术壁垒标准，必须引起有关部门、制革厂、皮化厂及皮革制品厂高度关注。

当前破解新的国际皮革贸易壁垒的临时性措施是：海宁市某厂实践证明，应用国外公司，如德国BASF、BAYER等化学公司生产的环保型新材料来替代老材料，成品革(产品成本稍有提高)经检测，符合德国商人提出的壬基苯酚、乙氧壬基苯酚限量要求，产品顺利出口。国际皮革贸易新的绿色技术壁垒，对我国皮革化工厂、制革厂、皮革制品厂提出了新的要求、新的挑战 and 新的科研项目。在领导的重视与关怀下，全行业的共同努力下，在1-2年内，国产环保型符合德国商人提出的新的技术壁垒要求的新化工材料，将供应市场。

8. 1 芳香胺致癌染料, 建议国家要逐步限产、禁产、禁销、禁用

科学家已研究确定, 芳香胺致癌染料, 对人体有害, 是致癌化学物质, 现在绝大部分制革厂, 内销皮革均用国产芳香胺致癌染料, 原因是价格便宜; 出口皮革应用环保型染料。生态皮革不仅仅是为了出口解决贸易壁垒, 也是中国人民生活不断提高的需要, 建议国家要逐步对芳香胺致癌染料, 有计划的限产、禁产、禁销、禁用, 以保障人民的健康。

8. 2 建议对皮革异味的种类标准及检测方法列入标准

市场上有30%~40%制革厂, 应用廉价劣质皮革化工材料, 皮革有异味和臭味, 消费者意见很多, 影响皮革及皮革制品的销售, 例如买过一件革皮服装发现异味, 就不愿意再买第二件。建议有关部门把它补充列入产品标准统一检测方法。

9 结论

对皮革中可能存在的六价铬、甲醛、五氯苯酚、芳香胺致癌染料四种有毒有害特殊化学物质和德国商人去年提出的壬基苯酚等四项有害化学物质, 制革厂首先应检测本厂皮革产品中, 有害物的含量, 根据具体情况, 适当调整工艺参数, 通过上述一种或多种措施, 使产品符合生态皮革规范和欧盟禁令限量要求标准, 是完全可行的, 为皮革和皮革制品顺利出口, 为皮革行业第二次创业作贡献。

【关闭窗口】

版权所有: 中国皮革化学品网 中国化学助剂网 广告刊登 关于我们

Copyright (C) 2005, Leatheradd.com. All right reserved

Designed by 简双工作室 E-mail: fsp214@126.com

电话: 0371-63920667 传真: 0371-63942657(8001)

版权说明: 本站部分文章来自互联网, 如有侵权, 请与信息处联系

豫ICP备05007992号

