

欧盟禁用某些偶氮染料



2.0版

德瑞皮革科技有限公司
质量和环保部

欧盟禁用某些偶氮染料

A. Püntener 博士和C. Page博士,
质量和环保部

简介

在2002年7月份颁布的欧洲议会 2002/61/EC指令中，欧盟（EU）已经作出决定：该指令经过协调之后，从2003年9月11日开始实施这项有关消费类产品中的偶氮染料的使用的指令。但是这个决定导致了众多误解，特别是媒体宣传中“在2003年9月份之后不能再使用偶氮染料”的文字更是对有关人士在此问题上的完全误导。以上这种文字说明是完全错误的！在这份资料中，我们将努力澄清事实，介绍该问题的实际情况，以及新的法规对制革工厂的影响。在绝大多数情况下，该法规的实施对制革工厂并没有实际影响，制革工厂只需要延续符合德国消费品管理条例规定的做法就可以了。

真正的情况是怎么样的？

涉及在消费类产品中禁用某些偶氮染料的德国消费品管理条例在1994年开始实施之后，欧盟成员国中的其他几个国家也纷纷实施了类似的、但是不完全相同的法规。为了保持透明度以及维护欧盟市场的整体性，欧洲议会批准了欧盟理事会76/769/EEC指令的第19修正案，该指令禁止销售和使用某些危险性物质和制剂（偶氮染料）。为了保护人类的健康，在那些被认为会经常接触皮肤的消费类产品中禁止使用某些偶氮染料，这些偶氮染料在还原条件下可以分解，释放出那些已经明确的芳香族胺清单中所列的物质。该欧盟指令与2002年9月份颁布，所有欧盟成员国必须在2003年9月份之后开始实施相应的法规。

简而言之，这就意味着从2003年9月份开始，如果一种消费类产品在经过化学分析之后发现含有来自于一小部分种类的偶氮染料的禁用芳香族胺，那么所有的欧盟国家将禁止这种消费类产品的制造和销售。所有采用其他偶氮染料染色的物品可以继续生产，不受此指令限制。由于绝大多数的纺织品和皮革制品的染色均是采用偶氮染料和颜料处理的，因此关于这个问题的一个重要基本点就是要意识到该指令只是涉及到非常小的一部分偶氮染料。根据估计，在目前已知的偶氮染料结构中，只有4%会释放出相应的胺类物质。此外，在过去的几年时间里，所有声誉卓著的染料制造商都已经停止了禁用偶氮染料的制造，而且测试机构的检测报告也显示出现绝大多数的送检样品都是符合欧盟指令的要求的。

经常被提及的问题

在某些偶氮染料的禁用问题上，还是有以下这些经常会提及的问题：

1) 该指令是否涉及偶氮染色剂？

偶氮染色剂是目前最重要的一类合成染料和颜料，其用量占到所有有机染色剂用量的60-80%。它们被广泛应用于众多底材物质，比如纺织品纤维、皮革、塑料、纸张、毛发、矿物油、蜡、食品和化妆品等等。因此，偶氮染色剂是我们每天多彩生活的一部分，它们随处可见，我们的生活离不开这些偶氮染色剂。

在英文单词里，着色剂（colorant）这个单词同时包含了颜料和染料（dye）的意思。可以采用以下的办法来对颜料和染料进行区分：染料是可以溶解在施用介质里的，而颜料却不能溶解。在该指令的英文版本里对大类的“着色剂”和下一级的“染料”做出了明确地区分。

2) 欧盟指令涉及哪些物品？

经常会接触到皮肤的消费类产品。该指令涵盖的消费类产品是：
服装、寝具、毛巾、假眉毛、假发、帽子、尿布及其他卫生用品、睡袋、鞋子、手套、手表表带、手袋、钱包/
钱夹、公文包、椅套、挂包
纺织品或者皮革玩具，以及包含有纺织品或者皮革衣物的玩具
由最终消费者使用的毛线和纺线。

3) 为什么偶氮染料中含有胺类物质？

在偶氮染料的化学结构中，它们含有一个或者多个氮-氮双键，如图—1所示：

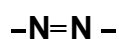


图1. 偶氮基团

当使用连二亚硫酸钠使其处于还原反应条件下时，这些偶氮基团的双键会发生断裂，生成两种胺类物质，以上反应如图—2所示。

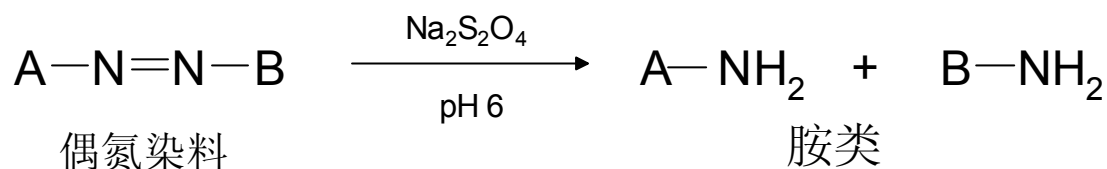


图2. 偶氮染料的双键发生还原反应产生断裂，生成胺类物质

化学基团 A和B是芳香族或者丙烯酸类基团，用于稳定电子结构和吸收可见光，所以偶氮基团的断裂所产生的胺类物质肯定是芳香族胺。一小部分芳香族胺被列为对人体有致癌性或者存在潜在的致癌性。欧盟法令只是涉及到那些在还原双键断裂之后生成该类胺类物质的偶氮染料。

4) 需要关注哪些芳香族胺?

那些包含有偶氮染料还原反应时一个或者多个偶氮基团双键断裂会生成一种或者多种清单列表中所列的芳香族胺的消费类产品是被禁止的。在最终成品或者染色部件上，每一种该类胺类物质的检出浓度不能超过30ppm。

该清单在 1994 年之后已经经过更新，现在包含有 22 种芳香族胺。需要指出的是清单上的两种芳香族胺是采取将其分解为清单上的另外两种芳香族胺而进行检测的。另外需要指出的是，最新列入清单的对氨基偶氮苯本身就含有一个偶氮基团。到目前为止，对于这种胺类物质尚未有分析方法。与清单上的许多胺类物质一样，目前已经商业化的皮革染料是没有采用对氨基偶氮苯来进行合成的。

列表: 根据欧盟指令2002/61/EC要求所列出的芳香族胺

编号.	物质	CAS化学文摘号
1	4-氨基联苯	92-67-1
2	联苯胺	92-87-5
3	4-氯-邻甲苯胺	95-69-2
4	2-萘胺	91-59-8
5 *	邻氨基偶氮甲苯	97-56-3
6 *	2-氨基-4-硝基甲苯	99-55-8
7	对氯苯胺	106-47-8
8	2, 4-二氨基苯甲醚	615-05-4
9	4,4'-二氨基二苯基甲烷	101-77-9
10	3,3'-二氯联苯胺	91-94-1
11	3,3'-二甲氧基联苯胺	119-90-4
12	3,3'-二甲基联苯胺	119-93-7
13	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷	838-88-0
14	2-甲氧基-5-甲基苯胺	120-71-8
15	4,4'-亚甲基-双-(2-氯胺)	101-14-4
16	4,4'-二氨基二苯醚	101-80-4
17	4,4'-二氨基二苯硫醚	139-65-1
18	2-氨基甲苯	95-53-4
19	2,4-二氨基甲苯	95-80-7
20	2,4,5-三甲基苯胺	137-17-7
21	2-甲氧基苯胺	90-04-0
22 **	对氨基偶氮苯	60-09-3

*第5号胺和第6号胺并不是直接检测，而是分别将其还原为第18号胺和第19号胺之后再进行分析

**目前没有对氨基偶氮苯的分析方法

致谢

我们感谢ETAD所提供的资讯，感谢与我们就此问题进行过讨论的H.

Motschi博士

更多资讯请访问以下网址：

www.etad.com

www.euroleather.com

www.tfl.com

2004年1月5日更新/AP