



## 皮革染料的风险评估



2.0 版本

德瑞皮革科技有限公司  
质量和环保部

# 皮革染料的风险评估

Alois Püntener 博士

摘要: 人们正越来越多地关注皮革制品及其引起的对人体健康和环境保护带来的潜在风险。尽管这些危险还未被研究证实, 但媒体仍紧紧抓住不放, 并时常将它们描绘的非常危言耸听。

幸运的是, 真实情况并非全部那么消极, 仍有一些积极的观点。皮革工业在改善环境表现方面已经取得长足进展。本文将讨论皮革染料的风险和生命周期评估。

人体健康和环境危险的识别是风险和生命周期评估的重要前提条件。客观地讨论风险以及风险降低的可选择方案需要了解有关暴露方面的高质量信息。风险管理应真正地始于着色剂的谨慎选择, 这些着色剂的底物亲和性、牢固性以及其它边界条件应满足要求。

着色剂引起的环境风险可以从两方面定义, 即固有的生态毒性以及在环境区域中浓度。越来越多的证据间接证明, 进入环境的一部分着色剂可以通过生物或光化学途径被最终降解。

## 引言

人们正越来越多地关注皮革对环境和消费者健康的影响。公众和官方也日益注意这些领域，并相应出台了一些补充规定，涉及从生产到处理等各个方面。生命周期和风险评估是考察加工过程和产品的生态及毒理学影响的重要手段。生命周期和风险的评估结果仅仅在本文说明的目标、范围和限度情况下才有意义。

生命周期和风险评估针对不同但相似的问题。生命周期评估（LCA）<sup>[1]</sup> 考察生态结果或所谓的“环境负荷”（生产和使用商品：ISO 14 040，1996年起草）。任何致力于降低皮革生命周期环境影响的系统研究方法应包含所有有关的方面，包括空气、土壤、水、能量以及资源。

生命周期始于农场和屠宰场，然后转移至制革厂以及染料和化学品制造厂，随后为皮革产品制造商和零售商，最后终止于销毁处理。因此，应研究所有相关的排放以及资源消耗。不过，只有当所有工艺链的参与者（包括制革工人、皮革产品制造商、零售商和消费者）提供必要的生态数据时，该项研究才能完成。

风险评估（RA）<sup>[2]</sup> 研究，例如“皮革染料的风险评估”，则重点关注毒性和对人类以及环境的影响：欧盟理事会指令，1997年6月27日（67/548/EEC）。

皮革染料制造商的责任并非始于染料的生产并止于交付给制革厂。本研究的综合方案需要考虑合成的起始化学品、方法和控制，包括纯化、包装、运输和贮存方法、染色性能、对消费者的影响以及最终处置的行为。

这里需要强调两种常常很难区分的观点：工作场所风险和消费者风险。

## 环境中的皮革染料

### **工作场所风险：**

目前，有大量的资料可用于染料的毒理学方面研究。人类暴露在皮革染料下主要发生在染料生产车间和皮革染坊内。

染料生产类似于平衡问题，一方面是公众需求，另一方面是环境处理的要求。无论是生产“合成”还是“天然”染料，通常伴随不想要的副产品。在这些方面，染料生产与其他规模化生产如出一辙，例如药物、清洁剂、“天然”或“合成”化学品甚至皮革工业。不出意料，官方机构、科学家以及大众日益关注染料生产的潜在风险以及暴露在染料下的风险。

与其他化学品和天然物质一样，染料能引发一些人的过敏反应。像过敏反应令感染者讨厌一样，寻找该问题的通用解决办法同样很难。任何替代物，无论是“天然”的还是“合

成”的，都可能影响其他人。OECD 指导方针第 406 号规定了考察过敏性的检验方法，以确定可能的危险。有研究报道，一些商品级染料的过敏效应是由于溶解的杂质引起的。

在英国最近发起的一次职业皮肤病调查活动中，共收到 2811 例皮肤病病例报告，其中仅 19 例与那些可能曾暴露于染料的职员有关，所占比例还不到 1%<sup>[3]</sup>。

### **消费者风险**

只有很小一部分皮革可能与消费者的皮肤直接接触，例如手表带和皮凉鞋，而大部分的皮革制品通常不与消费者的皮肤直接接触。与此相反，大部分纺织产品被设计为与皮肤直接接触。

染料还可以以尘埃的形式被吸入人体，但这种情况仅发生在染料制造和应用过程中。通过皮肤吸收或口摄入的可能性微乎其微，只有染料没有被正确固定时才可能发生。此外，用于医疗或儿童的皮革制品必须符合比常规制品更加严格的规定。

但是，如果皮革染料有很好的牢固性，并被正确固定，那么通过皮肤或口吸收从而对消费者产生的风险非常之小，皮肤过敏的风险也很低。

不过在德国的消费者法（皮革被归入消费者原料）强化了染色皮革制品可能风险的讨论。一个普遍的错误观点认为，这些规范可应用于所有的偶氮类染料，而且每种偶氮染料都是危险的。然而事实并非如此。

偶氮类染料是重要的一类商品化合成染料，并用于皮革制品、纺织品、纸张以及食物。目前，受德国法令的影响，仅有少量染料被生产，替代品可用于那些染料。

我们必须记住的是，皮革染料生产商例如德瑞皮革科技有限公司（之前为 Ciba）并不生产或销售那些用于皮革或其他原料的偶氮染料（当依照 DIN 53316 分析时，这些染料可能通过一个或更多偶氮基团的分裂形成德国消费品法案中列出的制定胺类）。这适用于“染料及有机颜料生产商的生态和毒理学协会（ETAD）”的大部分成员。

### **毒理学方面**

用于合成染料的一些原材料和中间体通常比最终产品更有毒性。因此，一些原材料不可避免地存在潜在的危险性，在生产过程中必须通过适当的预防措施将其危险降至最低。皮革厂和消费者方面并不存在这些危险，不过前提是染料生产商要确保可能有毒的原材料不在场。

在被投放市场之前，如果新品种的皮革染料对人体来说属于外来化学品时，则必须经过生态和毒理学性质测试。检测标准有官方规定，生产商必须将其作为对消费者责任的一部分来遵守实施。

对新的物质如皮革染料等来说,其风险评估的原则在欧盟第 93/67/EEC 号指令中有所描述,包括:危害鉴定、反应评估、用于环境区域的暴露评估以及风险描述等。一种新型皮革染料的注册费用介于 100000 美元至 250000 美元。现有产品的测试程序目前也正在讨论中。对这些染料的有效数据进行分析可以充分证明,没有什么重大危险值得害怕。一份多于 4400 种有机染料(通过分析材料安全数据表)的测试说明,大部分染料的半数致死量(造成半数试验小鼠死亡的剂量)高于 2000 毫克/千克<sup>[5]</sup>。依据 EC 标准,仅有一小部分商业染料必须被归类为“有害”。

### **皮革染料进入环境的途径**

尽管染料的急性毒性微乎其微,而且人们还做了大量的工作以避免或减低风险,染料生产商和皮革厂仍需面对生产污水、皮革废料以及被污染的容器或包装材料等,这些物品的处置都需要认真考虑。德瑞皮革科技有限公司和其他的染料生产商一般使用可重复利用的容器存储散货或包装材料,在没有任何残留时,这些容器可被排空,且不会产生其他特殊废弃物。

染料从染料生产商和制革厂进入环境的主要途径是经过生产过程产生的废水,以及絮凝沉淀出来的含染料污泥的处理。

染色剂进入环境的一个必要前提是它的稳定性。进入废水的染色剂(估计占全球皮革染料产品的 1%到 5%)一般流经污水处理厂,在这里大部分的染料通过污泥吸附被去除,而到达地表水的残留量取决于处理过程的效率。被污泥吸附的染料一般通过焚烧或在控制型掩埋场进行处置。

### **染料生产商**

下面的物质流量可以估计一个平均水平染料厂的生产建筑物。若每年生产 10000 吨的染料,则产生的废水中 1-2%为废物、5-10%为碳基化学品,这些物质是合成过程中产生的副产物。为保证染料产品的质量,这些副产物需要被分离去除,因此需要一定的特殊纯化过程,从而产生废物。这些废物需要进行特殊处置。

### **制革厂**

在制革厂,一种较好染料的消耗率一般可达到 96%至 99%,甚至更高。因此,染料的风险比其他化学品低很多。很多情况下皮革厂都会产生大量的废物,但仅有大约 1%的废物来自染色过程。

需要说明的是,在很多工艺罐(点源)中染料的使用是非常有限的。由于使用的色度和生产策略不同,因此很难获得加工染料所用重量的详细数据,所以一般也不能预测个体消

费者的使用情况。

皮革染坊中每天的初始环境浓度可用下式计算<sup>[6]</sup>：

$$E = \frac{W1 \times W2}{100} \times \frac{100-F}{100} \times \frac{A}{100} \quad (1)$$

式中，E——每天的排放量(kg/d)；

W1——每天染料产品的使用质量(t/d)；

W2——单位质量原料皮所用的染料质量(kg/t)；

F——染料的固定程度(%)；

A——参与系数(50%)。

需要考虑的是，很多制革厂只进行湿蓝皮、水场或精加工操作。W2 代表原料皮的质量，它比每天所用染料的质量高 4 倍左右。因此，我们建议使用下面的方程来代替上述不很清楚的定义：

$$E = \frac{D \times (100-F)}{100} \times \frac{A}{100} \quad (2)$$

这里，D——所用染料的质量(kg)。

由于实际生产中，某种特定染料的染色过程并不需要一整天，因此着色剂需要使用每天生产中参与系数（50%）的概念。我们推荐使用类似于 ETAD 的公式<sup>[7]</sup>。

$$E = \frac{D \times (100-F)}{100} \times \frac{(100-P)}{100} \quad (3)$$

这里，P——去除程度(%)。

染料的去除可能通过沉淀以及悬浮物的吸附而发生，随后再通过沉降或者过滤去除废水中的残留染料。去除结果在很大程度上取决于染料分子的性质。

上述公式仅适用于筒式染色过程。皮革工业中使用的主要是直接染料和酸性染料（所占比例大约为 85%），金属配位染料（大约 10%）以及少量的硫化染料（大约 2%）、阳离子染料和其他种类的染料。排入环境的染料可用公式（3）进行简单计算。

对一个每天生产大约 400-600 件染色粒面皮革的工厂来说，实际参数如下<sup>[8]</sup>：

染料种类	硫化染料	酸性染料	直接染料	金属配位染料
% 固色	92	96	98	99
% 染色	2	2	2	2

染色的粒面皮革	10 吨	10 吨	10 吨	10 吨
使用的染料	200 千克	200 千克	200 千克	200 千克
% 去除	70	70	95	90
排放	4.8 千克/天	2.4 千克/天	0.2 千克/天	0.20 千克/天

对一个每天生产大约 400-600 件染色起毛皮革的工厂来说，实际参数如下。在这种情况下，我们得考虑起毛皮革的消耗一般高于粒面皮革。不管怎样，需要更多的染料，因此固色水平要稍低一些：

染料种类	硫化染料	酸性染料	直接染料	金属配位染料
% 固色	90	94	96	98
% 染色	4	4	4	4
染色的起毛皮革	10 吨	10 吨	10 吨	10 吨
使用的染料	400 千克	400 千克	400 千克	400 千克
% 去除	70	70	95	90
排放	12 千克	7.2 千克/天	0.8 千克/天	0.8 千克/天

废水的体积和各成分的浓度很大程度上取决于工厂的生产能力、鞣制技术、染色和废水管理。生产 10 吨的皮革制品，通常需要 40 吨的原料皮，并产生大约 2000 立方米的废水<sup>[9]</sup>。目前，在较为现代的皮革厂中，产生废水的量已大幅降至大约 1000 立方米<sup>[10]</sup>。

将上述数据带入初始环境浓度可得：一个平均水平的皮革厂产生的废水中染料的浓度为 10 到 0.1ppm。这个数据远低于任何能产生生态毒性的浓度水平。并且，在混合均匀的废液中，很难用肉眼看出。

不过不能忘记的是，尽管低浓度的染料废水不会对环境造成严重的危害，但当接收水中着色剂的浓度高于 10 ppm，仍可以用肉眼观察到，并可能引发公众关注。在废水处理厂，染料可以被轻松除去。在经过机械和生物处理之前，通过脱色、pH 中和、沉淀以及絮凝剂的吸附，部分染料已经被去除。吸附了染料的污泥可以通过焚烧或填埋进行处理。

不管在垃圾填埋场还是在废水中，染料的生物降解非常重要，其生态毒性必须被考虑。为了研究水生生物的影响，用斑马鱼和大型蚤进行了水生动物毒性的实验。此外还考察了染料对海藻（栅列藻属）生长的抑制作用。获得的重要证据显示，大部分的合成类着色剂尤其是水溶性染料不大可能有生物蓄积性。据此可以推测，长期暴露几乎不会对水生生物产生慢性效应。

就污水污泥而言，尤其是其被用作农业肥料的时候，污泥污染物对土壤可能造成的影响就必须被考虑。采用 Zahn-Wellen 实验 (OECD 标准 302B) 来测试染料的本征生物降解性。根据不同的研究，染料在污水污泥中的理论浓度计算显示它们并不影响其作为农业肥料使用。

### 皮革制品的处理

皮革被用于制作生活消费品，其迟早会成为家居垃圾。消费者有责任不要采取最简单的处置方法，即直接抛弃。但不幸的是，通常情况下，人们就是一仍了之。收集破损或不想要物品的环保活动以及偶尔的回收利用活动稍稍改善了这种情形。不过，最佳的解决方案是利用回收的皮革制造新的材料或产品；次佳途径是焚烧处理使用过的皮革制品，因为这可以提供数目可观的能量。

最简单的方法将用过的皮革回归自然，也就是分解它们。因此，我们正认真研究这种解决方案，并取得了一些初步进展。可以确定的是，可溶性染料以及一些有机颜料可以在给定的生物条件下降解，这也适用于铬配位染料。只有铜配位染料在浓度较高时，降解为矿物质和腐殖酸的速度很低，这是由于铜盐有一定的抑菌作用<sup>[11]</sup>。

大量的研究显示染料有降解性，环境中着色剂的降解很可能是一个自然的过程 [12]，尤其在厌氧条件下。染料将还原分解为代谢物，并进一步降解为自然物种。染料和皮革还可通过光化学的方法老化降解，不过这也适合溶于水中的染料或暴露于阳光下的皮革。若降解是一个生物过程，则得到的自然物种是一样的。土壤或空气中的降解过程与水中的降解过程基本一致。

### 天然染料的作用

天然染料的使用正越来越多地受到人们关注。不过一般而言，它们的萃取和处理过程不能看作是环境友好甚至有利于环境的。染色 100 千克皮革（固色率为 2 %），则大约需要 100 千克的干树叶，这相当于 500 至 1000 千克新摘的叶子。即使仅有一小部分的皮革制品用植物染料进行染色，也将需要一个非常大的种植园。此外，用于生产染料的植物不能为人类提供食物或其他有用的副产品（仅极少数例外）。植物中，载色体的量通常非常低、未知且分布不均。萃取过程还经常会产生大量的惰性材料，这些材料需要从产品或染浴中去除。

### 提取靛蓝——已知最好的有机染料之一：

一个农民从 300 千克的新鲜靛蓝植物中经过萃取可以得到大约 1 千克的靛蓝染料，并产生大量的废物副产物。“欧洲菘蓝”植物在开花之前进行收割，并在水池中发酵。当产生大量的二氧化碳后，靛蓝需要被氧化、过滤并干燥。

农民获得的收益相当于合成靛蓝——大约 20 美元每千克。这远低于靛蓝成长、收割以及成分分离的成本。

### 另一种众所周知的天然染料——胭脂红

生产 1 千克染料需要 140000 只胭脂虫，这种昆虫生活在“胭脂仙人掌”上。这与生产 1 千克两步法合成的偶氮染料大约相同：

1 千克	原料
1 千克	酸
1 千克	碱
0.25 千克	硝化苏打
0.50 千克	食盐
50 升	水

长远来看，生产天然染料更现实的方法是借助与经遗传工程处理过的微生物。目前，通过发酵法每升每天可以获取几克的靛蓝，但这个过程的成本依然很高。现在还不能预测是否能获得更高的收率和更低的成本或其他种类的染料。

### 结论

颜色和着色剂的不同表现是人类文化和遗产的一部分，很难想象没有了它们我们的生活将会怎样。染色的皮革制品，例如鞋子、衣服、装饰品以及其他物品，给穿戴者和使用者一种美观和舒适感。越来越多的证据间接证明进入水体或土壤的小部分着色剂并不会对环境造成重大危害。

皮革染料的风险评估与危险特性和环境暴露（浓度和时间）有关。对环境中有机的影响可以是短期的生殖效应（例如对鱼类或水虱的急性毒性），也可以是长期（慢性）对生长的影响。目前还没有数据显示染料在陆地和水生食物链中的蓄积作用。

如果比较天然染料和合成染料的特性，合成染料有更优的固色性和重现性。此外，它们在合成和应用过程中产生更低的污染。当然，高质量的染色不仅包括高的牢固度和好的固色性，还包括使用的安全性以及无毒无害性。

染色的皮革制品本身对人体或环境都没有危害。

从消费水平来衡量，皮革的稳定性和染料的固色性质确保了皮革制品长时间的使用寿命。总的来说，与生产那些便宜但污染环境的制品相比，这对节省原材料和能量有好的长期效应。

公众和官方机构应认识到，通过自然资源的可靠使用以及环境控制以生产持久性产品，

用于染色皮革和合成染料的总环境平衡表已得到显著改善。

## 致谢

本文基于德瑞皮革科技有限公司进行的一些内部报告和应用实验。也非常感谢 ETAD 给予的讨论。

## 参考文献

- [1] R. Bretz and Peter Fankhauser, *Chimia* 51 (1997) 213-217
- [2] P. Richner and A. Weidenhaupt *Chimia* 51 (1997) 222-227
- [3] E.A. Clarke and D. Steinle, *Rev. Prog. Coloration* 25 (1995) 1-5
- [4] Bekanntmachung der Neufassung des Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetzes vom 8. Juli 1993, *Bundesgesetzblatt* 1993, Teil 1, 1169-1188
- [5] R. Anliker, *J.Soc.Dyers Col.* 95 (1979) 317 ff
- [6] Technical Guideline, Documentation for Risk Assessment EU(1488)
- [7] H. Motschi, *Chemical Safety Mervyn Richardson* (1994) 329-352, Verlagsgesellschaft VCH
- [8] Based on internal TFL tests and information
- [9] K.T.W. Alexander et al, *JSLTC* 76 p.17-23
- [10] A. Püntener, *Leder und Häutemarkt*, (1995) 4--14 (276 G+P)
- [11] A. Püntener und N. Schwind, *Das Leder* (1994) 18-23
- [12] K. Hunger, *Chimia* 48 (1994) 520-522