

# 后配额时代禁用和限用的纺织化学品 现状与对策

章 杰, 张晓琴

(上海染料有限公司, 上海 200085)

**摘要:** 对后配额时代禁用和限用的纺织化学品的现状进行了综述, 介绍了禁用和限用的纺织染料和纺织助剂, 对欧盟 REACH 法规的实施将会给我国带来的挑战进行了分析并提出了应对措施。

**关键词:** 后配额时代; 禁用; 限用; 纺织化学品

**中图分类号:** TQ61; TQ340.472

**文献标识码:** C

**文章编号:** 0253-4320(2006)03-0007-08

## Current status of banned and restricted textile chemicals and countermeasures after canceling quota

ZHANG Jie, ZHANG Xiao-qin

(Shanghai Dyeing Co., Ltd., Shanghai 200085, China)

**Abstract:** The status quo of banned and restricted textile chemicals and countermeasures after canceling quota was reviewed. Some banned and restricted textile dyeing and additives were introduced. The challenge from the actualization of EU's REACH upon China was analyzed, and some countermeasures were given.

**Key words:** post-quota-offering period; banned; restricted; textile chemicals

随着人类环境意识的加强, 纺织品和纺织化学品在使用和穿着过程中是否会对消费者的安全和健康以及环境与生态产生不利影响也越来越被重视。因此, 进入 21 世纪以来国际市场上特别是欧盟不断设置“绿色壁垒”, 我国在“入世”后这种“绿色壁垒”的设置速度进一步加快, 设置力度进一步加大, 仅 2002 年初到 2004 年初的 2 年时间内新设置的“绿色壁垒”就超过了 13 个。尽管我国针对各种“绿色壁垒”已采取了积极的应对措施, 如我国印染行业利用发达国家贷款、技术援助等有利条件积极开展国际和国内间的合作, 而且在 2003 年 11 月颁布了我国强制性标准《国家纺织产品基本安全技术规范》, 并于 2005 年 1 月 1 日起正式生效, 之后又将在 2006 年初颁布我国推荐性标准《生态纺织品技术要求》等, 但对纺织品和纺织化学品的绿色要求成为阻碍我国纺织品和纺织化学品发展与出口、扩大国际市场份额的主要问题, 这一问题今后相当长一段时间内国际贸易摩擦的一个焦点。

2005 年是我国进入纺织品后配额时代的第一年, 国际市场上对纺织品服装的“绿色壁垒”进一步强化, 如 2005 年 1 月 1 日起欧盟正式实施指令

2003/36/EC, 禁止在欧盟市场上单独销售 43 种致癌、诱变和危害生育的化学物质及其制品以及含有这些物质的纺织品、化妆品、油漆、粘合剂、打印墨水、玩具和其他消费品; 2005 年 1 月 17 日起欧盟法则 2003/53/EG 正式生效, 禁止在纺织品服装上使用含有烷基酚聚氧乙烯醚的纺织助剂; 2005 年 4 月起欧美等国针对我国纺织品服装又开始了新一轮设限, 即设置新的限制措施, 这些限制措施不仅包含前一轮设限的内容, 如利用针对我国纺织品“特保”规定设限、运用反倾销手段设限、提高进口关税设限、设置新的技术壁垒和贸易壁垒设限、把配额的市場保护作用转向保护海外投资者、打击侵权和假冒行为等<sup>[1]</sup>。而且美国和欧盟同时对我国设限, 即美国启动“特保”调查、欧盟出台“特限”措施行动指南等, 使我国纺织行业受到的冲击越来越大, 竞争更加激烈。我国纺织品服装行业和纺织化学品行业欲“破壁而出”的道路还很艰难, 还需做出更加艰苦的努力。

## 1 禁用和限用的纺织化学品现状

### 1.1 关于禁用和限用的纺织化学品的国际新规定

关于纺织品和纺织化学品中禁用和限用的化学

物质,自 1994 年 7 月 15 日德国政府颁布禁用部分偶氮染料法令以来,世界上不少国家先后发布了相关的法律,特别是随着各国对环境和生态保护要求的不断提高,环保法律和纺织品生态标准的不断出台,人们对环境和生态保护研究的不断深入,其内容和范围不断扩大<sup>[2]</sup>,进入 21 世纪前在纺织品和纺织化学品领域中禁用和限用的化学物质已有 13 类,约 300 个,其中纺织染料在 220 个左右。由于这些禁用和限用的化学物质涉及所有的纺织品,因此国际纺织品生态研究和检验协会在 2000 年发布的 Eco-Text Standard 100 中对他们在纺织品上的检测项目和限定值做出了明确的规定。我国纺织和染料 2 个行业研究人员也对这些有害化学物质进行了系统的研究,并有针对性地开展清洁工艺和绿色生产技术的研究与开发。上海还建立了由上海市质量技术监督局统一领导的禁用染化料及应用品检测中心,并成立了化工和纺织 2 个检测分中心,这些检测中心的技术和方法均与德国卫生部发布的检测方法一致,迄今检测中心运转近 7 年无一例误检,使我国纺织品出口量逐年上升。

我国正式加入世界贸易组织后,世界各国逐年减少对我国纺织品服装出口的配额限制,但与此同时,我国纺织品的出口越来越多地受到了国际市场上环境和生态保护方面的限制与对人体安全卫生方面的更高要求,给我国纺织品服装出口造成不少损失,从 2002 年初到 2004 年初的 2 年中国际市场上公布的新规定可见一斑:

①2002 年 2 月 5 日欧洲议会首次通过了欧洲委员会在 2001 年 5 月 14 日根据 76/769/EEC 指令提出的禁用 25 种有害化学物质的建议。

②2002 年 2 月 9 日国际生态纺织品研究和检测协会发布了 Eco-Text Standard 100 的 2002 年版本,增加了不少新的检测项目和禁用或限用的化学物质。

③2002 年 5 月 15 日欧洲委员会在“官方公报”上公布了欧共体制定的纺织品 Eco-标签的新标准。

④2002 年 9 月 11 日欧盟委员会发布了 2002 年第 61 号指令,禁止使用在特定条件(即还原)下会分解产生 22 种致癌芳香胺的偶氮染料,这是欧盟第一次把禁用部分偶氮染料的内容法律化并成为所有成员的统一行动。

⑤2003 年 1 月 6 日欧盟委员会发布了 2003 年第 3 号指令,规定在欧盟的纺织品、服装和皮革制品市场上禁止使用一种蓝色含铬偶氮染料(Index No. 611-070-00-2)。

⑥2003 年 1 月欧盟发布了关于禁用部分含溴阻燃剂的指令 2003/11/EC。

⑦2003 年 2 月 19 日国际纺织品生态研究和检测协会对 Eco-Text Standard 100 的 2002 年版本做了多处修改,增加了一些新的禁用染料品种,发布了 Eco-Text Standard 100 的 2003 年版本。

⑧2003 年 3 月欧盟公布了修改后的《未来化学品政策》白皮书,同年 5 月 7 日又公布了《化学品政策咨询文件》(7 册共 1 140 页,206 万字),出台的这些文件简称《欧盟未来化学品新政策》,又称 REACH 法规议案草案。该新法规涵盖产品范围之广、涉及产品数量之多、产品检测费用之高是迄今的“技术壁垒”、“绿色壁垒”和“贸易壁垒”中绝无仅有的,也是绝大多数企业无法承受的,而且纺织化学品和纺织品是其重点之一。

⑨2003 年 6 月欧盟公布了 2003/34/EC 和 2003/36/EC 2 项指令,分别列出了 25 种和 43 种致癌、诱变和危害生育的化学物质,自公布之日起生效,2004 年 12 月和 2005 年 1 月正式实施。

⑩2003 年 9 月 11 日起欧盟有关禁用有害偶氮染料的指令生效。

⑪2003 年 10 月 29 日欧盟就《未来化学品新政策》白皮书在向全社会发布征求意见函之后提出了法规草案第 2 稿,尽管在纳入管理的化学品销售量界限以及检测费用等方面做了一些调整,但关于注册企业资格和检测机构等的限定仍显示出明显的不公平性。

⑫2003 年 11 月欧盟发布了禁止使用邻苯二甲酸酯类聚氯乙烯(PVC)增塑剂的临时禁令,即指令 2003/113/EC。

⑬2004 年 1 月 1 日国际生态纺织品研究和检验协会发布 Eco-Text Standard 100 的 2004 年版本。

⑭2004 年 1 月 6 日起欧盟实行第 76/769/EC 指令的第 20 次修订版本,即禁止销售和使用短链氯化石蜡浓度超过 1% 的产品或在金属加工油、皮革加脂剂中使用该物质。

⑮2004 年 1 月 21 日欧盟通过世界贸易组织秘书处发出关于 REACH 法规议案的通报,预计 2006 年该法规将正式生效。

我国加入世界贸易组织后,国际市场在 2 年时间内连续发布的 15 次或超过 15 次禁用和限用纺织化学品的新规定都是出自欧盟,而欧盟是我国纺织品服装和皮革出口以及纺织化学品出口最多的市场之一,这些新规定将会使我国纺织品服装行业和纺

织化学品行业受到很大的冲击。在这些新规定中以2005年5月15日发布的欧共体制定的纺织品Eco-标签的新标准最具代表性,它在不少方面的要求都超过了Eco-Text Standard 100的指标,显示了当前国际市场上对生态纺织品的明确要求,被纺织界称为是迄今为止最严格的纺织品生态标准<sup>[3]</sup>。

## 1.2 禁用和限用的纺织染料

根据上述新规定分析,目前国际市场上涉及的禁用和限用的纺织染料已有500个左右,它们包括下列8类:

(1)禁止在织物上使用在特定条件(即还原)下会裂解产生24种致癌芳香胺的偶氮染料,此24种致癌芳香胺的毒性和名称为:①属MAK III A1的致癌芳香胺有4种,即4-氨基联苯、联苯胺、4-氯-2-甲基苯胺、2-萘胺;②属MAK III A2的致癌芳香胺有20种,即4-氨基-3,2'-二甲基偶氮苯、2-氨基-4-硝基甲苯、2,4-二氨基苯甲醚、4-氯苯胺、4,4'-二氨基二苯甲烷、3,3'-二氯联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷、2-甲氧基-5-甲基苯胺、4,4'-亚甲基-(2-氯苯胺)、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯硫醚、2,4,5-三甲基苯胺、2,4-二氨基甲苯、2-甲基苯胺、2-甲氧基苯胺、4-氨基偶氮苯、2,4-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺。

它们在纺织品上的允许限量为 $3 \times 10^{-5}$ (Eco-Text Standard 100中规定允许限量为 $2 \times 10^{-5}$ ),根据德国化学工业协会(VCI)的研究和从1994年第3版Colour Index中所登录的染料结构分析,它们所涉及的禁用偶氮染料有155个,若按染料的应用类别来区分,则禁用的直接染料有88个、酸性染料有34个、分散染料有9个、碱性染料有7个、冰染色基有5个、氧化色基有1个、媒染染料有2个和禁用的溶剂性染料有9个等,这些禁用的偶氮染料品种数占世界全部偶氮染料品种数的7%~8%,其产量约占世界全部偶氮染料产量的5%~8%。

(2)禁用由于非化学结构性因素致使染料中会有会裂解产生致癌芳香胺的各种染料,包括从染料制造工艺中发生异裂或均裂产生致癌芳香胺的偶氮染料、染料制造时所用原料的同分异构体带入致癌芳香胺制成的偶氮染料、在检测条件下产生致癌芳香胺的染料如吐氏酸脱磺产生乙萘胺的染料和芳胺基酰胺水解释放出致癌芳香胺的染料等,它们在纺织品上的允许限量为 $3 \times 10^{-5}$ 。

(3)禁止使用致癌的、诱发的或对生殖有害的染

料有9个,即C.I.酸性红26、C.I.碱性红9、C.I.直接黑38、C.I.直接蓝6、C.I.直接红28、C.I.分散蓝1、C.I.分散黄3、C.I.分散橙11和C.I.碱性紫14。

(4)禁止使用被染色的纤维、纱线或织物的汗渍(酸和碱)牢度小于4级(不含4级)的潜在过敏染料有19个,它们都是分散染料,规定在纺织品上的限定值不超过0.006%。

(5)禁止使用铬媒染染料。目前有染料索引号和已知结构的铬媒染染料有237个,其中深色品种有122个、中色品种有71个、浅色品种有44个,他们的结构以偶氮型居多,占70%以上。在使用铬媒染染料对纤维或织物进行染色时会产生3种铬污染:①染色后在排出液中含有铬,特别是六价铬离子,会造成严重的污染;②被染色的服装和纺织品上存在着可萃取的铬,会对人体造成危害;③被染色的织物无使用价值后,对它们处理时同样会造成严重的铬污染。鉴于排放的铬,特别是六价铬离子对人体和水生生物体的危害很大,而且又不容易生物降解,世界各国都对排放的铬含量进行了严格的限制,因此欧盟明确禁用铬媒染染料染色。

(6)限制使用含铜、铬和镍的金属络合染料。目前有染料索引号和已知结构的金属络合酸性染料有93个、金属络合活性染料有23个和金属络合直接染料有34个,共计150个。欧盟规定:

①当用于纤维素纤维染色时,使用的每一种金属络合染料染色后被排放到废水中进行处理的量应小于20%,即金属络合染料的上色率要超过80%,同时排放到水中进行后处理的每公斤纤维的铜或镍应不超过75 mg,铬应不超过50 mg。

②当用于其他纤维染色时,使用的每一种金属络合染料染色后被排放到废水中进行处理的量应小于7%,即金属络合染料的上色率要超过93%,同时排放到水中进行后处理时每公斤纤维的铜或镍应不超过75 mg,铬应不超过50 mg。

(7)纺织染料中的重金属含量不能超过规定值。重金属对人体和水生生物体的毒害作用越来越为人们所认识和重视,欧盟规定的纺织染料中重金属含量不能超过表1中数值,它们不包括作为染料分子结构组成部分的金属量。

表1 纺织品染料中的重金属含量的规定值

质量分数/ $10^{-6}$							
Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe
100	50	100	20	500	100	250	2500
Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Sb	Sn	Zn
4	1000	200	100	20	50	250	1500

(8)限制纺织染料中游离的和部分能水解产生的甲醛量,保证在织物上游离的和部分能水解产生的甲醛量对直接与皮肤接触的纺织品来说不能超过  $3 \times 10^{-5}$ ,而对所有其他纺织品来说不能超过  $3 \times 10^{-4}$ 。

### 1.3 禁用和限用的纺织助剂

#### 1.3.1 环保型纺织助剂判别原则<sup>[4]</sup>

欧盟是世界上研究、开发和制造纺织助剂的中心,近年他们通过大量研究不断扩大禁用和限用的纺织助剂品种并开发了环保型纺织助剂。判别环保型纺织助剂时他们遵循下列一些原则:

(1)高生物降解性。一般要求环保型纺织助剂的平均生物降解度在 90% 以上,初始生物降解度在 80% 以上。表面活性剂的生物降解性大致存在下列规律:①对阴离子表面活性剂来说,支链结构越多,生物降解性越差,而线性直链结构生物降解性较好。②对非离子表面活性剂来说,其生物降解性与聚氧乙烯醚的长短即  $(EO)_n$  的长短有关,  $n$  越大,链越长,降解越难。③对阳离子表面活性剂来说,由于其具有较大毒性,常常会杀死生物菌,而使生物降解受阻。

(2)低毒性。纺织助剂的毒性包括急性毒性、无毒性和水生细菌与藻类毒性 3 种,分别用  $LD_{50}$  (g/kg)、 $LC_{50}$  (mg/L)、 $ECO_{50}$  (mg/L) 来表示,它们的数值  $> 100$  表示安全,  $> 1$  表示可用,而  $< 1$  表示强毒性。

(3)要求与纺织染料相同,低甲醛或无甲醛。

(4)不能含有环境激素。环境激素是一类对人体健康和生态环境极其有害的化学物质,又称内分泌扰乱物质。目前国际市场上认定的 70 种被禁用的环境激素中大多数与纺织助剂有关,如多氯联苯、多溴联苯、烷基酚、对硝基甲苯、邻(对)苯基苯酚、多氯二苯英、邻苯二甲酸酯类增塑剂、氯化苯酚类、生物活性整理剂(如有机锡化合物)等。

(5)可萃取重金属的含量不能超过允许限量,要求与纺织染料相同。

(6)24 种致癌芳香胺的含量或在特定(即还原)条件下裂解产生的 24 种致癌芳香胺的含量不能超过允许限量,即  $3 \times 10^{-5}$  (Eco-Text Standard 100 要求不超过  $2 \times 10^{-5}$ ),这些致癌芳香胺的毒性和种类与纺织染料中禁用的致癌芳香胺相同。

(7)不能含有超过允许限量的可吸附有机卤化物,这里指的可吸附有机卤化物包括含卤载体、氯化烃溶剂、含卤整理剂(如含卤阻燃剂、防缩整理剂、防蛀剂、含卤杀虫剂、防腐剂、含卤杀菌剂等)、含卤前处理剂(如含氯漂白剂、精炼剂等)。

(8)不能含有其他有害化学物质,如磷酸盐、聚磷酸盐、乙二胺四乙酸、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)、挥发性有机化合物、被限制的农药等。

#### 1.3.2 禁用和限用的纺织助剂<sup>[4]</sup>

从上述环保型纺织助剂判别原则出发,当今禁用和限用的纺织助剂有下列 17 类:

(1)禁止使用下列表面活性剂和由它们组成的制剂或配方:①烷基酚聚氧乙烯醚(APEO);②线性烷基苯磺酸盐(LAS);③双[氧化(动物)脂烷基]二甲基氯化铵(DHTDMAC);④双硬脂酰基二甲基氯化铵(DSDMAC);⑤双[硬(动物)脂烷基]二甲基氯化铵(DTDMAC);⑥乙二胺四乙酸(EDTA);⑦二乙烯三胺五乙酸。

一般情况下烷基酚聚氧乙烯醚的平均生物降解度  $< 40\%$ ,而且它们的  $LD_{50} < 2.0$  g/kg、 $LC_{50}$  (鲤鱼)  $< 3.0$  mg/L,呈现出较强的急性毒性和鱼毒性,再加上它们的降解代谢物中存在着烷基酚聚氧乙烯醚的低氧乙烯链代谢物,如 1~2 个氧乙烯链代谢物等,这些低氧乙烯链代谢物的毒性比烷基酚聚氧乙烯醚大,而最终分解物烷基酚的毒性更大(见表 2),它们是一种禁用的环境激素,因此欧盟明确规定禁用烷基酚聚氧乙烯醚。线性烷基苯磺酸盐由于毒性较大、刺激性大、又有一定致畸性,也被欧盟列为禁用物质。

表 2 烷基酚聚氧乙烯醚和烷基酚的相对雌激素强度

序号	化合物名称	相对雌激素强度
①	17-β-二雌(甾)二醇	1
②	壬基酚聚氧乙烯(9)醚	0.0000002
③	壬基酚聚氧乙烯(2)醚	0.0000060
④	壬基酚羧酸酯	0.0000063
⑤	对壬基酚	0.0000090
⑥	对辛基酚	0.0000370
⑦	对叔丁基酚	0.0001600

上述③、④和⑤皆为阳离子表面活性剂,双[氢化(动物)脂烷基]二甲基氯化铵如双[氢化牛油基]二甲基氯化铵等、双[硬(动物)脂烷基]二甲基氯化铵如双十八烷基二甲基季铵盐等以及双硬脂酰基二甲基氯化铵都是制造柔软剂的原料,由它们制得的柔软剂虽有优良的柔软效果,但这些原料和制得的柔软剂会杀死生物菌,生物降解性都很差,易在污水处理时被污泥吸收而污染农田,因此在 20 世纪 90 年代初已在德国、荷兰等国家停止使用,近年欧盟也决定禁止使用。

上述⑥和⑦用于制造氧漂稳定剂和螯合剂,虽

然稳定和螯合效果好,但生物降解性差,因此欧盟明确禁用。

这7个禁用的表面活性剂我国都在生产和使用,且用量不小,另外,我国含有线性烷基苯磺酸盐的纺织助剂也不少,如YR-301净洗剂、202粘合剂BA等。用阳离子表面活性剂制成的纺织助剂有柔软剂GS-2等,用乙二胺四乙酸制成的纺织助剂有双氧水稳定剂C-75等。

(2)不能使用生物降解性或在废水处理中去除率(或被回收重复利用率)低于95%(按干重计)的纱线和纤维上浆剂。

当前印染厂排放的污水中浆料是主要的污染物之一。虽然聚乙烯醇(PVA)浆料中生化需氧量(BOD)含量不多,但它难以生物降解。最近美国开发成功采用超滤法回收退浆废水中的PVA,据称回收重复利用率超过95%;难以生物降解的浆料还有聚丙烯酸酯浆料;以淀粉为主的浆料,它们不仅具有中等至高的BOD,而且生物降解性比上述浆料要好,目前采用的变性淀粉生物降解性也比较好。我国印染厂普遍使用上述几种浆料,这是值得注意的问题。

(3)不能使用生物降解性或在废水处理中去除率低于90%(按干重计)的纺织溶液添加剂、纺丝添加剂和用于初级纺丝的油剂(包括梳理油、纺丝油剂和润滑剂)。

在纺丝油剂、纺织溶液添加剂和纺丝添加剂中大部分是非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂。例如我国生产和使用的40多个品种中非离子表面活性剂占60%、阴离子表面活性剂约占30%,其余为阳离子表面活性剂,它们的生物降解性一般都较差,因此使用时必须慎重选择。

(4)不能使用生物降解性或在废水处理中去除率低于95%(按重量计)的洗涤剂、织物柔软剂和络合剂。

目前涉及到有中等含量BOD但难以生物降解的有机硅柔软剂、部分其他类型的阴离子与非离子柔软剂、某些洗涤剂,还有BOD含量很少不能用传统生化法处理降解的阳离子柔软剂;此外也涉及到某些多价螯合剂如氨三醋酸等。

(5)不能使用在漂白流出液中的可吸附有机卤化物含量在40 mg/kg以上、对亚麻与其他韧皮纤维以及聚合度在1800以下的棉和供白色成品用的棉来说在漂白流出液中的可吸附有机卤化物含量在100 mg/kg以上的漂白剂。

当前漂白剂主要采用过氧化物,因此只要控制好氧漂稳定剂添加物中所含的可吸附有机卤化物,则在漂白流出液中的可吸附有机卤化物量就能够达标。至于采用亚氯酸钠漂白剂就要注意在漂白流出液中对可吸附有机卤化物含量的限制。

(6)聚酯纤维染色时禁止使用卤化载体。

这里指的卤化载体包括二氯苯、三氯苯、一氯甲苯、二氯甲苯等,由于卤化载体或是环境激素或是可吸附有机卤化物,不易生物降解且有毒,对人体和环境有害,故欧盟禁用。

(7)印花糊中不能含有超过5%的挥发性有机化合物,也不能采用基于增塑溶胶的印花。

欧盟定义挥发性有机化合物为由碳元素与一个或多个氮、氧、氢、磷、硫、硅、卤素等元素相结合的化合物,它们在20℃或运行条件下的蒸气压超过0.01 kPa且不发生化学变化。瑞士又增加了一条,即在标准压力下的沸点 $\leq 240^{\circ}\text{C}$ 的化学物质。这样甲苯、苯乙烯、乙烯环己烯、4-苯基环己烯、丁二烯、氯乙烯、火油及其他芳香碳氢化合物等都属于挥发性有机化合物。增塑溶胶中也含有被禁用的邻苯二甲酸酯类增塑剂。

(8)不能使用直接与皮肤接触的纺织品的甲醛质量分数超过 $3 \times 10^{-5}$ 和其他纺织品的甲醛质量分数超过 $3 \times 10^{-4}$ 的纺织助剂。

甲醛既对皮肤和黏膜有强烈刺激性并被怀疑能致癌,又很难生物降解,因此用甲醛制造的纺织助剂如固色剂Y、固色剂M、分散剂N、分散剂MF、分散剂CNF、三聚氰胺-甲醛缩合物交联剂、树脂整理剂(如2D树脂、树脂整理剂FZ-838、树脂整理剂FZ-839、CPU树脂、树脂整理剂CHD等)等必须严格控制。

(9)不允许使用阻燃剂或含有被指定的超过0.1%(按质量计)阻燃剂的制剂或在指明任何危害健康的情况下含有被指定的超过0.1%(按质量计)阻燃剂的制剂。

关于阻燃剂的致癌性和毒性问题在20世纪中期纺织助剂界就进行过激烈的争论,1976—1977年联合国卫生组织和国际卫生组织委托美国和西欧的3家化学分析公司测定阻燃剂的毒性,于1979年前后共发出3份同样结论的报告。报告中指出,除了锆系和铈系阻燃剂之外,其他所有有机阻燃剂全部有致癌性,甚至连一向认为安全可靠的Provatex CP(即N-羟甲基丙烯酰胺磷酸酯)也有问题,美国国会已研究决定在美国国土上禁止生产阻燃纺织品和禁止阻燃纺织品进入美国市场,因此欧盟明确禁用

阻燃剂。

(10) 卤化防缩剂仅仅适用于长毛条,不能用于其他纤维和羊毛的防缩处理。

由于卤化防缩剂是含有可吸附有机卤化物的有机化合物,因此对它们的使用有严格的限制。

(11) 不能使用可萃取重金属的量超过规定值的纺织助剂。

重金属对人体和环境的危害已众所周知,纺织助剂中规定的可萃取重金属的量与纺织染料中的规定值相同。

(12) 不允许使用整理剂或含有被指定的超过 0.1% (按整理剂质量计) 整理剂的制剂或在指明任何危害健康的情况下含有被指定的超过 0.1% (按整理剂质量计) 整理剂的制剂。

后整理助剂一直是品种较多、吨位最大的纺织助剂,以下几类是使用量较大的后整理助剂:

① 柔软剂。使用较多的是阳离子柔软剂,但是它们毒性大、生物降解性差,特别是带有双长链烷基的阳离子柔软剂,还有非离子柔软剂(包括有机硅柔软剂)以及一部分阴离子柔软剂,它们都难以生物降解。迄今对环保型柔软剂的研究虽不少,但既具有好的生物降解性和低的毒性,又具有优异柔软效果,不影响织物性能的产品不多。

② 树脂整理剂。使用较多的树脂整理剂如三羟甲基三聚氰胺树脂(TMT)、二羟甲基乙烯脲树脂(DMEU)、多羟甲基醚化三聚氰胺树脂(6MD)、二羟甲基二羟基乙烯树脂(DMDHEU)等氨基树脂都是含有甲醛的品种,刺激性大、生物降解性差,虽已开发出低甲醛和无甲醛树脂,但产品风格、防缩效果以及经济性等都还有一定差距。

③ 阻燃整理剂。该类整理剂已如前所述,由于它们的毒性和致癌性已越来越为人们所认识和重视,所以在欧盟等国家被禁用。

④ 防水、防油、防污整理剂。不少有机氟整理剂可用于织物的防水、防油和防污整理,效果是显著的,但研究证明它们对生态有一定的影响,有的还很严重。另外,用量大的防水剂都含有甲醛,它们虽可用有机硅防水剂来取代,但后者难以生物降解。

⑤ 抗菌防臭整理剂。它们是一类功能性整理剂,目前的研究证明有不少化学抗菌防臭整理剂都有不同程度的毒性、致畸性和致癌性,已禁用的品种有 2-(4-噻唑基)苯并咪唑(TBI)、2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚(THDE)、 $\alpha$ -溴代肉桂醛(BCA)、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯(TDBPP)等,霉菌净 ASM、二氯二

苯三氯乙烷(DDT)等抗菌整理剂也都具有毒性,当前虽有一些新的取代产品,但它们的毒性、致变性、致畸性等都是有争议的。

⑥ 防霉整理剂。目前主要使用水杨酰替苯胺、五氯苯酚、乙萘酚等防霉剂,它们都会污染环境、造成公害,特别是五氯苯酚,虽然其在生物降解过程中比较正常,但本身毒性大,而且其制造过程中会产生多氯二苯英副产物,这是一种毒性极大的持久性有机污染物,其致突变性和致癌性比已知的致癌物质黄曲霉素还要高 10 倍,因此欧盟禁用五氯苯酚。

由上述可见,后整理助剂对人体健康的危害以及对环境与生态的污染问题在纺织助剂中尤其令人担忧,这也许就是欧盟禁用该类整理剂的主要原因。

(13) 涂层、多层(粘合)布和膜不能使用被指定的增塑剂或溶剂或在指明任何危害健康的情况下被指定的增塑剂或溶剂。

这里所指的增塑剂主要是邻苯二甲酸酯类,包括邻苯二甲酸二(2-乙基己酯)(DEHP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)等;所指的溶剂是有毒有机溶剂,如聚氨酯湿法涂层常使用的溶剂二甲基甲酰胺(DMF)等。

(14) 不能在纺织制品和半制品运输或储藏时使用氯苯酚(或它们的盐和酯)、多氯联苯和有机锡化合物等作为杀伤生物剂或抑制生物剂。由于它们具有活性,在纺织制品使用时也不能应用。

氯苯酚(或它们的盐和酯)、多氯联苯和有机锡化合物(如三丁基锡、二丁基锡、三苯基锡等)等可用作杀菌剂、防腐剂等杀伤生物剂或抑制生物剂,但它们都是环境激素且具有活性,因此欧盟明确禁用。

(15) 在纺织品中不能用重金属盐(除铁之外)或甲醛作为去色剂或褪色剂。

重金属盐和甲醛都对人体有毒害作用且难以生物降解,对环境造成污染而被禁用。

(16) 在纺织品和纱线中不能用铈化合物作为增重剂。

铈是一种稀有元素,铈化合物不能用传统生化法处理降解,因此不能用其作为纺织品和纱线中的增重剂。

(17) 禁止使用含有或在特定条件(即还原)下会裂解产生 24 种致癌芳香胺的纺织助剂。

迄今发现生产使用的纺织助剂中含有 24 种致癌芳香胺的助剂有 2 个,一个是净洗剂 LS,含有致

癌芳香胺——邻氨基苯甲醚,它是作为制造净洗剂LS的原料中对氨基苯甲醚的同分异构体被带入的,因为对氨基苯甲醚是采用对硝基氯苯经甲氧基化和还原制成,工业上使用的对硝基氯苯中夹带着约3%的邻硝基氯苯,它在制造对氨基苯甲醚的过程中也转变成了邻氨基苯甲醚;另一个是聚氨酯涂层剂,含有致癌芳香胺——2,4-二氨基甲苯(TDI)及4,4'-二氨基二苯甲烷(MDI),它们是制造聚氨酯涂层剂的原料,由于它们与光气反应,使氨基转变为异氰酸酯的收率仅70%左右,残留在二异氰酸酯中的未反应物不少,若未经充分提纯去杂,最终残存在聚氨酯涂层剂中带到纺织品上。

## 2 欧盟的 REACH 法规<sup>[5]</sup>

欧盟的 REACH 法规是一个化学品注册、评估、许可和限制的制度,它将取代欧盟现有的多项有关化学品的指令和法规。该法规不仅适用于化学品,而且也适用于纺织品服装等下游产品,表面上看它只是一部规范欧盟成员国内部的化学品管理的法律,实际上是对包括纺织化学品和纺织品在内的化学品及其相关产品设置的又一个新的更严厉的“绿色壁垒”和“贸易壁垒”,将会影响世界市场的竞争格局。

### 2.1 特点

欧盟的 REACH 法规与以往各经济联合体颁布的法律有一个明显的区别,它具有下列特点:

①改变现有化学品生产经营的安全风险关系,把原来由政府承担的各种生产、经营、使用的有形和无形的安全转移到生产经营者身上,不仅加重了欧盟企业的负担,也增加了向欧盟出口的企业的负担。

②欧盟 26 国化工市场管理制度的统一使众多国家的管理制度转变到统一的管理制度。

③涵盖产品范围广、涉及产品数量多,不仅包括化工产品本身,也涉及使用化工产品的下游产品,据测算欧洲纺织行业由于可供有效选择的纺织化学品将明显减少,其 REACH 冲击指数达到 70%。

④强制实施的化工产品注册、评估、许可的要求严、内容多、检测量大、费用高是前所未有的,也是绝大多数企业无法承受的。

显然这部法规的出台将直接影响到世界各国对欧盟的经济贸易和投资,它将对迅速发展的我国纺织化学品工业和纺织工业等构成一次前所未有的冲击。

### 2.2 我国纺织化学品行业和纺织品行业面临的挑战

据对我国近 3 年出口到欧盟的染料进行统计,年均不到 1.5 万 t,约占我国年染料出口量的 8.5%,

年创汇金额不到 5 000 万美元。据预测受欧盟 REACH 法规出台的影响约 30 多亿美元,这对实际的国际依存度在 30% 以上的我国纺织行业来说,其影响是很大的,因此把纺织化学品和纺织品结合起来看,欧盟的 REACH 法规对我国纺织化学品行业和纺织品行业的生产与发展都会带来严峻的挑战,这种挑战可以概括为 3 个方面:

一是纺织化学品和纺织品等的出口成本将有较大的提高。首先法规中规定了对化学品的 42 个检测方法,这些方法用来评估化学品对人体健康和环境的影响,这些对健康和环境保护设立的更高标准比较全面地覆盖了化学品在生态毒理性和毒性等方面的指标。当化学品的市场投放量增加时需要进行的检测量逐渐增多,并规定凡是年产量为 10 t 的所有化学品的基本单元检测费用约需 7.8 万欧元(不含长期环境影响的评估费用),随着年产量的增加检测费用猛增。由于我国纺织化学品生产企业规模较小,长期以来出口的产品采用自身商标不多,所得利润不高,注册检测费用过高企业将难以承受。据预测成本增加的幅度在 5% ~ 10%,再加上纺织化学品进口价格的上升,从而提高了我国纺织品的出口成本。

二是新纺织化学品和纺织品等的创制成本将大大提高。由于法规中对创制的新化学品及其下游产品的时间和检测费用做出了明确的规定,大大地增加了创制新产品的成本,不利于这些行业创制工作的开展。

三是新法规的连锁反应或“多米诺骨牌效应”将导致国际贸易环境恶化,制约了我国纺织化学品和纺织品等的出口和发展。其实这个新法规与其他的“绿色壁垒”或技术贸易壁垒一样,将会呈现迅速蔓延的趋势,这样对我国纺织化学品和纺织品的出口的影响将是全方位的。对纺织行业来说,考虑到上述各种挑战因素,我国纺织品服装出口的影响将会超过 100 亿美元。由此产生的结果势必影响到我国在激烈的国际市场竞争中的地位和竞争格局。

## 3 应对措施

### (1)更新观念,绿色为本

国际市场上加快设置“绿色壁垒”虽然给我国纺织品和纺织化学品等行业带来了全方位的影响,但也反映了市场对环境和保护消费者健康的要求,特别是对纺织品和纺织化学品在毒性、诱变、致癌、遗传、神经、过敏和免疫等方面的严格要求,这也是行业自身发展的一种需要,因此纺织品和纺织化学品

等行业的经营者必须从这一高度进一步转变观念、更新观念,树立起绿色生产、绿色营销的思想,使纺织品和纺织化学品的生产精细化,生产的纺织品和纺织化学品绿色化。

#### (2) 搜集信息,跟上形势

为了保证我国纺织品和纺织化学品中的有害物质检测与国际同步,及时搜集和研究各国现行的技术限制法规和技术标准是很重要的。另外,研究相关国际组织和各国卫生环保部门提出的有毒物质目录,对于避免因进口国突然设置这类“绿色壁垒”时造成被动很有必要。

#### (3) 提高质量,创新技术

打破“绿色壁垒”最根本的办法是提高产品质量,我国的生产企业要积极采用国际标准组织生产,不断追踪国外先进标准和先进技术成果,采用新技术和清洁生产工艺,不断提高我国纺织品和纺织化学品的质量指标,以适应国内外市场的实际需要。

#### (4) 强化检测,接轨国际

目前企业最需要的是纺织品和纺织化学品的基础数据,企业普遍反映需尽快提高我国的检测技术水平,争取与国际市场特别是欧盟互相承诺检测数据。

#### (5) 强化改革,扩大出口

国际市场上加快设置“绿色壁垒”是对世界各国的纺织品和纺织化学品行业的一个打击,造成生产成本大增,部分企业产量下降或向外转移生产力,反过来给我国增加了引进外资和技术、扩大出口的机会。另外,也有助于我国相关行业的优化重组、优胜劣汰,形成一批以优势出口产品为龙头的企业集团,做大、做强我国的纺织品和纺织化学品行业。

#### (6) 开发新品,取而代之

(上接第 6 页)

一些国际能源研究机构预测 2006 年全球石油需求增幅将有所下降,预计增长率为 1.4% 左右,石油需求增长下降将有利于缓和紧张的国际石油供求局面,从而使国际油价能够从高位有所回落。

### 3.2 国内工业品价格整体趋于稳定,石化产品价格难以继续大幅上涨

2006 年国际市场石油价格预计将有所回落,石化产品成本压力将有所下降,价格有出现回落可能。当然由于石油价格 2006 年仍会处于高位,因此石化产品价格下降的空间也不会太大。此外,不同石化产品受下游产业链影响以及相关替代品影响不同,

大力开发绿色产品来取代禁用和限用的对应产品是我国相关行业十分迫切的事,应该看到我国取代禁用和限用纺织化学品的环保型产品的开发与产业化工作已达到一个崭新的水平,我国的染料生产企业已开发和生产出不少新的环保型染料,如 EF 型活性染料、EF-D 型活性染料 ME 型活性染料、ECO 型分散染料、SM 型还原染料、D 型直接染料等近 300 个品种,它们完全能满足国内外纺织市场对绿色染料的要求。我国的助剂生产企业也开发和生产出了不少新的环保型助剂如精练剂 ZS-95、双氧水稳定剂 GJ-201、烷基多糖苷类助剂、生物酶制剂 ZS-200、固色剂 DUR、固色剂 SH-96、低温型交联剂 LE-780、涂料印花粘合剂 CS、增稠剂 KG201、免烫整理剂 SDP、改性柠檬酸、防水整理剂 H(催化剂 HA)、壳聚糖抗菌、抗霉产品等,但还需进一步深入研究。当前国际市场上绿色纺织品用染料和助剂已成为纺织化学品研究和发展的主流和重点,随时掌握国际市场上绿色染料和绿色助剂的开发动向和新成果,不断推进自身的开发水平和进度并视为企业生存、参与市场竞争的主要技术进步内容,才能在国内外市场上争得主动赢得胜利。

#### 参考文献

- [1] 章杰.后配额时代欧美对纺织品设限新动向和对策[C]//后配额时代实用染整新技术研讨会资料集.杭州:浙江省印染行业协会,2004.
- [2] 章杰.禁用染料和环保型染料[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [3] EC,European Commission Criteria for the award of eco-labels to textile products[J].Colourage,2002,10:39-48.
- [4] 章杰.纺织助剂的新“绿色壁垒”[J].纺织导报,2004,(5):84.
- [5] 章杰.对我国染料工业的挑战迫在眉睫[C]//2004 年欧盟化学品管理法规国际研讨会论文集.北京:[出版者不详],2004.■

价格走势可能有所不同,其中,产能过剩、供大于求的产品价格可能有较大幅度下降;需求量大,供应紧张的产品价格仍可能继续出现一定幅度上涨。

### 3.3 石油石化市场更加开放,多元化的竞争更趋激烈

2006 年是我国“入世”后过渡期的最后一年,我国石油石化市场将更加开放,多元化的竞争将更趋激烈。国内油品市场按“入世”协议限期开放,将对我国炼油和销售企业造成很大冲击;国内石化产品市场随着关税的逐步降低和到位、外贸经营权的放开,市场份额将受到进口产品的进一步挤压。我国石油和化学工业将面临更严峻的挑战。■