

TS190.2

禁用染化料及代用情况 资料汇编



中国丝绸工业总公司
中国纺织工程学会丝绸专业委员会

1995. 12

4064

前 言

随着发达国家对环保要求的日益严格,从保护消费者健康出发,对与人直接接触的纺织品制定了环境保护条例,德国政府率先于1994年7月15日颁布了禁止在纺织品、皮制品及其它与皮肤直接接触的物品中使用所有能被还原成致癌胺类的偶氮染料产品进入市场的法令。对此,欧洲共同体、美国、澳大利亚、日本等国也将会出台类似的法规,此举冲击最大的是丝绸行业、服装行业,初步掌握的现被禁用的118只染料中,应用于丝绸印染的酸性,直接染料要占85%以上。

为使我国丝绸行业能迅速适应此新的情况,中国丝绸工业总公司在研究禁用染料问题的措施与对策时,要求中国纺织工程学会丝绸专业委员会从速组织编写“禁用染化料及代用情况资料汇编”材料,汇编工作由上海丝绸情报站、上海纺织工程学会丝绸专业委员会和上海丝绸科学技术研究所具体进行。并组成汇编小组。组长:吴裕贤;组员:陆锦昌、孔大德、舒瑞宛、叶培玉、李珊珊。审稿:宋肇棠。

通过汇编,旨在使我国丝绸行业有关单位和企业领导、技术人员及职工了解禁用染料及其代用和环保纺织品对印染助剂的要求;掌握标准和检测等情况能为丝绸生产采取相应对策和措施提供资料。对棉、毛、麻、针织等行业和专业学校教学等均有参考价值。

该汇编从德国法令、禁用染料、可代用染料助剂、标准与检测等九个方面,汇集了当前各期刊中已发表与尚未刊登的文章包括部份摘录,总计近50余篇,计34万字以上。第六章~第九章为德国禁用118只染料及118只以外的染料,代用染料及非禁用染料等商品名称分别列表,以供参考。汇编得到有关大专院校、研究院所和企业的支持,得以在短期内出版。在此向所有支持该项工作的各级领导、技术人员,特别是各位作者致以衷心的感谢,由于汇编工作时间较紧,难免有所疏漏,不当之处,请给予批评指正。

“禁用染化料及代用情况资料汇编”编写小组

1995年12月

上海染料化工九厂产品介绍

一、上海染料化工九厂简介:

上海染料化工九厂是化工部重点企业,是化工部 500 家最大企业之一。主要产品有冰染染料、直接染料、缩聚染料、分散染料、KE 型活性染料、D 型直接混纺染料和染料中间体。

上海染化九厂技术力量雄厚、装备精良,产品品种较多。在禁用直接染料代用品开发上该厂又领先一步,目前该厂所生产的产品中没有一个是属于禁用染料,这为客户的使用提供了强有力的保障。该厂的“泰山牌”染料已跨入世界染料工业先进行列,“泰山牌”商标在国内外染料行业具有很高的知名度,经英国染色技术与配色技术协会同意,该厂产品在该会的刊物“染料索引”上列出。

上海染料化工九厂具有一支一流的销售服务队伍,竭诚为广大客户提供服务。在禁用直接染料代用品的选择和使用方面将为客户提供帮助。

二、上海染化九厂禁用直接染料代用品优点、特点

酞替苯胺类直接染料由于其结构与联苯胺染料相似,可代用联苯胺类染料,这类染料色调鲜明,耐光性能好,合成简便,品种较多。

D 型染料(直接混纺染料)在弱酸性条件下对丝绸上染率好,色泽鲜艳。在酸性条件下对纤维素纤维上染率好,染浴 pH 适应范围宽,且有良好的染色牢度。直接混纺染料(D 型染料)也适用于涤/棉、涤/粘混纺纤维的一浴一步法染色工艺,也可用于纯棉织物高温竭染工艺。该类染料对纤维素的直接性高,上染率高。染料溶液的稳定性好,即使在 130℃ 染浴中也不发生凝聚,分解,有较高的相对上染率。

直接耐晒染料对纤维素纤维具有很强的直接性,耐光牢度特别好。

三、本厂的产品有:

一、二氨基苯甲酞替苯胺类直接染料

直接黄棕 ND3G(C. I. 直接棕 1)

可代用直接黄棕 D3G

直接深棕 NM(C. I. 直接棕 2)

可代用直接深棕 M

直接枣红 NGB(C. I. 直接红 13)

可代用直接枣红 BG

直接墨绿 NB(C. I. 直接绿 6)

可代用直接墨绿 B

二、直接黑 GF

可代用直接黑 BN

三、直接耐晒染料

直接耐晒兰 B₂RL

直接耐晒兰 RGL

直接耐晒红 4B

直接耐晒兰 G

四、直接混纺染料

直接混纺嫩黄 D-5R

直接混纺黄 D-RL

直接混纺橙 D-GL

直接混纺大红 D-GLN

直接混纺红玉 D-BLL

直接混纺黄棕 D-GL

直接混纺红棕 D-3RL

直接混纺棕 D-RS

直接混纺兰 D-3GL

直接混纺兰 D-RGL

直接混纺藏青 D-R

直接混纺黑 D-HR

如需了解该厂所生产染料的各个性能及应用情况可来电或来函垂询。上海染化九厂地址:上海市北翟路 981 号 电话: 62741131 邮编: 200335

上海丝绸公司物资供应分公司

专门经营进口和国产染化料及印染化工助剂，有二十多年销售历史。资金实力雄厚、染化料品种齐全，货源充足，并与国际上有名的化工染料公司，厂商如英国卜内门；美国 C&K；西德拜耳、赫司脱、巴斯夫；瑞士山德士、汽巴嘉基；日本住友、稻田、三菱、三井、化药、以及港台南朝鲜等都有着广泛密切的业务往来，直接进口他们的产品。

中心销售的主要染料品种有：酸性、中性、直接、活性、分散、士林，主要化工助剂有：涂层胶、防水剂、柔软剂、增白剂、固色剂、消泡剂、印花糊料等。同时还经销各种进口或国产涤纶筛绢。

为适应市场需要，更好为用户服务，今年将扩大国产染料销售及经营进口小包装业务，代办托运。

中心宗旨是：重信誉、保质量、用户至上。

欢迎广大用户莅临洽购。

联系地址：上海延安东路 2 号三楼、河南中路 129 号三楼

经 理：蒋遐龄

电 话：021-63291554, 63217328×40

传 真：(021)3290110

电 挂：0784

邮 编：200002

联 系 人：蒋遐龄、蒋瑞芳

开户帐号：外滩信用社 3380-01076060072

目 录

第一章、有关法令

1. 德国对偶氮染料使用的规定 (1)
2. 德国对偶氮染料的新修订条例 王进(3)
3. 德国日用品法修正案的新草案 卡乐, 桑达博士(5)
4. 汽巴-嘉基(中国)有限公司环保染料的进程 冯华桂, 邓有仪(7)

第二章、禁用偶氮染料对我国的影响

1. “禁用染料”问题浅议 刘国良(8)
2. 丝绸印染加工中的禁用染料 宋肇棠(10)
3. 德国环保新法规对国产染料应用的影响 陈荣圻(16)
4. 德国禁用部分偶氮染料带来的影响 谢培安, 金锡彦(25)
5. 关于德国禁用染料有关问题 浙江丝绸科学研究院(27)
6. 国外禁用部分偶氮染料的影响与对策 周杰松 周凉仙(31)
7. 关于粗梳毛纺禁止使用致癌或有害成份染料及其对策探讨 武达机(33)
8. 也谈“致癌偶氮染料”的结构分析 陆宝甫(39)
9. 面对现实, 迎接挑战, 加强环境保护意识——浅谈染料的毒性问题 倪加明(42)
10. 国际上禁用偶氮染料对我国染料工业的影响 章杰(45)
11. 关于德国政府禁用中间体对我国染料工业的影响 杨新玮(50)
12. 德国禁用的偶氮染料及我们的对策 罗钰言(56)

第三章、禁用偶氮染料代用动向与应用实例

1. 取代德国禁用染料的新型染料 章杰(58)
2. 上海染化九厂禁用直接染料代用品介绍 陈惠良(66)
3. 国产活性染料的禁用品代用品与新产品 马和琪等(72)
4. 从禁用染料的代用谈近年几类重要染料新品种的开发 陈荣圻(74)
5. 替代德国禁用染料的探讨 胡发浩(88)
6. 丝绸印染使用染料中的致癌品种及代用 钱崇濂(93)
7. 浅议德国禁用染料的代用 钱崇濂(97)
8. 德国新环保法对染料应用的影响及其相应对策的初步设想 应燮元(103)
9. 丝/麻混纺交织物用环保染料染色的尝试 方明等(114)
10. 国际上对禁用偶氮染料的代用动向 章杰(117)
11. 汽巴-嘉基公司的服务 冯华桂, 邓有仪(129)
12. 巴斯夫(BASF)公司致力于开发环保型染料和助剂 巴斯夫公司(131)

第四章、环保助剂的研制应用及有关资料

1. 德国环保新规定对印染助剂的影响及对策 陈荣圻(132)
2. 印染助剂生态评估 顾芷江(141)
3. 纺织助剂与环境污染 董永春(146)
4. XF 系列无甲醛固色剂在丝绸印染中的应用 许炯等(152)

5. 无甲醛高效固色剂 ESX-940 的性能及应用 丁悠丹(155)
6. 无甲醛高效固色剂的研制 姚庆才等(157)
7. 中性固色剂 NF 在活性染料轧染染色中的应用 刘长智等(159)
8. 新型无醛整理剂 ACT 的整理工艺及原理研究 陈克宁等(163)
9. AR508 非甲醛防缩防皱整理剂及应用研究 华载文等(168)
10. 印染加工应注意的环节 浙江丝绸科学研究院(171)

第五章、环保标准及测试方法

1. 关于开展输德有关商品禁止使用偶氮染料检验工作的通知 (173)
2. 西欧部分国家对纺织品上游离甲醛的规定 (173)
3. 环保纺织品 唐育民(174)
4. 纺织生态学 周翔(175)
5. “环保”纺织品(ECO-TEXTILE)之要求纺织布料衣物及其配件之测试项目及限值
..... 英之杰(176)
6. 拜耳对环保、用户和消费者的关心 拜耳染料部(178)
7. 纺织印花产品的环保问题 唐志翔译 王秀玲校(181)
8. 涂料印花的生态环境参数 余贤廷译 唐志翔校(186)
9. 按照生态——标准规格评价纺织品的分析方法 唐志翔译 王秀玲校(191)
10. 纺织品环保标准与检测方法 王建平(197)
11. 禁用染化料检测方法研究 蒋琦(203)
12. 禁用染料检测 浙江丝绸科学研究院(208)
13. 纺织品及其染料的环境化学检测方法简介 郁乃祥(210)
14. 染色/印花丝绸织物上禁用染料的检测 戴富强译 沈安京校(213)
15. 区别联苯胺染料的技术 谢秀宝(213)

第六章、二十二只禁用芳香胺及国际上禁用的 118 只染料品种、我国对应的商品

- 名称和代用品种名称 (214)

第七章、除德国 118 只禁用染料以外的各类禁用染料 (235)

第八章、可作为代用染料的商品染料 (247)

第九章、非禁用染料及我国生产或曾生产禁用染料的商品名称 (259)

德国对偶氮染料使用的规定

一、德国消费品法例(一):(摘要)

联邦德国在1993年7月16日颁布的食品和日用消费品法的第三十条明确指出:

1. 禁止生产那些因含有或受到有害物质污染、而使消费者在使用时令健康受损的产品。

2. 禁止销售那些因含有或受到有害物质污染、而使消费者在使用时令健康受损的产品。

二、德国消费品法例(二):

一九九四年七月十五日,德国政府颁布一项新法例(保障消费者法例第二稿),禁止使用某些致癌偶氮染料于消费品。

(选自1994年7月15日颁布的日用品法第二更改案)

1. 法例内容

法例禁止进口及销售采用可被还原分解而释出廿只指定芳香胺中一只或多只的偶氮染料来印、染的物品(见表一),特别是与皮肤直接接触者。廿只指定芳香胺可参看表二。

表一:物品种类

衣服、鞋、床单、假发、发饰物、表带、眼镜框

表二:廿只禁用芳香胺

(1) 甲一类:对人体致癌 化学索引号码

4-氨基联苯	92-67-1
联苯胺	92-87-5
4-氯邻甲苯胺	95-69-2
2-萘胺	91-59-8

(2) 甲二类:对动物致癌

邻氨基偶氮甲苯	97-56-3
2-氨基-4-硝基甲苯	99-55-8
4-氯苯胺	106-47-8
2,4-二氨基苯甲醚(2,4-二氨基茴香	

醚)

615-05-4

4,4'-二氨基二苯甲烷

101-77-9

3,3'-二氯氧联苯胺 91-94-1

邻联茴香胺(3,3'-二甲氨基联苯胺)

119-90-4

邻联甲基苯胺(3,3'-二甲基联苯胺)

119-93-7

3,3'-二甲基-,4'-二氨基二苯甲烷

838-88-0

2-甲氧基-5-甲基苯胺

120-71-8

4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)

101-14-4

4,4'-二胺基联苯醚

101-80-4

4,4'-二胺基苯基硫(4,4'-硫苯胺)

139-65-1

邻甲苯胺 95-53-4

2,4-二氨基甲苯 95-80-7

2,4,5-三甲苯胺 137-17-7

2. 实施期限

法例订明:

进口德国期限:一九九四年十二月卅一

日

德国销售期限:一九九五年六月卅日

然而据香港政府工业处通知,上述期限

决定顺延六个月

进口期限:一九九五年六月卅日

销售期限:一九九五年十二月卅一日

(注:据德国方面最新消息,法例执行日期可能会再次押后。原因是各方仍未就测试方法取得共识)

三、德国消费品法例(三):

在联邦德国 1994 年 12 月 16 日颁发的日用品法第三更改案里,更明确地规定:

1. 至 1995 年 7 月 1 日起,禁止生产及进口由会分解成致癌芳香胺的偶氮染料染色的与皮肤长时间接触的消费品如服装,床上用品,面具,假发,表带,眼镜框等。

2. 至 1996 年 1 月 1 日起禁止在德国市场上流通上述消费品。

(选自 1994 年 12 月 16 日颁布的日用品法第三更改案)

四、日用品法第四修正案:(摘要)

- * 那些不满足第二修正案的消费品还可以在 1996 年 3 月 31 日前生产和进口(原来是 1995. 06. 30),并且在 1996 年 9 月 30 日前还可以在市场流通(原来是 1995. 12. 31)。
- * 不符合第二修正案的使用过的商品(二手货)以及防护服装还可以在 1996 年 12 月 31 日前在市场流通。
- * 不符合第二修正案,且是由再生纤维制得的商品(如再生羊毛)还可以在 1999 年 12 月 31 日前生产和流通。
- * 因使用颜料而不符合第二修正案的商品还可以在 1998 年 3 月 31 日前生产和进口,并且在 1998 年 9 月 30 日前

还可在市场流通。

按照此法,任何相关消费品在 1995 年 7 月 1 日后,要想进入联邦德国,要么提供符合消费品法规定的确认信,要么提供在欧洲市场被认可的第三方公证机构(如:受理此类业务的德国 TUV 莱茵公司上海办事处)出具的符合消费品法规的测试报告。任何其他的可能都将被视为违法行为,要受到法律的惩罚。

欧盟及美、日等其他国家,虽然没有象联邦德国一样对偶氮染料的使用有立法规定,但是也纷纷着手准备起来了。

综上所述,中国是纺织品出口大国,而在中国所使用的染料百分之七十至八十是偶氮染料。应该再次强调的是,并不是所有的偶氮染料都属于限制之列,所禁止的只是那些在特殊条件下,会分解出致癌芳香胺的偶氮染料。至今,已有二十种芳香胺被列为致癌物质,随着检测手段的不断进步、知识水平的不断提高,所禁止的芳香胺的种类也会增加。德国和欧盟其他诸国对偶氮染料的限定,对中国纺织品的出口来讲,会产生很大的影响。

(注:目前有些进口商已经提前执行,有些工厂已遇到出口商品受阻退货情况,希望工厂在签约时严加注意。)

(上接第 4 页)

若德国政府对违例的公司进行起诉,那些公司可能因而破产,故估计当地买家十分重视此法例,并要求供应商提供有关产品不含有毒偶氮染料的保证。虽然政府以此例控告海外供应商的可能性不大,但若买家遭政府起诉,由提供原料至制品出口到德国的每个环节的成员,都有可能牵涉入法律诉讼内,业界必须了解这个风险。

生产力促进局纺织及成衣部经理李奕林补充谓,虽然新例对业界影响深远,但厂家若能好好把握这环保机会,在其他国家之先作出改善,则新例反而为业界带来更多的商业机会。尤以厂家对外方面,进行产品检验后,可宣称本身产品符合该例,以增加买家的信心。

德国对偶氮染料的新修订条例

王 进

新规例原本分两阶段实施:1. 由 1995 年 1 月 1 日起, 含有被禁物质的消费品, 将不准在德国生产或输入德国; 2. 由 1995 年 7 月 1 日起, 含有被禁物质的产品, 将一律禁止在德国销售。但是, 由于德国内外受影响的厂家、零售商对此修订案的反应强烈, 在要求延期实施呼声日强情况下, 德国政府逐步将两禁判的生效日期押后半年。换言之, 禁止入口限期改为 1995 年 6 月 30 日; 而禁止内销限期则改为 1995 年 12 月 31 日。

不过, 据香港德国商会引述德国化学产品测试界的最新消息称, 德国有关方面于 2 月底曾开会, 讨论过该修订案的实施情况。据悉, 德国政府极有可能会一再押后此修订案的生效日期 1~2 年。但要取消该修订案的机会, 就相信相当微。

理由是, 在欧盟成员国中, 任何一国要通过一些会对其他成员国构成影响的法例或修订案时, 必须经过一定的程序, 这程序包括先将法案或修订案知会欧盟委员会, 然后再对欧盟各成员国进行意见征询。若然在征询期间有成员国反对此法案或修订案, 便应在在此期间提出, 否则, 该法案或修订案便会顺利通过。

事实上, 在 1993 年德国政府就这项修订案已经完成了以上的应有程序。才会 1994 年 7 月 16 日正式公布。因此, 现时要推翻或修改法案的可能性不大。要再延迟法案的执行日期, 可能性虽然存在, 但必须提出针对在执行法案时确有困难, 以及对其他贸易夥伴的影响等问题上深入讨论, 才能有转圜余地。

不过, 据香港贸易署官员透露, 由于欧盟部分反对国家对德国此举颇有微言, 原因是欧盟中许多国家的入口产品, 均是经过德国

各大港口进口后, 再转运其他地区, 故此, 德国此举对他们亦有很大切身利益影响。

当今德国如此重视这修订案, 主要是过去化验各种进口消费品中, 发觉有部分产品染料有致癌物质, 遂激起德国政府加强消费者保障的决心。在理论上, 据染料商汽巴—嘉基(香港)有限公司环保主任鲍雷解释, 基本上不同性质的布料及棉花等原料材料, 是需要不同的染料来漂染的。通常一种物质最多只可染两种染料, 原因第一种染料会对后加染料产生抗拒。

在染料中, 有些是会含有多个活跃机团, 称之为 AZO Group。如果染料中含有约 80~85% 的活跃机团, 便称之为 AZO Dye。按德国新例指出, 经过漂染后的物质, 如衣服、皮具、家具等产品在测试其染料的还原状态时, 如果分解出 50~60 种德国认为是致癌的芳香胺, 即属违法。而在成衣产品中, 德国政府特别举出 20 种会致癌的芳香胺。由此可见, 德国此例所影响的范围不单是成衣, 还包括玩具、皮革、家具等产品。

再者, 今次新例还要求德国零售商担保所售卖产品不会含有违禁的芳香胺, 因而造成一个连锁效应。即零售商会要求入口商作出同样担保, 而入口商则以此要求产品出口商, 顺延下去, 最终的要求压力便落在染料供应商的头上。但很多时染料贩卖商只是通过一些中间商行进口染料。而且, 染料货源复杂, 有来自台湾、韩国, 以至印度入口, 故往往难以确定来货的原产地并作出担保。

另一方面, 许多染料贩卖商往往只知道染料商业买卖名称, 根本不知道其化学专有名称, 更谈不上了解其化学结构中会否含有活跃机团及会否产生致癌芳香胺。因此要

求他们作出安全担保是非常困难的。如果他们无法提供担保,这一连串使用者的所谓保证便不能推行。

此外,值得注意的是中国是否拥有合乎水准的化验所协助厂家化验,以及其结果是否被德国政府所接受。

汽巴—嘉基的鲍雷指出,以香港为例,常常与德国的化验结果出现差异,这从化学角度来看是基于样本抽取、化验程序以及采用化验液体不同所致。他称,只要其中化验过程出现不一致,例如液体份量过多,或受热时间不同等均会造成不同的结果。再者,在审定结果时亦必会涉及到主观的判别因素。

现时,德国政府已同一些传统的欧洲化学染料供应商制订协议,即染料若有上述生产商所发出的担保,在成品进口德国时便可免除再受抽样化验。反观,由其他地区尤其是远东地区包括香港及中国入口的产品,即使附有产品品质证书,亦一律需要再抽查化验。

可见,其问题关键并不在于出口地是否拥有高水准的化验所,而是在于德国愿否将检验产品的“生杀权”给与出口地决定。这又涉及对其他国家染料供应商的信心问题。据了解,德国特别针对远东地区的染料,是因为化验已证实在地区内某些国家(据闻是中国)的部分染料有致癌机会。

今次新例引起纺织界(尤以香港为甚)巨大回响,据香港纺织业联合会主席方铿指出,主因是德国为香港的第二大出口市场,香港有12.3%的出口成衣是输往德国。德国同时出进口香港的纺织及鞋制品。其次,大部分香港制衣厂大批生产成衣后,会分批销往不同国家,若某些成衣中有部分是输往德国,那样便整批都要按照德国法例的规定生产才能进入欧洲。

方铿称,从宏观的角度来看,偶氮染料法例只是其中一种基于物料和产品环境影响而作出的规定,难保日后将会有更多同类禁制修例出笼,影响纺织品出口。

据香港生产力促进局最近一项针对德国此新例所作出的研究报告显示,纺织印染业所用的大约4,000种染料中,有65%含有偶氮染料(分解有毒芳香胺),其中有大约100种经常使用的染料,含有德国禁制的致癌偶氮染料。而最受法例影响的,将会是使用酸性及直接染料的羊毛及丝染厂。因而增加的成本研究结果详见附表。

报告建议个别公司订立内外的预防措施,以符合新的法例。首先是设立一个自愿性的无害染料登记计划。主要是提议由染料商自愿地将其供应的无害染料登记,组成一个资料库,以方便用户查询资料并定期更新,例如一个月。

其次,建议设立染厂登记制度,通过独立第三者与不使用有害偶氮染料的工厂进行认证。看其有否储存被禁染料。研究报告亦建议纺织业定出一套采购及控制步骤标准,以便确保产品品质,遇有纠纷时,亦可分清责任所在。

德国新染料法例 所引致的成本变动		
纺织染料的成本增幅	最大增幅	平均增幅
整体行业	60%	3%
羊毛/丝染业	60%	12%
棉及其他的行业	—	1.5%
测试成本的上涨	20%	3%
纤维及其他配件的成本增幅	30%	6%
成件衣服的成本上涨	30%	6%
资料来源:香港生产力促进局		

不过,香港生产力促进局纺织部顾问李源开亦承认,新例在许多地方仍有灰色地带,其一是新例并没有列明哪种测试方法为德国政府所承认,同时亦没有列明测试度数标准。再者也没有说明哪种纺织品可免测试。如一些旧衣物及再用物料是否受新例管制亦颇具争议。故李氏建议,业者在测试产品时宜加谨慎。

由于该法例关乎消费者的健康及安全,

(下转第2页)

德国日用品法修正案的新草案

卡尔·桑达博士

德国 TUV 莱茵安全和环境保护有限公司

1994 年 7 月颁布的德国日用品法第二修正案指出：

在还原分解的条件下，会释放出致癌芳香胺的偶氮染料，今后不得用于服装的染色。

在第二修正案中所规定的禁止使用和禁止流通的最后期限在 1994 年 12 月颁布的第三修正案中又被推迟了半年，现在已出台了第四修正案的草案，该草案除了进一步推迟了最后期限，还对专门的产品以及颜料也规定了最后期限。本文所介绍的就是这个草案以及我们德国莱茵公司 TUV Rheinland 在这个测试领域的丰富经验。

偶氮染料的重要性

在众多的合成染料里，有偶氮结构的染料以其产量和品种的数目堪称是最重要的。在生产领域里广泛运用的一些直接染料，活性染料，酸性染料，分散染料，金属络合染料等，都含有偶氮结构，偶氮染料不仅可以染各种纺织品：如棉花，羊毛，涤纶，尼龙等，还可以用来染皮革，纸张，食物等。

健康风险

有一些在工业界所用的偶氮染料的分子结构式里含有致癌胺的基因。由于这类偶氮染料在还原分解的条件下会释放出致癌芳香胺，按德国危险品法第 35 条款第三段，这类偶氮染料的生产归属于致癌的一类。

文献资料表明，从事和这些芳香胺以及会在还原裂解条件下释放出芳香胺的偶氮染料打交道的人，患膀胱癌的风险越来越大。值得注意的是，从长期接触这些芳香胺起到膀胱癌的发现可能要有 30—50 年。

日用品法的修正案

由于不能完全排除纺织品上的染料对消

费者可能产生的危害性，德国健康部在 1994 年 7 月 15 日颁布了日用品法的第二修正案，该修正案明确指出：那些长期和人体接触的日用品，如服装，床上用品，手表带等不得含有任何在裂解一个或几个偶氮基因时，会产生下列表中列出的芳香胺的偶氮染料。（20 种芳香胺名单略）

第二修正案的最后期限在第三修正案中已被推迟了，即在 1995 年 6 月 30 日前还可以生产和进口不符合上述要求的消费品；在 1995 年 12 月 31 日前还可以在市场流通不符合上述要求的消费品。此期限具有法律约束力，它只有在通过德国联邦议会的决案后方可更改。

日用品法第四修正案草案

日用品法修正案的颁布，使得许多服装和鞋子制造商及零售商开始在较大范围内对服装和鞋所使用的染料是否会分解出 20 种致癌芳香胺进行测试，送样测试的结果表明，现今在市场里流通的很大一部分产品，按照日用品法第二修正案将不得进入流通领域，为了避免法律在个别情况下实施的困难，德国的健康部又拟了日用品第四修正案草案，该草案规定了以下的期限：

- * 那些不满足第二修正案的消费品还可以在 1996 年 3 月 31 日前生产和进口（原来是 1995.06.30），并且在 1996 年 9 月 30 日前还可以在市场流通（原为 1995.12.31）
- * 不符合第二修正案的使用过的商品（二手货）以及防护服装还可以在 1996 年 12 月 31 日前在市场流通。
- * 不符合第二修正案，且是由再生纤维制得的商品（如再生羊毛）还可以在 1999 年 12

月 31 日前生产和流通。

* 因使用颜料而不符合第二修正案的商品还可以在 1998 年 3 月 31 日前生产和进口,并且在 1998 年 9 月 30 日前还可在市场流通。

在最后一点里,德国健康部更明确地指出了日用品法里所指的偶氮染料也包括偶氮颜料在内,只是因为颜料印制过程的改变比较困难,所以推迟了其的禁用期。

测试机构

作为一个合格的测试机构,应该具备:

1. 足够的精度和成功的经验来检测这 20 种芳香胺。
2. 拥有 GC-MS(气-质联机)来确认测试结果。
3. 可以排除某些涂层和纤维对测试的干扰。

我们 TUV Rheinland 公司除了具备上述条件外,并参与了由德国化工协会发起的标准测试方法的建立,到目前为止的研究结果令人十分满意,也就是说,从测试手段这方面来看,再也不需要因为没有合适的测试方面而推迟禁用期。

测试经验

根据我们实验室 1994 年 1 月至 11 月对偶氮染料检测的统计数据,有 12% 的样品不符合日用品法修正案,将来就不得进入市场。大多数的送检样品是为了通过测试,获得 Eco-服装标志,也有是为了 TOXPROOF 和 M. S. T. 标志,这些样品是由高质量的国际纺织品制造商送来检测的。最近,我们实验室

也为不少质量不算高的各国纺织品制造商送来的样品进行了检测,他们显然不是为了获取生态服装标志而来,其结果是检出率差不多为前者的两倍。

结 论

测试数据表明,许多不符合日用品法修正案的偶氮染料至今仍在世界各地广泛地用于染色纺织品和皮革品,由于许多染料,如直接染料,活性染料,酸性染料等都含有偶氮结构,而且所有重要的天然纤维和合成纤维可以用偶氮染料或偶氮颜料染色及印色,所以,只有未染色的纺织品是不受日用品法修正案影响的。但是,也只有很小一部分在世界范围内所使用的偶氮染料是不符合该修正案的,换句话说,日用品法修正案不是要禁用所有的偶氮染料。

推迟禁用期的日用品法第四修正案草案现在由各界广泛地讨论,还未作为正式的法律颁布。

纺织品和成衣制造商应该要求他们的染料供应商提供可信的证明,证明他们的染料在还原裂解的条件下不会释放出致癌芳香胺。对于纺织品进口商来说,适度的抽样检查可以证明其所进口的商品符合法律的要求,并能保证该商品一直可以进口,在过了最后期限以后仍可在市场上销售。

我们德国莱茵公司 TUV Rheinland 可以对各种不同的商品(如纺织品,皮革制品,染料)提供值得信赖的测试,并且免费向客户提供最新的有关信息,欢迎您和我们上海办事处联系。

汽巴—嘉基(中国)有限公司

环保染料的进程

冯华桂 邓有仪

一、序言

一九九四年七月十五日,德国政府颁布了一项保障消费者新法例,即禁止使用会释放出二十只芳香胺中一只或多只的偶氮染料。偶氮染料作为通用的着色剂其50%是属于偶氮化学结构。然而,少数偶氮染料会被还原分介或含有可被还原分介的物质而释放出德国法例所禁止的芳香胺类。根据法例内容,采用禁用芳香胺类原料的染料印染的物品都不能在九四年十二月卅一日后输入德国及于九五年六月卅日后在德国出售,但据德国方面的最新消息,法例执行日可能会延后,原因是各方就测试方法未取得共识。

二、环保进程:

进入七十年代,取得环保意识是从“有毒”到“有害”,因此,主要染料生产商自发地停止生产联苯胺类染料,因为长期生产联苯胺染料的生产操作人员显示患有膀胱癌。于八十年代,改用含硫量较低柴油,减少酸雨,减少使用磷(磷酸盐)降低植物性有机体生长,改善河、湖水质。于九十年代,逐渐停用烷基苯酚乙氧基化合物,以较易被生物降解的产品替代,减少使用重金属,甲醛。因而其染料制造的环保进程如下:

1972年 德国确立致癌物质,1979年主要染料生产商自发性停产联苯胺染料。1990年 非官方式禁用若干怀疑致癌染料品种。1992年 部分德国纺织界发出禁用致癌染料指引。1994年 德国颁布有关消费品(包括纺织品)的保障消费者法例,使逐步认识偶氮染料从有毒到有害的过程

三、德国消费品法例:

一九九四年七月十五日,德国政府颁布

一项新法例,(保障消费法例第二稿)禁止使用某些致癌偶氮染料于消费品,法例禁止进口及销售采用可被还原分介而释放出二十只指定芳香胺中一只或多只偶氮染料所印染的物品(物品种类:衣服、鞋、床单、假发、发饰物、表带、眼镜框)。与纺织有关的品种被列入甲一类(对人体致癌)及甲二类(对动物致癌)。二十只指定芳香胺。

四、测试方法

目前德国法例未列明测试禁用及芳香胺的指定方法,因此各测试所分别确立及采用不同的方法进行测试,一般为以下三种方法:

1. 薄层色谱法
2. 高效液相色谱法
3. 气相色谱法/质谱分析法

其中,欧洲采用薄层色谱法较多,香港化验所则较多采用气相色谱法/质谱分析法。

五、刑罚及注意事项:

在消费品法例中,服装等任何物品被发现会释出任何一只禁用芳香胺,则会被没收及烧毁(用特别焚化方法),费用由进口商负责。触犯法例会被罚款,最高刑罚入狱三年。

我们在应用非致癌染料时,如以进口代替国产,成本会上升,每磅织物染色的染料成本增加港币1~3元不等,但禁用的偶氮染料为少数,其成本的增加不会很大的。

另外,某些进口公司要求发货前提供“合格”的测试报告,每个测试样本费用约为港币1500元。如以小批量,多品种的话,则测试费用是相当昂贵的,因此,在可能的范围内,最好用一家公司的染料产品,以免在发生争执时,染料的供应公司就责无旁贷了。

“禁用染料”问题浅议

刘国良

1994年7月15日,德国政府颁布法令,一律禁止以联苯胺等20只芳香胺制造的、偶氮键能被分解的偶氮染料用于人体接触的消费品上,规定自1995年元旦开始禁止生产和使用,6月30日起此类产品及其着色制品(纺织品等)不准进入德国市场;而且欧共体、瑞士、美国以及亚洲一些国家也纷纷响应,做出类似规定,并把禁止的中间体扩大到22只。一石激起千层浪,在我国染整行业中产生了很大的反响,一时间禁用染料及对策措施成了热门话题,但众说纷芸的观点,也造成了一些混乱。

染料的发展史,本身就是由新品种替代老品种的历史,被淘汰的老品种往往有一些缺陷,而对人体有害则是其中之一。早在一百年前的1895年,就首次发现有染料对人体有害,至60年代末,发现对人体有害的染料中间体达10只。而且我国化工部在70年代初也曾作出禁用联苯胺生产染料的规定,只是这次禁用波及的范围更大,措施更为严厉而已。由此可见,这次“禁用”乃是历史的必然,是时代进步的体现。

如何对待这次影响不小的禁用问题,正确的态度应该是:认真对待、吃透精神、分析研究、举一反三。

首先应该充分领会法令的含义,不要扩大化。严格地讲,这次禁用的染料仅限于清单所列出的118种结构的染料,(编者按:随着检测工作的开展,禁用的染料已超过118种)。因为,只有这些以有害芳香胺为中间体且作为重氮组分(而非偶合、缩合组分)生产的偶氮染料,在还原分解时才能产生致癌的芳香胺(如作偶合、缩合组分生产的染料,在还原分解时产生的芳香胺已非原来的结构)。

因此,我们不必禁用一切以这些芳香胺作原料的染料,更不能把偶氮染料都看成是禁用染料。应该说,除禁用清单上所列的染料品种外的染料(包括以这些染料拼色的染料)外,只要不含这些游离的芳香胺,即不属禁用之列。

其次,应该具体问题具体分析,对待禁用染料问题不能搞一刀切,也难以一刀切。实际上我们从结构上控制是比较容易的,但从原料或生产中带入有害芳香胺就难以控制。染料属精细化工品,精细化工应该精细制作,但这几年,使用不合格原料,粗制滥造生产的染料,使得禁用染料问题更加复杂化。如用粗萘生产的扩散剂就可能使用该扩散剂为原料生产的分散染料(或还原染料)含有萘胺这样有害物质。因此,作为染料生产厂应该认真下功夫查一下使用可能含有这些有害物质作原料生产的染料,在成品中还有无残留有害物质的存在,给使用单位一个确切的保证。染整厂也应该选用一些对原料要求高、生产工艺控制严格、技术条件较好的染料厂生产的产品。通过染料生产和使用单位的共同努力,我国的染料生产水平一定会上一个新的台阶。

第三,通过这次禁用染料的问题,我们应该举一反三,不仅重视禁用的染料,也应对其它禁止或限量含有的物质引起高度的重视,在禁用有毒偶氮染料的法律颁布后,世界上又一次掀起了使用“环保纺织品(ECO-Textile)”的浪潮。“环保纺织品”源于德国,预计不久的将来,其他欧美、亚洲国家也会跟随发展“环保纺织品”,禁止使用有毒偶氮染料只是“环保纺织品”的一个组成部分。其它有害物质还包括甲醛、重金属、农药等等,所不同的只是禁止使用有毒偶氮染料是绝对禁用,

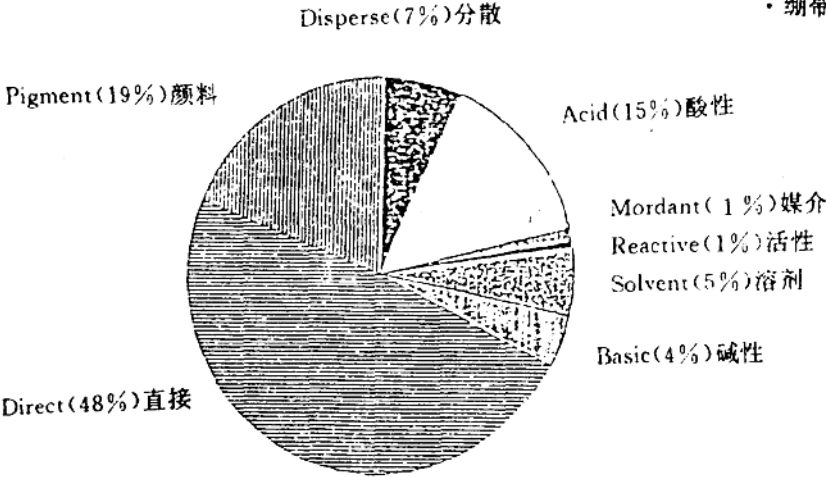
而其它除少部分绝对不能含有外,大部分只是根据纺织品使用目的规定了限量而已。对这点,应该早作准备,及早研究开发代用品种、研讨测试技术……,这些也是染整、染料、助剂行业及学科赶超世界先进水平的一个重要方面。

有偶氮结构的染料

- 酸性染料
- 碱性染料
- 直接染料
- 媒介染料
- 分散染料
- 活性染料
- 颜料等等

覆盖范围

- 服装面料
- 内衣、外衣
- 床上用品和家具布
- 皮革服装
- 小皮件,如:皮带,皮鞋,手表带
- 首饰(如果染色)
- 眼镜架
- 耳机
- 假发,假胡子
- 卫生用品
- 体育用品
- 绷带



各类染料分介出致癌芳香胺比例

丝绸印染加工中的禁用染料

宋肇棠

苏州丝绸工学院

一 关于生态纺织品的历史沿革及当前情况

关于染料及颜料的毒理性质及生态性质的前期研究工作,导致了后来的一些国家制订了环保及生态方面的法规。1974年成立的ETAD(Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry 即染(颜)料制造厂生态及毒理研究协会)是一个国际性协会,约有会员厂35家。有关研究的重要内容(1)剧毒性(2)多次接触毒性(3)潜在刺激性(4)潜在致敏性(5)遗传毒理性(诱变性)(6)致癌性(7)对水生物毒性(8)生物降解性等方面。这些研究结果,引起了人们对染(颜)料毒害性的关注。

最近几年来,全世界人民的环保意识空前高涨。各行各业竞相开发‘绿色产品’。提倡“绿色消费”。各国的纺织企业及生产工厂均积极开发对人体无害,有利环保的所谓“(环境)生态标志产品”(Eco-Label)。自九十年代始,一些欧洲国家,特别是德国、瑞士、瑞典、芬兰、奥地利等国经过深入研究,对纺织品提出了对人体健康和环境保护的新的要求。1991年奥地利纺织研究所及德国海恩斯坦研究所对纺织品中存在的有害物质进行了测定,欧洲国家的纺织协会根据世界上最严厉的德国环保条例,提出了“生态纺织品”(Eco-Textile)的概念,它即为具有“生态标记”的纺织品。这类纺织品必须经有关部门对涉及的有害物质进行严格测试合格后,才能准予使用“生态标志”。1991年起奥地利纺织研究所与德国海恩斯坦研究所成立了“纺织品生态研究及测试国际学会”(简称Eco-TEX),制订了有关纺织品和衣服对人体影响

的检测标准,称为“Eco-Tex 标准 100”。其中包括不能检出能还原成 MAK III 类(已肯定具有致癌作用的芳香胺类)及 AI(为怀疑具有致癌作用的芳香胺类)的偶氮染料。

我国对环境保护也极为重视,政府已把环境保护列为我国的基本国策。1993年5月“中国环境产品认证委员会”正式成立,并成为代表我国政府对环境标志产品实施认证的唯一合法机构。到目前为止已有十一个企业的十八个产品获得“环境标志”认证,其中包括四种纺织产品,它们全部是未印染的丝绸。

欧洲国家一些工厂及机构,分别制订了“生态纺织品”的各种标准。例如,OEKOTEX 标志是奥地利纺织研究所对原料及最终纺织产品的标志,MST 则是经过有毒有害物质检测的纺织品标志,主要是德国制造厂用于纺织产品。MUT 标记则是纺织品环保标志,它对产品的加工过程设定了标准。此外还有一些公司如德国的 Otto 及 Stailmanm 等,均参照 Eco-tex 标准 100 制订了本公司的标准。欧洲经济共同体的纺织工业协调委员会有鉴于“生态标记”大量涌出,也支持一个欧洲标准(COMITEXTIL)。这些标准容易使人们引起混淆,不知应按照那一个标准。因此欧洲六国联盟试图建议一个“欧洲联盟生态标志”体系,该建议虽然已经在 1992 年 3 月 23 日发表,但是它是一个自愿执行的“生态标记”。1995 年 20 届 ISA 会议在英国 Brighton 召开,大会的主题之一是环境保护。在印染整理组宣读的四篇论文均是有关环境保护方面的。一篇是关于对环境保护有利的脱胶力法研究(中),其余三篇均是意大利提交的“关于

用紫外光照射下臭氧废水脱色的研究”，“丝胶回收方法”等。经印染整理组与会代表讨论，大家一致认为需要对禁止使用的有毒害芳香胺类偶氮染料的检测方法制订一个标准，以便各国生产厂与销售商能统一执行。国际贸易中心(ITC)是关贸总协定(GATT)在1964年创建的一个机构，1968年起由GATT与联合国大会贸易与发展组织(UNCTAD)共同管理。为了促进有关环境法规能被大家所认识，ITC在1995年6月20日至23日组织了一个纺织品/服装部分的生态标志(Eco-labelling)研讨会。ISA被邀请参加，去报导在Brighton会议上，对生态学方面有些什么说法。该研讨会的目的是协助在纺织品/服装部分的人们去理解当前和将来，有关环境法规在经济合作与发展组织(OECD)国家特别是欧洲联盟国家中的复杂性。该研讨会主要是为发展中国家举办的，有十二个发展中国家参加了会议。欧洲联盟15国环境部长们将于1995年9月29日集合，讨论在三年之前提出的“Eco-Label”体系，并准备通过这个方案。如果该方案通过，则将具有法律约束力。我国应对此有充分的准备。

二 德国颁布的禁用染料情况

有鉴于生态纺织品的现存状况，德国率先于1994年7月15日颁布的第二批消费品条例中宣布，禁止以联苯胺等二十种芳香胺类制造的，其偶氮键能被分解的偶氮染料用来与人体接触的消费品上。根据该条件，德国政府将从1995年1月1日起禁止生产和进口禁用染料染色的纺织品、皮革制品及鞋类。1995年7月1日起停止上述制品在德国市场上销售。欧洲共同体、瑞士、美国、澳大利亚、日本等国亦表示赞同，对进口的产品都需出书面保证不使用禁止使用的偶氮染料。

这次涉及的芳香胺有20只及118种偶氮染料，加上禁用染料中衍生的两只合计22只芳香胺。所列出的染料包括酸性、直接、分

散、色基、碱性五大类染料，但其中主要是直接及酸性染料。118只禁用染料中直接染料77只，酸性染料26只，分散染料6只，色基5只，碱性染料3只，氧化染料1只。因此对丝绸印染的关系很大。

以芳香胺分类，则联苯胺类染料最多计42只(其中直接染料37只，酸性染料4只，色基1只)我国生产或曾生产者有16只(直接染料15只，酸性染料1只)，3,3'-二甲苯联苯胺类染料次之，共计21只(直接染料18只，酸性染料2只，色基1只)我国生产5只(均为直接染料)。属3,3'-二甲氧基联苯胺类染料达19只(其中直接染料16只，酸性染料2只，色基1只)，我国生产4只(直接染料3只，色基1只)。属对氨基偶氮苯类染料有13只(其中酸性染料5只，分散染料5只，碱性染料3只)，我国生产3只(其中1只酸性染料，2只分散染料)。总计我国生产或曾生产禁用的各类染料约计32只，约占禁用染料118只的27%左右。我国早在70年代后期已禁止生产和使用联苯胺类染料，但近年来因种种原因，在一些工厂中又恢复生产，造成混乱。

三 除118只禁用染料外尚存在的一些问题

由于德国所列的禁用染料并不包括所有的含禁用芳香胺类的全部染料，因此对应用的染料必须慎重选择，根据我国的具体情况应注意下列问题。

1. 有些染料虽未列入禁用之列，但结构中确实存在可还原成禁用芳香胺的一些染料，例如：

(1) C. I. 酸性红 35(酸性红 3B)具有可还原成邻甲苯胺的结构。

