

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-200□

环境标志产品技术要求 皮革和合成革

Technical requirement for environmental labeling products

Leather and synthetic leather

(征求意见稿)

200□-□□-□□ 批准

200□-□□-□□ 实施

环境保护部 发布

目 次

前言.....	3
1 适用范围.....	3
2 规范性引用文件.....	3
3 术语和定义.....	4
4 分类	4
5 基本要求	5
6 技术内容	5
7 检验方法	6
附录A（规范性附录） 挥发性有机化合物（VOC）含量的测定.....	7
附录B（规范性附录） 在还原条件下不允许从染料中分解出来的芳香胺.....	10
附录C（规范性附录） 被认定可致癌的染料.....	11
附录D（规范性附录） 被认定可致敏的染料.....	12
附录E（规范性附录） 氯化苯及氯化甲苯.....	13

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，减少皮革和合成革产品在生产和使用过程中对人体健康和环境的影响，制定本标准。

本标准对皮革和合成革产品中的 pH 值及其稀释差、游离甲醛、可提取的重金属、含氯苯酚（五氯苯酚和四氯苯酚）、邻苯基苯酚、可分解出致癌芳香胺的偶氮染料、气味等提出了限值要求，对致癌染料、致敏染料、蓝色染料和烷基酚聚氧乙烯醚、短链氯化石蜡提出了不得使用的要求，还对合成革产品中的挥发性有机化合物、有机锡化合物、氯化苯和氯化甲苯等提出了限制要求。本标准提倡皮革和合成革企业采用清洁生产工艺。

本标准适用于中国环境标志产品认证。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：环境保护部环境发展中心、中国皮革和制鞋工业研究院、温州黄河皮革有限公司、晋江兴业皮革制品有限公司、淄博大恒九宝恩皮革集团有限公司、泉州信德皮革有限公司、浙江大众皮业有限公司、河北东明皮革有限公司、甘肃宏良皮业有限公司。

本标准由环境保护部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境标志产品技术要求 皮革和合成革

1 适用范围

本标准规定了皮革和合成革环境标志产品的术语和定义、分类、基本要求、技术内容和检验方法。

本标准适用于以动物皮为原料鞣制加工形成的成品皮革、以织物为基底进行浸渍或涂敷加工而成的聚氨酯合成革。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款，凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 17593.2-2007 纺织品重金属的测定 第2部分：电感耦合等离子体原子发射光谱法

GB/T 18414.1-2006 纺织品 含氯苯酚的测定 第1部分：气相色谱-质谱法

GB/T 19941-2005 皮革和毛皮 化学试验 甲醛含量的测定

GB/T 19942-2005 皮革和毛皮 化学试验 禁用偶氮染料的测定

GB/T 20384-2006 纺织品 氯化苯和氯化甲苯残留量的测定

GB/T 20385-2006 纺织品 有机锡化合物的测定

GB/T 20386-2006 纺织品 邻苯基苯酚的测定

GB/T 20388-2006 纺织品 邻苯二甲酸酯的测定

QB/T 2706-2005 皮革 化学、物理、机械和色牢度试验 取样部位

QB/T 2716-2005 皮革 化学试验样品的准备

QB/T 2724-2005 皮革 化学试验 pH值的测定

QB/T 2725-2005 皮革 气味的测定

DIN 53314 皮革六价格的测定

3 术语和定义

3.1 皮革 leather

皮革是指原有结构大致完整的生皮，经过鞣制成为不腐烂的材料；皮上的毛一般已被除去，但也可能有意地不除去。皮革也可由剖成数层的生皮或其皮片制成，剖层可在鞣制前或鞣制后进行。

3.2 合成革 synthetic leather

合成革是模仿天然皮革的物理结构和使用性能，并作为其部分代用材料的塑料制品。通常以浸渍无纺布为网状层，微孔聚氨酯层作为粒面层，其正、反面外观都与天然革十分相似，并且有一定透气性。

4 分类

产品按最终用途分成三类：

婴幼儿用品：供年龄在 36 个月及以下婴幼儿使用的产品。

直接接触皮肤用品：在穿着或使用，其表面的大部分面积与人体皮肤直接接触的产品。

非直接接触皮肤用品：在穿着或使用，不直接接触皮肤或其表面的小部分面积与人体皮肤直接接触的产品。

5 基本要求

5.1 产品质量应符合各自质量标准的要求。

5.2 产品生产企业污染物排放应符合国家或地方规定的污染物排放标准的要求。

6 技术内容

6.1 产品中有害物质限量应符合表 1 要求。

表 1 产品中有害物质限值

项目	分类	婴幼儿用品	直接接触 皮肤用品	非直接接触 皮肤用品
		pH		
pH 稀释差		<0.7 (pH ≤ 4.0 时检测此项)		
游离甲醛/ (mg/kg) ≤		20.0	75.0	150.0
可萃取的重金属/ (mg/kg) ≤	六价铬	5.0		
	总铬	50.0		
	镉	0.1		
	汞	0.02		
	铋	30.0		
	铅	0.2	0.8	
	砷	0.2	1.0	
	镍	1.0	4.0	
	钴	1.0	4.0	
	铜	25.0	50.0	
含氯苯酚/ (mg/kg) ≤	五氯苯酚 (PCP)	0.05	0.5	
	四氯苯酚 (TeCP)	0.05	0.5	

邻苯基苯酚 (OPP) / (mg/kg) ≤		0.5	1.0
染料	可分解出致癌芳香胺的偶氮染料 (种类见附录 B) / (mg/kg) ≤	30.0	
	致癌物染料 (种类见附录 C)	不得使用	
	致敏染料 (种类见附录 D)	不得使用	
气味 (级), ≤		3	
蓝色染料 (C. I. : 611-070-00-2)		不得使用	
烷基酚聚氧乙烯醚 (APEO)		不得使用	
短链氯化石蜡 ^a (C10-C13)		不得使用	
注 a: 仅针对皮革有要求。			

6.2 合成革产品在满足表 1 要求的同时, 其它有害物质限量亦应符合表 2 要求。

表 2 合成革中其它有害物质限值

项目	分类	婴幼儿用品	直接接触 皮肤用品	非直接接触 皮肤用品
		挥发性有机化合物 (VOC) / (mg/kg) ≤	100	
有机锡化合物 / (mg/kg) ≤	三丁基锡 (TBT)	0.5	1.0	
	二丁基锡 (DBT)	1.0	2.0	
	单丁基锡 (MBT)	1.0	2.0	
氯化苯和氯化甲苯 (种类见附录 E) / (mg/kg) ≤		1.0		

7 检验方法

6.1 测试样品取样按照 QB/T 2706-2005 中的规定实施, 制备样品按照 QB/T 2716-2005 中的规定实施。

6.2 技术内容 5.1 中 pH 及其稀释差的检测按照 QB/T 2724-2005 规定的方法进行。

6.3 技术内容 5.1 中游离甲醛的检测按照 GB/T 19941-2005 规定的方法进行。

6.4 技术内容 5.1 中六价铬的检测按照 DIN 53314 规定的方法进行。

6.5 技术内容 5.1 中其他可萃取的重金属的检测按照 GB/T 17593.2-2007 规定的方法进行。

6.6 技术内容 5.1 中含氯苯酚的检测按照 GB/T 18414.1-2006 规定的方法进行。

6.7 技术内容 5.1 中邻苯基苯酚的检测按照 GB/T 20386-2006 规定的方法进行。

6.8 技术内容 5.1 中可分解出致癌芳香胺的偶氮染料的检测按照 GB/T 19942-2005 规定的方法进行。

6.9 技术内容 5.1 中气味的检测按照 QB/T 2725-2005 规定的方法进行。

6.10 技术内容 5.2 中挥发性有机化合物 (VOC) 的检测按照附录 A 规定的方法进行。

6.11 技术内容 5.2 中有机锡化合物的检测按照 GB/T 20385-2006 规定的方法进行。

6.12 技术内容 5.2 中氯化苯和氯化甲苯的检测按照 GB/T 20384-2006 规定的方法进行。

6.13 技术内容中其它指标通过文件审查结合现场检查的方式验证。

附录 A

(规范性附录)

挥发性有机化合物 (VOC) 含量的测定

A.1 原理

在恒温密闭容器中, 试样中的挥发性有机物在气、固两相间分配, 达到平衡, 取固上气相样品进配有质量选择检测器的气相色谱仪 (GC/MSD) 进行测定, 采用选择离子检测进行确证, 外标法定量。

A.2 仪器与试剂

除非另有说明, 所用试剂均应为分析纯。

A.2.1 气相色谱—质谱联用仪;

A.2.2 自动顶空进样器;

A.2.3 顶空进样瓶, 带聚四氟乙烯密封硅橡胶垫, 体积为 20ml;

A.2.4 10 μ l 气密注射器;

A.2.5 丙酮;

A.2.6 甲苯;

A.2.7 校正工作溶液

用丙酮或其他合适的溶剂将甲苯分别配制浓度为 0.5 mg/ml、1.0 mg/ml、5.0 mg/ml、10.0 mg/ml、50.0 mg/ml 的溶液 (新鲜配制)。

A.3 分析步骤

A.3.1 样品制备

样品不需调湿, 在测试以前, 把样品密闭保存。

注: 可以把样品放入一聚乙烯包装袋里储藏, 外包铝箔, 可预防挥发物通过包装袋的气孔挥发, 另外, 可避免直接接触铝箔, 造成催化剂及其他留在整理过的未清洗织物上的化合物会和铝箔发生反应。

取有代表性的样品, 剪碎至 5mm \times 5mm 以下, 混匀。从混合样中称取 2.00g 试样, 精确至 0.01g, 置于顶空进样瓶 (A.2.3) 中, 盖上硅橡胶垫和铝盖, 用封口工具加封, 放入到自动顶空进样器中待测定。

A.3.2 测定

气相色谱—质谱条件:

由于测试结果取决于所使用的仪器, 因此不可能给出色谱分析的普遍参数, 采用下列参数已被证明对测试是合适的。

顶空样品瓶的加热温度为 120 $^{\circ}$ C, 加热平衡时间 45min。

a) 色谱柱: HP-5 MS 30m \times 0.25mm \times 0.5 μ m 或相当者;

b) 柱温: 50 $^{\circ}$ C (3min) 12 $^{\circ}$ C/min 200 $^{\circ}$ C (4min);

- c) 进样口温度: 200℃;
 d) 进样方式: 分流比 1: 20;
 e) 载气: 氦气, 纯度≥99.999%, 1.0ml/min;
 f) 色谱—质谱接口温度: 250℃;
 g) 电离方式: EI;

A. 3. 3 结果计算

A. 3. 3. 1 校正因子的测定

将 $4\mu\text{l} \pm 0.04\mu\text{l}$ 校正工作溶液 (A. 2. 7.), 用 $10\mu\text{l}$ 微量进样器分别注入 5 只顶空进样瓶内, 迅速用封口工具密闭, 置于自动顶空进样器 (A. 2. 2) 中, 120℃加热 5min 后, 进入气相色谱—质谱仪进行分析, 用峰面积和相应的浓度进行校正因子 (K_G) 的测定。

A. 3. 3. 2 挥发性有机化合物

由峰面积得出的总峰面积和丙酮校正的校正系数算出:

$$E_G = \frac{\sum A - A_0}{K_G \times m} \times V$$

式中: E_G —— 试样中挥发性有机化合物挥发量, mg/kg;

$\sum A$ —— 试样中总色谱峰面积;

A_0 —— 空白色谱峰面积;

$K_{(G)}$ —— 校正因子;

m —— 试样的质量, g;

V —— 标准溶液的进样体积, ml。

注: 取 2g 样品, 容积为 20ml 的顶空瓶时, V 为 4 μl ; 取 1g 样品, 容积为 10ml 的顶空瓶时, V 为 2 μl , 依次类推。

A. 3. 3. 3 单个物质的挥发量 E_i

$$E_i = \frac{A \times C}{A_s \times m} \times V$$

式中: E_i —— 试样中某个物质的挥发量, mg/kg;

A —— 试样中某个物质的峰面积;

A_s —— 标准工作液中某单个物质的峰面积;

C —— 标准工作液中某单个物质的浓度, mg/L;

m —— 试样的质量, g;

V —— 标准溶液的进样体积, ml。

A. 4 测定低限、回收率和精密度

A.4.1 测定低限: 本方法测定低限为 0.5mg/kg。

A.4.2 回收率: 在样品中添加 0.5~50mg/kg 苯系物时, 回收率为 88.0% ~ 96.1%。

A.3.3 精密度

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次独立测试结果的绝对差值均不大于这两个测定值的算术平均值的10%。大于这两个测定值的算术平均值的10%的情况不超过5%。

A.5 试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

a) 试样描述；b) 使用的标准；c) 试验结果；d) 偏离标准的差异；e) 试验日期。

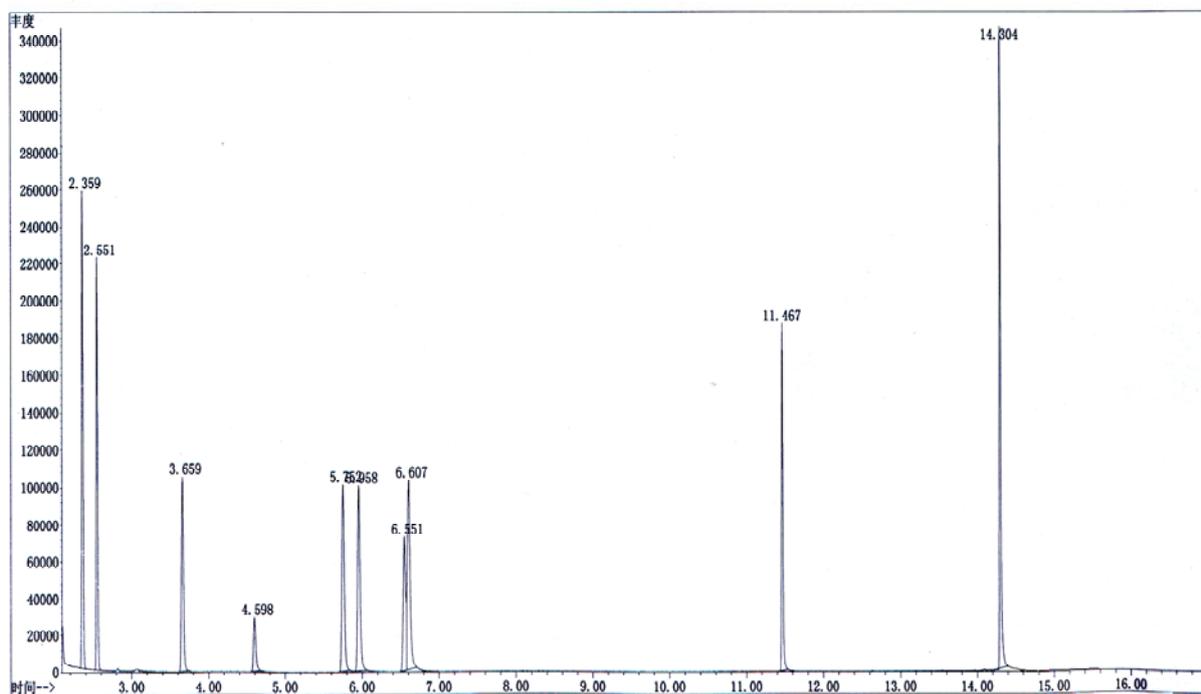


图 A.1 有机挥发物 GC/MS 总离子流图

表 A.1 有机挥发物名称及其标准物的 GC/MS 特征离子

序号	名称	保留时间 /min	化学文摘编号 (CAS No.)	特征离子/amu	
				定性	定量
1	苯	2.35	71-43-2	78, 74	78
2	2, 2, 4-三甲基戊烷	2.55	540-84-1	57, 41, 99	99
3	甲苯	3.65	108-88-3	91, 65, 51	91
4	乙酸丁酯	4.59	123-86-4	87, 43, 56	87
5	乙苯	5.75	100-41-4	106, 91	106
6	p-二甲苯	5.96	106-42-3	106, 91	106
7	苯乙烯	6.55	100-42-5	104, 78, 51	104

8	o-二甲苯	6.60	95-47-6	106, 91	106
9	正十一烷	11.46	1120-21-4	156, 57, 43	156
10	正十四烷	14.30	629-59-4	198, 57, 43	198

附录 B

(规范性附录)

在还原条件下不允许从染料中分解出来的芳香胺

序号	中文名称	英文名称	化学文摘编号 (CAS No.)
1	4-氨基联苯	4-Aminodiphenyl	92-67-1
2	联苯胺	Benzidine	92-87-5
3	4-氯邻甲苯胺	4-Chloro-o-toluidine	95-69-2
4	2-萘胺	2-Naphthylamine	91-59-8
5	邻氨基偶氮甲苯	o-Amino-azotoluene	97-56-3
6	2-氨基-4-硝基甲苯	2-Amino-4-nitrotoluene	99-55-8
7	对氯苯胺	p-chloroaniline	106-47-8
8	2,4-二氨基苯甲醚	2,4-Diaminoanisole	615-05-4
9	4,4'-二氨基二苯甲烷	4,4'-Diaminodiphenylmethane	101-77-9
10	3,3'-二氯联苯胺	3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1
11	3,3'-二甲氧基联苯胺	3,3'-Dimethoxybenzidine	119-90-4
12	3,3'-二甲基联苯胺	3,3'-Dimethylbenzidine	119-93-7
13	3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane	838-88-0
14	3-氨基对甲苯甲醚	p-Cresidine	120-71-8
15	4,4'-次甲基-双-(2-氯苯胺)	4,4'-methylene bis-(2-chloroaniline)	101-14-4
16	4,4'-二氨基二苯醚	4,4'-Oxydianiline	101-80-4
17	4,4'-二氨基二苯硫醚	4,4'-Thiodianiline	139-65-1
18	邻甲苯胺(2-甲基苯胺)	o-Toluidine	95-53-4
19	2,4-二氨基甲苯	2,4-Diaminotoluene	95-80-7
20	2,4,5-三甲基苯胺	2,4,5-Trimethylaniline	137-17-7
21	邻甲氧基苯胺(邻氨基苯甲醚)	2-Anisidine	90-04-0
22	2,4-二甲基苯胺	2,4-Xylidine	95-68-1
23	2,6-二甲基苯胺	2,6-Xylidine	87-62-7
24	4-氨基偶氮苯	4-Aminoazobenzene	60-09-3

附录 C

(规范性附录)

被认定可致癌的染料

中文名称	英文名称	C.I.索引号	CA 登录号
C.I.酸性红 26	C.I.Acid Red 26	C.I.16 150	3761-53-3
C.I.碱性红 9	C.I.Basic Red 9	C.I.42 500	25620-78-4
C.I.碱性红 9	C.I.Basic Violet 14	C.I.42 510	632-99-5
C.I.直接黑 38	C.I.Direct Black 38	C.I.30 235	1937-37-7
C.I.直接蓝 6	C.I.Direct Blue 6	C.I.22 610	2602-46-2
C.I.直接红 28	C.I.Direct Red 28	C.I.22 120	573-58-0
C.I.分散蓝 1	C.I.Disperse Blue 1	C.I.64 500	2475-45-8
C.I.分散橙 11	C.I.Disperse Orange 11	C.I.60 700	82-28-0
C.I.分散黄 3	C.I.Disperse Yellow 3	C.I.11 855	2832-40-8

附录 D

(规范性附录)

被认定可致敏的染料

中文名称	英文名称	C.I.索引号	CA 登录号
C.I.分散蓝 1	C.I. Disperse Blue 1	C.I.64 500	2475-45-8
C.I.分散蓝 3	C.I. Disperse Blue 3	C.I.61 505	2475-46-9
C.I.分散蓝 7	C.I. Disperse Blue 7	C.I.62 500	3179-90-6
C.I.分散蓝 26	C.I. Disperse Blue 26	C.I.63 305	
C.I.分散蓝 35	C.I. Disperse Blue 35		12222-75-2
C.I.分散蓝 102	C.I. Disperse Blue 102		12222-97-8
C.I.分散蓝 106	C.I. Disperse Blue 106		12222-01-7
C.I.分散蓝 124	C.I. Disperse Blue 124		61951-51-7
C.I.分散棕 1	C.I. Disperse Brown 1		23355-64-8
C.I.分散橙 1	C.I. Disperse Orange 1	C.I.11 080	2581-69-3
C.I.分散橙 3	C.I. Disperse Orange 3	C.I.64 005	730-40-5
C.I.分散橙 37/76	C.I. Disperse Orange 37/76		
C.I.分散红 1	C.I. Disperse Red 1	C.I.11 110	2872-52-8
C.I.分散红 11	C.I. Disperse Red 11	C.I.62 015	2872-48-2
C.I.分散红 17	C.I. Disperse Red 17	C.I.11 210	3179-89-3
C.I.分散黄 1	C.I. Disperse Yellow 1	C.I.10 345	
C.I.分散黄 3	C.I. Disperse Yellow 3	C.I.11 855	2832-40-3
C.I.分散黄 9	C.I. Disperse Yellow 9	C.I.10 375	6373-73-5
C.I.分散黄 39	C.I. Disperse Yellow 39		
C.I.分散黄 49	C.I. Disperse Yellow 49		

附录 E
(规范性附录)

氯化苯及氯化四苯

中文名称	英文名称	中文名称	英文名称
二氯苯	Dichlorobenzene	氯甲苯	Chlorotoluene
三氯苯	Trichlorobenzene	二氯甲苯	Dichlorotoluene
四氯苯	Tetrachlorobenzene	三氯甲苯	Trichlorotoluene
五氯苯	Pentachlorobenzene	四氯甲苯	Tetrachlorotoluene
六氯苯	Hexachlorobenzene	五氯甲苯	Pentachlorotoluene