

附件三：

《皮革制品工业大气污染物排放标准》

（征求意见稿）

编制说明

《皮革制品工业大气污染物排放标准》编制组

二〇一〇年

项目名称：皮革制品工业大气污染物排放标准

项目统一编号：274

项目承担单位：中国轻工业清洁生产中心、中国皮革工业协会

编制组主要成员：孙晓峰 宋云 李晓鹏 叶香菊 卫亚非 张琳

标准所技术管理负责人：江梅

标准处项目负责人：胡林林 段光明

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	行业概况.....	2
2.1	皮革制品行业概况.....	2
2.2	胶粘剂行业概况.....	4
3	标准修订的必要性分析.....	5
3.1	皮革制品工业污染物没有得到重视.....	5
3.2	现行污染物排放标准不能满足环境管理的需要.....	5
3.3	现行标准的时段划分过分照顾了老企业.....	5
3.4	皮革制品行业发展的需要.....	6
4	行业产排污情况及污染控制技术分析.....	7
4.1	生产工艺分析及产污分析.....	7
4.2	污染防治技术分析.....	8
5	主要大气污染物及其危害.....	11
5.1	大气污染物主要成分.....	11
5.2	胶粘剂有害化学物成分测定分析.....	19
6	标准主要技术内容.....	20
6.1	标准适用范围.....	20
6.2	标准结构框架.....	20
6.3	术语和定义.....	20
6.4	污染物控制项目的选择.....	21
6.5	污染物排放限值的确定及制定依据.....	22
7	主要国家、地区及国际组织相关标准研究.....	28
7.1	排放标准.....	28
7.2	其它环境标准.....	33
7.3	本标准与主要国家、地区及国际组织同类标准的对比.....	34
8	实施本标准的环境效益及经济技术分析.....	35
8.1	实施本标准的环境（减排）效益.....	35
8.2	实施本标准的技术经济分析.....	35

1 项目背景

1.1 任务来源

根据国家环保总局调整污染物排放标准的工作思路，为更有效地控制工业污染物排放，决定增加制定行业性国家污染物排放标准，逐步缩小综合性国家排放标准的适用范围。制定《皮革制品工业大气污染物排放标准》就是排放标准战略调整的内容之一。

根据《关于下达 2005 年第二批国家环境标准制（修）订任务的通知》（国家环保总局办公厅环办函[2005]203 号），《皮革制品工业污染物排放标准》（项目统一编号：274）由中国轻工业清洁生产中心牵头制订。

1.2 工作过程

1.2.1 资料查阅

在标准制定的过程中，主要查阅了以下资料：

- （1）我国皮革制品工业基本情况：主要生产企业、生产规模、工艺路线、能源消耗、发展趋势等。
- （2）国内外皮革制品工业污染物控制方法及相关污染物排放标准限值。
- （3）国内外皮革制品工业清洁生产工艺技术以及污染物相关处理技术。

1.2.2 企业调研

本标准调研工作采用了到生产企业实地调研及函调相结合的方式。

本次调研工作共对广东、浙江、河北等地百余家大中型皮革制品企业进行了调查。调研的主要内容包括：

（1）生产工艺

皮革制品企业生产所采用的工艺路线、生产规模以及原材料、能源消耗情况。

（2）污染物产生情况

对所有重点调研企业的生产工艺流程进行现场了解，重点了解工艺布局、清洁生产等情况，对皮革制品企业生产全过程的污染物的产生点、产生量及内含主要污染物、污染物排放去向等进行了重点调研。

（3）污染物处理现状

对调研企业现有污染物处理装置的处理工艺流程、原理、效果、主要设备及投资费用、处理费用、污染物排放去向进行了调查研究。

1.2.3 标准开题论证会情况

2006 年 6 月 23 日，国家环境保护总局科技标准司在北京主持召开了《皮革制品工业污染物排放标准》开题论证会。参加会议的有国家环保总局污控司、环评司、环监局、中国环境科学研

究院标准研究所、清华大学、中国皮革协会、全国皮革工业标准化技术委员会、中国皮革和制鞋工业研究院、北京佳彼诺鞋业有限责任公司、北京畿湖皮革制品有限公司、北京皮革工业学校以及中国轻工业清洁生产中心的代表，并组成了专家组。专家与代表听取了《皮革制品工业污染物排放标准》编制组对该标准开题报告的介绍，并进行了认真质询和讨论，一致认为，《标准》开题报告是通过调查研究、征求了皮革制品工业技术及环保专家的意见后编制而成的。《标准》开题报告的编制为今后《标准》的制定工作打下了良好的基础。

为提高《皮革制品工业污染物排放标准》制定的科学性、合理性和适用性，专家组提出了具体意见和建议如下：

1、标准的制定要具有政策引导性，要与国际接轨，并符合我国国情。标准的制定应有利于污染物的控制，有利于皮革制品行业新技术、新工艺、环保型胶粘剂的应用，促进行业可持续发展。同时，标准的制定和实施要具有可操作性，并提出相关的技术政策要求。

2、标准的制定首先要分析现有大气、污水综合排放标准在皮革制品行业的实施情况，存在哪些问题。同时，应该进行深度调研，要调研企业采用了哪些污染治理工艺，目前存在的问题。按照企业不同的规模和分类，提出值得推广的污染治理技术。

3、标准的制定应该明确污染物的控制点、主要污染物控制因子，对污染控制技术进行评估，在此基础上提出污染因子的控制水平。

4、标准的制定应该对固体废弃物进行识别和分析，并执行相应的固废处理处置规定。

5、鉴于标准制定的工作量非常大，建议标准的编制时间适当延长。

2 行业概况

2.1 皮革制品行业概况

皮革制品制造包括皮鞋制造、皮革服装制造、皮箱包（袋）制造、皮手套及皮装饰制品制造、其它皮革制品制造五小类。2007 年全国规模以上皮革制品企业 6780 家，工业总产值 41918314 万元（当年价格）。主要产品规模以上企业数量及工业总产值如表 2-1 所示。

表 2-1 主要产品规模以上企业数量及工业总产值

企业类型	汇总企业数 (个)	工业总产值 (万元，当年价格)	工业销售产值 (万元，当年价格)
皮革制品制造	6780	41918314	41243196
皮鞋制造	3558	26765368	26476061
皮革服装制造	493	3666198	3611491
皮箱、包（袋）制造	2012	7924026	7676532
皮手套及皮装饰制品制造	370	1462708	1419959
其他皮革制品制造	347	2100015	2059152

在皮革制品产量地区分布方面，广东、浙江、福建、山东、四川五省皮鞋产量合计 299491.29 万双，占皮鞋总产量（331533.47 万双）的 90.3%；浙江、河北、福建、山东、江苏五省革皮服装产量合计 4992.17 万件，占革皮服装总产量（5653.18 万件）的 88.3%；广东、浙江、福建、

江苏、山东五省皮包/袋产量合计 72955.84 万个，占皮包/袋总产量（76980.01 万个）的 94.8%。

全国各省市主要皮革制品产量分布如图 2-1、2-2、2-3 所示。

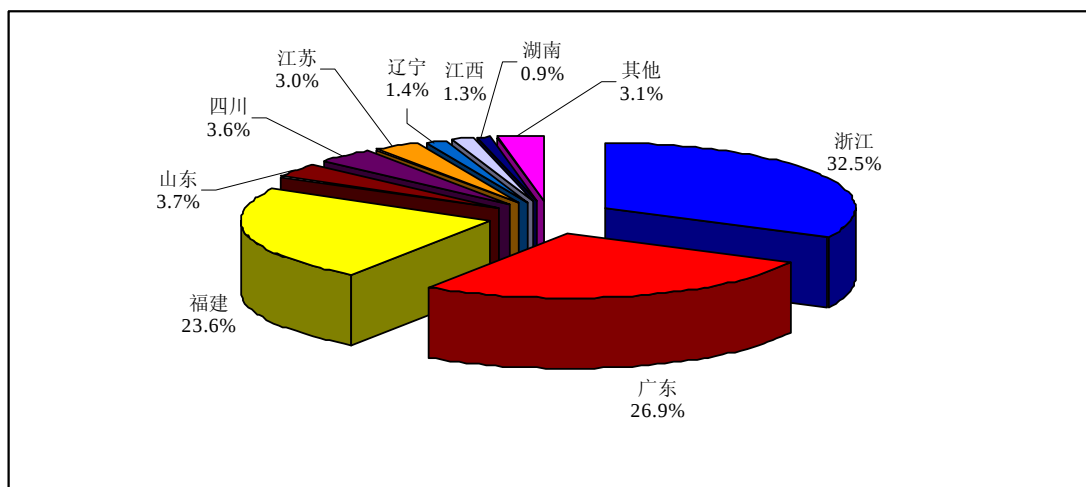


图 2-1 主要省市皮鞋产量分布图

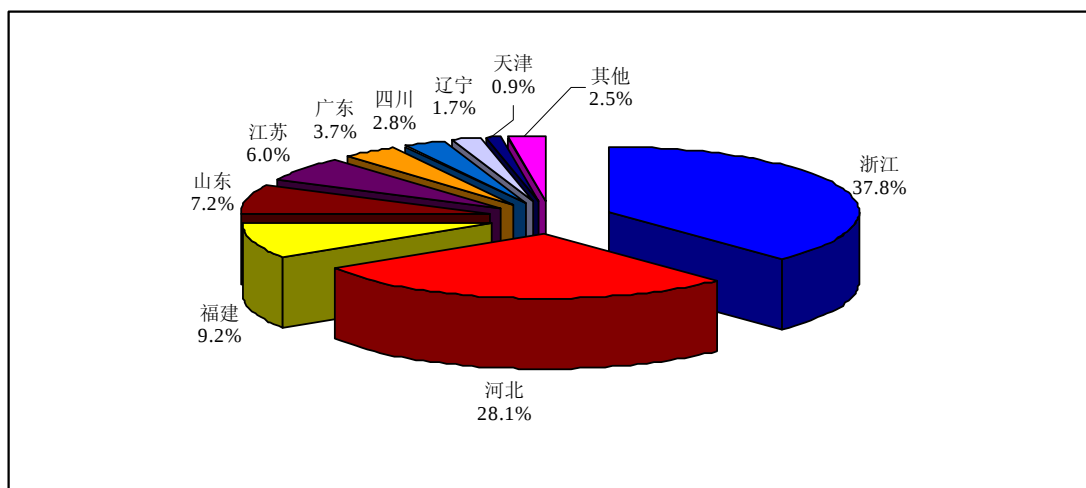


图 2-2 主要省市皮革服装产量分布图

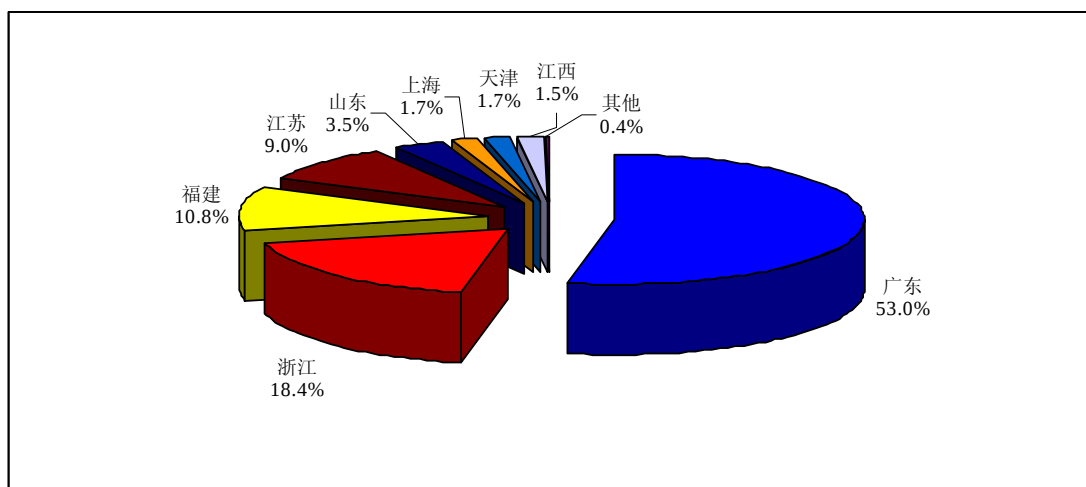


图 2-3 主要省市皮包/袋产量分布图

2.2 胶粘剂行业概况

2.2.1 胶粘剂行业发展现状

随着科学技术和国民经济的发展，胶粘剂已被广泛应用于木材加工、建筑工程、纺织印染、制鞋、皮革、电子、汽车、机械、航空、生物医药等各行业。

2008 年，中国胶粘剂及密封剂（不包括脲醛、酚醛和三聚氰胺胶）的销售量为 357 万吨，销售额 485 亿元人民币，分别比 2007 年增长了 7.37%和 15.48%。

表 2-1 2006~2008 年胶粘剂及密封剂产量、销售额及年增长率

时间	产量（万吨）	销售额（亿元）	增长率（%）	
			产量	销售额
2006 年	294.0	348.0	14.17	25.63
2007 年	332.5	420.0	12.76	20.69
2008 年	357.0	485.0	7.37	15.48

2008 年，有机硅密封剂、热熔胶和反应型胶粘剂增长速度最快。溶剂型胶粘剂增长率为 6.93%。2008 年水性胶粘剂产量已达 230.5 万吨，占胶粘剂总产量的 64.57%。

2.2.2 不同类型胶粘剂主要用途

2008 年主要应用领域消费量、年增长率如表 2-2 所示。

表 2-2 2008 年主要应用领域消费量、年增长率

应用领域	消费量（万吨）	年增长率（%）
建筑建材及装修	99.5	3.65
包装及标签	72.0	7.46
木工	53.5	11.46
纸加工和书本装订	31.0	8.77
制鞋和皮革	29.5	3.15
纤维加工	27.5	7.84
交通运输	19.5	18.18
装配	13.1	28.43
自用	5.0	11.11
其他（卷烟、玩具、工艺品等）	6.4	12.28

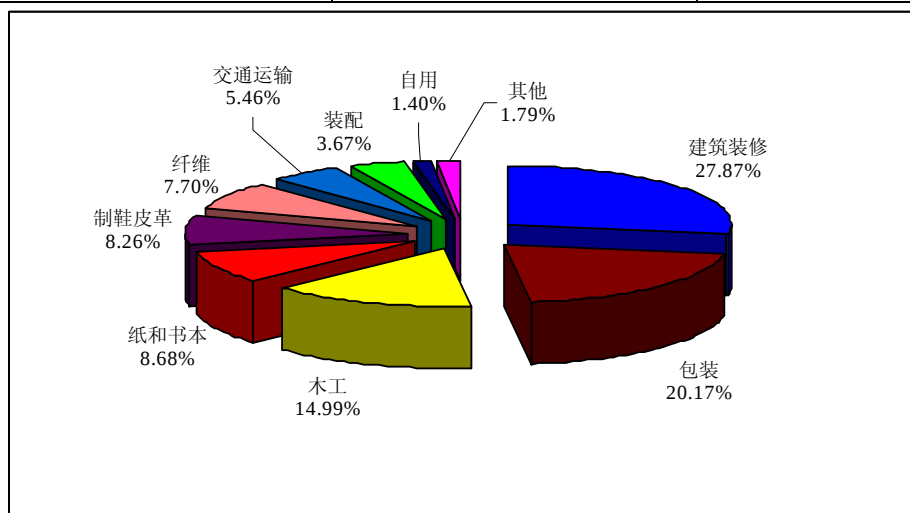


图 2-5 胶粘剂消费分布图

2.2.3 鞋及箱包用胶粘剂

我国制鞋业目前所用溶剂胶基本是：氯丁胶（30%）、接枝氯丁胶（40%）和聚氨酯胶（30%）。

国内鞋用聚氨酯胶的品种目前有：有机溶剂型聚氨酯胶，复合薄膜用胶，通用胶（大多数为国产品牌）；聚氨酯密封胶以及其他特种胶的无溶剂胶，则主要靠进口。

关于胶液中固含量，我国生产鞋用聚氨酯胶粘剂的厂家，一般控制在 15%左右，而国外厂家一般控制在 18%左右。

3 标准修订的必要性分析

3.1 皮革制品工业污染物没有得到重视

我国皮革制品制造包括皮鞋制造、皮革服装制造、皮箱包（袋）制造、皮手套及皮装饰制品制造、其它皮革制品制造等几大类，生产过程中产生的污染物主要为大气污染物。其中，制鞋生产排放的大气污染物最为严重，箱包次之。

长期以来，我国制鞋等皮革制品行业使用氯丁胶。制鞋主要污染来自刷胶及烘干产生的“三苯”废气。20 世纪 90 年代中期，一些鞋类生产基地多次出现工人“三苯”中毒，导致白血病甚至死亡的事故后，限制使用“三苯”胶的呼声日趋强烈。

随着环保要求日趋苛刻，越来越多的企业选择含苯系物低的胶黏剂。皮革制品行业的三苯污染得到了一定程度的控制。而随着近几年聚氨酯胶价格的不断下降，越来越多的企业开始使用聚氨酯胶。但是，目前常见粘鞋底用的聚氨酯胶也是溶剂型，同氯丁胶一样存在着毒性，污染环境的问题，近几年来陆续出现无“三苯”聚氨酯胶，即采用酮类、酯类等混合溶剂，毒性是降低了，但问题没有得到根本解决。而由于缺乏污染物排放标准的控制，皮革制品行业的大气污染物控制以及环境管理部门对大气污染物的监测仍以三苯为主，未对其他污染物进行监控。

3.2 现行污染物排放标准不能满足环境管理的需要

如上所述，《大气污染物综合排放标准》虽然对监管企业污染物排放发挥了积极的作用，但由于没有明确规定皮革制品行业应执行那些污染控制指标，对皮革制品企业污染物监控仅限于苯、甲苯、二甲苯，部分地方监测非甲烷总烃，不利于有效全面地监控企业的污染排放。此外，标准由于没有考虑行业实际情况，标准限值过于宽松，如苯的最高允许排放浓度为 $12\text{mg}/\text{m}^3$ 等，很多企业只需采取废气收集装置后直接排空即可达标排放，不利于促进企业通过技术进步和污染治理有效的削减污染物的产生和排放。因此，现有的标准已经不能满足当前环境管理的需要。

3.3 现行标准的时段划分过分照顾了老企业

大气污染物排放标准遵循新、老污染区别对待的原则，新源控制严格，老污染源因工艺起点低，污染治理难度大，限值相对宽松。新、老污染源的时段划分与排放限值要合理，否则可能

会在客观上保护了污染排放量大而又不积极治理污染的落后企业。

现行《大气污染物综合排放标准》按建厂时间不同划分为两个时段，以苯为例，排放限值见表 3-1。

表 3-1 不同建厂时间执行的苯排放标准

时间	最高允许排放浓度 (mg/m^3)	最高允许排放速率 (kg/h)		
		排气筒 (m)	二级	三级
1997 年 1 月 1 日前	17	15	0.60	0.90
		20	1.0	1.5
		30	3.3	5.2
		40	6.0	9.0
1997 年 1 月 1 日起	12	15	0.50	0.80
		20	0.90	1.3
		30	2.9	4.4
		40	5.6	7.6

新标准仍将按新、老污染源制定不同的排放限值。但将给与老企业 2~3 年的过渡期，期满后新老企业将执行统一的标准。

3.4 皮革制品行业发展的需要

随着经济全球化和国际贸易投资自由化的迅速发展，国际贸易中绿色壁垒正不断强化。中国作为世界上最大的出口国之一，出口产品正受到越来越大的影响。如 2006 年曾出现了国产鞋甲醛超标，被德国客户要求退货的事件。

在鞋类制品加工过程中，挥发性有机物（VOCs）是一种常用的溶剂。挥发性有机物散发到环境中，将对人体健康造成潜在的威胁。其中某些化学品如苯、甲苯、三氯乙烯等已经被怀疑或确定为致癌物质。

根据欧盟生态环法 2002/231/EC，下列各类鞋类制品的最后生产过程中，VOCs 的总用量平均不应该超过以下限值：

表 3-2 鞋类产品 VOCs 总用量限值

普通运动鞋、儿童鞋、职业鞋、男装便服鞋、专业医生冷却用鞋	30gVOC/对
休闲鞋、女装便服鞋	25gVOC/对
时款鞋、婴儿鞋、室内用鞋	20gVOC/对

如果欧盟根据上述规定对我国制鞋行业展开贸易壁垒，必将对我国制鞋、乃至皮革制品行业造成严重的打击。因此，本标准的制订对提高企业环保意识、促进行业技术进步、抵制绿色壁垒的影响等方面起到了重要的作用。

总之，皮革制品工业污染物排放标准的制订，将在淘汰高污染及落后的生产工艺、促进采用无污染、低污染的原辅材料、生产工艺及促使企业采用先进的污染治理措施方面发挥重要作用，从而使我国皮革制品工业走上高效、低污染的发展轨道，这对于保护生态环境、保障人民的身体健康都具有十分重要的意义。

4 行业产排污情况及污染控制技术分析

4.1 生产工艺分析及产污分析

4.1.1 制鞋生产工艺

按制鞋工艺，皮鞋可分为线缝鞋、胶粘鞋、模压鞋、硫化鞋和注压鞋五类，以胶粘鞋为例，生产工艺如下图所示。

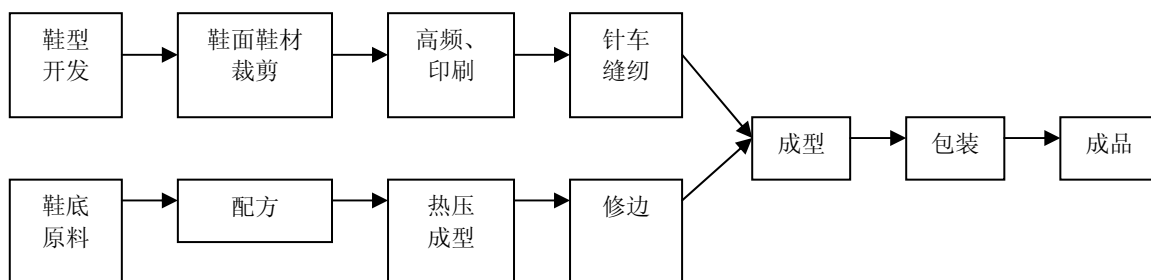


图 4-1 制鞋生产工艺流程图

制鞋生产过程主要包括鞋面的加工和鞋底加工，再经流水线成型组合。污染物主要是有机废气。

制鞋工序产生有机废气的工序主要有：一是鞋面商标的印刷时，油墨挥发产生的有机废气，油墨主要成分是色料，包括颜料和染料，颜料分有机颜料和无机颜料，在油墨中应用较广，如偶氮系、酞青系有机颜料；钛白、镉红、铬绿、群青等无机颜料，其稀释剂一般为苯类、烷烃类和酮类，在油印干燥过程该有机溶剂成分挥发进入周围环境；二是鞋面材料高频压型工序产生的废气，皮革高频产生的废气属恶臭气体范畴。三是鞋底材料EVA、MD发泡过程，TPR、PVC注塑加热状况下产生的有机废气，该气体属高分子聚合物受热发生分子降解，释放出单体式低聚物，降解量与温度、加热时间相关，有机废气主要成分为单体式低聚物、烯烃等。四是鞋底喷漆过程一般采用溶剂型油漆，该有机成分芳香族树脂与苯溶剂的混合物，主要用于PVC、塑料、橡胶等材质的喷漆，在使用过程中苯溶剂全部挥发进入大气。五是鞋底中底贴合、鞋面鞋底粘胶成型过程使用的粘胶剂，最初粘胶剂所使用的溶剂是苯，溶解性极佳，胶粘剂的性能也较容易控制，但是苯的毒性相当大，在多次出现操作使用者中毒死亡事故后改用甲苯作溶剂。甲苯的毒性虽比苯小，但如果措施不当仍可严重毒害操作者和污染环境。甲苯是工业生产中最常见的溶剂和原料，长期持续苯接触可造成神经系统和造血系统的损害时有报道，对肺功能造成极大损伤。

4.1.2 箱包生产工艺

箱包生产的基础工艺如下：

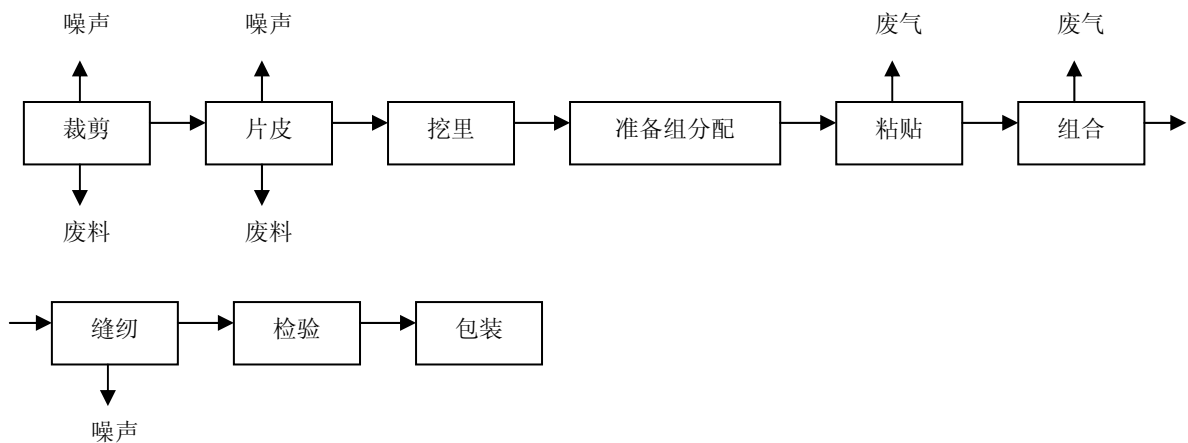


图 4-2 箱包生产工艺流程

不同类型箱包生产工艺略有差异，如下所示：

EVA 箱、拉杆包生产工艺流程：下料—压模—背包—网布—里布—纸板—剪布—打箱—套箱—包钢丝—弯塑料架—验箱—合包—包边—单拉链—双拉链—单加高—双加高—包装。

ABS 硬箱、PP 箱生产工艺流程：原料—干燥吸塑锯边—弯铁架敲扣贴带—车带子—订针—剪布—划皮—包角—上拉杆—装侧把—中钮—角子—敲箱中锁—贴布—粘带子—连锁手把—装钩—贴商标—检验—套箱—包装入库。

夹包、女士包生产工艺流程：下料—过胶水—贴面—过压—削片—刷胶—折边—上商标五金—里布、内袋—高车封口—柱车车底。

4.1.3 皮革服装生产工艺

皮革服装生产的基础工艺如下：

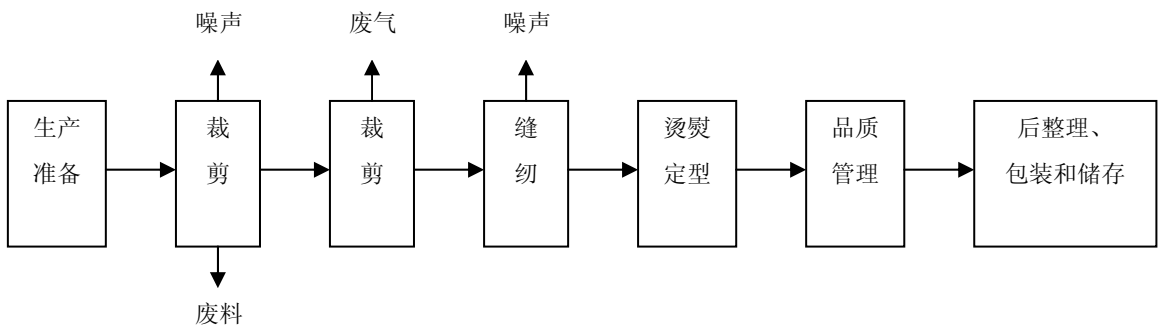


图 4-3 皮革服装生产工艺流程

4.2 污染防治技术分析

4.2.1 污染防治技术分类

苯、甲苯、二甲苯等有机废气污染物的控制可以从多种途径实现。一般可分为两大类：第一类，清洁生产，主要包括改进工艺，更换设备和防止泄露为主的预防性措施；第二类，以末端治理为上的控制措施。具体见图 4-4。

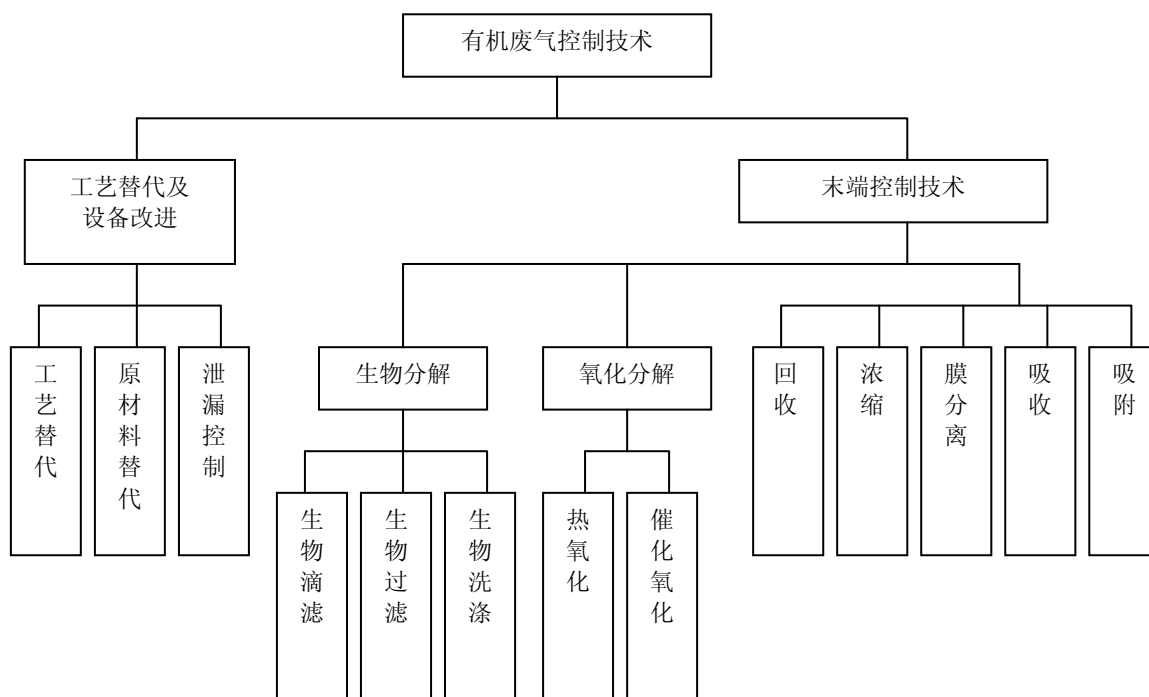


图 4-4 有机废气控制技术分类

4.2.2 清洁生产技术

大力提倡生产清洁工艺是控制和减少有机废气排放的有效措施。目前，主要方法为环保型胶粘剂的应用。

大部分鞋、皮具、皮衣生产过程中均采用胶粘工序。以制鞋业为例，年各类鞋的总产量为 60 亿双。目前生产的 60 亿双鞋中，除了 10 亿双左右的塑料鞋不用胶粘剂以外，其余 50 亿双皮鞋、旅游鞋、胶鞋和布鞋都与胶粘剂有着千丝万缕的联系。布鞋主要用淀粉或改性淀粉胶来复合帮面布，14 亿双布鞋单耗淀粉胶约 5~6 万 t。布面胶鞋帮面布的复合以往用汽油胶，现已改用天然乳胶，年用量 4 万多 t。皮鞋、旅游鞋是溶剂胶的最大用户，25 亿双这类鞋中 80% 采用胶粘工艺，年用量达 10 万 t。热熔胶主要用于皮鞋、旅游鞋的帮布成型及衬里等部件的粘合；某些时装鞋的包头也采用热熔胶涂布，估计全部用胶量约 1000t/年。

氯丁橡胶自二十世纪 30 年代由美国杜邦公司研制成功后，其用途之一即作为胶粘剂，在制鞋工业中得到广泛应用。伴随着制鞋工业的发展，PVC 人造革，PU 合成革得到大量使用，第一代普通氯丁胶粘剂已无法满足对这些“难粘”材料的粘接，随即出现了第二代经甲基丙烯酸甲酯（MMA）接枝的氯丁胶粘剂和聚氨酯胶粘剂（A-BOND）。随着环保意识的提高和制鞋业中“三苯”的严重污染和毒害问题的日趋严重，第三代不含“三苯”溶剂的接枝氯丁胶粘剂和聚氨酯胶粘剂应运而生。由于国家治理污染的力度的加强和可持续发展的战略的实施，第四代鞋用胶粘剂最终将走向彻底环保化的热熔型和水性胶粘剂。

从生态学角度考虑，无“三苯”鞋用胶粘剂虽然采用了低毒配方，大大降低了对人体和环境的危害，但其中大量的有机溶剂依然会对人体和生态环境造成危害因此，人们研制开发了不含有机溶剂，且可与溶剂型胶粘剂媲美的彻底环保型鞋用胶粘剂。热熔型胶粘剂和水基型胶粘剂正是

其代表。由于氯丁橡胶胶粘剂对新型鞋用材料的粘接性能较差，难以适应制鞋工业发展的要求聚氨酯胶粘剂则以其优良的性能被认为是我国最有发展潜力的胶种之一。在发达国家，鞋用胶粘剂已全部使用聚氨酯胶粘剂，而我国还仅用于出口鞋和少量高档鞋上。

4.2.3 末端治理工艺

目前，对易挥发有机污染物的治理技术，在商业上绩效好而技术上有可行的主要有燃烧法工艺（含直接燃烧、热力燃烧、蓄热床燃烧、吸附浓缩催化燃烧工艺等）；吸附浓缩冷凝回收工艺；洗涤吸收法；微生物处理工艺（含生物滤床和生物滴滤床等）等。皮革制品行业（制鞋行业）“三苯”废气常用的治理工艺的具体情况如下。

（1）催化燃烧法

催化燃烧法包括直接催化燃烧法和吸附浓缩催化燃烧工艺两种。它是在系统中使用合适的催化剂，使废气中污染物在 300—450℃下氧化分解。催化燃烧适合处理气量 2000—200000m³/h，污染物浓度在 100—200ppm，常用于气体流量与污染物浓度波动较大的场合，净化效率大于 90%。但对处理对象要求苛刻，要求污染物废气的温度高，污染物成分单一，且一次性投资大。在燃烧过程中，不完全燃烧永远是个永久性的难题。燃烧过程中形成的许多中间产物本身是有害的，如乙醛，二恶英等。所以，“三苯”的不完全燃烧可能产生比初始气体更有害的污染物。

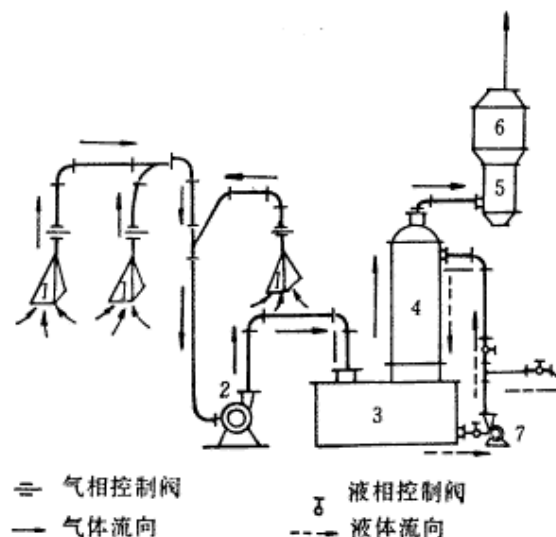
（2）活性炭吸附法

吸附是一种广泛使用的有机污染物排放控制手段。其主要是利用活性炭等吸附剂的表面物理吸附作用，将废气中污染物从气体中分离出来，气体流量和浓度的波动对吸附器的操作影响较小，并常用来处理气量 200—5000ppm 的废气，设备的尺寸取决于处理的气量和浓度。

因其系统投资费用中等，操作灵活，净化效率为 99.2~99.3%，对于处理大气量、低浓度的有机废气，国外一致认为该法是最为成熟和可靠的技术，但该工艺流程过长，操作费用较高，回收物通常为溶剂与水的混合物，产物重复使用性差，吸附剂使用寿命较短。目前，常采用各种新型吸附剂与吸附和再生解吸工艺复合，以减少设备投资和降低运行费用。

（3）柴油吸附法

柴油吸附法“三苯”废气治理流程如下。



1.废气捕集罩；2.风机；3.循环槽；4.净化塔；5, 6.油气雾捕集器；7.循环泵。

图 4-5 “三苯”废气治理流程示意图

本工艺吸收剂选择 0#柴油。0#柴油容重小、粘度较低，当气液二相逆向湍动接触时，分散性好，价格又低，货源也广，沸点较高，吸收效率高，柴油经分馏再生后可返回使用。

福建某鞋厂采用这种废气治理工艺，经监测站监测“三苯”总净化率为 93.85%，对二甲苯的净化率为 96.25%。

4.2.4 皮革制品行业污染治理现状

对制鞋、箱包等皮革制品企业的调查表明，采用环保型胶黏剂是企业普遍采取的方式。而为确保废气稳定达标排放，部分制鞋企业主要对刷胶工序生产的废气进行集中收集后采用活性炭吸附或催化燃烧的方式进行治理。而采取末端治理的企业主要集中于有地方污染物排放标准或环境监管比较严格的省市（如福建等地）。在调查的大中型箱包制造企业中，均采用废气集中收集排空或开窗通风的方式降低车间内污染物浓度，对于集中排放的废气没有企业进行末端治理。

5 主要大气污染物及其危害

5.1 大气污染物主要成分

长期以来，“三苯”一直是鞋用以及皮革制品胶粘剂体系的主溶剂。因劳动力价格因素，全球制鞋工业向第三世界国家转移和我国制鞋工业的迅速发展，胶粘剂的消耗量不断上升，现约为每年 23 万吨，其中 70%~80%的溶剂将挥发于环境中，造成了严重的环境污染和工人的中毒事故。

苯、甲苯和二甲苯（三苯废气）是典型 VOC 废气代表，通过呼吸道和皮肤可以进入人体，可使人的呼吸、血液、肝脏等系统和器官造成暂时性和永久性病变。

溶剂型胶粘剂干燥速度快、耐水性好，虽污染和毒性较大，但目前尚不能完全被水基胶粘剂取代，可采用低毒或无毒溶剂，如环己烷、醋酸乙酯、丁酮、1, 1-二氯乙烷、碳酸二甲酯等，制成无毒或低毒的溶剂型胶粘剂，国内市场已出现了鞋用无“三苯”聚氨酯胶粘剂、鞋用无“三苯”接枝氯丁胶粘剂、无“三苯”SBS 型特效万能胶。值得提及的碳酸二甲酯（DMC）是一种

新兴优良的低毒性溶剂。日本已用 DMC 作为制备溶剂型胶粘剂的主要溶剂，目前国内已形成规模化生产。

与“三苯”相比，新型胶粘剂使用的溶剂毒性较小，但通过挥发，仍会产生一定的环境污染，胶粘剂中除“三苯”外，主要有机溶剂还包括：

- 正己烷；
- 二氯甲烷；
- 二氯乙烷；
- 三氯乙烷；
- 三氯乙烯；
- 甲苯二异氰酸酯；
- 丁酮；
- 丙酮。

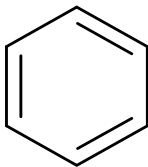
其主要性质及危害如下所示：

5.1.1 苯 (Benzene)

【分子式】 C_6H_6

【分子量】78.11

【化学结构式】



【外观】无色芳香性液体。

【物化常数】熔点 $5.5^{\circ}C$ ，沸点 $80.1^{\circ}C$ ，蒸气压 $75mmHg/20^{\circ}C$ ， $94.8mmHg/25^{\circ}C$ ，蒸气密度 2.8（空气=1），溶解度 $0.180g/100ml/25^{\circ}C$ ，相对密度 $0.8765/20^{\circ}C$ ，可溶于醇，氯仿，醚，二硫化碳，丙酮，油，四氯化碳及醋酸等。蒸气密度 2.8（空气=1），空气中嗅阈值 $4.9 mg/m^3$ ，水中嗅阈值为 $0.5-4.5 mg/l$ 。

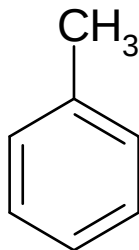
【毒性】可以导致血液异常，具有致癌作用，IARC 将其致癌作用归类为 1。可以引起中枢神经系统伤害，症状为兴奋，继之为头痛，头昏，疲倦，恶心，步法蹒跚，进一步可发展成虚脱，失去知觉，昏迷，并有可能因呼吸衰竭而死亡。如食入也会导致类似呼吸系统的损害，可以通过皮肤吸收进入人体，对眼睛有刺激作用。慢性中毒开始病情不确定，较为模糊，进展缓慢，早期主要表现为头痛，头昏，恶心，胃纳差，体重减轻，后则苍白，鼻血，月经过多，紫癜等，并随个体情况不同而异。后期可导致血液异常，并引起白血病，血小板减少，再生障碍性贫血，骨髓瘤及免疫抑制等。LC50 小鼠吸入 9980ppm，大鼠 10000ppm/7hr，LD50 小鼠经口 4700mg/kg，大鼠 930mg/kg。

5.1.2 甲苯 (Toluene)

【分子式】 C_7H_8

【分子量】92.14

【化学结构式】



【外观】无色液体。

【物化常数】沸点 110.6°C ，熔点 -94.9°C ，蒸气压 $28.4\text{ mmHg}/25^{\circ}\text{C}$ ，相对密度 $0.8636/20^{\circ}\text{C}/4^{\circ}\text{C}$ ，辛醇/水分配系数 $\log K_{ow}=2.73$ ，与醇，氯仿，醚，丙酮，冰醋酸等有机溶剂互溶，水中溶解度 $526\text{ mg/L}/25^{\circ}\text{C}$ ，蒸气密度 3.1，嗅阈值 2.14 ppm 。

【毒性】毒性小于苯，但刺激作用较强。接触甲苯会引起红血球计数减少，血红蛋白，平均血球体积，平均血球血色素增高，还有报导可以引起白血球减少症，嗜中性白血球减少症，对皮肤具有脱脂作用，使皮肤干燥，皴裂及二次感染。高浓度的吸入可以导致心律不齐及心肌受损而导致突然死亡。长期吸入而引起脑中毒，对眼睛也有刺激。可以引起代谢性酸中毒。对肝，肾及神经系统均有影响。除高剂量吸入可以导致共济失调，意识不清及死亡外，低剂量吸入可以导致头昏，欣快，思维混乱等现象。LD50 大鼠经口 $2600\sim 7500\text{ mg/kg}$ ， 5000 mg/kg ，腹腔注射（雌） 1640 mg/kg ， 1320 mg/kg ，静脉注射 1960 mg/kg ，小鼠腹腔注射 1150 mg/kg ， 59 mg/kg ， 640 mg/kg ，皮下注射 2250 mg/kg ，LC50 小鼠吸入 $400\text{ ppm}/24\text{ hr}$ ，非人类致癌物质，IARC 将其归类为 3，美国 EPA 将其归类为 D，ACGIH 将其归类为 A4。

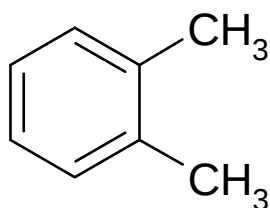
5.1.3 二甲苯

【分子式】 C_8H_{10}

【分子量】106.16

其中，1, 2-二甲苯，邻二甲苯 (o-Xylene)

【化学机构式】



【外观】无色液体。

【物化常数】沸点 144.4°C ，熔点 -25°C ，蒸汽压 $6.6\text{ mmHg}/25^{\circ}\text{C}$ ，相对密度 $0.8801/20^{\circ}\text{C}/4^{\circ}\text{C}$ ，

蒸汽相对密度 3.7，辛醇/水分配系数 $\log K_{ow}=3.12$ ，与乙醇，乙酸乙酯及丙酮互溶，水中溶解度 178mg/L/25℃，嗅阈值 0.05ppm，水中 1.8ppm。

【毒性】当邻二甲苯的浓度为 1000ppm 接触 1 小时后会产生严重的危害。当血液中的二甲苯的浓度达到 3~40ug/mL 时会导致死亡。可以引起头痛，消化不良，记忆混乱，睡眠障碍，在女性中尤为严重。蒸汽刺激眼睛，粘膜。可以通过皮肤吸收而进入人体。对肾脏及肝脏有损害。肺部充血或水肿，牙齿出血。对中枢神经有损害，可以造成麻醉，嗅觉改变，呼吸道刺激，LD50 大鼠经口 4300mg/kg，或 10mL/kg，小鼠经口 1590mg/kg，LC50 大鼠经口 29000mg/m³，或 6350ppm/4hr，小鼠 4600ppm/6hr，（6670ppm），对人类及实验动物的致癌作用均无充分的证据，IARC 将其归类为 3。EPA 将其归类 D。ACGIH 将其归类 A4。

1，3-二甲苯，间二甲苯（m-Xylene）

【外观】无色具有芳香味的液体。

【物化常数】沸点 139.3℃，熔点-47.4℃，相对密度 0.8684/15℃/4℃，辛醇/水分配系数 $\log K_{ow}=3.20$ ，与丙酮，醇及醚等溶剂互溶，水中溶解度 162 mg/L/25℃，蒸气相对密度 3.7，蒸气压 8.29mmHg/25℃，味觉值 0.3ppm，嗅阈值 0.324ppm。

【毒性】可以通过吸入，食入或皮肤吸收进入人体，接触皮肤及粘膜易引起炎症，刺激呼吸道，导致呼吸困难，食欲不振，恶心，呕吐，疲乏，头痛，头晕，兴奋，中枢神经抑制，贫血，手足部分瘫痪。可以引起肾脏及肝脏损伤，暂时性记忆丧失，肺部充血，肺水肿，牙齿出血，血液中的浓度达到 3~40mg/mL 时会导致死亡。LD50 大鼠经口 4300mg/kg 或 5000mg/kg，或 10mL/kg，小鼠经口 1590mg/kg，腹腔注射 2.003mL/kg，LC50 大鼠吸入 29000mg/m³，（6670ppm），小鼠吸入 5300ppm/6hr。对人类及实验动物均无充足的致癌作用的证据，IARC 将其归类为 3。美国 EPA 认为非人类致癌物质，归类为 D。ACGIH 将其归类为 A4。

1，4-二甲苯，对二甲苯（4-Xylene）

【外观】无色液体。

【物化常数】沸点 138.3℃，熔点 13.2℃，蒸气压 8.84mmHg/25℃，相对密度 0.86104/20℃/4℃，辛醇/水分配系数 $\log K_{ow}=3.15$ ，溶于醇，醚及丙酮等有机溶剂中，水中溶解度为 198mg/L/25℃，蒸汽相对密度 3.7。嗅阈值 0.49ppm。

【毒性】当对二甲苯的浓度为 1000ppm 接触 1 小时后会产生严重的危害。当血液中的二甲苯的浓度达到 3~40ug/mL 会导致死亡。可以引起头痛，消化不良，记忆混乱，睡眠障碍，在女性中尤为严重。蒸汽刺激眼睛，粘膜。可以通过皮肤吸收而进入人体。对肾脏及肝脏有损害。肺部充血或水肿，牙齿出血。对中枢神经有损害，可以造成麻醉，嗅觉改变，呼吸道刺激，手足部分瘫痪。LD50 大鼠经口 4300mg/kg，5000mg/kg，或 10 mL/kg，腹腔注射 3810mg/kg，小鼠经口 1590 mg/kg，LC50 大鼠 4550ppm/4hr，或 29000 mg/m³（6670ppm），小鼠 3900 ppm/6 hr。对人类及实验动物的致癌作用均无充分的证据，IARC 将其归类为 3。EPA 将其归类 D。ACGIH 将其归类 A4。

5.1.4 正己烷 (n-Hexane)

【分子式】 C_6H_{14}

【分子量】86.17

【化学结构式】 $CH_3(CH_2)_4CH_3$

【外观】无色挥发性气体，汽油味

【物化常数】蒸气压 153 mmHg/ 25℃，沸点 68.7℃，熔点-94.3℃，比密度 0.6548 g/ml/25℃，挥发热 79.4 cal/g，辛醇/水分配系数 $\log K_{ow}$ = 3.90，水中溶解度 9.5~13 mg/L/20℃，溶解于醇，氯仿，丙酮及乙醚，折光率 1.375/20℃，蒸气密度 2.97 (空气=1)，粘度 3.26×10^{-4} Pa s/20℃，空气中饱和浓度 564 g/m³/20℃，862 g/m³/30℃。

【毒性】小鼠毒性较戊烷大三倍，LD₅₀ 大鼠经口 28710 mg/kg 或 45 ml/kg。LC₅₀ 小鼠或大鼠吸入 48000 ppm/< 4 hr，正己烷经呼吸或皮肤吸收进入体内后，其代谢产物 2,5-己二酮具有周围神经毒性，表现为感觉异常，感觉迟钝，如发麻、刺痛等。患者四肢的触觉、痛觉、震动觉和位置觉均减退，并以远端为重。重者可出现垂腕和垂足、站立和行走困难及肌肉萎缩、手足皮肤温度降低，跟腱反射消失，脱离接触后 3 个月内病情仍可继续恶化，一般病程为 6~30 个月。刺激皮肤及鼻子，吸入 5000 ppm 10 分钟会引起眩晕，2500-1000 ppm 12 小时引起嗜睡，疲乏，食欲减退，末端感觉异常。此外还可引起中枢神经抑制，幻觉，麻醉，神经传导阻碍，视力模糊等现象。

【环境数据】LC₅₀ 水蚤 (*Daphnia magna*) >50 mg/l/24 hr, LC₅₀ 金鱼 4 mg/l/24 hr 当浓度为 10 mg/l 时，对巨大海藻 (*Macrocystis pyrifera*) 的光合能力无影响。气态的正己烷可在大气中被光化学产生的羟基游离基所分解，在空气中的半衰期为 3 天。水体或土壤中可以经生化降解而去除，但扩散至空气中是其主要途径。在模拟河及湖中挥发的半衰期分别为 1 小时及 3 天。水体中的生物富集作用较高，水解不是其降解主要途径。

5.1.5 二氯甲烷 (Methylene chloride, dichloromethane)

【分子式】 CH_2Cl_2

【分子量】84.94

【化学结构式】 CH_2Cl_2

【外观】无色透明液体，有芳香气味。

【物化常数】熔点-96.7℃，沸点：39.8℃，蒸气压 435 mmHg/25℃，相对密度（水=1）1.33，蒸气相对密度 2.93，可与醇，醚，DMF 互溶，溶于四氯化碳，水中溶解度 13000 mg/L/25℃，辛醇/水分配系数 $\log K_{ow}$ = 1.25，嗅阈值 205~307 ppm。

【毒性】二氯甲烷可以吸入并由肺气泡吸收而进入循环系统，也可以通过食入或皮肤吸收而进入体内。进入体内的二氯甲烷可以通过呼气从肺部排出体外。急性中毒可见头痛，眼花，兴奋，麻痹，中枢神经抑制等，其它症状还有梦幻，欣快，兴奋，疲惫，虚弱，神经衰弱，抽搐，肺水肿，恶心，呕吐，贫血，食入可引起出血，对肝和肾也有伤害。在体内经代谢可产生一氧化碳，

导致羧络血红蛋白升高。燃烧二氯甲烷时会产生氯化氢及光气，也需注意。对实验动物有充分的致癌证据，但对人类的致癌作用不明确，IARC 将其归类为 2B，ACGIH 将其归类为 A3，LD50 大鼠经口 1600 mg/kg，腹腔注射 916 mg/kg，小鼠腹腔注射 437 mg/kg，皮下注射 6460 mg/kg，LC50 大鼠吸入 52 gm/m³，小鼠吸入 14400 ppm/7H。

【环境数据】在大气中它仅以气态的形式存在，它可以被光化学催化所诱发的羟基游离基所降解，其相应的半衰期为 119 天。它不易直接进行光解，在土壤中，它具有较大的迁移性，也可以从湿或干的土壤表面通过挥发转移至大气中去。在土壤中，它可以进行生物降解过程。在水体中，它不易吸附于悬浮固体及沉积物上，在自然界中它可以进行生物降解，但与挥发过程相比速度要慢得多。水体表面的挥发过程相关半衰期，在模拟河流及湖泊中分别为 1 小时及 4 天。生物富集性较弱。在好氧条件下，二氯甲烷可以在 6 小时及 7 天的期间可以完全生物降解。在厌氧条件下 86~92%的二氯甲烷可以转化成二氧化碳。

5.1.6 1,2-二氯乙烷 (1,2-Dichloroethane)

【分子式】C₂H₄Cl₂

【分子量】98.96

【化学结构式】ClCH₂CH₂Cl

【外观】无色具有愉快，香味及甜味的液体。

【物化常数】熔点 -35.4℃，沸点 83.4℃，相对密度 1.24 /20℃，蒸气压 87 mmHg/25℃，蒸气相对密度 3.42，水中的溶解度 0.81g/100g/20℃，易溶于氯仿，醚，丙酮等。辛醇/水分配系统 log Kow = 1.48，嗅阈值 6~40 ppm，2.5×10⁻² mg/L (gas)，24 mg/m³~440 mg/m³。

【毒性】ACGIH 不认为系致癌物质，将其归类为 A4，NIOSH 认为可能是人类的致癌物质，IARC 将其归类为 2B。LC50 大鼠吸入 1000 ppm/7H，LD50 小鼠腹腔注射 470 mg/kg，经口 413 mg/kg 或 870-950mg/kg，大鼠 皮下注射 1000mg/kg，腹腔注射 807mg/kg，经口 670-890 mg/kg。可以抑制中枢神经系统，导致头痛，恶心，呕吐，头昏眼花，昏迷，尿少，肝转氨酶上升，胃出血，严重时可损害肝，肾，肾上腺，与皮肤接触可导致脱脂，干燥。

【环境数据】COD 1.025，BOD 0。在大气中，二氯乙烷仅以气态形式存在，它可以被光化学所引起的羟基游离基所降解，其半衰期为 63 天。在土壤中其迁移性较强，并可以挥发至空气中去。在土壤中及水体中生物降解性能较差，生物富集性也较弱。在厌氧条件下，经四个月的处理没有发现 1,2-二氯乙烷被分解。

5.1.7 1,1,2-三氯乙烷 (1,1,2-Trichloroethane)

【分子式】C₂H₃Cl₃

【分子量】133.40

【化学结构式】CH₂ClCHCl₂

【外观】无色带有甜味的液体。

【物化常数】沸点 110~115℃，熔点-37℃，蒸气压 17mmHg/20℃，23 mmHg/25℃，相对密度 1.4350，蒸气相对密度 4.63，水中溶解度 0.45%/20℃。辛醇/水分配系数 log Kow= 2.17。

【毒性】可抑制中枢神经系统，引起头痛，头昏，嗜睡，失去知觉及昏迷。长期接触可引起慢性中毒，如脂肪沉积在肾脏内，肝部及肺部损害。对皮肤及眼睛有刺激作用。可以通过皮肤吸收，吸入或食入而中毒，对呼吸道有刺激作用。食入会引起恶心，呕吐，腹泻，IARC 认为其为非致癌物质，未被列入致癌名单。ACGIH 归类为 A4。LD50 大鼠经口 100~200 mg/kg 或 835 mg/kg，小鼠腹腔注射 378 或 491 mg/kg，LC50 大鼠吸入 2000 ppm/4hr。

【环境数据】在大气中，它仅以气态的形式存在，可以被光化学催化所诱发的羟基游离基所降解，在未被污染的大气中其半衰期为 24~50 天，在已污染的大气中则为几天，此外还可以通过湿式沉降的形式从大气中消失。在土壤中的生物降解过程非常慢，一些生物降解性能测试结果也表明，它是较难生物降解的，仅在长期驯化后，才能有非常慢的生物降解。在厌氧条件下，可以进行生物降解。氯乙烯是其生物降解产物。生物富集作用较弱，在土壤中它部分通过挥发进入大气，一部分渗析至地下水中去。具有中等或高的迁移性。水中三氯乙烷的水解速度相当慢，在 25℃时，其水解半衰期为 50 年。另一报导在 pH 为 7 时为 139.2 年，pH 为 9 时为 1.39 年。它还可以通过挥发从水体表面挥发至大气中去，在模拟河流中（1 米深，流速 1m/sec，风速为 3m/sec）其半衰期为 4.6 小时。

5.1.8 1,1,2-三氯乙烯（1,1,2-trichloroethylene）

【分子式】 C_2HCl_3

【分子量】131.39

【化学结构式】 $CHCl=CCl_2$

【外观】无色有毒液体。

【物化常数】密度 1.4649。熔点-73℃。沸点 86.7℃。不溶于水，溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。性稳定。不能燃烧。主要用作金属脱脂剂和脂肪、油、石蜡等的萃取剂。也用于衣服干洗。并可用作冷冻剂、杀菌剂等。在水存在时用石灰或碱处理四氯乙烯，或由乙烯氯化再分馏而制得。

【毒性】有蓄积作用。对中枢神经系统有强烈抑制作用，有后作用。对肝、肾和心脏等脏器有损害。对眼粘膜及皮肤有刺激作用。可经皮吸收。

5.1.9 甲苯二异氰酸酯

【分子式】 $CH_3C_6H_4(NCO)_2$

【分子量】174.16

【化学结构式】有两种异构体：2，4-甲苯二异氰酸酯和 2，6-甲苯二异氰酸酯。

【外观】无色液体。

【物化常数】比重 1.21（28℃）。沸点 250℃。蒸汽比重 6.0。蒸汽压 1mmHg（80℃）。不溶于水，溶于丙酮、乙酸乙酯、甲苯等。

【毒性】属于低毒。对眼和呼吸道粘膜有明显刺激，并可引起过敏性哮喘和过敏性皮炎。高浓度吸入，有时可影响肝脏和神经系统。

5.1.10 丙酮 (Acetone)

【分子式】 C_3H_6O

【分子量】58.08

【外观】无色透明易流动液体，有芳香气味，极易挥发。

【物化常数】熔点-94.6℃，沸点：56.5℃。蒸气压 53.32kPa/39.5℃，闪点：-20℃。溶解度，与水混溶，可混溶于乙醇、乙醚、氯仿、油类、烃类等多数有机溶剂。密度，相对密度（水=1）0.80；相对密度（空气=1）2.00。

【毒性】毒性：属低毒类。急性毒性：LD₅₀5800mg/kg（大鼠经口）；20000mg/kg（兔经皮）；人吸入 12000ppm×4 小时，最小中毒浓度。人经口 200ml，昏迷，12 小时恢复。刺激性：家兔经眼：3950μg，重度刺激。家兔经皮开放性刺激试验：395mg，轻度刺激。致突变性：细胞遗传学分析：拷贝酒酵母菌 200mmol/管。对生物降解的影响：水中含量 4g/L 以上时污泥消化受到抑制。水中含量 840mg/L 时，活性污泥对氨氮的硝化作用降低 75%。危险特性：其蒸气与空气可形成爆炸性混合物。遇明火、高热极易燃烧爆炸。与氧化剂能发生强烈反应。其蒸气比空气重，能在较低处扩散到相当远的地方，遇明火会引着回燃。若遇高热，容器内压增大，有开裂和爆炸的危险。燃烧（分解）产物：一氧化碳、二氧化碳。

5.1.11 丁酮 (Butanone)

【分子式】 $CH_3CH_2COCH_3$

【分子量】72.11

【外观】无色液体，有类似丙酮的气味。

【物化常数】熔点-85.9℃，沸点：79.6℃。蒸气压 9.49kPa/20℃，闪点：-9℃。溶解性：溶于水、乙醇、乙醚、可溶于油类。密度，相对密度（水=1）0.81；相对密度（空气=1）2.42。

【毒性】毒性：属低毒类。急性毒性：LD₅₀3400mg/kg（大鼠经口）；6480mg/kg（兔经皮）；LC₅₀23520mg/m³，8 小时（大鼠吸入）；人吸入 30g/m³，感到强烈气味和刺激；人吸入 1g/m³，略有刺激。刺激性：家兔经眼：80mg，引起刺激。家兔经皮开放性刺激试验：13780μg（24 小时），轻度刺。致突变性：性染色体缺失和不分离：啤酒酵母菌 33800ppm。生殖毒性：大鼠吸入最低中毒浓度（TCL₀）：3000ppm（7 小时），（孕 6~15 天），致颅面部（包括鼻、舌）发育异常，致泌尿生殖系统发育异常，致凝血异常。危险特性：易燃，其蒸气与空气可形成爆炸性混合物。遇明火、高热或与氧化剂接触，有引起燃烧爆炸的危险。其蒸气比空气重，能在较低处扩散到相当远的地方，遇明火会引着回燃。燃烧（分解）产物：一氧化碳、二氧化碳。

5.1.12 乙酸乙酯（又名醋酸乙酯，ethyl acetate）

【分子式】 $CH_3COOC_2H_5$

【分子量】88.11

【外观】无色澄清液体，有强烈的醚似的气味，清灵、微带果香的酒香，易扩散，不持久。

【物化常数】熔点-83.6℃，沸点：77.06℃。蒸气压 13.33kPa/27℃，闪点：7.2℃。溶解性：微溶于水，溶于醇、酮、醚、氯仿等多数有机溶剂。

【毒性】毒性：属低毒类。急性毒性：LD₅₀5620mg/kg（大鼠经口）；4940mg/kg（兔经口）；LC₅₀5760mg/m³，8小时（大鼠吸入）；人吸入 2000ppm×60 分钟，严重毒性反应；人吸入 800ppm，有病症；人吸入 400ppm短时间，眼、鼻、喉有刺激。亚急性和慢性毒性：豚鼠吸入 2000ppm，或 7.2g/m³，兔吸入 16000mg/m³×1 小时/日×40 日，贫血，白细胞增加，脏器水肿和脂肪变性。

5.2 胶粘剂有害化学物成分测定分析

某检测机构随机采自上海、辽宁等 11 省市使用或生产胶粘剂的制鞋和箱包企业现场和北京市胶粘剂零售市场。依据《鞋和箱包用胶粘剂》（GBZ 19340-2003）关于鞋和箱包胶粘剂有害物质限量标准判定，对胶粘剂苯含量高于 5g/kg、甲苯+二甲苯高于 200g/kg、正己烷高于 150g/kg、三氯乙烯高于 50g/kg 判定为有害化学物超标。

检测的基本情况如下：共检测胶粘剂 52 种，其中 41 种胶粘剂检测出含有各种有害化学物，占检测胶粘剂的 78%。其中，18 种胶粘剂含有苯，检出率为 34.62%，8 种超过国家限量标准，占 15.38%。27 种胶粘剂含有甲苯，检出率为 51.92%，16 种胶粘剂的甲苯含量超过国家限量标准，占 30.77%。6 种胶粘剂含有二甲苯，但其含量极低，只有 0.21~1.14g/kg。25 种胶粘剂含有正己烷，检出率为 48.08%，4 种胶粘剂正己烷含量超过国家限量标准，占 7.69%。4 种胶粘剂含有三氯乙烯，占 7.69%；3 种胶粘剂的三氯乙烯含量超过国家限量标准，占检测胶粘剂的 4%。各胶粘剂有害化学物的含量范围见表 5-1。

表 5-1 胶粘剂有害化学物检测结果

化学物名称	胶粘剂品种数	检出率（%）	含量（g/kg）	平均含量（g/kg）
苯	18	34.62	0.04~865.16	175.46±287.35
甲苯	27	51.92	0.84~734.9	290.82±243.75
二甲苯	6	11.54	0.21~1.14	0.71±0.34
正己烷	25	48.08	0.89~338.95	58.83±85.97
三氯乙烯	4	7.69	2.19~52.05	36.91±38.17

配制鞋用聚氨酯胶液用的混合溶剂组成（质量份数比）如下，可供参考：

- ①甲苯：丁酮：丙酮：35：25：25；
- ②甲苯：丁酮：环己酮：35：30：15；
- ③甲苯：丁酮：醋酸乙酯：5：2：3；
- ④丁酮：丙酮：1：1；
- ⑤丁酮：丙酮：环己酮：50：33：2；
- ⑥丁酮：丙酮：醋酸乙酯：25：30：30；
- ⑦丙酮：醋酸乙酯：65：17。

6 标准主要技术内容

6.1 标准适用范围

本标准规定了皮革制品工业企业大气污染物排放限值。

本标准适用于现有皮革制品工业企业的大气污染物排放管理。

本标准适用于对皮革制品工业建设企业的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的大气污染物排放管理。

本标准适用于法律允许的污染物排放行为。新设立污染源的选址和特殊保护区域内现有污染源的管理，按照《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国海洋环境保护法》、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》、《中华人民共和国放射性污染防治法》、《中华人民共和国环境影响评价法》等法律、法规、规章的相关规定执行。

6.2 标准结构框架

6.2.1 标准文本主要内容

本标准主要包括以下几个方面的内容：

- (1) 前言；
- (2) 适用范围；
- (3) 规范性引用文件；
- (4) 术语和定义；
- (5) 大气污染物排放控制要求；
- (6) 大气污染物监测要求；
- (7) 实施与监督。

6.2.2 标准执行时间段划分

以 2013 年 1 月 1 日界定两个时间段，分现有企业和新建企业，分别制定排放标准。

对于现有企业，自本标准实施之日起，其污染物的排放按现有企业的规定执行；自 2013 年 1 月 1 日起，其污染物的排放按新建企业的规定执行。初步考虑现有企业生产线的过渡期为 2 年。

对于新建、改建、扩建企业，自本标准实施之日起，其污染物的排放按新建企业的规定执行。

现有企业和新建企业生产线（包括改、扩建）的项目建设时间，以环境影响评价报告书（表）批准日期为准。

6.3 术语和定义

皮革制品工业：采用皮革、人造革、合成革等材料通过表面处理、裁剪、缝纫、粘合等方法制成相关产品的工业。

现有企业：指本标准实施之日前已建成投产或环境影响评价文件已通过审批的皮革制品企业或设施。

新建企业：指本标准实施之日起环境影响评价文件通过审批的新建、改建、扩建皮革制品建设项目。

标准状态：指温度为 273K，压力为 101325Pa 时的状态，简称“标态”。本标准规定的各项标准值，均以标准状态下的干空气为基准。

大气污染物排放浓度：标准状态下，排气筒中每 m^3 干排气中所含大气污染物的质量，单位 mg/m^3 。本标准规定的大气污染物排放浓度限值是指排气筒中污染物任何 1 小时浓度平均值不得超过的值。

无组织排放：无组织排放是指大气污染物不经过排气筒的无规则排放。低矮排气筒的排放属于有组织排放，但在一定条件下也可造成与无组织排放相同的后果。因此，在执行“无组织排放监控浓度限值”指标时，由低矮排气筒造成的监控点污染物浓度增加不予扣除。

无组织排放监控浓度限值：标准状态下，监控点的大气污染物浓度在任何 1 小时的平均值不得超过的值，单位 mg/m^3 。

排气筒高度：指自排气筒（或其主体建筑构造）所在的地平面至排气筒出口处的高度。

企业边界：指企业的法定边界。若无法定边界，则指实际边界。

6.4 污染物控制项目的选择

污染物控制项目的选择应遵循以下几个原则：1）产生量（排放量）大；2）毒性大；3）光化学活性强；4）便于监测等原则。

（1）产生量（或排放量）大。

皮革制品行业产生的废气主要来自胶粘剂使用、有机溶剂使用所造成的 VOCs 挥发。文献调研和企业现场调研结果显示，掌握皮革制品行业主要使用的有机溶剂使用情况，其中，乙酸乙酯、丁酮、环己烷、二氯甲烷、苯系溶剂（甲苯、二甲苯）的使用所占有机溶剂使用的份额为 80% 以上，因此，本标准制定的 VOCs 控制物质时优先考虑这几类。

（2）毒性较大。

上述污染物的毒性如表 6-1 所示。

表 6-1 污染物毒性

序号	污染物	毒性
1	苯	可以导致血液异常，具有致癌作用，IARC 将其致癌作用归类为 1。
2	甲苯	属于低毒类。具麻痹作用，对皮肤粘膜有较大刺激性，可经呼吸道及皮肤侵入机体。
3	二甲苯	属于低毒类。毒性主要是对中枢神经和植物神经系统的麻痹和刺激作用。
4	正己烷	属于低毒类。毒作用主要是麻醉和皮肤粘膜刺激。
5	二氯甲烷	属低毒类。有麻痹作用，在高浓度时对呼吸道有刺激，可引起肺水肿。对肝、肾都有轻微毒性。
6	二氯乙烷	属高毒性。对眼及呼吸道有刺激作用，可引起肺水肿和肝、肾、肾上腺损害。皮肤接触后引起皮炎。对动物有明显致癌作用。
7	三氯乙烷	属于低毒类。对中枢神经系统有抑制作用，高浓度时引起麻痹、遗忘症、痛觉

序号	污染物	毒性
		和反射消失。
8	三氯乙烯	有蓄积作用。对中枢神经系统有强烈抑制作用，有后作用。对肝、肾和心脏等脏器有损害。对眼粘膜及皮肤有刺激作用。可经皮吸收。
9	甲苯二异氰酸酯	属于低毒。对眼和呼吸道粘膜有明显刺激，并可引起过敏性哮喘和过敏性皮炎。高浓度吸入，有时可影响肝脏和神经系统。
10	丙酮	属低毒类。对眼有刺激。其蒸气与空气可形成爆炸性混合物。遇明火、高热极易燃烧爆炸。
11	丁酮	属低毒类。侵入途径：吸入、食入、经皮吸收。健康危害：对眼、鼻、喉、粘膜有刺激性。长期接触可致皮炎。

(3) 具有较高光化学反应活性。

美国加利福尼亚州空气资源管理委员会（CARB）研究了各种VOCs物种的最大反应增量（Maximum Incremental Reactivity, MIR），用于表达单位质量每种VOCs物种生成O₃的潜力。MIR值越大，表示单位质量的该VOCs物种产生的O₃越多，即对光化学污染的贡献越大。其中苯系物、卤代烃、酯类、酮类化合物的MIR值较大，对光化学污染贡献较大，经综合分析，筛选VOCs物种的产生量（排放量大）、毒性较大、光化学最大反应增量较大的VOCs物种，并考虑标准选择的指标应便于现有监测条件下开展企业VOCs排放情况的监测，故选择苯、甲苯、二甲苯、二氯乙烷为标准中特殊控制的VOCs物种。

此外，虽然本标准已经选择了需要特殊控制的VOCs物种，但仍难以将各种有毒有害的有机污染物都通过单独设定限值来控制。在标准制定过程中考虑要控制有毒有害空气污染物的排放，还要使标准具有可操作性，因此设置综合性指标非甲烷总烃作为控制指标。

从生产工艺产生的污染物角度考虑，在磨皮、抛光等皮革表面处理工艺还会产生颗粒物。

我国现行的《大气污染物综合排放标准》主要污染控制项目包括：苯、甲苯、二甲苯，并没有规定正己烷、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、三氯乙烯、甲苯二异氰酸酯、丙酮、丁酮等污染物的排放限值，而将上述污染物统称为非甲烷总烃，制定相应的排放限值。北京市地方标准规定了1,2-二氯乙烷的排放限值。

美国等国家将正己烷、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、三氯乙烯等归类为挥发性有机化合物或总烃制定相应的排放限值；德国对1,2-二氯乙烷等有机污染物制定了分级标准及排放限值。

综上所述，本标准大气污染控制项目包括：颗粒物、苯、甲苯、二甲苯、二氯乙烷、非甲烷总烃。

6.5 污染物排放限值的确定及制定依据

6.5.1 现有企业大气污染物排放限值

废气是皮革制品行业产生的主要污染物，废气产生原因为胶粘剂的使用，其中，制鞋、箱包制造使用胶粘剂较多。废气主要产生于刷胶、喷漆工艺。污染来源于生产过程使用的胶水和漆。以制鞋为例，通过对典型企业的调查分析，得出冷粘工艺和注塑工艺主要物料消耗情况，如表6-2、表6-3所示。

表 6-2 冷粘工艺的主要物料平衡表 (t/万双)

原料名称	用量	均值	污染物名称	排放量范围	均值
PU 胶水	0.23~0.65	0.44	废气	0.13~0.36	0.25
103 粉浆	0.16~0.24	0.20	废气	0.14~0.20	0.17
漆	0.025~0.035	0.030	废气	0.008~0.028	0.018

表 6-3 注塑工艺的主要物料平衡表 (t/万双)

原料名称	用量	均值	污染物名称	排放量范围	均值
103 粉浆	0.16~0.24	0.20	废气	0.14~0.20	0.17
漆	0.025~0.035	0.030	废气	0.008~0.028	0.018

上表中 PU 胶水含甲苯 16.2%；103 粉浆中含溶剂汽油 85%；漆中含甲苯溶剂 32%。PU 胶水中甲苯含量符合《鞋和箱包用胶粘剂》(GB 19340-2003)的要求(甲苯+二甲苯 $\leq$ 200g/kg, 20%)；但与《环境标志产品技术要求 胶粘剂》(HJ/T 220-2005)的要求仍有很大的差距(甲苯+二甲苯 $\leq$ 5g/kg, 0.5%)。现有企业大气污染物排放标准限值依据企业胶粘剂符合《鞋和箱包用胶粘剂》(GB 19340-2003)而制定。

以典型制鞋企业进行核算, 1 条刷胶生产线一般配 1 套(2.2kW)离心风机, 风量为 8000m³/h, 每条生产线生产能力为 150 双/h, 折每万双鞋刷胶过程的废气产生量为 53.33 万 m³。喷漆工艺在水帘式喷雾机上完成, 配置 1 套外置式 4 号轴流风机, 风量为 4500m³/h, 生产能力为 350 双/h, 折每万双鞋喷漆过程的废气量为 12.86 万 m³。

根据国家的相关要求, 禁止和限用苯等有害成分作为胶粘剂溶剂, 鼓励生产和使用环保型胶粘剂。从企业使用的胶粘剂含量来看, 苯含量已经完全符合国家相关要求。因此, 不论是现有企业还是新建企业, 本标准应该严格规定苯的排放限值。在调查过程中仅对甲苯、二甲苯等特征污染因子进行调研。部分企业废气监测数据如表 6-4 所示。

由表 6-4 可知, 二甲苯在刷胶口和喷漆口排放浓度均值分别为 2.14、1.88 mg/m³, 甲苯在刷胶口和喷漆口排放浓度均值分别为 146.7、80.4mg/m³。二甲苯在未经末端治理的排放浓度远远低于《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)最高允许排放浓度 70mg/m³, 也远低于北京、福建、厦门等地方和行业排放标准的要求。从治理前废气排放浓度来看, 胶粘剂中甲苯含量仍较高, 如不经治理直接排放, 会对环境和人体健康造成一定影响。因此, 皮革制品企业必须安装废气末端治理设施, 并确保稳定运行。而标准限值的制定应基于末端治理技术。

表 6-4 典型制鞋企业废气监测结果

企业 编号	产量/万双	胶水用量/t	污染物 指标	2005 年		2007 年		2008 年		均值	
				刷胶口	喷漆口	刷胶口	喷漆口	刷胶口	喷漆口	刷胶口	喷漆口
1#	1700	238.0	甲苯	126.0	82.7	147.0	78.1	185.0	74.9	152.7	78.6
			二甲苯	5.37	<0.01	2.45	<0.01	<0.01	4.66	2.61	1.56
2#	1200	168.0	甲苯	155.0	69.1	517	64.7	126.0	72.8	140.5	68.9
			二甲苯	<0.01	<0.01	0.53	6.73	4.67	<0.01	1.73	2.25
3#	509	62.0	甲苯	92.6	74.6	55.3	73.2	168.0	56.9	105.3	68.2
			二甲苯	<0.01	3.76	0.08	4.04	4.00	<0.01	1.36	2.60
4#	500	65.0	甲苯	80.2	56.0	295.0	82.2	147.0	101.0	174.1	79.7
			二甲苯	0.55	2.22	0.04	5.66	3.23	<0.01	1.27	2.63
5#	330	46.0	甲苯	—	—	69.8	76.9	177.0	53.5	123.4	65.2
			二甲苯	—	—	5.19	0.04	4.01	<0.01	4.60	0.02
6#	28	3.5	甲苯	—	—	64.9	82.0	192.0	54.2	128.5	68.1
			二甲苯	—	—	1.58	0.81	3.74	<0.01	2.66	0.42
7#	15	1.6	甲苯	—	—	72.4	66.2	118.0	87.3	95.2	76.8
			二甲苯	—	—	0.13	2.15	<0.01	0.71	0.07	1.4
合计均 值			甲苯	113.5	70.6	140.9	87.2	185.6	83.4	146.7	80.4
			二甲苯	1.48	1.50	1.67	3.24	3.28	0.90	2.14	1.88

制鞋业废气物料衡算结果如表 6-5 所示。监测法核算产污系数如表 6-6 所示。

表 6-5 制鞋业物料衡算

名称	漆料用量 (kg/万双)	甲苯排放量 (kg/万双)	丙酮排放量 (kg/万双)	丁酮排放量 (kg/万双)
刷胶线	440	71.3	111.8	64.2
喷漆线	30	9.6	—	—

表 6-6 监测法核算产污系数

名称	生产能力 (双/h)	风量 (m ³ /h)	废气产量(万 m ³)	甲苯浓度 (mg/m ³)	甲苯排放量 (kg/万双)
刷胶线	150	8000	53.33	146.7	78.2
喷漆线	350	4500	12.86	80.4	10.3

由表 6-5、表 6-6 对比可知，物料衡算法与实测法计算出的甲苯排放量结果较为接近，刷胶线偏差为 9.7%，喷漆线偏差 7.3%，本标准以物料衡算法核算制鞋业废气产排污系数。即刷胶线甲苯的产污系数每万双鞋为 71.3kg，喷漆线甲苯的产污系数每万双为 9.6kg；折合漆料产污系数为刷胶线 162g/kg 漆料，喷漆线 320 g/kg 漆料。

目前，在皮革制品行业中，部分大型制鞋企业有废气治理设施，一般采用活性炭吸附工艺，有少数企业采用催化燃烧技术。而其他类型的皮革制品企业基本没有废气处理设施，只是采用排风措施，确保车间空气达标。

由于福建省在 1996 年便颁布实施了《制鞋工业大气污染物排放标准》(DB35/156-1996)，当地多数制鞋企业均安装废气治理设施。某企业针对制鞋废气大风量低浓度的特点，采用富集催化燃烧的方法进行处理，处理后 2 次取样监测结果见表 6-7。

表 6-7 废气治理监测结果

企业名称	甲苯进口浓度 (mg/m ³)	甲苯出口浓度 (mg/m ³)	去除率 (%)
台州某企业	178.0	44.2	75.2
	147.0	20.7	85.9

由表 6-7 可知，设施进口甲苯质量浓度均值为 162.5mg/m³，出口质量浓度均值 32.5 mg/m³，去除率均值达 80%以上，即经催化燃烧治理后，冷粘工艺产生的废气中甲苯排放系数由每万双鞋 71.3kg 降为 14.3kg。注塑工艺产生的废气中甲苯排放系数由每万双鞋 9.6kg 降为 1.9kg。折合漆料排污系数为刷胶线 32g/kg 漆料，喷漆线 64 g/kg 漆料。此排污系数基于所用胶粘剂符合《鞋和箱包用胶粘剂》(GB 19340-2003)的要求，即甲苯+二甲苯≤200g/kg。如胶粘剂达到《环境标志产品技术要求 胶粘剂》(HJ/T 220-2005)的要求，排污系数可达到 1g/kg 漆料。

根据胶粘剂类型、产排污数据、现有废气处理设施去除效果等确定现有企业大气污染物排放限值。其中，胶粘剂类型按《鞋和箱包用胶粘剂》(GB 19340-2003)；废气处理设施为活性炭吸附或催化燃烧，有机污染物去除率按 75%~80%。

参考《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)、北京市《大气污染物综合排放标准》(DB11/501-2007)、福建省制鞋企业执行《制鞋工业大气污染物排放标准》(DB35/156-1996)、厦门市《大气污染物排放控制标准》(DB 35/323-1999)以及国外相关污染物排放标准。标准内容详见第 7 章。

表 6-8 现有企业大气污染物排放限值

序号	污染物项目	生产工艺	排放浓度 (mg/m ³)	污染物排放监控位置
1	颗粒物	磨皮、抛光等皮革表面处理工艺	100	车间或生产设施排气筒
2	苯	贴合、烘干、涂饰工艺	2	
3	甲苯、二甲苯		40	
4	二氯乙烷		4	
5	非甲烷总烃		120	

6.5.2 新建企业大气污染物排放限值

新建企业大气污染物排放限值的确定考虑以下几方面因素。

(1) 环保型胶粘剂

皮革制品行业的污染根源在于胶粘剂的使用，因此必须从源头削减污染物的产生量。

从《鞋和箱包用胶粘剂》(GB 19340-2003)和《环境标志产品技术要求 胶粘剂》(HJ/T 220-2005)两个标准对比可以发现，苯、甲苯和二甲苯三种有害物质的限量越来越严格。因此，本标准在制定过程首先要考虑胶粘剂中有害物质削减的问题。

水性聚氨酯胶是发展趋势。水性聚氨酯胶不含 NCO 基团，而含有羧基、羟基等基团，在适宜条件下，例如在水性异氰酸酯存在时，可使胶粘剂的分子产生交联反应。大多数水性聚氨酯胶是靠分子内极性基团产生内聚力和粘附力进行固化。水性聚氨酯具有极性基团，如氨酯键，脲键、离子键等，因此，对许多合成材料，尤其是极性材料、多孔性材料均具有良好的粘接性。

水性聚氨酯胶的研究始于 20 世纪 50 年代，真正受到人们所重视的是在 60~70 年代，但当时的水性聚氨酯胶粘剂粘合强度不高，多用于包装用胶及一些低粘合强度的场合。70 年代中期开始出现用于粘合鞋底的水性聚氨酯胶，因性能欠佳，加上环保法规不严格，到 80 年代末，基本上仍处于试验阶段。90 年代初，欧美各国环保法规日趋严厉，对鞋厂 VOC 量开始控制，水性聚氨酯分散体合成和应用工艺的研究力度得到了加强，水性聚氨酯胶粘剂的性能基本上可以满足制鞋的要求。

目前，浙江某企业已经开始使用水性聚氨酯胶。虽然水性胶的价格相比溶剂胶要高四五倍，但总体来看会为企业节省材料成本、能源成本、人力成本和污染物处理费用等，其主要源于以下三个方面：

①使用水性胶不必投入资金安装溶剂回收和危险防爆装置，可降低存贮和运输费用。水性胶不含或者少含 VOC（有机挥发物），对人体和生态环境危害小。并且不易燃易爆，储藏安全，无消防隐患。

②由于其高固含量及低粘稠度可实现一次涂刷，因而具有良好的可操作性和减少劳动成本，还非常节约。水性胶高固含量，PU 胶树脂含量达到 50%，是传统油性胶水的 3~4 倍，因此可以达到高于油性产品的后期粘合作用；水性胶不易挥发，可以明显减少浪费，而且采用一次胶流程，比传统油性胶节省 3~4 倍的用量。

③使用水性胶不需要承担使用溶剂带来的火灾和健康危害等潜在风险成本。以前使用油性胶水，都要使用溶剂稀释，这些溶剂都是易燃易爆的化学品，常常成为威胁企业安全和员工健康的因子。

（2）治理设施概况

①治理设置概况

目前，较为常用的苯系物有机废气治理方法有活性炭吸附法、乳化柴油吸附法、催化燃烧法、活性炭吸附-催化燃烧法、活性炭吸附-水蒸气脱附法等。近年发展的还有活性炭纤维吸附法。

活性炭吸附装置广泛应用于气量大的中、低浓度废气，吸附效率通常可达 90%以上。催化燃烧法净化效率大于 90%，适用于处理高温（100℃以上）高浓度（1000mg/m³以上）有机废气。液体吸收法净化有机废气，简便易行，但效率不高，通常为 70%~85%。活性炭纤维吸附法采用活性炭纤维作吸附介质，采用电脑进行自动控制。该装置净化效率大于 95%。

②国家环保总局推荐技术

- a、高邮环保设备厂生产的催化燃烧装置，净化效率>97%；
- b、宜兴南方环保设备厂生产的活性炭纤维吸附装置，净化率>95%。

③地方推荐技术

活性炭吸附—水蒸汽脱附—冷凝—回收治理技术将苯等有机溶剂进行回收，使污染物成为“二次资源”。此工艺已经被福建省、福州市环保局推荐为治理效果最佳方案之一。

（3）排放限值的确定

依据上述对胶粘剂和污染治理设施的要求，新建企业从源头削减含苯胶的使用量，同时采用先进的治理技术，去除率达 90%以上。新建（改、扩建）企业大气污染物排放标准如表 6-9 所示。

表 6-9 新建企业大气污染物排放标准

序号	污染物项目	生产工艺	排放浓度（mg/m ³ ）	污染物排放监控位置
1	颗粒物	磨皮、抛光等皮革表面处理工艺	50	车间或生产设施排气筒
2	苯	贴合、烘干、涂饰工艺	1	
3	甲苯、二甲苯		20	
4	二氯乙烷		2	
5	非甲烷总烃		80	

6.5.3 无组织排放限值

根据皮革制品行业的实际情况，大型制鞋企业均已安装废气治理设施。而小型制鞋企业以及箱包制造企业尚无废气治理设施，通过对无组织排放的监控一方面要从健康风险角度考虑，另一方面也是控制其污染排放的重要手段。对部分企业的无组织排放进行了监测。监测数据表明，苯的无组织排放浓度在 0.02mg/L 左右；甲苯的无组织排放浓度在 0.01~0.02mg/L；二甲苯的无组织排放浓度在 0.01mg/L 左右；甲苯的无组织排放浓度在 0.05mg/L；二氯乙烷的无组织排放浓度在 0.15~0.2mg/L；非甲烷总烃的无组织排放浓度在 2mg/L 左右。

厂界主要是保护周围敏感目标的，因此根据《大气污染物综合排放标准》厂界制定原则，其控制浓度标准值参照《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）表 2 限值执行，对于大气综合中没有的污染物项目二氯乙烷，由于其 TWA 与苯相近，因此其值和苯取值一样。

表 6-10 无组织排放监控浓度限值（mg/m³）

序号	污染物	限值
1	颗粒物	1.0
2	苯	0.4
3	甲苯	2.4
4	二甲苯	1.2
5	二氯乙烷	0.4
6	非甲烷总烃	4.0

6.5.4 污染控制记录的要求

目前，绝大多数的皮革制品企业没有污染治理设施，标准要求皮革制品企业必须对废气进行收集治理，其污染控制记录要求如下：

（1）胶粘剂使用量、污染物排放量（随废溶剂、废弃物、废水或其它方式输出生产工艺的量）、污染控制设施处理效率等数据应每月记录。

（2）污染控制设备为冷凝装置，应每月记录冷凝液量及每日记录气体出口温度、冷凝剂出口温度。

（3）污染控制设备为吸附装置，应记录吸附剂种类、更换/再生周期、更换量，并每日记录操作温度。

（4）污染控制设备为生物处理设施，应记录保养维护事项，以确保该设施的状态适合生物生长代谢，并每日记录处理气体风量、进口温度及出口相对湿度。

（5）污染控制设备为热力燃烧装置，应每日记录燃烧温度和烟气停留时间。

（6）污染控制设备为催化燃烧装置，应记录催化剂种类、催化剂床更换日期，并每日记录催化剂床进、出口气体温度和停留时间。

（7）其它污染控制设备，应记录保养维护事项，并每日记录主要操作参数。

（8）记录至少需保存二年。

7 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

7.1 排放标准

7.1.1 国外标准

（1）德国排放标准

表 7-1 德国有机污染物分级标准

有机物名称	分子式	级别
二氯甲烷	CH ₂ Cl ₂	III
1, 2-二氯乙烷	C ₂ H ₄ Cl ₂	I
三氯乙烯	C ₂ HCl ₃	II

有机物名称	分子式	级别
甲苯	C ₇ H ₈	II
二甲苯	C ₉ H ₁₂	II
(1) 级别 I 中物质在质量流量为 0.1kg/h 或更大时, 其排放限值为 20mg/m ³ 。 (2) 级别 II 中物质在质量流量为 2 kg/h 或更大时, 其排放限值为 0.10g/m ³ 。 (3) 级别 III 中物质在质量流量为 3 kg/h 或更大时, 其排放限值为 0.15g/m ³ 。		

(2) 欧盟 VOCs 排放标准

欧盟在《关于在特定活动和设施中使用有机溶剂的挥发性有机化合物的排放限值》(1999/13/EC) 规定了不同种类污染物的排放限值。其中要求排放浓度限值:

三致物质(包含的类别有: 致癌、致突变、生殖毒性, 以及可能致癌、可能导致遗传突变、可能吸入致癌、可能损害生育、可能危害胎儿) VOCs 如果排放速率大于等于 10g/h, 则排放总浓度限值为 2mg/m³。含卤化物 VOCs 如果排放速率大于等于 100g/h, 则排放总浓度限值为 20mg/m³。该指令涉及了使用有机溶剂的几乎所有领域, 如印刷、汽车涂装、皮革涂料、鞋类生产等。其中, 对皮革涂料、鞋类生产等工序中 VOCs 排放限值作了具体规定。详见表 7-2。除了对皮革涂料、鞋类生产过程中挥发性有机化合物排放的限值外, 该法规还允许生产者制定符合生产实际情况的污染物排放削减方案。该法规同时要求各欧盟成员国履行与该法规的相关的义务, 包括实施减少工业排放挥发性有机化合物的国家计划, 在成员国之间交流有关工业污染控制的信息, 监督生产者监测排放数据及每隔 3 年各国需提交法规执行情况报告等义务, 相关标准内容见表 7-2。

表 7-2 directive 1999 13 CE 关于制鞋行业 VOCs 排放限值与排放控制

活动	溶剂使用 极限 吨/年	废气中 VOCs 排放 限值 (mg/Nm ³)	无组织排放量 (溶剂使用量的 百分数)		总排放限值		备注
			新	现在	新	现在	
鞋类生产					25g/双		
胶粘剂涂料	5—15 >15	50 50 ⁽¹⁾	25 25				(1) 有溶剂回收条件下, 限量可达到 150

(3) 美国 VOCs 排放标准

美国共对石油贮存容器、金属设备表面喷涂、汽车和轻型卡车表面喷涂、石墨制品工业、工业表面喷涂、饮料罐表面喷涂工业、橡胶轮胎制造工业、合成纤维生产厂、合成有机化学制造工业、聚合物底层支撑涂层等 20 个行业制定了 VOC 排放限值。其主要特点为: 根据涂料等原料使用量制定 VOC 总量排放标准。

表 7-3 美国 VOC 排放标准

行业	VOC 排放限值
金属设备表面喷涂	≤0.90kgVOC/L 涂料
工业表面喷涂: 大型器具	≤0.90kgVOC/L 涂料
汽车和轻型卡车表面喷涂	0.17 kgVOC/L 涂料 (EDP, R _T ≥0.16) 0.17×350 (0.160-RT) kgVOC/L 涂料 (0.040≤R _T <0.16) no emission limit (R _T <0.040) 0.17 kgVOC/L 涂料 (non-EDP)

(4) 日本相关标准

日本没有单独的制鞋工业大气污染物排放标准。但在《日本工厂和企事业单位大气污染物排放控制措施和控制大纲》（最后修订日期：1998 年 4 月 10 日）中对大气污染物分种类规定了排放控制措施（1998 年）。主要分为烟尘、指定优先控制污染物、有害大气污染物进行控制。其中有害大气污染物的控制标准如 7-4 所示。

表 7-4 有害大气污染物（Harmful air pollutants）

污染物名称	主要产生形式	标准概要及形式
有害大气污染物（即使在低浓度水平下，长期吸入，也会对健康产生危害地物质）	234 种物质，其中 22 种是优先污染物	事发现场控制细则 应主动采取措施减少污染物扩散，地方政府应控制污染趋势
指定污染物：苯	苯干燥设备	各设备/级别的控制标准： 新源：50-600mg/Nm ³ 现源：100-1500mg/Nm ³
指定污染物：三氯乙烯	使用三氯乙烯地清洗设备	各设备/级别的控制标准： 新源：150-300mg/Nm ³ 现源：300-1500mg/Nm ³
指定污染物：四氯乙烯	使用四氯乙烯地清洗设备	各设备/级别的控制标准： 新源：150-300mg/Nm ³ 现源：300-1500mg/Nm ³
指定污染物：二恶英	钢精炼电炉和城市垃圾焚烧炉	各设备/级别的控制标准： 新源：0.1-5ng-TEQ/Nm ³ 现源：1.0-10ng-TEQ/Nm ³

注：*对于煤烟、成分和有害污染物，地方可以制定严于国家的排放标准。

*随着污染物的时间变化、控制技术的发展、工业结构的改变，以上标准应当不断进行修订和改进。

（5）世界银行废气控制标准

世界银行 1998 年 7 月生效的《污染预防与消除手册》中规定了很多行业的废气、废水的排放指南。指南中的规定不具有强制性，但具有一定的指导意义。虽然没有单独的皮革制品行业污染物排放标准。但与其有关的具体的规定如下：

VOCs 不大于 20mg/m³，卤素不大于 10mg/m³。除此之外，还对其他行业进行了规定，例如制药行业：PM、活性成分每种<0.15mg/m³、classA 污染物总量<20mg/m³，ClassB 污染物总量<80mg/m³，苯、氯乙烯、二氯乙烷等每种污染物<5mg/m³。Class A 是能对人体健康和环境产生重大影响的污染物，包括蒙特利尔协议物质和〈the limitation of organic solvents from certain processes and industrial installation〉中 B 组的化合物。如包括乙醛、丙烯酸、氯甲苯、四氯化碳、丙烯酸乙酯、哈龙、马来酐、三氯乙烯、三氯甲苯等；Class B 是对人体健康和环境影响比较小的化合物。如包括甲苯、丙酮、丙烯等。

7.1.2 中国标准

（1）《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）

《大气污染物综合排放标准》对皮革制品工业大气污染物排放规定如下：

表 7-5 大气污染物排放限值

（1997 年 1 月 1 日起设立（包括新建、扩建、改建）的污染源）

序号	污染物	最高允许排放浓度 (mg/m ³)	最高允许排放速率 (kg/h)	无组织排放监控 浓度限值
----	-----	----------------------------------	--------------------	-----------------

			排气筒 (m)	二级	三级	监控点	浓度 (mg/m ³)
1	苯	12	15 20 30 40	0.50 0.90 2.9 5.6	0.80 1.3 4.4 7.6	周界外浓度最高点	0.40
2	甲苯	40	15 20 30 40	3.1 5.2 18 30	4.7 7.9 27 46	周界外浓度最高点	2.4
3	二甲苯	70	15 20 30 40	1.0 1.7 5.9 10	1.5 2.6 8.8 15	周界外浓度最高点	1.2
4	非甲烷总烃	120 (使用溶剂汽油或其他混合烃类物质)	15 20 30 40	10 17 53 100	16 27 83 150	周界外浓度最高点	4.0

(2) 北京市《大气污染物综合排放标准》(DB11/501-2007)

北京市于 2007 年颁布了《大气污染物综合排放标准 (DB11/501-2007)》，于 2008 年 1 月实施。该标准规定了北京市固定污染源大气污染物排放控制要求。该标准适用于现有固定污染源的大气污染物排放控制，以及新、改、扩建项目的环境影响评价、设计、竣工验收及其建成后的的大气污染物排放控制。其中涉及了制鞋行业的 VOCs 排放控制。

该标准定义挥发性有机化合物为在 20℃ 条件下蒸气压大于或等于 0.01 kPa，或者特定适用条件下具有相应挥发性的全部有机化合物的统称。该标准规定了不同的 VOCs 控制指标：

a) 针对排气筒排放废气中的 VOCs 以及厂界环境空气中的 VOCs，以“非甲烷总烃”和几种特定的单项物质作为控制指标；

b) 针对包括逸散性排放在内的 VOCs 总量排放控制，以单位产品向环境中排放的有机溶剂质量作为控制指标。

该标准还规定了典型 VOCs 污染源的排放要求，如表 7-6 和表 7-7 所示。

表 7-6 一般污染源大气污染物排放限值

序号	污染物项目	大气污染物最高允许排放浓度 (mg/m ³)		与排气筒高度对应的大气污染物最高允许排放速率 (kg/h)					无组织排放监控点浓度限值 (mg/m ³)
		I 时段	II 时段	15m	20m	30m	40m	50m	
1	苯	12	8.0	0.36	0.61	2.1	3.5	5.4	0.10
2	甲苯	40	25	2.2	3.7	12	21	33	0.60
3	二甲苯	40	40	0.73	1.2	4.1	7.1	11	0.20
4	1,2-二氯乙烷	—	5.0	0.51	0.86	2.9	5.0	7.6	0.14
5	氯乙烯	36	10	0.55	0.92	3.1	5.3	8.1	0.15
6	氯甲烷	—	20	4.4	7.3	25	43	65	1.2
7	非甲烷总烃	120	80	6.3	10	35	61	95	2.0
8	其它 A 类物质 ^{*1}	—	20	—	—	—	—	—	X/50 ^{*3}
9	其它 B 类物质 ^{*2}	—	80	—	—	—	—	—	

^{*1} 其它 A 类物质是指根据 GBZ 2《工业场所有害因素职业接触限值》，工业场所空气中有毒物质容许浓度 TWA 值（8 小时时间加权平均容许浓度）或 MAC 值（最高容许浓度）小于 20 mg/m³ 的有机气态物质（表中已规定的污染物项目除外），涉及到本行业的污染物包括：二苯基甲烷二异氰酸酯。

^{*2} 其它 B 类物质是指根据 GBZ 2《工业场所有害因素职业接触限值》，工业场所空气中有毒物质容许浓度 TWA 值（8 小时时间加权平均容许浓度）或 MAC 值（最高容许浓度）大于等于 20 mg/m³ 的有机气态物质（表中已规定的

污染物项目除外），涉及到本行业的污染物包括：二氯甲烷、三氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、正己烷。
³
 * X 代表 GBZ 2《工业场所有害因素职业接触限值》中规定的工业场所空气中有毒物质容许浓度 TWA 值或 MAC 值。

典型 VOCs 污染源经工艺设备或车间排气筒排放的 VOCs 浓度以及总量排放限值应符合表 7-7 规定。

表 7-7 排气筒 VOCs 排放浓度与总量排放限值

污染源	污染物项目	最高允许排放浓度 (mg/m ³)		总量排放限值
		I 时段	II 时段	
制鞋与皮革制品加工	苯	1	1	—
	甲苯与二甲苯合计	30	15	
	非甲烷总烃	100	50	

表 7-8 典型排气筒 VOCs 排放浓度与总量排放限值

污染源	受控工艺设施	污染物项目
制鞋与皮革制品加工	贴合、烘干、涂饰工艺	苯、甲苯、二甲苯、非甲烷总烃
	磨皮、抛光等皮革表面处理工艺	颗粒物

(2) 福建省《制鞋工业大气污染物排放标准》(DB35/156-1996)

福建省针对制鞋工业的大气污染物排放制定了专门的地方标准,按企业建成年限和不同功能区域分别规定了制鞋工业企业的苯、甲苯、二甲苯共三种污染物的排放口最高允许排放速率和排放浓度限值。

表 7-9 苯、甲苯、二甲苯废气最高允许排放速率和浓度

污染物名称	排气筒高度 (m)	排放速率 (kg/h)		排放浓度 (mg/Nm ³)	
		一级	二级	一级	二级
苯	15	0.4	0.7	12	17
	20	0.8	1.4		
	30	1.8	3.6		
	40	3.3	6.7		
	50	5.1	10.3		
甲苯、二甲苯	15	0.5	0.9	40	60
	20	0.8	1.7		
	30	2.2	4.5		
	40	4.1	8.3		
	50	6.4	13.0		

表 7-10 苯、甲苯、二甲苯无组织排放厂界最高允许浓度

污染物名称	浓度限值 (mg/Nm ³)	
	一级	二级
苯	0.4	0.5
甲苯、二甲苯	1.0	1.3

(3) 厦门市大气污染物排放控制标准 (DB 35/323-1999)

一切企事业(包括制鞋工业)排放苯、甲苯、二甲苯等污染物,其最高允许排放速率和浓度限值,应符合下表规定。

表 7-11 苯、甲苯、二甲苯排放限值

污染物名称	排放浓度 (mg/Nm ³)	II 时段		
		排放速率 (kg/h)		
		排气筒高度 (m)	一级	二、三级
苯	12	15	禁排	0.4

		20		0.8
		30		1.8
		40		3.3
		50		5.1
甲苯 二甲苯	40	15	禁排	0.5
		20		0.8
		30		2.2
		40		4.1
		50		6.4

注：2）II时段指 1995 年 1 月 1 日起立项及建成投产的企业。

（4）香港相关法规

2007 年 4 月起生效的《空气污染管制（挥发性有机化合物）规例》，对受管制建筑漆料/涂料、印墨及六大类指定消费品（即空气清新剂、喷发胶、多用途润滑剂、地蜡清除剂、除虫剂和驱虫剂）的挥发性有机化合物含量实施最高限值，因为香港地区特点，没有对制鞋行业没有对挥发性有机化合物的排放量作出规定。

（5）台湾 VOCs 排放控制标准

台湾是合成革生产的重要地区，于 1997 年制订了《聚氨酯甲酸酯合成皮业挥发性有机化合物空气污染管制及排放标准》，1999 年和 2003 年作了两次修订，该标准具体规定了聚氨酯合成革工业的干法、湿法、印刷工艺流程的控制和排放标准。该标准的一些具体规定如下：

（1）对收集系统提出要求。

（2）规定了排放限值，但采用回收治理的 VOCs 也可以采用收集效率和排放浓度限值（排放浓度限值为 300ppm，以甲烷计，214mg/m³），或者排放削减率（大于 85%）。

（3）规定详细的记录、保存及申报要求。

7.2 其它环境标准

7.2.1 工作场所有害因素职业接触限值（GBZ2-2002）

表 7-12 工作场所空气中有毒物质容许浓度（mg/m³）

序号	中文名（CAS No.）	英文名	MAC	TWA	STEL
1	苯（皮）（71-43-2）	Benzene(skin)	—	6	10
2	甲苯（皮）（108-88-3）	Toluene(skin)	—	50	100
3	二甲苯（全部异构体）	Xylene(all isomers)	—	50	100
4	二苯基甲烷二异氰酸酯	Diphenylmethane diisocyanate	—	0.05	0.1
5	二氯甲烷	Dichloromethane	—	200	300*
6	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	—	7	15
7	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-trichloroethane	—	900	1350*
8	三氯乙烯	Trichloroethylene	—	30	60*
9	正己烷（皮）	n-Hexane(skin)	—	100	180
10	丙酮	Acetone	—	300	450
11	丁酮	Methyl ethyl ketone	—	300	600

注：（1）PC-TWA 时间加权平均容许浓度（8 小时）。
（2）PC-MAC 最高容许浓度，指在一个工作日内任何时间都不应超过的浓度。
（3）PC-STEL 短时间接触容许浓度（15 分钟）

7.2.2 产品环境标准

（2）《鞋和箱包用胶粘剂》（GB 19340-2003）

鞋和箱包用胶粘剂中有害物质的限量应符合表 7-13 的规定。

表 7-13 鞋和箱包用胶粘剂中有害物质限量

项目		指标
苯	≤	5.0 g/kg
甲苯+二甲苯	≤	200 g/kg
游离甲苯二异氰酸酯（聚氨酯胶粘剂测试本项目）	≤	10.0 g/kg
正己烷	≤	150 g/kg
二氯甲烷	卤代烃 ≤	50.0 g/kg
1, 2-二氯乙烷		
1, 1, 2-三氯乙烷		
三氯乙烯		
总挥发性有机物	≤	750 g/L

（2）《环境标志产品技术要求 胶粘剂》（HJ/T 220-2005）

鞋和箱包胶粘剂和处理剂中有害物限量应符合表 7-14 的规定。

表 7-14 鞋和箱包用胶粘剂和处理剂中有害物质限量值

项目		指标
苯	≤	0.1 g/kg
甲苯+二甲苯	≤	5 g/kg
游离甲苯二异氰酸酯（聚氨酯胶粘剂测试本项目）	≤	5 g/kg
正己烷	≤	100 g/kg
卤代烃（以二氯乙烷计）	≤	2 g/kg
总挥发性有机物	≤	750 g/L

（3）《环境标志产品技术要求 鞋类》（HJ/T 305-2006）

具体要求如下所示：

- 鞋类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；
- 鞋中禁止使用五氯苯酚（检出限值≤0.05 mg/kg）、可分解成致癌芳香胺的偶氮染料（检出限值≤20mg/kg）、氯代十烷、氯代十一烷、氯代十二烷、氯代十三烷；
- 鞋所用的橡胶制品不得含有亚硝胺类物质；
- 鞋中禁止使用聚氯乙烯材料（鞋外底中的再生聚氯乙烯除外）；
- 鞋用胶粘剂必须达到 HJ/T 220-2005 中对鞋胶的相关要求；
- 禁止在皮革类材料中使用蓝色素；
- 鞋中六价铬的含量应小于 10mg/kg；
- 鞋中不得人为添加砷、铅和镉等物质，可提取的这类物质的总含量应小于 10mg/kg；
- 产品使用的纺织品中可提取的甲醛含量应小于 75mg/kg；
- 鞋中可提取的甲醛含量应小于 150mg/kg。

7.3 本标准与主要国家、地区及国际组织同类标准的对比

本标准与国内相关现有污染物排放标准对比如表 7-15 和图 7-1 所示。可以看出本标准的污染控制因子更加全面，而排放限值也严于现有国家和地方排放标准。

表 7-15 标准对比情况

	苯	甲苯、二甲苯	二氯乙烷	非甲烷总烃
本标准现有企业	2	40	4	120
本标准新建企业	1	20	2	80
GB 16297-1996 新建企业	12	110	——	——
DB11/501-2007 II 时段	1	15	5	——
DB35/156-1996 一级	12	40	——	——
DB 35/323-1999	12	40	——	——
GB 21902-2008 新建	2	70	——	150

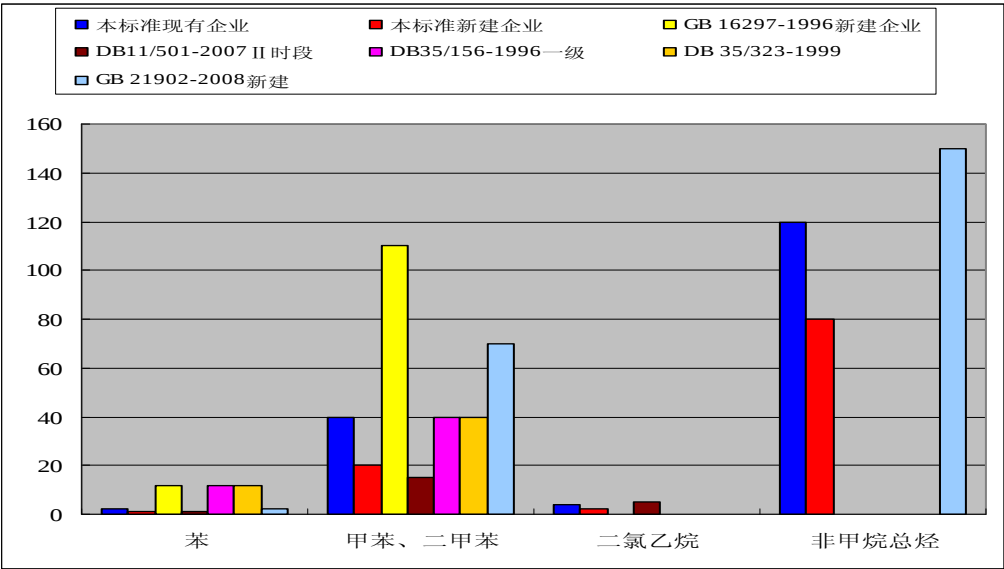


图 7-1 标准对比情况

8 实施本标准的环境效益及经济技术分析

8.1 实施本标准的环境（减排）效益

按 2008 年行业胶黏剂消耗量 29.5 万吨，行业污染治理设施运行现状计算，每年苯排放量 0.18 万吨；甲苯、二甲苯排放量 5 万吨。

当新标准实施后，现有企业每年苯排放量为 0.11 万吨，削减 0.07 万吨；甲苯、二甲苯排放量为 3.4 万吨，削减 1.6 万吨。

达到新建企业排放标准后，每年苯排放量为 0.06 万吨，削减 0.12 吨；甲苯、二甲苯排放量 2.1 万吨，削减 2.9 万吨。

8.2 实施本标准的技术经济分析

现有企业达到本标准第一阶段限值，环保投资（末端治理+原料替代）12.45 亿元；年运行费用为 1.4 亿元。

达到本标准第二阶段限值预计环保投资（末端治理+原料替代）13.19 亿元；年运行费用为 1.6 亿元。