

四氯乙烯干洗的环境影响与清洁生产

陈 军, 余文静, 郑 利, 周克萍
(苏州出入境检验检疫局, 江苏 苏州 215004)

摘要: 不良洗涤导致的污染问题作为衡量纺织品生命周期环境影响的重要指标不容忽视。作为对纺织品生命周期环境品质的补充和完善, 设定干洗纺织品上有害物质合理的最高容许限量, 实施干洗衣物中溶剂残留的控制, 对清洁生产和 ISO14000 环境管理体系的运行有着十分重要的指导意义。

关键词: 干洗; 四氯乙烯; 清洁生产

中图分类号: TS107 文献标识码: A 文章编号: 1002-221X(2003)03-0177-03

A review of environmental impact of dry cleaning with perchloroethylene and clean production

CHEN Jun, YU Wen-jing, ZHENG Li, ZHOU Ke-ping
(Suzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Suzhou 215004, China)

Abstract Environmental pollution caused by harmful cleaning process has been an important indicator to appraise environmental impact of fabrics life cycle and should not be ignored, which supplements and makes the environmental quality of textile product perfect to establish a reasonable maximum allowable limit for harmful substances caused by dry cleaning process and to comply with the control of solvent residue on dry-cleaned fabrics. It will be a guidance to the operation of clean production and ISO 14000 environmental management system.

Key words: Dry cleaning; Perchloroethylene; Clean production

随着绿色消费观念的普及, 注重绿色消费的倾向正影响着纺织品和成衣的设计、生产、消费、使用和最终处理各个领域^[1]。干洗过程作为高档服装产品生命周期的一个重要环节, 在纺织行业的环境质量管理体系影响要素控制中也应当体现出来^[2]。传统四氯乙烯(perchloroethylene, PCE 或 PERC)干洗所关注的设备、溶剂、衣物材质和清洗质量等服务要素, 已被以保护生态环境为宗旨的绿色营销概念所打破^[3]。根据干洗服务的清洁生产规范, 干洗溶剂和洗涤工艺过程的选择都要符合环境标准, 即干洗服装中不得含有对人体和环境造成损害的有毒有害物质, 不得存在潜在的、可能对人体或其他物体造成伤害的因素^[4]。为了实现干洗业的可持续发展, 开发应用更清洁的“环境无害技术”(environmental safety technologies, ESTs)是非常必要的。PCE 干洗剂的安全评价以及循环使用中的排放控制最终能否作为衡量干洗行业持续成长与繁荣的标准, 在很大程度上将取决于人们对纺织品生命周期释放的有害物质残留及其对健康危害的认识。

1 织物干洗的环境问题

正确客观地评估某个产品或服务对环境的影响的大小, 多年来一直是绿色消费倡导者努力的方向^[5]。因为符合生态标志的纺织品在使用过程中如果不能在产品生命周期进行有效的安全控制, 不仅对消费者的健康带来潜在的危害, 也因织物养护(如洗涤和熨烫整理)、废弃物回收过程释放了有害物质到环境中而有违绿色消费的初衷, 不符合生态工业对产品

生命周期内环境影响进行全面控制的要求。尽管环保法规在过去 20 年中已导致纺织行业的许多传统工艺发生了改变, 不良洗涤导致的污染问题作为衡量纺织品生命周期环境影响的重要指标仍不容忽视^[6]。

国外针对干洗剂和干洗衣物中可能含有的挥发性的有机污染物, 以及因环境作用而迁移并固着在纤维表面的残留形式进行了大量的研究, 发现干洗衣物中能够检出的挥发性有害物质残留主要是以 PCE 为代表的氯代烯烃同系物, 其中超过限量要求的干洗织物主要是干洗结束后或用聚乙烯包装袋密闭的衣物^[7]。由于纤维中残留的干洗溶剂会随着存放时间不断释放出来, 长期低剂量接触对从业人员和消费者的健康影响不容忽视^[8]。

1994 年的一项统计表明, 仅美国干洗业的 PCE 总用量达 6 800 万 kg 以上^[9]。在我国目前 90% 的干洗店也是使用这种基本溶剂, 对 PCE 不能充分地回收, 致使部分 PCE 在洗涤过程释放出来, 排放到空气、水或土壤中去。这些消耗臭氧层的化学物质(ozone decrease chemicals, ODCs)由于能够增加人们患皮炎和诱发皮肤癌的可能性, 因而早已被联合国《保护臭氧层维也纳公约》和《关于消耗臭氧层物质蒙特利尔议定书》列为禁止使用的化学物质^[10]。

尽管干洗业一直在寻找合适的 ODCs 替代品, 目前还没有一种理想的替代品可以部分地、完全地取代 PCE。干洗商们目前对干洗溶剂的选择很大程度上还是基于绿色产业的对策, 作为生态纺织绿色产品链的延伸概念, 其对指导绿色消费的象征意义可能多过实际的影响。PCE 干洗仍然面临着公众对其健康危害和环境影响的关注。

收稿日期: 2002-07-29; 修回日期: 2002-10-15

作者简介: 陈军(1965-), 男, 苏州人, 工程师, 从事生态产品检测和环境贸易政策研究。

2 PCE 干洗的溶剂残留对健康的危害

PCE 是一种挥发性很强的去脂有机溶剂, 微溶于水, 易溶于乙醚、乙醇等有机溶剂。在紫外线的照射下, 可产生光气, 同时在与水接触时, 可缓慢分解成三氯乙酸、氯化氢等。经常接触 PCE 会引起头昏、头痛、眼花、恶心和呕吐等多种症状, 急性吸入会表现出眼、鼻、喉、咽刺激性症状, 较长时间的暴露可能引起中枢神经系统、肝和肾损伤^[11~14]。有报道表明, 儿童对干洗剂中的高氯化物尤为敏感, 而干洗剂对男性性功能的影响也已得到了证实^[15]。美国的一项研究证实, 在人奶中发现了 PCE, 并且已经确认居住在干洗店附近儿童的视力问题可能与 PCE 有关^[16]。

设定干洗纺织品上有害物质合理的最高容许浓度, 对清洁生产(无公害生产工艺)和 ISO14000 环境管理体系的运行有着十分重要的指导意义, 对建立可靠的检测方法以及严格评定体系也是非常关键的。虽然研究人员尚未能提出有力的数据证实 PCE 的致癌性^[17], 职业健康与安全研究的专家还是建议将其作为潜在的致癌物来对待。国际癌症研究机构(IARC)已将 PCE 列为 2 A 致癌物^[18]。美国 EPA 最近公布的《清洁店替代技术评价》(CTSA), 也把 PCE 的使用与对癌症和神经毒性等健康问题的关注联系在一起^[19]。当然, 干洗业对此的看法则截然不同。由于干洗业的自律行为主导的专业环保标准面临来自各方的阻力, 加之人们对 PCE 这样的干洗溶剂危害性的认识不同, 干洗业目前还没有出现像 Öko-Text Standard 100、Eco-Text、MST、MUT、Clean Fashion、Tex-Proof 这样的生态纺织品标签来体现其客观公正。IFI 通过研究、分析、测试和政府公共关系这些努力在影响着干洗业未来的同时, 也竭力避免政府苛刻的环保法案强加给干洗商清洁 PCE 污染的额外责任。IFI 曾说服 EPA 将 PCE 从人类致癌物清单中剔除, 并通过法律诉讼迫使美国职业安全与健康管理局(OSHA)将 PCE 的排放量标准定为 169.5 mg/m^3 (25 ppm)^[19]。所以, 干洗业实现用户生态学所要求的服装绿色养护的无公害、无污染尚有很大距离, 这也正是作为第三方检测机构从事干洗剂残留和健康危害研究的推动因素。

一项对 PCE 干洗连锁店的研究显示, PCE 干洗完毕取出衣物之后, 在等待整熨、晾干整熨和整理包装时, 皆有超出安全限量的暴露^[20]。区域采样分析表明, 干洗溶剂储存区和废弃物储存区的暴露浓度较高。对人员的最大暴露则多发生在干洗结束取出衣物的时候, PCE 浓度从 $13.6 \sim 8\,814 \text{ mg/m}^3$ ($2 \sim 1\,300 \text{ ppm}$) 不等, 其差异主要来源于干洗设备的新旧、干洗流程与操作习惯、干洗衣物量和材质的不同。国外新型 PCE 干洗设备在干洗槽抽气口都配备有一个 PCE 蒸气检测装置, 其设定的有阈值质量浓度为 $2\,000 \text{ mg/m}^3$ (约 295 ppm), 当干洗槽内 PCE 蒸气浓度高于设定值时, 则无法开启干洗机门。在没有使用 PCE 侦测器的干洗装置上, 衣物上的残留浓度是否超标则全凭操作人员的经验和习惯。瞬间平均暴露浓度大多在 339 mg/m^3 (50 ppm) 以上。尤其是干洗连锁店, 干洗机每次的洗衣量几乎都是满载运转, 烘干、冷却都不够彻底, 开启干洗机取出的衣物

PCE 测量值多在几百 mg/m^3 以上。所以, 服装的绿色养护概念最终将主导消费的新潮流, 设定干洗纺织品上有害物质合理的最高容许限量必将成为大多数人的共识^[21]。

3 PCE 干洗的安全评估及残留控制

织物的养护作为一个典型的化学处理过程, 正随着绿色消费和环保贸易的发展, 面临前所未有的限制, 各国相继出台了一系列的环保法规, 通过对干洗店征收额外的溶剂税、环境排放许可费以及很高的保险费的做法, 鼓励干洗商实施溶剂再循环战略^[22]。例如, 美国的 Camp-Price 议案要求干洗商对洗衣业的环境影响承担更多的责任, 该议案通过减免税收的形式对购买不使用 PCE 或碳氢溶剂的干洗机免税 20%, 以此鼓励干洗商采用先进的洗涤技术。就干洗的绿色服务而言, 该法案的引进可能会带来该行业清洁生产最根本性的改变。针对这种情况, 一些企业和组织特别是美国、日本和欧盟的企业已经开始要求工商企业订立 ISO14000 环境标准内部进度计划。绿色产品内涵势必会从产品生产和使用各个方面进行约束和规范, 直至形成一整套适应绿色消费要求的绿色营销管理体系, 贯穿于纺织品的设计、生产、销售、使用、养护和处理过程中。

国际社会为解决环境问题已从经济、政治、法律等多方面采取了一系列办法, 其中一项重要的措施就是将贸易与环境直接挂钩, 通过限制对环境有害的产品、服务、技术等进出口达到环境保护的目的。国际贸易的市场准入门槛已由传统的数量限制转向品质限制、标准限制和安全承诺, 在可以预见的将来, 纺织品的货物贸易和服务贸易都不得不对如何满足 ISO14000 环境管理体系的要求, 以及各国依据 WTO 相关规则制定的环境标准。纺织品贸易也不会在满足生态纺织品环境标志和 ISO14000 环境管理体系认证之后就停止在市场准入方面的争论。随着服务贸易在全球经济所占比重的日益增大, 纺织品消费过程中的环境评价可能是下一个需要考虑的限制条件。除了在织物防污、防皱、防虫等功能性整理工艺的持续改进, 衣物养护过程的环境影响和安全健康因素是必须考虑的项目。

在 PCE 干洗剂未完成其使命的情况下, 实现干洗行业清洁生产的关键应在于如何满足清洁生产的干洗程序中对洗涤溶剂的使用、处理过程应符合生态化的要求, 即采用对环境无害或危害极小、有利于资源再生和回收利用的干洗溶剂和相关的添加剂。所谓绿色干洗就是在其营销过程中应提供对环境更为有利的服务内容。洗衣者必须考虑污垢分拣、洗涤工艺和洗涤剂使用几个主要因素, 根据送洗衣物的污垢类型、脏污程度、颜色和织物类型分类后, 采用相应的洗涤配方进行洗涤, 从时间、温度、化学剂和机械作用 4 个方面加以平衡, 在满足质量标准的前提下, 尽量使用较短的时间、较少的干洗剂、较少的能源、较少的化学剂(包括各类柔软剂、清洁剂和漂白剂)。

最新的 Öko-Text Standard 100 标准已将 pH 值、甲醛、可萃取重金属、杀虫剂、五氯苯酚(PCP)、禁用染料、色牢度、有机氯载体及挥发性物质释放纳入监控范围, 同时还规定产

品不得有发霉、高沸点汽油、鱼腥、芳香烃和香水等特殊气味,并且这个范围正在不断扩大^[23]。在干洗织物和干洗工艺过程控制尚无权威的皮肤毒性阈值出台前,干洗剂残留的安全限量是参照 Öko-Tex Standard 100 对织物中氯乙烯的残留规定(0.002 mg/kg)^[23]。目前发达国家采用的封闭式洗涤设备具备全自动冷凝回收和电脑自动识别系统,可将洗涤后残留在服装上的 PCE 全部回收,并通过分类杀菌抑制细菌再生。相比之下,国内干洗店尚普遍使用的开启式洗涤设备是以水作为冷凝媒介,它会在运行中向大气排放 PCE,其浓度高达 1 100~1 300 mg/m³ (8 000~9 000 ppm)。为此,国家环保总局已将这一产业的环保革命列入了 2002 年的环保计划中。

随着消费者自我保护意识的增强和法律法规的普及以及洗涤行业自身发展的需要,干洗业的行业行为必将逐步得到来自各方面标准的规范,其中环境因素将成为最重要的制约因素。大力推广全封闭环保型干洗机是国内干洗业的必然发展趋势,而尽早实施干洗衣物中干洗剂残留的检测正是对生态纺织品环境品质的补充和完善。应加快对非封闭性设备的改造,以使其达到环保的要求。不断开发、研制新型干洗溶剂和设备,使其达到安全、环保、健康和节能的要求。另外,尽快制定干洗衣物中挥发性有害物质残留的安全指标,开展干洗衣物中干洗剂残留的检测可以为生态纺织品环境影响评价(ISO14020)的全面实施提供参考,实现产品设计、生产、使用和废弃处置全过程的环境控制,不仅为卫生监测部门对作业现场毒物浓度的定期监测提供检测方法,也会引导企业自觉采取清洁生产工艺,提供对环境有益的产品和服务。

4 小结

随着人们对绿色纺织品内涵认识的不断深化,有关纺织品上某些环境毒物对人体健康和生态造成危害的讨论最终都会引起消费者的普遍关注,并在其消费方式上产生影响。正确评价干洗剂对人体的毒害作用,合理地设定干洗设备的挥发性有害物质排放标准以及在干洗衣物中的残留限量,是清洁生产和绿色消费的先决条件。随着生命周期评估技术渐趋成熟,纺织品贸易中环境标志认证将不限于 Öko-Tex Standard 100、Eco-Tex、MST、MUT 等生态纺织品标签,必将涵盖产品的整个生命周期。所以,顺应纺织品生命周期的“绿色”要求,依照 ISO 14000 规范完善纺织品生命周期的评价体系,积极开展干洗剂残留的控制研究是非常必要的。

参考文献:

- [1] Kuhre W L. ISO14020's Environmental Label Proliferation [J]. *Kyklos*, 1998, 47 (1): 53-65.
- [2] Zarrilli S. Eco-labeling and International Trade [M]. St. Martins Press, Inc. New York, 1997, 328-347.
- [3] Source Reduction Research Partnership. Source Reduction of Chlorinated Solvents, Dry Cleaning of Fabrics [R]. California Department of Toxic Substances Control, Alternative Technology Division, Sacramento, California, 1991.
- [4] Ohio EPA. Managing and Reducing Hazardous Wastes from Dry Cleaning [R]. Ohio Environmental Protection Agency, Division of Hazardous

Waste Management, Columbus, Ohio, 1993.

- [5] Jha V, Zarrilli S. "Eco-labeling Initiatives as Potential Barriers to Trade" in Life-Cycle Management and Trade [D]. OECD Publications, Paris, 1994, 64-73.
- [6] 杨建新, 刘晶茹. 生命周期评价方法焦点问题分析 [J]. *中国清洁生产*, 2000, 3 (1): 15-20.
- [7] Lee DaPra. 对美国洗衣业洗衣技术和环境问题的评价 [J]. *国际洗衣文摘*, 2000, 2: 13-16.
- [8] APCD. Inspector's Guidance Manual. Perchloroethylene Dry Cleaning, 40 CFR 63 Part. Ch. i (7-1-98 Edition) [R]. Stationary Sources Branch, Air Pollution Control Division, Denver, CO, 1998, 45-56.
- [9] U. S. EPA. Profile of the Dry Cleaning Industry, EPA 310-R-95-001 [R]. Office of enforcement and compliance assurance, Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1995.
- [10] U. S. EPA. Volatile Synthetic Organic Chemicals, Final Rule Fed Reg. 52: 13Q, 23690 [R]. Environmental Protection Agency, Washington, D. C., 1987.
- [11] 李岳恒. 四氯乙烯引起全身性皮疹和严重肝功能损害的调查 [J]. *中华劳动卫生职业病杂志*, 1994, 12 (1): 40-41.
- [12] 李森华. 四氯乙烯对洗衣工血清 EB 抗体含量的影响 [J]. *职业医学*, 1999, 25 (1): 25-27.
- [13] 钟桂普. 服装干洗业接触四氯乙烯的现况调查 [J]. *中华劳动卫生职业病杂志*, 1999, 19 (2): 94-95.
- [14] Solet D, Robis T, Sampaio S. Perchloroethylene exposure assessment among dry cleaning workers [J]. *Am Ind Hyg Assoc J*, 1990, 51: 566-574.
- [15] Quast CL, Fisher M G, Broughton A H. Site characterization/ risk assessment of tetrachloroethene (PCE) contaminated site [J]. *Textile Specialists*, 1995, 3: E19-22.
- [16] Schreiber J, Levin S. Improving Human Health Risk Assessment for Tetrachloroethene by Using Biomarkers and Neurobehavioral Testing in Diverse Residential Populations, EPA Grant Number: R827446 [D]. New York State Department of Health, New York, NY, 1999.
- [17] Ludwig R, Meister V, Roberts D, et al. Worker exposure to perchloroethylene in the commercial dry cleaning industry [J]. *Am Ind Hyg Assoc J*, 1983, 44: 600-605.
- [18] U. S. EPA. Perchloroethylene Dry Cleaners-background Information for Proposed Standards, EPA-450/3-79-029a [R]. U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 1980.
- [19] U. S. EPA. Control of Volatile Organic Emission From Perchloroethylene Dry Cleaning Systems, EPA-450/2-78-050 [R]. U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 1978.
- [20] 陈成裕. 国内干洗业作业四氯乙烯暴露现况 [J]. *洗衣世界*, 1999, 1 (5): 23-31.
- [21] Sylvia Ewing. 美国干洗业引进湿洗和其他无毒替代技术 [J]. *产业与环境*, 1999, 21 (3): 42-47.
- [22] ISO. Safety Requirements for Dry-cleaning Machines Using Perchloroethylene, ISO 8230: 1997 (E); International Standard Organization, London, UK, 1997.
- [23] International Association for Research and Testing in the Field Ecology. Öko-Tex Standard 100 (2000) [R]. Vienna, Austria, 2000.