

《含铬皮革废料污染控制技术规范 (征求意见稿)》编制说明

2021年12月

项目名称：含铬皮革废料污染控制技术规范

承担单位：中国皮革制鞋研究院有限公司

中国环境科学研究院

中国皮革协会

四川大学

生态环境部环境标准研究所技术管理负责人：姚芝茂

1 标准制定的必要性、制定原则与技术路线

1.1 必要性分析

制革加工中，在鞣制及切削过程的多次修边、削匀和磨革等机械加工过程均会产生含铬皮革废料。我国制革工业每年产生的皮革固体废物中，相当一部分为含铬皮革废料。含铬皮革废料规范利用处置已成为促进皮革工业持续健康发展的重要内容。

含铬皮革废料的主要成分包括胶原蛋白（约占总重量的 95%）和氧化铬（约占总重量的 2%~4%），其中，胶原蛋白是生产工业明胶、工业蛋白、含铬蛋白复鞣剂、再生革、植绒粉等产品的绝佳原料，“铬”可被回用于含铬复鞣剂，重新用于制革生产，从而减少铬资源的使用消耗，并减少环境污染。含铬皮革废料的再生利用技术相对成熟，且市场需求旺盛，能够满足“减量化、资源化和无害化”原则。

根据《国家危险废物名录（2021 年版）》（以下简称《名录》），皮革、毛皮鞣制及切削过程产生的含铬废碎料属于危险废物。同时，《名录》明确部分含铬皮革废碎料在特定环节满足相应豁免条件时，可以按照豁免内容的规定实行豁免管理。

由于现阶段针对含铬皮革废料无害化利用处置缺乏系统的研究，含铬皮革废料利用处置过程中的环境风险特征不明，其利用处置缺乏科学有效的污染控制依据。

因此，有必要制定本标准为含铬皮革废料的环境管理提供依据，指导相关单位规范利用和处置含铬皮革废料，避免污染转移或二次污染的产生，提升整个皮革行业的环境管理水平。

1.2 制定原则

本标准制定工作遵循以下原则：

- （1）科学合理原则：坚持问题导向、目标结果导向，注重相关措施的合规、科学、合理性；
- （2）因地制宜原则：借鉴国外先进经验，并与我国实际情况相结合；
- （3）注重实效原则：系统梳理现有标准与法规政策体系，做好相互衔接，力争实现协同高效。

1.3 采用的方法

编制组采用了资料调研、现场调查和专家咨询等相结合的方法制定本标准。

（1）文献调研

通过查阅相关资料，了解国内外含铬皮革废料环境管理政策，利用处置现状及相关标准政策，分析含铬皮革废料利用处置趋势，并结合我国的国情借鉴采纳。

(2) 现场调查

现场调查我国典型制革集聚区含铬皮革废料利用和处置体系、资源化利用技术应用现状和污染物排放水平，针对企业建设、运行过程中存在的问题进行归纳总结，并提出本标准制定的工作建议。

(3) 专家研讨

标准制定过程中，通过专家研讨会确定研究的内容、方法和技术路线，并定期召开阶段性专家研讨会，吸收专家针对研究中存在问题的建议，确保标准的研究更具科学性。

1.4 技术路线

本标准制定的技术路线如图 1 所示。

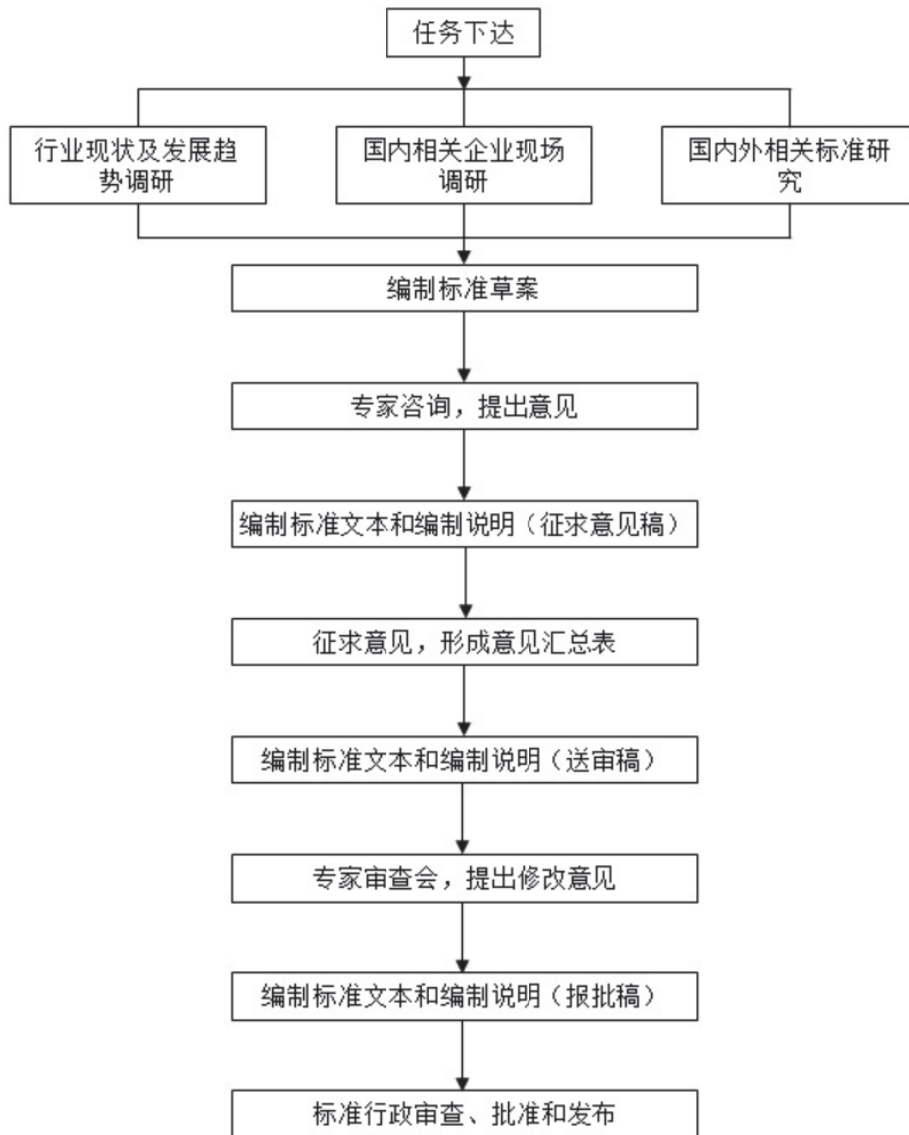


图 1 技术路线图

2 主要工作过程

2014年4月，成立标准编制组。

2014年4月~10月，收集相关资料，考察、调研国内制革行业，编写标准开题报告和标准初稿。

2014年10月27日，召开专家座谈会，审议标准开题报告和标准初稿。

2014年11月~2018年2月，广泛调研、考察，与相关方沟通，按照要求修改完善标准开题报告和标准初稿。

2018年3月6日，召开标准编制研讨会，确定标准适用范围，完善开题报告和标准初稿。

2018年4月13日，召开开题论证会，与会专家经过审议，提出了相应的修改建议，最终一致通过并同意该项目开题。

2018年4月~2020年4月，编制组根据开题论证会的修改建议，对行业开展了调研和分析，编制了标准征求意见稿及编制说明。

2020年12月8日，召开征求意见稿技术审查会，专家组一致建议将标准名称修改为《含铬皮革废料污染控制技术规范》，相应调整标准适用范围并完善主要技术内容。

2021年6月9日，编制组通过函审的方式征集了部分专家意见，再次对征求意见稿及编制说明进行完善。

2021年7月8日，编制组召集有关行业专家对拟提交的征求意见稿及编制说明进行了研讨，进一步明确了有关技术内容。

2021年12月24日，再次召开征求意见稿技术审查会，与会专家一致同意标准征求意见稿通过审查，并建议修改完善标准文本后尽快启动征求意见工作。

3 标准的主要内容及说明

3.1 标准的主要内容

本标准主要内容包括适用范围，规范性引用文件，术语定义，总体要求，收集、贮存、转移污染控制技术要求，利用和处置污染控制技术要求，环境和污染物监测要求，环境管理要求。

3.2 适用范围

本标准适用于含铬皮革废料收集、贮存、转移、利用和处置过程的污染控制，可作为与含铬皮革废料利用和处置有关建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收、排污许可管理、清洁生产审核和碳排放核算等的技术依据。

3.3 规范性引用文件

在本章中列出了在本标准引用的主要法律、法规以及现行的国家标准、行业标准和规范等。

3.4 术语和定义

在本章中参照国家相关法规、标准，对含铬皮革废料、绝干样品 2 个术语作出了定义和说明。

3.5 总体要求

本部分基于已有的标准、规范及相关政策要求，对含铬皮革废料利用处置企业的工艺技术选择、运行管理等方面提出了若干基本的管理要求。

考虑到含铬皮革废料的危险废物属性，提出含铬皮革废料及其利用产物不得用于食品、药品、饲料等可能进入食物链的用途。

3.6 收集、贮存和转移污染控制技术要求

本部分除一些原则性条款外，考虑到后续再生利用过程的需要，提出按工序来源分类收集并包装后转移至集中贮存区域，按照《危险废物贮存污染控制标准》（GB 18597）要求进行管理，并按照有关规定设置标识等相关要求。

由于含铬皮革废料以边角碎料和革屑为主，对转移含铬皮革废料的车辆提出了要具有防雨雪、防渗漏和防遗撒等功能性要求。此外，在转移含铬皮革废料时，还提出应按照《危险废物转移管理办法》的有关规定填写、运行危险废物转移联单，并选择适宜路线，尽量避开办公区和生活区，以及水源地和名胜古迹等敏感地点，以降低对人体和环境可能产生的危害。同时，在中转、装卸含铬皮革废料时，也要求在隔离区域内进行操作，并加强对工作人员的培训，且应配备适当的个人防护装备。

3.7 利用和处置污染控制技术要求

本部分规定了含铬皮革废料利用处置相关污染控制技术要求。当前，含铬皮革废料根据产生工序的不同，其综合利用方式主要包括用于生产工业明胶、工业蛋白、含铬蛋白复鞣剂、再生革、植绒粉等，其处置方式有焚烧和填埋等。

在含铬皮革废料的综合利用过程中，控制铬元素的潜在污染是污染控制的关键。根据铬元素的转移方式，综合利用产物可分为以下两种情况：（1）再生革、植绒粉：对含铬皮革废料的加工方式主要采用物理方法，铬元素不发生化学转移，绝大多数依然保留在综合利用产物中，可能产生微量的废水及粉尘；（2）工业明胶、工业蛋白、含铬蛋白复鞣剂：对含铬皮革废料的加工方式主要采用化学或酶水解等，一部分铬元素在综合利用产物中，另一部分铬元素则会进入废水和固体废物中。由此分析，对于含铬皮革废料综合利用过程污染的控制

制需要考虑两个方面：(1)综合利用产物中铬元素，重点控制危害较大的六价铬(Cr(VI))；
(2)利用过程中产生的含铬废水、固体废物等，需关注全部铬元素。

首先，考虑到含铬皮革废料综合利用产物可能存在的 Cr(VI) 风险。目前，标准中列出的几类综合利用产物的产品质量标准并不完善，且未明确针对 Cr(VI) 提出限值要求。因此，为严控潜在环境风险，本部分提出了对经含铬皮革废料综合利用得到的产物中 Cr(VI) 的含量应低于 3mg/kg 的要求，综合利用产物符合 GB 34330 有关要求的，可不作为固体废物管理。2010 年，德国要求采用皮革生产、并与皮肤长期接触的消费品中 Cr(VI) 含量不得超过 3mg/kg；2014 年，欧盟委员会在对 REACH 法规附件 17 的修订中也将皮革制品中的 Cr(VI) 含量限制在 3mg/kg 以下；生态皮革标准 Leather standard by OEKO-TEX 中也规定了 Cr(VI) 含量不得超过 3mg/kg。

为进一步确认限值要求的合理性，编制组对 Cr(VI) 进行了风险评估。研究表明，Cr(VI) 的 NOAEL（无可见不良作用剂量）为 1 mg/kg 体重，其主要暴露途径有经呼吸道吸入、经消化道吸收和经皮肤接触吸收等。本标准涉及的含铬皮革废料综合利用产物中的 Cr(VI) 为固定态，以经消化道和皮肤接触吸收为主。有研究证明，Cr(VI) 经消化道的吸收率大约为 1.2%，在浓度为 22 mg/L 的 Cr(VI) 水溶液中，经皮肤的吸收速率为 15 mg/cm²·h。假定以综合利用产物在食品和化妆品中应用分别经消化道和皮肤接触被全部吸收为例，计算当 Cr(VI) 吸收量达到 NOAEL 值时，综合利用产物中 Cr(VI) 的含量。

假定一个体重为 60 kg 的成年人，每天手部和面部（暴露面积约为 1500 cm²）使用的化妆品的总量为 10 g，其中胶原蛋白含量为 1%，那么经皮肤接触达到 NOAEL 值的情况下，胶原蛋白中 Cr(VI) 的含量应为 6×10⁵ mg/kg，计算过程如下：

$$\begin{aligned} \text{化妆品中 Cr(VI) 被全部吸收需要的暴露时间} &= \frac{\text{化妆品中 Cr(VI) 总量}}{\text{Cr(VI) 经皮肤吸收速率} \times \text{暴露面积}} \\ \text{NOAEL} &= \frac{\text{暴露面积} \times \text{Cr(VI) 经皮肤吸收速率} \times \text{化妆品中 Cr(VI) 被全部吸收需要的暴露时间}}{\text{体重}} = \frac{\text{化妆品中 Cr(VI) 总量}}{\text{体重}} \\ \text{胶原蛋白中 Cr(VI) 的含量} &= \frac{\text{NOAEL} \times \text{体重}}{\text{化妆品用量} \times \text{胶原蛋白含量}} = \frac{1 \times 60}{10 \times 10^{-3} \times 1\%} = 6 \times 10^5 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

中国营养学会发布的《中国居民膳食指南科学研究报告》(2021 版) 建议，成年人每天摄入的鱼、禽、蛋、瘦肉及奶制品等蛋白质类食物最多为 0.5 kg，假定一个体重为 60 kg 的成年人每天摄入的蛋白质全部为经含铬皮革废料综合利用所得的产物，那么经消化道吸收达到 NOAEL 值时，综合利用产物中 Cr(VI) 的含量应为 10×10³ mg/kg，计算过程如下：

$$\text{NOAEL} = \frac{\text{成年人每天摄入的综合利用产物的量} \times \text{Cr(VI) 含量} \times \text{Cr(VI) 经消化道吸收率}}{\text{体重}}$$

$$\text{综合利用产物中 Cr (VI) 的含量} = \frac{\text{NOAEL} \times \text{体重}}{\text{成年人每天摄入的综合利用产物的量} \times \text{Cr(VI)经消化道吸收率}} = \frac{1 \times 60}{0.5 \times 1.2\%} = 10 \times 10^3 \text{mg/kg}$$

综上，当含铬皮革废料综合利用产物中 Cr (VI) 经消化道和皮肤接触吸收达到 NOAEL 值时，其 Cr (VI) 含量远远大于本标准规定的限值要求 (3 mg/kg)。因此，含铬皮革废料综合利用产物中的 Cr (VI) 含量在满足本标准限值要求下，即使经口摄入，或者经皮肤接触吸收都不会对人体造成不良影响。且在本标准总体要求中已明确要求含铬皮革废料及其处理产物不应用于食品、药品、饲料等可能进入食物链的用途。总体来看，含铬皮革废料综合利用产物中的 Cr (VI) 风险较低。

其次，本部分对含铬皮革废料利用过程产生的其他废水建议优先进行循环使用，含铬皮革废料脱铬过程产生的含铬废水要求单独收集，废水经处理后直接向环境排放的，要求符合 GB 8978 的规定限值。

此外，本部分对于含铬皮革废料利用和处置过程可能产生的废气及噪声等环境污染物提出了相应的污染控制要求。

最后，本部分对含铬皮革废料直接用于焚烧或填埋或其处理后未能利用的固体废物采用焚烧和填埋处置时，提出了应符合相关国家标准的要求。

同时，对在含铬皮革废料利用、处置过程中，因装卸、设备故障及检修等原因造成撒落的含铬皮革废料要求及时收集，并返回含铬皮革废料贮存设施或利用、处置工艺过程。

3.8 环境和污染物监测要求

本部分根据含铬皮革废料的类型和利用处置工艺，规定了废水、废气、噪声排放及固体废物利用处置过程中应执行的采样和监测要求。

3.9 环境管理要求

本部分规定了含铬皮革废料利用和处置设施所有者的环境管理要求，具体包括：应急预案制度、培训制度、记录制度、资料保存制度等，以确保全过程的污染控制。

4 实施本标准的环境效益和技术经济分析

本标准规定了含铬皮革废料在收集、贮存、转移、利用和处置过程中的污染控制及监测制度要求，可作为有关项目的环境影响评价、设计、验收及建成后运行与管理的技术依据。

本标准中的含铬皮革废料利用和处置技术为国内已实际应用的技术，是相对成熟、可靠、环境风险可控的工艺技术。本标准的制定，一方面可以“堵”住含铬皮革废料非法滥用的漏洞，另一方面也可以“疏”通其合理的资源化利用途径，“堵”、“疏”结合解决行业发展的痛点。

此外，鉴于工业明胶和工业胶原蛋白粉具有的广泛用途，美国及欧洲等缺乏生产工业明胶及工业胶原蛋白粉的原料，需要从中国进口大量的工业明胶、工业胶原蛋白粉及其产品，国际市场前景广阔。若将我国每年产生的含铬皮革废料全部进行资源化利用，预计会取得较好的经济效益。