
纺织品中重金属残留及其检测标准

Residues of Heavy Metals in Textiles and the Detection Standards

摘要：从5个方面对纺织品中的重金属残留及其检测进行论述：纺织品中可能残留的重金属类别及危害性、来源、限定、国内外检验标准的比较分析。最后，对我国纺织品中重金属残留总量检测标准的建立健全做出了展望。

关键词：纺织品；重金属；残留；标准

Abstract: The residues and detection of heavy metals in textiles were outlined from several aspects as following, the categories of possible residual harmful heavy metals, hazards, sources, the limitations set, as well as comparison and analysis of detection standards at home and abroad. Finally, Chinese standard for detection of total metals in textiles was expected to be established and improved.

Keywords: textiles; heavy metals; residue; standard

我国生态纺织品技术要求 GB/T 18885—2009 增加了“金属附件禁止使用铅和铅合金”的限制^[1]，2009 版 OEKO-TEX² Standard 100^[2]新增了对总铅和总镉含量的限定，以及 2008 年美国《消费品安全改进法案》（CPSIA）^[3]对儿童产品中总铅含量做出了严格的规定。随着以上规定的出台，纺织品的重金属残留再一次进入人们的视野。质量控制、故障诊断、投诉调查、纺织品研发工作、卫生监察等都需要对纺织品中重金属的含量进行测定^[4-5]。

1 纺织品中残留重金属类别及其危害性

化学上根据金属的密度把金属分成重金属和轻金属，常把密度大于 5 g/cm³ 的金属称为重金属（heavy metal），如：金、银、铜、铅、锌、镍、钴、铬、汞、

镉等大约 45 种。环境污染方面所说的重金属是指汞、镉、铅、铬以及类金属砷等生物毒性显著的重金属。

当含量小于人体体重 0.01% 时，某些重金属如锌和铜是人体所需要的微量元素，铬、汞、钴等元素在一定剂量内对人体也起着重要的作用，但当它们的浓度在体内积蓄到一定阈值时，就会对人体产生毒性甚至危及生命。流行病学资料显示，砷、铬、镉、镍具有致癌性，锑、钴可能致癌^[6]，此种情况对儿童尤为严重，因为儿童对重金属有较强的消化吸收能力^[7,8]。

纺织品中的易挥发金属如汞可经空气通过呼吸道进入人体；由于汗液或湿度的作用，部分游离重金属和金属络合染料也会被人体皮肤吸收而危害人体健康，这些金属一旦被人体吸收，较容易积累在肝、骨骼、肾、心脏及脑中，引起人的头痛、头晕、失眠、健忘、神经错乱、关节疼痛、结石、癌症（如肝癌、胃癌、肠癌、膀胱癌、乳腺癌、前列腺癌及乌脚病和畸形儿）等，尤其对消化系统、泌尿系统、脏器、皮肤、骨骼、神经系统破坏极为严重。表 1 对纺织品中可能残留的重金属类别及其危害性进行了归纳^[6-12]。

表 1 纺织品中可能超标的重金属及其危害

重金属	重金属超标时的危害
铅(Pb)	损坏人的中枢神经（特别是儿童）、肾及免疫系统；潜在致癌。
汞(Hg)	进入人体后大量沉入肝脏，对肾脏损伤，可造成肾小管上皮细胞坏死；造成大脑及中枢神经的损伤；可能致癌。
铬(Cr)	可致肺癌、鼻癌；引发血液疾病、肝肾损伤。
砷(As)	能伤害中枢神经系统；引起心脏血管功能紊乱；使肠胃功能紊乱。
镉(Cd)	加速骨骼钙质流失，引发骨折或变形；引起肾小管损伤，出现糖尿病，直至肾衰竭；引起肺部疾病、甚至肺癌；引起心脑血管疾病。
钴(Co)	可能引起肺癌；对呼吸系统、眼、皮肤、心脏等器官造成不良影响。
锑(Sb)	可引起肺癌；对皮肤有放射性损伤。
锌(Zn)	过量时减弱人体免疫功能，影响铁の利用，并可造成胆固醇代谢紊乱，甚至诱发癌症。
镍(Ni)	对人皮肤粘膜和呼吸道有刺激作用，可引起皮炎和气管炎，甚至发生肺炎；在肾、脾、肝中具有积存作用，可诱发鼻咽癌和肺癌。
铜(Cu)	过量时引发贫血，对肝肾、胃肠伤害极大。

2 纺织品中重金属来源

在纺织品原料、生产或使用过程中的任一环节都可能引入重金属（详见图 1），其中仅少量由天然纤维从土壤中吸收或食物中吸收引入^[13]，大部分来源于纺织品后加工期，尤其织物加工过程中使用的某些染料和助剂，如各种金属络合染料、媒介染料、酞菁结构染料、固色剂、催化剂、阻燃剂、后整理剂等以及用于软化硬水、退浆精练、漂白、印花等工序的各种金属络合剂等，部分防霉抗菌防臭织物用 Hg、Cr 和 Cu 等处理也会带来重金属污染。

纺织纤维原料的种植和制造

纺织纤维加工过程

染料本身及其加工

纺织纤维加工中

的辅助化学药剂

染料本身

金属络合直接染料

染料加工中带入

金属络合活性染料

酸性金属络合染料

中性络合染料

防水、防油剂

抗菌防臭剂

固色剂

媒染剂

阻燃剂

服装加工：服装辅料如纽扣、拉链及塑料制品等

图 1 纺织品中残留重金属的来源

纺织及相关工业如对重金属处理不当，将引起环境污染，对人体健康造成伤害^[10,14-15]。对于 GB/T 18885—2009 以及国际环保纺织协会国际生态纺织品标

准 OEKO-TEX[®] Standard 100—2010 限定的重金属元素，可以从纺织纤维原料的生产、纺织纤维制品加工等方面分析其具体的来源，见表 2。^[4-5, 16-18]

表 2 生态纺织品规范中限定重金属来源分析

重金属	限定重金属来源
锑 (Sb)	阻燃剂
砷 (As)	植物纤维生长过程
铅 (Pb)	涂料、植物纤维生长过程、服装辅料
镉 (Cd)	涂料、植物纤维生长过程、服装辅料
铬 (Cr)	染料、氧化剂、防霉抗菌剂、媒染剂
钴 (Co)	催化剂、染料、抗菌剂
铜 (Cu)	染料、抗菌剂、固色剂、媒染剂、服装辅料； 动物纤维生长过程
镍 (Ni)	服装辅料、媒染剂
汞 (Hg)	植物纤维生长过程、定位剂
锌 (Zn)	抗菌剂

3 重金属残留量的限定

自上世纪 80 年代以来，纺织业带来的重金属残留问题便受到各国政府的高度重视，尤其在工业发达国家，纺织品的研究已从传统的理化分析转向与环境生态和安全卫生相关的微量分析领域。各国相继做出了有关纺织品上的重金属限量控制规定。

我国生态纺织品技术要求 GB/T 18885—2009 以及国际环保纺织协会国际生态纺织品技术要求 OEKO-TEX[®] Standard 100—2010^[19]对纺织品中可能对人体健康引起伤害的可萃取重金属进行了限量，OEKO-TEX[®] Standard 100—2010 还对铅和镉的总量进行了限定和详细说明（见表 3）。

表 3 相关生态纺织品规范对重金属的限量

项目		产品分类及其限量/(mg/kg)			
		I 婴幼儿用品	II 直接接触 皮肤用品	III 非直接接触 皮肤用品	IV 装饰材料
可萃取 重金属 ¹ ≤	锑(Sb)	30.0	30.0	30.0	—
	砷(As)	0.2	1.0	1.0	1.0
	铅(Pb) ²	0.2	1.0 ³	1.0 ³	1.0 ³
	镉(Cd)	0.1	0.1	0.1	0.1
	铬(Cr)	1.0	2.0	2.0	2.0
	六价铬 [Cr(VI)]	低于检出限 ⁴			
	钴(Co)	1.0	4.0	4.0	4.0
	铜(Cu)	25.0 ³	50.0 ³	50.0 ³	50.0 ³
	镍(Ni)	1.0	4.0	4.0	4.0
汞(Hg)	0.02	0.02	0.02	0.02	
重金属 总量 ² ≤	铅(Pb) ⁵	45.0	90.0	90.0	90.0
	镉(Cd)	50.0	100.0	100.0	100.0

¹ GB/T 18885-2009 和 OEKO-TEX² Standard 100-2010 对可萃取重金属做了相同的限量。

² OEKO-TEX² Standard 100-2010 对重金属铅和镉做了总量限定，GB/T 18885-2009 对重金属铅作了“金属附件禁止使用铅和铅合金”的注解。

³ 对无机材料制成的附件不要求。

⁴ Cr(VI) 的合格限量值为 0.5 mg/kg。

⁵ OEKO-TEX² Standard 100-2010 对于生态纺织品中金属附件总铅含量做阶段性限定，2010 年 7 月 31 日前，I 类产品：200 mg/kg，II、III、IV 类产品：300 mg/kg；之后到 2011 年 3 月 31 日之间，I 类产品：90.0 mg/kg。

4 检测标准比较

重金属的残留检测在环境检测、医药、食品、化妆品等领域一直受到人们的普遍重视。其相应的仪器分析水平和样品的前处理技术都已经比较完善。

纺织品中重金属残留分析经历了一个由重金属总量测定拓展到可溶态重金属（通过盐酸浸提出来的重金属）、可萃取重金属（通过人造酸性汗液萃取的重金属）分析的过程。目前，测定方法有等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）^[5, 20, 21]、原子吸收光谱法（AAS）^[4, 21, 22]、原子荧光光谱法（AFS）^[23]、比色法^[4, 14, 24]等，涉

及的方法标准主要有:BS 6810-1:1987、BS 6810-2:2005、BS 6648:1986、OEKO-TEX² Standard 200—2010、GB/T 17593—2006, 标准间的比较分析见表 4。其中, BS 6810-2:2005 规定:当测试低含量汞 (<0.5 ppm) 时, 不推荐采用该标准规定的原子发射光谱法, 宜采用氢化物发生法等方法; 六价铬不宜以原子发射光谱法测试, 宜采用 BS 6810-1:1987 中比色光谱法。BS 6810-1:1987 中规定汞含量测定采用冷原子发生器原子吸收分光光度法 (Cold-vapor Atomic Absorption Spectroscopy)。

表 4 纺织品中重金属标准测定方法比较

标准	测定金属形式		前处理形式	前处理条件	测试仪器
BS 6810-2:2005	可溶性金属	所有金属(除 Cr 外)	0.07 mol/L 盐酸萃取	0.07 mol/L 盐酸, 调节 pH 值 ≤ 1.5(羊毛或聚酰胺), 振荡 1 h。	ICP-AES
	总金属量	所有金属	湿法灰化	BS 6648	
		所有金属(除 Hg 外)	干法灰化	马弗炉中, 温度低于 450°C, 直至灰化。	
BS 6810-1:1987	可溶性金属	所有金属(除 Cr 外)	0.07 mol/L 盐酸萃取	0.07 mol/L 盐酸, 调节 pH 值 ≤ 1.5(羊毛或聚酰胺), 振荡 1 h。	AAS 比色法
		可溶性铬	0.05 mol/L 四硼酸二钠溶液萃取	0.05 mol/L 四硼酸二钠(Na ₂ B ₄ O ₇)溶液(pH= 9.2), (40±2) °C下振荡 30 min。	比色法
	重金属总量	所有金属	湿法灰化	BS 6648	AAS 比色法
		所有金属(除 Hg 外)	干法灰化	马弗炉中, 温度低于 450°C, 直至灰化。	
OEKO-TEX ² Standard 200-2010	重金属总量	Pb、Cd	湿法消解	酸	AAS
	可萃取金属	所有金属	人造酸性汗液提取	ISO 105-E04(测试液 II)规定的人造酸性汗液	ICP-AES 比色法
	六价铬	Cr(VI)	人造酸性汗液提取	人造酸性汗液	比色法

GB/T 17593	可萃取重金属(除六价铬)	Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Sb、Zn	人造酸性汗液提取	人造酸性汗液(37±2)℃水浴,振荡 60 min。	AAS
		As、Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Sb		ICP-AES	
	可萃取六价铬	Cr(VI)		人造酸性汗液(37±2)℃水浴,振荡 60 min。用二苯基碳酰二肼显色。	比色法
	可萃取砷、汞	As、Hg		人造酸性汗液(37±2)℃水浴,振荡(60±5)min。将其转化为适宜价态,再加入硼氢化钾还原测试。	AFS

5 重金属残留检测方法标准的发展

英国在纺织品中重金属残留量测定分析方面起步较早。1986年英国率先颁布了纺织品中重金属总量的湿法灰化标准方法 BS 6648, 截至目前依然被使用; 1987年又颁布了重金属分析标准 BS 6810, 该标准将可溶性重金属和重金属总量同时纳入检测范围, 并于 2005 年将原标准中的两种仪器测试方法从 1987 年的原子吸收光谱法(AAS)和比色法拓展到包含等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)在内的三种仪器测试方法。但是, 英国纺织品标准中可溶性重金属前处理条件(即将试样通过盐酸浸提)的出发点与目前评价生态纺织品时所采用的重金属控制概念有较大的不同, 其浸提条件更侧重于化学分析的客观性而有别于纺织品实际的衣着环境, 因而在具体评价某一纺织品的品质特性时与通用的纺织品品质检验脱节。

1992年, 国际环保纺织协会发布第1版生态纺织品技术要求——OEKO-TEX[®] Standard 100, 并于同年发布对应的第1版测试程序——OEKO-TEX[®] Standard 200。经过近20年的不断修订完善, 该系列标准重金属残留越来越基于特定条件或环境要求而设计, 以考核产品安全性能为宗旨。从1992版到2010年版, OEKO-TEX[®] Standard 100和OEKO-TEX[®] Standard 200, 限定范围从最初的可萃取重金属拓展到包含总铅、总镉, 可萃取六价铬前处理条件由0.5%碳酸钠溶液修改为与其它重金属萃取条件一样, 即采用人造酸性汗液为提取介质。但是, 一直

以来, OEKO-TEX² Standard 200 作为测试程序仅就萃取条件、测试用仪器作了粗略规定, 缺乏具体分析步骤的描述。

我国于 1998 年颁布第一版 GB/T 17593—1998 《纺织品 重金属离子检测方法 原子吸收分光光度法》, 此版标准有机结合了当时 OEKO-TEX 标准的萃取条件和 BS: 6810 的测定方法, 对可萃取重金属和重金属总量测定都做了比较详细的规定。由于测试技术的发展进步, 2006 年, 我国对该标准进行了修订, 根据不同金属性质以及相对应的仪器方法将标准分为 4 个部分, 即第 1 部分: 原子吸收分光光度法; 第 2 部分: 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 第 3 部分: 六价铬 分光光度法; 第 4 部分: 砷、汞 原子荧光分光光度法。但由于修订过程中重金属总量部分删除, 导致我国目前只有可萃取重金属的标准测试方法, 而缺乏重金属总量的标准测试方法。

6 结束语

目前, 有害重金属检测是国内外生态纺织品常规监控项目之一。随着绿色消费观念的普及, 国内外对纺织品的安全卫生性能日益重视, 生态纺织品越来越成为市场的主流, 对纺织品进行重金属残留量分析也将越来越受到人们的重视。各国生态纺织品规范对部分重金属总量的限定, 将推动我国纺织品中重金属总量测试标准的建立健全。

参考文献

- [1] GB/T 18885—2009 生态纺织品技术要求[S].
- [2] OEKO-TEX² Standard 100—2009 General and special conditions[S].
- [3] Consumer Product Safety Commission. Consumer Product Safety Improvement Act of 2008[G]. 2008, 122: 3016.

-
- [4] BS 6810-1: 1987 Determination of metals in textiles - Part 1: Analysis by absorption and colorimetric spectroscopy[S].
- [5] BS 6810-2: 2005 Determination of metals in textiles - Part 2: Analysis by atomic emission spectroscopy[S].
- [6] Richard B. Hayes. The carcinogenicity of metals in humans[J]. Cancer Causes and Control, 1997, 8: 371-385.
- [7] 陈荣圻, 王建平. 禁用染料及其代用[M]. 第二版. 北京: 中国纺织出版社, 1998, 14.
- [8] Lars J?rup. Hazards of heavy metal contamination[J]. British Medical Bulletin, 2003, 68: 167-182.
- [9] 李丽霞, 麦有定, 陈厚勇. 纺织品中金属残留及其检测方法浅析[J]. 印染, 1998, 24(5): 38-39.
- [10] 陈荣圻. 绿色纺织品及其相关的染料(二)[J]. 印染, 1999, 25 (6) : 38-42.
- [11] 陈军, 黄小维. 纺织品金属残留分析技术和发展趋势[J]. 印染, 1999, 25 (3) : 28-30.
- [12] Tor Norseth. The carcinogenicity of chromium[J]. Environmental Health Perspectives, 1981, 40: 121-130.
- [13] 李莎, 徐生强, 勇冰. 纺织品中重金属残留生态环保问题的研讨[J]. 中国标准化, 2005, 9: 10-12.
- [14] Lawrence Fishbein. Sources, Transport and Alterations of Metal Compounds: An Overview. I. Arsenic, Beryllium, Cadmium, Chromium, and Nickel[J]. Environmental Health Perspectives, 1981, 40: 43-64.

-
- [15] Han Yongming, Du Peixuana, Cao Junji, *et al.*,. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi' an, Central China[J]. *Science of the Total Environment*,2006, 355: 176-186.
- [16] 傅科杰, 杨力生, 童鲁波, 等. 纺织品中残留重金属的来源因素分析[J]. *检验检疫科学*, 2004, 14(4): 25-27.
- [17] 陈仪本, 施庆珊, 邹海清. 纺织品常用抗菌剂[J]. *针织工业*, 2006, 8: 25-29.
- [18] 董海燕. 抗菌纺织品性能评价[J]. *针织工业*, 2010, 5: 60-62.
- [19] OEKO-TEX[®] Standard 100—2010 General and special conditions[S].
- [20] 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[S].
- [21] OEKO-TEX[®] Standard 200—2010 Testing procedures[S].
- [22] GB/T 17593.1—2006 纺织品 重金属的测定 第1部分: 原子吸收分光光度法[S].
- [23] GB/T 17593.4—2006 纺织品 重金属的测定 第4部分: 砷、汞 原子荧光分光光度法[S].
- [24] GB/T 17593.3—2006 纺织品 重金属的测定 第3部分: 六价铬 分光光度法[S].

[作者单位: 国家纺织服装产品质量监督检验中心(福建), 福建省纤维检验局]

* 朱峰, 男, 1985年生, 硕士/助理工程师, 主要从事纺织品生态项目检测与

研究, zhufengdr@163.com。

注: 作者简介见稿件末页。

www.cwta.org.cn

中国毛纺织行业协会