
浅析纺织品中致癌染料及其检测方法

中国纤检

21 世纪，随着人们对环保和健康意识不断加强，纺织品对人体健康和环境保护方面的影响越来越受到人们的关注，而其中纺织品所用染料的致癌性更是人们关注的焦点。

染料与癌症的关联在 100 多年前就有相关报道。1895 年，德国医生 Rehn 曾报道，在一品红制造厂工作的 45 人小组中，有 4 人患膀胱癌。此后 50 年，通过对动物的试验和长期临床研究，确定膀胱癌是染料厂工人的职业病。因此，当人们穿着和使用含有这类染料的纺织品时，就可能对健康造成潜在危险。

本文所论述的致癌染料是指本身未经还原或其它反应，但直接与人体或动物体长时间接触就会引起癌变的染料。鉴于这类致癌染料的严重危害，许多国家和世界权威组织相继颁布了严格的法规和技术标准进行限制。直接蓝 6、直接红 28、直接黑 38、酸性红 26、碱性红 9、碱性紫 14、分散蓝 1、分散橙 11 和分散黄 3 是欧盟委员会纺织品生态标签 (Eco-Label) (欧盟 2002 / 371 / EC 指令) 和国际环保纺织协会的纺织品生态标准都要求纺织品中不得使用对人体有直接致癌作用的 9 种染料，国家质量技术监督检验检疫总局批准并发布的我国最新推荐性国家标准 GB/T18885-2009《生态纺织品技术要求》也规定不得使用这 9 种染料。

国外致癌染料检测方法和标准

纺织品中致癌染料检测一直是难题，目前，国际上尚无正式用于检测纺织品上致癌染料的方法标准。国内外关于这方面的报道也较少，关于致癌染料的检测，Oeko-Tex 标准 200 (2010 版) 中描述：部分染料（偶氮染料）可按禁用芳香胺的检测方法检测；部分染料（分散染料）可按分散染料的检测方法检测；而其它几种染料没有明确注明检测方法。这给相关法规、标准、符合性评定程序的实施带来了很大的不便。

德国作为相关法案的提出国，曾于 2000 年提出过一项有关纺织品上分散染料检测方法的标准草案 DIN DMP512 草案《纺织品分散染料的检测》，目前世界上

一些主要检测机构在进行纺织品上致癌染料的检测时，基本上都参照了该标准草案，有些则根据自己的经验和研究成果，在技术上做相应的调整或改进。

我国致癌染料检测标准中存在的问题

目前，我国致癌染料检测方法及相关标准主要是 GB/T20382-2006《纺织品致癌染料的测定》，该方法采用甲醇萃取样品，用高效液相色谱-二极管阵列检测器法（HPLC-DAD）对萃取液进行定性、定量测定。虽然该方法在国内较为普遍使用，但是却存在着如下许多问题。

1) 采用超声波辅助甲醇提取方法，不能完全提取纤维上的染料。

9 种致癌染料分别属于直接、酸性、碱性和分散染料，化学性质差异较大，采用甲醇提取纺织品上的多种染料，方法简单、快捷。但实践表明，该方法只能提取纤维上的部分染料，且回收率较低，不能满足 Oeko-Tex Standard 100 定量检测要求。这样对检测机构而言，可能会因提取量较低而难以检出，易导致结果的误判，给检测机构及相关企业带来一定的风险。

2) 采用 HPLC-DAD 法检测，灵敏度低，若存在假阳性时，无法准确判断。

目前 HPLC-DAD 法是最常用的检测致癌染料的方法，但染料中常含有合成中间体、同分异构体和分散剂等，成分复杂，对检测方法的选择性和抗干扰能力要求高，在实践检测过程中若存在假阳性现象时，采用 HPLC-DAD 法进行定性检测时，难以分辨，且该方法的灵敏度低、选择性较差。

3) 利用 HPLC-DAD 法检测，检验周期较长。

按照目前 GB/T20382-2006 方法检测，梯度淋洗程序时间太长，需要 55 分钟，一个样品从制备到检验完成，大约需要 2 个多小时，检测效率低。

4) 标准中的个别染料名称，化学文摘号没有进行及时更新。

标准中碱性红 9，化学文摘编号（CAS NO）为 25620-78-4，笔者查询文献资料，目前碱性红 9，化学文摘编号（CAS NO）已经更改为 569-61-9。

5) 标准中存在勘误。

标准 4.4 部分 0.0025 mol/L 磷酸二氢四丁基铵溶液配置错误，标准中写到“移取 4 mL 浓度为 1 mol/L 的磷酸二氢四丁基铵溶液于 2000 mL 容量瓶，以水稀释至刻度”，若这样配置的话，浓度显然为 0.0020 mol/L，考虑到后面梯度淋

洗程序中流动相的使用也是 0.0025 mol/L, 因此应移取 5 mL 浓度为 1 mol/L 的磷酸二氢四丁基铵溶液于 2000 mL 容量瓶, 以水稀释至刻度。

建议

针对标准中存在的问题, 建议应在测试中注意以下两点:

1) 依据染料对纤维的染色机理, 选用不同的剥色试剂, 对纺织品中染料进行提取。

9 种致癌染料分别属于直接、酸性、碱性和分散染料, 主要用于棉、毛、腈纶和涤纶等纤维的染色, 最好根据其染色机理, 采用不同的试剂分别进行剥色处理。剥色剂需要满足如下条件: (1) 仅能溶胀纤维, 不溶解和分解纤维; (2) 溶解染料, 但不能与染料发生化学反应 (3) 溶剂性能稳定、无色、不易燃。丁友超等[7]采用吡啶/水 (4/3, V/V)、吡啶/甲酸/水 (20/5/75, V/V) 和氯苯分别剥离天然纤维上的直接染料和酸性染料, 腈纶纤维上的碱性染料和涤纶纤维上的分散染料, 以磷酸二氢四丁基铵作为阳离子对试剂, 在反相色谱柱上通过乙腈洗脱, 可完全分离 9 种染料, 再用二极管阵列检测器检测, 9 种致癌染料的定量限为 1.0 mg/kg ~ 10.0 mg/kg, 线性相关系数都大于 0.995, 回收率为 92.3%~106.8%, 表明该萃取方法较为理想, 本文作者尝试在现行的萃取方法中添加尿素的方法, 也取得了不错的效果。

2) 建立高效液相色谱-串联质谱 (即 HPLC-MSD) 技术检测致癌染料的方法。

采用高效液相色谱-串联质谱技术, 可以大幅度改善液相色谱的分析速度、分离效率和灵敏度, 充分发挥质谱技术高选择性、高灵敏度的优势, 利用其提供的特征母离子及其子离子的信息, 为目标化合物的定性和定量分析提供了可靠的依据, 可以克服 HPLC 检测中的假阳性现象。丁友超等以及马强等均建立了致癌染料采用高效液相-串联质谱技术分析的方法, 方法灵敏、简明、可靠。

结论

我国相关生态纺织品的检测标准与现行的 Oeko-Tex 标准 100 存在一定的差异。中国作为全球最大的纺织品生产和出口国, 纺织服装出口每年都在高速增长, 其中对欧盟的出口增长最为迅速。必要的技术支撑跟不上, 缺乏统一的检测方法,

不仅给相关标准的实施和法规的执行带来困难,而且会对中国的纺织品服装跨越“绿色壁垒”带来障碍。因此,有关部门应该加快相关标准的修订和制订工作,建立一种快速、科学、准确的检测致癌染料的分析方法,不仅保障我国消费者的安全,顺应全球绿色消费潮流的发展趋势,而且有助于中国纺织企业在较高层面上参与国际竞争,推进中国生态纺织品的发展。

www.cwta.org.cn

中国毛纺织行业协会