

染色玛瑙及其质量安全性研究

龙 楚¹, 周素珍², 宋晓淳², 梁丝柳¹, 何立言¹

(1. 广东省珠宝玉石及贵金属检测中心, 广东 广州 510080; 2. 宁波市产品质量监督检验研究院, 浙江 宁波 315041)

摘 要: 染色被视为玛瑙的优化方法, 可以被广大消费者所接受。然而, 近年来一些媒体曝出染色玛瑙存在有害元素, 可能会对人体造成潜在的伤害。为了测试国内两大玛瑙集散地厦门东埔村和惠州博罗的玛瑙饰品是否会对人体造成影响, 笔者对两地生产批发市场上购买的玛瑙样品进行有害元素含量和有害元素溶出量的测试, 对实验室染色的玛瑙进行了有害元素含量的测试, 结果表明这些样品的有害元素均未超出限量规定, 对人体应该是安全的。

关键词: 染色玛瑙; 有害元素; 漂白

中图分类号: P619.28⁺.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6562(2016)S1-0159-06

A study of dyed agate and its quality safety

LONG Chu¹, ZHOU Su-zhen², SONG Xiao-chun², LIANG Si-liu¹ and HE Li-yan¹

(1. Guangdong Gemstones and Precious Metals Testing Center, Guangzhou 510080, China; 2. Ningbo Academy of Product Quality of Supervision and Inspection, Ningbo 315041, China)

Abstract: Dyed agate has been considered to be the optimal treatment for agate, and is acceptable by the customers. However, lots of media hold that dyed agate contains hazardous elements which are potentially harmful to people's health. In order to determine whether the agate from Dongpu of Xiamen and Boluo of Huizhou is harmful to people's health or not, the authors analyzed the hazardous elements and the dissolution hazardous elements in the agate bought from these two production and wholesale markets, and after the authors dyed the agate in the laboratory the hazardous elements were analyzed again. All the results show that the hazardous elements are under the limits, and hence should cause no harm to people's health.

Key words: dyed agate; hazardous elements; bleach

1 背景

2014年媒体曝出我国玛瑙原料最大的集散地厦门东埔村出产的玛瑙手镯95%以上做过化学染色处理, 这种染色处理玛瑙被认为有害元素含量偏高, 长期佩戴具有致癌性, 并可能诱发基因突变(肖玫丽, 2014)。其后, 2015年又有媒体曝出惠州小金口高窟河(马岭段)当地小作坊加工宝石时偷排污水造成污染, 而这一带聚集着上千家主要加工玛瑙(包括染色

玛瑙)类饰品的宝石加工作坊(李立君, 2015)。

有害元素(GB28480-2012, 2012)是会对人体健康造成伤害或危害环境的化学元素的统称, 主要指镍、砷、镉、铬、铅、汞、锑、钡、硒等。这些染色玛瑙是否真的含有过量的有害元素而对人体有害呢? 为此, 我们进行了以下工作:

(1) 对厦门东埔、惠州博罗的玛瑙生产加工企业进行了实地调研, 并走访了厦门玛瑙协会;

(2) 在两地的生产加工市场上购买了染色玛瑙样品和天然玛瑙原石;

收稿日期: 2016-11-09; 修订日期: 2016-11-23

作者简介: 龙 楚(1977-), 女, 硕士, 矿物学岩石学矿床学(珠宝方向), 主要从事珠宝贵金属检测、培训工作, E-mail: A4@gtc-China.cn。

(3) 在惠州博罗生产加工玛瑙作坊聚集地附近的化学试剂商店,购买了氯化亚铁、硝酸钠、重铬酸钾、氯化铵、呋喃甲醛等用于染色的试剂;

(4) 在实验室经多次尝试,成功将玛瑙样品染色;

(5) 对购买的染色玛瑙样品和实验室染色的玛瑙样品分别进行了测试,分析其有害元素含量和溶出量情况。

由于我国没有出台对珠宝玉石中有害元素限量规定的国家标准,本次研究参考 GB28480-2012《饰品有害元素限量的规定》进行评判,即:有害元素的总含量应小于或等于表 1 中相应元素的最大限量要求,其中儿童首饰中有害元素的溶出量应小于或等于表 2 中相应元素的最大限量,铅的总含量应小于或等于 300 mg/kg。

表 1 饰品中有害元素总含量的最大限量 mg/kg
Table 1 The maximum limit of the total content of hazardous elements in jewelry

元素	砷(As)	铬(六价)(Cr)	汞(Hg)	铅(Pb)	镉(Cd)
最大限量	1 000	1 000	1 000	1 000	100

表 2 儿童首饰中有害元素溶出量的最大限量 mg/kg
Table 2 The maximum dissolution limit of the total content of hazardous elements in children jewelry

元素	锑(Sb)	砷(As)	钡(Ba)	镉(Cd)	铬(Cr)	铅(Pb)	汞(Hg)	硒(Se)
最大限量	60	25	1 000	75	60	90	60	500

2 购置样品及实验

据厦门东埔村当地玛瑙协会的人士介绍,东埔村是我国玛瑙原料最大的集散地,占国内 80% 的份额。厦门港口每年都会从巴西、乌拉圭等地进口 1 000 多吨的原料,这些原料多数是在东埔村加工成手镯,这里玛瑙手镯的年生产量可达两亿多只,通过批发商销往全国各地。手镯加工后的边角料以及一些无法加工成手镯的原料,主要卖到惠州博罗,加工成珠子、雕件等。

根据两个产业地的特点,我们在厦门东埔村购买了染色玛瑙手镯,在惠州博罗购买了染色玛瑙珠子、戒面、吊坠等样品,与天然玛瑙样品一起,采用 SPECTRO ARCOS FHM22 电感耦合等离子体发射光谱仪对样品进行有害元素含量测试(包括铬、镉、汞、铅和砷元素)以及有害元素溶出量的测试(包括锑、砷、钡、镉、铬、铅、汞和硒元素)。其中,有害元素含量测试时采用硝酸与氢氟酸的试剂组合,微波消解法进行样品前处理;有害元素的溶出实验采用人工汗液(GB/T 19719-2005, 2005)。在 (37±2)℃ 条件下浸泡样品 168 h(7 d) 的方式进行样品前处理。

有害元素含量测试的样品见图 1,测试结果见表 3;进行有害元素溶出量测试的样品见图 2,测试结果见表 4。



图 1 进行有害元素含量测试的染色玛瑙样品及天然白色玛瑙样品
Fig. 1 The natural and dyed agate samples were tested for hazardous elements content

表 3 染色玛瑙及天然玛瑙中有害元素含量的测试结果

mg/kg

Table 3 The result of the hazardous elements content in dyed agate and natural agate

样品编号	样品名称	Cr	Cd	Hg	Pb	As
99#	染色红色玛瑙吊坠	15.52	N.D	N.D	N.D	N.D
100#	染色红褐色玛瑙吊坠	89.18	N.D	N.D	0.20	N.D
169#	染色红色玛瑙手镯	95.13	N.D	N.D	N.D	N.D
74#	染色黄色玛瑙戒面	546.05	N.D	N.D	5.44	N.D
77#	染色黄色玛瑙吊坠	349.73	N.D	N.D	2.93	N.D
72#	染色蓝色玛瑙戒面	904.14	N.D	N.D	19.82	6.64
166#	染色蓝色玛瑙手镯	500.39	N.D	N.D	N.D	N.D
55#	染色蓝色玛瑙切片	129.47	N.D	N.D	N.D	0.21
94#	染色蓝色玛瑙吊坠	215.41	N.D	N.D	11.54	N.D
164#	染色黑色玛瑙手镯	95.33	N.D	N.D	N.D	N.D
56#	染色粉红色玛瑙切片	74.73	N.D	N.D	N.D	2.46
105#	天然白色玛瑙吊坠	119.82	N.D	N.D	2.18	N.D
备注	检出限	0.005 16	0.000 101	0.004 65	0.010 8	0.012 5



图 2 进行有害元素溶出量测试的染色玛瑙样品及天然玛瑙样品

Fig. 2 The natural and dyed agate samples were tested for the dissolution of the hazardous elements content

从测试结果可见：

(1) 有害元素汞(Hg)、镉(Cd)均未检出，部分样品含有微量的铅(Pb)、砷(As)，表现比较明显的是铬(Cr)。本次测试的铬(Cr)总量包括了三价铬和六价铬，三价铬是蓝绿色的致色元素，不在有害元素之列，只有六价铬才作限量要求。染色玛瑙中铅(Pb)、砷(As)、铬(Cr)的含量均未超出限量规定；

(2) 天然玛瑙中也含有铬(Cr)、铅(Pb)元素，其含量未超出限量规定；

(3) 砷(As)、镉(Cd)、铅(Pb)、汞(Hg)、锑(Sb)、硒(Se)的溶出量均未检出，部分样品溶出铬(Cr)、钡(Ba)元素，但其溶出量明显低于限量规定；

(4) 天然玛瑙中也有钡(Ba)元素溶出，其溶出量明显低于限量规定。

表 4 染色玛瑙及天然玛瑙中有害元素溶出量的测试结果

mg/kg

Table 4 The result of the dissolution of the hazardous elements content in dyed agate and natural agate

样品编号	样品名称	Cr	Cd	Hg	Pb	As	Sb	Ba	Se
73 #	染色红色玛瑙戒面	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
99 #	染色红色玛瑙吊坠	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	1.7	N.D
101 #	染色红色玛瑙吊坠	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
74 #	染色黄色玛瑙戒面	37	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
54 #	染色蓝色玛瑙切片	2.7	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	2	N.D
72 #	染色蓝色玛瑙戒面	2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
55 #	染色蓝色玛瑙切片	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	1.5	N.D
131 #	染色黑色玛瑙戒面	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
53 #	染色粉色玛瑙切片	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
56 #	染色粉色玛瑙切片	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
70 #	天然白色玛瑙戒面	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
58 #	天然苔藓玛瑙原石	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	1.3	N.D
备注	检出限	0.005 16	0.000 101	0.004 65	0.010 8	0.012 5	0.048 4	0.001 48	0.043 9

3 自行染色样品及实验

采用在惠州博罗生产加工玛瑙作坊聚集地附近的化学试剂商店购买的氯化亚铁、硝酸钠、重铬酸钾、氯化铵、呋喃甲醛等试剂作为染剂,选用一块天然灰白色条纹玛瑙作为材料,切片后分别对 175 #、177 # 和 178 # 进行染色实验并对 174 # 进行漂白实验(图 3、表 5);

(1) 将 175 # 样品放入饱和氯化亚铁溶液中浸泡半个月,随后加入硝酸钠溶液后再浸泡半个月(江辉等,2002);

(2) 将 177 # 样品放入重铬酸钾和氯化铵的混合溶液中浸泡(张蓓莉,2006);

(3) 将 178 # 样品放入呋喃甲醛溶液中浸泡;

(4) 将 174 # 样品放入浓硝酸溶液中浸泡。

所有样品浸泡一个月后取出,用清水冲洗干净后观察,染色实验的样品(175 #、177 #、178 #)颜色已经发生了变化,染色试剂已经浸透到了玛瑙内部;漂白实验的样品(174 #)颜色几乎没有什么变化。对染色实验的样品(175 #、177 #、178 #)继续浸泡半个月后取出,与半月前的染色颜色情况相比较,可见颜色有所加深;随后,再进一步延长浸泡时间(半个月),颜色不再有明显变化,分析可能是玛瑙内部对染色试剂的吸收已达到了饱和态。此时,并没有染出我们预想的棕红色、绿色、黑色等颜色。

经厦门的玛瑙生产加工企业指导后,将样品放入马弗炉中烧制,缓慢加温至 320℃,之后恒温连续

烧制 2 小时,175 # 样品出现微红色,177 # 样品呈现明显的绿色,178 # 样品达到预期的黑色,174 # 样品灰色消失呈现白色。连续烧制 8 小时后,175 # 样品呈现棕红色,177 # 样品呈绿色,178 # 样品呈黑色,174 # 样品呈白色,均达到预期的颜色效果。样品各阶段的情况见图 3。

分别对试剂中浸泡了 1.5 个月的样品(175 # -2、177 # -2、178 # -2、174 # -2)和浸泡后烧制 8 小时的样品(175 # -4、177 # -4、178 # -4、174 # -4)分别进行有害元素含量分析,测试结果见表 5。

从测试的结果来看:

(1) 烧制前后的染色玛瑙、漂白玛瑙中均未检出有害元素汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb),染色样品均含有微量的砷(As),含量较高的依然是铬(Cr),而且绿色玛瑙中铬(Cr)元素的含量明显高于其它颜色的玛瑙,主要原因是三价铬导致玛瑙呈现绿色。染色玛瑙和漂白玛瑙在烧制前后有害元素的含量均未超出限量规定;

(2) 天然玛瑙中也含有铬(Cr)和砷(As);

(3) 烧制后的玛瑙有害元素含量比烧制前较低。

4 对比分析

对比市场购买和实验室染色两种途径的玛瑙样品中有害元素的含量,可见实验室自行染色的样品中,其有害元素含量高于市场购买的样品。分析其原因主要是:

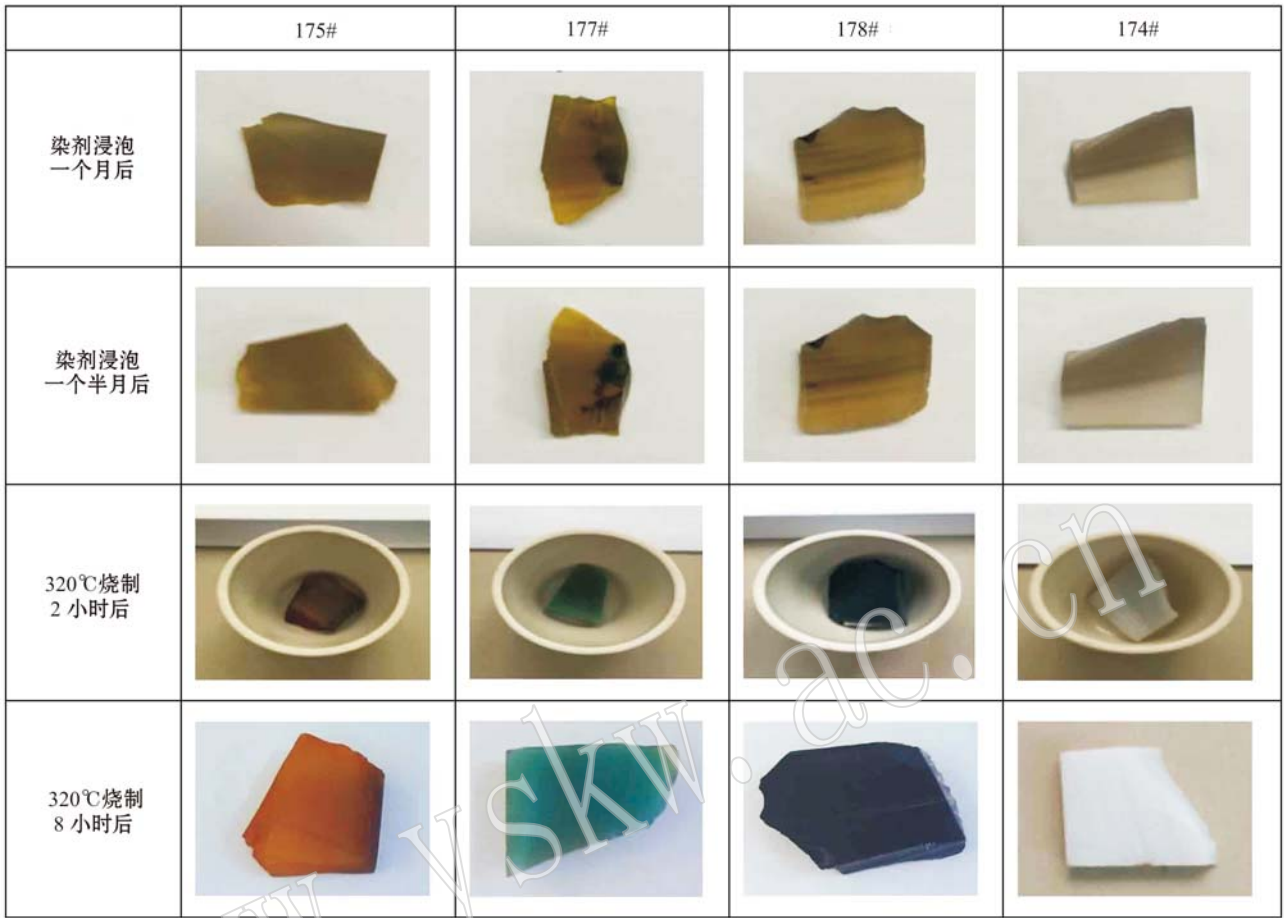


图 3 染色及漂白实验过程的样品情况

Fig. 3 The process of the dye and bleach agate

表 5 烧制前后的染色玛瑙、漂白玛瑙中有害元素含量的测试结果

mg/kg

Table 5 The result of the hazardous elements content in dyed agate and bleached agate before and after

样品编号	样品名称	Cr	Cd	Hg	Pb	As
175#-2	试剂染色红玛瑙烧制前	197.89	N.D	N.D	N.D	5.89
175#-4	试剂染色红玛瑙烧制后	133.01	N.D	N.D	N.D	3.36
177#-2	试剂染色绿玛瑙烧制前	704.71	N.D	N.D	N.D	3.61
177#-4	试剂染色绿玛瑙烧制后	540.15	N.D	N.D	N.D	5.94
178#-2	试剂染色黑玛瑙烧制前	206.77	N.D	N.D	N.D	2.62
178#-4	试剂染色黑玛瑙烧制后	159.83	N.D	N.D	N.D	5.07
174#-2	试剂漂白玛瑙烧制前	123.66	N.D	N.D	N.D	2.17
174#-4	试剂漂白玛瑙烧制后	110.59	N.D	N.D	N.D	1.01

(1) 实验室染色样品浸泡的时间周期长达 1.5 月, 厦门、惠州两地的企业声称是半个月至一个月不等;

(2) 实验室采用全新的饱和溶液进行浸泡染色, 而生产加工企业考虑到生产成本, 会对染剂进行重复利用。

5 结论

(1) 在厦门东埔玛瑙村、惠州小金口、四角楼等玛瑙生产批发市场上购买的染色玛瑙, 以及自己在实验室中染色的玛瑙, 其有害元素均未超出

GB28480-2012《饰品 有害元素限量的规定》,可以放心佩戴;

(2) 在 320℃ 条件下持续烧制是染色玛瑙显色的必经过程;样品经烧制后,有害元素含量降低;

(3) 灰白色条纹玛瑙经硝酸漂白后再加热烧制,可以去除灰色呈现白色;

(4) 天然玛瑙中也会含有铬(Cr)、砷(As)、铅(Pb)等元素。

References

GB28 480-2012, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Adornment—Provision for Limit of Baneful Elements[S]. Beijing: China Standards Press (in Chinese).

GB/T 19719-2005, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Jewellery—Determination of the Release of Nickel—Method of Spectrometry [S]. Beijing: China Standards Press (in Chinese).

Jiang Hui and Li Yundong. 2002. Technology and control of red-colouration of Brazilian[J]. Journal of Gems and Gemmology, 4 (1): 30~32(in Chinese with English abstract).

Li Lijun. 2015-11-03. "Huizhou gem village" environment of war had

happened many times river pollution incident[EB/OL]. Nanfang Metropolis Daily, <http://www.oeeee.com/nis/201511/03/399137.html> (in Chinese).

Xiao Meili. 2014. Terrorist "poison agate": long-term wear could cause cancer[J]. Market Modernization, 10: 32 ~ 33(in Chinese).

Zhang Beili. 2006. Systematic Gemmology (Second Edition)[M]. Geological Publishing House, 622~624 (in Chinese).

参考文献

GB28 480-2012, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 饰品有害元素限量的规定[S]. 北京: 中国标准出版社.

GB/T 19719-2005, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 首饰镍释放量的测定 光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社.

江 辉, 李云东. 2002. 巴西玛瑙染红色的工艺条件及控制[J]. 宝石和宝石学杂志, 4(1): 30~32.

李立君. 2015-11-03. 惠州“宝石加工村”环境之殇曾发生多次河流污染事件[EB/OL]. 南方都市报, <http://www.oeeee.com/nis/201511/03/399137.html>.

肖玫丽. 2014. 恐怖的“毒玛瑙”: 长期佩戴可致癌[J]. 商场现代化, 10: 32~33.

张蓓莉. 2006. 系统宝石学(第二版)[M]. 北京: 地质出版社, 622~624.