

ICS 13.340.50
C 73



中华人民共和国国家标准

GB/T 31009—2020

代替 GB/T 31008—2014, GB/T 31009—2014

足部防护 鞋(靴)限量物质要求及测试方法

Foot protection—Critical substance requirements and test methods for footwear

2020-07-21 发布

2021-02-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 限量物质分类、安全性要求分级	2
4.1 限量物质分类	2
4.2 安全性要求分级	2
5 鞋(靴)中存在的限量物质及其类别	2
6 安全性要求	4
6.1 总则	4
6.2 A级、B级指标要求	4
7 测试方法	5
7.1 测试项目	5
7.2 取样	5
7.3 试样制备	5
7.4 样品测试	5
7.5 判定规则	6
8 检验报告	6
附录 A (资料性附录) 鞋(靴)材料	7
附录 B (资料性附录) 限量物质的特性及危害	10
附录 C (规范性附录) 限量物质	15
附录 D (资料性附录) 鞋(靴)材料的选择	19
附录 E (规范性附录) 重金属检测	20
参考文献	23

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 31009—2014《足部防护 鞋(靴)安全性要求及测试方法》和 GB/T 31008—2014《足部防护 鞋(靴)材料安全性选择规范》。本标准以 GB/T 31009—2014 为主,整合了 GB/T 31008—2014 的内容,与 GB/T 31009—2014 相比,除编辑性修改外主要技术变化如下:

- 增加了“限量物质”“材料安全性”两个术语(见 3.1 和 3.5);
- 增加了限量物质分类(见 4.1);
- “产品分级”改为“安全性要求分级”(见 4.2,2014 年版的第 4 章);
- 增加了鞋(靴)中存在的限量物质及其类别(见第 5 章);
- “技术要求”改为“安全性要求”(见第 6 章,2014 年版的第 5 章);
- 增加了鞋(靴)材料的选择说明(见 6.1.3 和附录 D);
- 修改了取样方法(见 7.2.3,2014 年版的 6.2.3);
- 增加了鞋(靴)材料的有关内容(见附录 A);
- 增加了限量物质的特性及危害的有关内容(见附录 B)。

本标准由中华人民共和国应急管理部提出。

本标准由全国个体防护装备标准化技术委员会(SAC/TC 112)归口。

本标准起草单位:中钢集团武汉安全环保研究院有限公司、中国安全生产科学研究院、温州旭美科技有限公司、际华三五—三实业有限公司。

本标准主要起草人:程钧、张惠军、王晓杰、陈建武、杨斌、项有春、林琴、姚涛、贺养田、朱国花。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 31008—2014;
- GB/T 31009—2014。

足部防护 鞋(靴)限量物质要求及测试方法

1 范围

本标准规定了足部防护鞋(靴)中的限量物质分类、安全性要求分级、鞋(靴)中存在的限量物质及其类别、安全性要求、测试方法和检验报告。

本标准适用于保护穿着者足腿部免遭作业区域危害的鞋(靴)。

本标准不适用于含电子和电器元件的鞋(靴),不包含对金属部件的化学分析。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 2912.1—2009 纺织品 甲醛的测定 第1部分:游离和水解的甲醛(水萃取法)

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 17592—2011 纺织品 禁用偶氮染料的测定

GB/T 18414.1—2006 纺织品 含氯苯酚的测定 第1部分:气相色谱-质谱法

GB/T 18414.2—2006 纺织品 含氯苯酚的测定 第2部分:气相色谱法

GB/T 19941.1 皮革和毛皮 甲醛含量的测定 第1部分:高效液相色谱法

GB/T 19941.2 皮革和毛皮 甲醛含量的测定 第2部分:分光光度法

GB/T 19942 皮革和毛皮 化学试验 禁用偶氮染料的测定

GB/T 22807 皮革和毛皮 化学试验 六价铬含量的测定

GB/T 22808—2008 皮革和毛皮 化学试验 五氯苯酚含量的测定

GB/T 24513(所有部分) 金属和合金的腐蚀 室内大气低腐蚀性分类

GB/T 26713—2011 鞋类 化学试验方法 富马酸二甲酯(DMF)的测定

GB 30000.22 化学品分类和标签规范 第22部分:生殖细胞致突变性

GB 30000.23 化学品分类和标签规范 第23部分:致癌性

GB 30000.24 化学品分类和标签规范 第24部分:生殖毒性

ISO 17234-2 皮革 染色皮革中特定偶氮染料的测定 第2部分:4-氨基偶氮苯的测定 (Leather—Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers—Part 2: Determination of 4-aminoazobenzene)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

限量物质 critical substance

鞋(靴)或鞋(靴)材料中危害穿着者健康和/或对环境产生不良影响的化学物质。

3.2

生态性 ecology

采用对环境无害或少害的原材料,使产品生产和使用时不危害人体健康的特性。

注:改写 GB/T 18885—2009,定义 3.1。

3.3

基本安全性 general safety

避免产品中的残留有害物质引起人体疾病或健康状况下降的特性。

3.4

安全性要求 safety requirement

避免足部防护鞋(靴)的生产和使用过程中对人体健康和环境造成危害而提出的生态性和基本安全性的要求。

3.5

材料安全性 material safety

为避免鞋(靴)材料中的限量物质引起人体疾病或健康状况下降,材料应具备的特性。

4 限量物质分类、安全性要求分级

4.1 限量物质分类

根据鞋(靴)或鞋(靴)部件中限量物质对人类和环境的影响分为5类:

——限量物质类别1,已证实对穿着者有危害作用的化学物质;

注:欧盟法规已经限制使用此类物质。

——限量物质类别2,对穿着者有危害作用的化学物质;

注:一些国家在法规中限制使用此类物质。

——限量物质类别3,对生态环境产生不良影响的化学物质;

注:欧洲生态标签中涉及此类物质。

——限量物质类别4,高度怀疑对穿着者有危害作用的化学物质;

——限量物质类别5,怀疑对穿着者有危害作用的化学物质。

4.2 安全性要求分级

根据安全性要求对鞋(靴)中限量物质的限制程度,分为A级和B级,如下:

——A级,符合生态性要求;

——B级,符合基本安全性要求。

5 鞋(靴)中存在的限量物质及其类别

鞋(靴)中的限量物质主要来源于原材料以及加工制作过程中的各种化学助剂,表1对鞋(靴)材料中可能存在的限量物质进行了分类。

表 1 鞋(靴)材料中可能存在的限量物质及其类别

限量物质		鞋(靴)材料 ^a															
		皮革类材料			合成材料									天然材料	其他非金属材料		
		皮革	贴膜革	再生革	聚氯乙烯(PVC)	乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)	橡胶	聚氨酯(PU)	聚乙烯-聚丙烯共聚物(PE-PP)	聚酯纤维	聚酰胺纤维	含氯纤维	聚丙烯腈纤维	天然纺织品	胶粘剂	纺织品印染助剂	
可分解有害芳香胺染料 ^b		1	1	1						1	1	1	1	1		1	
致癌染料 ^b 和致敏性分散染料 ^b										2	2	2	2	2			
富马酸二甲酯		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	
危险阻燃剂 ^b	针对有阻燃性能的产品	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1	
甲醛		2	2	2						2	2	2	2	2			
六价铬		2	2	2													
重金属	镉		1		1	1	1	1	1							1	
	可萃取重金属(镉-铅-砷)		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	重金属总量(镉-铅-砷)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
N-亚硝基胺 ^b							3										
全氟辛酸/全氟辛酸(PFOS/PFOA)	针对具有防污和防水性能的材料	1	1	1							1	1	1	1	1		
五氯苯酚(PCP)、四氯苯酚(TeCP)		2	2	2										2			
邻苯二甲酸酯 ^b					3	3	3	3	3								
烷基酚和烷基酚聚氧乙烯醚		4	4	4						3	3	3	3	3			
有机锡化合物 ^b	三丁基锡、三苯基锡	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	单丁基锡、二丁基锡、二辛基锡	4	4	4	4	4	4	4	4	3	3	3	3	3	4	4	
短链氯化石蜡(C ₁₀ ~C ₁₃)		3	3	3				3			3	3	3	3			
多环芳烃(PAH) ^b		4	4	4	4	4	4	4	4								
多氯联苯(PCB)		5	5	5						3	3	3	3	3			
<p>注 1: 表中的“1”“2”“3”“4”“5”分别表示限量物质类别 1、类别 2、类别 3、类别 4、类别 5。</p> <p>注 1: 材料相关信息参见附录 A。</p> <p>注 3: 限量物质相关信息参见附录 B。</p>																	
<p>^a 涂层纺织品、混合纺织品和复合型材料应按照其材料归类。</p> <p>^b 有害芳香胺清单、致癌染料清单、致敏性分散染料清单、有害阻燃剂清单、N-亚硝胺清单、邻苯二甲酸酯清单、有机锡化合物清单、多环芳烃清单见附录 C。</p>																	

6 安全性要求

6.1 总则

6.1.1 鞋(靴)应符合相应的产品标准要求。

6.1.2 按 GB 30000.22 分类和标识的生殖细胞突变类物质、GB 30000.23 分类和标识的致癌物质、GB 30000.24 分类和标识的生殖毒性物质不应存在于鞋(靴)及部件中。

6.1.3 鞋(靴)中的限量物质主要来源于原材料以及加工制作过程中的各种化学助剂,制造商选择的制鞋材料应满足鞋(靴)的功能性要求,且不应降低鞋(靴)整体的防护效果。

注:关于鞋(靴)材料的选择参考附录 D。

6.1.4 鞋(靴)应标明符合本标准的安全性要求级别,比如 A 级或 B 级。

6.2 A 级、B 级指标要求

A 级、B 级指标要求见表 2。

表 2 A 级、B 级指标要求

单位为毫克每千克

项目		A 级	B 级
六价铬		不应检出	不应检出
重金属总量	镉(Cd)	不应检出	≤100
	铅(Pb)	不应检出	≤100
	砷(As)	不应检出	不应检出
游离和水解甲醛	皮革	≤150	≤300
	纺织部件	不应检出	≤150
含氯酚	五氯苯酚(PCP)	不应使用	≤0.5
	2,3,5,6-四氯苯酚(TeCP)		
可分解有害芳香胺染料 ^a		不应使用	不应使用
富马酸二甲酯		不应使用	≤0.1
N-亚硝基胺类 ^b		不应检出	不应检出
致癌染料 ^c		不应使用	不应使用
致敏性分散染料 ^d		不应使用	不应使用
烷基酚及聚氧乙烯醚 ^e		不应使用	≤1 000
危险阻燃剂 ^f		不应使用	不应使用 BBPP、TEPA、TRIS、PBB; 八溴联苯醚≤1 000、五溴联苯醚≤10
邻苯二甲酸酯 ^g		不应使用	≤1 000
有机锡 ^h		不应使用	≤1 000
C ₁₀ ~C ₁₃ 氯代烷烃		不应使用	≤1 000
^a 可能裂解为表 C.1 中有害芳香胺的偶氮染料。 ^b 表 C.2 中的 N-亚硝基胺类物质。 ^c 表 C.3 中的致癌染料。 ^d 表 C.4 中的致敏性分散染料。 ^e 表 C.5 中的烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚。 ^f 表 C.6 中的危险阻燃剂,只对具有防火(阻燃)性能的鞋(靴)。 ^g 表 C.7 中的邻苯二甲酸酯。 ^h 表 C.8 中的有机锡化合物。			

7 测试方法

7.1 测试项目

测试项目见表 3。

表 3 测试项目

测试项目	测试条款	材料			
		皮革及基于皮革的材料 ^a	基于纺织品及纤维的材料	橡胶	合成材料 ^b
六价铬	7.4.1	√			
重金属(镉-砷-铅)	7.4.2	√	√	√	√
游离水解甲醛	7.4.3	√	√		√
含氯酚	五氯苯酚(PCP)	7.4.4	√		
	2,3,5,6-四氯苯酚(TeCP)	7.4.4		√	
可分解有害芳香胺染料	7.4.5	√	√		√
N-亚硝基胺	7.4.6			√	
富马酸二甲酯	7.4.7	√	√		√
注：√为测试项目。					
^a 皮革、涂层皮革、皮板。					
^b PVC(聚氯乙烯)涂层织物、PU(聚氨酯)涂层织物应满足对合成材料和纺织品的要求。					

7.2 取样

7.2.1 在每批次中,随机抽取满足测试所需的最低数量的成品鞋靴,样品应是同一品种和同一种颜色。

7.2.2 样品抽取后,应密封放置。

7.2.3 鞋帮、鞋衬里、鞋内底材料能用机械方法分开的,分开进行取样;鞋帮与鞋衬里无法用机械方法分开的,取其鞋帮与鞋衬里的组合体;鞋内底与中底无法用机械方法分开的,取其鞋内底与中底的组合体;鞋帮与鞋衬里是同一材料的,在有代表性的部位进行取样。

7.3 试样制备

将从成鞋中分离出的每种材料,使用剪切设备,分别制备成为 5 mm×5 mm 以下的测试用试样,并分别称量。

7.4 样品测试

7.4.1 六价铬测定

按照 7.3 制备试样,皮革及基于皮革材料的六价铬测试按照 GB/T 22807 规定执行,检出限 3.0 mg/kg。

7.4.2 重金属测定

按照 7.3 制备试样,按照附录 E 进行重金属砷、铅、镉的测定,砷检出限 5.0 mg/kg,铅检出限

5.0 mg/kg, 镉检出限 1.0 mg/kg。

7.4.3 游离水解甲醛含量测定

按照 7.3 制备试样,皮革及基于皮革材料、合成材料的游离水解甲醛含量的测试按照 GB/T 19941.1 和 GB/T 19441.2 规定执行,基于纺织品及纤维材料的游离水解甲醛含量的测试按照 GB/T 2912.1—2009 规定执行,检出限 20 mg/kg。

7.4.4 五氯苯酚、四氯苯酚测定

按照 7.3 制备试样,皮革及基于皮革材料中的五氯苯酚测试按照 GB/T 22808—2008 规定执行,检出限 0.1 mg/kg;基于纺织品及纤维材料中的五氯苯酚(PCP)、2,3,5,6-四氯苯酚(TeCP)测试按照 GB/T 18414.1—2006 或 GB/T 18414.2—2006 规定执行,GB/T 18414.1—2006 的检出限 0.05 mg/kg, GB/T 18414.2—2006 的检出限 0.02 mg/kg。

7.4.5 可分解有害芳香胺染料测定

按照 7.3 制备试样,皮革及基于皮革材料、合成材料的可分解有害芳香胺染料测试按照 GB/T 19942、ISO 17234-2 规定进行,检出限 30 mg/kg;基于纺织品及纤维材料的可分解有害芳香胺染料测试按照 GB/T 17592—2011 规定进行,检出限 5 mg/kg。

7.4.6 N-亚硝基胺测定

按照 7.3 制备试样,胶制部件中的 N-亚硝基胺的测试按照 GB/T 24513 规定执行,检出限 0.5 mg/kg。

7.4.7 富马酸二甲酯测定

按照 7.3 制备试样,富马酸二甲酯的测试按照 GB/T 26713—2011 规定进行,检出限 0.060 mg/kg。

7.5 判定规则

7.5.1 安全性要求级别按照表 2、表 3 要求进行判定。

7.5.2 按照表 3 进行测试,如果样品的测试结果全部符合表 2 中 A 级或者 B 级要求,则判定该批产品符合 A 级或者 B 级。

7.5.3 按照表 3 进行测试,如果样品的测试结果中有一项指标不符合表 2 中 A 级或者 B 级要求,则判定该批产品不符合 A 级或者 B 级。

7.5.4 致癌染料、致敏性分散染料、短链氯化石蜡烷烃、危险阻燃剂、烷基酚及烷基酚聚氧乙烯醚、有机锡化合物、邻苯二甲酸酯类物质,提供未使用的诚信声明文件或符合性验证报告。

8 检验报告

检验报告应包括以下内容:

- a) 本标准编号;
- b) 样品名称、生产单位及生产日期或批号;
- c) 取样部位或测试材料名称;
- d) 测试方法的标准编号;
- e) 检验结果;
- f) 检验过程中出现的异常情况;
- g) 检验人员、日期。

附 录 A
(资料性附录)
鞋(靴)材料

A.1 皮革

皮革是指具有大部分完整性的天然纤维结构的生皮,经过鞣制后不易腐烂的材料。生皮亦可在进行分层后进行鞣制得到剖层革,上层带粒面的称为头层革,以下部分依次为二层革、三层革。如果皮革表面有涂层,涂层厚度不超过 0.15 mm。

A.2 贴膜革

皮革表面的涂层不超过产品总厚度的三分之一,且涂层厚度大于 0.15 mm。

A.3 再生革

再生革指将皮革的边角废料撕磨成纤维,再由黏合剂以机械物理状态黏结,经挤压成片状,再经过剖层磨面、表面涂饰等加工而成的材料。再生革不能称为皮革。

A.4 聚氯乙烯

聚氯乙烯(PVC)是氯乙烯制得的聚合物。PVC 性质稳定,不易被酸、碱腐蚀,比较耐热。

PVC 作为鞋材时,为了增强其柔韧性通常会添加一些增塑剂。PVC 也可以作为涂层纺织品和漆皮的涂层材料。

A.5 EVA 发泡材料

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)是由乙烯(E)和乙酸乙烯酯(VA)共聚而制成。EVA 可膨胀发泡,具有柔软、弹性好、耐化学腐蚀等性能,广泛应用于鞋底材料。

A.6 橡胶、合成橡胶和发泡橡胶

橡胶是指天然或合成弹性聚合物(弹性体)。

合成橡胶指通过非生物方法聚合一种或几种单体生产的橡胶。

发泡橡胶是用密实橡胶混炼胶制造的具有封闭孔眼的多孔橡胶。

橡胶具有良好的物理性能和抗化学性,广泛应用于各种鞋类的鞋底。

A.7 聚氨酯

聚氨酯(PU)全称为聚氨基甲酸酯,分子链具有氨酯基(—NHCOO—)重复结构单元的聚合物。聚氨酯是由异氰酸酯与含羟基化合物反应生成。因此,典型的聚氨酯除了氨酯基外,还可含有脂肪烃、酯、

醚、酰胺、脲等基团。因其所用化学组分不同可以获得不同的性能,如热塑性、热固性、坚硬或柔韧、微孔或紧密等。PU 已被广泛应用于鞋材、管材等行业。

A.8 聚乙烯-聚丙烯共聚物

聚乙烯-聚丙烯共聚物(PE-PP)是热塑性弹性体,具有塑料的可加工性和橡胶的柔韧性、耐用性,同时更轻且更易成型。由于其结构包括嵌段共聚物,既含有橡胶性能的弹性链段,又含有刚性链段(室温下),这些性能为热塑性材料的生产提供了有利条件。

A.9 聚酯纤维

聚酯纤维是由分子链中至少含有 85%(质量分数)的对苯二酸二醇酯的线型大分子构成的纤维。聚酯纤维的商品名称为涤纶,具有良好的耐皱性、电绝缘性能和耐摩擦性,是当前应用较广泛的一类合成纤维。

A.10 聚酰胺纤维

聚酰胺纤维是由重复的酰胺键线型大分子构成的纤维,其中至少有 85%(质量分数)的酰胺键与脂族或脂环族的单元相连接。聚酰胺纤维也称为锦纶、尼龙。聚酰胺纤维具有良好的韧性、耐磨性、电绝缘性,广泛应用于纺织品行业。

A.11 含氯纤维

含氯纤维是由分子链中含有 50%以上(质量分数)的氯乙烯或偏氯乙烯链结(当分子链的其余部分为丙烯腈时,应有 65%以上,以排除改性聚丙烯腈纤维)的线型大分子组成的纤维。

含氯纤维有很好的阻燃性、保暖性和耐化学腐蚀性,但耐热性差。主要用于制造阻燃纺织品、耐化学品纺织品、毛线等。

A.12 聚丙烯腈纤维

聚丙烯腈纤维是由分子链中至少有 85%(质量分数)的丙烯腈重复单元的线型大分子组成的纤维。聚丙烯腈纤维也称为腈纶,具有柔软、膨松、耐光、抗菌等优点,其纺织品被广泛地用于纺织品领域。

A.13 天然纺织品

用棉、麻等天然纤维纺制的面料。天然纤维的处理程度很低,保持了纤维的多孔性,由此制得的纺织品具有很好的柔软性、吸湿性、透气性和抗静电性。

A.14 胶黏剂

胶黏剂也叫黏合剂,是具有黏性的物质,是通过表面接触将分离的材料固定在一起的物质。胶黏剂的种类很多,常见的有合成树脂、合成橡胶等有机胶黏剂。在制鞋行业中,胶黏剂主要用于黏合鞋帮和鞋底,也用于一些小部件的粘合。

A.15 纺织品印染助剂

纺织品印染是将颜色以清晰的图案或设计印到纺织品或无纺布上的工艺。印染适当,染料和纺织品上的纤维结合,具有防水洗和耐磨性。

印染色浆含有染色物质如染料、颜料,还包含了黏合剂、增稠剂(如淀粉、面粉、阿拉伯胶、糊精或蛋白)、填料及煤染剂。

附 录 B
(资料性附录)
限量物质的特性及危害

B.1 可分解有害芳香胺染料

B.1.1 特性

可分解有害芳香胺染料,即人们所说的“禁用偶氮染料”。偶氮染料价格低廉,色谱范围广,着色力强,因此广泛应用于纺织品、皮革制品的染色和印花中。偶氮染料在一定条件下还原分解释放出的、具有致癌性的芳香胺类有机化合物。有害芳香胺清单见表 C.1。

B.1.2 危害

有害芳香胺经过活化作用使人体的 DNA 结构发生改变,引起病变和诱发癌症。
许多国家已禁止使用可分解有害芳香胺染料。

B.2 N-亚硝基胺

B.2.1 特性

N-亚硝基胺是含有-N-N=O 官能团物质的总称。N-亚硝基胺主要在橡胶硫化过程中产生,部分以烟气形式排出,部分以固体形式残留在橡胶制品中。在特定的使用环境下,这些 N-亚硝基胺会被释放出来,对人体产生危害。

B.2.2 危害

N-亚硝基胺不仅能够使多种动物引起癌症,对人也有致癌性。N-亚硝基胺能通过皮肤吸收、呼吸系统、消化系统等进入人体,最终诱发癌症。N-亚硝基胺清单见表 C.2。

B.3 致癌染料

B.3.1 特性

目前市场上已知的致癌染料有 9 种,其中分散染料 3 种、直接染料 3 种、碱性染料 2 种和酸性染料 1 种,具体致癌染料清单见表 C.3。

B.3.2 危害

人体长时间接触含有致癌染料的纺织品会引起致癌作用。

B.4 致敏性分散染料

B.4.1 特性

分散染料通常用于水溶液中,有时需要用到媒染剂以提高纤维的染色牢度。一些分散染料被认为

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/135024101211011234>