

儿童玩具中有害化学物质的危害及其相关检测研究

刘 坤 孙志广 (青岛检验检疫技术发展中心, 山东 青岛 266000)

摘要: 中国作为儿童玩具的出口大国, 在全世界范围内, 每年约有 2/3 的玩具来自中国制造。然而近年来, 儿童玩具被召回事件频发, 相关安全事故也层出不穷, 一度引发世界各国关于中国儿童玩具安全性的怀疑之声, 并相继出台有关标准提升产品品质要求。由于儿童玩具中含有铅、汞、铬、钡等重金属, 增塑剂和多环芳烃等多种有害化学物质, 控制不当极易引发安全隐患, 给儿童的身体健康造成威胁。基于此, 本文将对儿童玩具中有害化学物质的危害及其相关检测展开深入研究, 希望本文的浅见能为广大同仁们提供有益的借鉴和思考。

关键词: 儿童玩具; 有害化学物质; 危害; 检测

在儿童的成长过程中, 玩具扮演着重要角色, 因其集教育意义和开发启迪智力于一身, 深受广大家长的青睐, 可以说, 儿童玩具已经成为儿童成长和生活中的必需品。然而, 儿童玩具中含有多种有害化学物质已是不争的事实, 其中含有的有害物质会通过人体唾液、汗液等实现迁移, 极易进入儿童体内, 继而威胁儿童的身体健康, 这也是近年来儿童玩具的安全性备受重视的原因之一。

值得一提的是, 相比较儿童玩具外观设计方面的尖角等危害, 其中含有的有害化学物质所带来的风险等级一样很高, 且具有侵入较慢, 不易发现、不可恢复的特点^[1]。所以, 世界各国特别是发达国家相继出台相应法规来限定儿童玩具中有害化学物质的应用量, 并持续对现有法规进行修订完善, 其目的就在于尽可能的降低儿童玩具中含有有害化学物质的应用量, 减少市场上儿童玩具可能对儿童身体造成的危害。中国作为儿童玩具的产出大国, 更应重视玩具中有毒有害化学物质的应用, 以保证儿童的身体健康, 诚然, 加强对儿童玩具中有害化学物质的检测是当务之急, 其任重道远, 不可忽视。

1 儿童玩具中含有的有害化学物质及其危害

通常情况下, 玩具中所含有的有害化学物质可通过口腔、汗腺等进入儿童体内, 给儿童带来的危害程度不同, 症状各异, 临床上基本呈现记忆力衰退、精神不振、免疫力下降等, 对于情况特别严重的儿童, 还会累及其内脏, 造成器官伤害, 甚至存在致癌风险。为降低这些危害事件的发生率, 必须对儿童玩具中所含有的有害化学物质种类及其特性有全面透彻的认知, 在了解其危害的基础上进行展开有效检测。总结可知, 当前儿童玩具中含有的有害化学物质主要包括:

1.1 重金属及其危害

铅是人体中一种必不可少的微量元素, 一旦在儿童体内含量超标, 则会严重威胁到儿童的身心健康, 常见的症状主要包括: 智力低下, 发育迟缓、贫血, 严重时甚至会出现休克或者死亡。当前, 在铅元素的危害中,

尚无明确的阈值性, 因而, 只有当其含量在人体中超出 $100\mu\text{g/L}$ 时, 才会出现较为明显的智力干扰。根据当前对国内儿童玩具的有害化学物质测定, 发现含有铅元素的儿童玩具不在少数, 在儿童类玩具和文具中的镀层和颜料中较为常见, 由于儿童通常会长期大量接触此类儿童用品, 因此增加了铅过度进入人体的概率。有研究证实, 儿童在婴幼儿时期如血铅含量过高, 会严重削弱儿童的阅读理解能力、视听能力和神经反应速度等^[2]。实际上, 当前很多人在学习和生活中表现出的反应不灵敏、肢体协调性不强等问题, 均与幼儿时期存在铅中毒情况有密不可分的联系。此外, 汞、铬和钡等重金属同样会对人体造成健康威胁, 要测定其在儿童玩具中的具体含量, 应采取差异化的检测方法。

1.2 增塑剂及其危害

增塑剂的主要成分包括磷酸酯类、环氧化合物和邻苯二甲酸酯等。研究发现, 当前较为常见的儿童玩具中, 塑料类的玩具基本都含有增塑剂, 其功能在于软化塑料, 降低玩具硬度, 除便于制作生产外, 还有提升玩具耐热性和抗寒效果的功效。此外, 研究还证实, 增塑剂会影响人体的荷尔蒙分泌情况, 特别对处于青春期的青少年来说, 其危害巨大, 会通过干扰性激素分泌的方式扰乱其第二性征^[3]。因此, 欧盟及一些发达国家已将增塑剂及其成分列入危害生物繁衍的有害物质之列。以邻苯二甲酸酯为例, 其进入人体的渠道多样, 可通过人体接触或呼吸道等方式侵入, 由于儿童自身的抵抗力相对较弱, 一旦过度接触, 则会威胁到儿童的身心健康。

1.3 多环芳烃及其危害

多环芳烃属于致癌物, 在塑料、塑料玩具和电动玩具中较为常见。其传播途径多样, 包括皮肤接触、空气吸入和口腔等途径, 儿童过度接触会诱发皮肤癌、肠癌和胃癌等疾病。当前, 在医学技术不断发展的新时期, 有研究证实, 该类有害物质的最大危害在于光致毒, 即满足紫外线照射条件时, 其毒性巨大, 挥发显著, 它对哺乳动物、水生生物和大部分植物均会造成严重危害。

1.4 有机化学物质及其危害

有机化学已经发展成为一门丰富、广泛、动态的学科,对人类生活产生了重大影响,有机化合物在当前的物质生活中无处不在,特别是近年来,有机化学物质开始出现在儿童玩具用品中,应用过量不但威胁儿童的身体健康,还会给周边的生态环境带来不利影响,其摄入途径包括:口腔、皮肤等。

早在 2005 年,欧盟标准化委员会(CEN)出台了 EN71-9 标准,在这项标准中,玩具内允许含有的有机物含量被限定,其中涉及共约百种之多,诸如阻燃剂、燃料、芳香胺、单体、可迁移溶剂、可吸入溶剂、防腐剂、增塑剂(邻苯二甲酸酯类增塑剂除外)等均包含在内,其含量限定均有明确规定^[4]。

2 儿童玩具中有害化学物质的主要检测技术

2.1 适用于重金属的检测技术

当前,在检测儿童玩具中的重金属含量时,多选用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES),此方法具有检测精度高、适用性强、检查快速、便于操作的特点,相比较原子吸收光谱法(AAS)和原子荧光光谱法(AFS)等其他检测方法而言,其优势明显,因此,这一检测技术在当前的食品、玩具和消费品行业等检测中被广泛应用。其实现过程为:先选取合适的仪器和分析谱线,通常采取直接测定法即可。在其应用实践中,为提升测定结果的准确性,需解决好样品处理问题和选择合适的分析线,通过采取机体匹配和谱线干扰校正等措施。在产品成分的测定过程中,多元素同时测定更为典型且普遍。当前,已广泛应用于铬铁矿中的 Cr、Al、Mg、Zn、Co、Ni 等 29 种元素;钴基高温合金中的 La、Ce、Pr、Nd、Er、Y 稀土等元素;钛合金中 La、Pr、Sm、Ce、Gd、Nd 和稀土元素 Y 等有害化学物质的测定。

2.2 适用于增塑剂的检测技术

自 1999 年开始,部分国家和地区就相继制定相应的法规政策,对部分邻苯二甲酸酯增塑剂的使用做出明确规定,同步施行相应的检测方法,在当时的社会条件下,不同的检测方法差异显著。时至今日,玩具增塑剂的检测中尚未形成统一的检测规范,此前一直沿用的检测方法因其具有耗时长、工序复杂、劳动强度大、测定结果准确度低、实用性差等不足而降低公信力。直至国标检测法 GB/T22048-2015 实施后这种情况才有了转变。这是一种通过二氯甲烷在索氏抽提器或溶剂萃取器中从样品中提取邻苯二甲酸酯的一种测定方法,利用气相色谱、质谱联用仪(CG-MS)对其定容物做定性和定量分析,验证其中含有的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二

甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)等六种邻苯二甲酸酯增塑剂的具体含量。

2018 年 12 月 17 日,欧盟官方公报发布指令(EU) 2018/2005,在 REACH 法规附件 XVII 中新增 DIBP 限制条件^[5]。而在国内,还没有有效的方法来做出此项规定。

2.3 适用于多环芳烃的检测技术

在多环芳烃有害化学物质检测中,可选用色谱-质谱法(CG-MS)、液相色谱法(HPLC)来进行测定,其反应原理为:通过称重的方式定量选取样品,将其放入玻璃萃取瓶内,在条件适用的情况下,通过正己烷、丙酮溶液等进行萃取处理,之后做浓缩、净化、定容处理,最后利用 CG-MS 或 HPLC 进行含量分析测定。其中,CG-MS 是通过全扫描的方式对萃取物中的 16 种多环芳烃化合物进行测定,经实验验证,其扫描质量在 35-400 之间,如选取例子扫描法进行定量分析时,可考虑选取带荧光检测器的高效液相色谱仪完成最终的分析测定。

2.4 适用于 EN71-9 有机化学物质的检测技术

在当前的有机化学物质测定中,EN71-10、11 检测方法主要针对对象为 EN71-9 的相关要求提出的,在 EN71-10 中,对玩具中有化合物的制样方法和提取方法进行明确规定;EN71-11 中有关于有机化合物的测定方法要求。因 EN71-9 标准中规定的有害化学物质较多,限量要求偏高,测试手段和技术等要求也相对严格,因此在有机化合物的检测中,经溶剂提取处理后,多选用 GC、HPLC、CG-MS、HPLC-MS 对其含量进行测定,取得了良好的分析效果。

3 结束语

综上所述,儿童玩具中含有的有害化学物质多样,给人体带来的潜在威胁巨大,加之其传播途径多样,因此,日渐受到各国重视。尽管当前的儿童玩具有害物质的检测方法及技术日臻完善,但仍有一些检测方法有待优化,检测技术有待提升,唯有此,才能不断完善检测标准,为检测工作的顺利开展提供可供参考的科学依据,进而推动儿童玩具事业的可持续发展。

参考文献:

- [1] 黄晓琴.玩具中有害化学物质检测研究进展[J].消费导刊,2018(37):5-5.
- [2] 白桦,张庆,马强等.玩具中有害有机物检测技术研究[J].工程科技 I 辑,2015(07):324-324.
- [3] 罗永平.玩具中有害化学物质的检测研究进展[J].广东化工,2014(13):139-140.
- [4] 吴文莹.儿童玩具中有害化学物质快速检测方法的研究与应用[D].广州:华南理工大学,2012(06):49-49.
- [5] 徐婧,崔雯,闻毅等.儿童玩具中有害化学物质的危害及其检测研究进展[J].环境与健康杂志,2010,27(05):465-469.