

软泥玩具中硼元素含量的测定及危害性分析

李飞雪, 张倩勉*

(南宁学院食品与质量工程学院, 广西 南宁 530020)

摘要:通过乙基己二醇-三氯甲烷萃取姜黄比色法对市面上销售量较大的 3 种(超轻黏土、水晶泥、史莱姆) 15 批软泥类玩具中的硼元素含量进行了测定。结果显示,当硼元素质量浓度在 0.037~0.187 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内时该方法线性良好,相关系数 R 为 0.997 9,平均回收率在 85.52%~106.99% 之间。检测结果表明,超轻黏土类样品中硼元素含量在 654~694 mg/kg 之间;水晶泥类样品中硼元素含量在 324~371 mg/kg 之间;史莱姆类样品中硼元素含量在 314~381 mg/kg 之间。在所有检测的几类软泥玩具中,只有超轻黏土类样品符合欧盟标准 EN 71-3:2019 中规定的硼限量要求。

关键词:软泥玩具;硼元素;含量测定;限值;危害性

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0420-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.086

Determination of boron content in soft clay toys and hazard analysis

LI Fei-xue, ZHANG Qian-mian*

(School of Food Science and Quality Engineering, Nanning University, Nanning 530020, China)

Abstract:In order to understand the content and harmfulness of boron in soft clay toys, the ethylhexanediol-trichloromethane extraction-turmeric colorimetry method is employed to determine boron content in 3 kinds of soft clay toys (ultra-light clay, crystal mud and slime toys) with large sales volume. The results show that boron content determined by this method has a good linearity in the range of 0.037-0.187 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, the correlation coefficient R is 0.997 9, and the average recovery rate is between 85.52% and 106.99%. It is shown from determination results that the content of boron in ultra-light clay toys samples is in the range of 654-694 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, that in crystal mud toys samples is in the range of 324-371 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, and that in slime samples is in the range of 314-318 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Among the samples determined, only ultra-light clay toys sample can meet the limit requirements of the EU standard EN 71-3:2019 on the content of boron.

Key words:soft clay toy; boron element; content determination; limit value; harmfulness

“超轻黏土”、“水晶泥”及“史莱姆”等市面上的软泥玩具因具有可塑性且色彩鲜艳、带有果汁或汽水的气味,深受儿童喜爱。在采样过程中发现,大多数商家的宣传都是“通过欧盟认证”,但经检测后发现,商家避重就轻地误导了消费者,所谓的通过认证并不涉及 EN 71-3:2019《玩具安全第 3 部分:特定元素的迁移》^[1]。这类玩具都添加了大量水果味香精,如橘子味、汽味、奶茶味等,包装上还印有“可乐”、“芬达”、“雪碧”等字样,具有极强的误导性,加大了儿童误食软泥玩具的概率。2018 年江苏就有一名 12 岁小学生因误食水晶泥导致硼酸中毒被送医;广州也有一名 8 岁女童和 1 岁男童因用装过软泥玩具的杯子喝水而出现了中毒症状^[2];2021 年武汉市一名 9 岁女童因在玩耍水晶泥时不慎入

眼,虽然女童的母亲及时给她冲洗了眼睛,但半月之后女童的眼睛仍不见好,经医生诊断后发现是硼砂入眼导致角膜受损,视力骤降,险致失明^[3]。

硼(Boron)是一种化学元素,硼酸和含硼盐类是硼元素在自然界中最普遍的两种存在形式,而四硼酸钠 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 是硼元素最主要的含硼盐类,色白,具有玻璃光泽,俗称硼砂。硼砂是一种非常普通的廉价起胶剂,与无法定型的胶水结合,能够发生化学反应进而生产出一种柔软可塑的液态凝胶材料。但硼砂可与胃酸结合产生硼酸,导致急性硼中毒,2~3 g 就可导致儿童死亡。林祥^[4]对食品中违法添加硼砂的危害进行了阐述并提出了相应的对策;赵清志等^[5]研究报道了硼酸对人体的毒性作用;许万祥等^[6]研究发现高剂量硼酸可阻碍肝脏的解毒和肾

收稿日期:2022-01-27;修回日期:2022-09-28

基金项目:软泥玩具有害成分测定及危害分析(S202211549089)

作者简介:李飞雪(2000-),女,本科生,研究方向为质量管理工程,501590570@qq.com;张倩勉(1981-),女,硕士,高级工程师,研究方向为食品质量与安全、质量管理工程,通讯联系人,190796540@qq.com。

脏的排泄功能,引起硼在肝、肾的蓄积,因而对肝脏、肾脏造成严重损伤。人体若摄入过多的硼酸会引发多脏器的蓄积性中毒,损伤生殖系统,严重威胁身体健康。国外针对软泥玩具有明确的限量要求:干燥、易碎、粉状或易弯曲材料,执行 I 类限值,硼元素含量应 $\leq 1\ 200\ \text{mg/kg}$;液体或黏性材料,执行 II 类限值,硼元素含量应 $\leq 300\ \text{mg/kg}$ 。我国在软泥玩具的标准中尚未对硼元素含量作出限值要求,因而出口到国外的软泥玩具大多因硼元素含量超标被召回处理。

软泥玩具受幼儿青睐程度较高,而这类产品中的硼元素含量在我国尚未有明确规定,同时,软泥类玩具中硼元素含量的测定也未见有国标规定的检测方法。本文参考食品中硼元素含量的测定方法即乙基己二醇-三氯甲烷萃取姜黄比色法,对市场流通领域中的软泥玩具硼元素含量进行分析,以便为消费者对该类产品的选择提供参考,同时为制定该类产品中硼元素含量的限定标准及检测方法提供依据。

1 材料与试剂

1.1 材料

从市面上采购销量前 20 位的不同品牌、不同价位的软泥类玩具 15 批(包括超轻黏土、水晶泥、史莱姆)。

1.2 仪器及试剂

紫外分光光度计,MAPADA UV-1100;电子天平,METTLER TOLEDO ME204;SHZ-8 恒温水浴振荡器;涡旋振荡器;Nylon 针孔式滤头(13 mm,0.450 μm);一次性注射器(5.00 mL)。

硫酸、无水乙醇、冰乙酸、姜黄素、三氯甲烷、2-乙基-1,3-己二醇,均为分析纯。

硼元素标准储备液:准确称取硼元素对照品 15.0 mg(98.0%),用蒸馏水定容至 100 mL,保存于塑料容器中,溶液含量为 147 $\mu\text{g/mL}$ 。

硼元素标准溶液:定量移取 3.5 mL 的硼元素储备液,用蒸馏水定容至 100 mL,溶液含量为 5.145 $\mu\text{g/mL}$ 。

2-乙基-1,3-己二醇-三氯甲烷溶液:取 2-乙基-1,3-己二醇 10.0 mL,加三氯甲烷稀释至 100 mL,溶液保存于塑料容器中^[7]。

姜黄-冰乙酸溶液:准确称取 0.100 g 的姜黄素,用少量冰乙酸超声促进溶解后,再用冰乙酸定容

至 100 mL,溶液保存于塑料容器中。

硫酸(1+1)溶液:取等体积的硫酸和蒸馏水,以酸入水的方式混合,用玻璃棒不断搅拌,溶液保存于试剂瓶中。

除硫酸(1+1)溶液外,其余配制的试剂均保存于塑料容器中,并储存在 4℃ 环境中,1 个月内用完。

1.3 实验方法

本文采用姜黄素分光光度法对 3 类样品进行检测,参考 GB 5009.275—2016^[7]给出的原理,通过乙基己二醇-三氯甲烷溶液对样品中的硼元素进行快速富集、萃取,除去共存盐类的影响,硫酸与姜黄混合生成的质子化姜黄与硼酸反应生成红色产物,溶液颜色的深浅与样品中硼元素浓度成正比,通过比色可以测定样品中硼元素的含量^[8]。

1.3.1 标准曲线的绘制

精确量取硼酸标准溶液(1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL)分别于 50 mL 离心管中,加水定容到 5.00 mL。再加入硫酸(1+1)溶液 1.00 mL,确保溶液混合均匀,再加入乙基己二醇-三氯甲烷溶液 5.00 mL,拧紧,涡旋振荡 5 min,静置 2 min 等待溶液分层。用针管吸取下层的乙基己二醇-三氯甲烷溶液,并用 0.45 μm Nylon 滤头过滤,收集好滤液。

分别量取上述滤液 1.00 mL 于 50.0 mL 离心管中,依次加入姜黄-冰乙酸溶液 1.00 mL、浓硫酸 0.500 mL,摇匀后静置 30 min,加无水乙醇 25.0 mL,静置 10 min,于 550 nm 处测定吸光度。以标准系列的硼元素浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标(硼元素浓度分别为 0.037、0.074、0.111、0.148、0.185 $\mu\text{g/mL}$),以吸光度 A 为纵坐标绘制标准曲线^[9]。

1.3.2 试样的制备

用玻璃棒将样品搅拌均匀,准确称取 1.00 g(精确至 0.01 g)样品于具塞锥形瓶中,加入 100 mL 三级水并确保淹没样品,将具塞锥形瓶置于 37℃ 的恒温水浴振荡器,60 r/min 振荡萃取 1 h,滤液过 0.45 μm 滤膜后备用^{[10][11]}。

用 1.00 mL 移液枪(按照表 1 的取样量)吸取试样萃取液于 50 mL 的离心管中,按 1.3.1 步骤测定试样的吸光度值。

表 1 试样制备中不同玩具种类的取样量

软泥玩具种类	超轻黏土	水晶泥	史莱姆
取样量/mL	0.500	1.500	1.500

利用 Excel 表格绘制出标准曲线,再根据标准

曲线图拟合直线的函数关系式,即用式(1)计算得到试样溶液中的硼元素含量 X (mg/kg)。

$$X = (C \times 1\,000 \times V_1) / (m \times 1\,000 \times V_2) \quad (1)$$

式中: C 为由标准曲线得到的试样溶液中的硼元素质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; 1 000 为换算系数; V_1 为试样定容体积, mL; m 为试样的质量, g; V_2 为取样量, mL。

1.3.3 回收率实验

3 类样品分别取样 1.00 g 于具塞锥形瓶中,向超轻黏土中添加 1 mL 的硼元素标准溶液、水晶泥中添加 2 mL 的硼元素标准溶液、史莱姆中添加 3 mL 的硼元素标准溶液,按 1.3.2 每个样品平行测定 3 次,再利用公式(2)计算回收率。

$$A(\%) = [(D - E) / M] \times 100\% \quad (2)$$

式中: A 为样品回收率, %; D 为加标后浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; E 为样品浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; M 为加标浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.3.4 精密度实验

3 类样品分别取样 1.00 g 于具塞锥形瓶中,按 1.3.2 每个样品平行测定 10 次。

2 结果与分析

2.1 实验结果

2.1.1 线性结果

选用紫外分光光度计于 550 nm 处测定吸光度,以吸光度 A 作纵坐标、硼元素质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$) 为横坐标制作标准曲线,结果见图 1,并得到回归方程为 $Y = 3.6798X - 0.0117$, 相关系数 $R = 0.9979$, 表明该标准曲线在 0.037~0.185 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内线性良好。

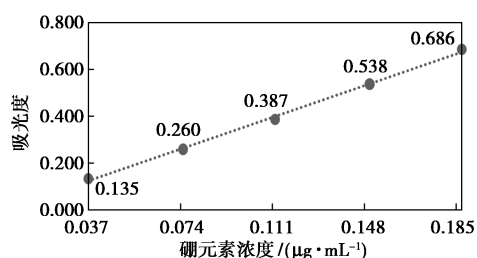


图 1 标准曲线

2.1.2 软泥玩具中硼元素含量的测定

通过乙基己二醇-三氯甲烷萃取姜黄比色法对软泥类玩具 15 批样品中的硼元素含量进行测定,结果见表 2。结果显示,超轻黏土类样品中硼元素含量在 634~933 mg/kg;水晶泥类样品中硼元素含量在 324~371 mg/kg;史莱姆类样品中硼元素含量在

314~381 mg/kg。而欧盟标准 EN 71-3:2019 规定,超轻黏土属于干燥、易碎、粉状或易弯曲材料,硼元素含量应 $\leq 1\,200$ mg/kg;水晶泥和史莱姆属于液体或黏性材料,硼元素含量应 ≤ 300 mg/kg。因此,在检测的样品中,只有超轻黏土类软泥玩具符合欧盟标准 EN 71-3:2019 对硼的限值规定。

表 2 软泥玩具中硼元素含量测定结果

软泥玩具	测定结果/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)					欧盟标准
	批次 1	批次 2	批次 3	批次 4	批次 5	EN 71-3:2019 限值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
超轻黏土	634	933	734	771	845	1200
水晶泥	324	350	359	365	371	300
史莱姆	381	314	330	318	354	300

2.1.3 回收率实验结果

通过乙基己二醇-三氯甲烷萃取姜黄比色法对软泥类玩具中 3 类样品的硼元素含量进行加标测定,结果见表 3。结果显示,超轻黏土类的样品平均回收率为 106.99%;水晶泥类的样品平均回收率为 93.52%;史莱姆类的样品平均回收率为 85.52%。加标实验回收率均在 85.52%~106.99% 之间,说明该方法具有较高的准确度。

表 3 回收率实验结果

样品种类	平行试验	样品浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	加标浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	加标后 浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收 率/%	平均 回收 率/%
超轻黏土	1	0.117	0.037	0.155	102.83	106.99
	2	0.117	0.037	0.156	105.76	
	3	0.117	0.037	0.159	112.37	
水晶泥	1	0.174	0.074	0.242	92.18	93.52
	2	0.174	0.074	0.242	92.91	
	3	0.174	0.074	0.244	95.48	
史莱姆	1	0.168	0.111	0.263	85.44	85.52
	2	0.168	0.111	0.263	85.20	
	3	0.168	0.111	0.264	85.93	

2.1.4 精密度实验结果

通过乙基己二醇-三氯甲烷萃取姜黄比色法对 3 类软泥类玩具样品中的硼元素含量进行精密度实验,结果见表 4。结果显示,超轻黏土类样品平均硼元素含量为 828 mg/kg;水晶泥类样品平均硼元素含量为 372 mg/kg;史莱姆类样品平均硼元素含量

为 382 mg/kg。该实验相对标准偏差 RSD 在 0.37%~1.62%, RSD($n=10$) 小于 5%, 说明该方法的精密度较好。

表 4 精密度实验结果

样品	样品质量/g	硼元素含量/(mg·kg ⁻¹)					平均含量/(mg·kg ⁻¹)	相对标准偏差 RSD/%
超轻黏土	1.0035	840	834	834	815	831	828	1.62
		828	806	845	810	839		
水晶泥	1.0081	371	371	374	372	373	372	0.37
		372	374	370	373	371		
史莱姆	1.0070	381	383	381	380	382	382	0.44
		382	384	381	380	385		

2.2 结果分析

实验中超轻黏土样品硼元素含量的测定值未超出 EN 71-3:2019 规定的限值 1 200 mg/kg; 而水晶泥与史莱姆样品中硼元素含量的测定值均高于 EN 71-3:2019 规定的限值 300 mg/kg, 最高可达 908 mg/kg。在检测过程中发现, 水晶泥与史莱姆的黏性较强, 且会随着温度的上升慢慢软化, 更易粘附在皮肤表面, 使得儿童在玩耍时更易遭受硼酸中毒的危险。由此可见, 市面上流通领域中的软泥玩具硼元素含量难以完全符合 EN 71-3:2019 规定限值, 但由于国标中并未对硼元素含量作出相关限量规定, 这类玩具在国内市场仍能正常售卖, 这无疑给儿童带来了潜在的安全风险。

3 结论

目前软泥玩具中硼元素含量的限值要求与测定方法在国标中仍是空白, 2019 年深圳市消费者委员

会最新发布的软泥玩具比较实验结果显示, 17 款软泥玩具中有 16 款被检出含有硼元素, 其中有 6 款不符合 EN 71-3:2019 限值要求, 其中不乏玩具龙头企业的产品。从抽检样品中硼元素被大量检出的情况来看, 以硼砂作为玩具粘合材料的软泥玩具的风险性不容忽视, 希望社会对硼元素含量超标危害性的认识能够提高, 有关部门也能够尽快填补这方面相关标准的空白, 降低儿童因软泥玩具而中毒的风险。

参考文献

- [1] EN 71-3:2019《Safety of toys—Part 3: Migration of certain elements》[S]. The British Standards Institution, 2019.
- [2] 蔡云雷. 广州、宿迁已经有孩子硼砂中毒事件 [DB/OL]. https://www.sohu.com/a/226235924_100010221, 2018-03-23/2022-01-21.
- [3] 凤凰周刊. 9 岁女孩玩水晶泥视力受重创 [DB/OL]. <https://m.weibo.cn/detail/4657102733444961>, 2021-07-09/2022-01-1.
- [4] 林祥. 食品中违法添加硼砂的危害与对策 [J]. 现代预防医学, 2010, 37(7): 1252-1253.
- [5] 赵清志, 安桂华. 硼对人体的毒性作用 [J]. 国外医学 (医学地理分册), 2000, (1): 29-30.
- [6] 许万祥, 李升和, 乔恩美, 等. 硼酸对雌性小鼠的急性毒性作用观察 [J]. 安徽科技学院学报, 2013, 27(6): 1-5.
- [7] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.275—2016 食品安全国家标准 食品中硼酸的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [8] 岑海蓉, 唐帅, 符郁馥, 等. 食品中硼砂含量测定方法的总结分析 [J]. 现代食品, 2019, (17): 168-171.
- [9] 何晓莹, 黄艳芬, 余旦, 等. 紫外分光光度法测定水晶泥中硼砂的含量 [J]. 广州化工, 2020, 48(12): 87-88.
- [10] 张祥楼, 张玉燕. 琼脂产品中硼酸含量的探讨 [J]. 广东化工, 2012, 39(1): 103-104.
- [11] 钟宏星, 李长成, 曾史俊, 等. 广东地区豆类天然硼砂含量的分析 [J]. 广东化工, 2016, 43(13): 39-40, 36. ■

科德宝开发并推动燃料电池在重载领域的应用

日前, 科德宝与汽车零部件供应商采埃孚签署了一项长期战略合作协议, 双方将为重型商用车开发可持续、零排放的燃料电池/动力电池混合驱动系统。第一批原型车预计将在 2023 年上路测试并随后启动批量生产, 该车使用高性能燃料电池和动力电池系统, 全面取代传统的柴油发动机驱动系统。同期, 科德宝的船用甲醇燃料电池系统获得全球首个国际船级社 RINA 认证, 在另一个重载领域——海运的可持续技术取得了重要的里

程碑, 使远洋运输以气候中立的方式且安全高效的运行成为可能。

作为一家创新的技术集团, 科德宝掌握全面的燃料电池专业技术, 在燃料电池关键部件的大规模工业化方面拥有超过 25 年的经验。今年, 科德宝成立全新的动力电池和燃料电池业务集团 (Freudenberg e-Power Systems, 简称 FEPS), 与合作伙伴共同开发应用于卡车、客车和船舶等重载领域的燃料电池解决方案。 (李鸣号)