

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023081004

CSTR:32061.14.hjhx.2023081004

田勇, 戴洁, 罗瑾, 等. 泡泡水玩具儿童玩耍行为特征分析及防腐剂暴露健康风险评估[J]. 环境化学, 2025, 44(1): 299-308.

TIAN Yong, DAI Jie, LUO Jin, et al. The analysis of the behavioral characteristics of children playing with soap bubble toys and health risk assessment of preservative content exposure[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (1): 299-308.

泡泡水玩具儿童玩耍行为特征分析及防腐剂 暴露健康风险评估*

田 勇** 戴 洁 罗 瑾 杨丹华

(广州海关技术中心, 广州, 510623)

摘 要 为评估泡泡水玩具中防腐剂对中国儿童健康的风险, 本文对儿童玩耍泡泡水玩具的行为特征进行问卷调查, 并对 80 款市售泡泡水玩具中防腐剂的含量进行测定. 基于调研和检测结果, 对泡泡水玩具的甲醛暴露进行风险评估. 结果表明, 甲醛和异噻唑啉酮这两类有害防腐剂均在部分泡泡水玩具中有检出, 苯酚未检出, 甲醛的检出率为 60%, 不合格率 56%, 质量比范围为 8—444 mg·kg⁻¹, 异噻唑啉酮类防腐剂的检出率和不合格率均为 5%, 其中 1,2-苄基异噻唑啉-3-酮 (BIT) 最高达到 122 mg·kg⁻¹, 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮 (MIT) 含量最高为 3.5 mg·kg⁻¹, CMIT:MIT (3:1) 混合物含量最高为 14 mg·kg⁻¹. 非致癌风险评价结果显示, 低龄儿童的健康风险稍高于大龄儿童. 正常使用时, 1—6 岁儿童的风险指数 (*H*) 范围为 0.011—0.354, 6—14 岁儿童风险指数 (*H*) 范围为 0.008—0.260, 风险指数均小于 1; 当长时间 (60 min·次⁻¹) 高频率 (0.43 次·d⁻¹) 使用泡泡水时, 风险明显增大, 1—6 岁儿童的风险指数范围为 0.067—2.171, 6—14 岁儿童的风险指数范围为 0.052—1.674, 风险指数范围最大值均大于 1. 泡泡水玩具中的甲醛非致癌风险在正常使用时对儿童健康为可容许风险, 但长时间高频率使用时, 风险明显升高.

关键词 泡泡水, 行为特征, 防腐剂, 甲醛, 暴露评估, 健康风险.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

The analysis of the behavioral characteristics of children playing with soap bubble toys and health risk assessment of preservative content exposure

TIAN Yong** DAI Jie LUO Jin YANG Danhua

(Guangzhou Customs Technical Center, Guangzhou, 510623, China)

Abstract In order to evaluate the risk of preservatives in soap bubble toys to Chinese children's health, this study investigated the behavioral characteristics of children playing with soap bubble toys and determined the content of preservatives in 80 soap bubble toys. Based on the investigation and test results, the exposure risk of formaldehyde in soap bubble toys was assessed. Formaldehyde and the isothiazolinone are detected in some soap bubble toys, and phenol is not detected. The detection rate and unqualified rate of formaldehyde is 60% and 56% respectively. The concentration of

2023 年 8 月 10 日收稿 (Received: August 10, 2023).

* 国家重点研发计划 (2022YFF0606203) 和广州海关科技项目 (2022GZCK09) 资助.

Supported by National Key Research and Development Program of China (2022YFF0606203) and Guangzhou Customs Science and Technology Project (2022GZCK09).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 020-38297390, E-mail: tiany@iqtcnet.cn

formaldehyde ranged from 8 to 444 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The detection rate and unqualified rate of the isothiazolinone is both 5%. The highest concentration of 1,2-benzylisothiazolin-3-one (BIT), 2-methyl-4-isothiazolin-3-one (MIT) and CMIT: MIT (3:1) is 122 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 3.5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 14 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectively. The results of risk assessment showed that during normal use, the hazard quotient (H) of children aged 1—6 years old ranged from 0.011 to 0.354, and the hazard quotient (H) of children aged 6—14 years old ranged from 0.008 to 0.260. The health risk will increase if the children play for a longer time ($60\text{ min}\cdot\text{event}^{-1}$) at high frequency ($0.43\text{ event}\cdot\text{d}^{-1}$). In this case, the hazard quotient (H) of children aged 1—6 years old ranged from 0.067 to 2.171 and the hazard quotient (H) of children aged 6—14 years old ranged from 0.052 to 1.674, which mean that the highest hazard quotient (H) is greater than 1. The noncarcinogenic risk of formaldehyde exposure in soap bubble toys is an allow able risk to children's health during normal use, but when children play for a longer time at high frequency, the risk increases significantly and formaldehyde exposure has potential noncarcinogenic risk to children's health.

Keywords soap bubble, behavioral characteristics, preservative, formaldehyde, exposure assessment, health risk.

泡泡水是一种备受儿童喜爱的玩具,其液体一般由十二烷基苯磺酸钠、聚乙烯醇、甘油和香精等制作而成^[1].由于含有多种有机物成分,适合微生物生长,泡泡水长时间存放可能产生变质、腐化等现象^[2].为抑制微生物的生长,减少泡泡水的变质,生产商会在其中添加防腐剂,但部分泡泡水中添加的防腐剂可能会对儿童造成伤害^[3].

国内暂无相关强制性标准明确限制泡泡水玩具中防腐剂的含量,但国家强制标准 GB 6675.1—2014《玩具安全》规定玩具产品中所含有的物质在正常使用或合理滥用的情况下不得对人体造成伤害^[4].在欧盟,玩具安全指令 2009/48/EC^[5]对水性玩具材料中的防腐剂进行了限制,对于 36 个月以下儿童使用的玩具或其他预计放入口中的玩具,甲醛含量不得超过 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,苯酚不得超过 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,异噻唑啉酮防腐剂(CMIT)不得超过 0.75 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(MIT)不得超过 0.25 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,CMIT/MIT(3:1)不得超过 1 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,1,2-苄基异噻唑啉-3-酮(BIT)不得超过 5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.甲醛经呼吸吸入会对呼吸道造成刺激和水肿,甚至引发支气管哮喘,经皮肤接触会导致过敏性皮炎,长期接触会导致慢性中毒,对身体多个器官造成损害甚至诱发癌症^[6].异噻唑啉酮类防腐剂具有皮肤刺激性和致敏性,与皮肤接触可引起皮炎或湿疹,严重时甚至会导致溃烂和皮肤组织坏死^[7].苯酚可腐蚀皮肤和黏膜,对中枢神经和肝肾功能均有损害^[8].长期接触此类有害防腐剂将对儿童健康造成危害,因此有必要对泡泡水中有害防腐剂对儿童健康的影响进行风险评价.

国内外对泡泡水玩具中有害物质风险有少量研究. Irene 等^[9]研究泡泡水玩具中微生物风险,通过分析证实泡泡玩具中含有的肥皂溶液是微生物生存的良好培养基,微生物容易超标. Rossella 等^[10]在 18 年的时间里,使用传统微生物培养方法分析了 491 批密封的水基玩具,其中 23.8% 的玩具不符合欧盟相关法规的微生物要求. 李晨曦等^[11]对 20 批次儿童泡泡水玩具进行风险监测,甲醛含量超标率 40%,最高含量达到 444 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 郑冬梅等^[12]对 20 批泡泡水玩具产品检测分析,结果表明泡泡水产品中甲醛含量超出欧盟玩具指令的限量要求($\leq 10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)的不合格率为 40%,荧光增白剂检出率为 35%,但这些文献均没有对甲醛的健康风险进行表征. 暴露评估模型是玩具产品风险评价中常用的方法,通过采用暴露评估模型, Cui 等对儿童玩具及珠宝中的重金属进行风险评估^[13],刘峻等对修正液中的苯系物健康风险进行评价^[14],卫碧文等对软泥类玩具中的硼进行风险评价^[15].但由于行为特征相关研究的缺乏,国内的玩具产品风险评价中暴露参数大多参考国外的数据^[16-17],且较少依据具体产品的实际使用情况针对性地获取行为特征数据.因此本文以市售的泡泡水玩具为分析对象,测定其泡泡液中防腐剂的含量,并对中国儿童玩耍泡泡水玩具的行为特征进行调研,以获取本土化的行为特征数据.采用人体暴露风险评估理论,结合通过实际测定和调研获取的更具有本土性的行为参数作为暴露参数,评估泡泡水玩具中甲醛暴露对中国儿童的健康风险.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品采集

本文采用随机购样的方式, 通过电商平台和实体店共购买 80 款泡泡水玩具产品, 其中 24 款为进口品牌产品, 所属国家或地区主要为美国、法国、日本、中国台湾等, 其余 56 款为国产品牌样品, 产品总体价格分布在 1—418.56 元之间.

1.2 试验方法

1.2.1 材料与试剂

纯水、乙酸铵(分析纯, 广州化学试剂厂)、乙酸(冰醋酸, 优级纯, 广州化学试剂厂)、乙酰丙酮(分析纯, 广州化学试剂厂).

1.2.2 仪器设备

紫外分光光度计及自动进样器(SHIMADZU UV-2550 及 ASC-5)、高效液相色谱-串联质谱联用仪(Agilent1200Series-API3200 LC-MS)、旋涡振荡器(IKA MS 3 basic)、恒温水浴锅(德国优莱博 SW23).

1.2.3 防腐剂测定

按照欧盟标准 EN 71-10: 2005^[18]对样品进行前处理. 准确称取约 1 g 样品, 精确至 1 mg, 置于 50 mL 聚丙烯试管中, 加入 15 mL 水, 涡旋振荡 30 s, 移取 1 mL 提取液用 0.45 μm 的滤膜过滤, 采用高效液相色谱-串联质谱对溶液中苯酚及异噻唑啉酮类防腐剂进行定量分析; 提取液过滤后移取 5 mL 于比色管, 加入 5 mL 显色剂, 摇匀, 40 ℃ 恒温水浴 30 min 显色后, 采用紫外分光光度计对溶液中甲醛进行定量分析.

1.2.4 泡泡水玩具使用情况调研

为了解中国儿童使用泡泡水玩具的行为特征, 通过调查问卷的形式对有 14 岁以下儿童的家庭进行调研, 调研参数包括泡泡水玩具普及情况, 儿童使用年龄, 性别比例, 跨年龄组使用泡泡水情况, 使用泡泡水后的洗手情况, 玩耍泡泡水的频率及时间, 玩耍行为习惯.

1.3 风险评价方法

1.3.1 风险识别

儿童在使用泡泡水玩具时会追逐拍打产生的泡泡, 产品中配有的泡泡水液体在使用过程中易随儿童的跑跳行为发生泼洒, 沾到儿童皮肤上, 甲醛可由皮肤接触进入人体. 此外泡泡水大多澄清透明, 低龄儿童缺乏一定的判断力, 容易发生误饮用的情况.

1.3.2 暴露评价模型

人体健康风险多采用美国国家环境保护局(US-EPA)推荐的暴露模型进行评价^[19], 主要通过计算人体在环境污染物中的暴露剂量进行风险评价^[20], 本文依据环境污染物的暴露模型, 参考包括玩具在内的消费品暴露评估方法^[21-24], 结合泡泡水的实际使用情况, 设计泡泡水中甲醛暴露的计算方法. 液体状的泡泡水沾染在手上, 可经皮肤暴露进入人体, 玩耍中有手口接触行为或未洗手直接进食饮水等行为, 可经口暴露进入人体. 此外, 甲醛具有挥发性, 扩散到空气中后可通过呼吸暴露被儿童吸入, 因此泡泡水中甲醛的暴露途径包括经口暴露、经皮肤暴露、经呼吸暴露 3 种, 3 种途径下的暴露剂量之和则为儿童的总暴露剂量. 分别采用式(1)—(3)对 3 种暴露途径下的暴露剂量进行计算, 采用式(4)计算总暴露剂量, 计算公式如下:

$$E_{\text{oral}} = \frac{C \times \text{IR}}{\text{BW}}$$

(1)

$$E_{\text{dermal}} = \frac{C' \times K_p \times \text{SA} \times \text{ET} \times \text{EF}}{\text{BW}}$$

(2)

$$E_{\text{inh}} = \frac{C \times F \times Q \times \text{ET} \times \text{EF} \times \text{AIR}}{V \times \text{BW}}$$

(3)

$$E_{\text{total}} = E_{\text{oral}} + E_{\text{dermal}} + E_{\text{inh}}$$

(4)

式中, E_{oral} 为甲醛经口暴露的日暴露剂量, $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$; E_{dermal} 为甲醛经皮肤暴露的日暴露剂量, $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$; E_{inh} 为甲醛经呼吸暴露的暴露剂量, $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$; E_{total} 为甲醛的总日均暴露剂量, $\text{mg}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$; C 为泡泡水玩具中甲醛的含量, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C' 为泡泡水中甲醛的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; IR 为经口暴露的摄入量, $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$; K_p 为甲醛的皮肤渗透系数, $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$; SA 为手部皮肤表面积, m^2 ; Q 为泡泡水质量, kg ; AIR 为呼吸量, $\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$; F 为挥发系数, 无量纲; V 为人体周围空间体积, m^3 ; ET 为玩耍时间, $\text{min}\cdot\text{次}^{-1}$; EF 为玩耍频率, $\text{次}\cdot\text{d}^{-1}$; BW 为体重, kg . 皮肤渗透系数可采用多种方式进行计算^[25-28], 本文采用 Bogen 等^[28] 建立的模型, 公式如下:

$$K_p = 10^{-0.812-0.0104MW+0.616\lg K_{ow}}$$

(5)

式(5)中, K_p 为甲醛的皮肤渗透系数, $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, MW 为甲醛的摩尔分子质量 30.03, $\lg K_{ow}$ 为甲醛的辛醇-水分配系数对数值, 0.35. 由此公式计算甲醛的皮肤渗透系数 K_p 为 $0.0205\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 样品中防腐剂含量测定结果

本次实验共测定 80 款不同的泡泡水玩具样品, 对于含有多个样本的样品, 取其含量最高的样本数据进行分析. 本次实验有 48 款样品检出含有甲醛, 检出率为 60%, 其中 45 款样品中甲醛质量比超过 $10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 不符合欧盟标准限量要求, 不合格率为 56%; 有 4 款样品检出异噻唑啉酮防腐剂, 其中 1 款样品检出 1,2-苄基异噻唑啉-3-酮(BIT), 质量比为 $122\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 2 款样品中检出 5-氯代-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(CMIT), 质量比最高为 $11.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 3 款样品中检出 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(MIT), 质量比最高为 $3.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 2 款样品中检出 CMIT: MIT(3:1)混合物, 质量比最高为 $14\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 4 款样品质量比均超过欧盟玩具安全指令的限量要求, 不合格率为 5%; 苯酚均未检出. 泡泡水玩具中甲醛质量比的范围为 $8\text{--}444\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 其质量比最高达到限量要求的 44 倍, 中位值为 $172.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 标准偏差达到 $104\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 表明不同样品中甲醛质量比差别较大. 对于异噻唑啉酮类防腐剂, 仅有 1 款样品中检出 BIT, 但其质量比达到 $122\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超出限量要求 24 倍; 2 款样品中检出 CMIT: MIT(3:1)混合物, 总质量比最高达到 $14\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超过限量要求 14 倍; 2 款样品中检出 CMIT, 质量比最高达 $11.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超过限量 15.3 倍; 3 款样品中检出 MIT, 质量比最高达到 $3.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超过限量要求 14 倍. 本次实验的样品中甲醛是检出率最高的防腐剂, 因此以甲醛作为代表对泡泡水玩具的健康风险进行评价. 为全面反映样品中甲醛质量比情况, 本文选择 P5—P95, 即 $10.4\text{--}337.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 作为泡泡水中甲醛质量比的范围, 以质量比中位值 $172.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 进行风险评价. 泡泡水玩具中甲醛检测结果见下图 1.

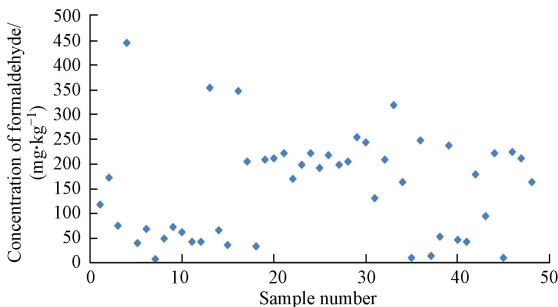


图 1 泡泡水玩具中甲醛检出结果

Fig.1 Detection results of formaldehyde in soap bubble toys

2.2 泡泡水玩具使用情况调研结果

2.2.1 调研的儿童群体情况

本文通过对 253 个来自广东、湖南、辽宁等 18 个省含有 14 岁以下儿童的中国家庭使用泡泡水玩具情况进行问卷调研, 统计实际场景中儿童玩耍泡泡水的行为参数. 本次调研的中国家庭中有 62%(158/253)家庭含有一个小孩, 38%(95/253)家庭含有 2 个或以上孩子; 0—6 岁儿童占比 69%(174/253), 6—14 岁儿童占比 31%(79/253); 男孩占比 60%(151/253), 女孩占比 40%(102/253).

2.2.2 儿童性别与使用泡泡水的关系

本次调研的家庭中,有 83.4%(211/253)的家庭的儿童都有玩耍泡泡水玩具的经历,且有玩耍泡泡水经历的男孩占有所有男孩的百分比为 83.4%(126/151),有玩耍泡泡水经历的女孩占有所有女孩的百分比同为 83.3%(85/102),可知儿童玩耍泡泡水无性别差异性,泡泡水在男孩女孩群体中均有很高的玩耍普及率.因此,结合中国儿童通用行为参数^[29-30],本文对儿童性别不进行区别统计和风险评估.

2.2.3 儿童年龄与使用泡泡水的关系

实际调研中,3岁及以下年龄组使用过泡泡水的儿童占同年龄组儿童总人数的百分比为 71%(50/70),同样,3—6岁年龄组的百分比为 91%(95/104),6—9岁年龄组的百分比为 86%(30/35),9—14岁年龄组的百分比为 82%(36/44),如图 2 所示.可见,3岁及以下年龄组使用过泡泡水的儿童占同年龄组儿童总数的比例最低,可能原因有两个,一是由于该年龄组包含了 0—1 岁的婴幼儿,这部分儿童年龄太小,大部分未具备玩耍泡泡水的能力;二是小部分家长严格遵照玩具适用年龄给儿童购买玩具,而泡泡水的标称适用年龄多为 3 岁及以上.3—6岁年龄组儿童是玩耍泡泡水产品比例最高的群体,6 岁以上年龄组的儿童,随着年龄的增加,比例有所下降,可能是泡泡水玩具对大龄儿童的吸引力下降所致.鉴于年龄参数的区别,本文将分年龄段对儿童玩耍泡泡水的情况进行统计和风险评估.

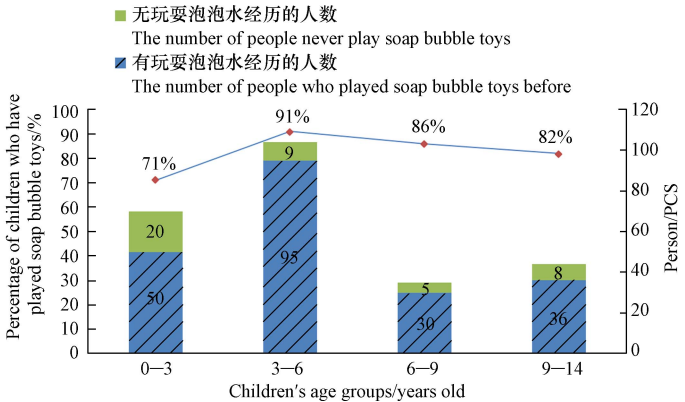


图 2 不同年龄组儿童使用泡泡水玩具占比

Fig.2 Children’s age groups versa the percentile of children using soap bubble toys

GB/T 28022—2021《玩具适用年龄判定指南》中根据儿童的运动和认知发育以及行为,对不同年龄段的儿童推荐适用的玩具子类别,其中泡泡水玩具属于 3 岁以上推荐的玩具子类别.但实际调研中,3 岁及以下年龄组使用过泡泡水的儿童占同年龄组儿童总人数的百分比高达 71%(50/70),对造成此情况的原因进行调研,结果显示,仅有 19%(48/253)的家长表示会关注到玩具标签上的适用年龄并根据标签推荐的年龄分组购买,其余家长未关注到玩具的年龄分组或有关关注但未严格按照年龄分组购买,此外,对于有多个孩子的家庭,79%(75/95)的家长表示存在年幼孩子跨年龄组使用年长孩子玩具的情况,即便玩具标明不适用于 3 岁或 6 岁以下儿童使用,以上两个原因可能是导致在实际生活场景中,3 岁以下低龄儿童使用泡泡水玩具的情况非常普遍的原因.因此,风险评估有必要考虑低龄儿童滥用泡泡水的情况.

2.2.4 儿童使用泡泡水的习惯

儿童在玩耍泡泡水玩具时手部皮肤等不可避免的会沾染到泡泡液,造成泡泡水中的甲醛经皮肤接触进入人体,不及时洗手会延长泡泡水与皮肤接触的时间.调研结果显示,仅有 36%(76/211)的儿童能在每次玩耍后及时洗手.不规范的泡泡水玩耍方式增加了泡泡水中有害物质的人体暴露风险.因此,在风险评估过程中需要考虑皮肤暴露风险.

调研结果显示,41%(86/211)的儿童存在边玩耍边进食或玩耍后未洗手就进食的行为习惯,泡泡水可能通过“手-口”接触等行为经口腔摄入,甚至有 7%(14/211)的调研对象表示其孩子在玩耍泡泡水时发生过误喝泡泡水的情况,以上行为习惯可能会造成泡泡水中的甲醛经口进入人体,增加甲醛经口暴露的日均暴露剂量,本文风险评估有必要考虑“手-口”接触而导致的经口暴露风险.

依据调研结果统计儿童玩耍泡泡水玩具的行为数据见表 1 和表 2, 泡泡水玩具的日平均玩耍频率为 0.18 次·d⁻¹, 日玩耍频率的 P5—P95 为 0.07—0.43 次·d⁻¹, 每次玩耍的平均时长为 20.91 min·次⁻¹, 每次玩耍时长 P5—P95 为 5—60 min·次⁻¹. 为了更为全面地评估风险, 本文将采用算术平均值和 P95 对应的数据展示正常使用和长时间使用泡泡水玩具时甲醛的健康风险.

表 1 儿童玩耍泡泡水频率

Table 1 The frequency of playing soap bubble toys by children				
每周玩耍次数 Weekly frequency	人数 Numbers	占比/% Percentage	每日平均玩耍频率/次 Daily average frequency	P5—P95
0.5	119	57.21	0.18	0.07—0.43
1	38	18.27		
2	26	12.50		
3	15	7.21		
4	1	0.48		
5	2	0.96		
6	3	1.44		
8	2	0.96		
10	2	0.96		

表 2 儿童单次玩耍泡泡水的时间

Table 2 The time span of playing soap bubble toys by children each time				
每次玩耍时间/min Time	人数 Numbers	占比/% Percentage	平均每次玩耍时间 Average time/min	P5—P95
5	28	13.46	20.91	5—60
10	88	42.31		
30	75	36.06		
60	15	7.21		
90	2	0.96		

2.3 泡泡水玩具中甲醛暴露的健康风险评价

2.3.1 甲醛暴露剂量

针对本文风险评价中暴露模型的计算, 暴露参数取值主要来源于实际样品的测定结果、泡泡水玩具使用情况调研结果和相关文献的查阅. 本文对泡泡水的经口暴露剂量采用欧盟玩具安全指令^[5]中推荐的玩具材料平均日摄入量. 甲醛的质量比采用本文中实验测定结果, 分别为中位值、P5 及 P95 对应的质量比, 因泡泡水密度约为 1, 因此本文泡泡水中甲醛的浓度与质量比数值相同; 泡泡水质量采用本文样品中泡泡水液体质量的中位值; 玩耍频率及玩耍时间来源于本文对中国儿童使用泡泡水玩具情况的调研结果; 儿童的呼吸速率、手部皮肤面积及体重采用《中国人群暴露参数手册》的推荐值^[29-30], 儿童玩耍泡泡水时会有追逐、跑跳等行为, 因此呼吸速率采用中等强度运动的短期呼吸量; 皮肤渗透系数参考 Bogen 等^[28]建立的模型进行计算得到; 人体周围空间体积取值参考杨森等^[31]的研究, 目前没有泡泡水中甲醛释放到环境中释放率的数据, 因此挥发系数以最严苛条件评估假设其完全挥发^[14], 即取值为 1, 暴露参数取值见表 3.

表 3 泡泡水中甲醛的暴露评估参数

Table 3 Input parameters for the exposure assessment of formaldehyde in soap bubble toys					
参数 Parameters	缩写 Symbol	单位 Units	1—6岁 1—6 years	6—14岁 6—14 years	取值来源 Source
甲醛质量比	C	mg·kg ⁻¹	172.5(10.4—337.6)		本文测定结果
甲醛浓度	C'	mg·L ⁻¹	172.5(10.4—337.6)		本文测定结果
经口摄入率	IR	kg·d ⁻¹	400×10 ⁻⁶		[5]

续表 3

参数 Parameters	缩写 Symbol	单位 Units	1—6岁 1—6 years	6—14岁 6—14 years	取值来源 Source
呼吸速率	AIR	$\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	12.4×10^{-3}	19.2×10^{-3}	[29—30]
皮肤渗透系数	K_p	$\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$	0.0205		[28]
手部皮肤面积	SA	m^2	0.036	0.067	[29—30]
玩耍时间	ET	$\text{min} \cdot \text{次}^{-1}$	正常使用: 20.91 长时间使用: 60		本文调研结果
玩耍频率	EF	$\text{次} \cdot \text{d}^{-1}$	正常使用: 0.18 长时间使用: 0.43		本文调研结果
挥发系数	F	—	1		[14]
泡泡水质量	Q	kg	0.1		本文测定结果
人体周围空间体积	V	m^3	65		[31]
体重	BW	kg	15.5	36.9	[29—30]

注: 正常使用是指加权平均玩耍时间和玩耍频率下的使用; 长时间使用是指P95的玩耍时间和玩耍频率下的使用。

Note: Normal use means the use of weighted average play time and play frequency; long-term use means play time and play frequency under P95.

2.3.2 暴露评估结果

根据式(1)—(4)可计算不同年龄儿童使用泡泡水玩具的甲醛暴露剂量, 暴露评估结果见表 4。由表中结果可见, 正常使用泡泡水玩具的情况下, 1—6 岁儿童的泡泡水甲醛总日均暴露剂量范围为 0.002—0.071 $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 中位值为 0.036 $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 长时间使用时, 总日均暴露剂量范围将变为 0.013—0.434 $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 中位值将变为 0.222 $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 。正常使用时, 6—14 岁儿童的总日均暴露剂量范围为 0.002—0.052 $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 中位值为 0.027 $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 长时间使用时, 总日均暴露剂量范围将变为 0.010—0.335 $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 中位值将变为 0.171 $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 。从暴露剂量来看, 1—6 岁儿童稍高于 6—14 岁儿童, 长时间使用高于正常使用。

表 4 儿童的泡泡水玩具中甲醛暴露剂量($\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$)

Table 4 Exposure dose of formaldehyde in soap bubble toys of children($\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$)

暴露途径 Exposure pathway	1—6岁(正常使用)		6—14岁(正常使用)		1—6岁(长时间使用)		6—14岁(长时间使用)	
	1—6years(normal use)		6—14 years (normal use)		1—6 years (longer time use)		6—14 years (longer time use)	
	中位值 Median	P5—P95	中位值 Median	P5—P95	中位值 Median	P5—P95	中位值 Median	P5—P95
经口暴露 E_{oral}	4.5×10^{-3}	$2.7 \times 10^{-4}—8.7 \times 10^{-3}$	1.9×10^{-3}	$1.1 \times 10^{-4}—3.7 \times 10^{-3}$	4.5×10^{-3}	$2.7 \times 10^{-4}—8.7 \times 10^{-3}$	1.9×10^{-3}	$1.1 \times 10^{-4}—3.7 \times 10^{-3}$
经皮肤暴露 E_{dermal}	0.031	0.002—0.060	0.024	0.001—0.047	0.212	0.013—0.415	0.166	0.010—0.324
经呼吸暴露 E_{inh}	8.0×10^{-4}	$4.8 \times 10^{-5}—1.6 \times 10^{-3}$	5.2×10^{-4}	$3.1 \times 10^{-5}—1.0 \times 10^{-3}$	5.5×10^{-3}	$3.3 \times 10^{-4}—0.011$	3.6×10^{-3}	$2.1 \times 10^{-4}—7.0 \times 10^{-3}$
总暴露 E_{total}	0.036	0.002—0.071	0.027	0.002—0.052	0.222	0.013—0.434	0.171	0.010—0.335

2.3.3 健康风险表征

甲醛暴露风险分为致癌风险和非致癌风险, 由于国际上缺乏甲醛经皮肤和经口暴露产生致癌风险的致癌剂量反应关系参数, 仅有经呼吸摄入的致癌剂量反应系数^[32]。因此本文仅评估泡泡水中甲醛的非致癌风险。本文参考环境污染物的非致癌风险表征模型^[33]对泡泡水中甲醛的非致癌健康危害进行表征, 风险指数 H 可由式(6)计算:

$$H = \frac{E_{\text{total}}}{\text{RfD}}$$

(6)

式(6)中, H 为非致癌风险指数, E_{total} 为甲醛的总日均暴露剂量, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; RfD 为甲醛的非致癌参考剂量, $0.2 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ ^[32]。若计算出 $H \leq 1$, 则表明泡泡水玩具中的甲醛暴露风险在可接受范围内; 若 $H > 1$, 则表明泡泡水玩具中的甲醛暴露对儿童存在潜在健康风险, 且风险指数 H 越大, 风险越高。泡泡水玩具中甲醛的非致癌风险表征结果见表 5。

表 5 泡泡水玩具中甲醛非致癌健康风险结果
Table 5 Results of noncarcinogenic risk for formaldehyde in soap bubble toys

取值 Value	非致癌风险指数H Hazard quotient			
	1—6岁(正常使用) 1—6 years(normal use)	6—14岁(正常使用) 6—14 years(normal use)	1—6岁(长时间使用) 1—6 years (longer time use)	6—14岁(长时间使用) 6—14 years (longer time use)
中位值 Median	0.181	0.133	1.11	0.855
P5—P95	0.011—0.354	0.008—0.260	0.067—2.171	0.052—1.674

从非致癌风险表征结果可见, 正常使用时, 1—6 岁儿童的风险指数范围为 0.011—0.354, 中位值为 0.181, 6—14 岁儿童的风险指数范围为 0.008—0.260, 中位值为 0.133; 长时间使用时, 1—6 岁儿童的风险指数范围为 0.067—2.171, 中位值为 1.11, 6—14 岁儿童的风险指数范围为 0.052—1.674, 中位值为 0.855. 正常使用时, 1—6 岁儿童的甲醛暴露健康风险稍大于 6—14 岁儿童, 不同年龄段儿童的风险指数范围均小于 1, 表明泡泡水玩具中的甲醛暴露对儿童健康为可接受风险, 但泡泡水中甲醛含量增大时, 健康风险也将增大. 需要注意的是, 当长时间(60 min·次⁻¹)高频率(0.43 次·d⁻¹)使用泡泡水时, 风险明显增大, 风险指数范围最大值将大于 1, 表明该情况下, 泡泡水玩具中的甲醛暴露对儿童具有一定的健康风险.

本文参考环境标准 HJ 25.3—2019 计算正常使用时 3 种暴露途径对不同年龄段儿童的非致癌风险贡献率(R) [33], 公式见式(7):

$$R_i = \frac{H}{H_n} \times 100\%$$

(7)

式(7)中, R_i 表示泡泡水玩具中甲醛经口暴露、经皮暴露或经呼吸暴露的非致癌风险贡献率; H 为泡泡水玩具中甲醛经口暴露、经皮暴露或经呼吸暴露的非致癌风险指数; H_n 为泡泡水玩具中甲醛经口暴露、经皮暴露和经呼吸暴露的总非致癌风险指数. 泡泡水玩具中甲醛经不同途径暴露的贡献率结果见表 6. 可见, 经皮肤暴露是最主要的途径, 经呼吸暴露的贡献率最小.

表 6 泡泡水玩具中甲醛经不同途径暴露的贡献率
Table 6 Contribution rate from different Exposure ways of formaldehyde in soap bubble toys of children

暴露途径 Exposure pathway	1—6岁(正常使用) 1—6years(normal use)	6—14岁(正常使用) 6—14 years (normal use)
经口暴露贡献率 $R_{oral}/\%$	12.3	7.0
经皮肤暴露贡献率 $R_{dermal}/\%$	85.5	91.0
经呼吸暴露贡献率 $R_{inh}/\%$	2.2	2.0

3 结论(Conclusion)

本文以欧盟玩具安全指令限量要求为基准, 共对 80 款市售泡泡水玩具中防腐剂含量进行检测, 有 56% 的产品中甲醛含量不符合欧盟标准限量要求, 有 5% 的产品中异噻唑啉酮类防腐剂含量不符合限量要求, 可见泡泡水玩具中防腐剂甲醛是最突出的问题. 对中国儿童实际使用泡泡水玩具行为特征的调研显示, 泡泡水具有很高的普及率, 83.4% 的家庭的儿童都有玩耍泡泡水玩具的经历, 且男童和女童比例相当. 3—6 岁年龄组儿童中有玩耍泡泡水经历的百分比为 91%, 是比例最高的群体. 低龄儿童滥用高年龄段玩具的现象严重, 71% 的 3 岁以下儿童玩耍过泡泡水玩具, 甚至存在误喝泡泡水的情况. 采用暴露评估模型对泡泡水玩具中甲醛暴露的非致癌风险进行评价, 正常使用时, 1—6 岁和 6—14 岁儿童的非致癌风险指数均小于 1, 甲醛暴露为可接受风险; 但当长时间高频率使用泡泡水时, 其风险指数则会明显增大, 最高达到 2.171, 大于 1, 此时泡泡水中甲醛暴露对儿童健康存在一定风险.

参考文献 (References)

- [1] 韩建英, 马丽娜, 杨庆利, 等. 烷基糖苷与醇醚羧酸盐的复配性能及其在泡泡水中的应用 [J]. 日用化学工业, 2015, 45(9): 505-508.
HAN J Y, MA L N, YANG Q L, et al. Performance of alkyl polyglucoside/alcohol ether carboxylate blend system and its application in bubbly water[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2015, 45(9): 505-508 (in Chinese).
- [2] 刘萍, 臧珊珊. 超高效液相色谱-串联质谱法测定泡泡液玩具中异噻唑啉酮类杀菌防腐剂 [J]. 化学试剂, 2020, 42(5): 533-537.
LIU P, ZANG S S. Determination of isothiazolinone bactericides and preservatives in bubble liquid products by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chemical Reagents, 2020, 42(5): 533-537 (in Chinese).
- [3] 杨志鹏, 柯灯明, 沈炯. 欧盟标准中有关泡泡水的安全要求 [J]. 科技经济导刊, 2018, 637(11): 71, 110.
YANG Z P, KE D M, SHEN X. Safety requirements for bubble water in EU standards[J]. Technology and Economic Guide, 2018, 637(11): 71, 110(in Chinese).
- [4] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 玩具安全 第1部分: 基本规范: GB 6675.1—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Toys safety —Part 1: Basic code: GB 6675.1—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016(in Chinese).
- [5] European Committee for Standardization. 2009/48/EC of the European parliament and of the council of 18 June 2009 on the safety of toys: 2009/48/EC Directive[S]. Luxembourg: Official Journal of the European Union, 2021.
- [6] 张敬东, 蒋路平, 李亚男, 等. 基于蒙特卡罗模拟的高校室内甲醛暴露健康风险评估 [J]. 安全与环境学报, 2021, 21(1): 419-425.
ZHANG J D, JIANG L P, LI Y N, et al. Health risk assessment of indoor formaldehyde exposure in universities based on Monte-Carlo simulation[J]. Journal of Safety and Environment, 2021, 21(1): 419-425 (in Chinese).
- [7] 彭姚珊. 儿童玩具中内分泌干扰物及异噻唑啉酮类物质的电化学及色谱检测方法研究 [D]. 上海: 上海师范大学, 2017.
PENG Y S. Study on electrochemical and chromatographic detection methods of endocrine disruptors and isothiazolinone substances in children's toys[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2017 (in Chinese).
- [8] 陈娟, 白桦, 陈伟, 等. 玩具中苯酚和双酚 A 的高效液相色谱-荧光检测方法研究 [J]. 分析科学学报, 2009, 25(2): 181-184.
CHEN J, BAI H, CHEN W, et al. Determination of phenol and bisphenol A in toys by high performance liquid chromatography-fluorescence detection[J]. Journal of Analytical Science, 2009, 25(2): 181-184 (in Chinese).
- [9] AMORUSO I, BERTONCELLO C, CARAVELLO G, et al. Child toy safety: An interdisciplinary approach to unravel the microbiological hazard posed by soap bubbles[J]. Journal of Public Health Policy, 2015, 36(4): 390-407.
- [10] ROSSELLA B, PADUANO S, PARADISO R, et al. An Italian survey on the microbiological safety of toys containing aqueous media[J]. Journal of Applied Microbiology, 2022, 133(3): 1882-1891.
- [11] 李晨曦, 刘金鹏, 高忠庭. 儿童玩具泡泡水中的安全隐患与检验监管分析 [J]. 玩具世界, 2023(3): 81-83.
LI C X, LIU J P, GAO Z T. Analysis on the safety hazards and inspection and supervision of children's toy bubble water[J]. Toys World, 2023(3): 81-83 (in Chinese).
- [12] 郑冬梅, 刘静, 程素艳, 等. 儿童泡泡水玩具中甲醛和荧光增白剂的风险监测 [J]. 中国高科技, 2021(19): 92-93.
ZHENG D M, LIU J, CHENG S Y, et al. Risk monitoring of formaldehyde and fluorescent whitening agent in children's bubble water toys[J]. China High and New Technology, 2021(19): 92-93 (in Chinese).
- [13] CUI X Y, LI S W, ZHANG S J, et al. Toxic metals in children's toys and jewelry: Coupling bioaccessibility with risk assessment[J]. Environmental pollution, 2015, 200: 77-84.
- [14] 刘峻, 韩陈, 江艳, 等. 修正液中苯系物风险评估及暴露评价 [J]. 环境化学, 2016, 35(1): 218-221.
LIU J, HAN C, JIANG Y, et al. Risk and exposure assessment of correction fluid with benzene compounds[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(1): 218-221 (in Chinese).
- [15] 卫碧文, 望秀丽, 张烨雯. 软“泥”类玩具中硼质量安全风险评价 [J]. 理化检验-化学分册, 2021, 57(3): 268-271.
WEI B W, WANG X L, ZHANG Y W. Risk assessment of quality and safety for boron in soft clay toys[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B:Chemical Analysis), 2021, 57(3): 268-271 (in Chinese).
- [16] 张庆, 李文涛, 白桦, 等. 玩具中苯系物的暴露评估及健康风险评估 [J]. 安全与环境学报, 2013, 13(4): 254-259.
ZHANG Q, LI W T, BAI H, et al. Exposure and health hazards assessment of benzene content in toys[J]. Journal of Safety and Environment, 2013, 13(4): 254-259 (in Chinese).
- [17] 王莹琛, 范福登. 彩泥玩具质量安全评价探索 [J]. 质量与认证, 2019(6): 60-63.
WANG Y C, FAN F D. Exploration of quality and safety evaluation of colored clay toys[J]. China Quality Certification, 2019(6): 60-63 (in Chinese).
- [18] European Committee for Standardization. Safety of toys - Part 10: Organic chemical compounds – Sample preparation and extraction: EN 71-10: 2005[S]. Brussels, Belgium, CEN-CENELEC Management Centre, 2005.

- [19] United States Environmental Protection Agency. Guidelines for exposure assessment, FRL4129-5[R]. Washington DC: Office of Health and Environmental Assessment, United States Environmental Protection Agency, 1992.
- [20] 开晓莉, 张维江, 邱小琮, 等. 清水河污染物对儿童所致健康风险评估 [J]. *环境化学*, 2018, 37(12): 2809-2819.
KAI X L, ZHANG W J, QIU X C, et al. Health risk evaluation of children caused by water pollutants in Qingshui River[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(12): 2809-2819 (in Chinese).
- [21] GUNNEY M, ZAGURY G J. Children's exposure to harmful elements in toys and low-cost jewelry: Characterizing risks and developing a comprehensive approach[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 271: 321-330.
- [22] PARK JY, LIM M, LEE K. Estimation of exposure to boron from children's slime use in Korea[J]. *Korean Journal of Environmental Health*, 2018, 44(6): 556-562.
- [23] 吕任生, 黄启飞, 杨玉飞, 等. 日用塑料制品中PBDEs的污染特征及其人体健康暴露风险 [J]. *环境科学研究*, 2015, 28(1): 74-81.
LYU R S, HUANG Q F, YANG Y F, et al. Distributions and risks of polybrominated diphenyl ethers in daily plastic products[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28(1): 74-81 (in Chinese).
- [24] 张园, 耿春女, 蔡超. 铅暴露对人体健康风险评价的模型综述 [J]. *环境化学*, 2013, 32(6): 943-951.
ZHANG Y, GENG C N, CAI C. Review on models for lead exposure on human health risk assessment[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(6): 943-951 (in Chinese).
- [25] FISEROVA-BERGEROVA V, PIERCE J T, DROZ P O. Dermal absorption potential of industrial chemicals: Criteria for skin notation[J]. *American Journal of Industrial Medicine*, 1990, 17(5): 617-635.
- [26] GUY R H, POTTS R O. Structure-permeability relationships in percutaneous penetration[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1992, 81(6): 603-604.
- [27] McKONE T E, HOWD R A. Estimating dermal uptake of nonionic organic chemicals from water and soil: I. Unified fugacity-based models for risk assessments[J]. *Risk Analysis*, 1992, 12(4): 543-557.
- [28] BOGEN K T. Models based on steady-state *in vitro* dermal permeability data underestimate short-term *in vivo* exposures to organic chemicals in water[J]. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*. 1994: 457-475.
- [29] 段小丽, 环境保护部. 中国人群暴露参数手册. 儿童卷: 0-5岁 [M]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
DUAN X L. Exposure factors handbook of Chinese population. Children: 0-5years[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016(in Chinese).
- [30] 段小丽, 环境保护部. 中国人群暴露参数手册. 儿童卷: 6-17岁 [M]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
DUAN X L. Exposure factors handbook of Chinese population. Children: 6-17years[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016(in Chinese).
- [31] 杨森, 钱沙沙, 吴肖肖, 等. 中小学塑胶跑道中邻苯类塑化剂的含量监测与健康风险评估研究 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(5): 1717-1722.
YANG M, QIAN S S, WU X X, et al. Concentration monitoring and health risk assessment of phthalate acid esters in plastic tracks in primary and middle schools[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(5): 1717-1722 (in Chinese).
- [32] United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (USEPA-IRIS). Assessments: Formaldehyde[EB/OL]. [2021-10-20].
- [33] 中华人民共和国生态环境部. 建设用地土壤污染风险评估技术导则: HJ 25.3—2019[S]. 北京: 中国环境出版社, 2019.
Technical guidelines for risk assessment of soil contamination of land for construction: HJ 25.3—2019[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2019 (in Chinese).