

GC-Orbitrap MS 非靶向筛查 进口儿童纺织品中未知化学危害物

刘雅慧¹, 李红艳², 孔祥伟³, 王志娟¹, 张庆¹, 马强¹, 吕庆¹

(1. 中国检验检疫科学研究院, 工业与消费品安全研究所,

市场监管重点实验室(消费品质量安全检测与风险评估), 北京 100176;

2. 浙江省产品质量安全科学研究院, 浙江 杭州 310018; 3. 北京凯隆分析仪器有限公司, 北京 101102)

摘要: 本文基于气相色谱-轨道阱高分辨质谱(GC-Orbitrap MS)建立了进口儿童纺织品中潜在化学危害物质的非靶向分析方法。通过综合评分和保留指数初步鉴定, 化学电离模式确定分子式, 质谱碎片离子比对区分同分异构体, 化学标准品验证等 4 个步骤开展未知物的定性分析。在 40 件进口儿童纺织品中共鉴定出 48 种物质, 包括 21 种酯、8 种酮、6 种胺、4 种醚、3 种醇、3 种酚以及 3 种其他类物质; 对鉴定的物质进行统计和半定量分析, 其中, 邻苯二甲酸二丁酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、棕榈酸异丙酯和 1,2,4-丁三醇的检出率最高。综合考虑检出率、毒性和响应强度, 进一步过滤和筛选鉴定出的物质, 排查儿童纺织品中具有较高风险的化学物质。该方法为筛查纺织品等产品中潜在的化学物质提供了新途径, 对开展产品化学风险监测以及促进产品质量安全具有积极作用。

关键词: 儿童纺织品; 非靶向筛查; 气相色谱-轨道阱高分辨质谱(GC-Orbitrap MS)

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2023)01-0066-12

doi: 10.7538/zpxb.2022.0029

Non-targeted Screening of Unknown Chemical Hazards in Imported Children's Textiles by GC-Orbitrap MS

LIU Ya-hui¹, LI Hong-yan², KONG Xiang-wei³, WANG Zhi-juan¹,
ZHANG Qing¹, MA Qiang¹, LYU Qing¹

(1. Key Laboratory of Consumer Product Quality Safety Inspection and Risk Assessment
for State Market Regulation, Institute of Industrial and Consumer Product Safety,
Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China;

2. Zhejiang Institute of Product Quality and Safety Science, Hangzhou 310018, China;

3. Beijing Kaloon Analytical Instrument Company Limited, Beijing 101102, China)

Abstract: The quality and safety of children's textiles, especially chemical safety, is very important. The harm to children caused by using unsafe products is immeasurable. At present, the chemical safety research of textiles usually focuses on the specific target substances specified in the regulations. The detection methods are mainly to detect the content of target substances in the sample to determine whether it meets the regulatory requirements. In fact, although the known chemicals in the product meet the regulatory

requirements, other unknown chemicals may exist potential hazards to children's health. Therefore, it is necessary to screen potential chemicals in children's textiles by non-targeted method in order to more comprehensively screen the chemical risks in product. Non-targeted analysis of potential chemical substances in imported children's textiles using gas chromatography-Orbitrap high-resolution mass spectrometry (GC-Orbitrap MS) was established. Unknown substances were qualitatively assessed by using the comprehensive score and retention index, identifying the molecular formula by chemical ionization, comparing fragment ion data to distinguish isomers, and verifying according to chemical standards. A total of 48 substances were identified in 40 children's textiles, including 21 esters, 8 ketones, 6 amines, 4 ethers, 3 alcohols, 3 phenols and 3 other substances. The identified substances were statistically and semi-quantitatively analyzed. Dibutyl phthalate, tolylene-2,4-diisocyanate, isopropyl palmitate and 1,2,4-butanetriol were identified in the imported children's textiles, and their detection rates were greater than or equal to 10%. The identified substances were further filtered and screened according to detection rates, toxicities and response intensities. Then the high-risk chemicals in the children's textiles were found. This method can provide a new way for screening potential chemicals in textiles and other products, and play a positive role in carrying out product chemical risk monitoring and promoting product quality and safety.

Key words: children's textiles; non-targeted screening; gas chromatography-Orbitrap high-resolution mass spectrometry (GC-Orbitrap MS)

近年来,我国纺织服装产品进口规模快速增长,已成为世界第二大进口国。同时,儿童消费市场持续扩大,消费观念转向追求品质化、品牌化的高端领域,特别是进口儿童纺织品颇受消费者青睐。儿童纺织品的质量安全,尤其是化学成分安全非常重要,使用不安全的产品给儿童带来的危害是难以估量的^[1]。纺织品原材料可能含有化学污染物,在加工、运输、包装、储存等各环节都可能受到化学品的污染^[2-3]。目前,涉及儿童纺织品的法规包括国际环保纺织协会的 Oeko-Tex 认证、服装及鞋袜国际 RSL 管理工作组限制物质清单(AFIRM RSL)、美国服装鞋类协会限制物质清单(AAFA RSL)、欧盟 REACH 法规、美国 CPSIA 法案、以及我国的纺织品强制性标准“国家纺织产品基本安全技术规范”^[4]和“婴幼儿及儿童纺织产品安全技术规范”^[5]等。

当前,对纺织品的化学安全研究通常聚焦于法规中规定的特定目标物质,主要是检测样品中目标物质的含量以判定是否符合法规要求。对纺织品中邻苯二甲酸酯^[6]、有机锡^[7]、有机磷阻燃剂^[8]、芳香胺^[9]、多环芳烃^[10]、苯并噻唑^[11]、偶氮染料^[12]等多种物质的检测方法已有报道。有

研究^[11-12]对儿童纺织品中的化学物质进行风险评估,以探究其可能给儿童健康带来的危害。实际上,即使产品中的已知化学物质符合法规要求,但存在的其他未知化学物质仍可能会对儿童健康构成潜在危害。因此,有必要采用非靶向方法筛查儿童纺织品中潜在的化学物质,以更全面地排查产品中的化学风险。目前,已有研究利用液相色谱-高分辨质谱(LC-HRMS)对儿童服装中特定类别的物质,如偶氮染料^[12],以及儿童口罩中荧光增白剂^[13]进行非靶向筛查。

未知物的鉴定复杂且耗时,定性结果的准确可靠是非常关键的。如果同系物之间的谱图相似或异构体碎片离子存在的差异较小,则低分辨质谱难以得到准确的鉴定结果^[14-15],而高分辨质谱(Orbitrap、TOF 等)具有更高的分辨率、质量准确度、灵敏度和选择性,是当前开展非靶向研究的有力工具^[16-17]。气相色谱-轨道阱高分辨质谱(GC-Orbitrap MS)集合了气相色谱和高分辨质谱的优点,在分析未知小分子物质方面具有优势^[18-20],如高达 24 万的分辨率;超过 30 万种物质的商业化标准谱库;高分辨过滤值(HRF),即碎片离子的实测值与标准

谱库中相应碎片离子元素组成相符的精确质量百分比;多种电离模式能提供丰富的质谱碎片信息;色谱保留指数(RI)可与谱库中的标准物质进行对比。目前,该技术在环境、食品接触材料等领域非靶向筛查的应用越来越多^[17,20-23],但尚未见在儿童纺织品中应用的报道。

本研究拟开发一种可靠的非靶向筛查方法,通过 GC-Orbitrap MS 快速准确地鉴定进口儿童纺织品中潜在的化学物质。根据鉴定物质的检出率、毒性和响应强度,揭示进口儿童纺织品中具有较高风险的化学物质。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Q Exactive GC-Orbitrap 型气相色谱-四极杆-静电场轨道阱质谱仪:美国 Thermo Fisher 公司产品;P300H 超声清洗机:德国 Elma 公司产品;甲醇(色谱纯):美国 Fisher 公司产品; $C_7 \sim C_{40}$ 正构烷烃混合溶液:美国 Sigma-Aldrich 公司产品。

1.2 实验条件

1.2.1 色谱条件 HP-5MS 色谱柱($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);载气:高纯氦气(99.999%);进样体积 $1\text{ }\mu\text{L}$;EI 电离模式下采用分流进样,分流比 20:1;正化学电离(PCI)模式下采用不分流进样;载气流速 1.0 mL/min ;进样口温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$,传输线温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$;柱箱升温程序:初始温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$,保持 1 min ,以 $8\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升至 $310\text{ }^\circ\text{C}$,保持 5 min 。

1.2.2 质谱条件 全扫描模式(full-scan),质量扫描范围 $m/z\ 50 \sim 600$,分辨率设为 $60\ 000$ FWHM,分别在 EI、PCI 模式下检测每个样品。EI 电离能量 70 eV ;PCI 采用甲烷反应气,流速 1.5 mL/min ;溶剂延迟 3.5 min ;离子源温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$,传输线温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$;C-trap 和 HCD 碰撞气为高纯氦气(99.999%);C-trap 最大目标容量(AGC target) 1×10^6 ;最大注入时间 200 ms ;质量公差窗口 5 ppm 。

1.3 样品前处理

将样品剪成小于 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的碎片,混合均匀,准确称取(0.5 ± 0.01) g 样品于具塞玻璃比色管中,加入 20 mL 甲醇,超声提取 30 min ,取上层清液,待分析。

空白样品:除不添加样品外,其余操作与实

际样品处理步骤一致。

1.4 数据处理

使用 Thermo Scientific™ TraceFinder™ 4.1 软件进行数据采集和处理,通过谱图解卷积得到未知物较为“纯净”的质谱图,然后与 NIST 2014 标准谱库进行对比。解卷积参数设置如下:TIC 强度阈值 2×10^6 ,质量数容许窗口范围 $\pm 5\text{ ppm}$,信噪比阈值 3,解卷积碎片离子匹配值 99%,保留时间矫正窗口 10 s 。

筛查方法工作流程:首先,在 EI 模式下对样品中检出阈值 2×10^6 以上的未知峰扣除空白后进行分析;然后,按照 4 个步骤定性鉴定未知物。步骤 1,基于综合评分(检索索引(SI)、高分辨过滤值(HRF)等)和色谱保留指数偏差(ΔRI)进行初步鉴定。SI 值表示与 NIST 谱库对比时实测谱图与标准谱图之间的正匹配度,HRF 值和 SI 值越高,说明检索结果的可靠性越高。样品分析前,用相同的分离方法分析 $C_7 \sim C_{40}$ 正构烷烃,确定各烷烃的保留时间,计算未知物质的保留指数;通过与标准谱库中所含化合物的保留指数进行比较,计算 ΔRI , ΔRI 值越小意味着结果越可靠。步骤 2,通过采集 PCI 数据进一步确定未知物的分子离子峰和分子式,以解决多个候选物综合评分相似时难以定性的问题。步骤 3,通过比较质谱碎片离子细节上的微小差异,从较难区分的多个同分异构体候选物中鉴定出最可能的物质。步骤 4,使用化学标准品进行验证。最后,通过对样品中鉴定出的物质进行分析,根据物质的检出率、毒性和响应强度,筛选出产品中具有较高风险的物质。

2 结果与讨论

2.1 基于综合评分和保留指数的初步鉴定

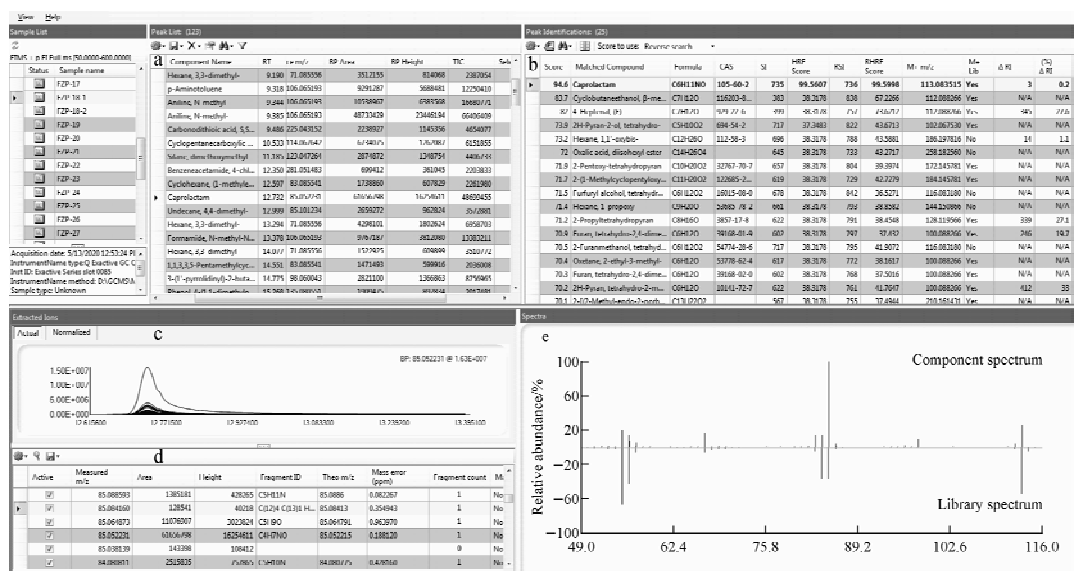
基于综合评分、SI 值和 HRF 值对未知物的所有检索结果排序。 ΔRI 是定性分析的重要参数, $\Delta RI \leq 50$ 可以提高定性的可靠性。然而,有些化合物在 NIST 谱库中没有保留指数数据,因此无法获得它们的 ΔRI 。理论上,当 $SI \geq 700$, $HRF \geq 90$,综合评分 ≥ 90 , $\Delta RI \leq 50$ 时,鉴定结果的准确性较高。样品中未知物质的初步鉴定过程示于图 1。在保留时间 12.732 min 处,未知物的候选结果中,己内酰胺的综合得分为 94.6 , $SI = 735$, $HRF = 99.5607$, $\Delta RI = 3$,

示于图 1b;其他 24 个候选结果因评价指标不符合要求而被排除。因此,该物质为己内酰胺的可能性较高。

2.2 通过化学电离鉴定未知物的分子式

EI 作为一种硬电离模式,其缺点是对分子离子信号非常微弱,甚至无法检测到。对于综合评分相近的候选化合物,可利用化学电离(CI)获得未知物的分子式。化学电离是一种软电离技术,以甲烷为反应气体,通过 PCI 可得到化合物

的准分子离子峰 $[M+H]^+$ 、 $[M-H]^+$ 和 $[M+C_2H_5]^+$ 的精确质量,从而推断化合物的分子式。某未知物的 5 种候选物质的信息示于图 2a,它们的综合得分极为接近(95.6~95.7),前 2 个物质的 SI 值和 HRF 值极为接近,所有候选物质均无 ΔRI 值可参考。但是这些候选物的分子式不同,所以可通过 CI 来确定。该未知物的 EI 和 PCI 谱图示于图 2b、2c,仅凭 EI 谱图很难确定 m/z 224.083 26 是否为该物质的分子离



注:a. 样品中的色谱峰列表;b. 谱库检索按综合评分排序的候选物质列表;c. 物质的离子叠加图;
d. 各碎片离子的丰度以及测量质量和理论质量之间的偏差;e. 该物质的实测质谱图与谱库中理论质谱图的对比

图 1 利用 Trace Finder 软件初步鉴定己内酰胺
Fig. 1 Identification of caprolactam using Trace Finder

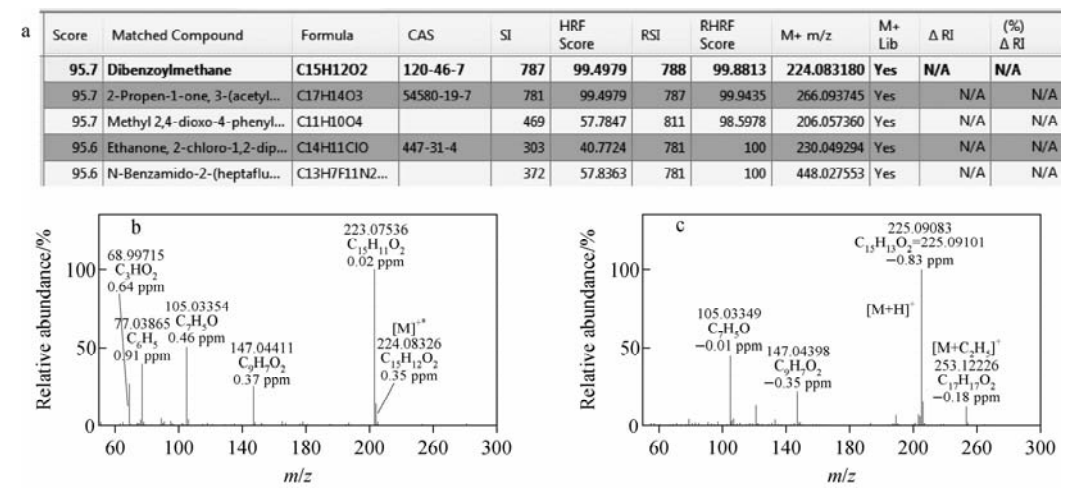


图 2 检索谱库后按综合评分排序的候选物质列表(a),1,3-二苯基-1,3-丙二酮的 EI(b)和 PCI(c)谱图
Fig. 2 List of substances sorted by comprehensive score after spectral library retrieval (a),
EI (b) and PCI (c) mass spectra of dibenzoylmethane

子峰。PCI 谱图中 $[M+H]^+$ 的加合峰为 m/z 225.090 83,与理论精确质量 m/z 225.091 01 相差 -0.83 ppm,此外,由 PCI 常见的加合离子 $[M+C_2H_5]^+$ m/z 253.122 26(-0.18 ppm)可以验证元素组成。因此,该未知物最可能的结果是 1,3-二苯基-1,3-丙二酮(综合评分=95.7, $SI=787$, $HRF=99.4979$)。

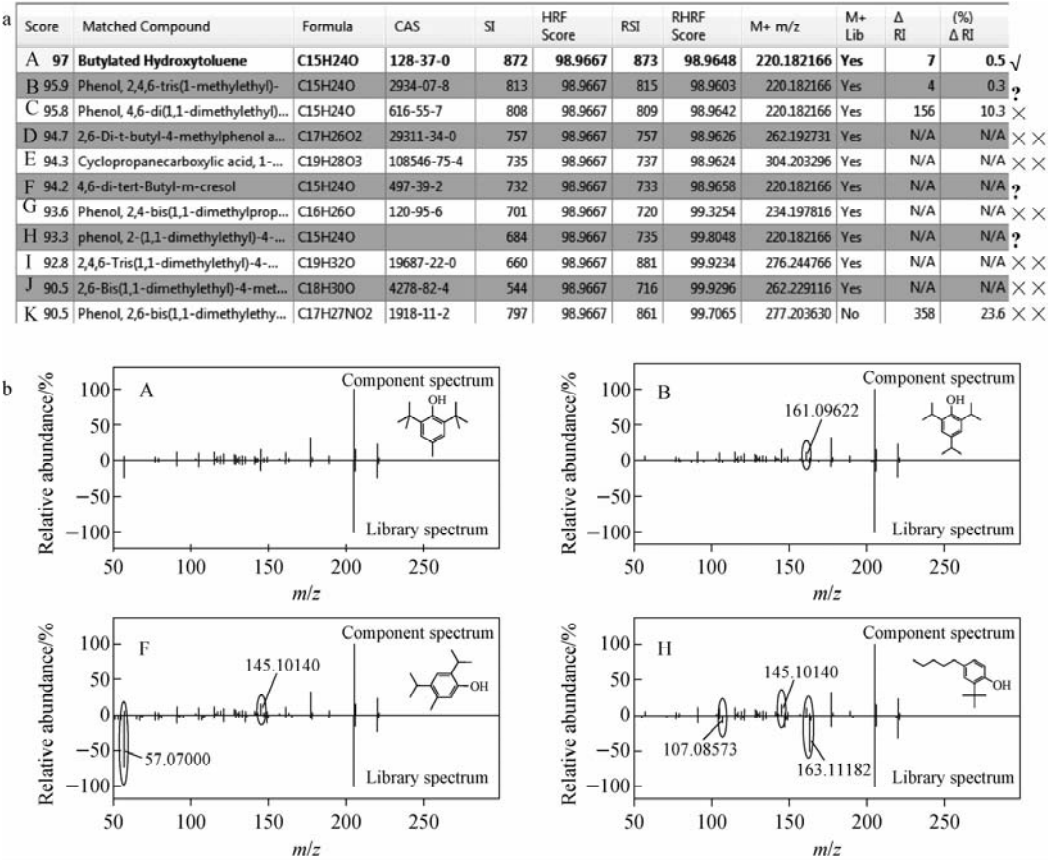
2.3 通过比对碎片离子细节区分同分异构体

虽然化学电离模式下可以确定未知物的分子式,但当多个候选物质互为同分异构体时,难以鉴定未知物。例如,图 3a 中,通过 PCI 确定某未知物的 $[M+H]^+$ 为 m/z 221.189 84,推测未知物的分子式为 $C_{15}H_{24}O$,因此排除 6 个候选结果,用“ $\times\times$ ”标识;候选结果 C 的 $\Delta RI=156$,也被排除,用“ $\times$ ”标识;其余 4 个候选结果的综合得分相近,候选结果 A 和 B 的 ΔRI 均小于 10, F 和 H 谱库中未收录 ΔRI 。在这种情况下,同分异构体的鉴别需通过碎片离子的细节比对来实现。

图 3b 中,对于候选结果 F 来说,该物质标准谱图中 m/z 57.070 00 离子的丰度较高(73.5%),而未知物实测谱图中该离子的丰度较低(5.9%);实测谱图中检出的 m/z 145.101 40 离子在标准谱图中不存在。候选结果 H 的情况与 F 类似,存在差异的碎片离子为 m/z 107.085 73、145.101 40、163.111 82。因此,候选结果 F 和 H 被排除,用“?”标识。候选结果 B 的实测谱图中存在 m/z 161.096 22 离子,而在标准谱图中不存在,因此 B 被排除,用“?”标识。所以,该未知物最可能为 2,6-二叔丁基对甲酚,用“ $\checkmark$ ”标识。随后通过标准品验证证实了该结果是正确的。

2.4 实际样品筛查

通过北京实体店和网络的方式采集进口儿童服装、纺织配饰(口水巾、手帕等)样品共 40 件,按照上述方法共鉴定出 48 种物质,包括 21 种酯、8 种酮、6 种胺、4 种醚、3 种醇、3 种酚以及 3 种其他类物质,详细信息列于表 1。各物



注:a. 谱库检索后按综合评分排序的候选物质列表;b. 候选化合物的实测质谱图与理论质谱图对比

图 3 2,6-二叔丁基对甲酚的鉴定过程

Fig. 3 Identification of butylated hydroxytoluene

续表 1

编号 No.	类别 Classification	化合物 Compound	保留时间 Retention time/min	分子式 Formula	CAS	综合 评分 Score	SI	HRF	ΔRI	质量偏差 Mass error/ppm			
										基峰 离子 Base peak ion (<i>m/z</i>)	基峰 离子 Base peak ion	[M] ⁺ 离子 [M] ⁺ ion	准分子 离子 Quasi- molecular ion
13		马来酸二乙基酯 Bis(2-ethylhexyl) maleate	25.454	C ₂₀ H ₃₈ O ₄	142-16-5	95.7	785	99.77	N/A	99.00784	1.7	—	0.63
14		十六烷酸丁基酯 Butyl hexadecanoate	25.797	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	111-06-8	94.4	733	96.85	2	73.02846	0.74	-1.67	-1.52
15		脱氢枞酸甲酯 Methyl dehydroabietate	27.650	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	1235-74-1	95.8	801	98.18	28	239.17961	0.77	0.54	0.99
16		硬脂酸异丁酯 Isobutyl stearate	27.934	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	646-13-9	95.1	717	95.34	N/A	73.02846	0.74	-1.06	-0.13
17		二(2-乙基己基)己二酸酯 Bis(2-ethylhexyl) adipate	28.072	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	103-23-1	95.4	781	99.29	7	129.05460	-0.24	—	-0.04
18		磷酸三苯酯 Triphenyl phosphate	28.200	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P	115-86-6	96.4	837	98.01	31	325.06265	0.7	1.18	1.25
19		二甘醇二苯甲酸酯 Diethylene glycol dibenzoate	28.897	C ₁₈ H ₁₈ O ₅	120-55-8	97.5	897	98.59	N/A	149.05977	0.42	—	-0.41
20		邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 Bis(2-ethylhexyl) phthalate	29.133	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	117-81-7	96.1	864	97.09	7	149.02330	-0.14	—	—
21		对苯二甲酸二辛酯 Dioctyl terephthalate	31.435	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	6422-86-2	93.8	739	95.70	N/A	149.02353	1.34	—	1.29
22	酮类	3-羟基-2-甲基-2-环戊烯酮 3-Hydroxy-2-methylcyclopent-2-en-1-one	7.745	C ₆ H ₈ O ₂	5870-63-3	96.1	804	100.00	41	112.05196	0.7	0.88	0.92
23		5-甲基苯并咪唑酮 5-Methyl-1,3-dihydro-2H-benzimidazol-2-one	15.490	C ₈ H ₈ N ₂ O	5400-75-9	95.1	800	97.76	N/A	148.06296	-1.04	-0.23	-0.33
24		1,6-二氧杂环十二烷-7,12-二酮 1,6-Dioxacyclododecane-7,12-dione	17.685	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	777-95-7	98.2	808	99.62	N/A	111.04423	1.55	—	-0.28

续表 1

编号 No.	类别 Classification	化合物 Compound	保留时间 Retention time/min	分子式 Formula	CAS	综合 评分 Score	SI	HRF	ΔRI	质量偏差 Mass error/ppm			
										基峰 离子 Base peak ion (m/z)	基峰 离子 Base peak ion	[M] ⁺ 离子 [M] ⁺ ion	准分子 离子 Quasi- molecular ion
25		1-羟基环己基苯基甲酮 1-Hydroxycyclohexyl phenyl ketone	19.787	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	947-19-3	95.6	817	97.98	15	81.06992	0.41	—	—0.42
26		靛红 Isatin	19.812	C ₈ H ₅ NO ₂	91-56-5	96.3	837	98.74	N/A	119.03666	0.79	-0.95	—
27		4-甲基二苯甲酮 4-Methylbenzophenone	20.700	C ₁₄ H ₁₂ O	134-84-9	96.9	841	95.59	N/A	119.04913	-0.1	-0.19	-0.97
28		1,3-二苯基-1,3-丙二酮 Dibenzoylmethane	24.657	C ₁₅ H ₁₂ O ₂	120-46-7	95.7	787	99.50	N/A	223.07536	0.02	0.35	-0.83
29		光引发剂 907 2-Methyl-4'-(methylthio)- 2-morpholinopropiophenone	26.948	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂ S	71868-10-5	96.6	806	96.79	29	128.10700	-0.01	—	0.30
30	胺类	N-甲基苯胺 N-Methylaniline	9.385	C ₇ H ₉ N	100-61-8	97.0	885	98.21	3	106.06519	0.61	-1.22	-0.15
31		邻氯苯胺 o-Chloroaniline	10.604	C ₆ H ₆ ClN	95-51-2	98.2	915	99.63	7	127.01825	-0.82	0.25	-0.03
32		己内酰胺 Caprolactam	12.732	C ₆ H ₁₁ NO	105-60-2	94.5	735	99.56	3	85.05223	0.17	0.13	0.17
33		N-甲基甲酰胺苯胺 N-Methylformanilide	13.378	C ₈ H ₉ NO	93-61-8	95.4	815	97.64	N/A	106.06519	0.61	-0.26	0.29
34		N-乙酰苯胺 N-Acetanilide	14.968	C ₈ H ₉ NO	103-84-4	97.9	912	99.22	15	93.05734	0.31	0.03	0.73
35		邻甲苯磺酰胺 2-Methylbenzene-1-sulfonamide	18.806	C ₇ H ₉ NO ₂ S	88-19-7	97.1	861	99.00	N/A	106.06514	0.13	-0.01	-0.03
36	醚类	双(1-甲基-2-羟乙基)醚 2,2'-Oxydipropanol	8.886	C ₆ H ₁₄ O ₃	108-61-2	97.0	856	99.60	1	59.04912	-0.36	—	1.10
37		二乙二醇二丁醚 Bis(2-butoxyethyl)ether	11.669	C ₁₂ H ₂₆ O ₃	112-73-2	94.3	762	99.38	N/A	57.06989	0.23	—	-0.01

续表 1

编号 No.	类别 Classification	化合物 Compound	保留时间 Retention time/min	分子式 Formula	CAS	综合 评分 Score	SI	HRF	ΔRI	质量偏差 Mass error/ppm				
										基峰 离子 Base peak ion (<i>m/z</i>)	基峰 离子 Base peak ion	[M] ⁺ 离子 [M] ⁺ ion	准分子 离子 Quasi- molecular ion	
38	醇类	二苯醚 Benzyl ether	19.214	C ₁₄ H ₁₄ O	103-50-4	97.2	851	99.22	11	91.05428	0.47	—	—	
39		2,2-双-(4-甘胺氧苯)丙烷	32.820	C ₂₁ H ₂₄ O ₄	1675-54-3	96.9	863	98.86	N/A	325.14288	-1.71	-1.50	-2.56	
40		2,2-Bis(4-glycidyloxyphenyl)propane												
41		1,2,4-丁三醇 1,2,4-Butanetriol	7.335	C ₄ H ₁₀ O ₃	3068-00-6	93.9	788	96.92	N/A	75.04398	-1.01	—	0.18	
42		5-甲基-1-庚醇 5-Methyl-1-heptanol	8.628	C ₈ H ₁₈ O	7212-53-5	95.5	774	100.00	N/A	83.08566	1.45	—	0.14	
43	酚类	2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇	15.570	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	126-86-3	95.9	811	99.12	11	109.10117	-0.06	—	—	
44		2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol												
45	其他类	苯酚 Phenol	7.660	C ₆ H ₆ O	108-95-2	98.1	904	99.85	0	94.04133	0.12	-0.49	0.83	
46		2,6-二叔丁基对甲酚	17.161	C ₁₅ H ₂₄ O	128-37-0	97.0	872	98.97	7	205.15888	0.89	0.60	-0.69	
47		Butylated hydroxytoluene												
48		2-萘酚 2-Naphthol	17.218	C ₁₀ H ₈ O	135-19-3	97.5	894	98.72	3	144.05695	-0.14	-0.60	-0.56	
49		3,5-二甲基吡唑	7.994	C ₅ H ₈ N ₂	67-51-6	96.1	860	97.14	22	95.06051	1.41	0.63	1.19	
50		3,5-Dimethylpyrazole												
51		2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯	21.160	C ₁₈ H ₂₀	6362-80-7	97.3	863	99.83	N/A	119.08556	0.24	-0.31	0.57	
52		2,4-Diphenyl-4-methyl-1-pentene												
53		2,4-二苯基-4-甲基-2(E)-戊烯	21.717	C ₁₈ H ₂₀	22768-22-5	96.2	848	97.58	11	143.08566	0.93	0.54	0.18	
54		2,4-Diphenyl-4-methyl-2(E)-pentene												

注:基峰离子为 EI 模式下

质的综合得分均大于 93.8, $SI > 717$, $HRF > 92.79$, 离子的精确质量偏差均在 3 ppm 以内。其中, 26 种物质的 $\Delta RI < 41$, 其余物质的保留指数未能获得。对所有物质进行半定量分析, 横坐标代表物质, 纵坐标代表样品, 五角星的大小代表物质在 EI 模式下提取基峰离子的峰面积, 示于图 4。可见, 检出率超过 10%

的物质有邻苯二甲酸二丁酯(17.5%)、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)(12.5%)、棕榈酸异丙酯(10%)和 1,2,4-丁三醇(10%), 15 种样品中未检出 TIC 阈值大于 2×10^6 的色谱峰。

检出率最高的邻苯二甲酸二丁酯已被多个法规限制。在 2 个样品中检出了苯酚, 国际癌症研究机构 IARC 将其列为 3 类致癌物。

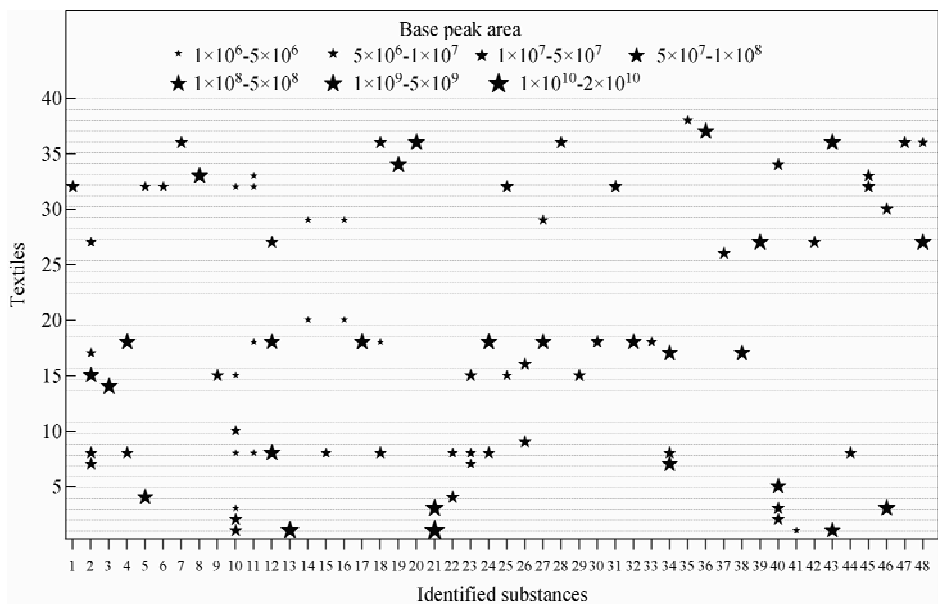


图 4 进口儿童纺织品中非靶向筛查结果

Fig. 4 Results of non-targeted screening in imported children's textiles

2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)(MDI)属于二异氰酸酯单体,对皮肤、眼睛和呼吸道有强烈的刺激作用。欧盟纺织品生态标签 2002/371/EC 规定,纺织品中二异氰酸酯向大气的年平均释放量不得高于 5 mg/kg。苯甲酸苄酯属于致敏性芳香剂,虽然纺织品法规中没有涉及,但是在欧盟玩具安全指令 2009/48/EC 中已被限制。磷酸三苯酯属于磷系阻燃剂,被欧盟玩具标准 EN 71-9 限制。此外, *N*-甲基苯胺和 *N*-甲基甲苯胺是环境优先污染物^[24]; 二(2-乙基己基)己二酸酯(DEHA)、间苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二辛酯(DOTP)属于增塑剂,有致畸性、致突变性和生态毒性; 4-甲基二苯甲酮、1-羟基环己基苯基甲酮和光引发剂 907 均属于紫外光引发剂,其中 4-甲基二苯甲酮具有致癌、皮肤接触毒性和生殖毒性^[24]。

3 结论

本研究开发了一种基于 GC-Orbitrap MS 非靶向筛查进口儿童纺织品中潜在化学危害物质的分析方法。针对未知物定性分析中遇到的问题,列举了具有不同定性难度的典型案例和解决方案,以尽可能保证未知物质鉴别的准确性。在实际样品中共鉴定出 48 种物质,并对其毒性、检出率和半定量结果进行分析。本研究为纺织品等产品的潜在化学危害物质的筛查提供了思路和途径。今后将结合液相色谱-高分辨质谱开展更全面的筛查,并对已识别的高风险物质进行定量方法开发和风险评估,为评价进口儿童纺织品对儿童健康的影响和促进产品安全提供科学数据。

参考文献:

[1] BANNAN D, ALI N, ALHAKAMY N A, AL-

- FALEH M A, MALARVANNAN G. Brominated flame retardants in children's room; concentration, composition, and health risk assessment [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(12): 6 421.
- [2] AVAGYAN R, LUONGO G, THORSÉN G, STMAN C. Benzothiazole, benzotriazole, and their derivatives in clothing textiles-a potential source of environmental pollutants and human exposure[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2015, 22(8): 5 842-5 849.
- [3] NGUYEN T, SALEH M A. Exposure of women to trace elements through the skin by direct contact with underwear clothing[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2017, 52(1): 1-6.
- [4] GB 18401—2010 国家纺织产品基本安全技术规范[S]. 北京:中国标准出版社,2010.
- [5] GB 31701—2015 婴幼儿及儿童纺织产品安全技术规范[S]. 北京:中国标准出版社,2015.
- [6] 胡清源,马强,欧阳证,马潇潇. 基于吸光材料的激光解吸附离子化质谱用于纺织品快速筛查[J]. *质谱学报*, 2021, 42(4): 372-380.
- HU Qingyuan, MA Qiang, OUYANG Zheng, MA Xiaoxiao. Rapid screening of textiles by antireflection laserdesorption ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2021, 42(4): 372-380(in Chinese).
- [7] 陈璐,吴东晓,曹石森,谭玉静. 基于 GC-MS 法检测纺织品中 17 种有机锡化合物[J]. *纺织检测与标准*, 2020, 6(6): 9-13.
- CHEN Lu, WU Dongxiao, CAO Shimiao, TAN Yujing. Determination of seventeen organotin compounds in textile by GC-MS text[J]. *Textile Testing and Standard*, 2020, 6(6): 9-13(in Chinese).
- [8] 马麟,陈萌,白桦,柏冬,李明,马强. 超分子溶剂萃取-超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱质谱法测定纺织品中 15 种有机磷酸酯类阻燃剂[J]. *质谱学报*, 2020, 41(6): 556-568.
- MA Lin, CHEN Men, BAI Hua, BAI Dong, LI Ming, MA Qiang. Determination of 15 organophosphate ester flame retardants in textiles by supramolecular solvents-based extraction and ultra-performance liquid chromatography-quadrupole/orbitrap mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2020, 41(6): 556-568(in Chinese).
- [9] 丁丽英,胡斌,杨水平,李建强,陈焕文. 纺织品中致癌性芳香胺的质谱成像[J]. *质谱学报*, 2010, 31(2): 79-82.
- DING Liying, HU Bin, YANG Shuiping, LI Jianqiang, CHEN Huanwen. Imaging carcinogenic aromatic amines in textiles by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2010, 31(2): 79-82(in Chinese).
- [10] 卫碧文,于文佳,郑翊,段冀渊. GC-MS 测定纺织品中多环芳烃[J]. *印染*, 2010, 36(5): 38-40.
- WEI Biwen, YU Wenjia, ZHENG Yi, DUAN Jiyuan. Determination of PAHs in textiles by GC-MS method[J]. *China Dyeing & Finishing*, 2010, 36(5): 38-40(in Chinese).
- [11] LIU W, XUE J, KANNAN K. Occurrence of and exposure to benzothiazoles and benzotriazoles from textiles and infant clothing[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 592: 91-96.
- [12] OVERDAHL K E, GOODEN D, BOBAY B, GETZINGER G J, FERGUSON P L. Characterizing azobenzene disperse dyes in commercial mixtures and children's polyester clothing[J]. *Environmental Pollution*, 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117299.
- [13] 罗忻,王振聚,谢堂堂,丁友超,汤志旭,叶曦雯,牛增元. 基于高分辨质谱技术的儿童口罩中荧光增白剂非靶向筛查鉴定[J]. *分析化学*, 2021, 49(11): 1 926-1 936.
- LUO Xin, WANG Zhenju, XIE Tangtang, DING Youchao, TANG Zhixu, YE Xiwen, NIU Zengyuan. Non-target screening and identification of fluorescent whitening agents in children masks based on high resolution mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49(11): 1 926-1 936(in Chinese).
- [14] ARROYO-MANZANARES N, DIANA DI MAMVUNGU J, GARRIDO-JURADO I, ARCE L, VANHAECKE L, QUESADA-MORAGA E, SAEGER S D. Analytical strategy for determination of known and unknown destruxins using hybrid quadrupole-Orbitrap high-resolution mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical*

- Chemistry, 2017, 409(13): 3 347-3 357.
- [15] ONGHENA M, van HOECK E, van LOCO J, IBÁÑEZ M, CHERTA L, PORTOLÉS T, PITCHER E, HERNÁNDEZ F, LEMIERE F, COVACI A. Identification of substances migrating from plastic baby bottles using a combination of low-resolution and high-resolution mass spectrometric analysers coupled to gas and liquid chromatography[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2015, 50(11): 1 234-1 244.
- [16] 杨吉双, 张庆合, 苏立强. 有机磷阻燃剂气相色谱-四极杆飞行时间质谱裂解机理研究[J]. 质谱学报, 2021, 42(1): 36-47.
- YANG Jishuang, ZHANG Qinghe, SU Liqiang. Fragmentation mechanism of organic phosphorus-flame retardant by gas chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2021, 42(1): 36-47(in Chinese).
- [17] GÓMEZ-RAMOS M M, UCLES S, FERRER C, FERNÁNDEZ-ALBA A R, HERNANDO M D. Exploration of environmental contaminants in honeybees using GC-TOF-MS and GC-Orbitrap-MS[J]. Science of the Total Environment, 2019, 647: 232-244.
- [18] YANG L, WANG S, PENG X, ZHENG M, YANG Y, XIAO K, LIU G. Gas chromatography-Orbitrap mass spectrometry screening of organic chemicals in fly ash samples from industrial sources and implications for understanding the formation mechanisms of unintentional persistent organic pollutants[J]. Science of the Total Environment, 2019, 664: 107-115.
- [19] KWIECIEN N W, BAILEY D J, RUSH P M J, COLE J S, ULBRICH A, HEBERT A S, WESTPHALL M S, COON J J. High-resolution filtering for improved small molecule identification via GC/MS[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(16): 8 328-8 335.
- [20] SAPOZHNIKOVA Y. Non-targeted screening of chemicals migrating from paper-based food packaging by GC-Orbitrap mass spectrometry[J]. Talanta, 2021, 226: 122 120.
- [21] TRAVIS S C, KORDAS K, AGA D S. Optimized workflow for unknown screening using gas chromatography high-resolution mass spectrometry expands identification of contaminants in silicone personal passive samplers[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2021, 35(8): e9048.
- [22] SAPOZHNIKOVA Y, NUNEZ A, JOHNSTON J R. Screening of chemicals migrating from plastic food contact materials for oven and microwave applications by liquid and gas chromatography-Orbitrap mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2021, 1 651(6): 462 261.
- [23] LIU Y, TONG L, SI N, XING J, ZHANG Q, MA Q, LV Q. Non-targeted identification of unknown chemical hazardous substances in infant teether toys by gas chromatography-Orbitrap high resolution mass spectrometry[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 224: 112 676.
- [24] APARICIO J L, ELIZALDE M. Migration of photoinitiators in food packaging: a review[J]. Packaging Technology and Science, 2015, 28(3): 181-203.

(收稿日期:2022-02-17;修回日期:2022-03-28)