

日常生活中纺织品黄变组分的鉴定

肖雨嫣¹, 任泽华¹, 张 媛², 周椿浩², 杨 宇², 刘建立^{*1}

(1. 江南大学 纺织科学与工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 无锡小天鹅电器有限公司, 江苏 无锡 214035)

摘 要:为了鉴定日常生活中黄变纺织品上的潜在黄变物质,找到可能致使纺织品黄变的原因,采用气相色谱-质谱法(GC-MS)对4种日常黄变纺织品进行定性定量分析。结果表明:采用溶剂萃取-气质联用法检出黄变纺织品中酸类、酯类、烃类含量较高;采用顶空-气质联用法检出黄变纺织品中烃类、醛类和酮类含量较高。在数据分析中重点关注颜色为淡黄色和黄色的物质,棕榈油酸、肉豆蔻酸、角鲨烯、甲基庚烯酮、正壬醛、癸醛和香叶基丙酮为潜在的黄变物质,其质量分数分别为27.21%,13.39%,10.05%,6.29%,5.65%,3.54%和2.23%。采用GC-MS分析为鉴别真实黄变纺织品中潜在黄变物质提供了可行性方法。

关键词:黄变纺织品;气相色谱-质谱法;黄变组分

中图分类号:TS 107.4 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-1928(2023)02-0102-06

Identification of Yellowing Components of Textiles in Daily Life

XIAO Yuyan¹, REN Zehua¹, ZHANG Yuan², ZHOU Chunhao², YANG Yu², LIU Jianli^{*1}

(1. College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Wuxi Little Swan Electric Co., Ltd., Wuxi 214035, China)

Abstract: In order to identify potential yellowing substances on yellowing textiles in daily life, find out the reasons that may cause the yellowing of textiles, qualitative and quantitative analysis of daily yellowing textiles were conducted by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results are as follows: the contents of acids, esters and hydrocarbons are identified by solvent extraction-GC-MS. High levels of hydrocarbons, aldehydes and ketones are identified by headspace-GC-MS. Substances with yellowish and yellow colors are focused on in the data analysis. Palmitoleic acid, myristic acid, squalene, methylheptenone, n-nonanal, decanal and geranylacetone are potential yellowing substances, and their content are 27.21%, 13.39%, 10.05%, 6.29%, 5.65%, 3.54% and 2.23%. GC-MS analysis provides a feasible method for identifying potential yellowing substances in real yellowing textiles.

Key words: yellowing sample, GC-MS, yellowing component

日常生活中使用过的纺织品在换季存储后会出现黄变现象。纺织品的黄变现象是由很多原因引起的,如纤维老化、微生物的侵蚀、后整理助剂的氧化以及酚氧化等^[1-2]。CHI Y S等^[3-4]研究发现,服用纺织品上存在人体分泌的饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸及其甘油酯,还有不饱和脂肪醇和烃类等油性污渍。MACKENNA R等^[5]研究表明,一些不饱和和角鲨烯、蜡脂、甘油三酯等化合物附着在纺织品

上发生氧化反应,这是造成纺织品黄变的主要原因。CHUNG H等^[6]研究发现,用于擦拭腋窝的纱布垫中含有醛、羧酸、酮、醇等脂肪族和芳香烃以及酯类挥发性有机化合物。通过GC-MS检测发现其中含有戊醛、己醛、庚醛、辛醇和壬醛等物质。MUNK S等^[7]提取被皮脂污染的有气味衣物上的物质,通过分析检测出酯类(2-甲基丙酸乙酯和丁酸乙酯)、酮类(1-己烯-3-酮和1-辛烯-3-酮),以及

收稿日期:2022-03-20; 修订日期:2022-06-16。

作者简介:肖雨嫣(1998—),女,硕士研究生。

*通信作者:刘建立(1980—),副教授,硕士生导师。主要研究方向为纺织品与服装洗护研究。

Email:jian-li.liu@hotmail.com

醛类为主的加臭剂。气质联用检测技术被广泛应用于复杂组分的分离与鉴定,是目前纺织品检测常用的方法。刘志荣^[8]采用超声提取-气质联用法测定鞋用纺织材料中氯苯的含量;刘昌财等^[9]通过顶空-气质联用法制定了乳胶枕中有害物质的检测方法。但是关于真实黄变织物上物质的具体组分检测相关研究还较少。

为了探究黄变纺织品上黄变物质组分,文中收集日常使用的黄变纺织品,采取顶空-气质联用和溶剂萃取-气质联用两种方法,对黄变成分进行分离鉴别。比较分析不同黄变纺织品成分的含量和种类,为研究纺织品黄变机理以及抑制纺织品黄变提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料 收集日常生活中黄变的纺织品,包括 16 件纯棉 T 恤、衬衫等,2 个枕套,2 个坐垫和 1 个枕芯。

1.1.2 仪器 7890A-5975C 型气质联用仪(GC-MS),美国安捷伦科技有限公司制造;Datacolor650 型分光光度测色仪,美国 Datacolor 公司制造;固相微萃取装置:手动 SPME 进样器,萃取针头为 50/30 μm PDMS/CAR/DVB(2 cm)萃取纤维头,美国 Supelco 公司制造。

1.2 实验方法

1.2.1 采集测试样品 将黄变纺织品分为 4 大类:衣物、枕套、坐垫和枕芯,对其进行裁剪取样,作为测试样品。将 16 件黄变衣物上的衣领部位、腋下和后背上的整块黄变区域裁剪下来作为 1[#]测试样品;2 个黄变枕套裁剪中心黄变部位作为 2[#]测试样品;2 个黄变坐垫裁剪边缘黄变部位作为 3[#]测试样品;1 个黄变枕芯中心部位裁剪作为 4[#]测试样品,密封备用。为了从颜色上科学表征试样的黄变程度,采用分光光度测色仪对各种黄变试样进行黄度系数测试,取平均值,具体结果见表 1。在表 1 中 4 种黄变试样的黄度系数均大于 10,具有视觉可见黄变效果。

表 1 黄变纺织品与黄度系数

Tab. 1 Yellowing textiles and yellowness coefficients		
样品	名称	黄度系数
1 [#]	衣物	15.71
2 [#]	枕套	18.51
3 [#]	坐垫	12.72
4 [#]	枕芯	40.57

1.2.2 萃取样品

1) 顶空-固相微萃取样品处理 称取 2 g 样品放入 15 mL 萃取瓶中,快速密封。将 SPME 萃取纤维头在 GC-MS 进样口于 250 $^{\circ}\text{C}$ 老化至无杂峰。将样品瓶置于固相微萃取装置上,设定温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,搅拌速度为 500 r/min。将样品瓶放在萃取装置预热 10 min,SPME 萃取头通过瓶盖插入样品的顶空部分,推出纤维头,萃取头高于样品上表面约 1 cm,顶空萃取 30 min。抽回纤维头,从样品瓶中拔出萃取头,将萃取头插入 GC-MS 进样口,推出纤维头,于 250 $^{\circ}\text{C}$ 解析 3 min,进样分析。

2) 溶剂萃取样品处理 称量 1 g 剪碎的样品放入装有 10 mL 氯仿的离心管中,密封后将离心管置于超声波发生器中处理 1 h,然后将样品放置 12 h,再取 1 mL 上清液经 0.22 μm 的膜过滤后进行检测^[10]。

1.2.3 GC-MS 参数条件

1) 色谱条件 所用毛细管柱为 DB-5MS 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ;载气为高纯氮气,流速为 1 mL/min;不分流模式,进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$;柱温箱的升温程序为:初始温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,然后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min。

2) 质谱条件 EI 源;电子能量 70 eV;离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$;四极杆 150 $^{\circ}\text{C}$;扫描模式为 Scan;扫描质量范围为 35~500 u。

1.2.4 化合物定量方法 对检测出的成分采用 MS 数据库 NIST17 进行定性分析。数据库筛选结果中正反匹配度 > 800,扣除掉杂质峰、柱流失峰等。化合物相对百分含量按峰面积归一化计算^[11]。

2 结果与分析

2.1 溶剂萃取-气质联用法检出物质分析

表 2 列出了采用溶剂萃取-气质联用法检出 4 种纺织品的黄变成分,其中检出质量分数大于 3% 的物质见表 3。由表 2 可以看出,黄变纺织品中检出的主要成分为脂肪族化合物,芳香族及其他类化合物占比较小。脂肪族化合物包括酸类、酯类、醛类、酮类和烃类化合物,其中:衣物上烃类化合物最多(检出 27 种烃类化合物),质量分数为 79.49%;枕套、坐垫和枕芯上酸类化合物较多,质量分数分别为 84.47%、74.77% 和 60.30%。由表 3 可以看出,衣物上二十烷的质量分数最高,为 9.31%;枕套和坐垫上棕榈油酸的质量分数较高,分别为

56.88% 和 51.97% ;枕芯上肉豆蔻酸的质量分数最高,为 27.81% 。

表 2 溶剂萃取-气质联用法检出纺织品黄变成分
Tab.2 Solvent extraction-GC-MS detected substance content 单位:%

样品	酸类化合物	酯类化合物	醛类化合物	烃类化合物	醇类化合物	醚类化合物	酮类化合物	芳香族化合物	其他
衣物	3.45	4.20	1.01	79.49	—	0.45	9.68	8.75	0.90
枕套	84.47	11.30	0.01	3.24	—	—	—	0.98	—
坐垫	74.77	0.69	—	4.43	0.18	—	1.56	0.23	6.32
枕芯	60.30	4.45	1.48	1.72	4.15	0.86	3.73	0.60	3.12

注:—表示未检出,或质量分数小于 0.1% 。

表 3 溶剂萃取-气质联用法检出质量分数大于 3% 的物质
Tab.3 Solvent extraction-GC-MS detected substances with a content greater than 3% 单位:%

检测类别	检出物质	分子式	衣物	枕套	坐垫	枕芯
烃类化合物	二十烷	C ₂₀ H ₄₂	9.31	*	*	*
	二十二烷	C ₂₂ H ₄₆	3.40	*	*	*
	三十一烷	CH ₃ (CH ₂) ₂₉	4.60	*	*	*
	十八烯	C ₁₈ H ₃₆	*	*	*	3.46
	角鲨烯	C ₃₀ H ₅₀	3.94	*	*	*
酸类化合物	肉豆蔻酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	*	11.88	11.15	27.81
	棕榈油酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	*	56.88	51.97	*
	十五烷酸	C ₁₅ H ₃₀ O	*	11.42	9.82	15.35
	Z-11 十四碳烯酸	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	*	*	*	4.98
芳香族化合物	2,4-二叔丁基苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O	5.92	*	*	*
酮类化合物	3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙酮	C ₁₆ H ₂₄ O ₂	8.42	*	*	*

注:* 表示检出物质质量分数小于 3% 。

2.2 顶空-气质联用法检出物质分析

表 4 列出了采用顶空-气质联用法检出 4 种纺织品的黄变成分,其中检出质量分数大于 3% 的物质见表 5。

由表 4 可以看出,4 种黄变纺织品中都含有醛类、酯类、烃类以及芳香族化合物。其中:衣物上酯类化合物最多(共检出 10 种酯类化合物),质量分数为 16.59% ;枕套上醛类化合物最多(共检出 4 种

醛类化合物),质量分数为 39.51% ;坐垫上酮类化合物最多(共检出 2 种酮类化合物),质量分数为 20.72% ;枕芯上烃类化合物最多(共检出 8 种烃类化合物),质量分数为 70.92% 。由表 5 可以看出,衣物上异辛醇的质量分数最高,为 8.54% ;枕套上辛醛的质量分数最高,为 13.35% ;坐垫上甲基庚烯酮的质量分数最高,为 20.44% ;枕芯上角鲨烯的质量分数最高,为 40.21% 。

表 4 顶空-气质联用法检出纺织品黄变成分
Tab.4 Content of substances detected by headspace-GC-MS 单位:%

样品	酸类化合物	酯类化合物	醛类化合物	烃类化合物	醇类化合物	醚类化合物	酮类化合物	苯系物化合物	其他
衣物	3.85	16.59	4.26	12.07	9.28	1.17	—	13.19	6.91
枕套	13.42	3.82	39.51	19.39	0.46	0.78	5.52	3.90	—
坐垫	0.51	7.45	19.49	12.29	—	0.95	20.72	5.61	15.44
枕芯	—	0.47	0.34	70.92	—	—	5.39	8.61	2.99

注:—表示未检出,或质量分数小于 0.1% 。

表 5 顶空-气质联用法检出质量分数大于 3% 的物质

Tab.5 Substances greater than 3% detected by headspace-GC-MS

检测类别	检出物质	分子式	衣物	枕套	坐垫	枕芯
烃类化合物	正十四烷	C ₁₄ H ₃₀	4.47	*	*	*
	1-乙酰环己烯	C ₈ H ₁₂ O	*	*	5.89	*
	3-氨基吡咯烷	C ₄ H ₁₀ N ₂	*	*	5.73	*
	六甲基环三硅氧烷	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	*	*	5.46	*
	双戊烯	C ₁₀ H ₁₆	*	*	*	11.53
	角鲨烯	C ₃₀ H ₅₀	*	*	*	40.21
醛类化合物	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	*	13.35	*	*
	正壬醛	C ₉ H ₁₈ O	*	13.18	9.42	*
	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	*	9.71	4.47	*
	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	3.60	*	*	*
酯类化合物	乙酸异戊烯酯	C ₇ H ₁₂ O ₂	*	*	6.23	*
	4-羟基丁酸内酯	C ₄ H ₆ O ₂	3.43	*	*	*
	对苯二甲酸二辛酯	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	*	*	*	6.04
酮类化合物	香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	*	*	*	4.37
	甲基庚烯酮	C ₈ H ₁₄ O	*	4.73	20.44	*
酸类化合物	正壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	*	3.93	*	*
芳香族化合物	甲苯	C ₇ H ₈	*	*	3.76	*
	1,3-二乙烯苯	C ₁₀ H ₁₀	*	*	*	5.73
醇类化合物	异辛醇	C ₈ H ₁₈ O	8.54	*	*	*
	2,6-二叔丁基苯醌	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	6.82	*	*	*
其他	4-(5-苯基-2H-1,2,4-三唑-3-基)吡啶	C ₈ H ₉ N ₅	7.09	*	*	*
	乙酸钠	C ₂ H ₃ NaO ₂	*	*	5.05	*

注：* 表示检出物质质量分数小于 3%。

2.3 纺织品上潜在黄变物质分析

不同方法检出纺织品黄变成分的种类和数量存在差异。结合两种气质联用方法检测结果,4 种黄变纺织品上都存在大量的酸类、酯类、醛类和烃类化合物。为了确定黄变纺织品上的潜在黄变物质,筛选 4 种黄变纺织品中交叉重合且含量较高的黄色物质。气质联用法检出主要物质对比情况如图 1 所示。

结合图 1、表 3 和表 5 可以看出:①肉豆蔻酸在 4 种黄变纺织品上均含有(衣物中肉豆蔻酸质量分数小于 3%)。②枕套和坐垫上均含有大量的棕榈油酸,质量分数分别为 56.88% 和 51.97%;枕套和坐垫上的癸醛,质量分数分别为 9.71% 和 4.47%;质枕套和坐垫上的正壬醛,质量分数分别为 13.18% 和 9.42%;枕套和坐垫上的甲基庚烯酮,量分数分别为 4.73% 和 20.44%。③衣物和枕芯上含有大量的角鲨烯,质量分数分别为 3.94% 和40.21%。④枕芯上的香叶基丙酮,质量分数为 4.37%。

综上分析,4 种黄变纺织品中共有 7 种潜在黄变物质,经计算棕榈油酸、肉豆蔻酸、角鲨烯、甲基庚烯酮、正壬醛、癸醛和香叶基丙酮的质量分数分别为 27.21%, 13.39%, 10.05%, 6.29%, 5.65%, 3.54%, 2.23%。

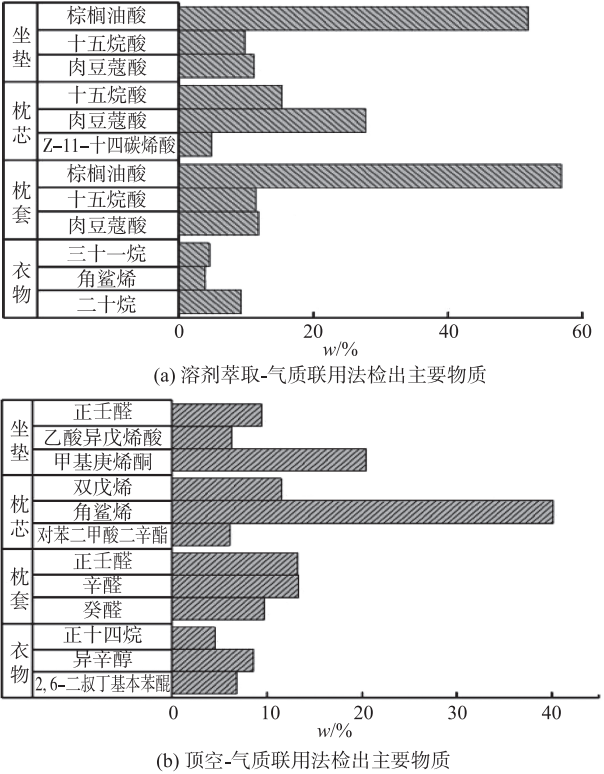


图 1 气质联用法检出主要物质对比

Fig.1 Comparisons of main substances detected by GC-MS

不同黄变纺织品气质联用法检测潜在发色团 汇总结果见表 6,图 2 为潜在黄变物质质谱图。

表 6 气质联用法检出黄变纺织品潜在发色团的汇总

Tab.6 Summary of potential chromophores detected by GC-MS for different yellowing textiles

编号	化合物名称	化学式	颜色	分子结构
1	棕榈油酸 (palmitoleic acid)	$C_{16}H_{30}O_2$	工业品为棕黄色透明液体	
2	肉豆蔻酸 (tetradecanoic acid)	$C_{14}H_{28}O_2$	为白色至带黄白色硬质固体, 一种饱和脂肪酸	
3	癸醛 (decanal)	$C_{10}H_{20}O$	透明至淡黄色液体, 带有强烈的柑橘皮气味	
4	角鲨烯 (squalene)	$C_{30}H_{50}$	透明,略黄色液体带有一种微弱气味	
5	正壬醛 (n-nonanal)	$C_9H_{18}O$	棕色液体	
6	甲基庚烯酮 (6-methylhept-5-en-2-one)	$C_8H_{14}O$	淡黄色液体,具有柠檬草和 乙酸异丁酯般的香气	
7	香叶基丙酮 (6,10-dimethylundeca-5,9- dien-2-one)	$C_{13}H_{22}O$	淡黄色液体,具有玫瑰香气	

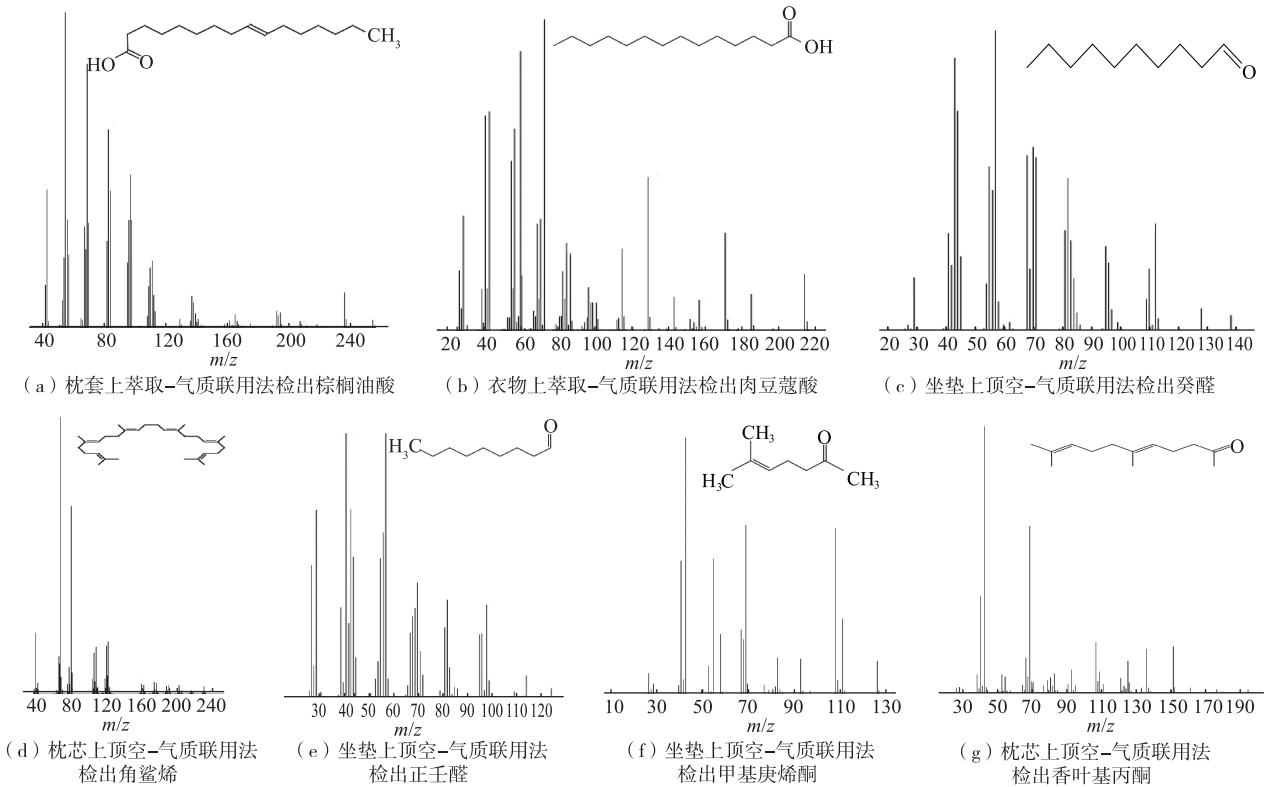


图 2 潜在黄变物质质谱图及其结构

Fig.2 Mass spectrogram and structure of potential yellowing substances

3 结 语

采用面纱萃取-气质联用法和顶空-气质联用法检测日常生活中黄变纺织品上化合物的成分和相对含量存在差异,但检测的黄变纺织品上都含有大量的酸类、醛类、烃类和酯类化合物。其中:衣物上烃类和酯类含量最多;枕套上酸类和醛类含量最多;坐垫上酸类和酮类含量最多,枕芯上烃类和酸类含量最多。通过检测总结出黄变纺织品上 7 种潜在黄变物质,分别为棕榈油酸、肉豆蔻酸、癸醛、角鲨烯、正壬醛、甲基庚烯酮和香叶基丙酮。其中:棕榈油酸的质量分数高达 27. 21%;肉豆蔻酸质量分数达到13. 39%;角鲨烯质量分数为10. 05%;甲基庚烯酮质量分数为 6. 29%;正壬醛质量分数为 5. 65%;癸醛质量分数为 3. 54%;香叶基丙酮质量分数为2. 23%。综上,检测出黄变纺织品上的甲基庚烯酮、香叶基丙酮和壬醛、癸醛可能是皮脂氧化生成的黄色产物。高温高湿的环境会加速油脂的自氧化,日常生活中抑制纺织品黄变可以尽可能除去残留在纺织品上的油脂,避免高温高湿环境晾晒纺织品,防止油脂老化造成纺织品黄变。

参考文献:

[1] 虞雅伦,蔡慕远,邵建中. 人体皮脂组分角鲨烯污化棉织物的老化黄变性能[J]. 纺织学报, 2016, 37(3): 87-91.

YU Yalun, CAI Muyuan, SHAO Jianzhong. Aging and yellowing properties of squalene-soiled cotton fabrics[J]. Journal of Textile Research, 2016, 37(3): 87-91. (in Chinese)

[2] 郭珊,付博敏,范汉明. 纺织品黄变机理及改善方案[J]. 纺织科技进展, 2019(6): 7-9.

GUO Shan, FU Bomin, FAN Hanming. Mechanism and improvement methods of yellowing on textiles [J]. Progress in Textile Science and Technology, 2019(6): 7-9. (in Chinese)

[3] CHI Y S,OBENDORF S K. Aging of oily soils on textile materials: a literature review[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 1998, 1(3): 407-418.

[4] CHI Y S,OBENDORF S K. Aging of oily soils on textiles.

Chemical changes upon oxidation and interaction with textile fibers[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 1998, 1(3): 371-380.

[5] MACKENNA R, WHEATLEY V, WORMALL A. The composition of the surface skin fat (‘sebum’) from the human forearm[J]. Journal of Investigative Dermatology, 1950, 15(1): 33-47.

[6] CHUNG H, SEOK H J. Populations of malodor-forming bacteria and identification of volatile components in triolein-soiled cotton fabric [J]. Fibers and Polymers, 2012, 13(6): 740-747.

[7] MUNK S, MÜNCH P, STAHNKE L, et al. Primary odorants of laundry soiled with sweat/sebum: influence of lipase on the odor profile[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2000, 3(4): 505-515.

[8] 刘志荣. 纺织品中氯苯残留量的检测方法[J]. 中国皮革, 2021, 50(8): 168-170, 173.

LIU Zhirong. Detection method of chlorobenzene residues in textiles[J]. China Leather, 2021, 50(8): 168-170, 173. (in Chinese)

[9] 刘昌财,魏琳琳,陈仕人,等. 乳胶枕有害物质研究[J]. 山东化工, 2021, 50(11): 110-111, 113.

LIU Changcai, WEI Linlin, CHEN Shiren, et al. Research harmful substances of latex pillow [J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(11): 110-111, 113. (in Chinese)

[10] 李丹,刘海山,毛丽灿,等. 气质联用法同时测定纺织品中 7 种全氟烷基乙醇和全氟烷基丙烯酸酯[J]. 丝绸, 2020, 57(7): 62-65.

LI Dan, LIU Haishan, MAO Lican, et al. Simultaneous determination of 7 perfluoroalkyl alcohols and perfluoroalkyl acrylates in textiles by gas chromatography mass spectrometry[J]. Journal of Silk, 2020, 57(7): 62-65. (in Chinese)

[11] 李俊,祝愿,方舒婷,等. 基于固相微萃取气质联用对贵州红茶香气成分特征的研究[J]. 食品工业科技, 2021, 42(13): 304-316.

LI Jun, ZHU Yuan, FANG Shuting, et al. Study on aroma composition characteristics of Guizhou black tea by solid phase microextraction-gas chromatographymass spectrometry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(13): 304-316. (in Chinese)

(责任编辑:邢宝妹)