

技術論文高速液体クロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィー/
質量分析法による繊維製品中の黄変物質の分析佐々木 和実^{®*}

Determination of yellowing material in textiles by HPLC and GC/MS

Kazumi SASAKI^{*}

^{*}Ministry of International Trade and Industry, National Institute of Technology and Evaluation, 2-49-10, Nishihara, Shibuya-ku, Tokyo 151

(Received 29 July 1996, Accepted 17 September 1996)

The reason for the yellowing of packed textiles under long-term storage is the formation of derivatives of an antioxidant (BHT) oxidized by nitrogen oxides (NO_x) in the air. The method used to analyze a yellowing material by HPLC and GC/MS was proposed for studying this mechanism. Yellowed textiles were analyzed by HPLC with the basic moving phase and GC/MS with a capillary column to detect yellowing substances. Although three yellowing substances were detected, 3,3',5,5'-tetra-*t*-butyl-4,4'-stilbenequinone (TBSQ), which is the derivative of BHT oxidized by NO_x , was not detected. An unknown yellowing substance was detected in nylon textile. New mechanisms of yellowing should be investigated. The proposed method is suitable for studies of divers yellowed textile.

Keywords : fabrics yellowing; 2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenol; HPLC; GC/MS.

1 緒 言

製造・流通, 又は消費者の保管段階において, 包装された白地もしくは淡色のシャツ類, 下着, ブラウス等の繊維製品が黄変する現象が多発し, 問題となっている。この繊維製品の黄変は, 保管中に一度に大量発生しているのが特徴で, “保管中の黄変”, 又は“倉庫黄変”と呼ばれている¹⁾。この黄変現象は, 製品の使用繊維には関係なく, 以前には黄変問題と関係の少なかった木綿や合成繊維にも発生している。これらは保管中に黄変が進行し, プラスチック製の包装袋が使用されていることが多く, 箱詰め時の梱包を解いたときに発見される例が多い。

この黄変した繊維製品は, アンモニアに接触させると黄色に発色し, 酢酸蒸気に接触させると消色するのが特徴である。現在のところ原因については, 大気中の窒素酸化物 (NO_x) が酸化防止剤の 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) と反応してスチルベンキノン構造の黄変物質が生成するためとされている²⁾³⁾。しかし, これは, BHT の NO_x による化学反応から述べられているもので, 実際の繊維製品の黄変現象からのものではない。このようなことから, 最近問題となっている保管中の繊維製品の黄変について, 黄変が塩基性で発色することに注目し, 塩基性でも使用可能な HPLC カラムを用いた分析方法及び最近, 広く用いられるようになったキャピラリーカラムを用いた GC/MS による分析方法を検討し, 実際の黄変繊維製品中から黄変物質を分析し

* 通商産業省製品評価技術センター: 151 東京都渋谷区西原 2-49-10

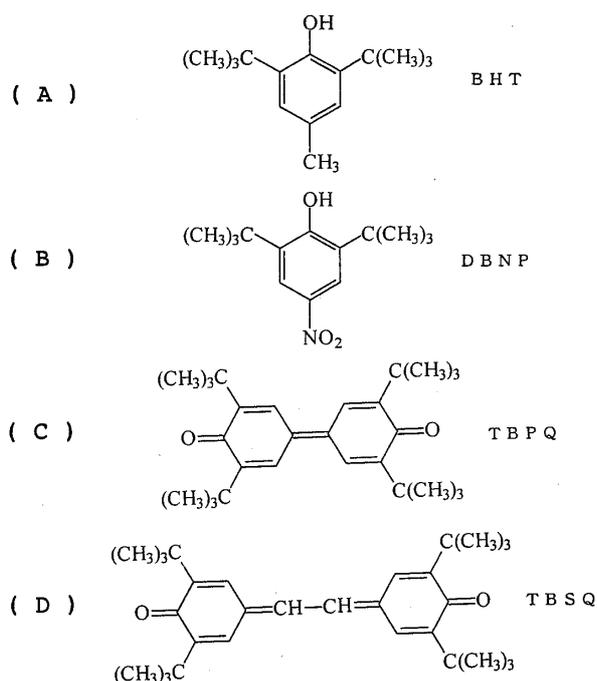


Fig. 1 Structures of yellowing materials

(A): 2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenol (BHT), $C_{15}H_{24}O$ = 220.35; (B): 2,6-di-*t*-butyl-4-nitrophenol (DBNP), $C_{14}H_{21}O_3N$ = 251.33; (C): 3,3',5,5'-tetra-*t*-butyl-diphenylquinone (TBPQ), $C_{28}H_{40}O_2$ = 408.62; (D): 3,3',5,5'-tetra-*t*-butyl-4,4'-stilbenquinone (TBSQ), $C_{30}H_{42}O_2$ = 434.66

たので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

BHT 及び 2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールは、東京化成製を用いた。そのほかの溶媒及び試薬は、小宗化学製の特級を用いた。HPLC 用溶媒は、和光純薬製の高速度液体クロマトグラフ用を用いた。

2.2 黄変試料

アパレルメーカーより提供された黄変繊維製品 10 点を試料とした。

2.3 黄変物質

黄変関連物質の分子式を Fig. 1 に示した。

3,3',5,5'-テトラ-*t*-ブチル-4,4'-スチルベンキノン (TBSQ) は、東京化成製を用いた。そのほかの黄変物質は入手できなかったため、合成した。2,6-ジ-*t*-ブチル-4-ニトロフェノール(DBNP)の合成方法は、2,6-ジ-*t*-ブチ

ルフェノールをクロロホルムに溶解し、その中に硝酸を加え振り混ぜてニトロ化を行った。クロロホルム相を分取し、ロータリーエバポレーターを用いてクロロホルムを除去し、残留物をクロロホルムにより再結晶した。3,3',5,5'-テトラ-*t*-ブチル-ジフェノキノン (TBPQ) の合成方法⁴⁾は、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールを水酸化カリウムを飽和させたメタノールに溶解し、空気を吹き込み酸化させた。ロータリーエバポレーターを用いてメタノールを除去し、残留物をクロロホルムにより再結晶した。

2.4 装 置

使用した分析機器及び測定条件を Table 1, 2 に示した。

3 結果及び考察

3.1 分析方法の検討

3.1.1 HPLC 測定条件の検討 HPLC のカラム及び移動相について検討した。DBNP, TBPQ, TBSQ の黄変 3 物質の測定条件を確立するため、最適化を行った。DBNP は、塩基性で黄色に発色する性質があるため、HPLC で繊維製品中の黄変物質を分析するには移動相を塩基性にしておく必要がある。従来、ODS 系の HPLC カラムは、塩基性移動相を送液すると、オクタデシルシラン基が加水分解してしまう性質があった。最近の技術の進歩により、高効率でオクタデシルシラン基を化学結合させ、又残存シラノール基をマスキングする方法が開発されたため、酸性及び塩基性の移動相に対する耐久性が高くなった⁵⁾。DBNP は、pH 9 で発色することが確認されたため、pH 9 の塩基性リン酸緩衝液-メタノール混合液を移動相とすることにした。

HPLC カラムは、ジーエルサイエンス製 Inertsil ODS-2 を用いて検討した結果、3 成分が同一測定内で検出され、pH 9 の塩基性リン酸緩衝液-メタノール混合移動相を使用しても劣化は見られなかった。移動相の測定条件を Table 1 に示した。Fig. 2 に 3 種の標準物質のクロマトグラムを示した。

3.1.2 GC/MS 測定条件の検討 GC/MS のカラム及び温度条件について検討した。TBSQ は、分子量が大きく高沸点のため、最近、広く用いられるようになったキャピラリーカラムによる測定条件を検討した。酸化防止剤の BHT 及び高分子量の添加剤の定量のため、キャピラリーカラムによる分析を検討した例が報告⁶⁾されており、これらを参考に、BHT, DBNP, TBPQ, TBSQ の 4 物質の測定条件を確立するための最適化を行った。キャピラリーカラムは、J & W 製 DB-5 を用

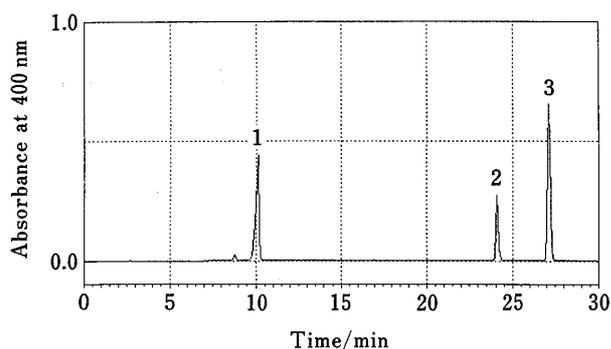


Fig. 2 HPLC chromatogram of yellowing materials

Peaks: 1, DBNP; 2, TBSQ; 3, TBPQ

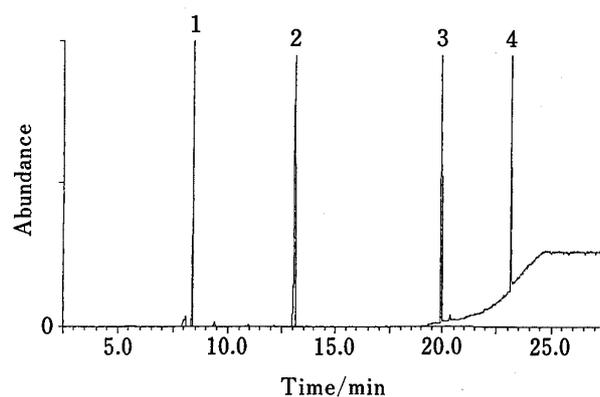


Fig. 3 GC/MS chromatogram of BHT and yellowing materials

Peaks: 1, BHT; 2, DBNP; 3, TBPQ; 4, TBSQ

Table 1 Experimental conditions of HPLC

HPLC pump	Jasco 880-PU 2 pump gradient
Degasser	Jasco 880-50
Column oven	Jasco 865-CO
Injector	Rheodyne 7125
Detector	Jasco MULT-340 Multi Channel Detector
Column	GL Sciences Inertsil ODS-2 5 μ m 250 mm length \times 4.6 mm i.d.
Mobile phase	(A) CH ₃ OH/0.01 M Na ₂ HPO ₄ (pH 9)=50/50 (B) CH ₃ OH=100
Gradient program	(A)~(B) 30 min
Flow rate	1.0 ml/min
Column Temp.	35°C
Detection	absorption, 250~600 nm
Injection volume	20 μ l

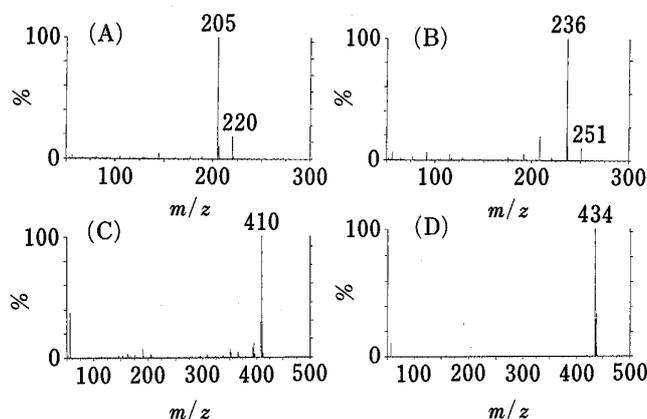


Fig. 4 Mass spectrum of BHT and yellowing materials

(A): BHT; (B): DBNP; (C): TBPQ; (D): TBSQ

Table 2 Experimental conditions of GC/MS

Gas chromatograph	Varian 3400
Column	J & W DB-5, 30 m length \times 0.25 mm i.d. 0.25 μ m thickness
Carrier gas	He
Oven temp.	50°C~10°C/min~300°C
Injection mode	splitless (purge off time: 1 min)
Injection volume	1 μ l
Injector temp.	250°C
Injector pressure	15 psi (1 psi=6.9 kPa)
Mass spectrometer	Finnigan MAT MAT90
Ionization mode	electron ionization (EI)
Electron accelerating voltage	70 V
Ion accelerating voltage	5000 V
Ion source temp.	200°C
Mass range	m/z 50~800
Scan rate	1.5 scan/s

いて検討した結果、4成分が同一測定内で検出され、十分使用可能であることが示された。Fig. 3に4種の標準物質のクロマトグラムを示した。Fig. 4に4種の標準物質の質量スペクトルを示した。

3・2 繊維製品からの黄変物質抽出溶媒の検討

繊維製品から黄変物質を抽出する溶媒を検討した。BHT及び黄変物質は、ベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタンなどの有機溶媒によく溶解することから、ベンゼンにより黄変繊維製品から黄変物質の抽出を行った。その結果、ナイロン製の繊維製品の場合、ベンゼンでは生地が黄色が残り、黄変物質の抽出はできなかった。再度メタノールによる抽出を試みたところ、ナイロン製の繊維製品でも生地が白色となり、黄変物質の抽出が可能であった。よって、抽出溶媒として極性の強いメタノールを用いることとした。Fig. 5に分析方法を示した。黄変繊維製品からのBHT及び黄変物質の抽出には、メタノールを用いて煮沸抽出し、抽出液はロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。

3・3 BHTのNO_xによる酸化物の分析

BHT加工布をNO_xに暴露させ、生成した酸化物の分析を行った。ベンゼンにBHTを溶解し、綿布を浸して、2% owf (owf=on the weight of fiber) になるように試験布を作製した。試験布を窒素酸化物に対する染色堅ろう度試験に定められた暴露試験⁷⁾にてNO_xと接触させ、同様の操作を3回繰り返して行った。その結果、試験布は黄変した。

黄変した試験布を、Fig. 5のとおりメタノールで煮沸抽出し、抽出液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮して試験溶液とした。試験溶液をGC/MSにて測定

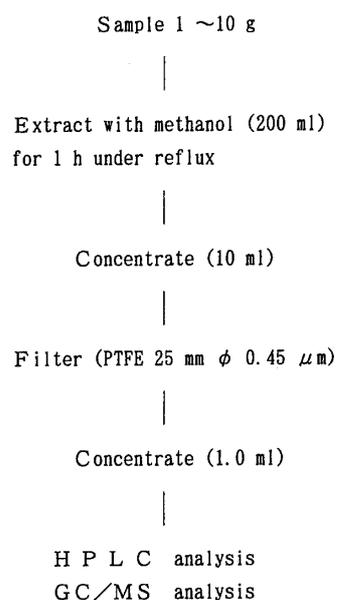


Fig. 5 Sample preparation scheme for yellowing-materials

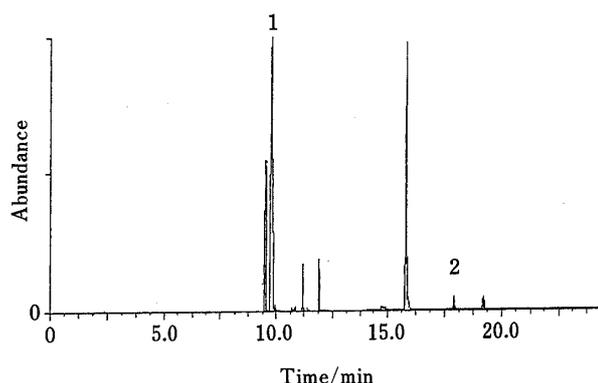


Fig. 6 GC/MS chromatogram of derivative BHT oxidized by NO_x gas

Peaks: 1, BHT; 2, TBSQ

Table 3 Yellowing textile sample analysis of HPLC and GC/MS

Sample	Composition	BHT	DBNP	TBPQ	TBSQ	Unknown
Bed cover	Cotton 100%	○	○	○	ND	
Skirt	Cotton 100%	○	○	○	ND	
Coverlet	Cotton 100%	○	○	○	ND	
Coverlet	Cotton 100%	○	○	○	ND	
Bedclothes	Cotton 100%		○	○	ND	
Jumper	Cotton 100%		○		ND	
Summer sweater	Cotton 100%		○		ND	
Camisole	Silk, Nylon, Viscose		○		ND	○
Brassiere	Nylon 100%		○		ND	○
Shirt	Viscose 65%, Nylon 35%		○		ND	○

○: detected; ND: not detected

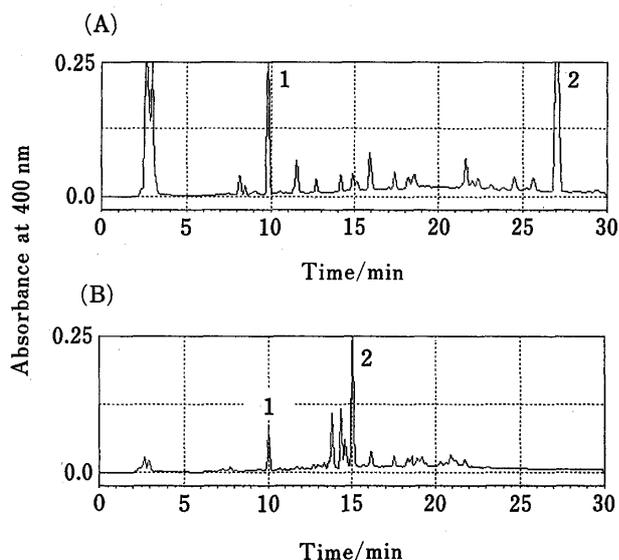


Fig. 7 HPLC chromatogram of yellowing materials in textile

(A): sample No. 1 bed cover; Peaks: 1, DBNP; 2, TBPQ; (B): sample No. 9 brassiere; Peaks: 1, DBNP; 2, unknown yellowing material

した。測定の結果、BHT から TBSQ が生成しており、DBNP 及び TBPQ は検出されなかった。この結果は文献²⁾³⁾と一致した。分析結果を Fig. 6 に示した。

3・4 黄変繊維製品の分析

黄変繊維製品を Fig. 5 の方法で分析し、黄変物質を検出した。分析結果を Table 3 に示した。代表的な分析結果を Fig. 7 及び Fig. 8 に示した。分析結果から、特徴は以下のとおりである。

(1) 黄変繊維製品 10 点のうち、BHT が検出され、黄変の原因と推定されたものは 4 点であった。BHT が関係した黄変繊維製品の場合は、BHT 及び DBNP 及び TBPQ が検出された。

(2) 今回の分析では黄変繊維製品から、BHT の NO_x による酸化で原因物質とされている TBSQ は検出されなかった。

(3) ナイロン製品の黄変の場合、DBNP 及び共通の未知黄変物質が検出された。

以上本法は、繊維製品の黄変原因の究明に広く利用できると考えられる。

3・5 未知黄変物質の分析

ナイロン製品から共通の未知黄変物質が検出された。ナイロン製品の黄変部分 10 g を採取し、Fig. 5 の方法

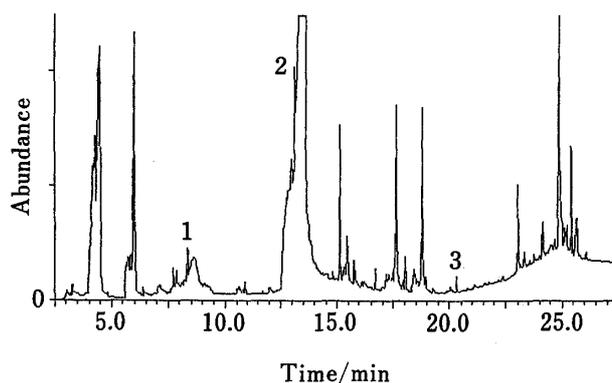


Fig. 8 GC/MS chromatogram of yellowing materials in textile

Sample: No. 1 bed cover; Peaks: 1, BHT; 2, DBNP; 3, TBPQ

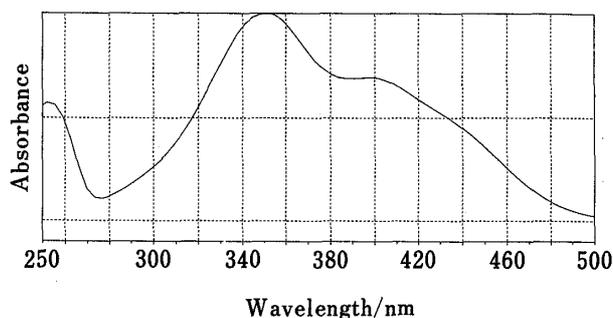


Fig. 9 UV-VIS spectrum of unknown yellowing material

で黄変物質を抽出し、Table 1 の HPLC 測定条件で未知黄変物質を分析した。未知黄変物質の UV-VIS スペクトルを Fig. 9 に示した。今後、大量精製ができたい化学構造決定を行う予定である。

保管中の繊維製品の黄変が多発するようになり、黄変原因の究明が求められるようになった。このようなことから、繊維製品の黄変原因の検討のため分析方法の検討を行った。黄変繊維製品の分析の結果、従来から黄変の原因物質とされる TBSQ は検出されず、DBNP、TBPQ 及び未知黄変物質が検出された。BHT の NO_x による酸化反応では TBSQ が生成することから、実際の繊維製品の黄変現象は BHT の NO_x による酸化反応だけではなく、更にほかの複雑な反応が関係しているものと考えられる。

本研究において、御助言をいただいた京都工芸繊維大学工芸科学研究科岩田 彬氏に謝意を表します。

文 献

- 1) J. McEwan, W. Murdoch: *J. Soc. Dyers. Colour.*, **97**, 279 (1981).
- 2) Ciba-Geigy UK Ltd.: *Tech. Bulletin, Text. Chemicals, Dyestuffs and Chemicals Div.*, April (1979).
- 3) H. Wagner: *Melliand Textilber.*, **63**, 291 (1982).
- 4) 磯江幸彦: “新実験化学講座 酸化と還元”, 第 15 卷, 日本化学会編, p. 474 (1976), (丸善).
- 5) ジーエルサイエンス: 総合カタログ, 25, p. 172 (1994).
- 6) 永田公俊, 岸岡禎乃: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, T75 (1989).
- 7) JIS L 0855, 窒素酸化物に対する染色堅ろう度試験方法 (1992).

要 旨

包装されている繊維製品が保管中に黄変する現象が多く発生した。その原因は包装材料中の酸化防止剤の 2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) が大気中の窒素酸化物 (NO_x) により酸化され、黄変物質が生成することによるとされている。この現象を検証するため、黄変した繊維製品中の黄変物質を、HPLC 及び GC/MS により分析する方法を検討した。黄変物質を検出するため、塩基性移動相を用いた HPLC 及びキャピラリーカラムを用いた GC/MS により、黄変繊維製品を分析したところ、3 種の黄変物質が検出されたが、BHT の NO_x 酸化で生成すると考えられている 3,3',5,5'-テトラ-*t*-ブチル-4,4'-スチルベンキノン (TBSQ) は検出されなかった。又、ナイロン製品からは、未知黄色物質が検出された。よって、黄変現象の解明に新たな考察が必要であることが示された。従って、本法は、繊維製品の黄変原因の究明に広く利用できると思われる。