桑蚕丝绵异味来源及蚕蛹油提取方法

薛正元[1],杭志伟[1],张　珏[2],朱亚伟[2,*]

(1.苏州市纤维检验院,江苏 苏州 222000;
2.苏州大学,江苏 苏州 222000)

摘　要:通过气相色谱质谱法对蚕茧不同成分进行研究,明确了产生异味的来源及原因。在蚕茧的加工过程中,少量蚕蛹会被压破,其中的蛹油被蚕茧部分吸收,蛹油与桑蚕丝绵在微生物的作用下,产生了令人不适的异味。采用正己烷为萃取溶剂,浸出温度 30 ℃,固液比 1∶4,浸出时间 7 h 时,蛹油提取效率最高。

关键词:桑蚕丝绵;异味;GCMS;SPME;检测

中图分类号:TS102.3　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1673－0356(2018)11－0044－03

蚕丝经过脱脂处理后称为丝绵,蚕丝被是蚕茧下脚料再次开发利用的产品,主要原料是丝绵、化纤和木棉等,在 GB/T 24252－2009《蚕丝被》[1]中将蚕丝被质量等级分为 3 类,分别是优等品、一等品和合格品。由于加工方法和运输储存条件的原因,部分蚕丝被产生一股难以言表的气味。在 GB 18401－2003《国家纺织产品基本安全技术规范》[2]中,异味是评价优等品的重要指标之一,但是目前异味的检测仍采用人工嗅辨法做出合格或不合格的定性判定。

国内外涉及纺织品异味检测的报道仍停留在定性分析的基础上,虽有研究者提出仪器检测是今后的发展方向,但因异味源的复杂性仍未有展开专题研究。如廖帼英等[3]用 HS-SPME(顶空－固相微萃取)法来检测纺织品中痕量物质,李竹英等[4]利用溶剂萃取法对纺织品中的霉味及鱼腥味进行研究,用 GC-MS 进行定量分析。陈芸等[5]采用顶空直接进样和 HS-SPME 法来检测纺织品中甲苯、二甲苯、苯乙烯的含量。由此可见,采用 HS-SPME 法和 GC-MS 能有效检测纺织品的痕量挥发物。蚕丝被中的异味源属于蛋白质属性,可能会随着环境或使用条件的变化而变化,异味成分可能比芳香烃更复杂。目前涉及蛋白质异味的专项研究国内外仍是空白,是值得深入研究的方向。

1　试验材料及方法

1.1　试验仪器

气相色谱质谱联用仪 GCMS(美国布鲁克公司),HS-SPME 多功能自动进样器,SPME 萃取头(Supelco 公司,PDMS/DVB/CAR),色谱柱(安捷伦 DB-WAX,30 m×0.25 mm×0.5 μm),索氏提取器。

1.2　仪器条件

GCMS-SPME 仪器的使用条件见表 1。

表 1　GCMS-SPME 仪器条件

项　目	条　件
载气流速	1 ml/min;不分流进样
柱　温	50 ℃(3 min) $\xrightarrow{5\ ℃/min}$ 120 ℃(15 min) $\xrightarrow{10\ ℃/min}$ 200 ℃(2 min)
进样口温度	200 ℃
SPME 方法	吸附加热温度 80 ℃,吸附时间 40 min。解吸温度 200 ℃,解吸时间 10 min
MS 方法	全扫描 45～300 amu 结合单离子扫描(SIM) 45.2、59 amu。

1.3　材料

碳酸钠(分析纯,苏州国药试剂公司),正己烷(分析纯,苏州国药试剂公司),桑蚕丝绵(苏州市纤维检验院提供)。

1.4　样品前处理

1.4.1　丝胶溶液

生丝脱胶方法参照 GB/T 1798－2008《生丝试验方法》[6]附录 C,将生丝样品放入碳酸钠溶液(0.5 g/L)中,浴比 1∶100,浴温(98±2) ℃,玻璃棒搅拌脱胶。将含有高浓度丝胶的溶液先后进行 2 次人工嗅闻法测试和 GCMS-SPME 测试,一次立刻进行,另一次是将丝胶溶液敞口放置在 37 ℃恒温培养箱中培养 48 h 后进行。试验目的是考察丝胶本身是否会产生异味。

1.4.2　蛹油

采用索氏提取法提取蛹油[7],使用正己烷为萃取

收稿日期:2018-09-30;**修回日期**:2018-10-22
基金项目:江苏省质量技术监督局科技计划项目(KJ168334)
作者简介:薛正元(1963-),男,高级工程师,主要从事纺织品检测工作。
* **通信作者**:朱亚伟,教授,博士生导师,E-mail:yaweizhu@suda.edu.cn。

溶剂，浸出温度为 30 ℃，固液比为 1∶4，浸出时间为 7 h。将粉碎的蚕蛹 2 g 用滤纸包好，加入正己烷 8 g，提取 7 h，获取的蛹油清亮透明，略带香味。然后置于 37 ℃恒温培养箱中培养 48 h，使其加速产生异味。

1.4.3　桑蚕丝绵

模拟高温高湿环境，将丝绵样品用去离子水润湿后拧干，密闭置于 37 ℃的烘箱中加速其异味产生。

2　结果与讨论

2.1　丝胶异味

2.1.1　嗅闻法

新鲜的丝胶溶液：经 3 人独立嗅闻，没有任何不适的气味；恒温箱内放置 48 h 后的丝胶溶液：经 3 人独立嗅闻，都表示没有任何异味。

2.1.2　仪器检测结果

采用 GCMS-SPME 方法，将新鲜丝胶溶液和放置 48 h 后的溶液，采用 1.2 的仪器方法进样检测，色谱图结果参见图 1，从上至下依次是仪器背景空白、新鲜丝胶和放置 48 h 后的丝胶。从图中可以看出经过 48 h 后，丝胶样品色谱图多处峰强信号减弱，结合人工嗅闻结果，认为两者色谱结果没有本质区别。

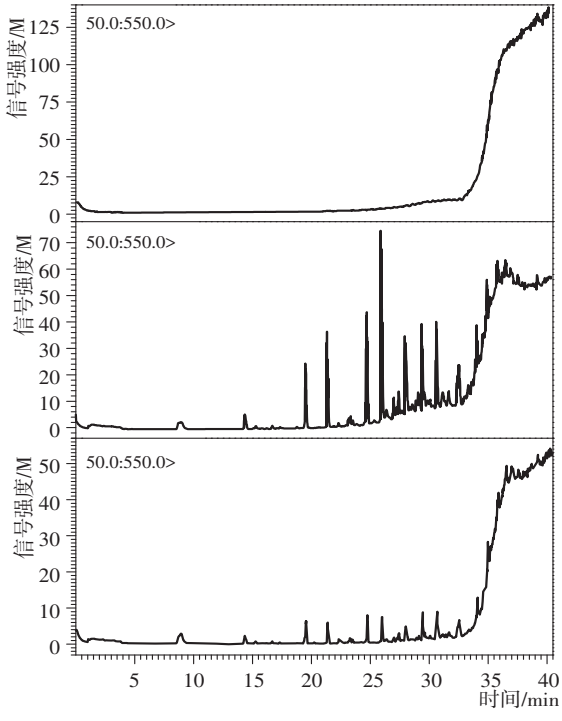

图 1　丝胶异味检测结果

2.2　蛹油异味

2.2.1　嗅闻法

新鲜蛹油：经 3 位试验人员独立嗅闻，没有感到任何不适的气味；恒温箱内放置 48 h 后的蛹油：经 3 人独立嗅闻，发现异味，并且与异味丝绵上的异味相似。

2.2.2　仪器检测结果

采用 GCMS-SPME 方法，将新鲜蛹油和放置 48 h 后的蛹油，采用 2.2 的仪器方法进样检测，色谱图结果参见图 2 和图 3。

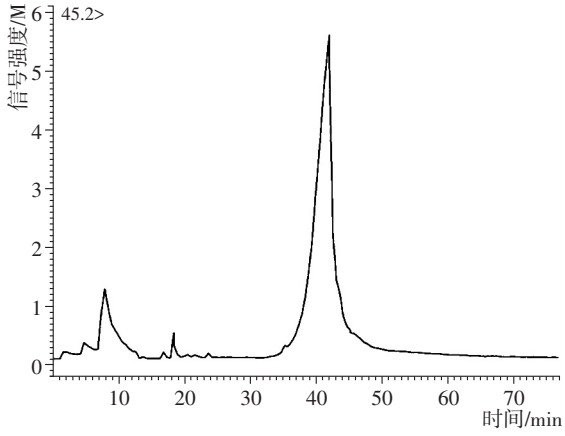

图 2　新鲜蛹油色谱图

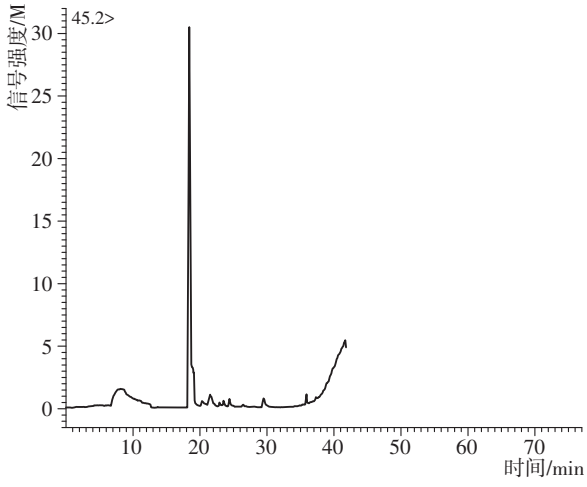

图 3　放置 48 h 后蛹油色谱图

在相同的保留时间（RT＝19.55 min）上的色谱峰，质谱图是一致的，但是从图 2 和图 3 中可以发现，峰强差异明显，48 h 的蛹油样品峰强度明显高于新鲜样品。可能的原因是在 48 h 期间内，产生了异味。

2.3　桑蚕丝绵异味

取有明显异味的桑蚕丝绵样品 0.5 g，采用 1.2 的仪器方法进样检测，色谱图结果参见图 4。

在异味桑蚕丝绵样品中，在相同保留时间发现同样的色谱峰，由此推断，该色谱峰的物质可以用于表征

异味。通过 0、1、2、7 h 等时间延迟试验、重复进样试验、新/老蚕茧对比试验、进样量差异(0.1、0.5、2.0 g)等试验,发现 RT=19.55 min 的色谱峰,在仪器背景空针样和新鲜丝绵中没有,在异味丝绵中存在;在新鲜蛹油中没有,在延迟 48 h 的蛹油中存在,并且随着蛹油量和延迟试验时间的增加,该色谱峰的峰面积也增大,因此确定该色谱峰可以用于表征异味。通过 NIST 谱库检索该色谱峰,有可能为 1,2-二甲基肼(CAS No:540-73-8)。

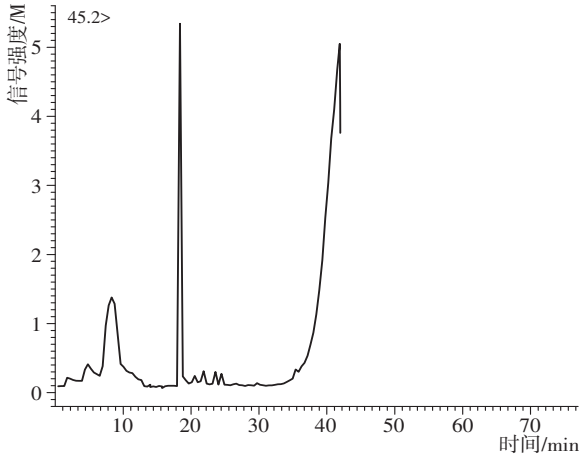

图 4 异味丝绵样品色谱图

3 结语

(1)通过优化 GCMS-SPME 的仪器方法条件,对比不同样品的色谱质谱图,确定了异味源的表征峰。因此认定通过 GCMS-SPME 方法可以定性、定量分析桑蚕丝绵的异味。

(2)通过 GCMS-SPME 方法,能够有效检测丝绵的异味,为今后的异味定量化检测奠定了基础,为深入研究仪器检测代替人工检测提供了试验依据。

参考文献:

[1] 蚕丝被:GB/T 24252-2009[S].
[2] 国家纺织产品基本安全技术规范:GB 18401-2003[S].
[3] 廖幗英,花金龙,李剑波,等.浅谈纺织品中的异味物质、来源及检测方法[J].中国纤检,2013,(8):78-80.
[4] 李竹英,韦顺文,朱艳俊,等.溶剂萃取 GC-MS 法测定纺织衣物中的异味物[J].化学分析计量,2011,20(1):35-37.
[5] 陈 芸,杨海英.纺织品有机挥发物的测定[J].印染,2005,(12):33-37.
[6] 生丝试验方法:GB/T 1798-2008[S].
[7] 欧阳涟,赖晓玲,刘娟娟.有机溶剂提取蚕蛹油的方法研究[J].南昌大学学报(工科版),2002,(3):94-96.

Study on the Source of Mulberry Silk Wadding Odor and Extraction Method of Silkworm Chrysalis Oil

XUE Zheng-yuan[1], HANG Zhi-wei[1], ZHANG Jue[2], ZHU Ya-wei[2,*]

(1.Suzhou Silk & Garment Testing, Suzhou 222000, China; 2.Soochow University, Suzhou 222000, China)

Abstract: The source and causes of mulberry silk wadding odor were clarified by studying different components of cocoons with gas chromatography mass spectrometry(GC-MS). In the process of cocoon processing, some silkworms pupa were crushed, the pupa oil was partly absorbed by the cocoon. With the action of microorganisms, pupa oil and silk wadding produced uncomfortable odor. When n-hexane was used as extraction solvent, the extraction temperature was 30 ℃, the solid-liquid ratio was 1∶4 and the extraction time was 7 h, the extraction efficiency of pupa oil was the highest.

Key words: mulberry silk wadding; odor; GCMS; SPME; test

(上接第 34 页)

Design and Production of Cotton/Shutansi Positioning Mitong Fabric

MA Shun-bin

(Jiangsu College of Engineering and Technology, Nantong 226007, China)

Abstract: Positioning yarn-dyed Mitong fabric was developed with cotton/Shutansi as raw material. The specification and color yarn arrangement of the fabric were introduced. The weaving process and technical measures were detailed. Through production process optimization, loom efficiency could reach to 95%, first grade percentage of finished product could reach to 95%. The width of each flower in the weft direction was 95 cm, and after the finishing, the width of each flower in the weft direction was 92 cm.

Key words: Shutansi; positioning Mitong fabric; production process; development of yarn-dyed fabric