[Jpn. J. Toxicol. Environ. Health
衛 生 化 学
42 (1) 74-86 (1996)]

酸，アルカリ触媒熱分解ガスクロマトグラフィーによる繊維類の 裁判化学的研究

竹腰裕二,^a 佐藤清人,^a 管野 進,^a 河瀬章司,^a
木方 正,^b 鶴飼茂夫^b

岐阜県警察本部刑事部鑑識課科学捜査研究所,^a 岐阜薬科大学^b

Forensic Chemical Study on Fibers by Acid-Catalyzed and Alkali-Catalyzed Pyrolysis Gas Chromatography

YUZI TAKEKOSHI,^a KIYOHITO SATO,^a SUSUMU KANNO,^a SHOZI KAWASE,^a
TADASHI KIHO^b and SHIGEO UKAI^b

*Scientific Investigation Research Laboratory, Gifu Pref. Police H.Q.,^a 2-1-1 Yabuta-
Minami, Gifu 500, Japan and Gifu Pharmaceutical University,^b 5-6-1
Mitahora-Higashi, Gifu 502, Japan*

(Received November 20, 1995)

By acid-catalyzed and alkali-catalyzed pyrolysis gas chromatography (PyGC), we analyzed synthetic fibers such as acrylic, 6-nylon, 6,6-nylon, polyester, polyurethane, vinylon, polypropylene, acetate and viscose rayon, and natural fibers such as cotton, wool, silk and hemp.

Fibers were analyzed in the presence of phosphoric acid, hydrochloric acid or sodium hydroxide aqueous solution as catalysts using a gas chromatograph and a gas chromatograph/mass spectrometer equipped with a Curie point pyrolyzer. These three catalysts produced increasingly some specific volatile substances from condensation-polymerized fibers such as cotton, hemp, viscose rayon, wool, silk, 6-nylon and 6,6-nylon, compared with conventional non-catalyzed pyrolysis. From addition-polymerized fibers such as vinylon and acrylic, however, these catalysts produced decreasingly some specific volatile substances from the fibers.

This results suggested that forensic identification of minute unknown fiber samples should be performed in the combination of conventional non-catalyzed and acid-catalyzed or alkali-catalyzed PyGC.

Furthermore, we investigated the mechanism of acid-catalyzed and alkali-catalyzed pyrolysis, using deuterium-labeling acid and alkali in D₂O.

Key words — acid-catalyzed pyrolysis GC ; alkali-catalyzed pyrolysis GC ; fiber ; forensic identification

緒 言

繊維片は、最も一般的で重要な証拠物件の1つであり、^{1,2)} 被疑者と被害者の接触や、犯罪現場と被害者あるいは被疑者の関係を証明する上で重要な証拠資料となる。

高分子物質の分析に有用である熱分解ガスクロマトグラフィー (PyGC) は、形態学的検査法、³⁾ 染色

及び溶剤による識別、⁴⁾ 赤外分光分析による成分検査⁵⁾ などとともに、繊維の一般的な鑑定法として汎用されている。

しかし、通常のPyGCでは綿⁶⁾などのセルロース系繊維及び羊毛⁷⁾などのタンパク質系繊維は熱分解反応における揮発性生成物の生成量はそれほど多くはないために、犯罪現場に遺留される程度の微小な繊維片について、それぞれの特徴的なピークを検出

し、分析することは困難である。これまで、我々は綿繊維についてはリン酸及び塩酸を用いた酸触媒法,⁸⁾ ナイロン繊維についてはリン酸を用いた酸触媒法,⁹⁾ 羊毛については水酸化ナトリウムを用いたアルカリ触媒法¹⁰⁾ により、それぞれ熱分解の際に生成した著量の特異的な揮発性物質を PyGC によって検出することにより、それらの微量分析を可能にした。

裁判化学の分野では、分析対象である試料繊維がどのようなものであるのか全く見当がつかない場合も多いため、綿、羊毛以外の繊維類についても酸、アルカリ触媒 PyGC による分析データを明らかにしておく必要がある。そこで、今回は一般的に用いられている合成繊維 9 種、天然繊維 4 種の合計 13 種の繊維について酸、アルカリ触媒 PyGC を行い、その際に得られたパイログラムと通常の PyGC により得られたパイログラムと比較しつつ、PyGC による繊維片の鑑定法について検討した。

また、重リン酸、重塩酸、重水酸化ナトリウム水溶液を用い酸及びアルカリ触媒 PyGC-MS を行い、各触媒法における熱分解の機構について検討した。

実 験

1. 実験材料 本研究に使用した各種繊維及びその主成分は次の通りであり、6,6-ナイロンは旭化成社より、ポリウレタンは日清紡社より、また、ビニロン及び麻は岐阜県繊維試験場より恵与された高品質標準品を用いた。

その他の繊維は日本規格協会の染色堅ろう度試験用のものを用いた。

- (1) アクリル (アクリロニトリル-アクリル酸メチル共重合物)
- (2) 6-ナイロン (ポリカプラミド)
- (3) 6,6-ナイロン (ポリヘキサメチレンアジポアミド)
- (4) ポリエステル (ポリエチレンテレフタレート)
- (5) ポリウレタン (ポリエステルグリコール-ジフェニルメタンジイソシアネート-1,4-ブタンジオール重合物)
- (6) ビニロン (ポリビニルアルコール)
- (7) ポリプロピレン (ポリプロピレン)
- (8) アセテート (酢酸セルロース)
- (9) ビスコースレーヨン (セルロース)

TABLE I. PyGC and PyGC-MS Conditions

Pyrolyzer	
Instrument	Japan Analytical Industry Curie Point Model JHP-2 (GC), JHP-3 (GC-MS)
Pyrolysis	590°C ; 3 s
Oven temp.	120°C
Pipe temp.	230°C
Sample weight	0.05 mg
GC	
Instrument	Shimadzu GC-7AG
Detector	FID
Column	J & W DB-5 (0.25 mm i.d.×30 m), film thickness 0.25 μm
Column temp.	60°C (8 min)—230°C (10°C/min)
Injection temp.	230°C
Detector temp.	230°C
Carrier gas	Nitrogen, flow rate 1.0 ml/min, split 30 : 1
Make up gas	Nitrogen, flow rate 50 ml/min
GC-MS	
Instrument	Shimadzu QP-1100EX
Column	J & W DB-5 (0.25 mm i.d.×30 m), film thickness 0.25 μm
Column temp.	60°C (8 min)—230°C, 10°C/min
Injection temp.	230°C
Carrier gas	Helium, flow rate 1.0 ml/min
Make up gas	Helium, flow rate 40 ml/min
Ion source energy	70 eV (EI), 20 eV (CI)

- (10) 綿 (セルロース)
- (11) 麻 (セルロース)
- (12) 羊毛 (ケラチン)
- (13) 絹 (フィブロイン)

また、重塩酸、重水酸化ナトリウム水溶液などの試薬は市販特級品を用いた。なお、重リン酸は市販の5酸化リンと重水の混合により作成した。パイロホイルは日本分析工業製の590°Cのキューリー点のものを使用した。

2. 装置及び測定条件 PyGC並びに熱分解ガスクロマトグラフ質量分析(PyGC-MS)はTable Iに示す装置及び測定条件で行った。

3. 分析方法 各種繊維約0.05 mgを590°Cのキューリー点をもったパイロホイル上に置き、10%塩酸、リン酸又は25%水酸化ナトリウム水溶液約2 μ lを添加し、繊維を湿潤させ、ホイルを包みPyGCおよびPyGC-MSによるピークの同定を行った。また、各種繊維約0.05 mgを590°Cの熱分解温度で従来法の触媒を用いない方法(非触媒法)によりPyGC及びPyGC-MSによるピークの同定も行い、各種繊維それぞれについて、得られた4種のパイログラムを比較検討した。

なお、添加した酸及びアルカリ水溶液の濃度は、塩酸は綿繊維の酸触媒PyGC,⁸⁾リン酸はナイロン繊維の酸触媒PyGC,⁹⁾水酸化ナトリウム水溶液は羊毛のアルカリ触媒PyGC¹⁰⁾の際に最適であった濃度とした。

結果及び考察

1. 各種繊維のパイログラム

4種のPyGCにより得られた各種繊維のパイログラムをFigs. 1-11に示す。

1) アクリル アクリルのパイログラムをFig. 1に示す。

リン酸触媒法においては、非触媒法¹¹⁾で主ピークとして観測されるモノマーのアクリロニトリル、メタクリロニトリル、ダイマー群、トライマー群のうち、メタクリロニトリルが増大した一方、ダイマー群、トライマー群は減少した。塩酸触媒法においても、ダイマー群は減少し、トライマー群はほとんど観測されなかった。また、アルカリ触媒法においては、ダイマー群、トライマー群いずれも観測されず、非触媒法では観測されないベンゼンおよびトルエンが認められた。

2) 6-ナイロン 6-ナイロンのパイログラムをFig. 2に示す。

各触媒法におけるパイログラムは前報^{9,10)}で報告した通りであり、リン酸触媒法においては、非触媒法においても主ピークとして観測されるモノマーの ϵ -カプロラクタムとともに、3種のヘキセンニトリル類が主ピークとして観測された。塩酸触媒法にお

Fig. 1. Pyrograms of Acrylic Fiber

ARN, acrylonitrile; MN, metacrylonitrile; DM, dimers; TM, trimers; BN, benzene; TL, toluene.

Fig. 2. Pyrograms of 6-Nylon Fiber

CP, ϵ -caprolactam; HN, hexenenitrile; PN, pentanenitrile.

Fig. 3. Pyrograms of 6,6-Nylon Fiber

CY, cyclopentanone; AN, adiponitrile.

いても、リン酸の場合と同様であった。なお、リン酸触媒法の場合とは異なり、 ϵ -カプロラクタム生成量は若干減少した。また、アルカリ触媒法においては、非触媒法では認められないペンタンニトリルが認められ、非触媒法に比べて生成量が減少した ϵ -カプロラクタムとともに主ピークとして観測された。

3) 6,6-ナイロン 6,6-ナイロンのパイログラムを Fig. 3 に示す。

両酸触媒法におけるパイログラムは前報⁹⁾で報告した通りであり、リン酸触媒法においては、アジポニトリルが増大し、非触媒法においても主ピークとして観測されるシクロペンタノンとともに、主ピークとして観測された。塩酸触媒法においては、リン酸の場合と同様、アジポニトリルは増大するが、シクロペンタノンの生成量は極端に減少し、アジポニトリルのみが主ピークとして観測された。また、アルカリ触媒法においては、シクロペンタノン以外には顕著なピークは認められなかった。

4) ポリエステル ポリエステルのパイログラムを Fig. 4 に示す。

両酸触媒法におけるパイログラムは前報⁹⁾で報告した通りであり、リン酸触媒法においては、非触媒法¹²⁾において主ピークとして観測されるベンゼン、安息香酸ビニル、安息香酸のうち、ベンゼン、安息香酸ビニルは減少した。塩酸触媒法においては、安息香酸ビニルが減少するとともに、非触媒法では観測されなかったクロロベンゼン、安息香酸のクロロエチルエステルが観測された。また、アルカリ触媒法においては、安息香酸ビニル、安息香酸は観測されず、ベンゼン、非触媒法においても副ピークとして観測されるジフェニルが主ピークとして観測された。

5) ポリウレタン ポリウレタンのパイログラムを Fig. 5 に示す。

非触媒法¹³⁾で主ピークとして観測されるシクロペンタノンが3種の触媒法においても、主ピークとして観測され、テトラヒドロフランが増加した以外は触媒添加によってパイログラムに大きな変化は認められなかった。

6) ビニロン ビニロンのパイログラムを Fig. 6 に示す。

非触媒法¹⁴⁾において主ピークとして観測される2-メチル-2-プロペナール、クロトンアルデヒドの生成量は、酸及びアルカリ触媒法においてはいずれも著しく減少したことから、ビニロンについては酸及びアルカリ触媒法は不適であると考えられた。

Fig. 4. Pyrograms of Polyester Fiber

VB, vinyl benzoate; BA, benzoic acid; DP, di-phenyl; CB, chlorobenzene; CE, chloroethyl benzoate.

Fig. 5. Pyrograms of Polyurethane Fiber
TF, tetrahydrofuran.

7) ポリプロピレン ポリプロピレンのパイログラムを Fig. 7 に示す。

非触媒法¹⁵⁾において主ピークとして観測されるプロピレン、ペンタン、2-メチル-1-ペンテン、2,4-ジメチル-1-ヘプテンが、酸及びアルカリ触媒法においても主ピークとして観測され、触媒添加によってパイログラムに大きな変化は認められなかった。なお、酸触媒法においては、プロピルシクロヘキサンが新しく認められた。

Fig. 6. Pyrograms of Vinylon Fiber
MPA, 2-methyl-2-propenal; CA, crotonaldehyde.

Fig. 7. Pyrograms of Polypropylene Fiber

PP, propylene; PE, pentane; MP, 2-methyl-1-pentene; DH, 2,4-dimethyl-1-heptene; PC, propylcyclohexane.

Fig. 8. Pyrograms of Acetate Fiber

AA, acetic acid; FF, furfural; MF, 5-methylfurfural; LV, levoglucosenone.

Fig. 9. Pyrograms of Cotton Fiber

8) アセテート アセテートのパイログラムを Fig. 8 に示す。

非触媒法¹⁴⁾において主ピークとして観測される酢酸は、リン酸、塩酸の両酸触媒法においても主ピークとして観測された。アルカリ触媒法においては、酢酸のピークを観測することができなかった。

なお、アセテートの主成分がセルロースアセテートであるため、リン酸触媒法においては、前報⁸⁾で

我々が綿繊維の酸触媒法の生成物として報告したフルフラール、5-メチルフルフラール、レボグルコセノンも観測された。

9) ビスコースレーヨン、綿、麻 綿のパイログラムを Fig. 9 に示す。

ビスコースレーヨン、綿、麻などのセルロース系繊維は、セルロースの熱分解反応における主生成物がレボグルコサン、3-デオキシグリコスロースなどの難揮発性物質であるため、⁶⁾ 非触媒法においては、特異的な大きなピークは観測されなかったが、前報⁸⁾で綿について報告した通り、酸触媒法においては、セルロースの特異的揮発性熱分解生成物であるフルフラールが主ピークとして観測され、5-メチルフルフラール、レボグルコセノンも認められた。

また、アルカリ触媒法においては、酸触媒法と異なり、特異なピークは検出されなかった。

なお、ビスコースレーヨン、綿、麻の3種の繊維はいずれも主成分がセルロースであるため、いずれの方法によってもパイログラム間に明らかな差異は認められず、PyGC による識別は困難であった。

10) 羊毛 羊毛のパイログラムを Fig. 10 に示す。

羊毛などのタンパク質系繊維は熱分解反応における揮発性生成物の生成量はそれほど多くはなく、非触媒法⁷⁾においては、3-メチルブタナール、トルエン、フェノール、*p*-クレゾールなどのピークがわずかに観測された。前報¹⁰⁾に報告した通り、アルカリ触媒法においては、羊毛の成分のタンパク質のアミノ酸残基であるアラニンもしくはプロリン、バリン、イソロイシン、ロイシン、フェニルアラニンに由来するアセトニトリル、イソブチロニトリル、2-メチルブチロニトリル、イソバレロニトリル、トルエンが増大し、主ピークとして観測された。一方、リン酸触媒法においては、ロイシン及びバリン由来と考えられる3-メチルブタナール及び2-メチルプロパナールが主ピークとして観測された。

また、塩酸触媒法においては、他の2種類の触媒法と異なり、特異なピークは検出されなかった。

11) 絹 絹のパイログラムを Fig. 11 に示す。

絹も羊毛と同様、熱分解反応における揮発性生成物の生成量はそれほど多くはなく、非触媒法⁷⁾においては、アセトニトリル、トルエン、フェノール、*p*-クレゾールなどのピークがわずかに観測され、特異的な大きなピークは観測されなかった。前報¹⁰⁾で報告した通り、アルカリ触媒法においては、羊毛の場合と同様、アセトニトリル、イソブチロニトリル、2-メ

Fig. 10. Pyrograms of Wool Fiber

MB, 3-methylbutanal; PH, phenol; CR, *p*-cresol; MPL, 2-methylpropanal; ACN, acetonitrile; IBN, isobutyronitrile; MBN, 2-methylbutyronitrile; IVN, isovaleronitrile.

チルブチロニトリル, イソバレロニトリル, トルエンなどのピークが観測された. なお, 絹のタンパク質の構成アミノ酸残基の大部分がグリシンとアラニンであるため, アラニン由来のアセトニトリルが主ピークとして観測された.

また, 両酸触媒法においては特異なピークは観測されなかった.

以上の結果をまとめ Table II に示す.

揮発性熱分解主生成物の生成量が増大し, 検出感度向上の点で, 酸触媒法が有効であった 6-ナイロン, 6,6-ナイロンなどのナイロン繊維及び綿, 麻, ビスコスレーヨンなどのセルロース繊維, また, アルカリ触媒法が有効であった羊毛, 絹などのタンパク繊維はいずれも縮合系ポリマーであった. 一方, ビニロン, アクリルなどの付加重合系ポリマーについては, 非触媒法の方が特異的揮発性熱分解生成物の生成量は多く, 良好なパイログラムが得られた. そのため, 鑑定において全くの未知試料を分析する際は非触媒法と酸又はアルカリ触媒法を併用するこ

Fig. 11. Pyrograms of Silk Fiber

とが好ましいと考えられた.

2. 酸, アルカリ触媒 PyGC における熱分解機構の検討

酸, アルカリ触媒法における熱分解機構の解明を目的とし, 触媒添加により, 顕著な熱分解主生成物の増大が認められた綿のリン酸および塩酸触媒, 6-ナイロン及び 6,6-ナイロンのリン酸触媒, 羊毛のアルカリ触媒による PyGC-MS を前記の実験の項 3. 分析方法に従い, 塩酸, リン酸, 水酸化ナトリウムのそれぞれの重水素ラベル化試薬を用いて行った.

綿の両重水素ラベル化酸触媒法の熱分解主生成物であるフルフラールのマススペクトルは電子衝撃イオン化 (EI) 法, 化学イオン化 (CI) 法いずれのイ

TABLE II. Peak Intensity and Retention Time of Characteristic Degradation Products in PyGC of Fibers

Fiber	Degradation product, ^{a)} (its peak intensity ^{b)}) and retention time (min)														
	Non-catalyzed			H ₃ PO ₄ -catalyzed			HCl-catalyzed			NaOH-catalyzed					
C.-P. fiber ^{c)}															
Cellulose fiber															
Cotton	FF,	(5),	5.84	FF,	(93),	5.84	FF,	(78),	5.84	—					
	LV,	(13),	15.42	MF,	(11),	10.46	LV,	(24),	15.42						
Hemp				LV,	(51),	15.42				—					
	FF,	(6),	5.84	FF,	(85),	5.84	FF,	(80),	5.84						
	LV,	(15),	15.42	MF,	(10),	10.46	LV,	(26),	15.42						
Viscose rayon				LV,	(45),	15.42				—					
	FF,	(6),	5.84	FF,	(80),	5.84	FF,	(70),	5.84						
	LV,	(13),	15.42	MF,	(8),	10.46	LV,	(21),	15.42						
				LV,	(40),	15.42				—					
Cellulose acetate fiber															
Acetate	AA,	(S.O.),	2.75	AA,	(S.O.),	2.75	AA,	(S.O.),	2.75						
				FF,	(22),	5.84									
				MF,	(13),	10.46									
				LV,	(36),	15.42									
Protein fiber															
Wool	MB,	(6),	3.18	MPL,	(36),	2.68	PH,	(5),	11.30	ACN,	(45),	2.38			
	TL,	(10),	4.38	MB,	(49),	3.18	CR,	(2),	14.06	IBN,	(36),	2.86			
	PH,	(4),	11.30	PH,	(9),	11.30				MBN,	(20),	3.55			
	CR,	(9),	14.06	CR,	(4),	14.06				IVN,	(58),	3.68			
Silk										TL,	(40),	4.30			
										PH,	(1),	11.30			
										CR,	(2),	14.06			
	ACN,	(38),	3.18	PH,	(15),	11.30	PH,	(13),	11.30	ACN,	(S.O.),	2.38			
	TL,	(5),	4.38	CR,	(5),	14.06	CR,	(5),	14.06	IBN,	(60),	2.86			
	PH,	(18),	11.30							MBN,	(16),	3.55			
	CR,	(18),	14.06							IVN,	(18),	3.68			
										TL,	(29),	4.30			
									PH,	(1),	11.30				
									CR,	(7),	14.06				
Nylon fiber															
6-Nylon	CP,	(84),	18.23	HN ^{d)} ,	(S.O.),	6.58	HN ^{d)} ,	(S.O.),	6.58	PN,	(S.O.),	4.29			
6, 6-Nylon				CP,	(S.O.),	18.23	CP,	(47),	18.23	CP,	(31),	18.23			
	CY,	(S.O.),	4.70	CY,	(73),	4.70	AN,	(64),	16.81	CY,	(S.O.),	4.70			
Polyurethane fiber	AN,	(13),	16.81	AN,	(82),	16.81									
	TF,	(10),	2.85	TF,	(84),	2.85	TF,	(42),	2.85	TF,	(31),	2.85			
Polyester fiber	CY,	(S.O.),	4.70	CY,	(S.O.),	4.70	CY,	(S.O.),	4.70	CY,	(S.O.),	4.70			
	BN,	(65),	3.18	BN,	(9),	3.18	BN,	(69),	3.18	BN,	(S.O.),	3.18			
	VB,	(65),	15.53	VB,	(9),	15.53	CB,	(60),	6.11	DP,	(62),	20.42			
	BA,	(27),	16.82	BA,	(22),	16.82	VB,	(18),	15.53						
	DP,	(17),	20.42				BA,	(22),	16.82						
							CE,	(S.O.),	20.71						
A.-P. fiber ^{c)}															
Vinylon fiber	MPA,	(S.O.),	2.62	—			—			—					
Acrylic fiber	CA,	(S.O.),	3.04												
	ARN,	(S.O.),	2.51	BN,	(S.O.),	2.51	ARN,	(27),	2.51	BN,	(53),	3.18			
	MN,	(44),	2.72	MN,	(S.O.),	2.72	MN,	(42),	2.72	TL,	(34),	4.30			
	DM, ^{d)}	(87),	13.73	DM, ^{d)}	(36),	13.73	DM, ^{d)}	(16),	13.73						
	TM, ^{d)}	(44),	22.56	TM, ^{d)}	(29),	22.56									
Polypropylene fiber	PP,	(S.O.),	2.26	PP,	(S.O.),	2.26	PP,	(S.O.),	2.26	PP,	(S.O.),	2.26			
	PE,	(S.O.),	2.43	PE,	(S.O.),	2.43	PE,	(S.O.),	2.43	PE,	(S.O.),	2.43			
	MP,	(S.O.),	2.68	MP,	(55),	2.68	MP,	(87),	2.68	MP,	(S.O.),	2.68			
	DH,	(S.O.),	5.98	PC,	(S.O.),	5.75	PC,	(40),	5.75	DH,	(S.O.),	5.98			
				DH,	(S.O.),	5.98	DH,	(S.O.),	5.98						

a) Degradation product detected as characteristic peak in non-catalyzed and 3 kinds of catalyzed PyGC of each fiber (Figs. 1—11). b) Relative peak height against recorder full scale (100). S. O., scale out. c) C.-P. fiber, condensation-polymerized fiber; A.-P. fiber, addition-polymerized fiber. d) Highest peak value.

オン化法においても非重水素ラベル化酸触媒法におけるそれぞれのマススペクトルと同一であり、酸触媒法での揮発性熱分解主生成物の分子中には酸水溶液由来の水素原子は存在しないことが判明した。綿の酸触媒法においてフルフラール生成量が増大するのは、セルロースからグルコースへの加水分解反応が促進されることに起因すると考えられた。生成したグルコースが Chart 1 に示すように Ohnishi ら⁶⁾が非触媒法で報告しているのと同じ経路によりフルフラールを生成すると考えられる。フルフラール分子内に重水素が存在しないのは加水分解反応でグルコース分子内に入った重水素が、その後の脱水により分子外に放出されるためであり、Chart 1 のフルフラール生成経路との矛盾は生じなかった。

6-ナイロンについては重水素ラベル化リン酸触媒法の熱分解主生成物である 3 種のヘキセンニトリルのマススペクトルは前記のフルフラールの場合と同様、EI 法、CI 法いずれにおいても非重水素ラベル化リン酸触媒法でのそれぞれのマススペクトルと同一であった。すなわち、酸触媒法での揮発性熱分解主生成物の分子中には酸水溶液由来の水素原子は存在しないことが判明した。

しかし、ε-カプロラクタムの EI 法におけるマススペクトルには、非重水素ラベル化リン酸触媒法のマススペクトルでの分子イオンピーク (M^+) m/z 113 とともに 1 マス高質量数領域にシフトした m/z 114 が M^+ として観測された。すなわち、ε-カプロラクタム中の $-NH-CO-$ 基への重水素置換が示され、その

分子の中には分子内にリン酸水溶液由来の水素原子を含有するものも存在することが判明した。

なお、CI 法においては、非重水素ラベル化リン酸触媒法のマススペクトルと同様、擬分子イオンピーク (QM^+) m/z 114 だけが観測され、1 マス高質量数領域にシフトした m/z 115 は観測されなかった。これは ε-カプロラクタム分子中の窒素に結合した重水素は置換されやすく、反応ガスのイソブタン由来の水素原子と置換したためと考える。

6-ナイロンのリン酸触媒法において ε-カプロラクタム及び 3 種のヘキセンニトリル生成量が増大するのは、綿の場合と同様、ε-アミノカプロン酸への加水分解反応が促進されることに起因すると考えられた。生成した ε-アミノカプロン酸が Chart 2 に示すような経路により、ε-カプロラクタム及び 3 種のヘキセンニトリルを生成すると考えられる。すなわち、ε-アミノカプロン酸が脱水により環化し、ε-カプロラクタムを生成し、次に直鎖の酸アミドを生成し、さらに Ohtani ら¹⁶⁾が非触媒法で報告しているように、脱水によりヘキセンニトリルが生成され则认为られる。ε-カプロラクタム分子内に重水素が存在するのは加水分解反応で、ε-アミノカプロン酸分子内に入った重水素がそのまま存在しているためである。

一方、3 種のヘキセンニトリル分子内に重水素が存在しないのは加水分解反応で ε-アミノカプロン酸分子内に入った重水素が、その後の脱水により分子外に放出されるためであり、Chart 2 の ε-カプロラ

Chart 3

クタム及びヘキセンニトリルの生成経路との矛盾は生じなかった。

6, 6-ナイロンのリン酸触媒法の熱分解主生成物であるアジポニトリルのCI法におけるマススペクトルには、非重水素ラベル化リン酸触媒法のマススペクトルでの $QM^+ m/z$ 109とともに1及び2マス高質量数領域にシフトした m/z 110, 111が QM^+ として観測された。すなわち、アジポニトリル分子の一部には分子内にリン酸水溶液由来の水素原子を含有するものも存在することが判明した。

6, 6-ナイロンのリン酸触媒法においてアジポニトリル生成量が増大するのは、綿及び6-ナイロンの場合と同様、ヘキサメチレンジアミンへの加水分解反応が促進されることに起因すると考えられた。生成したヘキサメチレンジアミンがアミノ酸の非触媒法における土橋⁷⁾らの報告と同様 Chart 3 に示すような経路により、アジポニトリルを生成すると考えられるが、アジポニトリル分子内に重水素が存在するのは、加水分解反応で、ヘキサメチレンジアミンの窒素と結合し、分子内に入った重水素の一部がアミンからニトリルに変化する過程で熱的に転位などによりアミンの β 位、一部は γ 位の炭素に結合し、脱水素反応後も分子内に存在するためと考えられ、Chart 3 のアジポニトリルの生成経路との矛盾は生じなかった。

羊毛のアルカリ触媒法の熱分解主生成物であるアセトニトリル、イソブチロニトリル、2-メチルブチロニトリル、イソバレロニトリル、トルエンのうち、

アセトニトリルの場合, EI 法におけるマススペクトルには, 非重水素ラベル化アルカリ触媒法のマススペクトルでの M^+ である m/z 41 とともに 1 または 2 マス高質量数領域にシフトした m/z 42, 43 も M^+ として観測された. すなわち, アセトニトリルの分子の中には分子内にアルカリ水溶液由来の水素原子を含有するものも存在することが判明した.

また、イソブチロニトリル、2-メチルブチロニトリル、イソバレロニトリル、トルエンのCI法におけるマススペクトルには、Chart 3に示すようにいずれの場合も非重水素ラベル化リン酸触媒法のマススペクトルでの QM^+ とともに1及び2マス高質量数領域にシフトした QM^+ も観測された。すなわち、これらの分子の一部には分子内にアルカリ水溶液由来の水素原子を含有するものも存在することが判明した。

羊毛の主成分であるケラチンのアルカリ触媒法においてアセトニトリル、イソブチロニトリル、2-メチルブチロニトリル、イソバレロニトリル、トルエンなどが増大するのは、前記3種の繊維の場合と同様、各アミノ酸残基への加水分解反応が促進されることに起因すると考えられる。生成したアミノ酸は非触媒法における報告と同様 Chart 3 に示すような経路により、前記4種のニトリルとトルエンを生成すると考えられる。4種のニトリルとトルエン分子内に重水素が存在するのは加水分解反応で分子内に入り、脱炭酸後、6,6-ナイロンの場合と同様、アミンの窒素又は α 位の炭素と結合している重水素の一

部がアミンからニトリルに変化する過程で熱的に転位などによりアミンの β 位, 一部は γ 位の炭素に結合し, 脱水素反応後も分子内に存在するためと考えられ, Chart 3 のニトリル類とトルエンの生成経路との矛盾は生じなかった。

なお, 非触媒法においてニトリル類とともに主熱分解生成物として報告されているアルデヒド類の生成は認められなかった。

以上のように, それぞれの触媒法で各揮発性主熱分解物の生成量が増大するのは, いずれも各ポリマーからモノマーへの酸又はアルカリを触媒とした加水分解反応の促進に主に起因すると考えられた。

結 語

一般的に用いられている合成繊維 9 種, 天然繊維 4 種の合計 13 種の繊維についてのリン酸, 塩酸を触媒とした酸触媒 PyGC 及び水酸化ナトリウム水溶液を触媒としたアルカリ触媒 PyGC によるパイログラムを明らかにし, 通常の PyGC によるパイログラムと比較した。

セルロースを主成分とする綿, 麻, ビスコースレーヨンについては, 非触媒法, リン酸触媒法, 塩酸触媒法, アルカリ触媒法の 4 種 PyGC 法により, いずれもセルロース繊維固有の特徴的なパイログラムを示したが, 相互の識別は困難であった。また, 酢酸

セルロースを主成分とするアセテートとの識別は容易であった。アルカリ触媒法においてはアセテートと上記 3 種のセルロース繊維との識別も困難であったが, それ以外の繊維については 4 種のいずれの PyGC 法によってもそれぞれ主成分に由来する固有のパイログラムが得られ, 識別は可能であった。

酸, アルカリ触媒法が, 検出感度向上の点で有効であった繊維はいずれも縮合系ポリマー繊維であった。すなわち, 酸触媒は綿, 麻, ビスコースレーヨンなどのセルロース繊維及び 6-ナイロン, 6, 6-ナイロンなどのナイロン繊維, アルカリ触媒は, 羊毛, 絹などのタンパク繊維の特異的揮発性物質の生成を増大させた。しかし, ビニロン, アクリルなどの付加重合系ポリマー繊維については, これらの触媒は, それらの繊維由来の特異的揮発性物質の生成を減少させた。そのため, 鑑定において全くの未知試料を分析する際は非触媒法と酸又はアルカリ触媒法を併用することが好ましいと考えられた。

酸, アルカリ水溶液の重水素ラベル化試薬を用いた触媒 PyGC-MS を行い, その結果からも, 酸, アルカリ触媒法において揮発性熱分解主生成物の生成量が増大するのは, いずれも各ポリマーからモノマーへの酸又はアルカリを触媒とした加水分解反応の促進に主に起因すると考えられた。

引 用 文 献

- 1) M.C. Grieve, *J. Forensic Sci.*, **28**, 877 (1983).
- 2) R.R. Bresee, *J. Forensic Sci.*, **32**, 510 (1987).
- 3) 河合弘迪, 田川高司, “図解繊維の形態,” 繊維学会編, 朝倉書店, 東京, 1989.
- 4) 祖父江寛, “繊維便覧, 原料編,” 繊維学会編, 丸善, 東京, 1988, pp.1026—1030.
- 5) 宮坂啓象, “繊維・高分子測定法の技術,” 繊維学会編, 朝倉書店, 東京, 1985, pp.29—30.
- 6) A. Ohnishi, K. Kato, E. Takagi, *Polymer J.*, **7**, 431 (1975).
- 7) 土橋 均, 三木昭宏, 衛生化学, **34**, 430 (1988).
- 8) 竹腰裕二, 管野 進, 河瀬章司, 木方 正, 鷗飼茂夫, 衛生化学, **39**, 230 (1993).
- 9) Y. Takekoshi, S. Kanno, S. Kawase, T. Kiho, S. Ukai, *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **42**, 28 (1996).
- 10) 投稿中
- 11) 山本善行, 柘植 新, 武内次夫, 高分子化学, **29**, 407 (1972).
- 12) 柘植 新, 分析化学, **35**, 417 (1986).
- 13) H. Ohtani, T. Kimura, K. Okamoto, S. Tsuge, Y. Nagataki, K. Miyata, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **12**, 115 (1987).
- 14) 柘植 新, 大谷 肇, “高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー基礎およびデータ集,” 柘植 新編, テクノシステム, 東京, 1991.
- 15) M. Ishiwatari, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 83 (1984).
- 16) H. Ohtani, T. Nagaya, Y. Sugimura, S. Tsuge, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **4**, 117 (1982).