

刘实华, 裴一朴, 卢天旭, 等. 一种羊毛地毯的异味溯源分析[J]. 环境化学, 2024, 43(4): 1411-1414.

LIU Shihua, PEI Yipu, LU Tianxu, et al. Odour traceability analysis of a woolen carpet[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (4): 1411-1414.

一种羊毛地毯的异味溯源分析*

刘实华^{1**} 裴一朴¹ 卢天旭¹ 关红艳¹ 韩蔚¹
蔡寒梅¹ 田菲菲² 周羽鑫³

(1. 中国国检测试控股集团股份有限公司, 北京, 100024; 2. 岛津企业管理(中国)有限公司, 北京, 100020;
3. 北京科技大学天津学院, 天津, 301830)

摘要 本文对一种羊毛地毯及其原材料进行气味强度的测试, 发现地毯胶和纱线的气味强度贡献最大. 对地毯成品及其原材料利用热脱附气相色谱质谱法进行污染物定性定量分析, 再根据所释放物质的气味阈值, 计算气味活度值. 地毯成品中主要致味物质有壬醛、辛醛、十二烷酸、癸醛、十四烷酸、己醛、十五烷酸、乙酸丁酯. 其中壬醛、癸醛、己醛主要来源于地毯胶在合成过程中, 醛类的单体残留. 乙酸丁酯作为地毯胶的溶剂. 十二烷酸、十四烷酸、十五烷酸来源于纱线防虫蛀的有机磷农药等成分. 纱线材质本身具有极强的吸附性, 吸附了环境中的醛类污染物, 导致地毯成品中的醛类一部分来源于纱线. 利用总气味活度值法, 原材料气味污染物贡献率排序为: 地毯胶>纱线>白布>网布>绿布. 气味污染物的主要来源是地毯胶, 约占所有污染物的70%.

关键词 地毯及其原材料, 气味强度, 气味活度.

Odour traceability analysis of a woolen carpet

LIU Shihua^{1**} PEI Yipu¹ LU Tianxu¹ GUAN Hongyan¹ HAN Wei¹
CAI Hanmei¹ TIAN Feifei² ZHOU Yuxin³

(1. China Testing & Certification International Group Co., Ltd., Beijing, 100024, China; 2. Shimadzu Global COE for Application & Technical Development, Beijing, 100020, China; 3. Tianjin College, University of Science & Technology Beijing, Tianjin, 301830, China)

Abstract In this paper, the odour intensity of a wool carpet and its raw materials was tested, and it was found that the odour intensity of carpet glue and yarn contributed the most. Qualitative and quantitative analysis of total volatile organic compounds was carried out on the finished carpet and its raw materials by thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry, and then the odour activity value was calculated based on the odour threshold of the released substances. Substances contributing to the overall odour of finished carpets include nonanal, octanal, dodecanoic acid, decanal, myristic acid, hexanal, pentadecanoic acid, and butyl acetate. Among them, nonanal, decanal, and hexanal are primarily derived from aldehyde monomer residues during carpet glue synthesis. Butyl acetate is used as a solvent for carpet glue. Dodecanoic acid, myristic acid, and pentadecanoic acid originate from ingredients such as organophosphorus pesticides used to mothproof the yarn. The yarn material itself has strong adsorption, absorbing aldehyde pollutants in the environment, resulting in some of the aldehydes in the finished carpet coming from the yarn. Using the total odour activity value method, the odour contribution rate order of raw material

* 2022年度中国认证认可协会科技计划项目(2022CCAACY04)资助.

Supported by the 2022 China Certification and Accreditation Association Science and Technology Program (2022CCAACY04).

** 通信联系人 Corresponding author, Tel: 010-51167955. E-mail: liushihua@ctc.ac.cn

pollutants is: carpet glue > yarn > white cloth > mesh cloth > green cloth. The main source of odour pollutants is carpet glue, accounting for about 70% of all pollutants.

Keywords a wool carpet and its raw materials, odour intensity, odour activity.

随着城市化进程的推进以及现代居民环保意识的提升,装饰装修产品释放的气味污染问题日益受到人们的关注^[1-2],异味会影响居民的身心健康,降低工作效率,严重影响到居民的生活质量^[3-4].地毯作为一种高级的装饰品,具有隔热、防潮、舒适等功能,也有美观的效果,成为常用的装饰装修产品.地毯产品所释放的有害物质具有不同程度挥发性,引起空气污染,带来异味刺激^[5];地毯异味可引起呼吸道反应、皮肤过敏等问题,应重视地毯异味溯源.

本文选取一种羊毛地毯,对其成品及原材料进行气味强度的测试,判断各原材料气味强度贡献,利用热脱附气相色谱质谱法进行总挥发性有机化合物测试,再根据所释放物质的气味阈值,计算气味活度值^[6],筛选出地毯成品主要致味物质,结合原材料致味物质分析来源.利用总气味活度值法,计算不同地毯原材料对地毯成品的气味污染物贡献率,为地毯产品生产企业提供通过改变材料配方以改善地毯气味性能提供解决方案.进而推动地毯产品向低气味、高环保的方向发展,促进建材行业高质量发展,保障现代居民身心健康,满足消费者对于低气味产品的需求.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 原材料及仪器设备

羊毛地毯成品、羊毛地毯原材料(地毯纱线、绿布、网布、白布、地毯胶).

气相色谱-质谱联用仪: GCMS-QP2020(配有电子轰击电离源 EI),日本岛津公司; 色谱柱: DB-5 MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 热解吸仪: 美国 CDS Analytical 公司; 吸附管: Tenax TA 60-80 mesh, 填料 200 mg, 美国 Camco 公司; 环境测试舱: 60 L, 东莞昇微机电设备有限公司; 恒流大气采样器: 北京市科学技术研究院城市安全与环境科学研究所; 原始气体嗅辨仪: 德国 olfasense 公司.

1.2 仪器分析条件

气相色谱条件 进样方式: 分流进样, 分流比 30:1; 色谱柱升温程序: 初始温度 50 °C, 保持 5 min; 再以 5 °C·min⁻¹ 速率升至 250 °C, 保持 5 min; 进样口温度: 300 °C; 载气: 氦气.

质谱条件 EI 源, 电离能量为 70 eV; 离子源温度: 230 °C; 接口温度: 300 °C; 采集方式: SCAN 全扫描方式, 质量扫描范围(40—350)m/z.

热脱附测试条件 解析温度: 280 °C; 解析时间: 10 min; 冷阱高温: 320 °C; 冷阱低温: -15 °C; 传输线温度: 300 °C; 解吸气体流速: 60 mL·min⁻¹; 冷阱吸附剂: Tanax-TA.

原始气体嗅辨仪条件 出气流速: 42 L·min⁻¹

1.3 样品前处理及测试分析方法

气味测试: 按照标准 T/CBMF118.1-2021《建材产品气味评价方法 第 1 部分 气味强度和气味消散时间》^[7]中规定, 按照 0.4 m²·m⁻³ 的承载率制备各原材料试样及地毯成品试样各 5 个, 立即分别放入 10 L 特氟龙气袋中, 充入 8 L 无味洁净空气后, 关闭气袋进气阀, 于 23 °C 恒定温度下密闭 24 h 后将气体转移至洁净气袋中, 并通过原始气体嗅辨仪测试气味强度. 气味强度(OI): 表示气味的嗅觉刺激强烈程度的参数. 按照 T/CBMF 118.1-2021 中气袋法进行测试; 气味强度等级描述见表 1.

表 1 气味强度等级描述

Table 1 Description of odour intensity grade

等级级别	0级	1级	2级	3级	4级	5级	6级
状态描述	无气味	非常弱	弱	明显	强	非常强	极强, 不能忍受

注: 半数表示介于两个等级之间的状态.

挥发性有机化合物(VOCs)测试: 按照 0.4 m²·m⁻³ 的承载率制备地毯成品及原材料试样分别放入 10 L 特氟龙气袋中, 充入高纯氮气 8 L 后关闭气袋进气阀, 于 23 °C 恒定温度下密闭 24 h 后使用 TENEX-TA 吸附管采集气袋中的气味样本. 将采样后的吸附管通过热脱附-气相色谱质谱联用仪(TD-GC-MS)分析污染物组成及浓度.

致味物质分析: 计算地毯成品及各原材料所释放出的污染物的气味活度值, Odour Activity Value, 简称 OAV, 通过 OAV 的大小确定致味物质, OAV≥1 的物质为主要的致味物质. 对各原材料释放的典型致味物质计算总气味活度值(SOAV), 通过比较各原材料的 SOAV 值进行气味贡献分析.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 地毯成品及各原材料气味强度

地毯成品及各原材料气味强度测试结果见表 2. 对各原材料的气味强度结果进行横向对比, 各原材料的气味强度大小顺序(降序)为地毯胶>纱线>绿布>网布>白布. 地毯胶和纱线的气味强度贡献最大.

表 2 地毯及原材料气味强度结果

Table 2 Odour intensity results of a carpet and its raw materials

材料	地毯	纱线	地毯胶	白布	绿布	网布
OI/级	3.0	2.5	4.0	1.0	2.0	1.5

2.2 地毯成品主要致味物质筛查

对地毯成品 VOCs 浓度测试结果进行分析,结合本实验室依据 T/CBMF118.3-2021《建材产品气味评价方法 第 3 部分 气味物质气味阈值》^[8] 测试各污染物的气味阈值,利用 $OAV = \text{化学浓度} / \text{气味阈值}$ 计算各单一 VOC 的气味活度值,结果见表 3。通过表 3 可以看出,对地毯成品整体气味起主要贡献作用的物质($OAV \geq 1.0$)有壬醛、辛醛、十二烷酸、癸醛、十四烷酸、己醛、十五烷酸、乙酸丁酯;对地毯成品整体气味有修饰作用的致味物质($1.0 > OAV \geq 0.1$)有 2-丁基辛醇、正丁醇、丙二醇甲醚。

表 3 地毯成品 VOCs 浓度及气味活度结果

Table 3 VOCs concentration and odour activity results of a carpet

气味物质	浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	气味活度值 OAV	气味物质	浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	气味活度值 OAV
壬醛	0.022	7.2371	2,6,10,14-四甲基十五烷	0.028	0.0560
辛醛	0.004	4.5637	2-甲基十六烷	0.012	0.0240
十二烷酸	0.017	4.4587	庚醛	0.006	0.0235
癸醛	0.010	3.6605	十五烷	0.011	0.0213
十四烷酸	0.028	3.5099	邻苯二甲酸二乙酯	0.006	0.0177
己醛	0.011	2.8052	8-甲基庚烷	0.008	0.0164
十五烷酸	0.011	1.2776	2-乙氧基乙醇	0.013	0.0162
乙酸丁酯	0.012	1.2001	5-甲基十五烷	0.003	0.0063
2-丁基辛醇	0.019	0.4775	十四烷	0.004	0.0008
正丁醇	0.025	0.1592	甲苯	0.003	0.0004
丙二醇甲醚	0.125	0.1780	总和	0.409	28.9966
二十一烷	0.031	0.0620			

2.3 地毯各原材料释放主要致味物质分析

对地毯各原材料 VOCs 浓度测试结果进行分析,结合本实验室依据 T/CBMF118.3-2021《建材产品气味评价方法 第 3 部分 气味物质气味阈值》^[8] 测试各污染物的气味阈值,计算各单一 VOC 的气味活度值,结果见表 4。分析各原材料对于地毯成品的主要致味物质浓度及 OAV 值可知,壬醛、癸醛、己醛及乙酸丁酯主要来源于地毯胶,纱线中也检出主要致味物质壬醛、辛醛、十二烷酸、癸醛、十四烷酸、己醛、十五烷酸。其他 3 种原材料气味贡献较小。

表 4 地毯各原材料释放主要致味物质浓度及 OAV 值

Table 4 The concentration and OAV value of main odorant released by each raw material of the carpet

材料名称	壬醛		辛醛		十二烷酸		癸醛		十四烷酸		己醛		十五烷酸		乙酸丁酯	
	浓度	OAV	浓度	OAV	浓度	OAV	浓度	OAV	浓度	OAV	浓度	OAV	浓度	OAV	浓度	OAV
纱线	0.016	5.022	0.004	4.831	0.009	2.61	0.012	4.761	0.034	4.284	0.003	0.7	0.028	3.412	0.007	0.654
白布	0.006	1.945	ND	—	ND	—	0.005	2.013	ND	—	ND	—	0.004	0.443	ND	—
网布	0.011	3.437	0.003	3.717	ND	—	0.011	4.379	0.005	0.658	ND	—	ND	—	ND	—
绿布	0.013	4.2	ND	—	ND	—	0.009	3.534	0.032	4.047	0.032	4.047	0.022	2.67	ND	—
地毯胶	0.023	7.3	ND	—	ND	—	0.009	3.532	ND	—	0.031	7.844	ND	—	1.149	114

“—”无数据。

2.4 地毯各原材料 TVOC 和 SOAV 分析

根据各原材料试样释放的主要致味物质 OAV 值计算 SOAV,根据结果计算各原材料的气味贡献情况,结果见表 5。可以看出,总气味活度值(SOAV)贡献率排序为:地毯胶>纱线>白布>网布>绿布。气味污染物的主要来源是地毯

胶, 约占所有污染物的 70%.

表 5 各原材料 TVOC 和 SOAV 结果
Table 5 TVOC and SOAV results for each raw material

原材料	TVOC/(mg·m ⁻³)	SOAV	气味贡献率
纱线	0.202	24.653	9%
白布	0.379	19.924	8%
绿布	0.126	16.154	6%
网布	0.247	17.477	7%
地毯胶	5.763	183.749	70%

3 结论(Conclusion)

本文利用气味强度法、气味活度值法、总气味活度值法对一种羊毛地毯及其原材料进行气味污染物溯源分析. 对各原材料的气味强度结果进行横向对比, 各原材料的气味强度大小顺序(降序)为地毯胶>纱线>绿布>网布>白布. 地毯胶和纱线的气味强度贡献最大.

气味活度值法结果显示, 对地毯成品整体气味有贡献作用的物质有壬醛、辛醛、十二烷酸、癸醛、十四烷酸、己醛、十五烷酸、乙酸丁酯. 其中壬醛、癸醛、己醛主要来源于地毯胶在合成过程中, 醛类的单体残留. 乙酸丁酯作为地毯胶的溶剂. 纱线是从动物身上提取的天然纤维, 为了防止天然纤维在运输、存储过程中被虫蛀, 常常会使用有机磷类农药, 这些农药中可能含有十二烷酸、十五烷酸等成分. 纱线材质本身具有极强的吸附性, 吸附了环境中的醛类污染物, 导致地毯成品中的醛类一部分来源于纱线.

总气味活度值法分析原材料贡献率排序为: 地毯胶>纱线>白布>网布>绿布. 气味污染物的主要来源是地毯胶, 约占所有污染物的 70%.

参考文献 (References)

- [1] 江丽, 徐文华, 雷勇. 室内空气污染物及相关控制标准 [J]. 洁净与空调技术, 2008(4): 66-72.
JIANG L, XU W H, LEI Y. Indoor air contamination and correlative controlling standards[J]. Contamination Control Air-Conditioning Technology, 2008(4): 66-72(in Chinese).
- [2] 伊芹, 刘杰民, 赵鹏, 等. 常用室内装修建材污染物释放及其异味活性 [J]. 环境化学, 2013, 32(4): 622-629.
YI Q, LIU J M, ZHAO P, et al. Study on the pollutants released from common indoor decorative materials and their odor active value[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(4): 622-629(in Chinese).
- [3] ABRAHAM M H, SÁNCHEZ-MORENO R, COMETTO-MUÑOZ J E, et al. An algorithm for 353 odor detection thresholds in humans[J]. Chemical Senses, 2012, 37(3): 207-218.
- [4] 赵鹏, 刘杰民, 伊芹, 等. 异味污染评价与治理研究进展 [J]. 环境化学, 2011, 30(1): 310-325.
ZHAO P, LIU J M, YI Q, et al. Advance on the study of odor assessment and treatment[J]. Environmental Chemistry, 2011, 30(1): 310-325(in Chinese).
- [5] 娄金分, 秦舒浩, 王莉, 等. 汽车地毯材料的挥发性有机物溯源 [J]. 塑料工业, 2017, 45(8): 71-75.
LOU J F, QIN S H, WANG L, et al. Study on the tracing of volatile organic compounds in automobile carpet material[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(8): 71-75(in Chinese).
- [6] 刘实华, 袁庆丹, 田菲菲, 等. 典型室内装饰装修材料异味污染物释放和异味活性分析 [J]. 环境化学, 2019, 38(11): 2633-2637.
LIU S H, YUAN Q D, TIAN F F, et al. Study on the release of odor pollutants and odor activity of typical interior decoration materials[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(11): 2633-2637(in Chinese).
- [7] 建材产品气味评价方法 第 1 部分: 气味强度和气味消散时间: T/CBMF 1181-2021 [S].
- [8] 建材产品气味评价方法 第 3 部分: 气味物质气味阈值: T/CBMF 118.3-2021 [S].