

**GERSTEL-Headspace-ChemSensor-Systeme**

# Elektronische Nase erschnüffelt Teppichgerüche

**Autorin**

Dr. Wendy Jambers  
Centexbel, Technologiepark 7,  
BE 9052 Zwijnaarde,  
Belgien  
Tel: +32 9 220 41 51  
Fax: +32 9 220 49 55  
E-Mail: wendy.jambers@centexbel.be

**Einführung**

Der Mensch verbringt zwischen 75 und 90 Prozent seiner Zeit in geschlossenen Räumen. Sein Wohlbefinden wird folglich unmittelbar durch Emissionen der Innenausstattung beeinflusst, insbesondere der von Teppichböden; 80 Prozent aller Klagen, die nach Verlegung neuer Teppichböden laut werden, stehen im Zusammenhang mit einer Geruchsbelästigung.

Für den Teppichgeruch kann das verwendete Rohmaterial verantwortlich sein, Fasern etwa sowie Zusatz- und Endbehandlungsmaterialien. Gerüche können aber auch Produkt chemischer Reaktionen sein, die während der Teppichherstellung ablaufen. Zahlreiche Stoffen, wie Styrol, 4-Phenylcyclohexan, Aromaten, Alkohole und Alkenen, können zum Teppichgeruch beitragen<sup>1, 2, 3</sup>.

Zwar wurde noch keine Verbindung zwischen physiologischen Beschwerden und Geruchswahrnehmungen gefunden. Dennoch scheint es erwiesen, dass unerwünschte Gerüche die Lebensqualität reduzieren und psychologische Störungen<sup>4</sup> hervorrufen können.

Um Geruchsverursachern auf die Spur zu kommen, bediente man sich bislang vornehmlich so genannter Geruchpanels, die hedonische Noten vergeben. Das heißt, nur die Wahrnehmung eines Geruchs und seiner Intensität werden berücksichtigt. Die Vorgehensweise basiert auf dem Schweizer Standard SNV 195651 für die Bestimmung nasaler Belästigungen durch Textilien<sup>5</sup> und wurde für Teppiche leicht abgeändert.

Wie die Praxis zeigt, lassen sich Geruchsanalysen mit Hilfe elektrochemischer Sensoren (E-Nasen), wie den in dieser Arbeit vorgestellten ChemSensor-Systemen von GERSTEL schnell, reproduzierbar und objektiv durchführen. Das System erfüllt die Maßstäbe der Gemeinschaft umweltfreundlicher Teppichböden (GUT).

**Ein Teppich kann drei Arten von Gerüchen freisetzen<sup>2</sup>:**

- 1. Neugeruch.** Wird in den ersten Tagen nach Verlegung frei. Lässt sich nicht vollständig eliminieren, verschwindet nach einiger Zeit aus der Raumluft.
- 2. Begleitgeruch.** Intensiv, mit langer Lebensdauer: noch Monaten nach dem Verlegen wahrnehmbar. Kommt zum Neugeruch hinzu.
- 3. Fremdgeruch.** Ursache sind geruchsintensive Verunreinigungen, die im Verlauf der Teppichlagerung oder nach dem Verlegen absorbieren und mit der Zeit freigesetzt werden.

**Methoden****Sensorische Panels**

Die Analyse erfolgt mit einer 120 cm<sup>2</sup> großen Probe, die 15 Stunden lang in einem verschlossenen 2-Liter-Behälter bei 37 °C und 50 % relativer Luftfeuchte konditioniert wurde (Abb. 2). Die Parameter repräsentieren eine durchschnittliche Wohnumgebung mit Bodenheizung beziehungsweise unter Einfluss direkten Sonnenlichts. Sieben geübte Panelmitglieder riechen am Teppich: nacheinander und in Zeitintervallen von wenigstens 15 Minuten und geben schließlich ihren individuellen Geruchseindruck mit Hilfe folgender Einstufung (Noten) wider:

- 1 geruchlos**
- 2 schwacher Geruch**
- 3 erträglicher Geruch**
- 4 belästigender Geruch**
- 5 unerträglicher Geruch**

Zwischenwerte wie 2,5, 3,5 etc. sind zulässig. Die Noten werden addiert, aus dem Ergebnis wird der Mittelwert gebildet und durch mathematisch korrektes Runden die Endnote ermittelt. Gemäß GUT haben Teppiche mit Werten kleiner 4 einen akzeptablen Geruch.

Die Vorgehensweise hat jedoch zwei entscheidende Nachteile: 1. der immense Zeitaufwand für die Analyse und 2. die zwangsläufig subjektive Beurteilung. Bei einer Geruchsbelästigung handelt es sich jedoch um ein psy-

**Abbildung 1**

GUT-Zeichen: 1990 wurden erstmals Teppiche mit dem Zertifikat GUT versehen; das Kürzel steht für Gemeinschaft umweltfreundlicher Teppichböden. Die mit GUT ausgezeichneten Bodenbeläge weisen insbesondere einen begrenzten typischen Neugeruch auf (www.gut-ev.de).



**GERSTEL-**  
Headspace-  
ChemSensor

chologisches Phänomen, das abhängig ist von der Situation sowie dem individuellen Geruchsempfinden und Gemütszustand; die Ergebnisse einer Panelanalyse lassen sich nur schwer übertragen und verallgemeinern.

## Konventionelle elektronische Nasen

Das Funktionsprinzip konventioneller elektronischer Nasen ist der olfaktorischen Sinneswahrnehmung und -verarbeitung des Menschen nachempfunden. E-Nasen verfügen über eine Anordnung elektrochemischer Sensoren mit partiell spezifischer Wirksamkeit, die die Aufgabe der Riechzellen übernehmen und die Signatur beziehungsweise den Fingerabdruck der Luftprobe aufzeichnen. Die Daten werden an das Gehirn des Sensors geleitet; ein numerisches Mustererkennungssystem, das sie mit Hilfe der Chemometrie in ein verständliches Signal umsetzt; E-Nasen können einfache und komplexe Gerüche erkennen. Derzeit werden vor allem drei Sensorarten in konventionellen E-Nasen eingesetzt<sup>6</sup>:

1. Metalloxid-Gassensoren (MOS)
2. Feldeffekt-Gassensoren (MOSFET und MISFET)
3. Gassensoren aus leitenden Polymeren

Nachteil aller drei Gassensoren: Sie reagieren empfindlich auf Änderung der relativen Feuchte und der Temperatur; sie neigen zudem zur Drift des Signals. Die

Komponente	Restmenge ( $\mu\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$ )
4-VCH	2
Styren	5
4-PCH	20
Toluen	50
Summe der aromatischen Kohlenwasserstoffe	150
TVOC (total volatile organic compounds)	300

**Tabelle 1** Zulässige Emissionen aus Teppichböden mit GUT-Auszeichnung

Probleme umgeht eine 1998 auf den Markt gebrachte Technologie, die den Headspace-ChemSensor-Systemen von GERSTEL zugrunde liegen und den Fingerabdruck einer Probe mittels Quadrupol-Massenspektrometrie aufzeichnet. Das Headspace-ChemSensor-System basiert auf der Headspace-Massenspektrometrie ohne säulenchromatographische Trennung; es sammelt und zeichnet nur Gesamtemissionsspektren auf.

## E-Nasen müssen Riechen lernen

Wie die menschliche Nase muss auch eine E-Nase das Wahrnehmen von Gerüchen trainieren und riechen lernen. Dies gelingt durch die Analyse einer großen Serie von Proben mit bekanntem Geruch. Mit Hilfe der aufgezeichneten Daten lassen sich Modelle für Geruchsvorhersagen unbekannter Proben erstellen; die enormen Datenmengen verarbeitet eine chemometrische Software statistisch.

Einfache Anwendungen, der Vergleich von Geruchsmustern etwa oder deren Fingerabdrücken, gelingen bereits ohne Zuhilfenahme der Software. Um jedoch eine große Anzahl von Fingerabdrücken miteinander vergleichen zu können, bedarf es hochwertiger Mustererkennungstechniken auf Basis chemometrischer Berechnungsmodelle wie:

1. Hauptkomponenten-Analyse (PCA),
2. Hierarchische Clusteranalyse (HCA),
3. Soft Independent Modelling of Class Analogy (SIMCA),
4. Neural Network Analysis (NNA) und
5. K Nearest Neighbours (KNN).

## Versuchsablauf

Für die Analyse von Teppichgerüchen wurden zwei verschiedene elektrochemische Sensoren getestet: die konventionelle E-Nase NST 3320 (s. Seite 6, Abb. 3) mit 12 MOS- und 10 MOSFET-Sensoren sowie das ChemSensor-System von GERSTEL (Abb. 4) mit einer Aufprall-Ionenquelle sowie einem Quadrupol-Massenspektrometer mit Elektronenstoßionisation.

## Ergebnisse

Von Januar 2000 bis Dezember 2001 wurden 1000 Teppichproben mit den elektrochemischen Sensoren sowie dem Geruchspanel analysiert. Die ermittelten Daten dienten dazu, E-Nase und ChemSensor zu optimieren und für die Vorhersage der Geruchswahrnehmung von unbekanntem Teppichproben zu trainieren.

## Geruchspanel

Mit dem Geruchspanel wurden insgesamt 1283 Teppichproben analysiert (Abb. 5). Im Ergebnis blieben 18 % das GUT-Zeichen verwehrt; mit einer Geruchsnote von 3,5 genügten 27 % den Anforderungen; 55 % der Proben erhielten die Note drei beziehungsweise hatten einen akzeptablen Geruch. Weil nahezu jeder Teppich einen mehr oder weniger ausgeprägten Neugeruch emittiert, kamen Noten wie 1 oder 1,5 so gut wie nie vor.



**Abbildung 2** Geruchsanalyse mit einem sensorischen Panel

Parameter	NST 3320	Headspace-ChemSensor
Probenvorbereitung	Emissionsfreier Raum	
Probenmenge	6 Muster von 10 mm Durchmesser	
Zahl der Analysen je Probe	3	
Inkubationstemperatur	37 °C	90 °C
Inkubationszeit	60 min	45 min
Probenahme Volumen	60 mL / min	Standard (2-mL-Schleifen)
Probenzeit	45 sek.	Standard (20 sek.)
Trägergas	-	Helium
Referenzluft	Befeuchtete synthetische Luft	-
Sammlung des Grundliniensignals	30 sek.	-
Erholung des Sensors	360 sek.	-
Spülzeit der Nadel	100 sek.	-
Massenbereiche	-	50 bis 200 amu

**Tabelle 2** Optimierte Parameter für die Geruchsanalyse von Teppichen



**Abbildung 3** Elektronische Nase NST 3320

## Elektronische Nasen

Beide Geräte lassen sich für die Geruchsanalyse trainieren. Für den Einsatz in industrieller Umgebung erweist sich die konventionelle Nase als ungeeignet. Grund: Das Zubehör, das einen reproduzierbaren Betrieb sicherstellt. Für die Anwendung in Versuchslaboratorien oder Forschungsinstituten wird dem ChemSensor-System von GERSTEL der Vorzug gegeben: Durch fingerabdruckartige Gesamtemissionsspektren bietet es den chemischen Hintergrund für die Geruchsanalyse.

Der ChemSensor wurde mit 200 Proben trainiert und mit 100 Proben validiert. Weil die Noten 1, 1,5, 2, 4,5 und 5 fehlten, wurde das Training mit den GUT-Grenzwerten als Kriterium fortgesetzt (Abb. 5): Proben mit der Note 4 und schlechter wurden zurückgewiesen; Proben mit Noten darüber, wurden akzeptiert.



**Abbildung 4** GERSTEL-ChemSensor-System

## Erstellen von Modellen

Die ersten Modelle wurden mit SIMCA erstellt. Die chemometrische Methode basiert auf der PCA, verwendet also Hauptkomponenten und nicht aktuelle Variablen. Die Genauigkeit der Vorhersagen lag bei maximal 80 %.

Bessere Ergebnisse wurden mit KNN erzielt. Die Methode sucht nach den K-nächsten Nachbarn in dem Raum, der durch alle Variablen gebildet wird; in diesem Fall der 151-dimensionale Raum mit allen Fragmenten des Massenspektrums.

Bei Verwendung eines 4NN-Modells mit normierten Daten lassen sich Vorhersagen mit einer Genauigkeit von 95 % erzielen. Die Untersuchung der Gesamtemissionsspektren der 5 % Schlecht-Klassifikationen zeigt, die Mehrzahl der Proben wurde durch den ChemSensor genauer klassifiziert als durch das Geruchspanel; die Genauigkeit der Vorhersagen beträgt tatsächlich 99 %.

## Quelle des Geruchsproblems

Da der ChemSensor das Gesamtemissionsspektrum einer Probe als Fingerabdruck verwendet, erhält man Informationen über die Geruchsquelle; das Gesamtemissionsspektrum ist ein kombiniertes Massenspektrum aller emittierten Komponenten und kann nicht für quantitative Analysen verwendet werden. Qualitative Analysen unbekannter Proben erweisen sich als schwierig und beschränken sich im Allgemeinen auf einen Vergleich zwischen den Proben.

In den letzten zehn Jahren haben allerdings die Erkenntnisse über Emissionen und Geruchsquellen bei Teppichen zugenommen. Unter Verwendung der Informationen lässt sich das Gesamtemissionsspektrum interpretieren und kann einen Hinweis auf die Quelle des Geruchsproblems geben: Abbildung 6 zeigt das typische Spektrum einer Teppichprobe mit einem geringen Geruch (Note 2,5). Die Spektren in den Abbildungen 7 und 8 stammen von Proben mit einem belastigenden Geruch, der auf die Anwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe ( $m/z$  91) und einer Kombination von Styrol und 4-PCH (beide haben ihr Hauptfragment bei  $m/z$  104) zurückzuführen ist.

Der ChemSensor hat sich bereits zur Identifizierung der Geruchsquelle bei der Untersuchung der „schlecht-klassifizierten“ Proben als nützlich erwiesen und wurde ebenfalls verwendet, um Proben mit den Noten 3,5 und 4 zu untersuchen.



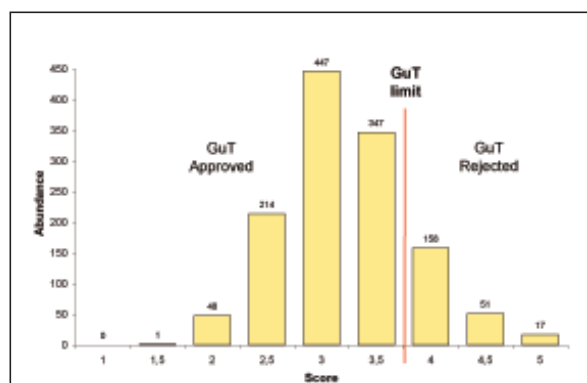
## Dauer von Geruch und Emissionen

Um zu untersuchen, wie lange Emission und Geruch andauern, wurden acht Teppiche auf eine gewünschte Größe zugeschnitten und die Stücke sieben Monate lang unter verschiedenen Bedingungen gelagert: einerseits ungeschützt bei Raumtemperatur, andererseits in mechanisch verschlossenen Polyethylen-Beuteln bei Raumtemperatur, bei 5 °C und bei -20 °C.

Im ersten Monat wurden die Proben zweimal wöchentlich analysiert, im zweiten Monat einmal wöchentlich, im dritten und vierten Monat alle 14 Tage, danach jeweils einmal im Monat.

Die Datenanalyse mittels PCA zeigte für alle Aufbewahrungsmethoden eine Verschiebung der Zeitachse, folglich eine Änderung des Fingerabdrucks; die größte Verschiebung zeigte sich bei Proben, die ungeschützt bei Raumtemperatur aufbewahrt worden waren. Ähnlich verhielt es sich bei den Proben, die in Polyethylen-Beuteln bei Raumtemperatur gelagert wurden. Die bei 5 °C und -20 °C aufbewahrten Proben zeigten bessere Ergebnisse, die anschließend mit dem Geruchspanel überprüft wurden.

Fazit: Teppichproben sollten möglichst schnell analysiert werden. Sollte eine Lagerung unumgänglich sein, dann zumindest bei 5 °C.



**Abbildung 5** Analysen mit dem Geruchspanel in den Jahren 2000 und 2001.

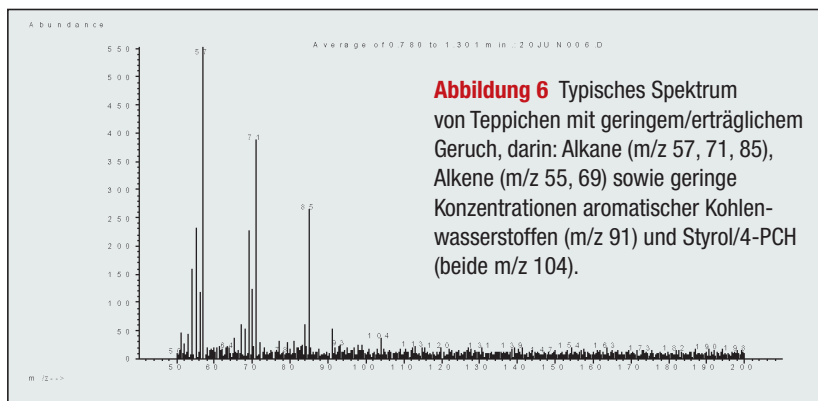
## Schlussbemerkung

Beide Sensoren, die konventionelle E-Nase NST 3320 sowie der GERSTEL-Headspace-ChemSensor, lassen sich für die Geruchsanalyse von Teppichen trainieren. Wegen der Stabilität des Systems und wegen der Zusatzinformationen über die Geruchsquelle wird jedoch dem ChemSensor der Vorzug gegeben. Die zur Verfügung stehenden Berechnungsmodelle ermöglichen die Vorhersage der Geruchswahrnehmung bei Verwendung der GUT-Kriterien mit einer Genauigkeit von 99 %.

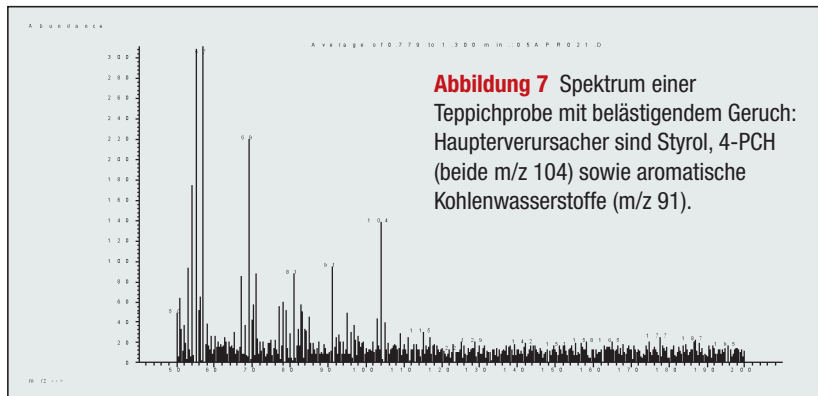
## Danksagung

Die Arbeit wurde von der belgischen Regierung, den drei belgischen Regionalregierungen, GUT und der belgischen Teppichindustrie unterstützt.

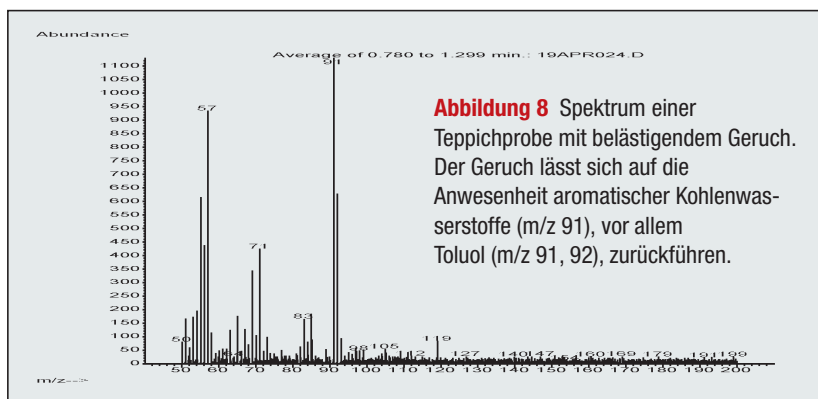
**Weitere Informationen: Coupon GA 30 / ChemSensor**



**Abbildung 6** Typisches Spektrum von Teppichen mit geringem/erträglichem Geruch, darin: Alkane (m/z 57, 71, 85), Alkene (m/z 55, 69) sowie geringe Konzentrationen aromatischer Kohlenwasserstoffe (m/z 91) und Styrol/4-PCH (beide m/z 104).



**Abbildung 7** Spektrum einer Teppichprobe mit belästigendem Geruch: Hauptverursacher sind Styrol, 4-PCH (beide m/z 104) sowie aromatische Kohlenwasserstoffe (m/z 91).



**Abbildung 8** Spektrum einer Teppichprobe mit belästigendem Geruch. Der Geruch lässt sich auf die Anwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe (m/z 91), vor allem Toluol (m/z 91, 92), zurückführen.

## Literatur

- 1 Dietert R.R., Hedge A., Toxicological considerations in evaluating indoor air quality and human health: impact of new carpet emissions, *Critical Reviews in Toxicology* 1996, 26(6), 633.
- 2 Van Parys M., Tapijten: verhoging van de productiviteit of van de toegevoegde waarde? Welke strategie?, *UNITEX* 1996, 1, 6-17.
- 3 Van Parys M., Stof-, emissie-, immissie-geurproblematiek in de textielindustrie, *UNITEX* 1996, 5, 4-17.
- 4 Schamp N. en Van Langenhove H., Geurhinder, Monografieën Leefmilieu Nu nr. 27, DNB Uitgeverij Pelckmans, Kapellen, 1987.
- 5 SNV 195651, Textilien; Bestimmung der Geruchsentwicklung von Ausrüstungen (Sinnenprüfung), Winterthur, 1968.
- 6 Gardner J.W. and Bartlett P.N., *Electronic noses: principles and applications*, Oxford University Press, Oxford, 1999.