

# 商业干洗衣物中四氯乙烯释放模拟、 检测及数学模型的建立

刘懿丹<sup>1</sup>, 傅科杰<sup>1,2</sup>, 马明波<sup>1</sup>, 保琦蓓<sup>2</sup>, 周文龙<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学 材料与纺织学院、丝绸学院 杭州 310018; 2. 宁波出入境检验检疫局 纺织品检测中心, 宁波 315199)

**摘要:** 现代医学研究表明四氯乙烯对人体有一定的毒副作用, 并且干洗后衣物上残留的四氯乙烯难以释放完全, 故有必要进行安全监控。实验模拟了日常生活中干洗衣物储存及放置的环境, 以研究四氯乙烯的释放行为。文章采用袋装法与立方环境仓法, 研究密闭环境下温度对衣物中残留的四氯乙烯释放的影响。结果表明, 在衣物放置的适宜温度范围内, 温度越高, 四氯乙烯挥发得越快越彻底。同时根据开放环境不同风速下四氯乙烯的残留量匹配建立了  $f = (a - d) \cdot e^{-(b+cv)t} + d$  负指数函数模型, 探索了四氯乙烯在棉、涤、丝、裘皮中的残留动态、释放速率及有效生命周期, 为干洗后衣物的健康穿着提供指导。研究发现在干洗后丝织物中的四氯乙烯挥发最快最彻底, 丝织物较适合干洗洗涤。

**关键词:** 四氯乙烯; 干洗剂; 残留量; 环境模拟; 数学建模

中图分类号: TS101.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-7003(2018)05-0044-07

引用页码: 051108

## Simulation, detection and mathematical modeling for the release of tetrachloroethylene in commercial dry cleaning

LIU Yidan<sup>1</sup>, FU Kejie<sup>1,2</sup>, MA Mingbo<sup>1</sup>, BAO Qibei<sup>2</sup>, ZHOU Wenlong<sup>1</sup>

(1. Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Textile Testing Center, Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315199, China)

**Abstract:** The modern medical research indicates that tetrachloroethylene has a toxic side effect on the human body, and residual tetrachloroethylene on the clothes after dry-cleaning is hard to be released completely. Therefore, security monitoring is necessary. The experiment simulated the environment of clothing storage and placement in daily life to research the release behavior of tetrachloroethylene. The effects of temperature in closed environment on the release of tetrachloroethylene residues were studied by bagged sampling method and cubic environment chamber testing. The results show that tetrachloroethylene volatilizes faster and more completely with higher temperature in a suitable range. A negative exponential function model of  $f = (a - d) \cdot e^{-(b+cv)t} + d$  for tetrachloroethylene residues was built at different wind speeds in the open environment. Residual trend, release rate and effective lifecycle of tetrachloroethylene in cotton, polyester, silk and mink were explored to provide guidance for wearing safety. It is found that tetrachloroethylene in the silk fabrics volatilizes most fast and completely after the dry cleaning, and silk fabrics are more suitable for dry cleaning.

**Key words:** tetrachloroethylene; dry cleaning agent; residual; environmental simulation; mathematical modeling

收稿日期: 2017-11-06; 修回日期: 2018-03-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51373156)

作者简介: 刘懿丹(1992—),男,硕士研究生,研究方向为新型纺织材料及绿色纺织品。通信作者: 周文龙,教授, wzhou@zstu.edu.cn.

为保持高档服装原有的外观及靓丽的色彩,常采用干洗法去除衣物上的污渍。由于四氯乙烯(tetrachloroethylene, PCE)无色、不燃、易烘干且具有强去油污能力<sup>[1]</sup>,同时它又可回收重复利用,因此PCE作为目前最常用和高效的干洗剂,仍然在相当长的时

间内被采用。据调查全球 80% 以上的干洗店使用四氯乙烯干洗剂<sup>[2]</sup>。PCE 对人体的毒副作用近年来被人们所关注,干洗后衣物中残留的四氯乙烯挥发导致的呼吸吸入或与人体直接接触都会对健康造成潜在的损害,轻者会造成头晕头痛、恶心乏力等神经抑制作用<sup>[3]</sup>,重者昏迷甚至死亡。长期暴露于四氯乙烯环境中会造成肝、肾<sup>[4]</sup>、神经和生殖系统<sup>[5]</sup>损伤,增加生殖缺陷<sup>[6]</sup>和癌症<sup>[7]</sup>的风险,故有必要进行残留监控。

根据《保护臭氧层维也纳公约》和《关于消耗臭氧层物质蒙特利尔议定书》相关规定,四氯乙烯被列为消耗臭氧层的化学物质之一<sup>[8]</sup>。各国的四氯乙烯空气卫生标准不同,但均在 200 mg/m<sup>3</sup>(约 27 ppm)以内。其中,中国卫生部和中国国家技术监督局发布的中华人民共和国国家职业卫生标准《GBZ 2.1—2007 工作场所有害因素职业接触限值》中规定<sup>[9]</sup>,四氯乙烯加权时间平均准许浓度为 200 mg/m<sup>3</sup>;德国工程师协会洁净空气协会规定大气环境中四氯乙烯浓度长期标准为 35 mg/m<sup>3</sup>;而美国政府工业卫生师协会则规定 PCE 的时间加权平均浓度的阈限值为 25 ppm(约 186 mg/m<sup>3</sup>)<sup>[10]</sup>,短时间接触的阈限值为 100 ppm(约 737 mg/m<sup>3</sup>)<sup>[11]</sup>。对于干洗行业,衣物中干洗剂的残留量的安全值并没有统一的标准。目前一些研究主要集中在水、血液、空气及土壤中的四氯乙烯的检测<sup>[12]</sup>,对于纺织服装干洗后四氯乙烯的残留及分析却鲜有报道。多数消费者将干洗后的衣物直接穿着,故有必要进行安全提醒和监督。

Mohamed<sup>[13]</sup>放湿等主要对针织面料的干燥现象进行实验模拟并建立数学模型。Guo<sup>[14]</sup>综合阐述了不同室内空气质量参数及其模型,多模块中的建材 VOC 气体散发模拟。本文主要研究干洗材料中四氯乙烯的残留释放行为,其相关环境模拟、数学模型的建立及推导。根据日常生活中的衣物储存和晾晒的环境条件,模拟室内密闭环境和室外开放环境两种情况,研究干洗后棉、涤、丝、裘皮四种材料中四氯乙烯的残留及释放行为,分析温度和风速两种重要因素对四氯乙烯挥发的影响,以期为干洗后衣物的健康穿着提供指导。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

材料:棉(ISO 9001:2008,GB/T 7568.2—2008)、

涤(ISO 9001:2008,GB/T 7568.4—2002)、丝(ISO 9001:2008,GB/T 7568.6—2002)中华人民共和国国家标准贴衬织物(上海市纺织工业技术监督所),貂毛皮(一级/3号,宁波雅戈尔服饰有限公司),以上四种材料经检测均不含四氯乙烯成分;二氯甲烷(色谱级试剂,美国天地 TEDIA 试剂公司);四氯乙烯、二硫化碳(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);高纯氮气(纯度 99.999%);CS<sub>2</sub> 型溶剂解吸型活性炭采样管(规格 Φ6×120 mm 填充量 100/50 mg);聚四氟乙烯(3L 量程)密封袋(北京赛福莱博科技有限公司)。

仪器:P3-08FQ 全封闭式自动商业干洗机(上海雅森洗涤设备有限公司),BSA124S 型万分之一电子分析天平(德国赛多利斯科学仪器有限公司),JP-400S 型超声波清洗机(深圳洁盟超声清洗机有限公司),7890B-5977A 型气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司),DB-5MS 色谱柱 30 m×0.25 mm I. D.×0.25 μm(J&W Scientific, USA),NTH-420 型高低温湿度试验箱 VOC 环境仓(深圳市宏瑞新达科技有限公司),GILAIR-3 型恒流空气采样泵(美国 Sensidyne 公司),AR866 风速仪(香港希玛仪器仪表有限公司)。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 干洗

将棉、涤、丝、裘皮所有的原材料按 ISO 3175-2—2010《织物 干洗和整理 第 2 部分 四氯乙烯程序》统一进行商业干洗,干洗过程包括洗涤和烘干,不包含熨烫和整理。然后将干洗后的每种材料统一裁剪成 2 g(精确至 0.01 g)样份若干,并立即进行实验。

#### 1.2.2 环境模拟

1) 密闭环境模拟:根据汽车零部件检验检测中心国家标准 GB/T 2423.22—2012《环境试验 第 2 部分:试验方法 试验 N:温度变化》及空间 VOC 气体 ISO 16000-3—2011《室内空气——第 3 部分:测定室内空气和试验箱空气中甲醛和其他羰基化合物——活性取样法》标准的进行模拟实验。实验装置是由 VOC 立方环境仓、活性炭吸附管及恒流采样泵三部分链接而成,如图 1 所示。密闭模拟实验分 3 组进行,每组包含 4 种材料,每种材料 10 样份。

实验采用袋装法,使用恒流采样泵将所有采样袋抽真空,快速将每样份分别装入采样袋中,密封条密封,从采样袋充气阀充入 2 L 氮气,然后将 3 组样品分别置于 0、20、40 °C 温度下的立方环境仓中进行

实验。每组实验进行5 d,每组中每种材料的采样袋气体间隔12 h抽检一样份,每样份抽检气体量规格为1.5 L,共抽检10次。取出采样袋中的材料密封保存,并及时提取检测。

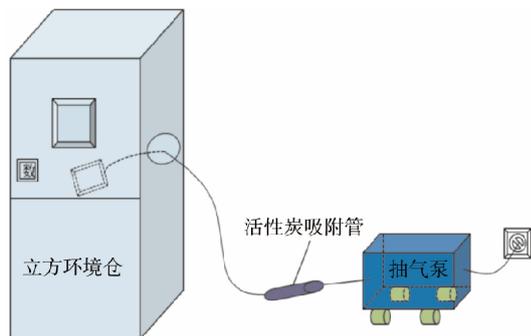


图1 密闭环境模拟装置示意

Fig.1 Schematic diagram of closed environment simulator

2) 开放环境模拟: 开放实验分别在1、2、3、4、5 m/s风速条件下的大型恒温恒湿室中进行5组实验,每组包含4种材料,各19样份。调节环境温度(20±2)℃,湿度65%±2%。每组实验进行7 d,第一天每种材料间隔2 h抽检一样份,抽检7次。后6 d每种材料间隔12 h抽检一样份进行检测,抽检12次。所有抽检样品材料装入密封袋密封,及时待提取材料中残留的四氯乙烯。

### 1.2.3 提取

1) 活性炭采样管提取: 用砂轮打开活性炭采样管,将管内活性炭用5 mL二硫化碳洗脱至棕色样品瓶中密封,35℃条件下超声振荡5 min,然后取1 mL二硫化碳的洗脱液,经0.45 μm的有机相过滤膜过滤后,转移至GC-MS样品瓶中,以供GC-MS定量分析。

2) 样品材料提取: 将密封袋中的材料取出剪碎成5 mm×5 mm以下混合均匀,放置于100 mL的具塞玻璃容器中,加入50 mL的二氯甲烷作为萃取溶剂,浴比为1:25 g/mL,密封。然后置于超声波清洗机中萃取,工作频率设定40 kHz,萃取温度为35℃,提取时间30 min。取1 mL提取液,经0.45 μm有机相过滤膜过滤,转移至GC-MS样品瓶中,待测分析。

### 1.2.4 GC-MS检测

色谱条件: 采用DB-5MS(30 m×0.25 mm I.D×0.25 μm)色谱柱;载气为高纯氦气(纯度为99.999%),流速为1.0 mL/min;柱温35℃(保持2 min),以20℃/min升至120℃(保持2 min),再以50℃/min升至200℃(保持3 min);进样口温度为

140℃,不分流;进样量为1 μL。

质谱条件: 离子源温度230℃;电子轰击能量70 eV;质谱接口温度280℃;四级杆温度为150℃;质量扫描范围:30~180 amu;溶剂延迟3.5 min。

### 1.2.5 四氯乙烯标准曲线的建立

准确称取四氯乙烯标准品,用二氯甲烷试剂制备成质量浓度为1 000 μg/mL的标准储备溶液,分别吸取1.0 μL,用二氯甲烷配置的0.5~200 mg/kg的四氯乙烯标准溶液,按GC-MS条件进行检测,以标准溶液质量浓度为横坐标,组分峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,建立回归方程 $y = 52\,143.235x + 1\,142.383$ ( $y$ 为组分峰面积, $x$ 为组分质量浓度μg/mL),相关系数 $R^2$ 为0.999 9。

### 1.2.6 计算

1) 密闭条件: 抽检空气中的四氯乙烯含量的计算公式为:

$$Z = \frac{C \times V_1 \times f}{V_2} \quad (1)$$

式中: $Z$ 代表空气中四氯乙烯的含量,mg/m<sup>3</sup>;  $C$ 代表样品溶液中四氯乙烯色谱峰的峰面积对应的四氯乙烯的质量浓度,mg/L;  $V_1$ 样品的定量体积,L;  $f$ 代表样品溶液稀释倍数;  $V_2$ 空间体积,m<sup>3</sup>。

2) 开放条件: 抽检样品中的四氯乙烯含量的计算公式为:

$$X = \frac{C \times V \times f}{m} \quad (2)$$

式中: $X$ 代表样品中四氯乙烯的含量,mg/kg;  $C$ 代表样品溶液中四氯乙烯色谱峰的峰面积对应的四氯乙烯的质量浓度,mg/L;  $V$ 样品的定量体积,L;  $f$ 代表样品溶液稀释倍数;  $m$ 代表样品溶液所对应的最初加入的样品质量,kg。

## 2 结果与分析

### 2.1 密闭空间内四氯乙烯的检测

人们常将干洗后的衣物放置于储藏室、大衣柜等密闭环境中,环境特点是空气与外界没有流通,此时温度是影响干洗后材料中四氯乙烯释放的主要因素。本文利用立方环境仓模拟干洗后的四种材料在此环境中的释放情况,根据不同时间段空间内四氯乙烯含量的多少,来研究温度对四种材料中四氯乙烯释放速率的影响。中华人民共和国国家职业卫生标准规定四氯乙烯的PC-TWA为200 mg/m<sup>3</sup>,对应于

图2(a)(b)(c)(d)中的安全横线。每个采样袋中四氯乙烯的起始浓度为0,经检测标准商业干洗后各材

料平均四氯乙烯含量为:棉700 mg/kg、涤2000 mg/kg、丝600 mg/kg、裘皮2500 mg/kg。

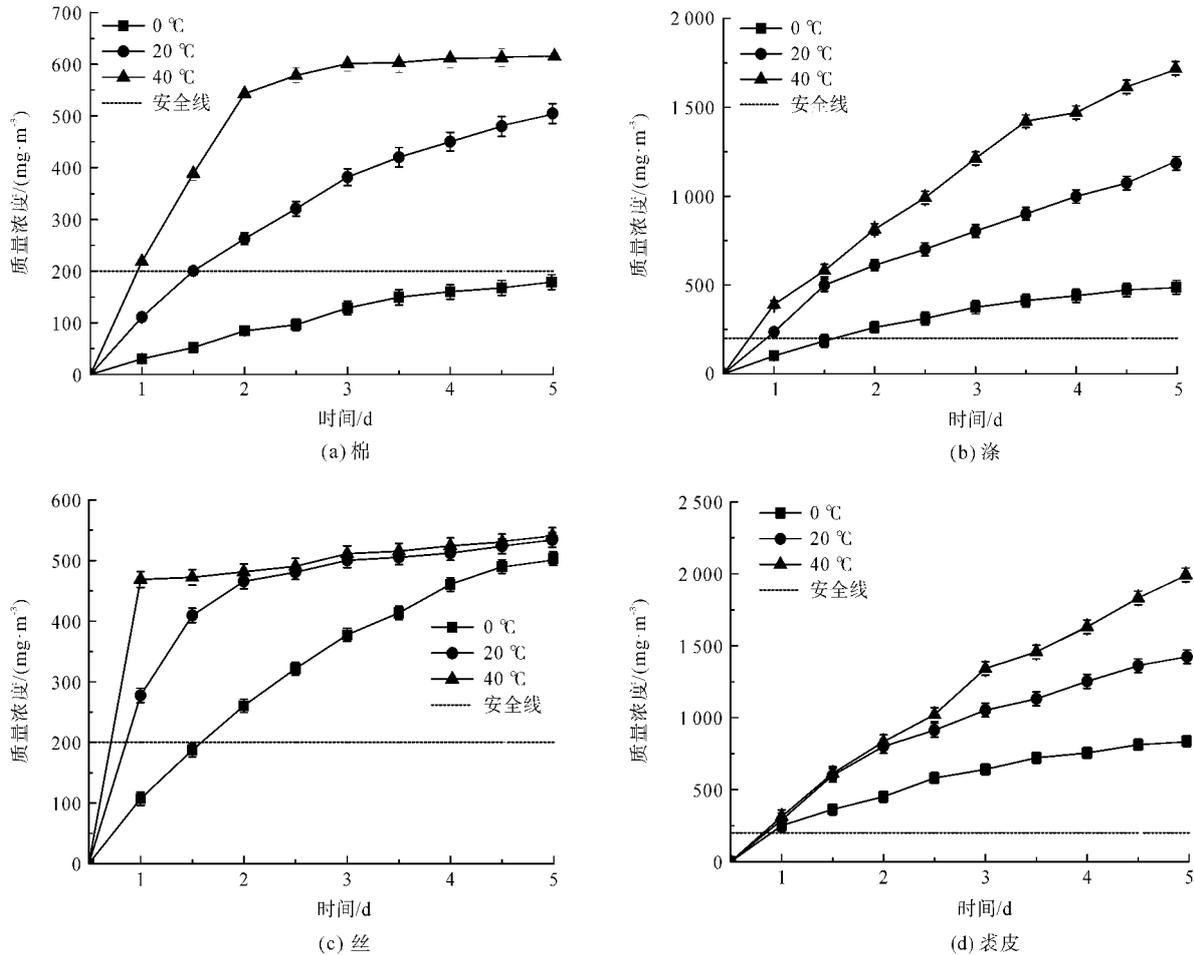


图2 不同温度下空间体积四氯乙烯的实时含量

Fig.2 The real-time content of PCE in space at different temperatures

如图2(a)所示,0 °C条件下棉材料中的四氯乙烯的释放并不活跃。从图2(c)可以看出,尽管同样质量的材料中,蚕丝材料中的四氯乙烯含量最少,但蚕丝材料经过2 d的挥发,空间内四氯乙烯含量就超过了安全线,丝织物在零度条件下就能展现出较强的挥发能力。这由于蚕丝表面光滑,丝胶蛋白链上有许多侧链较长的氨基酸,以及许多极性亲水基团(如—OH、—COOH、—NH<sub>2</sub>等)处于多肽链表面<sup>[15]</sup>,与四氯乙烯弱极性有机溶剂结合能力较差,不利于四氯乙烯的残留。裘皮和涤纶材质基础含量较高,空间内浓度相比棉和丝较大。

20 °C条件接近于室温,此时模拟的环境状态如常温下自然挥发。而在40 °C条件下,各材料中的四氯乙烯挥发较为剧烈,四种材料随着温度的升高,挥发得越完全。棉和丝在实验过程中已完成了全部释放过程,而如图2(b)(d)所示,涤和裘皮材质还处于

释放阶段,推测在密闭环境中,四氯乙烯无法与外界进行气体交换,当空间内四氯乙烯达到一定含量时,呈动态吸附—释放再到吸附—释放过程。

除0 °C棉材质外,四种材料所在空间中四氯乙烯的浓度均超过了国家安全线,应适当地通风换气保持健康环境。温度对于四氯乙烯的挥发影响巨大,在不影响衣物使用的情况下,干洗烘干过程应当适当地升温,能最大限度地降低衣物中的残留。

## 2.2 开放条件四氯乙烯释放模型的建立

通过模拟开放环境得到的数据绘图,可知在固定材料和风速的情况下,材料中四氯乙烯的残留量是一个快速下降的过程,满足负指数函数<sup>[16]</sup>形态,故尝试采用负指数函数进行布料残留量的拟合预测。布料在首日上午检测为初始状态,时间为0;假设每一组时间的实验样品中,初始残留的状态为一致。利用SPSS 19.0软件结合实验数据设置满足的负指

数函数模型格式为:

$$f = (a - d) \cdot e^{-(b+cv)t} + d \quad (3)$$

式中:  $f$  为布料残留含量,  $\text{mg}/\text{kg}$ ;  $v$  为风速,  $\text{m}/\text{s}$ ;  $a$  为布料残留初始含量(每种布料开始状态),  $\text{mg}/\text{kg}$ ;  $t$  为布料放置时间  $h$ ;  $b$  为自然状态下挥发速率(待定系数);  $c$  为风速状态下挥发增加速率(待定系数);  $d$  为常数项(待定系数)。

### 2.3 开放环境材料释放模型的解释

绘制四种材料不同风速下的负指数函数模型图形。布料残留含量随着时间  $t$  的推移呈现负指数下降形态, 当  $t$  为 0 时  $f$  的含量为初始状态含量  $a$ 。风速状态下材料的自然散发速率  $b$  与风速状态加成  $cv$  成线性组合关系。当拟合曲线尾部达到  $d$  量后, 就会处于长期缓慢的释放阶段。对开放环境模型中的  $b$ 、 $c$ 、 $d$  三个待定系数进行参数拟合, 通过非线性拟合中的最小二乘方式进行求解。

### 2.4 材料释放模型的拟合求解

利用 SPSS 19.0 软件中的最小二乘法功能对各参数进行求解并拟合曲线, 棉材料拟合方程为  $f = (a - 25.904) \cdot e^{-(0.279 + 0.253v)t} + 25.904$ , 拟合优度  $R^2$  为 0.985, 拟合效果如图 3 所示。

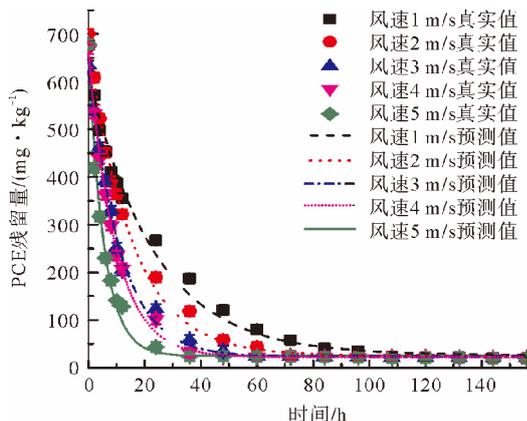


图3 棉材料在不同风速下的拟合结果  
Fig. 3 The fitting results of cotton materials under different wind speeds

由图 3 可知, 四氯乙烯残留量下降速率随着时间推移而减小; 风速越大残留量下降速度越快, 达到释放曲线拐点时间越短。棉材料透气性较好, 整体挥发速率较快, 对四氯乙烯吸附性较弱, 挥发较为彻底。红色拟合曲线能够预测四氯乙烯残留量下降趋势, 年平均地表风速为  $2 \sim 3 \text{ m}/\text{s}$ , 从拟合公式可以预测出棉织物中残留的四氯乙烯达到安全线  $25 \text{ mg}/\text{kg}$  的时间为  $2 \sim 3 \text{ d}$ 。

对各项参数求解, 涤纶材料拟合方程为  $f = (a - 334.962) \cdot e^{-(0.294 + 0.479v)t} + 334.962$ , 拟合优度  $R^2$  为 0.974, 拟合效果如图 4 所示。

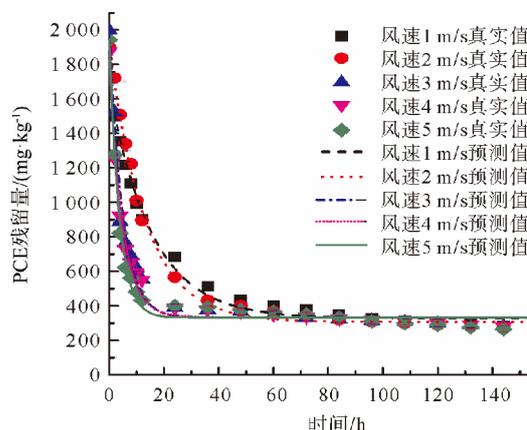


图4 涤纶材料在不同风速下的拟合结果  
Fig. 4 The fitting results of polyester materials under different wind speeds

由图 4 可知, 涤纶材质的初始挥发速度较快, 推测涤纶纤维表面残留的 PCE 受风速影响较大。纤维内部残留物受风速影响较小, 但终残留量较高, 主要和涤纶的材质影响有关。涤纶纤维本身对 PCE 吸附性较强, 因为涤纶分子为刚性分子, 分子链易于保持链型, 它是由短脂肪烃链、酯基、苯环、端醇羟基所构成<sup>[17]</sup>, 与四氯乙烯弱极性相似, 分子间范德华力较大, 不易挥发完全。挥发过程拟合效果较好, 后半段缓慢挥发过程拟合交叉, 干洗后涤纶材质中残留的 PCE 在最大风速下挥发一周, 达不到安全限定线  $25 \text{ mg}/\text{kg}$ , 还处于继续下降的趋势, 挥发过程还没有完成。

从密闭环境下得知丝材料中残留的四氯乙烯挥发较快, 而从开放环境下依然能得出此结论, 拟合效果如图 5 所示。丝质材料本身对四氯乙烯结合能力较弱, 残留物挥发迅速, 受风速变化影响较小。由图 5 可知, 最终残留量已到达安全限定线, 模拟范围内已完成全部挥发过程。丝材料拟合方程为  $f = (a - 22.781) \cdot e^{-(0.991 + 1.323v)t} + 22.781$ , 拟合优度  $R^2$  为 0.988。丝织物达到穿着安全线仅需 1 d 即可, 较适合干洗洗涤。

对裘皮材料参数求解, 拟合结果为  $f = (a - 137.648) \cdot e^{-(1.138 + 0.394v)t} + 137.648$ , 拟合优度  $R^2$  为 0.983, 拟合效果如图 6 所示, 裘皮材料初始挥发速度较快, 裘皮整体较厚, 受风速影响较小。裘皮材料分为皮和毛两部分。皮中含有毛孔, 且结构疏松, 对四

表 1 各类材料的参数汇总

Tab. 1 The parameter summary of all kinds of materials

材料	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
棉	700	0.279	0.253	25.904	0.985
涤	2 000	0.294	0.479	334.962	0.974
丝	600	0.991	1.823	22.781	0.988
皮	2 500	1.138	0.394	137.648	0.983

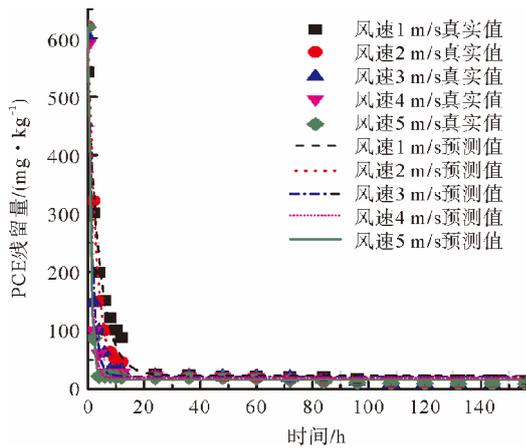


图 5 丝材料在不同风速下的拟合结果  
Fig. 5 The fitting results of silk materials under different wind speeds

氯乙烯的起初吸附能力较强,初始残留量较高。皮的主要成分是胶原,胶原分子内含有大量羧基、氨基等亲水性基团<sup>[18]</sup>,与四氯乙烯结合能力较低。毛仅有皮质层与四氯乙烯有一定的结合能力,最终残留综合表现高于棉和丝,低于涤。裘皮材料需要 6~7 d 的释放才能达到安全线。

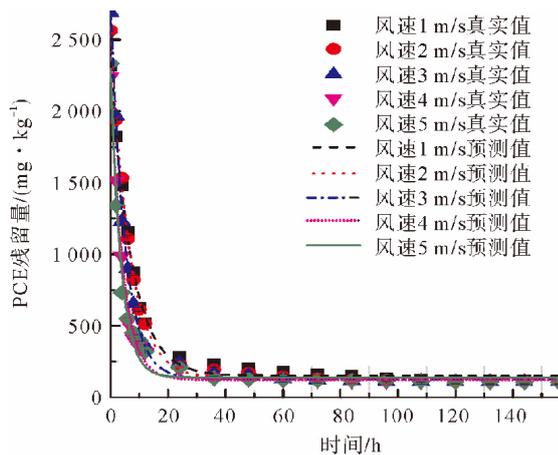


图 6 裘皮材料在不同风速下的拟合结果  
Fig. 6 The fitting results of mink materials under different wind speeds

影响四氯乙烯残留量的主要因素是材质本身。从参数本身来观察,初始吸附状态涤、皮相对较高,丝和棉材料吸附状态相对较低(表 1)。将棉、涤、丝三种织物同等级比较,丝质系数 *b* 较大,说明丝的自然挥发速率最快,且挥发加速度 *c* 为丝 > 涤 > 棉。从参数 *d* 来看,涤是吸附性最强,残留存量最大,其次为裘皮、棉,丝质材料吸附性最弱。

### 3 结 论

通过袋装法与立方环境仓法模拟密闭环境,发现温度对四氯乙烯的挥发速率和最终残留量有着温度越高挥发速率越快,残留量越低。通过模型得出,风速越大,四氯乙烯挥发越快,风速对挥发速率影响较大,对最终残留量影响较小,模拟预测四种材料对四氯乙烯的最终吸附能力大小为涤纶 > 裘皮 > 棉 > 丝。在年平均风速下,干洗后棉材质达到安全线的时间为 2~3 d,裘皮材质需要 5~6 d,涤材质则需要 7 d 以上,而丝材质仅需 24 h 即可。丝材质在密闭环境与开放环境下都展现出了卓越的释放能力,推荐使用干洗清洁的护理方式。密闭环境不利于四氯乙烯的挥发,干洗后的衣物要经过通风和晾晒,可尽快降低衣物中四氯乙烯的残留量,以达到公众安全穿着标准。

### 参考文献:

[1] ZHAO Wenchao, QIAN Deping, ZHANG Shaoqing, et al. Fullerene-free polymer solar cells with over 11% efficiency and excellent thermal stability [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(23): 4734-4739.

[2] 唐碎. 干洗面料四氯乙烯残留行为研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014: 10-11.  
TANG Sui. Study on Residual Behavior of Tetrachloroethylene in Dry Cleaning Fabrics [D]. Chongqing: Chongqing University, 2014: 10-11.

[3] RUDER A M. Potential health effects of occupational chlorinated solvent exposure [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2006, 1076(1): 207-227.

[4] BROWN D P, KAPLAN S D. Retrospective cohort mortality study of dry cleaner workers using perchloroethylene [J]. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 1987, 29(6): 535-541.

[5] KESARI K K, KUMAR S, BEHARI J. Effects of radiofrequency electromagnetic wave exposure from cellular phones on the reproductive pattern in male wistar rats [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2011, 164(4): 546-559.

- [6] PERRIN M C , OPLER M G , HARLAP S , et al. Tetrachloroethylene exposure and risk of schizophrenia: offspring of dry cleaners in a population birth cohort , preliminary findings [ J ]. Schizophrenia Research , 2007 , 90( 1 ) : 251-254.
- [7] GUHA N , LOOMIS D , GROSSE Y , et al. Carcinogenicity of trichloroethylene , tetrachloroethylene , some other chlorinated solvents , and their metabolites [ J ]. Lancet Oncology , 2012 , 13( 12 ) : 1192.
- [8] GULYAS H , HEMMERLING L. Tetrachloroethene air pollution originating from coin-operated dry cleaning establishments [ J ]. Environmental Research , 1990 , 53( 1 ) : 90-99.
- [9] 兰伟兴 , 王伟 , 欧建华 , 等. 工作场所有害因素职业接触限值第1部分: 化学有害因素( GBZ 2.1—2007) 应用情况研究 [ J ]. 化工技术与开发 , 2014 , 3( 5 ) : 58-62.  
LAN Weixing , WANG Wei , OU Jianhua , et al. Practical application study of occupational exposure limits for hazardous agents in workplace part 1: chemical hazardous agents( GBZ 2.1—2007) [ J ]. Technology & Development of Chemical Industry , 2014 , 3( 5 ) : 58-62.
- [10] MCKERNAN L T , RUDER A M , PETERSEN M R , et al. Biological exposure assessment to tetrachloroethylene for workers in the dry cleaning industry [ J ]. Environmental Health , 2008 , 7( 1 ) : 12.
- [11] SCAGLIA B , ORZI V , ARTOLA A , et al. Odours and volatile organic compounds emitted from municipal solid waste at different stage of decomposition and relationship with biological stability [ J ]. Bioresource technology , 2011 , 102( 7 ) : 4638-4645.
- [12] FU Kejie , WANG Lijing , BAO Qibei , et al. Determination and release rate of tetrachloroethylene residues in dry-cleaned fur arments [ J ]. Fibers and Polymers , 2017 , 18( 1 ) : 196-201.
- [13] HAMDAOUI M , BAFFOUN A , CHAABEN K B , et al. Experimental study and mathematical model to follow the drying phenomenon of knitted textile fabric [ J ]. Journal of Engineered Fibers & Fabrics , 2013 , 8( 3 ) : 70-76.
- [14] GUO Z. Review of indoor emission source models. part 1: overview [ J ]. Environmental Pollution , 2002 , 120( 3 ) : 533-49.
- [15] 马明波. 苕纱绸形成机理及薯蓣色素与蚕丝蛋白的相互作用 [ D ]. 杭州: 浙江理工大学 , 2016.  
MA Mingbo. Formation Mechanism of Gummed Canton Silk and the Interaction Between Silk Protein and the Pigment from Root of Dioscorea Cirrhosa Lour [ D ]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University , 2016.
- [16] NIEDERCORN J H. A negative exponential model of urban land use densities and its implications for metropolitan development [ J ]. Journal of Regional Science , 1971 , 11( 3 ) : 317-326.
- [17] ASIF A , SHI W. UV curable waterborne polyurethane acrylate dispersions based on hyperbranched aliphatic polyester: effect of molecular structure on physical and thermal properties [ J ]. Polymers for Advanced Technologies , 2004 , 15( 11 ) : 669-675.
- [18] 吕诚业. 羊皮革的吸水性能研究 [ D ]. 郑州: 郑州大学 , 2010.  
LÜ Chengye. Study on the Water Adsorption of Goatskin Leather [ D ]. Zhengzhou: Zhengzhou University , 2010.