

典型污染源材料中多溴联苯醚(PBDEs)的释放

金漫彤^{1*}, 何嘉琪¹, 郑子丹¹, 尹杰¹, 沈学优², 胡张璇¹ (1.浙江工业大学环境学院, 浙江 杭州 310014; 2.浙江大学环境与资源学院, 浙江 杭州 310058)

摘要: 为研究以多溴联苯醚(PBDEs)为代表的含卤半挥发性有机物(SVOCs)在室内空气中的扩散特性,在对杭州室内环境(办公室、居室)空气中PBDEs 14种单体浓度检测的基础上,分析比较了不同污染源材料中PBDEs的含量,测定了材料PBDEs挥发强度系数;探究了典型污染源材料中PBDEs释放的影响因素及其相关性。结果表明,杭州室内环境空气颗粒相和气相中PBDEs平均浓度为427.26和416.46pg/m³,其中颗粒相和气相中主要特征单体均为BDE-209。所选取的9种室内常用材料的PBDEs挥发强度系数大小依次为:地毯>电线>塑料板>阻燃布>电路板>防烫桌布>保温棉>自粘墙纸>绝缘胶带。对比不同材料中各PBDEs同系组的含量:绝缘胶带、塑料板、防烫桌布、阻燃布中十溴二苯醚(deca-BDEs)的占比最高,分别为81.33%、63.83%、27.3%和34.1%;电线中四溴二苯醚(tetra-BDEs)的占比最高,为29.83%;自粘墙纸、电路板、地毯、保温棉中五溴二苯醚(penta-BDEs)的占比最高,分别为35.82%、41.25%、45.75%和38.64%。典型污染源材料中PBDEs释放的影响因素实验结果表明,环境模拟舱中的PBDEs总浓度与温度和封闭时间对数均呈显著正相关,相关系数 r 和显著水平 P 分别为 $r=0.811, p<0.05$ 和 $r=0.883, p<0.05$,且封闭时间对源释放PBDEs总浓度的影响比温度稍大。同时,污染源特征因素(材料中PBDEs的固有含量与PBDEs挥发强度系数)对源释放的影响程度比环境因素(温度和封闭时间)大。

关键词: 多溴联苯醚; 来源; 释放; 规律; 污染源材料

中图分类号: X131, X820.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2019)08-3233-09

Release of PBDEs in typical source materials. JIN Man-tong^{1*}, HE Jia-qi¹, ZHENG Zi-dan¹, YIN JIE¹, SHEN Xue-you², HU Zhang-xuan¹ (1.College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2.College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China). *China Environmental Science*, 2019,39(8): 3233~3241

Abstract: In order to study the diffusion characteristics of halogenated semi-volatile organic compounds (SVOCs) by poly brominated diphenyl ethers (PBDEs) in indoor air, based on the detection of 14 monomer concentrations of PBDEs in indoor ambient (Office and living room) air in Hangzhou, PBDEs concentrations in different types of pollutants were compared, and the coefficient of volatile strengths of PBDEs were determined. Moreover, the influencing factors of PBDEs released from typical pollution sources and their correlations were explored. The results show the average concentration of PBDEs in the airborne phase and gas phase of Hangzhou indoor environment is 427.26pg/m³ and 416.46pg/m³, and the main characteristic monomers in the particle phase and gas phase are BDE-209. The relationship of the coefficient of volatile strengths of PBDEs among the 9 indoor typical pollution source materials selected and the sequence from high to low is carpet, wire, plastic board, flame retardant fabric, circuit boards, anti-scalding tablecloth, thermal insulations, self adhesive wallpaper, insulating tape. Different materials have different proportions of PBDEs fellow groups, the deca-BDEs in insulating tape, plastic board, anti-scalding tablecloth and flame retardant fabric have a higher proportion, which accounted for 81.33%, 63.83%, 27.3% and 34.1%; tetra-BDEs in wire have a higher proportion, which accounted for 29.83%; penta-BDEs in Self adhesive wallpaper, circuit boards, carpet, thermal insulations have a higher proportion, which accounted for 35.82%, 41.25%, 45.75% and 38.64%. The experimental results of the influencing factors of PBDEs released from typical pollution sources indicate that the total concentration of PBDEs in the environmental simulation cabin is significantly positively correlated with the temperature and the logarithm of the closure time, $r=0.811, p<0.05$ and $r=0.883, p<0.05$, and the effect of blocking time on the total concentration of PBDEs released from the source is slightly higher than the temperature. At the same time, the characteristic factors of pollution sources (intrinsic content of PBDEs and PBDEs volatilization intensity coefficient) have greater influence on source release than environmental factors (temperature and closure time).

Key words: PBDEs; sources; release; law; source material

PBDEs 属于溴系阻燃剂的一类,广泛应用于电子电器、家具纺织品及塑料制品中。我国阻燃剂产量和消费量名列世界前茅^[1]。PBDEs 具有典型的持久性有机污染物特征^[2],其中五溴联苯醚(penta-BDEs)和八溴联苯醚(Octa-BDEs)已于 2009 年被列入

POPs 斯德哥尔摩禁用清单内^[3-7]。然而阻燃剂在使

收稿日期: 2019-01-28

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(LY16B070012);国家重点研发计划项目(2016YFC0207103)

* 责任作者, 教授, jmtking@zjut.edu.cn

用过程中易从材料中释放出来,进而出现室内外环境介质(空气、灰尘等)中阻燃剂浓度升高的现象^[8-11].

研究表明在室内环境的停留是人们对 PBDEs 暴露的重要途径^[12-15],办公室内和家庭内的 PBDEs 浓度大于室外,其中办公室污染较严重^[16].结合相关研究^[17-19]和实际的检测发现室内空气中 PBDEs 的主要来源是室内电器、装修装饰材料等室内用品,PBDEs 作为添加型阻燃剂,其与产品之间缺乏化学键的作用,易从这些室内用品中不断的向空气中释放.因此室内空气中 PBDEs 污染源的释放规律研究就显得尤为重要.PBDEs 在不同的室内用品中的含量及种类各不相同.在塑料中主要含有 deca-BDEs, octa-BDEs 和 penta-BDEs;在聚氨酯泡沫体中主要为 penta-BDEs;而在纤维、橡胶和涂料中主要以 deca-BDE 和 penta-BDEs 为主^[20],电子电器、装修装饰材料及家居用品等都是 PBDEs 的主要释放来源^[21].

国内外关于室内环境介质中 PBDEs 等的研究大多集中在监测方法、污染水平等研究领域.虽然存在少数文献报道测定了个别污染源中个别 PBDE 单体含量,也有学者研究了个别材料释放 PBDEs 速率跟其含有 PBDEs 含量、温度存在一定关系^[22-23],但是污染源材料释放 PBDEs 的浓度水平与污染源材料中 PBDEs 的含量、污染源材料的质量、表面积及环境温度等之间具体存在什么关系并不明确.由于 PBDEs 的生物富集性,及对人体和动物的神经系统、生殖系统的危害^[24-25],且室内空气 PBDEs 主要来源于电子产品、装饰装修材料等,本文测定了几种典型污染源材料中 PBDEs 的含量,并进行典型污染源材料 PBDEs 释放规律实验,以研究影响室内典型材料 PBDEs 释放浓度水平的主要影响因素.本课题以 14 种 PBDE 单体为研究对象,通过测定不同典型污染源材料中 PBDEs 的含量确定 PBDEs 挥发强度系数;并通过环境模拟舱实验,探究室内材料释放 PBDEs 浓度水平与环境因素(温度、时间)和污染源特征因素(材料中 PBDEs 的固有含量与 PBDEs 挥发强度系数)之间的相关性,初步确定典型污染源 PBDEs 浓度释放规律模型,为室内 PBDEs 的源解析提供方法.

1 试验与方法

1.1 试验仪器与试剂

CTHI-250B2 恒温恒湿箱(上海施都凯仪器设备有限公司);Agilent7890B 气相色谱仪及 Agilent DB-5 122-5011 毛细管色谱柱;TH-150A 中流量主动大气采样器,中流量大气总悬浮颗粒物切割器(武汉天虹仪表有限责任公司);RE-52AA 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪厂);MTN-2800W 氮吹浓缩装置(天津奥特赛恩斯仪器有限公司);SHB-III 循环水式多用真空泵(河南太康科教器材厂);SX3-2-12X 节能纤维电阻炉(杭州卓驰仪器有限公司);KH5200DE 数控超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司);DGG-9053A 电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司);TC-15 恒温电热套(海宁市华星仪器厂);ZH-D 全温摇床(常州澳华仪器有限公司);GF90mm 玻璃纤维滤膜(美国 Staplex Air Sampler Division);250mL 蛇形索式提取器;6.4cm(直径)×7.5cm 圆柱形聚氨酯泡沫(PUF).

14 种 PBDEs 混合标准样品购于美国 Accustandards Inc.(New Heaven, USA),其中 BDE-17, BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-71, BDE-85, BDE-99, BDE-100, BDE-138, BDE-153, BDE-154, BDE-183, BDE-190 浓度为 5mL/g, BDE-209 浓度为 25mL/g.用于样品前处理的试剂有正己烷、二氯甲烷、丙酮、无水 Na₂SO₄,均为分析纯;用于定容的正己烷为色谱纯;99.99%高纯氮气;200~300 目硅胶.

1.2 污染源中 PBDEs 含量的测定方法

本实验挑选了几种典型材料(保温棉、电线、阻燃布、绝缘胶带、塑料板、电路板、防烫桌布、自粘墙纸和地毯,均从市场上购买),称取洁净的污染源样品 0.5g,记下其完整表面积,将待测污染源样品裁剪碾碎之后进行索氏提取、溶剂浓缩置换、多层硅胶柱净化、定容处理,最后进入仪器检测.

1.3 典型室内源材料 PBDEs 释放环境模拟舱

环境模拟舱如图 1(a),实验前对环境模拟舱进行检漏,在各接口处涂抹检漏液,并向环境模拟舱内通入氮气,观察到无气泡产生后持续向环境模拟舱内通氮气 10min,以排除环境模拟舱内空气的干扰.称取 8g 污染源材料,不同材料大小(表面积)会存在较大差异,图 1(a)以地毯为例,剪成 4 个长板,使两大

两小面积都相等,用经正己烷-丙酮混合溶液(体积比 1:1)索氏提取过的细棉线将其两两绑紧,使每块板都只有一面直接暴露在空气中,将其放在预先洗净晾干的 1000mL 烧瓶内(在做正式释放规律实验前,曾以地毯为释放源材料,分别选用 500,1000,2000mL 的烧瓶作为环境模拟舱,在 40℃ 的恒温恒湿箱内放置 18d 后测得地毯 PBDEs 的释放浓度水平,比较分析后选用 1000mL 的烧瓶作为环境模拟舱),塞子周边用封口膜封紧,放置在恒温恒湿箱内,设定温度,研究不同 PBDEs 挥发强度系数的污染源材料在不同温度、不同时间下的 PBDEs 释放浓度水平.对于温度,考虑到夏天室内的极端温度,选取了 20,30,40 和 50℃;对于时间,选取了 6,12,18,24 和 30d.每一个温度封闭时间的范围均为 6~30d,同时确保同种污染源材料在放入环境模拟舱中时表面积和质量一致,每个样品在每个温度下重复 3 次实验,除去极端数据后取各类 PBDEs 的平均值.

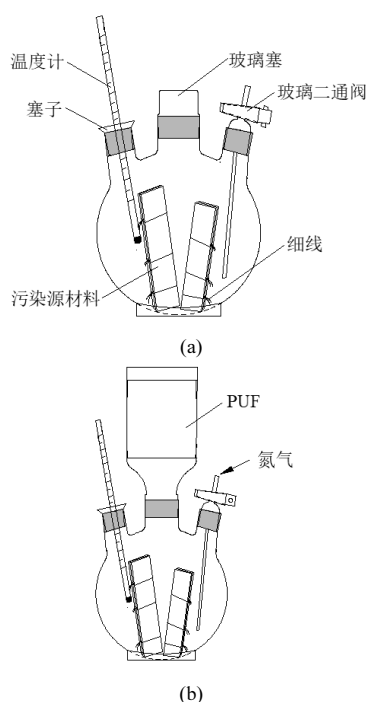


图1 PBDEs 释放环境模拟舱

Fig.1 PBDEs release environment simulation cabin

每个样品从恒温恒湿箱取出后,取下环境模拟舱如图 1(a)中间的玻璃塞并迅速套上放有 PUF 的玻璃装置,在玻璃二通阀处连上氮气管,如图 1(b),氮气流量控制在 250mL/min,通气 1h,保证污染源材料在封闭空间内释放到空气中的 PBDEs 被 PUF 接收,以

测得不同温度、不同时间、不同 PBDEs 挥发强度系数的污染源材料 PBDEs 的释放浓度水平.

1.4 样品前处理

将放入处理过的玻璃纤维滤膜中的污染源样品或释放实验所得的 PUF 置于索式提取器的索提管中(PUF 用处理过的医用纱布包裹,位置不高于虹吸管高度),在 250mL 平底烧瓶中加入 200mL 正己烷-丙酮混合溶液(体积比 1:1),在 55℃ 恒温避光条件下索提 24h;向提取液中加入 20mL 分析纯正己烷溶剂置换,旋转蒸发至 1~2mL;将浓缩液加入层析柱内(层析柱从下至上分别填入 3cm 活性硅胶、6cm 酸性硅胶、3cm 活性硅胶、6cm 酸性硅胶、6cm 活性硅胶,最后在层析柱最上层填入 2cm 无水 Na_2SO_4),淋洗液为 120mL(分 3 次,每次 40mL)正己烷和二氯甲烷混合(体积比 1:1);层析净化后在收集液中加入 20mL 色谱纯正己烷置换溶剂 3 次,蒸发浓缩至 1~2mL;浓缩后用柔和的 N_2 吹扫近干,加入 2mL 色谱纯正己烷重复 2 次,最后加入色谱纯正己烷定容至 500 μL ,移至棕色色谱瓶中保存.

1.5 仪器分析

采用气相色谱-微电子俘获检测器检测法(GC- μECD)对样品进行定性定量分析.DB-5,122-5011(15m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.1 μm)型色谱柱;进样口温度 270℃,检测器温度 320℃,进样量 1 μL ,不分流进样.脉冲进样压力为 248.21kPa.高纯 N_2 为载气,柱流量选择 2.0mL/min.升温程序为:初始温度 100℃,保持 1min,以 25℃/min 升温至 200℃,再以 5℃/min 升温至 280℃,最后以 15℃/min 升温至 315℃,保持 4min.

1.6 质量保证与质量控制

本实验根据样品中 PBDEs 浓度范围绘制双量程标准曲线,低量程(1,2,5,10,20 $\mu\text{g/L}$)和高量程(20,40,50,100,200 $\mu\text{g/L}$).为确保数据可靠性,仪器每次关机后需重新绘制标准曲线;每检测 10 个样品,用 20 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液进行一次仪器校正,当校正溶液信号偏差大于 5%时,需重新绘制标准曲线.

本实验设置了空白实验.10 个样品为一组,每组设置 1 个空白样,最终从样品分析结果中扣除空白值.本实验每检测 10 个样品,做一次空白加标回收率,即在洁净的 PUF 或玻璃纤维滤膜(GF)上分别添加适量的 PBDEs 混合标准物质.本文中 GF 及 PUF 上各 PBDEs 的回收率均在 80%~120%之间,且相对标

准偏差小于 10%,满足物质定量分析的要求.本实验涉及的仪器分析是典型的痕量样品检测问题,为确保检测结果的准确性,确定了仪器检出限和方法检出限.各单体仪器检出限为 0.0083~0.0489 $\mu\text{g/L}$,方法检出限为 0.0201~0.1077 $\mu\text{g/L}$.

2 结果与讨论

2.1 室内环境 PBDEs 浓度水平

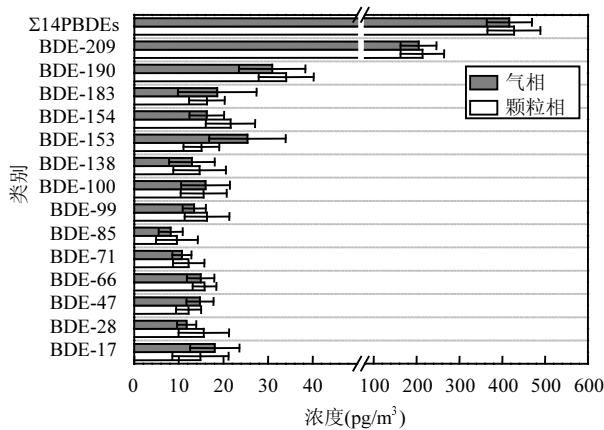


图 2 10 个室内环境中 14 个 PBDEs 单体的平均浓度
Fig.2 Average concentration of 14PBDEs in 10indoor environments

本文使用中流量大气采样器实地随机采集了杭州市 10 个室内环境(办公室、居室)空气样品,检测

室内 PBDEs 浓度水平.采样流量 100L/min,采样时间 24h,每次采集样品量约为 144m³,同时采集颗粒相及气相样品.空气样品经索氏提取、溶剂浓缩置换、多层硅胶柱净化、定容处理,最后进入仪器检测.图 2 为杭州室内环境 PBDEs 浓度水平.

由图 2 可知,采集的样品中均检测到 PBDEs,杭州室内环境空气颗粒相和气相中 PBDEs 平均浓度为 427.26 和 416.46pg/m³,其中颗粒相和气相中主要特征单体均为 BDE-209,占比分别为 50.01%和 49.17%.BDE-190 较其他几种单体占比较高,在颗粒相和气相中占比分别为 7.98%、7.42%.

2.2 典型材料中 PBDEs 的含量

本文挑选了 9 种典型材料(保温棉、电线、阻燃布、绝缘胶带、塑料板、电路板、防烫桌布、自粘墙纸和地毯).每种材料均重复测 6 次,去除极端值,取平均值.表 1 列出了 9 种典型材料中 PBDEs 的含量,可知 BDE-100 和 BDE-190 在绝缘胶带中未被检出,BDE-154 在自粘墙纸中未被检出,其余 11 中单体在各材料中均被检出.9 种材料中 Σ PBDEs 的含量关系排序为:保温棉>地毯>阻燃布>防烫桌布>电线>塑料板>绝缘胶带>自粘墙纸>电路板. Σ PBDEs 的含量范围为 10.575~100.76 $\mu\text{g/g}$.从总体来看,不同的材料由不同含量的 PBDE 单体组成,其中 BDE-47,99, 209 所占的含量比例偏高.

表 1 各材料中 PBDEs 的含量($\mu\text{g/g}$)
Table 1 The content of PBDEs in different materials($\mu\text{g/g}$)

目标物	保温棉	电线	阻燃布	绝缘胶带	塑料板	电路板	防烫桌布	自粘墙纸	地毯
BDE-17	10.2	8.74	6.54	0.173	0.145	0.177	2.04	0.882	4.40
BDE-28	4.55	4.04	4.22	0.208	0.146	0.0400	2.73	0.241	1.74
BDE-71	0.0250	5.99	1.82	0.0880	0.0130	0.116	3.15	0.0150	0.132
BDE-47	24.6	7.74	8.31	0.502	3.39	2.24	9.29	3.26	14.2
BDE-66	0.136	0.215	7.77	0.0330	0.258	0.490	0.263	5.62	4.66
BDE-100	0.199	2.11	4.12	N.D.	0.0250	0.182	0.192	0.0320	6.78
BDE-99	33.4	1.26	6.60	2.84	5.31	3.76	4.12	10.2	27.2
BDE-85	5.29	4.34	4.42	0.0390	0.0300	0.417	5.04	0.0550	6.32
BDE-154	4.91	0.376	0.0320	0.0880	0.0630	0.0520	0.0930	N.D.	0.804
BDE-153	8.38	2.46	0.814	0.664	2.34	1.21	6.17	4.92	9.38
BDE-138	8.23	1.56	0.277	0.469	1.27	0.159	1.13	2.69	6.14
BDE-183	0.0580	1.96	0.804	0.681	5.31	0.149	8.19	0.0960	1.04
BDE-190	0.0940	5.18	0.496	N.D.	0.335	0.136	0.178	0.104	0.0380
BDE-209	0.653	6.72	23.9	25.2	32.9	1.45	16.0	0.576	5.20
Σ PBDEs	101	52.7	70.1	31.0	51.5	10.6	58.6	28.7	88.0
S.D.	17.8	11.3	12.6	11.7	8.70	2.61	8.26	8.48	13.9

注:N.D.表示没有检出,S.D.表示 Σ PBDEs的标准偏差.

本文对 9 种典型材料进行了细化纵向比较,并分析材料中不同 PBDEs 同系组的比例.由图 3 可

知,9 种材料中 6 个 PBDEs 同系组的含量占比各不相同.在保温棉、地毯、电路板和自粘墙纸中,五溴联苯醚(penta-BDEs)的含量最高;而在防烫桌布、塑料板、阻燃布和绝缘胶带中 deca-BDEs 的含量最高.同时,不同材料间 6 个 PBDEs 同系组的占比相差很大.对于防烫桌布,6 个 PBDEs 的同系组的占比相差不大;而对于绝缘胶带,十溴联苯醚(deca-BDEs)的占比为总量的 4/5.其原因是材料的类型和材质不同,所添加的溴系阻燃剂的成分也不同,使得不同材料间的 PBDEs 同系组的占比相差很大.

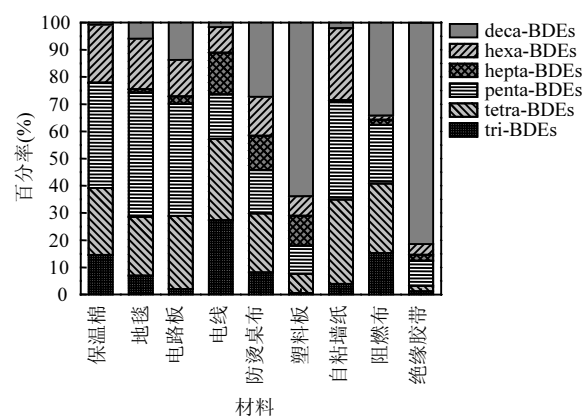


图3 9 种典型材料中不同 PBDEs 同系组的比例
Fig.3 The proportion of different PBDEs fellow groups in 9typical materials

本文计算了 PBDEs 挥发强度系数^[26] [$K_{vsPBDEs}=C_i/W/S$,式中 C_i 表示污染源中 PBDEs 的含量, μg ; W 表示污染源的质量, g ; S 表示污染源暴露在空气中的有效面积, m^2].各材料 PBDEs 的挥发强度系数如表 2.所选取 9 种材料的 PBDEs 挥发强度系数大小为:地毯>电线>塑料板>阻燃布>电路板>防烫桌布>保温棉>自粘墙纸>绝缘胶带.

为了更好地研究环境参数的影响,选取更具代表性的污染源,本文依据材料挥发强度系数将材料进行了分类.因暂无标准可循,本文初步将污染源材料自行分为 3 类: $K_{vsPBDEs}<6\times10^4\mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{m}^2)$ 的是 PBDEs 挥发强度系数小的污染源材料; $K_{vsPBDEs}$ 为 $6\times10^4\sim1.2\times10^5\mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{m}^2)$ 的是 PBDEs 挥发强度系数中等的污染源材料;而 $K_{vsPBDEs}>1.2\times10^5\mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{m}^2)$ 的即为 PBDEs 挥发强度系数大的污染源材料.按此分类,保温棉、绝缘胶带、自贴墙纸属于 PBDEs 挥发强度系数小的污染源材料;阻燃布、塑料板、电路板、防烫桌布属于 PBDEs 挥发强度系数中等的污染源

材料;电线和地毯属于 PBDEs 挥发强度系数大的污染源材料.

表 2 各材料的 PBDEs 含量与挥发强度系数 $K_{vsPBDEs}$
Table 2 The PBDEs content and volatilization intensity coefficient $K_{vsPBDEs}$ of each material

编号	材料	N	PBDEs 含量 (平均值)($\mu\text{g}/\text{g}$)	$K_{vsPBDEs}$ [$\mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{m}^2)$]
1	保温棉	6	100.76	55967.14
2	电线	6	52.696	154985.4
3	阻燃布	6	70.137	87671.92
4	绝缘胶带	6	31.004	19376.80
5	塑料板	6	51.521	114374.3
6	电路板	6	10.575	75521.09
7	防烫桌布	6	58.567	73208.38
8	自粘墙纸	6	28.667	23893.50
9	地毯	6	88.003	162966.3

2.3 典型污染源材料 PBDEs 释放规律实验

为了研究影响室内典型材料 PBDEs 的释放浓度水平的主要影响因素(PBDEs 挥发强度系数 $K_{vsPBDEs}$ 、温度、封闭时间等),本文设置了典型室内源材料 PBDEs 环境模拟舱来得到不同污染源、不同温度、封闭时间下的气样.

本研究选取了 PBDEs 挥发强度系数大的地毯和 PBDEs 挥发强度系数中等的防烫桌布作为对象进行污染源材料释放 PBDEs 规律的研究,将地毯和防烫桌布分别放置在 2 个环境模拟舱,同时设置空白对照组,放置在恒温恒湿箱中进行恒温操作.由于室内温度在不同季节变化较大,如杭州夏季温度近 40°C ,在室内局部区域温度达到 50°C ,冬季室温则在 20°C 左右.因此本研究选定的实验温度范围在 $20\sim50^{\circ}\text{C}$,温度梯度为 $20,30,40,50^{\circ}\text{C}$,每一个温度的封闭时间范围为 6~30d,封闭时间梯度为 6,12,18,24,30d.研究对象在不同温度下的每一个环境模拟舱(1000mL)中放入的样品表面积和质量一致,并且每个样品在每个温度下重复实验 3 次,去除极端数据(通过以下方式判定极端数据:将 3 个数据按照大小排列,最大(小)值与中位数的差值是最小(大)与中位数的差值的 3 倍时,则把最大(小)值判定为极端数据),取平均值.

图 4 为地毯和防烫桌布在不同温度和封闭时间下各 PBDEs 同系物的平均释放浓度和 PBDEs 的总释放浓度.2 种材料中 PBDEs 各单体释放浓度在同

一温度下随封闭时间的增加呈上升趋势,在同一封闭时间下随温度升高呈上升趋势.地毯释放的 PBDEs 中,BDE-99 的浓度最高,其次是 BDE-47;而对于防烫桌布 BDE-209 的浓度最高,其次是 BDE-47 和 BDE-183.这与之前测量的地毯与防烫桌布中单体含量的占比情况一致.由此可推断出,材料释放的 PBDEs 浓度与其 PBDEs 含量相关.此外,地毯中 BDE-99 释放浓度上升趋势最明显,可能是其属于低溴代联苯醚,容易挥发;防烫桌布中 BDE-209 释放浓度上升趋势最明显,可能是其添加量较大,导致其容易挥发.

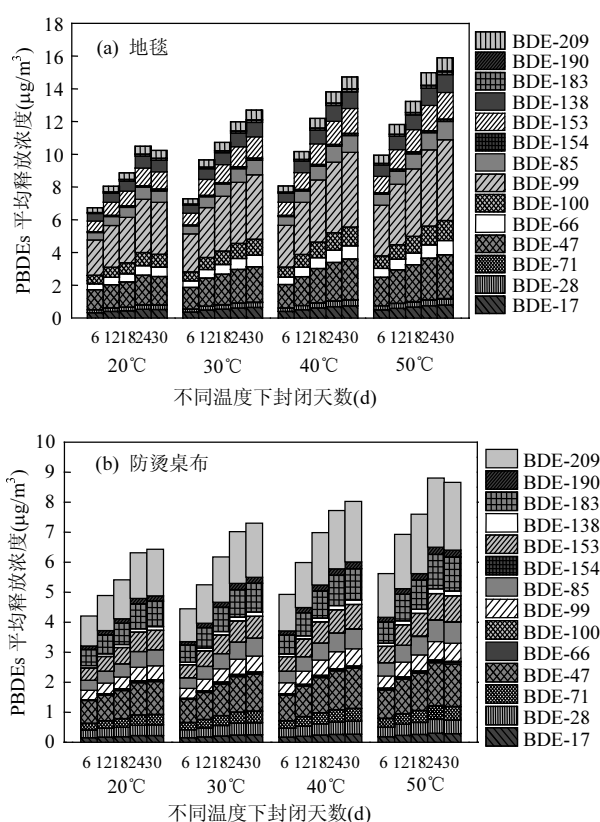


图4 地毯和防烫桌布在不同温度下 PBDEs 的平均释放浓度

Fig.4 PBDEs total concentration from carpet and anti-scalding tablecloth under different temperature

2.4 相关性分析

在研究温度变化对地毯和防烫桌布释放 PBDEs 总浓度的影响时,选取了 5 种封闭时间,如图 5 所示,相同封闭时间下 PBDEs 总浓度随着温度上升而逐渐上升.Guo 等^[27]对废旧电路板中 PBDEs 在 200~300℃下的释放率进行了研究,测得 PBDEs 释放率随温度上升而呈指数趋势上升,即电路板释放的 PBDEs 总浓度也是急剧上升的;Ortuño 等^[28]对电

视机外壳中 PBDEs 在 50~250℃下的释放量进行研究,发现 ΣPBDEs 释放量也随温度上升而急剧上升.但本研究中污染源材料释放的 PBDEs 总浓度上升趋势较缓,随着温度的上升呈线性趋势上升或对数趋势上升,可能由于本研究中最高温度仅为 50℃而产生了差异,总体仍符合污染源材料释放的 PBDEs 总浓度随温度上升而上升的趋势,可以得到环境模拟舱中 PBDEs 总浓度与温度呈正相关.以封闭时间为 18d 为例,地毯的温度从 20℃升至 30℃、30℃升至 40℃、40℃升至 50℃,浓度分别增加了 1.53,1.81,1.17μg/m³;防烫桌布的温度从 20℃升至 30℃、30℃升至 40℃、40℃升至 50℃,浓度分别增加了 0.73,0.80,0.57μg/m³.

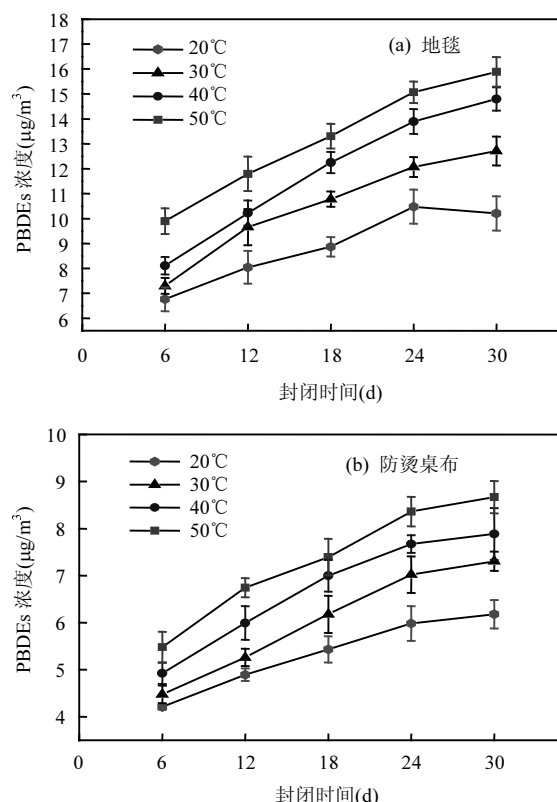


图5 地毯和防烫桌布在不同温度下释放 PBDEs 的浓度水平

Fig.5 The concentration of PBDEs from carpet and anti-scalding tablecloth at different temperature

图 6 表明不同温度下(20,30,40,50℃)地毯和防烫桌布在环境模拟舱中随着封闭时间增加而释放 PBDEs 总浓度的变化趋势.在相同温度下,环境模拟舱中 PBDEs 总浓度随着封闭时间的增加而逐渐上升. Kemmlein 等^[23]对电路板在 60℃下 PBDEs 的释放进行了研究,发现电路板释放 PBDEs 的量在 20d

之前增加较快,20~40d 内增加变缓,40d 之后变平稳.虽然本研究选取封闭时间为 6~30d,但也能发现污染源材料释放的 Σ PBDEs 浓度随着时间的增加呈对数趋势上升,可以得到封闭时间与环境模拟舱中的 PBDEs 总浓度呈正相关.以温度为 40℃为例,地毯的封闭时间从 6d 增至 12d、12d 增至 18d、18d 增至 24d、24d 增至 30d,其浓度增量分别为 2.1,2.01,1.64,0.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;防烫桌布的封闭时间从 6d 增至 12d、12d 增至 18d、18d 增至 24d、24d 增至 30d,其浓度增量分别为 1.04,0.99,0.69,0.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

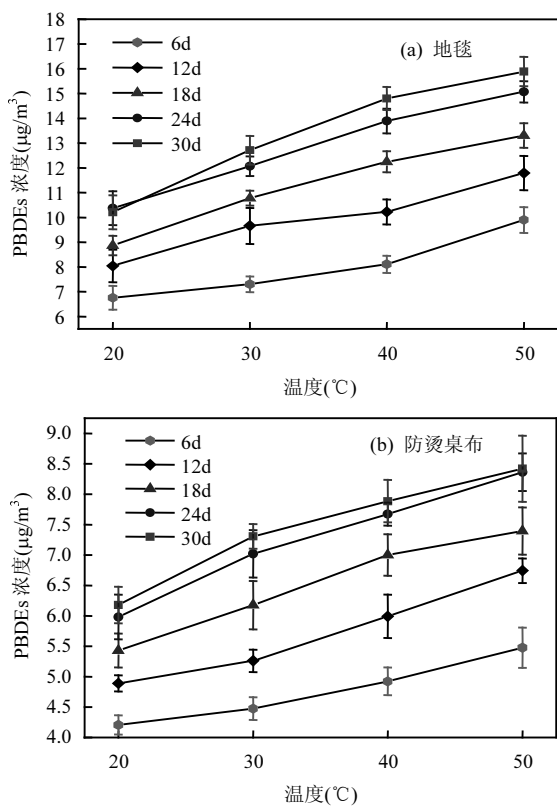


图 6 地毯和防烫桌布在不同温度下随封闭时间释放 PBDEs 的浓度水平

Fig.6 The concentration of PBDEs from carpet and anti-scalding tablecloth at different temperature over time

使用 SPSS 软件对地毯和防烫桌布在环境模拟舱中释放的 PBDEs 浓度和相关影响因素进行相关性分析,相关性分析采用双变量分析,结果见表 3.由此可知,污染源材料释放的 PBDEs 浓度与 $(T+273.15)$ 和 $\ln t$ 的相关性较强,显著水平 P 分别为 0.037 和 0.000,均小于 0.05,相关系数 r 分别为 0.811 和 0.883. P 越接近 0, r 越接近 1 或-1,则说明相关性越高.实验结果表明温度和封闭时间均对材料环境

模拟舱中 PBDEs 的浓度有显著影响.为了进一步比较温度和封闭时间对污染源材料释放的 PBDEs 总浓度的影响程度,将污染源材料释放的 PBDEs 总浓度作为因变量,分别将温度和封闭时间作为自变量进行线性回归分析,得到决定系数 $R^2(\text{温度})=0.116$ 和 $R^2(\text{时间})=0.200$. R^2 越大,说明该因素对结果的影响程度越大.结果表明封闭时间对污染源材料释放的 PBDEs 总浓度的影响程度比温度稍大.

表 3 PBDEs 总浓度与温度和封闭时间的相关性分析
Table 3 Correlation analysis between PBDEs total concentration and temperature, closed time

项目	$\ln(T+273.15)$	$T+273.15$	$\ln t$
相关系数 r	0.809	0.811	0.883
显著水平 P	0.041	0.037	0.000

为了进一步得出环境因素(温度和封闭时间)和污染源特征因素(污染源材料中 PBDEs 含量和材料 PBDEs 挥发强度系数)对于污染源材料释放的 PBDEs 总浓度的影响程度.在得出了温度和封闭时间都与污染源材料释放的 PBDEs 浓度呈显著正相关后,采用偏相关分析,控制温度和封闭时间 2 个变量,分别将污染源材料中 PBDEs 含量和材料 PBDEs 挥发强度系数与污染源材料释放的 PBDEs 总浓度进行相关性分析,发现材料 PBDEs 挥发强度系数和材料中 PBDEs 的固有含量与源释放的 PBDEs 总浓度都呈显著正相关.在以上数据分析的基础上,只考虑环境因素时,将污染源材料释放的 PBDEs 总浓度作为因变量,温度和封闭时间作为自变量进行线性回归分析,得到决定系数($R^2=0.324$).在只考虑污染源特征因素时,将污染源材料释放的 PBDEs 总浓度作为因变量,污染源材料中 PBDEs 含量和材料 PBDEs 挥发强度系数作为自变量进行线性回归分析,得到决定系数($R^2=0.572$).从而可以得出污染源特征因素对于源释放 PBDEs 总浓度的影响程度比环境因素大.

3 结论

3.1 本文所选取的 9 种典型材料中 Σ PBDEs 的含量关系排序为:保温棉>地毯>阻燃布>防烫桌布>电线>塑料板>绝缘胶带>自粘墙纸>电路板. Σ PBDEs 的含量的范围在 10.575~100.76 $\mu\text{g}/\text{g}$.不同材料中各

PBDEs 同系组的占比不同,绝缘胶带、塑料板、防烫桌布、阻燃布中 deca-BDEs 的占比最高,电线中 tetra-BDEs 的占比最高,自粘墙纸、电路板、地毯、保温棉中 penta-BDEs 的占比最高。

3.2 本文所选取的 9 种典型材料的 PBDEs 挥发强度系数的大小为:地毯>电线>塑料板>阻燃布>电路板>防烫桌布>保温棉>自粘墙纸>绝缘胶带。经初步分类:地毯、电线为 PBDEs 挥发强度系数大的污染源材料,塑料板、阻燃布、电路板为 PBDEs 挥发强度系数中等的污染源材料,防烫桌布、保温棉、自粘墙纸、绝缘胶带为 PBDEs 挥发强度系数小的污染源材料。

3.3 探究了室内材料释放 PBDEs 的浓度水平与温度和封闭时间的相关性。其中,温度与环境模拟舱中的 PBDEs 释放的总浓度呈显著正相关($r=0.811$, $p<0.05$),封闭时间的对数与环境模拟舱中的 PBDEs 总浓度也呈显著正相关($r=0.883$, $p<0.05$)。并且得出封闭时间对源释放 PBDEs 总浓度的影响程度比温度稍大,污染源特征因素对于源释放 PBDEs 总浓度的影响程度比环境因素大。

参考文献:

- [1] 张寅平,莫金汉,程 瑞.营造可持续室内空气环境:问题、思考和建议 [J]. 科学通报, 2015,60(18):1651-1660.
Zhang Yinping, Mo Jinhua, Cheng Rui. Developing a sustainable indoor air environment: Problems, considerations and suggestions [J]. Chinese Science Bulletin, 2015,60(18):1651-1660.
- [2] 殷梦菲,李 静,王翠苹,等.多溴联苯醚污染土壤的新型强化修复技术 [J]. 中国环境科学, 2017,37(10):3853-3860.
Yin Mengfei, Li Jing, Wang Cuiping, et al. A novel technology for enhanced remediation of soils contaminated by PBDEs [J]. China Environmental Science, 2017,37(10):3853-3860.
- [3] 金漫彤,郑艳霞,胡张璇,等.行政办公室内 PBDEs 污染特征及人体暴露量 [J]. 中国环境科学, 2015,35(10):3142-3149.
Jin Mantong, Zheng Yanxia, Hu Zhangxuan, et al. Pollution characteristics and human exposure of PBDEs in offices [J]. China Environmental Science, 2015,35(10):3142-3149.
- [4] 曹治国,陈惠鑫,赵磊成,等.室内灰尘中 PBDEs 的污染特征及人体暴露研究展望 [J]. 环境科学与技术, 2017,40(4):36-44.
Cao Zhiguo, Chen Huixin, Zhao Leicheng, et al. Pollution Characteristics of PBDEs in Indoor Dust and Human Exposure: Prospects of Research [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 40(4):36-44.
- [5] Van der Veen I, de Boer J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis [J]. Chemosphere, 2012,88(10):1119-1153.
- [6] 黄玉妹,陈来国,文丽君,等.广州市室内尘土中多溴联苯醚的分布特点及来源 [J]. 中国环境科学, 2009,29(11):1147-1152.
Huang Yumei, Chen Laiguo, Wen Lijun, et al. Distribution and possible sources of PBDEs in indoor dust in Guangzhou City [J]. China Environmental Science, 2009,29(11):1147-1152.
- [7] 刘 尘,牛晓君,谢贵婷.大气环境变化对污染土壤中 PBDEs 自然降解过程的影响研究 [J]. 环境科学学报, 2015,35(10):3242-3251.
Liu Chen, Niu Xiaojun, Xie Guiting. Natural degradation process of PBDEs in polluted soil under the changes of atmospheric environment [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015,35(10):3242-3251.
- [8] Venier M, Audy O, Vojta Š, et al. Brominated flame retardants in the indoor environment - Comparative study of indoor contamination from three countries [J]. Environment International, 2016,94:150-160.
- [9] Takeuchi S, Kojima H, Saito I, et al. Detection of 34 plasticizers and 25 flame retardants in indoor air from houses in Sapporo, Japan [J]. Science of the Total Environment, 2014,491:28-33.
- [10] Cao Z, Xu F, Covaci A, et al. Differences in the seasonal variation of brominated and phosphorus flame retardants in office dust [J]. Environment International, 2014,65(2):100-106.
- [11] Venier Marta, Ma Yuning, Hites Ronald A. Bromobenzene flame retardants in the Great Lakes atmosphere [J]. Environmental Science & Technology, 2012,46(16):8653-8660.
- [12] Ni K, Lu Y L, Wang T Y, et al. A review of human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in China [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2013,216(6):607-623.
- [13] Hites R A. Polybrominated Diphenyl Ethers in the Environment and in People: A Meta-Analysis of Concentrations [J]. Environmental Science and Technology, 2004,38(4):945-956.
- [14] Vorkamp K, Thomsen M, Frederiksen M, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor environment and associations with prenatal exposure [J]. Environment International, 2011,37(1):1-10.
- [15] Lorber M. Exposure of Americans to polybrominated diphenyl ethers [J]. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, 2008,18(1):2-19.
- [16] 蒋欣慰,孙 鑫,裴小强,等.杭州市办公场所室内空气中 PBDEs 的污染现状与特征 [J]. 环境科学, 2014,35(1):41-45.
Jiang Xinwei, Sun Xin, Pei Xiaoqiang, et al. Pollution Status and Characteristics of PBDEs in Indoor Air of Hangzhou [J]. Environmental Science, 2014,35(1):41-45.
- [17] Athanasios B, Athanasios K, Elisavet B, et al. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in central air-conditioner filter dust and relevance of non-dietary exposure in occupational indoor environments in Greece [J]. Environmental Pollution, 2014, 188(5):64-70.
- [18] 金漫彤,郦林军,滕丹丹,等.杭州市公共场所空气中 PBDEs 污染特征及暴露 [J]. 中国环境科学, 2018,38(6):2022-2031.
Jin Mantong, Li Linjun, Teng Dandan, et al. Contamination characteristic and exposure of PBDEs via air in indoor public places in Hangzhou [J]. China Environmental Science, 2018,38(6):2022-2031.
- [19] 韦朝海,廖建波,刘 浔,等.PBDEs 的来源特征、环境分布及污染控制 [J]. 环境科学学报, 2015,35(10):3025-3041.
Wei Chaohai, Liao Jianbo, Liu Xun, et al. Source, characteristics,

- environmental distribution and pollution control of PBDEs [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015,35(10):3025–3041.
- [20] Alae M, Arias P, Sjödin A, et al. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release [J]. *Environment International*, 2003,29(6):683–689.
- [21] Jin Mantong, Yin Jie, Zheng Yanxia, et al. Pollution characteristics and sources of polybrominated diphenyl ethers in indoor air and dustfall measured in university laboratories in Hangzhou, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,624:201–209.
- [22] 周华标.室内空气中溴代阻燃剂的污染特征及其材料释放来源 [D]. 杭州:浙江工业大学, 2015.
- Zhou Huabiao. The pollution characteristics and sources of material release of brominated flame retardants in indoor air [D]. Hangzhou: Zhejiang University of technology, 2015.
- [23] Kemmlein S, Hahn O, Jann O. Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials [J]. *Atmospheric Environment*, 2003,37(39/40): 5485–5493.
- [24] 胡永彪,李英明,耿大玮,等.北京冬季大气中多溴联苯醚的污染水平和分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(1):9–13.
- Hu Yongbiao, Li Yingming, Geng Dawei, et al. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in the ambient air of Beijing during winter [J]. *China Environmental Science*, 2013,33(1): 9–13.
- [25] 牟亚南,王金叶,张 艳,等.莱州湾东部海域多溴联苯醚的污染特征及生态风险评价 [J]. *环境化学*, 2019,38(1):1–10.
- Mou Yanan, Wang Jinye, Zhang Yan, et al. Contamination characteristics and ecological risk assessment of polybrominated diphenyl ethers in the eastern region of Laizhou Bay [J]. *Environmental Science*, 2019,38(1):1–10.
- [26] 池晨晨.室内空气中典型有机污染的来源、特征及规律 [D]. 杭州:浙江大学, 2016.
- Chi chench. Sources, features and laws of the typical organic pollution in indoor air [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [27] Guo J, Zhang R, Xu Z. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) emitted from heating machine for waste printed wiring boards disassembling [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2016,31:849–854.
- [28] Ortuño N, Lundstedt S, Lundin L. Emissions of PBDD/Fs, PCDD/Fs and PBDEs from flame-retarded high-impact polystyrene under thermal stress [J]. *Chemosphere*, 2015,123:64–70.

作者简介: 金漫彤(1967-),女,浙江杭州人,教授,博士,主要研究方向为污染控制与资源化.发表论文 50 余篇.