

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017071104

石亚楠, 詹发强, 袁和平, 等. 聚苯乙烯泡沫中六溴环十二烷 (HBCD) 释放速率测定方法[J]. 环境化学, 2018, 37(2): 264-270.
SHI Ya'nan, ZHAN Faqiang, YUAN Heping, et al. A new method for measuring the emission rate of hexabromocyclododecane (HBCD) from polystyrene foam[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(2): 264-270.

聚苯乙烯泡沫中六溴环十二烷 (HBCD) 释放速率测定方法*

石亚楠¹ 詹发强^{2#} 袁和平² 于 颖^{1**} 王龙星²
张海军^{2**} 陈吉平²

(1. 大连海事大学环境科学与工程学院, 大连, 116026;
2. 中国科学院大连化学物理研究所, 中国科学院分离分析化学重点实验室, 大连, 116023)

摘 要 本研究构建了适用于测定材料中半挥发性有机物释放速率的新型释放池装置, 采用此释放池装置测定发泡聚苯乙烯 (EPS) 泡沫板中六溴环十二烷 (HBCD) 在 60 °C 条件下的释放速率, 并建立了 HBCD 的挥发释放模型. 3 种主要的 HBCD 非对映体 (α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD) 的释放行为并不存在明显差异; HBCD 在吹扫气体中的浓度在前 12 d 逐渐增加, 然后趋于稳定状态. HBCD 在吹扫气体和释放池内壁间存在分配平衡, 指数方程可以很好描述 HBCD 在释放池内壁的吸附水平与其在吹扫气体中浓度水平之间的关系. EPS 在 60 °C 条件下 HBCD 的释放速率为 $246.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. 释放模型模拟结果表明, HBCD 在 60 °C 条件下的释放主要依赖于其材料-气相分配系数 K 和对流传质系数 h_m , 基本不受内部扩散系数 D 值的影响.

关键词 塑料, 六溴环十二烷, 释放, 模型模拟.

A new method for measuring the emission rate of
hexabromocyclododecane (HBCD) from polystyrene foam

SHI Ya'nan¹ ZHAN Faqiang^{2#} YUAN Heping² YU Ying^{1**} WANG Longxing²
ZHANG Haijun^{2**} CHEN Jiping²

(1. College of Environmental Sciences and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian, 116026, China;
2. CAS Key Laboratory of Separation Science for Analytical Chemistry, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116023, China)

Abstract: A new emission chamber was constructed for the measurements of the emission rates of semi-volatile organic compounds from materials. This emission chamber was used to measure the emission rate of hexabromocyclododecane (HBCD) from expanded polystyrene (EPS) foam at 60 °C, and an emission model describing HBCD emission was developed. No significant difference was observed for the emission behavior of the three main HBCD diastereomers (α -HBCD, β -HBCD and γ -HBCD). The concentration of HBCD in purge gas gradually increased with time during the initial 12 days, and then leveled off. There was a partitioning equilibrium of HBCD between gas phase and emission chamber internal surface, and an exponential function could well fit the

2017 年 7 月 11 日收稿 (Received: July 11, 2017).
* 国家自然科学基金 (21477125) 和国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (2015CB453100) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21477125) and the National Basic Research Program of China (973 Program, 2015CB453100).

* * 通讯联系人: Tel: 0411-84739565, E-mail: yyhelen@dlmu.ac.cn, hjzhang@dicp.ac.cn

Corresponding author: Tel: 0411-84739565, E-mail: yyhelen@dlmu.ac.cn, hjzhang@dicp.ac.cn

#共同第一作者, co-first author.

relationship between levels of HBCD adsorbed on the emission chamber internal surface and levels of HBCD in purge gas. The measured emission rate of HBCD from EPS foam was $246.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ at $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The simulation results of emission model indicated that HBCD emission was mainly controlled by material-gas partition coefficient K and convective mass-transfer coefficient h_m , whereas independent of material-phase diffusion coefficient D at $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Keywords: plastics, hexabromocyclododecane (HBCD), emission, model prediction.

六溴环十二烷(hexabromocyclododecane, HBCD)是一种常见的添加型阻燃剂,广泛应用于发泡聚苯乙烯泡沫(EPS)、挤塑聚苯乙烯泡沫(XPS)和高抗冲聚苯乙烯(HIPS)的生产^[1].由于HBCD的产量大,且具有高毒性、持久性、生物蓄积性和长距离迁移性等特点,引起环境科学届的高度关注^[2-4].2013年5月HBCD被增列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》附录A^[5],该公约规定在全球范围内限制HBCD的生产和使用,但赋予HBCD添加于EPS和XPS的商业使用限时豁免权.

因为HBCD具有半挥发性并以物理混合形式嵌入塑料材料,故塑料材料添加的HBCD在生产、使用和回收处理过程中会持续不断地释放到周边环境.明确HBCD从塑料材料中的释放机制,测量其释放速率并预测其环境释放行为,是描述其迁移转化和环境风险的先决条件.2012年,我们研究了聚苯乙烯泡沫在热切割过程中HBCD的释放,发现 $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热切割过程会导致聚苯乙烯泡沫中约0.2%的HBCD挥发释放^[6].但目前,尚缺乏在低温或日常温度条件下塑料材料中HBCD类释放机制的研究,其真实释放速率未见文献报道.目前,建筑材料中挥发性和半挥发性有机物(VOCs和SVOCs)的释放主要采用释放池法测定,商品化的装置有现场和实验室释放池(Field and Laboratory Emission Cell, FLEC)和微池热萃取仪(Micro-Chamber/Thermal Extractor, μ -CTE).Peder Wolkoff等设计研发的FLEC是一种不锈钢圆环形微池,有效直径为 150 mm ^[7-9],具有进气均匀、负载量大、操作简便等优点,广泛应用于建筑材料中VOCs的释放测定及释放模拟^[10-11].但因为FLEC不具有加热和控温功能,所以FLEC不适用于释放速率小且壁吸附严重的SVOCs的释放测定.英国MARKES公司生产的微池热萃取仪是由释放池、温度控制系统及气路控制系统组成的一体化设备,设备含有4—6个释放池,释放池最高可加热至 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$,可以通过加热吹扫使吸附于释放池壁的目标物脱附,进而实现捕集^[12].但微池热萃取仪的释放池尺寸较小,有效负载面积仅为 15.9 cm^2 ,且进气不均匀(仅有一个进气孔),因此微池热萃取仪更适合于研究和测定污染物的高温热释放行为.

为精确测定聚苯乙烯泡沫中HBCD在低温和常温条件下的微小释放速率,本研究研发了一种结合了FLEC和微池热萃取仪的结构设计优点的新型释放池装置.采用此装置测定了一种HBCD添加量较低的EPS泡沫板中HBCD在 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下的释放速率,并建立了HBCD挥发释放模型及释放速率估算方法.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 仪器、试剂和材料

仪器:高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪(HPLC-MS/MS, Thermo, USA),电子天平(JA-2003, China),超声仪(B5200S, BRANSON),旋转蒸发仪(Rotavapor R-205, Buchi),氮吹浓缩仪(Zymark, USA).

试剂:浓度均为 $50 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 α -HBCD、 β -HBCD和 γ -HBCD单标溶液(Wellington Laboratories Inc, Canada), D_{18} - β -HBCD(提取内标)和 ^{13}C - γ -HBCD(进样内标)(Wellington Laboratories Inc, Canada),甲醇和乙腈(质谱纯, Merck),醋酸铵(HPLC, J&K Scientific, China),纯化水(Millipore),正己烷和二氯甲烷(农残级, J. T. Baker, USA),硅胶(63— $100 \text{ }\mu\text{m}$, Sunchrom, Germany),无水硫酸钠(分析纯, 天津大茂),浓硫酸(优级纯, 天津科密欧).

材料:聚氨酯泡沫(PUF, 长度 100 mm , 直径 18 mm),购买于北京赛福莱博科技有限公司,用甲苯索氏抽提去除其中残留的有机污染物,铝箔纸密封保存待用;供试EPS泡沫板材(厚 48 mm),购买于大连

某建筑家居市场,其中 HBCD 添加量为 0.076%,将其切割成直径 110 mm、厚 23 mm 的圆柱体备用。

1.2 实验装置

释放池采用 304 型不锈钢制作,池体直径为 123 mm,高度为 53 mm.每个释放池可插入四根吸附棒(直径 3 mm、长 30 mm),吸附棒制作材质和粗糙度与释放池壁完全相同.如图 1 所示,室内空气经空气净化装置(PUF + 石英纤维滤膜)净化后由可调控流速的压缩空气泵驱动进入释放池,释放池前连接进气流量计控制气体流速,气体流经释放池内固定塑料材料的表面,挥发出的 HBCD 通过装有 PUF 的采样管捕集,尾气经气体流量计后排出.进气通道内气体(图 1 中 4-8)流经释放池壁夹层后通过内壁进气口(图 1 中 4-9)进入释放池腔内.每个释放池设有 8 个进气孔以确保进气均匀,释放池外缠绕着环状加热圈(图 1 中 4-4),电热耦放置于释放池外壁与加热带中间,由温度控制器控制加热温度.为保证释放池温度不受外部环境温度影响,释放池与加热圈外包裹保温层(图 1 中 4-3).每次采样前后检查进出气流量计和温度控制器数值,确保相对偏差小于 3%。

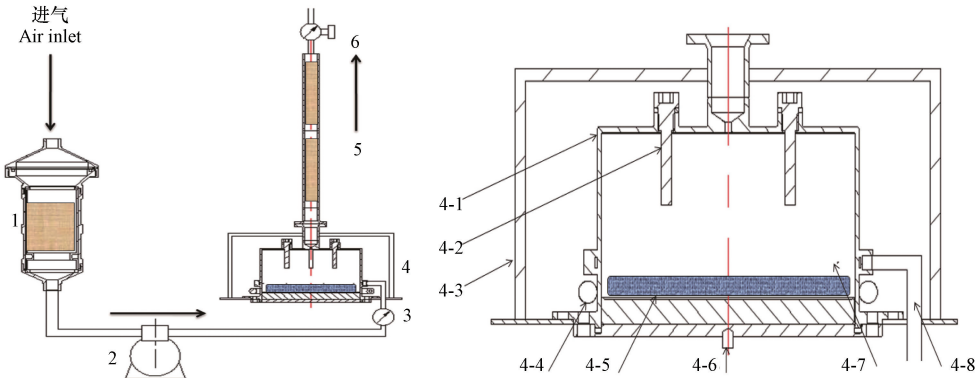


图 1 研发的测量材料中污染物释放速率的释放池装置结构示意图

(1 空气净化装置,2 气泵,3 进气流量计,4 释放池,5 装有 PUF 的采样管,6 出气流量计,4-1 释放池腔体,4-2 吸附棒,4-3 保温层,4-4 环状加热圈,4-5 供试材料,4-6 热电偶,4-7 进气孔,4-8 进气通道)

Fig.1 Schematic diagram of the developed emission chamber for measuring the emission rate of pollutants from materials

(1 Air purification unit,2 Air pump,3 Inlet flowmeter,4 Chamber,5 Sample tube with PUF,6 Air flowmeter,4-1 Chamber,4-2 Adsorption rod,4-3 Insulation layer,4-4 Heating ring,4-5 Test material,4-6 Thermocouple,4-7 Air inlet hole,4-8 Air Inlet channel)

该释放池系统满足建筑材料中半挥发性有机污染物释放测定标准 ISO 16000-25-2011 中关于测定装置的各项限制要求^[13].ISO 16000-25-2011 测定标准中规范了 A、B 两种释放微池,制作材料要求采用抛光或带有惰性涂层的不锈钢材质.本装置按照 B 型释放池(ϕ 123×53)尺寸要求,采用抛光的 304 型不锈钢加工制作,材料测试面积与释放内壁表面积比为 0.15;释放池温度偏差小于 0.5 ℃,前后流量计流量波动范围小于 3%,符合 ISO 16000-25-2011 测定标准中关于气密性、温控和流量系统的具体要求;此外,释放池进气经石英纤维滤膜过滤颗粒物,索氏抽提后的 PUF 去除气态污染物,3 次空白试验测定均无 HBCD 检出,说明整个系统进气洁净、无目标物污染,满足 ISO 16000-25—2011 中进气纯净度的相关标准。

1.3 试验方法

测定 EPS 泡沫板中 HBCD 在温度 60 ℃、空气流速 300 mL·min⁻¹ 的条件下的释放速率.试验设置两个平行释放测试和一个空白对照.供试 EPS 圆柱体底部及周边用铝箔纸包裹,尽量减少其扩散挥发,将其装入释放池底部,仅留新切割面暴露于释放池空气中.空白对照释放池内不放置 EPS 样品.采用 PUF 捕集释放在气相中的 HBCD,利用每个释放池内插入的四根不锈钢吸附棒评估 HBCD 在不锈钢释放池壁的吸附量。

试验共进行 21 d,采用包含 PUF 的采样管捕集释放池释放出的 HBCD.在释放测试试验开始后的第 1、3、5、8、12、16、21 d 进行采样,同时在第 1、3 和 21 d 对空白对照进行采样,每次采样持续时间为 24 h.采样后,将收集采样管中的 PUF 取出,密封保存,-20 ℃ 冷藏,待分析.每个释放池内插入的 4 根不锈钢

吸附棒,用来评估不锈钢释放池壁的吸附情况.吸附棒在试验前用正己烷/二氯甲烷混合液(1:1,V/V)超声3次.分别在第1、2和8 d各取出1根不锈钢吸附棒,并立即放入新的吸附棒,以确保释放池内平衡不被打破;第21 d试验结束时,取出最后1根吸附棒.取出的吸附棒立刻放入装有5 mL正己烷/二氯甲烷混合溶液(1:1,V/V)的样品瓶中,待分析.

1.4 样品分析

PUF中HBCD的提取:将PUF放入样品管后加入20 μL提取内标溶液后,加入正己烷/二氯甲烷混合溶液30 mL(1:1,V/V)超声提取5次,每次超声时间为10 min;超声提取结束后,用正己烷淋洗采样管3次,最后将淋洗液与超声提取液合并转移到烧瓶中,旋转蒸发至1—2 mL.

吸附棒表面吸附态HBCD的提取:将装有吸附棒的样品瓶中加入20 mL提取内标溶液后,加入正己烷/二氯甲烷混合溶液5 mL(1:1,V/V),超声提取3次,每次超声时间为10 min;用正己烷淋洗样品瓶3次,最后将淋洗液与超声提取液合并转移到烧瓶中,旋转蒸发至1—2 mL.

供试EPS泡沫板中HBCD的溶解:准确称量0.1 g EPS内部材料,完全溶解于20 mL二氯甲烷溶液中,取200 mL溶解液上柱净化后仪器分析.

净化:采用混合硅胶层析柱(从上到下依次为,无水硫酸钠7 g、中性硅胶1 g、酸性硅胶5 g、中性硅胶1 g、碱性硅胶3 g、中性硅胶1 g、无水硫酸钠2 g)进行净化处理;首先用30 mL正己烷活化层析柱,然后将旋蒸后的浓缩液置于柱头,用100 mL体积比为9:1的正己烷/二氯甲烷混合溶液淋洗,淋出液中不含有HBCD,作为弃液;最后用175 mL体积比为4:1的正己烷/二氯甲烷混合溶液洗脱,收集洗脱出液;旋转蒸发浓缩至大约1 mL,氮气吹干,最后加入20 mL回收率内标溶液,乙腈定容至100 mL,涡旋混匀,待仪器分析.

色谱条件:采用C₁₈液相色谱柱(2.1 × 150 mm,3.0 mm,大连中谱公司)进行分离,柱温为40 ℃;进样量为10 mL;流动相梯度洗脱程序见表1.

表 1 流动相梯度
Table 1 Gradients of the mobile phase

时间 Time/min	流速 Flow rate/(mL·min ⁻¹)	乙腈 Acetonitrile/%	甲醇 Methanol/%	水 Water/%
0	250	55	20	25
12	250	70	20	10
12.2	250	100	0	0
20	250	100	0	0
20.2	250	55	20	25
29.5	250	55	20	25

质谱条件:离子源为ESI⁻;采用SIM扫描分子离子数为640.6 [M-H]⁻,锥孔电压为15 V,电喷雾电压为3000 V,毛细管温度为230 ℃,喷雾温度为320 ℃,鞘气压力为28 psi,辅助气压力为5 psi.

在上述色谱条件下,配制一系列HBCD总浓度分别为1、5、10、20、25和50 ng·mL⁻¹的标准工作溶液,经过液相色谱质谱分离后α-HBCD、β-HBCD、γ-HBCD的保留时间分别为8.61、9.41、11.09 min.标准曲线线性相关系数均大于0.997.采用内标法进行定量,D₁₈-β-HBCD提取内标回收率为89.1%—113.3%,以5次平行空白加标实验的3倍信噪比(S/N ≥ 3)计算出HBCD的3种同分异构体的仪器检出限分别为0.6、0.3、0.5 ng·mL⁻¹,以10倍的信噪比(S/N ≥ 10)分别计算出3种同分异构体HBCD的定量限是2、1、1.7 ng·mL⁻¹.方法定量限(MDL)分别为0.28、0.14、0.23 ng·m⁻³,相对标准偏差小于5%,满足实际定量分析要求.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 HBCD 释放量的测定

由于壁吸附现象的存在,试验起始时EPS泡沫板释放的HBCD大量地附着在释放池内壁,因而被

PUF 捕集的气相 HBCD 的量相对较少.随着累积释放量的不断增加,释放池内壁吸附的 HBCD 量逐渐增加;最终 HBCD 在壁上的吸附速率与脱附速率相等,达到吸附脱附平衡;此时,PUF 捕集的气相 HBCD 的量即为 EPS 释放出的 HBCD 的量.根据特定时间段内 PUF 捕集的 HBCD 量及吹扫气体流速,计算出单位时间内 HBCD 在吹扫气体内的平均浓度,结果如图 2 所示.

图 2 显示的是两次重复释放速率测定试验的平均结果,HBCD 在吹扫气体中的浓度在前 12 d 逐渐增加,第 12 d 后 HBCD 在吹扫气体中的浓度稳定在一定范围,可以认为此时 HBCD 在释放池内壁已经达到吸附脱附平衡.将第 16 和 21 d 测定的 HBCD 在吹扫气体中的浓度的平均值作为 HBCD 的稳定释放水平,获得的 HBCD 稳定释放水平为 $5.53 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$.根据 HBCD 稳定释放水平、吹扫气体流速、采样时间和供试 EPS 表面积,计算出 EPS 泡沫板释放 HBCD 的平均速率为 $246.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$.流经空白对照释放池的吹扫气体中 HBCD 的浓度水平极低,接近于 MDL 值,空气净化装置几乎完全去除了空气中的 HBCD.

在所有吹扫气体中 γ -HBCD 是浓度最高的 HBCD 对映体,其次为 β -HBCD, α -HBCD 的浓度最低.当 HBCD 在释放池内壁接近或达到吸附脱附平衡后(第 12 d 及以后),吹扫气体中 α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 的 3 种对映体的比例大约为 2.7:1:5.9,与 EPS 泡沫板中 HBCD 的 3 种对映体的比率 2.8:1:6.4 非常接近.此结果说明,HBCD 从 EPS 泡沫板表面的释放行为并不存在明显的对映体差异.

采用吸附棒评估 HBCD 在释放池内壁的吸附情况,插入的吸附棒吸附面积是释放池内表面积的 2%.通过定期取出和安插吸附棒,测定其吸附的 HBCD 量,假设 HBCD 在释放池内壁的吸附是均匀的,释放池内壁 HBCD 的吸附水平便可通过吸附棒表面的 HBCD 吸附量估算出.如图 3 所示,HBCD 在释放池壁内壁的吸附水平与 HBCD 在吹扫气体中的平均浓度水平呈极显著($P < 0.01$)指数函数相关,指数方程为 $y = 2.971e^{0.439x}$.此结果说明,HBCD 在吹扫气体和释放池内壁间存在分配平衡,且此吸附符合 III 型等温线.符合 III 型吸附等温线意味着释放池内壁和 HBCD 之间的作用力相当弱^[14].

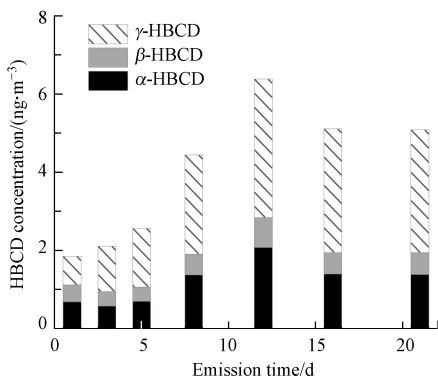


图 2 释放池中发泡聚苯乙烯泡沫板释放的 HBCD 在吹扫气体中的平均浓度

Fig.2 Average concentrations of HBCD in the purge gases flowing through the emission chambers containing expanded polystyrene foam plank

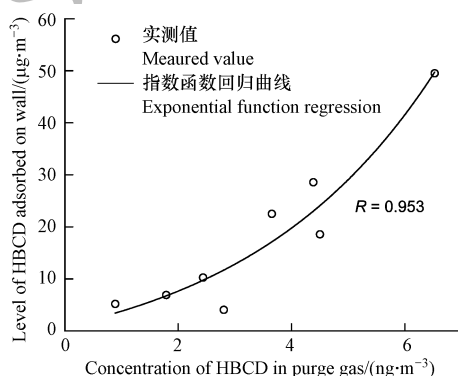


图 3 HBCD 在释放池壁内壁的负载水平与其在吹扫气体中平均浓度的相关关系

Fig.3 Correlation between the levels of HBCD adsorbed on emission chamber wall and the average concentrations of HBCD in purge gases

2.2 HBCD 挥发释放模型及释放速率估算方法

EPS 泡沫板中 HBCD 释放的过程如图 4 所示.材料中 HBCD 挥发释放主要由材料内部扩散、材料表面和气相两相分配、及材料表面的对流传质这 3 个过程控制^[11,15-16].由于进气经滤膜过滤,故不考虑气粒分配因素.

HBCD 在材料内部扩散满足菲克第二定律,即

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

其中, t 是时间, D 为 HBCD 在材料内部扩散系数, x 代表材料的不同位置(以材料底部为基准), $C(x,t)$ 是材料附内部 x 处的 HBCD 的浓度.假设材料内部 HBCD 浓度均匀,则

$$C(x,t) = C_0 \text{ 当 } 0 \leq x \leq b \quad (2)$$

其中, b 是材料厚度, C_0 是起初材料中 HBCD 的含量.

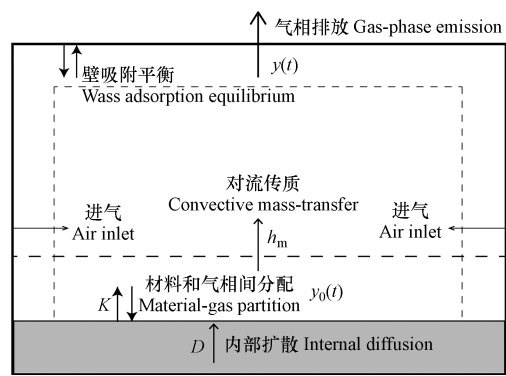


图 4 释放池内发泡聚苯乙烯泡沫(EPS)释放 HBCD 的过程示意图
 D 材料内部扩散系数, K 材料-气相分配系数, h_m 对流传质系数, $y(t)$ HBCD 在吹扫气体中浓度, $y_0(t)$ 材料表面 HBCD 的气相浓度
Fig.4 Schematic representation of HBCD emission from the expanded polystyrene foam in emission chamber
 D : material-phase diffusion coefficient; K : material-gas partition coefficient; h_m : convective mass-transfer coefficient;
 $y(t)$: concentration of HBCD in purge gas; $y_0(t)$: concentration of HBCD in the gas adjacent to material surface

因为材料被放置于不渗透的不锈钢托盘上,故材料底部边界条件为:

$$-\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}=0, t>0, x=0 \tag{3}$$

而材料表面边界条件为:

$$-D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}=h_m(y_0(t)-y(t)), \text{ 当 } t>0, x=b \text{ 时} \tag{4}$$

其中, h_m 是对流传质系数, $y_0(t)$ 是在材料表面 HBCD 的气相浓度, $y(t)$ 是释放池内 HBCD 在吹扫气体中的浓度.由材料表面和气相之间的分配平衡关系得

$$C(x,t)=Ky_0(t), \text{ 当 } t>0, x=b \text{ 时} \tag{5}$$

其中, K 是材料和气相之间的分配系数.假设释放池内壁 HBCD 吸附量与气相浓度满足线性关系,即

$$q=K_s y(t) \tag{6}$$

其中, q 为 HBCD 在内壁上的单位面积吸附量, K_s 为吸附系数.

根据上述方程与释放池内 HBCD 质量平衡关系得:

$$\frac{\partial y(t)}{\partial t}=-\frac{A_i K_s}{V}\frac{\partial y(t)}{\partial t}-\frac{AD}{V}\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}-Ny(t) \tag{7}$$

其中, A_i 为内壁表面积 $3.24\times10^{-2}\text{ m}^2$; V 为释放池体积 $6.29\times10^{-3}\text{ m}^3$; A 为材料表面积 $9.70\times10^{-3}\text{ m}^2$; N 为空气交换速率 $7.95\times10^{-3}\text{ s}^{-1}$.

在材料内部扩散系数 D , 材料-气相分配系数 K 和对流传质系数 h_m 已知条件下,上述数学模型可通过有限差分法进行数值求解^[16].先将方程(1)离散化,结合边界条件(公式 5)及释放池内质量平衡关系(公式 7)得到目标矩阵.为了保证稳定性,采用隐格式法离散和构建矩阵;接着将目标矩阵转化成对角矩阵,最终对方程求解.

在方程求解过程中发现,模型对材料-气相分配系数 K 和对流传质系数 h_m 的变化较为敏感,而基本不受内部扩散系数 D 值的影响.这说明 EPS 泡沫板中 HBCD 释放主要受外部条件控制,而不受内部扩散过程影响.利用上述模型采用 Levenberg-Marquardt 非线性最小二乘法对两次重复试验获得的 HBCD 在吹扫气体中的平均浓度值进行拟合,拟合结果如图 5 所示.求解获得的 K 和 h_m 分别为 2.53×10^9 和 0.0115.试验释放趋势与模型拟合趋势基本一致,模型预测的 HBCD 在吹扫气体中的浓度与实测浓度呈极显著($P<0.01$)相关,证明了本研究构建模型的有效性和可靠性.

模型预测 60℃ 条件下供试 EPS 泡沫板(HBCD 添加量: $0.76\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 中 HBCD 的释放速率为 $240.2\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,接近实测释放速率值 $246.5\text{ ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$.按实测 HBCD 释放速率计算,在 60℃ 条件下, EPS 泡沫板中 HBCD 一年累积挥发释放量约占 EPS 泡沫板中 HBCD 总含量的 0.03%.在自然界中, EPS

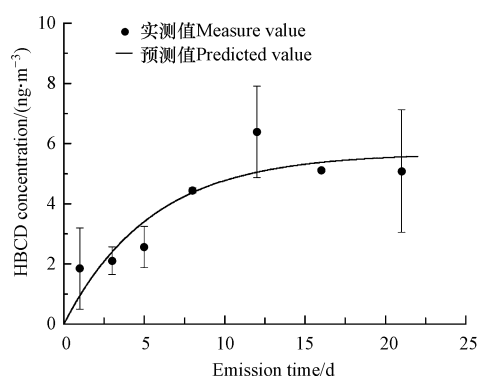


图5 释放模型预测的 HBCD 在吹扫气体中的浓度及实测浓度

Fig.5 Predicted concentrations of HBCD in purge gases by emission model and the measured values

泡沫板达到 60 ℃ 高温仅发生在高温暴晒天气,绝大多数时间 EPS 泡沫板处于低于 40 ℃ 的常温条件下,因此,在常温条件下 EPS 泡沫板中 HBCD 的年度累积释放量应低于 0.03%。聚苯乙烯泡沫中 HBCD 在常温条件下的实际释放速率仍有待于进一步准确测量。

3 结论 (Conclusion)

由于 SVOCs 的释放量少、难测定、实验室环境中普遍存在污染等原因,目前尚缺乏建筑材料中 SVOCs 类释放机制的研究,其真实释放速率未见文献报道。本文建立了一种适用于测定建筑材料中 HBCD 释放速率的方法,明确了其在 60 ℃ 条件下的释放特征。在此温度条件下, EPS 泡沫板中 HBCD 的

释放行为基本不受内部扩散控制,释放速率为 $246.5 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,根据此释放速率估算在 60 ℃ 条件下 EPS 泡沫板中 HBCD 一年累积挥发释放量约占 EPS 泡沫板中 HBCD 总含量的 0.03%。此方法实现了对 SVOCs 微小释放速率的准确测定,适用于其他温度及建筑材料中 SVOCs 类释放的测定,为建筑材料中 SVOCs 释放的人体暴露以及标准测定方法的制定提供理论依据和实验基础。

参考文献 (References)

- [1] The United Nations Environment Programme (UNEP). Stockholm convention on persistent organic pollutants [EB/OL]. [2017-9-30]. <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs/tabid/2509/Default.aspx>
- [2] YI S, LIU J G, JIN J, et al. Assessment of the occupational and environmental risks of hexabromocyclododecane (HBCD) in China [J]. Chemosphere, 2016, 150: 431-437.
- [3] ZHANG J, WILLIAMS T D, ABDALLAH M A, et al. Transcriptomic and metabolomic approaches to investigate the molecular responses of human cell lines exposed to the flame retardant hexabromocyclododecane (HBCD) [J]. Toxicology in Vitro, 2015, 29(8): 2116-2123.
- [4] BARGHI M, SHIN E S, SON M H, et al. Hexabromocyclododecane (HBCD) in the Korean food basket and estimation of dietary exposure [J]. Environmental Pollution, 2016, 213: 268-277.
- [5] United National Environment Program. Proposal to list hexabromocyclododecane in Annex A to Convention (UNEP/POPs/POPRC.5/INF/16) [C]. Persistent Organic Pollutants Review Committee Fifth meeting, Geneva, 12-16 October 2009.
- [6] ZHANG H, KUO Y Y, GERECKE A C, et al. Co-release of hexabromocyclododecane (HBCD) and nano- and microparticles from thermal cutting of polystyrene foams [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(20): 10990-10996.
- [7] UHDE E, BORGSCHULTE A, SALTHAMMER T. Characterization of the field and laboratory emission cell-FLEC: Flow field and air velocities [J]. Atmospheric Environment, 1998, 32(4): 773-781.
- [8] KLENO J G, CLAUSEN P A, WESCHLER C J, et al. Determination of ozone removal rates by selected building products using the FLEC emission cell [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(12): 2548-2553.
- [9] CLAUSEN P A, HANSEN V, GUNNARSEN L, et al. Emission of di-2-ethylhexyl phthalate from PVC flooring into air and uptake in dust: Emission and sorption experiments in FLEC and CLIMPAQ [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(9): 2531-2537.
- [10] JENSEN B, WOLKOFF P, WILKINS C K, et al. Characterization of linoleum.1. measurement of volatile organic-compounds by use of the field and laboratory emission cell, flec [J]. Indoor Air, 1995, 5(1): 38-43.
- [11] COX S S, LITTLE J C, HODGSON A T. Predicting the emission rate of volatile organic compounds from vinyl flooring [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(4): 709-714.
- [12] SCHRIPP T, NACHTWEY B, TOELKE J, et al. A microscale device for measuring emissions from materials for indoor use [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387(5): 1907-1919.
- [13] ISO 16000-25-2011. Indoor air-part 25: Determination of the emission of semi-volatile organic compounds by building products - Micro-chamber method, 2011 [S].
- [14] 何余生, 李忠, 奚红霞, 等. 气固吸附等温线的研究进展 [J]. 离子交换与吸附, 2004, 20(4): 376-384.
HE Y S, LI Z, XI H X, et al. The research progress of gas-solid adsorption isotherm [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2004, 20(4): 376-384 (in Chinese).
- [15] XU Y, LITTLE J C. Predicting emissions of SVOCs from polymeric materials and their interaction with airborne particles [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(2): 456-461.
- [16] LI F, NIU J L. An inverse technique to determine volatile organic compounds diffusion and partition coefficients in dry building material [J]. Heat and Mass Transfer, 2005, 41(9): 834-842.