

论著 DOI: 10.16369/j.oher.issn.1007-1326.2023.03.020

· 实验研究 ·

变电站典型可燃物燃烧释放烟尘粒径分布、 微观形貌与水溶性离子组成研究

李佳敏¹, 高阳¹, 江世雄², 翁孙贤², 吴水平¹

1. 厦门大学环境与生态学院, 福建 厦门 361102;

2. 国网福建省电力有限公司电力科学研究院, 福建 福州 350003

摘要:目的 开展可燃物燃烧烟尘颗粒的粒径分布、微观形貌与组成特征研究, 全面了解火灾烟尘信息。方法 收集变电站火灾燃烧现场的电缆外护套、橡胶轮胎、电线绝缘层、绝缘纸板、变压器油和火灾残留油, 通过燃烧模拟实验, 采用颗粒物分级采样器收集燃烧释放的烟尘颗粒, 分析不同烟尘的粒径分布特征及其在人体呼吸道不同沉积部位的分布情况。通过对比不同粒径烟尘的扫描电镜图像, 了解不同粒径颗粒的微观形貌与典型粒子的元素组成。结果 基于离子色谱分析, Cl⁻排放因子为 0.089 2 ~ 1.207 2 μg/g, 占水溶性离子的 57.3% ~ 67.9%, 且与其粒径分布特征在固、液燃烧物之间存在不同。结论 不同的燃烧物释放的烟尘均以粒径 < 0.25 μm 的颗粒为主, 且 Cl⁻排放因子存在差异, 这些差异可作为烟尘来源及火灾现场人群呼吸暴露评价的依据。

关键词: 变电站; 燃烧烟尘; 粒径分布; 扫描电镜; 呼吸道沉降; 生成机制; 微观形貌; 水溶性离子

中图分类号: R134; X961 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-1326(2023)03-0359-07

引用: 李佳敏, 高阳, 江世雄, 等. 变电站典型可燃物燃烧释放烟尘粒径分布、微观形貌与水溶性离子组成研究[J]. 职业卫生与应急救援, 2023, 41(3): 359-365.

Study on particle size distribution, microstructure, and water-soluble ion composition of smoke released by typical combustibles in substations

LI Jiamin¹, GAO Yang¹, JIANG Shixiong², WENG Sunxian², WU Shuiping¹ (1. College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361102, China; 2. Electric Power Research Institute, State Grid Fujian Electric Power Co. Ltd., Fuzhou, Fujian 350003, China)

Abstract: Objective To carry out research on the particle size distribution, micro-morphology, and composition characteristics of combustible combustion smoke particles, and comprehensively understand the smoke information of fires. **Methods** The cable outer sheath, rubber tires, wire insulation layer, insulating cardboard, transformer oil, and fire residue oil at the combustion site of the substation fire were collected. Through combustion simulation experiments, use a particle matter classification sampler to collect the smoke particles released by combustion and analyze the particle size distribution characteristics of different smoke particles and their distribution in different deposition sites of the human respiratory tract. By comparing the scanning electron microscope images of different particle sizes of smoke dust, the micro-morphology and elemental composition of different particle sizes were surveyed. **Results** Based on ion chromatography analysis, Cl⁻ emission factor was 0.089 2-1.207 2 μg/g, accounting for 57.3%-67.9% of water-soluble ions, and there were differences in its particle size distribution characteristics between solid and liquid combustibles. **Conclusions** The smoke particles released by different combustibles were mainly particles with a diameter less than 0.25 μm, and there were differences in Cl⁻ emission factors. These differences could be used as the basis for evaluating the source of smoke dust and respiratory exposure assessment of personnel at fire scenes.

Keywords: substation; combustion smoke; particle size distribution; scanning electron microscopy; respiratory tract deposition; generation mechanism; micro-morphology; water-soluble ion

消防员在训练、消防工作中承受着远高于常人

的风险,面临的职业健康损害、长期健康损伤与心理压力也越来越大^[1-3]。尽管消防员的个人防护装备有很大提升,但消防员因职业因素罹患癌症的风险比普通人高9%,癌症已成为消防员死亡的主要原因之一^[4]。通常情况下,消防员佩戴的自给式呼吸

基金项目: 国家电网公司总部科技项目“变电站电气设备火灾环境风险评估及污染防治关键技术研究”(5213042000P)

作者简介: 李佳敏(1999—),女,硕士研究生在读

通信作者: 吴水平,教授, E-mail: wsp@xmu.edu.cn

器 (self-contained breathing apparatus, SCBA) 可使得对 CO 和致癌物的暴露量降至最低, 但消防员在火场烟尘减退的清理阶段常常取下 SCBA, 而该阶段可燃物处于阴燃阶段, 火场中残留的有毒烟气可能是消防员呼吸暴露风险的主要来源。Gainey 等^[5]基于小鼠模型研究了火场清理阶段的有害物质暴露情况, 认为消防员处于无呼吸保护的无呼吸环境中罹患肺部疾病的风险增加。与消防员相比, 火灾调查人员尽管没有参与灭火, 但在工作中没有佩戴 SCBA, 火场残存的有毒烟气不仅可通过呼吸道进入人体, 也使得火灾调查人员经皮肤接触的暴露风险增大, 增加其罹患呼吸道疾病、皮肤病和癌症的风险^[6]。消防员和火灾调查人员经呼吸途径的暴露风险, 受烟尘颗粒大小及组成的影响。一般情况下, 粒径 $> 10 \mu\text{m}$ 的粗颗粒主要滞留于鼻腔和口腔, $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的颗粒主要沉积于咽喉部, $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 的颗粒一般可到达下呼吸道, 而 $< 1 \mu\text{m}$ 的颗粒能进入细支气管和肺泡, 不过大部分会随着呼气而呼出体外^[7]。尽管如此, 细颗粒由于比表面大, 能吸附更多的重金属和有机污染物, 且负载的金属元素具有更高的溶解度, 具有更高的生物可利用性, 而使得对人体的毒性进一步增强^[8-10]。同时, 相比于粗颗粒, 细颗粒在大气中停留时间长, 能传输到更远的距离而扩大了火灾烟尘的影响范围。了解火灾烟尘粒径分布及化学组成, 有助于进一步研究其对人体的潜在健康影响。

黄超^[11]选用各种易燃物进行燃烧实验, 观察灰烬颗粒的微观形貌, 据其差异来推定火灾原因; 鄂大志等^[12]对木材、化纤织物、聚氯乙烯制品 (polyvinyl chloride, PVC)、聚氨酯泡沫等燃烧产生的烟尘沉积物进行透射电镜分析, 发现木材燃烧烟尘中存在较大尺寸的碎片, 而聚合物燃烧烟尘呈分散的链状、簇状、絮状和树枝状凝团存在, 且元素组成也有一定的差异性, 可用于可燃材料的燃烧时序分析。宗若雯等^[13]发现汽油、聚苯乙烯颗粒、ABS (acrylonitrile butadiene styrene plastic) 颗粒等燃烧烟尘尽管都以团簇状的形式存在, 但颗粒的形状因子、面积周长比和多环芳烃组成都存在一定的区别。变压器油和电缆护套是变电站两种主要的可燃物, 其中变压器油在使用过程中因受到金属容器的影响而被沾污, 电缆护套在生产过程中为增加阻燃性、稳定性、低烟等性能而融入一定量的无机添加剂, 导致两者燃烧释放的烟尘中也残留一定浓度的无机元素。研究表明, 烟尘颗粒中含有的金属元素如 Fe、Mn、Ti、Co 等能增加活性氧介导的 DNA 损伤^[14]。在高温燃烧时, 不挥发元素滞留于较粗的灰烬颗粒表面, 而易挥发

元素则经挥发-冷凝过程而吸附于已有细颗粒表面, 从而导致不同元素的粒径分布出现差异。Rhodes 等^[15]针对尼龙和聚丙烯的燃烧模拟显示, 燃烧物中添加阻燃剂和纳米黏土, 能增加粒径介于 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 烟尘粒子的释放量, 且粒径分布特征也发生改变。这些研究表明, 烟尘微观形貌与组成特征的分析, 还可用于识别烟尘来源和燃烧条件。

本研究基于直接燃烧的试验方法, 对变电站可燃物如变压器油、变压器火灾残留油、电缆外护套、电线绝缘层和绝缘纸板等燃烧释放烟尘分粒级收集, 同时增加橡胶轮胎的燃烧试验作为聚合物对比研究; 分析不同粒级颗粒的微观形貌和水溶性离子组成, 并探讨影响其差异特征的原因。

1 实验部分

1.1 燃烧试验

选择橡胶轮胎 (165/70R13c88/86s)、电缆外护套 (ZC-YJV22-0.6/1KV-4240+1120)、电线绝缘层 (300/500 V)、绝缘纸板 (T4 型号, 西德宝)、变压器油 (克拉玛依 DB-25 号) 和变压器火灾残留油 (因混入大量烟尘颗粒而呈黑色) 置于封闭箱体内, 进行直接点燃的燃烧试验, 燃烧量均定为 1.0 g。变压器油和火灾残留油置于铝箔托盘内点燃, 而其他可燃物切割成条带状, 采用垂直悬挂的方式点燃 (见图 1)。燃烧烟尘收集采用 MOUDI 分级采样器 (M131, 100 L/min, MSP 公司), 采样切割器第 1 ~ 8 级对应的颗粒空气动力学粒径分别为 $> 16.0 \mu\text{m}$ (进气口)、 $10.0 \sim 16.0 \mu\text{m}$ 、 $2.5 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 、 $1.4 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 、 $1.0 \sim 1.4 \mu\text{m}$ 、 $0.44 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、 $0.25 \sim 0.44 \mu\text{m}$ 和 $< 0.25 \mu\text{m}$ 。第 1 ~ 7 级使用聚碳酸酯滤膜 (直径 75 mm, 孔径 $2.0 \mu\text{m}$, Whatman), 不同粒径颗粒因惯性差异而以撞击方式收集于不同级的滤膜上, 第 8 级采用石英滤膜 (直径 90 mm, Tissuquartz 2500QAT-UP, Pallflex), 气体穿透滤膜而颗粒被截留。燃烧试验前, 开启抽气泵, 对箱体净化 30 min; 可燃物点燃后, 持续采集 40 min。根据采样前后滤膜质量差和可燃物燃烧量, 计算不同粒径烟尘颗粒的排放因子 (单位: mg/g)。由于烟尘颗粒主要集中于 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的粒径段, 计算其排放因子的标准偏差偏小, 介于 0.9% ~ 12%; 而 $> 2.5 \mu\text{m}$ 粒径段的标准偏差较大, 介于 21% ~ 75%, 基本呈现随烟尘量增大而减小的趋势。粗粒径烟尘颗粒质量小, 可能受称量误差的相对影响大, 导致其平行性变差。

1.2 样品处理与分析

剪取 1/4 张滤膜, 置于聚丙烯 (polypropylene,

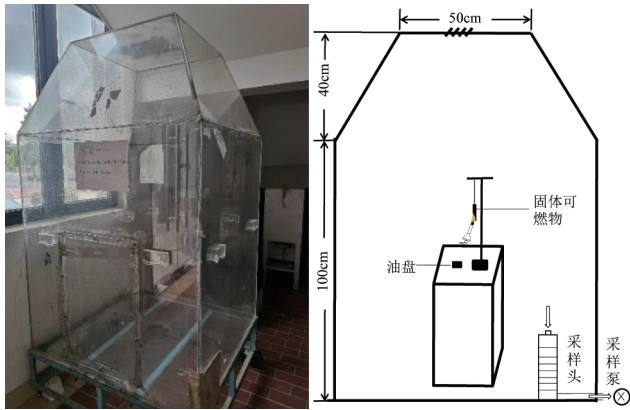


图1 燃烧试验装置及示意图

PP)管中,加 15 mL 的 Milli-Q 水浸泡过夜,再超声萃取 30 min,用 0.22 μm 的水相针式过滤器(聚醚砜)过滤,定容至 25 mL。用离子色谱仪(Thermo ICS-1100)对水溶性离子 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、Ca²⁺和 K⁺进行定量分析。阴离子色谱柱(Dionex IonPac™ AS19)的淋洗液为 20 mmol/L KOH 水溶液,阳离子色谱柱(Dionex IonPac™ CS12A)的淋洗液为 20 mmol/L 甲烷磺酸水溶液。采用阳离子混合标液(O2SI-160783-01-01,上海安谱)和阴离子混合标液(O2SI-160761-01-01,上海安谱)制作标准曲线。每批样品处理过程中,同步进行流程空白及空白加标测试。阴离子空白检出浓度低于 0.01 mg/L,阳离子检出浓度低于 0.04 mg/L,空白加标回收率介于 90.1%(Ca²⁺)~109.6%(SO₄²⁻)。空白加标重复测试的相对标准偏差(RSD)介于 0.12%(NH₄⁺)~4.20%(NO₃⁻)。最后结果经空白和回收率校正,计算得到不同离子的排放因子。

裁剪一小块载有烟尘颗粒的 PC 膜或石英滤膜,有尘一面朝上完全粘贴在导电胶上,进行喷铂处理。溅射仪(JFC-1600,日本电子公司)的喷镀电流设为 40 mA,喷镀时间为 60 s,喷镀厚度约为 20 nm。喷铂处理后,利用热场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope,FESEM,SU-70,日本日立)观察烟尘微观形貌,扫描电镜电子枪的加速电压设为 20 kV。首先在较低放大倍数(2 000×)下找到烟尘颗粒群,然后再选择颗粒群的局部进行放大(5 000×和 15 000×)和拍摄。另外,选择具有代表性的 FESEM 图像,对矿物晶体和碳烟粒子进行能谱分析,确定主要元素原子含量的相对组成。

1.3 烟尘颗粒在呼吸道的沉积分布

大气颗粒物经呼吸途径进入人体的暴露量受环境浓度和呼吸道内沉积率的双重影响,而沉积率又受粒径大小、呼吸流量、呼吸道结构、温度和湿度

等因素影响。不同粒径的颗粒物在呼吸道的沉积部位及沉积率都不同,国际放射防护委员会(International Commission on Radiological Protection, ICRP)提出的人呼吸道模型^[16],将颗粒在呼吸道的沉积率按照头部、气管-支气管和肺泡 3 个区域分别进行估算:

$$DF_{HA,i} = \left(0.5 + \frac{0.5}{1 + 0.00076 \times D_{p,i}^{2B}} \right) \times \left(\frac{1}{1 + \exp(6.84 + 1.183 \times \ln D_{p,i})} + \frac{1}{1 + \exp(0.924 - 1.885 \times \ln D_{p,i})} \right) \quad (1)$$

$$DF_{TB,i} = \frac{0.00352}{D_{p,i}} \times \left(\exp(-0.234 \times (\ln D_{p,i} + 3.40)^2) + 63.9 \times \exp(-0.819 \times (\ln D_{p,i} - 1.61)^2) \right) \quad (2)$$

$$DF_{AR,i} = \frac{0.0155}{D_{p,i}} \times \left(\exp(-0.416 \times (\ln D_{p,i} + 2.84)^2) + 19.11 \times \exp(-0.482 \times (\ln D_{p,i} - 1.362)^2) \right) \quad (3)$$

其中, $D_{p,i}$ 是第 i 个粒径段颗粒的几何均值粒径, $DF_{HA,i}$ 、 $DF_{TB,i}$ 和 $DF_{AR,i}$ 分别为头部、气管-支气管和肺泡三个区域的沉积率。图 2 为呼吸道 3 个区域烟尘颗粒沉积率及总沉积率随粒径的分布,可知总沉积率的最小和最大值分别位于 0.2 ~ 0.3 μm 和 5 ~ 6 μm 处。结合模拟燃烧烟尘的粒径分布与 ICRP 模型的沉积率分布,可估算出烟尘在呼吸道的头部、气管-支气管和肺泡 3 个区域的沉积贡献^[16]。

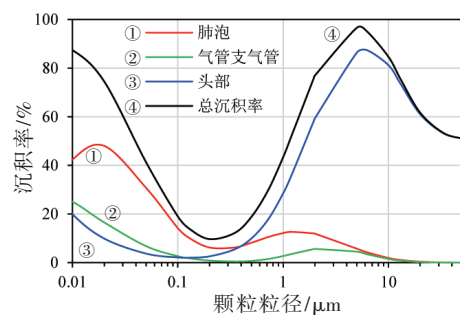


图2 基于 ICRP 模型估算的颗粒在呼吸道不同部位沉积率

2 结果与讨论

2.1 烟尘粒径分布及在呼吸道的沉积分布

根据滤膜采样前后质量差值,获得燃烧排放烟尘的质量,与燃烧物实际燃烧量之比即得到烟尘的排放因子。结果显示,绝缘纸板燃烧烟尘的排放因子(0.91 mg/g)远小于其他可燃物(39.2 ~ 70.6 mg/g),但都以 < 1 μm 的烟尘粒子占绝对优势,该粒径范

围的颗粒对总烟尘量的贡献介于 80.3% ~ 91.0% (以排放因子占比计), 其中又以 $< 0.25 \mu\text{m}$ 的颗粒占比最多, 其对总烟尘量的贡献为 53.0% ~ 70.2%。由于亚微米粒子可进入人体呼吸道深部, 且可能富集更多的有毒成分, 在评估消防员和火灾调查人员对火灾烟尘呼吸暴露风险时应重点关注亚微米粒子。

为进一步比较不同可燃物燃烧烟尘的粒径分布特征, 以颗粒物粒径为横坐标、单位粒径段对应的排放因子变化量 ($dEF/d\log D_p$) 为纵坐标作图 (见图 3) ($dEF/d\log D_p$ 值为排放因子的值, 样本量为 3), 由于绝缘纸板燃烧烟尘排放因子太小, $\times 50$ 倍以增强其可比性。火灾残留的变压器油燃烧烟尘的排放因子略低于变压器油, 可能与火灾残留油中混入了一定量杂质 (如水分、烟尘) 有关, 但两者都呈现相似的双模态分布 (峰值粒径段为 $0.25 \sim 0.44 \mu\text{m}$ 和 $1.0 \sim 1.4 \mu\text{m}$)。电缆外护套与电线绝缘层燃烧烟尘的排放因子和粒径分布都很接近, 可能与这两种

可燃物具有相似的组成成分 (都以 PVC 作为绝缘材料) 有关。橡胶轮胎和绝缘纸板燃烧排放烟尘虽然也都呈现双模态分布, 但 $0.25 \sim 0.44 \mu\text{m}$ 粒径段的峰值相比于其他样品更为突出, 可能与燃烧物的性质不同有关。结合呼吸道内颗粒沉积分布的 ICRP 模型, 估算得到烟尘颗粒在肺泡区域的沉积量占比最大 (51.6% ~ 62.0%), 其次为头部 (24.4% ~ 36.6%), 而在气管-支气管沉积最少 (11.8% ~ 13.6%)。李福生等^[17]基于人体上呼吸道内颗粒沉积试验发现, 当呼吸流量从 30 L/min 提高至 60 L/min 时, 更多的气溶胶在气道内发生沉积, 可能是呼吸流量增大使得颗粒的惯性碰撞增多所致。消防员和火灾调查人员在火灾现场工作时, 呼吸流量相较平时增大, 因此暴露于火灾烟尘中所导致的伤害也更大。消防员和火灾调查人员佩戴个人防护装备应贯穿于灭火救援的全过程。

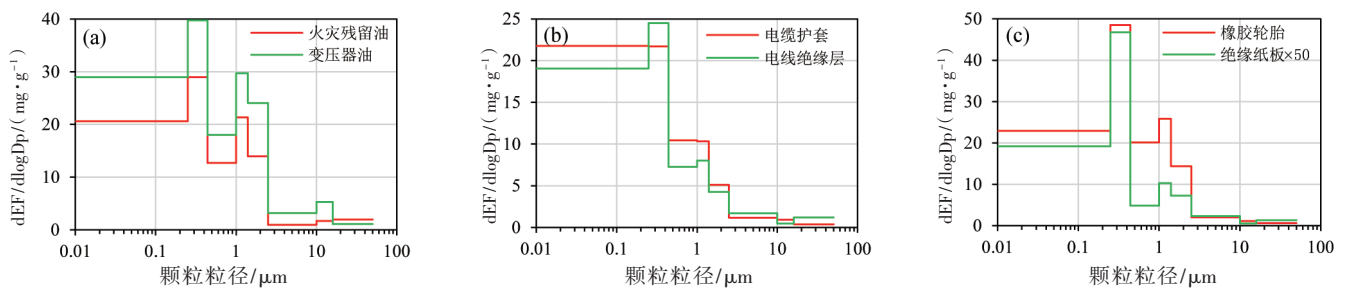


图 3 不同可燃物燃烧释放烟尘排放因子的粒径分布

2.2 微观形貌

扫描电镜可用于研究颗粒的微观形貌, 了解不同颗粒大小与形状, 识别球形碳烟颗粒的聚集程度。利用扫描电镜分别选取 2 000、5 000 和 15 000 倍的放大倍数, 拍摄获取滤膜上烟尘颗粒在不同放大倍数下的微观形貌图像。其中, 2 000 倍放大倍数下的微观图像不能清晰辨识颗粒群中不同混杂颗粒的外观, 5 000 倍放大倍数下的微观图像能明显区分链状和团簇状碳烟粒子集合体的分布形态, 15 000 倍放大倍数下的微观图像能清晰看到粒径更小的球形碳烟粒子, 可用于估测球形粒子的投影直径。

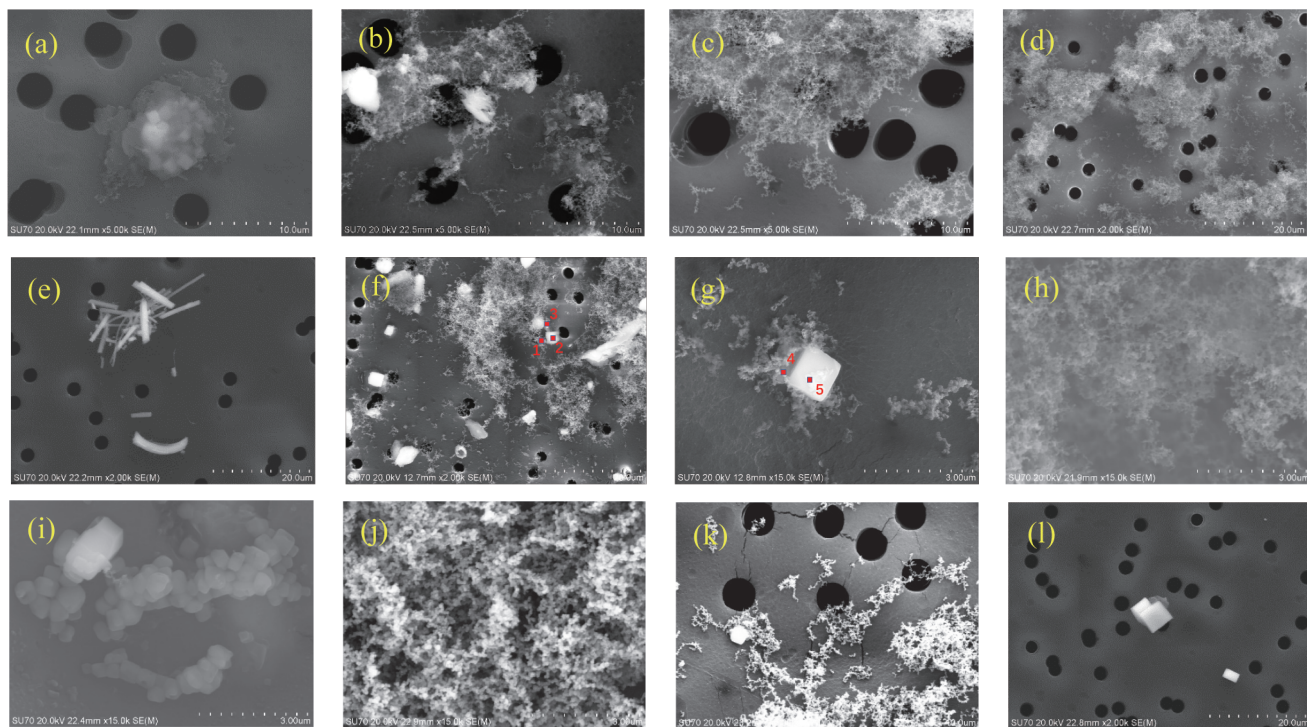
整体而言, 第 1 ~ 4 级 (对应空气动力学直径 $> 1.4 \mu\text{m}$) 滤膜上的颗粒混杂程度高, 既有碳烟粒子集合体, 也有规则和不规则矿物晶体, 且不同燃烧物燃烧产生烟尘的形貌差异显著; 而第 5 ~ 8 级 (空气动力学直径 $< 1.4 \mu\text{m}$) 滤膜上都以絮状堆积的碳烟粒子集合体为主, 很少混有其他矿物晶体。Rhodes 等^[15]采用颗粒物分级采样器对尼龙和聚丙烯燃烧

烟尘颗粒进行收集, 也发现随着颗粒粒径的减小, 碳烟粒子聚集程度越高。图 4 给出了具有典型特征的烟尘颗粒微观形貌。从图中可以看出, 与碳烟粒子集合体混杂的矿物颗粒尺寸都远大于基本碳烟粒子, 部分矿物晶体颗粒也能单独存在, 如电缆第 2 级、变压器油第 2 级和绝缘纸板第 1 级滤膜上发现的规则立方晶体颗粒, 在残留油第 2 级滤膜中还发现长度较短 ($< 10 \mu\text{m}$)、粗细不同的纤维状粒子群。烟尘颗粒中出现的规则和不规则矿物颗粒, 可能为可燃物挥发分析出、反应、成核、凝并等过程生成, 也可能来自燃烧残留的飞灰颗粒。

火灾残留油燃烧烟尘颗粒的能谱分析结果汇总见表 1 (点位编号对应位置见图 4)。第 3 级颗粒的能谱分析显示, 点位 1 所在颗粒中主要元素为 C 和 O, 含有少量 Si 和 Al, 而 Na、Cl、K 和 Ca 等元素的原子数占比不到 1%, 显示出碳烟颗粒的特征。点位 2 和点位 3 所在颗粒的 C 原子数减少且明显低于 O 原子数, 但元素 Si 明显增加, 其中点位 2 除含有金属元素 Al、K 和 Na 外, 还含有极少量元素 Zr,

推测该颗粒可能为铝硅酸盐矿物。第4级颗粒的能谱分析显示,点位4除含有主导元素C和O外,还有少量Na、Mg、Cl、S等元素,可能以盐酸盐和硫酸盐的形式存在。与点位4相比,位于规则立方晶体颗粒中间的点位5,原子组成中Na和Cl的贡献明显,且Na原子数相对比例高于Cl原子数,推测该

晶体为NaCl,同时可能混有硫酸盐和铝硅酸盐。火灾残留油收集于变电站发生火灾后的事故油池,其元素可能来自变压器油本身及混入的火灾烟尘、土壤和消防水,在燃烧时随烟尘释放出来,以规则或不规则矿物颗粒的形式存在。



注:分图(a)~(d)代表电缆护套烟尘第2、3、5和7级,(e)~(h)代表火灾残留油烟尘第1、3、4和8级,(i)~(j)代表变压器油烟尘第2和5级,(k)代表轮胎烟尘第3级,(l)代表绝缘纸板烟尘第1级。红色数字代表表1中能进行能谱分析的点。

图4 典型烟尘颗粒的场发射扫描电镜图

表1 火灾残留油燃烧释放烟尘组成元素原子数百分比

元素	点位1	点位2	点位3	点位4	点位5
C	50.83	18.64	35.78	43.20	44.12
O	43.29	69.05	52.30	50.31	27.05
Na	0.62	0.18	0.59	2.07	17.33
Mg	—	—	—	1.46	0.62
Al	1.08	0.19	0.85	0.59	0.37
Si	3.40	11.59	9.82	0.57	0.14
S	—	—	—	0.56	0.28
Cl	0.42	0.09	0.22	1.23	9.94
K	0.13	0.04	0.24	—	0.10
Ca	0.24	—	0.11	—	0.06
Fe	—	—	0.08	—	—
Zr	—	0.22	—	—	—

注:“—”表示未检出。

采用图像识别软件(ImageJ, V1.8.0),对碳烟粒子集合体中的基本球形粒子的直径进行估测,发现基本碳烟粒子的直径几乎都为15~100nm,且都呈

现单峰态分布,但不同可燃物燃烧碳烟基本粒子的大小有一定的差异。表2汇总了基本碳烟粒子的尺寸范围、均值和众数。从粒径均值看,橡胶轮胎燃烧产生的碳烟基本粒子最大,而绝缘纸板燃烧产生的碳烟基本粒子最小。采用单因素方差分析对粒径均值进行比较,各物质粒子的直径差异有统计学意义($F = 1.62, P < 0.01$),其中橡胶轮胎燃烧释放碳烟基本粒子的直径大于其他可燃物,而绝缘纸板燃烧碳烟基本粒子的直径则小于其他可燃物。同类型可燃物,如火灾残留油和变压器油、电缆护套和电线绝缘层,其燃烧释放碳烟基本粒子的直径均值差异无统计学意义($P > 0.05$),但电缆护套和火灾残留油燃烧碳烟基本粒子粒径众数分别低于电线绝缘层和变压器油。碳烟粒子的大小及其集合体形貌可能受可燃物材料组成和燃烧状态的影响。

有研究显示,燃烧工况的不同使碳烟颗粒表现出不同的微观形貌(胶囊状、球状、链状、网状等),

表 2 不同可燃物燃烧碳烟基本粒子直径 (nm)

可燃物	样本数	最小值	最大值	算术均值	几何均值	中值	众数
电缆护套	25	14	102	42	38	38	22
火灾残留油	25	19	84	46	44	46	33
变压器油	25	22	83	45	44	44	44
橡胶轮胎	25	21	88	53	51	51	44
绝缘纸板	25	15	85	38	37	38	31
电线绝缘层	25	15	95	42	41	41	47

球状碳烟颗粒的粒径介于 200 ~ 300 nm, 碳烟颗粒链的长度约为 100 nm ~ 2 μm^[18]。本研究采集的碳烟颗粒在不同的空气动力学粒径段都有分布(见图 4)。这可能是由于可燃物受热后裂解生成的脂肪族和芳香族小分子通过络合、加成等反应生成多环芳烃,再通过脱氢、聚合成粒径为 1 ~ 2 nm 的核态粒子。核态粒子粒径通过与多环芳烃等反应进一步增长,形成近似球状的直径约 20 ~ 30 nm 的基本碳烟颗粒^[19]。基本碳烟颗粒经聚结而形成总体结构呈链状、簇状、絮状和团块状且大小不均的多孔性碳烟颗粒集合体(粒径 < 1 μm)。此外,在烟气流动过程中,碳烟颗粒也可能进一步氧化生成 CO 和 CO₂,粒径较大的絮状和块状凝团也可能发生沉降。

2.3 水溶性离子

表 3 给出了不同烟尘颗粒中水溶性离子的排放因子。尽管水溶性离子总排放因子一定程度上受到烟尘排放因子的影响,如绝缘纸板燃烧释放烟尘和水溶性离子的排放因子都处于最小,变压器油燃烧烟尘和水溶性离子的排放因子最大,但两者之间并无显著相关关系,可能与水溶性离子在烟尘颗粒中所占比例(1.5% ~ 14.0%)偏小有关。从表 3 中可看出,Cl⁻是主要离子,占水溶性离子总量的比例(排放因子数,即 Cl⁻的排放因子与表 3 中所有水溶性离子的排放因子的比值)介于 57.3% ~ 67.9%,不同烟尘颗粒样品之间并无明显差异。Cl⁻的排放因子远高于其他离子,可能与可燃物中含有较多的氯元素有关。

表 3 水溶性离子排放因子

可燃物	排放因子/(μg/g)							
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺
电缆护套	0.8715	0.2253	0.1486	0.0381	0.1302	0.0165	0.0071	0.0738
火灾残留油	0.8267	0.1069	0.0704	0.0871	0.0978	0.0501	0.0114	0.1269
变压器油	1.2072	0.1506	0.0993	0.0783	0.0403	0.0075	0.0065	0.1936
橡胶轮胎	0.0892	0.0111	0.0073	0.0034	0.0143	0.0012	0.0003	0.0044
绝缘纸板	0.9224	0.1820	0.1200	0.0415	0.2874	0.0159	0.0035	0.0370
电线绝缘层	0.8715	0.2253	0.1486	0.0381	0.1302	0.0165	0.0071	0.0738

比较水溶性离子的粒径分布发现(见图 5),液体可燃物(火灾残留油和变压器油)燃烧烟尘的第 8 级颗粒(< 0.25 μm)中水溶性离子的质量占比(17.9% ~ 19.5%)明显小于其他固体可燃物燃烧释放的烟尘样品(54.3% ~ 73.9%),且明显不同于烟尘颗粒质量的粒径分布特征(< 0.25 μm 颗粒的占比介于 53.2% ~ 70.2%)。NO₃⁻和 SO₄²⁻粒径 < 0.25 μm 颗粒的占比介于 23.9% ~ 66.2%, NH₄⁺粒径 < 0.25 μm 颗粒的占比介于 20.1% ~ 74.3%, Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺和 K⁺金属离子粒径 < 0.25 μm 颗粒的占比介于 0 ~ 66.1%。排放因子最高的 Cl⁻,其在液体可燃物燃烧释放烟尘中,只有 14.4% ~ 20.0%分布于 < 0.25 μm 粒径段,而在其他固体燃烧烟尘中的比例为 51.1% ~ 84.7%,造成这种差异的原因可能与燃烧方式有关。固体可燃物被点燃时燃烧缓慢,在受热升温的初始裂解阶段,大部分氯元素以 HCl 气体的形式析出,如 PVC 主链上的 Cl 在高温下脱除并与 H 结合,脱除 Cl 释放 HCl 后形成的共轭聚烯烃也是以 HCl 的形式去除^[20]。这个过程产生大量 HCl 后吸附于烟尘颗粒中,粒径 < 0.25 μm 的烟尘颗粒占比大且具有更大的比表面,从而能吸附大量的 HCl^[21]。大量 HCl 气体吸附于亚微米烟尘颗粒中,可能导致颗粒酸性增强,增加对人体呼吸道肺黏膜的刺激性和腐蚀性^[22];在酸性作用下,烟尘中的有毒金属元素的溶解性也

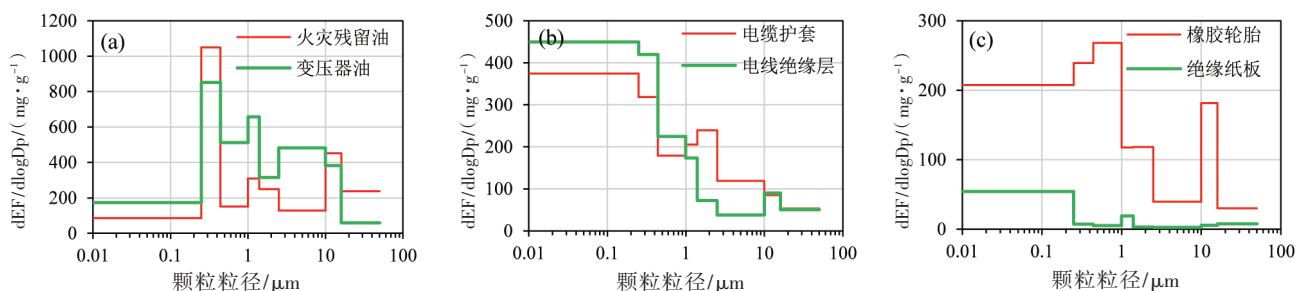


图 5 不同可燃物燃烧释放 Cl⁻排放因子的粒径分布 (样本量 = 3)

会增大,会产生比颗粒单独作用时更严重的肺部损害。固体可燃物在燃烧初期由一角向整体蔓延^[23],燃烧过程时间较长,但液体可燃物在点燃瞬间即出现轰燃^[24],HCl与烟尘颗粒同步排放,导致Cl⁻与烟尘颗粒具有相似的粒径分布特征。进一步研究需要对不同燃烧阶段的HCl气体和烟尘进行同步采集,以探究液体和固体可燃物燃烧烟尘中Cl⁻的粒径分布差异。

3 结论

(1) 不同可燃物燃烧释放烟尘都以 < 0.25 μm 的颗粒占绝对优势,使得燃烧烟尘在呼吸道肺泡区域的沉降量最大(> 50%),火灾现场人员有必要在灭火救援的全过程佩戴个人防护装备以保护自身健康。

(2) 粗模态范围的碳烟粒子集合体与矿物颗粒的混杂情况较多,矿物颗粒有经挥发-凝结而成,也有直接来自燃烧产生的飞灰,而在细模态范围主要以絮状堆积的碳烟粒子集合体为主,其中橡胶轮胎燃烧产生的球形基本碳烟粒子尺寸最大,而绝缘纸燃烧生成的碳烟基本粒子尺寸最小,碳烟基本粒子的尺寸可能受燃烧材料和燃烧状态的影响。

(3) 水溶性离子的组成特征以Cl⁻占绝对优势,其排放因子为0.089 2 ~ 1.207 2 μg/g,占水溶性离子的57.3% ~ 67.9%。而Cl⁻的粒径分布在液体和固体燃料释放烟尘之间又有不同,固、液两种燃料燃烧方式的不同,使得HCl的析出过程出现差异,进而影响Cl⁻的粒径分布特征。火灾烟尘中Cl⁻的粒径分布特征可作为逆向判别燃烧物种类一个参考依据。

作者声明 本文无实际或潜在的利益冲突

参考文献

- [1] 张立安,王慧飞,欧珏,等. 消防员职业安全健康风险及保障措施研究现状与建议[J]. 环境与职业医学,2021,38(2): 163-168.
- [2] SWISTON J R, DAVIDSON W, ATTRIDGE S, et al. Wood smoke exposure induces a pulmonary and systemic inflammatory response in firefighters [J]. Eur Respir J, 2008, 32 (1): 129-138.
- [3] 王旖然,赵朝阳,叶俏. 火灾烟雾吸入所致肺损伤的临床研究进展[J]. 中华劳动卫生职业病杂志,2018,36(5): 398-400.
- [4] DANIELS R D, KUBALE T L, YIHN J H, et al. Mortality and cancer incidence in a pooled cohort of US firefighters from San Francisco, Chicago and Philadelphia (1950-2009) [J]. Occup

Environ Med, 2014, 71(6): 388-397.

- [5] GAINEY S J, HORN G P, TOWERS A E, et al. Exposure to a firefighting overhaul environment without respiratory protection increases immune dysregulation and lung disease risk [J]. PLoS One, 2018, 13(8): e0201830.
- [6] 郭海东,杨润芳,何瑾,等. 火灾调查人员工作相关疾病研究进展[J]. 职业卫生与应急救援,2021,39(3): 361-366.
- [7] 樊景森. 宣威肺癌高发区室内PM₁₀和PM_{2.5}理化特征研究[D]. 北京:中国矿业大学(北京),2013.
- [8] 贺克斌,杨复沫,段凤魁,等. 大气颗粒物与区域复合污染[M]. 北京:科学出版社,2011.
- [9] OBERDORSTER G, GELEIN R M, FERIN J, et al. Association of particulate air pollution and acute mortality: involvement of ultrafine particles [J]. Inhal Toxicol, 1995, 7(1): 111-124.
- [10] OBERDORSTER G. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles [J]. Int Arch Occup Environ Health, 2001, 74(1): 1-8.
- [11] 黄超. 电镜能谱鉴定烟头引发火灾的直接证据研究[J]. 消防科学与技术,2019,38(9): 1331-1334.
- [12] 鄂大志,张明,邸曼,等. 典型固体可燃物燃烧沉积物微观形貌特征的研究[J]. 火灾科学,2020,29(2): 115-120.
- [13] 宗若雯,支有冉,刘希平. 典型可燃物燃烧烟尘物化特性差异性研究[J]. 安全与环境学报,2015,15(4): 107-112.
- [14] NIRANJAN R, THAKUR A K. The toxicological mechanisms of environmental soot (black carbon) and carbon black: focus on oxidative stress and inflammatory pathways [J]. Front Immunol, 2017, 8: 763.
- [15] RHODES J, SMITH C, STEC A A. Characterisation of soot particulates from fire retarded and nanocomposite materials, and their toxicological impact [J]. Polym Degrad Stabil, 2011, 96(3): 277-284.
- [16] ICRP. Human respiratory tract model for radiological protection. ICRP Publication 66 [J]. Ann ICRP, 1994, 24: 1-3.
- [17] 李福生,徐新喜,孙栋,等. 气溶胶颗粒在人体上呼吸道模型内沉积的实验研究 [J]. 医用生物力学,2013,28(2): 135-141.
- [18] 吕建斌,石晓斌. 生物质燃烧碳烟的物化特性及生成机理研究[J]. 燃料化学学报,2013,41(10): 1184-1190.
- [19] 王科. 基础油对柴油机颗粒排放物的微观形貌的影响[D]. 天津:天津大学,2014.
- [20] 张佳庆,过羿,冯瑞,等. 典型变电站阻燃低压电缆外护套材料火灾条件下热解固气产物特性及反应机理 [J]. 清华大学学报(自然科学版),2022,62(1): 33-42.
- [21] 张淑会,兰臣臣,吕庆,等. HCl气体在烧结矿表面的吸附机理及特性[J]. 工程科学学报,2016,38(5): 617-622.
- [22] 何杰. 煤燃烧过程中氯化氢的排放特性研究[D]. 杭州:浙江大学,2002.
- [23] 胡国威,何芳,阚建文,等. 几种固体可燃物燃烧特性[J]. 消防科学与技术,2012,31(4): 344-347.
- [24] 孙巍,尤飞,李平. 风力发电机组液态油品热表面诱导燃烧特性[J]. 消防科学与技术,2019,38(2): 157-161.

收稿日期:2022-11-16