科学通报 2008 年 第 53 卷 第 21 期: 2654 ~ 2660
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

燃煤纳米颗粒物的物化特性及其潜在健康危害

于敦喜, 徐明厚, 姚洪, 刘小伟, 周科, 温昶, 李琳

华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074
E-mail: yudunxi@hust.edu.cn

2008-04-29 收稿, 2008-09-17 接受
国家重点基础研究发展计划(编号: 2002CB211602)和国家自然科学基金(批准号: 50706013, 50720145604)资助项目

摘要 纳米颗粒物污染可能造成比粗颗粒更为严重的健康危害, 但是相关知识还十分缺乏. 利用低压撞击器将燃煤锅炉生成的纳米颗粒物细分成三个粒度段, 采用高分辨率场发射电子显微镜和 XRF 对其物化特性进行了表征. 结果表明燃煤纳米颗粒物主要为 20~150 nm 的一次颗粒及其聚结体. 无机纳米颗粒主要由无机成灰元素构成, 其聚结体的结构较紧密. 而有机纳米颗粒的主要成分为元素 C, 其聚结体的结构较松散. 同一锅炉生成的纳米颗粒物具有相似的化学组成, 主要含 S、难熔元素和碱金属/碱土金属元素, 还含有少量的过渡元素和其他重金属元素. 不同锅炉纳米颗粒物的生成量及其元素相对含量存在差异, 可能是使用了低 NO_x 燃烧器的缘故. 燃煤纳米颗粒物具有微尺度、高比表面积和复杂的化学构成等突出特点, 可能对人体健康产生严重影响.

关键词
煤燃烧
纳米颗粒物
物化特性
形成机理
健康危害

大气中的纳米颗粒物(nanoparticles, NPs)是指空气动力学直径小于 100 nm 的颗粒物, 也称为超细颗粒物(ultrafine particles, UFPs)[1]. 纳米颗粒物是 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ (空气动力学直径分别小于 10 和 2.5 μm 的颗粒物)的重要组成部分, 虽然仅占较小的质量份额, 但在数量上占有绝对优势[2]. 研究表明纳米颗粒物由于微尺度效应、高比表面积和复杂的化学构成而与人体呼吸系统、心血管系统疾病甚至死亡率之间存在十分密切的相关性[1,3~5], 因此近年来引起更为密切的关注, 并迅速催生了纳米毒理学这一全新的交叉学科[3,6]. 然而, 相对于 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$, 目前关于纳米颗粒物的知识十分缺乏, 尤其对特定污染源纳米颗粒物的形成、排放特性及其潜在健康危害还知之甚少. 例如, 煤燃烧过程是大气纳米颗粒物的重要来源之一, 但是迄今为止, 国际上仅有少数学者对其进行了研究[7~11], 而我国当前关注的重点是 PM_{10}, 针对燃煤纳米颗粒物的系统研究还不曾展开.

纳米颗粒物研究的难点一方面在于往往无法对其进行更细致的粒径分级, 如当前很多采样系统的最小切割粒径不能达到 100 nm 以下; 另一方面, 传统的扫描电子显微镜由于分辨率的限制, 不能对纳米颗粒物进行有效表征. 本文利用 13 级低压撞击器(Dekati Low Pressure Impactor, DLPI)将两台燃煤锅炉产生的纳米颗粒物细分成三个粒度段, 采用高分辨率(放大倍数可达 40 万倍)场发射电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)和聚焦型扫描 X 射线荧光能谱仪(X-ray fluorescence, XRF)对其进行详细的物化特性表征, 并探讨了燃煤纳米颗粒物对人体健康的潜在危害.

1 实验

对国内某电厂两台燃煤锅炉(锅炉 A 和 B)分别进行颗粒物采样. 这两台锅炉同为四角切圆燃烧锅炉, 采用五电场静电除尘器, 标准负荷为 200 MW. 不同之处在于燃烧器类型, 锅炉 A 采用低 NO_x 燃烧器, 而锅炉 B 采用普通燃烧器. 两台锅炉燃烧同一种烟煤, 煤质特性数据如表 1. 可见, 煤中矿物以硅铝酸盐为主(SiO_2 和 Al_2O_3 的含量之和超过 87%), 其次为含 Fe 矿物(Fe_2O_3 的含量大于 5%)和含 Ca 矿物(CaO 的含量大于 1%), K, Mg, Na 和其他元素的氧化物含量较低, 都不超过 1%.

实验期间, 两台锅炉均在 100%负荷下稳定运行. 在除尘器入口采集颗粒物样品, 取样系统如图 1 所示,

表 1　煤质特性

工业分析 a) (%, 空干基)				元素分析 (%, 空干基)				
M	A	V	FC	C	H	O b)	N	S
2.0	28.1	25.2	44.7	55.0	3.3	9.1	0.9	1.6
灰成分分析 (%)								
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	SO_3
50.9	36.57	5.58	1.2	0.36	0.5	0.07	1.34	0.24	0.95

a) M: 水分, A: 灰分, V: 挥发分, FC: 固定碳; b) 计算值

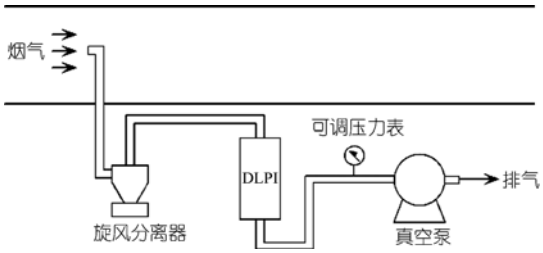

图 1　取样系统示意图

主要包括旋风分离器、13 级低压撞击器(Dekati Low Pressure Impactor, DLPI)和真空泵. 旋风分离器去除空气动力学直径大于 10 μm 的颗粒物, 而 DLPI 收集小于 10 μm 的颗粒物并获得其粒径分布, 它利用惯性原理将颗粒物分成 13 级, 第 1 到第 13 级对应的颗粒切割直径 D_{50} 分别为 0.0281, 0.0565, 0.0944, 0.154, 0.258, 0.377, 0.605, 0.936, 1.58, 2.36, 3.95, 6.6 和 9.8 μm. 第 1 到第 3 级收集的颗粒粒径均在 100 nm 以下(属于纳米颗粒物的范畴), 为本文研究的重点. 有关取样系统更详细的描述可参看文献[12]. 取样之前, 利用微电脑烟尘平行采样仪测量烟道流速, 根据真空泵流量及烟道流速选取取样枪喷嘴, 以保证等速取样.

对收集到的纳米颗粒物分别进行结构形态及成分分析, 基底均为 Teflon 膜. 在 Sirion 200 型场发射电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)下对颗粒物的结构形态进行表征, 并利用配备的能谱仪(energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS)进行单颗粒成分分析. 该 FESEM 的放大倍率可达 40 万倍, 可对纳米颗粒物进行有效分析, 较传统扫描电子显微镜具有更大优势. 纳米颗粒物的平均成分分析采用 EAGLEIII聚焦型扫描 X 射线荧光能谱仪(X-Ray Fluorescence, XRF).

2　结果与讨论

2.1　粒径分布

图 2 给出了亚微米颗粒物的微分质量粒径分布,

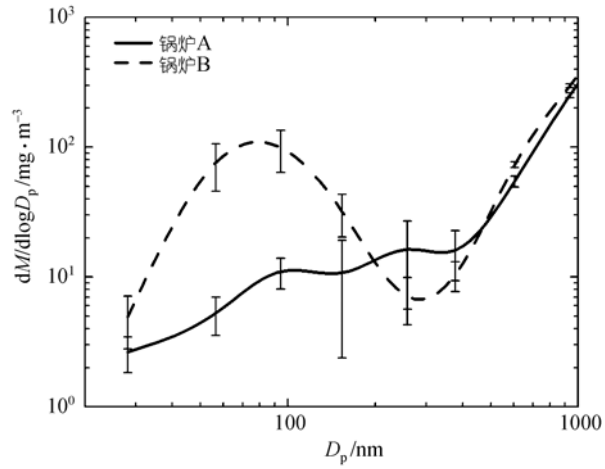

图 2　亚微米颗粒物的微分质量粒径分布

误差棒取多次测量的标准误差. 由图可以看出, 锅炉 A 和 B 生成的亚微米颗粒物在 100 nm 左右出现一个峰值, 此即为常见报道的燃煤颗粒物超细模态. 此外, 通过对比不难发现, 虽然燃用的煤种和运行负荷相同, 锅炉 A 纳米颗粒物(<100 nm)的生成量要明显低于锅炉 B, 关于其可能原因将在 2.3 节中探讨.

2.2　结构形态

根据化学组成的差异将纳米颗粒物分为无机和有机两类. 无机纳米颗粒物如图 3(a)所示, 其显著特点是全部由无机元素组成, EDS 分析表明主要包括 S, Si, Al, Ca, Fe, Na, K, Mg 和 P 等无机成灰元素, 同时也含有痕量的重金属元素如 Cu, Zn 和 Mn 等. 图 3(a)显示, 无机纳米颗粒物呈现三种不同的结构形态: (1) 第一种为离散的球形或近球形一次颗粒, 其表面光滑, 直径大多在 20~50 nm 之间; (2) 第二种为一次颗粒形成的链状结构体, 其中一次颗粒的数目不固定, 从 2 到 5 个不等; (3) 第三种为多个一次颗粒形成的团聚体, 没有固定的形状和确定的数目, 此团聚体的最大尺寸可超过 500 nm. Chen 等人[8]利用高分辨率透射电子显微镜对燃煤超细颗粒物进行了研究, 亦有类似的发现.

颗粒物的最终结构形态由其形成过程决定. 一般认为燃煤无机纳米颗粒物主要由气化－凝结机理形成[13], 即在高温燃烧条件下, 煤中部分无机组分首先发生气化[14], 当无机蒸汽达到过饱和状态, 就会通过均相成核(homogeneous nucleation)形成直径为 0.02~0.08 μm 左右的一次颗粒[15]. 但也有研究认为燃烧过程中煤焦或矿物的破碎也可能产生细小的一

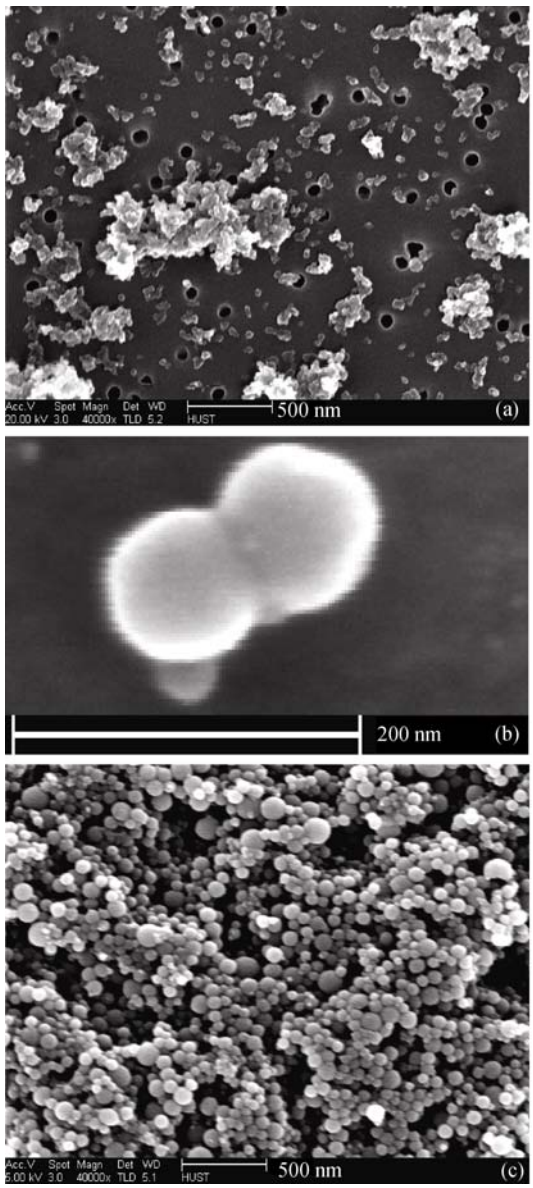

图 3 纳米颗粒物的电子显微镜图像

(a) 无机颗粒; (b) 颈状结构无机颗粒; (c) 有机颗粒

次颗粒. 一次颗粒一旦生成, 就会通过异相冷凝(heterogeneous condensation)和凝并(coagulation 或 coalescence)逐渐长大[16]. 异相冷凝是气相组分向颗粒表面的沉积过程, 其特征是颗粒数不变而体积/质量增大. 凝并是发生碰撞的颗粒通过固相扩散或黏性流动合而为一的过程[17], 其特征是颗粒数减少而碰撞颗粒的体积/质量保持不变. Helble 等人[18]的研究表明, 均相成核和颗粒凝并仅发生在紧邻焦炭颗粒的边界层中, 一次颗粒的最终直径在 0.02~0.2 μm 之间, 本文观察到的第一种无机颗粒即在此粒径范围内. 颗粒凝并不能无限制进行, 其凝并速率随颗粒粒径的增长和温度的降低而减小[18]. 当颗粒长大或温度降低到某一临界值时, 发生碰撞的颗粒来不及完全凝并, 而相互烧结在一起形成聚结体, 如本文观察到的第二种和第三种颗粒. 由于聚结体是多个一次颗粒烧结而成的, 因此结构较为紧密, 一次颗粒之间普遍存在颈状形态(如图 3(b)). 聚结体的结构形态及尺寸大小受燃烧条件和颗粒化学组成的影响[17], 可呈链状或团聚体(图 3(a)). Helble 等人[18]发现团聚体的尺寸可达 0.54 μm, 与本文结果较为一致.

与无机纳米颗粒物不同, 燃煤有机纳米颗粒物(如图 3(c))主要由 C 元素组成(俗称碳黑), EDS 分析显示还含有少量的 Si, Fe, Zn 和 Cu 等元素. 对比图 3(a), 不难发现碳黑颗粒的结构形态与无机颗粒存在一定差异. 首先, 一次碳黑颗粒为完全球体, 并且其直径普遍大于一次无机颗粒(注意图 3(a)和(c)在相同分辨率下获得), 通常在 20~150 nm 之间. 其次, 在图 3(c)中几乎看不到离散的一次碳黑颗粒, 而主要为链状或团状聚结体. 由于颗粒堆积, 聚结体的大小在图中很难测量, 文献报道碳黑聚结体可达 5~38 μm[19], 但是具体的形成原因还不清楚. 第三, 一次碳黑颗粒之间没有明显的颈状结构, 接触面积较小, 因此结构较为松散.

碳黑颗粒与无机颗粒在结构形态上的差异源于其形成过程的不同. 如上所述, 无机颗粒的形成多属于物理过程, 而一次碳黑颗粒的形成则是一系列化学反应的结果[13]. 碳黑颗粒“种子”(seed)的形成起始于第一个芳香环(通常为苯), 在聚合反应的作用下, 分子量增加, 形成多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH), PAH 一般被认为是碳黑颗粒的前驱物[19]. 化学反应导致产物分子量不断增加, 当达到可被检测的量级(如 1~2 nm)就认为形成了碳黑颗粒[13]. 一次碳黑颗粒的最终尺寸决定于表面生长(surface growth)和凝并这两个重要机理. 其中凝并为物理过程, 而表面生长为化学过程, 主要表现为乙炔(acetylene)通过与颗粒表面的反应而加入其中. 当表面生长较为活跃时, 通过凝并作用生成的颗粒粒径较大[20], 但是也受燃烧工况和环境气氛的影响[21], 图3(c)中较大的一次碳黑颗粒可能就是多种因素共同作用的结果. 在颗粒生长后期, 发生碰撞的颗粒不能完全凝并, 而是相互连接在一起形成链状聚结体[19]. 图 3(c)中一次颗粒之间没有明显的颈状结构, 可能与

颗粒组成、尺寸等因素有关.

2.3 化学组成

利用 XRF 对不同粒径纳米颗粒物的化学组成进行了研究. 由于 XRF 仅能测量 Na 及其以上元素的含量, 因此只对 Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu 和 Zn 等无机元素进行分析. 图 4 分别对比了锅炉 A 和 B 不同粒径颗粒物的分析结果. 可以看出, 所分析元素在纳米颗粒物中的含量变化较大, 含量较高的元素为 S, Si, Ca, Al 和 Fe, 其次为 P, Mg, Na 和 K, 而 Cr, Mn, Cu 和 Zn 的含量很低. 由此可见, 燃煤纳米颗粒物主要由 S、难熔元素和碱金属/碱土金属元素组成, 纳米颗粒物的这种化学组成与许多研究定性一致, 如 Quann 等人[14]的研究表明亚微米颗粒物主要由 Si, Al, Ca, Fe, Mg 和碱金属组成, 元素的相对含量取决于煤种、元素的贮存形态和燃烧工况. 由于具有较高的比表面积, 这些细微颗粒物还富集了多种痕量元素如 Cl, Zn, Cr, As, Co 和 Sc 等. Neville 等人[16]也有类似的研究结果, 同时还发现元素 S 也是亚微米颗粒物重要的组成成分之一. Kauppinen 等人[22]对一燃烧烟煤的实际电站锅炉进行了颗粒物采样, 分析的结果表明 0.05 μm 颗粒物中主要含 Ca 和 S, 其次为 Si, Al, Fe, Mg, K, Na 和 Ti, 痕量元素包括 V, Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd 和 Pb. Zhang 等人[23]近期的研究发现一种烟煤燃烧后生成的 0.06 μm 颗粒物中元素含量由高到低的顺序为: S>Si>Al>K>P>Ca>Na>Fe>Mn>Pd>Mg>Ni. 关于各元素具体的气化-凝结行为不在本文讨论之列, 可参看相关文献[14, 16, 24, 25]. 值得注意的是, 已有研究发现元素 Al 很难气化, 因此它在凝结灰中的含量常常被忽略. 但图 4 表明, 两台锅炉产生的纳米颗粒物中 Al 的含量高到 10%以上, 用单一的气化-凝结机理很难解释, 似乎部分纳米颗粒物直接来自于煤中的矿物, 这还有待于更深入地研究.

从图 4 不难发现, 同一燃煤锅炉生成的不同粒径纳米颗粒物在化学组成上十分相似. 锅炉 A 颗粒物的分析结果(如图 4(a))表现最为明显, 三种粒径颗粒物中元素 Mg, Al, P, K 和 Ca 的含量几乎一致. 对锅炉 B, 仅有元素 Na 和 Ca 在不同粒径颗粒物中的含量存在少许差异(图 4(b)).

为深入考察不同燃煤锅炉生成的纳米颗粒物在组成上的差别, 将对应粒径颗粒物的分析结果进行了对比(如图 5). 可以清楚看出, 对不同燃煤锅炉, 相同粒径的纳米颗粒物在组成上存在较大差异. 锅炉 A 纳米颗粒物中难熔元素 Al, Si 和 Fe 的含量明显高于锅炉 B, 其中尤以元素 Si 的表现最为明显, 锅炉 A 对应粒径颗粒物中 Si 的含量比锅炉 B 高近 8%以上. 而锅炉 B 对应粒径颗粒物中其他元素的含量相对较高, 它们主要为较易挥发的元素如 S, Na 和 Ca 等. 锅炉 A 与 B 为同一类型锅炉, 燃用同一煤种, 且在相同负荷下运行, 只有燃烧器的类型不同, 因此, 图 5 中纳米颗粒物在组成上的这些差异可能是燃烧器的类型不同所致. Taylor 等人[26]和 McElroy 等人[27]的研究表明, 煤燃烧过程中 NO_x 与亚微米颗粒物在生成量上存在正相关性, 其原因是 NO_x 与亚微米颗粒物的生成都依赖于燃烧温度, 燃烧温度越低, NO_x 与亚微米颗粒物的生成量越小. 本研究中锅炉 A 与 B 分别采用了低 NO_x 燃烧器和普通燃烧器. 由于低 NO_x 燃烧器的区域温度一般低于普通燃烧器, 因此对 NO_x 的生成和无机元素的气化都有抑制作用, 但是降低温度对易

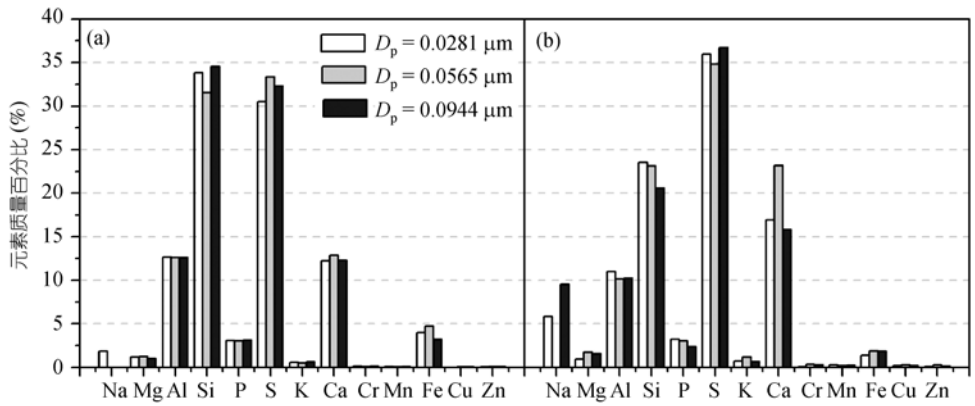

图 4 不同粒径纳米颗粒物的化学组成对比

(a) 锅炉 A; (b) 锅炉 B

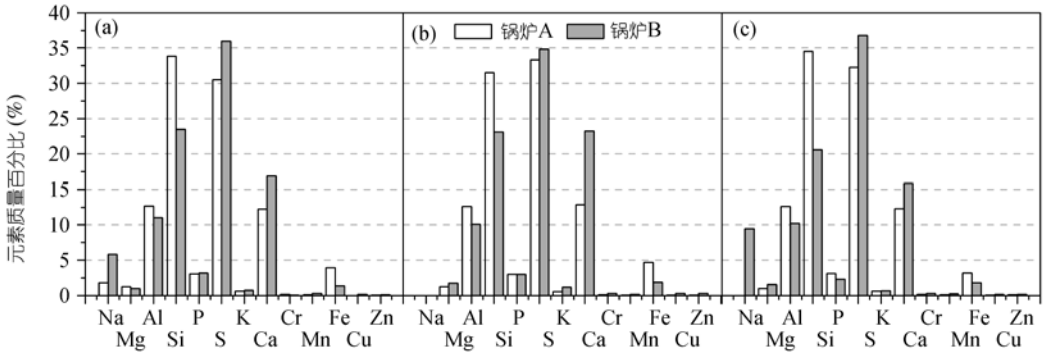

图 5 不同锅炉纳米颗粒物的化学组成对比

(a) D_p = 0.0281 μm; (b) D_p = 0.0565 μm; (c) D_p = 0.0944 μm

挥发元素的抑制更强烈, 这可能导致了锅炉 A 纳米颗粒物中易挥发元素的含量普遍较锅炉 B 为低(图 5). 燃烧温度的降低不仅抑制了元素的气化, 也可能减少了颗粒的破碎, 因此导致纳米颗粒物生成量的减少, 这与图 2 的结果基本一致. 以上分析说明图 2 中锅炉 A 纳米颗粒物的生成量较锅炉 B 有较大程度的降低, 很可能是使用了低 NO_x 燃烧器的结果.

2.4 潜在健康危害

燃煤纳米颗粒物的上述物理化学特性与其潜在的毒理学效应密切相关. 颗粒粒径是最重要的物理参数, 它决定了颗粒在人体呼吸系统中的沉积行为[6]. 图 6 大致描绘了不同粒径颗粒物在人体呼吸系统中的沉积位置[28], 粗颗粒(2.5~10 μm)主要附着在上呼吸道内, 细颗粒(0.1~2.5 μm)大部分沉积在下呼吸道中, 而纳米颗粒(<0.1 μm)则能深入末端呼吸道甚至

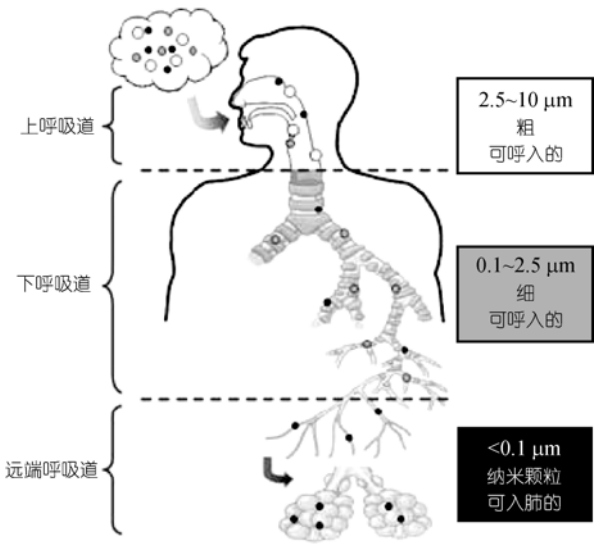

图 6 颗粒物在呼吸系统中的沉积示意图[28]

肺泡中, 从而为颗粒物的进一步迁移以及毒害作用的发生创造了条件. 本文研究结果表明燃煤纳米颗粒物直径多在 0.1 μm 之下(图 3), 这些细小颗粒一旦排入大气, 具有较长的悬浮时间和较远的扩散距离, 容易被人体所吸入. 纳米颗粒物具有比粗颗粒更高的比表面积, 因此可保持很高的生物活性, 能导致氧化应激(oxidative stress)[29,30]甚至 DNA 的损害[31,32], 这些影响被认为是导致癌症发生的可能原因[33].

除颗粒粒径之外, 颗粒复杂的化学组成也是造成健康危害的重要因素. 本文分析显示, 燃煤纳米颗粒物并非由单一组分构成, 通常是多种不同成分的混合体. 如无机颗粒物包含 S, Si, Al, Ca, Fe, Na, K, Mg, P 等元素, 尤其是还含有一定数量的过渡元素和其他重金属元素如 Cu, Zn, Mn 和 Cr 等, 因此其毒理学效应更为复杂. 纳米颗粒物中 S 的含量可达 30%以上(图 4), 它通常以硫酸、亚硫酸或硫酸盐的形式存在于颗粒表面, 具有很强的生物活性. 硫酸污染可使眼、粘膜和皮肤产生十分强烈的刺激性反应[34], 并可抑制肺中颗粒物的清除[35]. 亚硫酸的吸入可导致哮喘病, 对敏感群体如小孩及哮喘病患者的影响尤其严重[35]. S 与过渡元素和痕量元素易形成可溶性硫酸盐, 其对人体的潜在危害近年来得到较大关注. 如 Amdur 等人[36]的研究表明为硫酸覆盖的 ZnO 颗粒可改变肺部功能, 在肺洗出液中发现蛋白和中性粒细胞增多. 而 Fernandez 等人[37]的研究显示, 与 S 结合的 Zn 元素比单独的 Zn 具有更大的危害. 其他过渡元素如 V, Cu, Fe, Mn 和 Pt 等对活性氧组分(reactive oxygen species, ROS)的生成具有催化作用[13], 而 ROS 与直接分子损害密切相关, 可能导致动脉硬化、癌症及神经变异等疾病[38]. 纳米颗粒物中的 Si, Al, Ca, Na, K, Mg 和 P 等常见元素虽然本身可能不具有

很强危害，但是一旦与过渡元素和痕量元素结合，就可能产生不可预知的后果[4,10,28,39].

碳黑也是一类重要的纳米颗粒物，其健康危害早已为人们所了解，如可能导致癌症和呼吸系统疾病[40,41]. 燃煤过程产生的碳黑(图 3(c))并非单一含碳颗粒，上述 EDS 分析表明还含有 Si, Fe, Zn 和 Cu 等元素. Linak 等人[10]的研究发现燃煤碳黑通常与 S 及 Fe 的氧化物结合在一起，其反应性得到较大提高，因此可能产生比纯碳黑颗粒更大的危害[42].

总之，燃煤纳米颗粒物具有微观尺度、高比表面积以及复杂的化学构成等突出特性，可能导致比粗颗粒更为严重的健康危害，因此针对燃煤纳米颗粒物的形成、特性和健康影响等方面的研究应该倍受重视.

3 结论

对燃煤锅炉生成的纳米颗粒物开展了研究. 利用 13 级低压撞击器将纳米颗粒物细分成 0.0281, 0.0565 和 0.0944 μm 三个粒度段，采用高分辨率场发射电子显微镜和 XRF 对其进行了详细的物化特性表征. 研究得到如下结果:

(ⅰ) 燃煤纳米颗粒物包含离散的一次颗粒及其聚结体. 一次颗粒主要为 20~150 nm 的球形或近球形光滑颗粒，其聚结体尺寸可达 500 nm 以上. 无机纳米颗粒物主要由无机成灰元素构成，而有机纳米颗粒物的主要成分为元素 C，还含有少量的过渡元素和重金属元素.

(ⅱ) 同一锅炉生成的纳米颗粒物具有相似的化学构成，主要含 S、难熔元素和碱金属/碱土金属元素. 但是不同锅炉中纳米颗粒物的生成量及其元素组成存在差异，可能是其中一台锅炉使用了低 NO_x 燃烧器的缘故.

(ⅲ) 由于微尺度效应，燃煤纳米颗粒物可进入人体器官内部，而较高的比表面积和复杂的化学构成等突出特点，使其可能产生比粗颗粒更为严重的健康危害，因此针对燃煤纳米颗粒物的研究应该受到进一步关注.

参考文献

1 Biswas P, Wu C Y. Nanoparticles and the environment. J Air Waste Manage, 2005, 55(6): 708—746
2 Hirano S, Nitta H, Moriguchi Y, et al. Nanoparticles in emissions and atmospheric environment: Now and future. J Nanopart Res, 2003, 5(3): 311—321[doi]
3 Oberdörster G, Stone V, Donaldson K. Toxicology of nanoparticles: A historical perspective. Nanotoxicology, 2007, 1(1): 2—25[doi]
4 Donaldson K, Tran C L, Jimenez L A, et al. Combustion-derived nanoparticles: A review of their toxicology following inhalation exposure. Part Fibre Toxicol, 2005, 2: 10[doi]
5 Inoue K, Takano H, Yanagisawa R, et al. Effects of inhaled nanoparticles on acute lung injury induced by lipopolysaccharide in mice. Toxicol, 2007, 238(2-3): 99—110[doi]
6 Oberdörster G, Oberdörster E, Oberdörster J. Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. Environ Health Perspect, 2005, 113: 823—839
7 Chen L C, Lam H F, Kim E J, et al. Pulmonary effects of ultrafine coal fly ash inhaled by guinea pigs. J Toxicol Environ Health, 1990, 29: 169—184
8 Chen Y, Shah N, Huggins F E, et al. Transmission electron microscopy investigation of ultrafine coal fly ash particles. Environ Sci Technol, 2005, 39: 1144—1151[doi]
9 Chen Y, Shah N, Huggins F E, et al. Characterization of ultrafine coal fly ash particles by energy-filtered TEM. J Microsc, 2005, 217(3): 225—234[doi]
10 Linak W P, Yoo J I, Wasson S J, et al. Ultrafine ash aerosols from coal combustion: Characterization and health effects. P Combust Inst, 2007, 31: 1929—1937[doi]
11 Chang M C O, Chow J C, Watson J G, et al. Measurement of ultrafine particle size distributions from coal-, oil-, and gas-fired stationary combustion sources. J Air Waste Manage, 2004, 54(12): 1494—1505
12 于敦喜, 徐明厚, 姚洪, 等. 燃煤颗粒物三模态的有效识别. 科学通报, 2007, 52(24): 2910—2918
13 Lighty J S, Veranth J M, Sarofim A F. Combustion aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health. J Air Waste Manage, 2000, 50(9): 1565—1618
14 Quann R J, Sarofim A F. Vaporization of refractory oxides during pulverized coal combustion. P Combust Inst, 1982, 19(1): 1429—1440
15 Flagan R C, Taylor D D. Laboratory studies of submicron particles from coal combustion. P Combust Inst, 1981, 18(1): 1227—1237

16 Neville M, Quann R J, Haynes B S, et al. Vaporization and condensation of mineral matter during pulverized coal combustion. P Combust Inst, 1981, 18(1): 1267—1274
17 Helble J J, Sarofim A F. Factors determining the primary particle size of flame-generated inorganic aerosols. J Colloid Interface Sci, 1989, 128(2): 348—362[doi]
18 Helble J, Neville M, Sarofim A F. Aggregate formation from vaporized ash during pulverized coal combustion. P Combust Inst, 1988, 21(1): 411—417
19 Veranth J M, Fletcher T H, Pershing D W, et al. Measurement of soot and char in pulverized coal fly ash. Fuel, 2000, 79(9): 1067—1075[doi]
20 Kennedy I M. Models of soot formation and oxidation. Prog Energ Combust, 1997, 23(2): 95—132[doi]
21 Tree D R, Svensson K I. Soot processes in compression ignition engines. Prog Energ Combust, 2007, 33(3): 272—309[doi]
22 Kauppinen E I, Pakkanen T A. Coal combustion aerosols: A field study. Environ Sci Technol, 1990, 24(12): 1811—1818[doi]
23 Zhang L, Ninomiya Y, Yamashita T. Formation of submicron particulate matter (PM1) during coal combustion and influence of reaction temperature. Fuel, 2006, 85(10-11): 1446—1457[doi]
24 Lee C M, Davis K A, Heap M P, et al. Modeling the vaporization of ash constituents in a coal-fired boiler. P Combust Inst, 2000, 28(2): 2375—2382
25 Senior C L, Flagan R C. Synthetic chars for the study of ash vaporization. P Combust Inst, 1985, 20(1): 921—929
26 Taylor D D, Flagan R C. Influence of combustor operation on fine particles from coal combustion. Aerosol Sci Tech, 1982, 1(1): 103—117
27 McElroy M W, Carr R C, Ensor D S, et al. Size distribution of fine particles from coal combustion. Science, 1982, 215(4528): 13—19[doi]
28 BéruBé K, Balharry D, Sexton K, et al. Combustion-derived nanoparticles: Mechanisms of pulmonary toxicity. Clin Exp Pharmacol Physiol, 2007, 34(10): 1044—1050[doi]
29 Wilson M R, Lightbody J H, Donaldson K, et al. Interactions between ultrafine particles and transition metals *in vivo* and *in vitro*. Toxicol Appl Pharmacol, 2002, 184(3): 172—179[doi]
30 Li N, Sioutas C, Cho A, et al. Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. Environ Health Perspect, 2003, 111: 455—460
31 Prahalad A K, Inmon J, Dailey L A, et al. Air pollution particles mediated oxidative DNA base damage in a cell free system and in human airway epithelial cells in relation to particulate metal content and bioreactivity. Chem Res Toxicol, 2001, 14(7): 879—887[doi]
32 Risom L, Mřller P, Loft S. Oxidative stress-induced DNA damage by particulate air pollution. Mutat Res, 2005, 592(1-2): 119—137
33 Pope C A, Dockery D W. Epidemiology of particle effects. In: Holgate S T, Samet J M, Koren H S, et al, eds. Air Pollution and Health. London: Academic Press, 1999. 673—705
34 Komarnisky L A, Christopherson R J, Basu T K. Sulfur: Its clinical and toxicologic aspects. Nutrition, 2003, 19(1): 54—61[doi]
35 Amdur M O. Health effects of air pollutants: Sulfuric acid, the old and the new. Environ Health Perspect, 1989, 81: 109—113[doi]
36 Amdur M O, Chen L C. Furnace-generated acid aerosols: Speciation and pulmonary effects. Environ Health Perspect, 1989, 79: 147—150[doi]
37 Fernandez A, Wendt J O L, Witten M L. Health effects engineering of coal and biomass combustion particulates: Influence of zinc, sulfur and process changes on potential lung injury from inhaled ash. Fuel, 2005, 84(10): 1320—1327[doi]
38 Aruoma O I. Free radicals, oxidative stress, and antioxidants in human health and disease. J Am Oil Chem Soc, 1998, 75(2): 199—212[doi]
39 Morawska L, Zhang J. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. Chemosphere, 2002, 49(9): 1045—1058[doi]
40 Barfknecht T R. Toxicology of soot. Prog Energ Combust, 1983, 9(3): 199—237[doi]
41 Su W H, Zhang Q P, Song W Z, et al. Problems of soot pollution and environmental effects in northern China. Aerosol Sci Tech, 1989, 10(2): 231—235
42 Zhou Y M, Zhong C Y, Kennedy I M, et al. Oxidative stress and NFkappaB activation in the lungs of rats: A synergistic interaction between soot and iron particles. Toxicol Appl Pharmacol, 2003, 190: 157—169[doi]