

烟台市船舶排放特征及对空气质量的影响*

黄渤^{1,4}, 王敏玲², 陈倩³, 王晓军³, 毕燕茹⁴, 田瑛泽⁵, 王在华⁶,
马佳⁷, 李梅¹

- (1. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广东 广州 510632;
2. 山东省烟台环境监测中心, 山东 烟台 264010;
3. 烟台市环境监控中心, 山东 烟台 264003;
4. 广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州 510530;
5. 南开大学环境工程与科学学院, 天津 300071;
6. 广东省资源综合利用研究所, 广东 广州 510650;
7. 昆山禾信质谱技术有限公司, 江苏 昆山 215000)

摘要: 使用单颗粒气溶胶质谱仪对烟台市 3 类典型船舶排放的源谱特征进行了分析, 结果表明: 船用柴油燃烧排放的气溶胶单颗粒以 OC、EC 类别为主; 而重油燃烧中含 Fe、V、K、Na 等金属元素的类别占比较大, 其中含 V 颗粒占比最大, 且粒径主要集中在 0.5 ~ 1.1 μm 段; 而含 Si、Fe、K、Pb 等颗粒主要分布在 0.8 ~ 1.4 μm 粒径段。以含 V 颗粒作为船舶排放示踪物, 对烟台市 5 个典型站点空气质量受船舶排放影响的分析显示: 5 站点均明显受到船舶排放的影响, 春、夏季影响明显高于秋、冬季; 百盛商城和万润化工两个距港口最近的监测点受船舶排放影响最大, 春、夏季特定条件下含 V 颗粒占比接近 40%。基于统计数据对烟台市船舶排放 $\text{PM}_{2.5}$ 进行估算, 2017 年烟台市内河和沿海船舶 $\text{PM}_{2.5}$ 的排放量约为 463.6 t, 与机动车尾气排放量相当, 因此需要进一步重视船舶尾气排放对本地大气颗粒物的影响。

关键词: 单颗粒气溶胶质谱; $\text{PM}_{2.5}$; 源谱; 含 V 颗粒; 船舶排放

中图分类号: X51 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2020)04-0098-11

Mass spectra characteristics of ship emission and its influence on air quality of Yantai City

HUANG Bo^{1,4}, WANG Mingling², CHEN Qian³, WANG Xiaojun³, BI Yanru⁴, TIAN Yingze⁵,
WANG Zaihua⁶, MA Jia⁷, LI Mei¹

- (1. Institute of Mass Spectrometry and Atmospheric Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China;
2. Shandong Yantai Environmental Monitoring Center, Yantai 264010, China;
3. Yantai Environmental Monitoring Center, Yantai 264003, China;
4. Guangzhou Hexin Instrument Co., Ltd, Guangzhou 510530, China;
5. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China;
6. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangdong Academy of Sciences,

* 收稿日期: 2020-05-15

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFE0106900); 珠江科技新星专题 (201806010064); “广东特支计划” 科技创新青年拔尖人才项目 (2019TQ05L169); 广州经济技术开发区国际科技合作项目 (2018GH08); 大气重污染成因与治理攻关项目 (DQGG0107); 广东省国际科技合作专项 (2018A050506020); 江苏省六大人才高峰项目 (JNHB-087)

作者简介: 黄渤 (1986 年生), 男; 研究方向: 大气颗粒物理化特征及来源解析; E-mail: huangbo0717@hotmail.com

通信作者: 王在华 (1981 年生), 男; 研究方向: 环境污染与控制; E-mail: zaihuawang@163.com

Guangzhou 510650, China;

7. Kunshan Hexin Mass Spectrometry Technology Company Limited, Kunshan 215000, China)

Abstract: Single-particle aerosol mass spectrometer (SPAMS) was used to analyze the source features of 3 typical ship emissions in Yantai. The results showed that particle classes emitted by marine diesel oil were mostly composed of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC), while those emitted by heavy fuel oil contained larger number of metal-containing particles such as Fe, V, K and Na. V-containing particle classes accounted for the largest proportion in heavy fuel oil emission, and were mainly concentrated in the small particle size range of 0.5-1.1 μm , while the metal-containing particles such as Si, Fe, K, and Pb were mainly distributed in larger size range of 0.8-1.4 μm . Based on the results, the V-containing particles were used as ship-emission tracer to study the impact of ship emissions on the air quality of 5 typical sites in Yantai. The results revealed that the five sites were obviously affected by ship emissions especially in spring and summer. The two sites Parkson Mall and Wanrun Chemical were the closest to the port, and suffered the most from the ship emissions. Under specific conditions in spring and summer, the V-containing particles proportion could reach up to 40%. Based on the statistical data, the $\text{PM}_{2.5}$ emitted from inland and coastal ships in Yantai City were estimated to be 463.6 t in 2017, which was of the same order of magnitude as vehicle emission. Further attention should be paid to the impact of ship exhausts on local air quality.

Key words: single particle aerosol mass spectrometry; $\text{PM}_{2.5}$; source profile; V-containing particle; ship emission

近年来,随着中国经济持续增长、能源消费量持续增加,国内灰霾天气频发,大气污染形势严峻。我国的大气污染类型较为复杂,根据能源结构、污染特征的不同,一般分为偏燃煤污染型、偏机动车污染型、偏二次颗粒物污染型、偏钢铁污染型等;特殊情况下,又有偏沙尘污染型、偏烟花污染型等^[1]。随着城市化进程的加快,我国机动车保有量迅速增加,路网密度加大,越来越多城市的空气污染表现出煤烟和移动源复合型污染特征^[2]。

除了道路移动源以外,船舶尾气排放的污染物也不容忽视。国际环保组织自然资源保护协会(NRDC)的《中国船舶和港口空气污染防治白皮书》显示^[3],使用含硫量为3.5%燃料油的一艘中大型集装箱船,以70%最大功率的负荷行驶,一天排放的 $\text{PM}_{2.5}$ 相当于50万辆使用国四油品的集卡的排放量。在全球范围内,船舶排放每年向大气贡献约1.2~1.6 Tg PM_{10} , 4.7~6.5 Tg SO_x 和5.0~6.9 Tg NO_x ^[4]。大约70%的船舶废气排放发生在距离海岸线400 km以内的海域内^[5],而根据模型模拟,海陆风能將船舶排放的废气向内陆输送几百公里。因此,即使远洋船的废气排放主要发生在海上,其排放也能影响沿海和内陆地区的空气

质量、人类健康和生态环境^[6]。随着国民经济和对外贸易的发展,我国航运业急剧膨胀,船舶总吨位数、总仓容不断增加,已成为世界航运大国。目前,世界十大港口有七个在中国,而世界前二十大港口中我国占十席,这十大港口的吞吐量占全球吞吐量的26%^[3]。与此同时,船舶大气污染的影响也逐渐凸显,尤其是在一些航线密集、船舶流量大的海区、港口和海峡等区域,船舶排放的污染物甚至成为这些地区的主要污染源^[7-8]。但与国外发达港口城市相比,我国船舶污染控制不论从法律法规还是管理技术、控制水平方面均存在较大的差距^[9-11],船舶排放污染是当前我国大气污染防治方面的一大盲点。

目前国内对船舶排放的研究仅局限于少数港口,多是侧重于排放清单研究且较多采用国外排放因子。上海港^[12-13]、青岛港^[14]、天津港^[15]、京唐港^[16]、南沙港^[17]、广东省^[18-19]等少数港口和区域开展的船舶排放清单及污染特征研究表明船舶排放污染物的理化特征受燃油质量、船舶种类、运行状态等的影响有明显差异,但船舶排放对城市空气质量的影响很少涉及。

烟台市地处山东半岛东北部,扼渤海、邻国际主航道、处连结东三省、环渤海与长三角等最

活跃经济带之海上交通要冲, 背靠京津冀鲁经济发达区域, 隔海与日本韩国相望, 占据东北亚国际经济圈核心地带, 是中国“一带一路”倡议的 15 个支点港口城市、全国首批 14 个沿海开放城市。烟台港是中国大陆沿海 25 个主枢纽港之一, 形成了以芝罘湾港区、西港区、龙口港区、蓬莱港区等四大港区为主体, 以莱州华电港、潍坊寿光港、东营广利港、滨州套尔河港为支点, 以几内亚博凯港为海外桥头堡的现代化港口集群。2019 年, 烟台港完成吞吐量 3.01 亿吨, 位列全国沿海港口第 8, 连续多年保持全国铝矾土进口第一港、化肥进出口第一港地位。已有研究表明, 烟台市砒矾岛空气质量较明显地受到船舶尾气的影响^[20], 但尚无船舶尾气对烟台全市空气质量影响的研究。利用布设于市区的多套单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪 (SPAMS), 本文对烟台港 3 类不同船舶排放的颗粒物谱特征进行了研究, 并对烟台市的空气质量受船舶排放的影响进行了分析评估, 研究成果可为烟台市船舶尾气治理以及大气污染防治提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 环境空气样品采集

根据烟台市功能区划分及污染源分布情况,

选取了百盛商城、福山环保局、万润化工、盛泉工业园、长岛国家背景站 5 个受体点位, 分别在冬、春、夏、秋四季代表性月份开展单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪连续在线监测, 其中百盛商城和万润化工开展全年连续监测, 另外三个点位每个季节于代表性月份开展顺序监测。5 个监测点位及烟台市主要港口分布见图 1, 具体采样时段见表 1。5 个点位中, 百盛商城和福山环保局为商住混合点位, 位于市区中心, 集商业、交通、住宅为一体; 万润化工和盛泉工业园为典型工业点位, 周边分布有较多企业; 长岛国家背景站为背景点位, 远离陆岸和城市污染, 岛上也没有大型污染源。五个点位中, 百盛商城点位紧靠芝罘湾港区, 位于港区西南面约 1 km 处; 万润化工点位位于西港区南约 5 km 处; 福山环保局点位位于芝罘湾港区西南面 11.5 km 处; 盛泉工业园点位在芝罘湾港区东南面 13 km 处; 长岛国家背景站远离陆地, 位于最近的长岛港区北部约 30 km。五个点位中, 百盛商城和万润化工距离港区距离最近。

1.2 船舶尾气源谱采集与分析

本研究选取了 3 艘典型船舶进行源谱采集, 包括一艘货船、一艘客船, 以及一艘渔船。其中货船和客船均使用船用重油作为燃料, 而渔船使用船用柴油作为燃料。



图 1 监测点位及烟台主要港口分布图

Fig. 1 Location of monitoring sites and main ports of Yantai

气溶胶单颗粒源谱利用真空瓶进行采集^[21], 采样方法如下: 采样前将洗净晾干的 3 L 玻璃真空瓶预抽至 0.1 MPa, 到达采样现场后, 将真空瓶进气端连接采样枪, 待采样枪探入排放口中心处后, 打开活塞采样, 至压力表示数为零时采集完毕, 旋紧活塞, 避免空气颗粒进入真空瓶干扰。每个点位采集 3 个平行样品, 以保证数据的可靠性及确

保获取的数据量能够满足分析统计要求。采集的样品无需进行任何前处理, 直接将真空瓶进气口连接至 SPAMS 进样口进行分析, 保证接口处的密封性, 避免空气混入。样品在采集完成后 3 小时内完成分析, 尽量减少颗粒聚集或黏附在瓶壁上的损失。货船、客船、渔船分别采集到 1 172、5 636 及 1 260 个具有正负谱图的颗粒物。

表1 烟台市SPAMS在线采样具体时段¹⁾
Table 1 Sampling periods of SPAMS in different seasons

点位	冬季	春季	夏季	秋季
百盛商城	2016/12/01-2017/2/28	2017/3/1-5/31	2017/6/1-8/31	2016/11/21-30 2017/9/1-11/30
万润化工	2017/1/3-2/28 2017/12/01-12	2017/3/1-5/31	2017/6/1-8/31	2017/9/1-11/30
福山环保局	2017/1/3-1/18	2017/3/31-4/17	2017/8/17-31	2017/9/1-3 2017/11/3-11/21
盛泉工业园	2017/2/5-2/27 2017/12/01-19	2017/4/18-5/19	/	2017/9/5-9/27 2017/11/23-30
长岛国家背景站	2017/2/22-28	2017/3/1-22	/	2017/9/29-11/1

1) 百盛商城与万润化工两站点为四季连续在线监测

1.3 在线采样及分析测试设备

SPAMS的工作原理、基本性能和质量控制已有文献进行了详细的阐述^[22-24]。简单来说,气溶胶颗粒通过粒子束触发双侧0.1 mm的进样微孔引入到空气动力学透镜,被聚焦成为笔直运动的粒子束进入真空测径系统。粒子束触发双测径激光完成粒径测定和颗粒数目统计,并触发电离激光,在电离腔内将颗粒物打击成离子碎片,再由双极飞行时间质量分析器对气溶胶颗粒化学组分进行检测。监测及分析过程中,定期监看仪器进样口压力、质量数、电离激光能量,确保仪器状态稳定,数据可靠。

1.4 数据分析

采集的所有源谱颗粒的粒径及质谱信息输入到MATLAB r2011a上的SPAMS Data Analysis V3.1软件包进行处理。首先,通过自适应共振理论神经网络算法(ART-2a)对采集到的颗粒进行自动分类^[25],分类过程中使用的参数为相似度0.85、学习效率0.05、迭代次数为20。ART-2a自动分类后根据颗粒类别的化学组成,进一步合并为有机碳(OC)、元素碳(EC)、富钾(K-rich)、富钙(Ca-rich)、富钠(Na-rich)、富钠-混合碳(Na-ECOC)、富铁(Fe-rich)、铁-有机碳(Fe-OC)、铁-钒-有机碳(Fe-V-OC)、钒-有机碳(V-OC)、富硅颗粒(Si-rich)、富铅(Pb-rich)等12个类别。其中,OC颗粒主要含有C₄H₃⁺、C₅H₃⁺、C₆H₃⁺等有机碳碎片峰;EC颗粒主要含有包括C⁺~C₁₁⁺及C₂⁻~C₆⁻在内的一系列元素碳簇峰;K-rich颗粒中除K⁺外,只含有二次无机组分(如NO₂⁻、NO₃⁻、HSO₄⁻等);Ca-rich颗粒正谱图中有较强的Ca⁺、CaO⁺等信号;Na-rich颗粒正谱图中Na⁺信号强度较

强,且强度大于K⁺;Na-ECOC颗粒中既有较强的Na⁺信号,也有明显的元素碳、有机碳等信号;Fe-rich颗粒中,Fe⁺及FeO⁺特征明显;Fe-OC颗粒中,既含有Fe⁺、Al⁺、Na⁺等金属元素,又含有有机碳碎片峰;Fe-V-OC颗粒中同时含有Fe⁺、V⁺、VO⁺及有机碳碎片峰;V-OC颗粒中同时含有V⁺、VO⁺及有机碳碎片峰;Si-rich颗粒主要含有Na⁺、Fe⁺、SiO₃⁻等矿物质离子峰;Pb-rich颗粒则含有明显的Pb⁺峰。

2 结果与讨论

2.1 烟台市典型船舶排放单颗粒特征

图2为货船、客船及渔船颗粒平均质谱图。由图中可见,货船与客船(均使用船用重油)的谱图特征相对接近,但与渔船(使用船用柴油)的谱图特征差异较大。货船与客船颗粒正谱图中主要为Na⁺、Al⁺、K⁺及有机碳碎片峰,此外均含有V⁺和VO⁺特征,负谱图中主要为硫酸盐(HSO₄⁻、SO₃⁻)、硝酸盐(NO₂⁻、H(NO₃)₂⁻)等。相比货船,客船排放颗粒物中还有较强的Fe⁺特征峰,且Na⁺强度高于货船,但K⁺强度低于货船。渔船颗粒特征与货船、客船差异较大,正谱图中除Na⁺、K⁺外,主要为较强的有机碳及元素碳信号,负谱图特征与客船接近。其中,使用重油作为燃料的货船、客船排放颗粒物特征与Zhou等^[17]研究中的高硫油排放特征接近,但多出了含Fe⁺的特征,可能受到油品质量、发动机型号及燃烧条件等的影响。表2为不同类型船舶的单颗粒类别比例。几类船舶排放特征差异较大。货船中首要颗粒类别为V-OC类,占比27.0%,其次为OC(22.1%)、Na-ECOC(20.5%)和Na-rich(16.3%);客船排放颗粒物

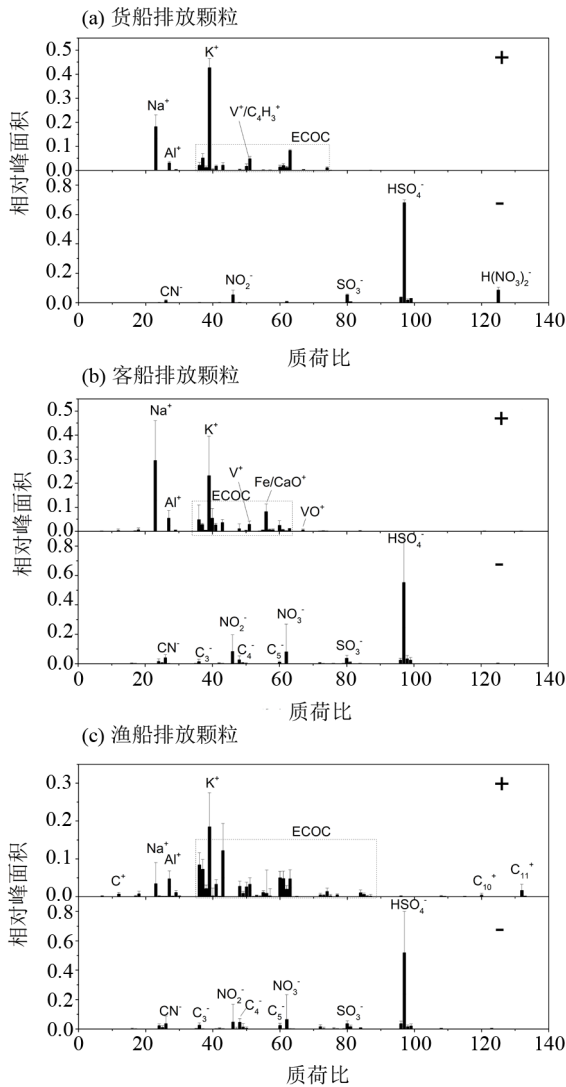


图 2 货船、客船、渔船排放颗粒物平均质谱图
Fig. 2 Average mass spectrum of particles emitted by freighter, ferry and fishing boat

首要类别为 Fe-V-OC 类, 占比为 37.0%, 其次为 Na-rich (18.9%)、Fe-OC (13.9%) 和 EC (12.4%); 渔船排放颗粒物则类别较为单一, 主要为 OC 和 EC, 分别占总颗粒的 66.6% 和 25.4%, 两类颗粒占比超过 90%。其中, 使用重油作为燃料的货船和客船, 首要颗粒类别均为含 V 颗粒, 分别占总颗粒的 27.8% 和 37%。含 V 颗粒常被作为船舶排放的示踪物 [26-28]。2015 年 12 月, 交通运输部发布的《珠三角、长三角、环渤海 (京津冀) 水域船舶排放控制区实施方案》[29], 要求自 2017 年 1 月 1 日起, 船舶在珠三角、长三角、环渤海 (京津冀) 排放控制区内的核心港口区域靠岸停泊期间应使用硫含量 $\leq 0.5\%$ 的燃油; 自 2018 年 1 月 1 日起, 在排放控制区内所有港口靠岸停泊期间均应使用低硫油。Zhou 等 [17] 在南沙港对同一艘船使

用高硫油和低硫油的质谱特征进行分析, 发现燃油转换后, 含 V 颗粒占比大幅下降, 由 79.8% 降低为 9.8%。本次船舶源谱样品采集于 2017 年 4 月, 由于此时更换低硫油尚不是强制性要求, 无法判断是使用的高硫油还是低硫油, 但从数据上看, 含 V 颗粒的占比介于 Zhou 等研究中的高硫油和低硫油之间, 特征依然十分明显, 仍可作为船舶重油排放的示踪物 [17, 28]。

表 2 不同类型船舶排放颗粒类别及比例

Table 2 The number fractions of major particle types emitted by different kind of ships

船型 (燃料类型)	货船 (重油)	客船 (重油)	渔船 (柴油)
EC	0.3%	12.4%	25.4%
OC	22.1%	3.0%	66.6%
Na-ECOC	20.5%	2.4%	0.7%
Na-rich	16.3%	18.9%	1.2%
K-rich	11.6%	2.1%	2.0%
Ca-rich	0.4%	7.0%	0.3%
V-OC	27.0%	-	0.2%
Fe-V-OC	0.8%	37.0%	0.2%
Fe-rich	-	1.6%	1.0%
Si-rich	-	1.5%	2.2%
Pb-rich	-	0.3%	0.2%
Fe-OC	1.0%	13.9%	0.2%

图 3 为不同船舶排放颗粒物的单颗粒类别随粒径的变化图。可见, 三个样品的粒径分布有所差异。货船和渔船的颗粒物呈双峰分布, 其中货船峰值出现在 $0.7\ \mu\text{m}$ 和 $1.2\ \mu\text{m}$ 处, 渔船峰值出现在 $0.6\ \mu\text{m}$ 和 $1.0\ \mu\text{m}$ 处; 客船排放颗粒物呈单峰分布, 峰值位于 $0.6\ \mu\text{m}$ 处。货船排放颗粒物的粒径范围最宽, 归一化颗粒数大于 0.3 的粒径段集中在 $0.5 \sim 0.9\ \mu\text{m}$; 客船排放颗粒物粒径范围集中在 $0.6 \sim 0.9\ \mu\text{m}$; 渔船排放颗粒物的粒径范围最窄, 集中在 $0.5 \sim 0.7\ \mu\text{m}$ 。三种船舶中, 渔船排放颗粒物的粒径最小, 其峰值在 $0.5 \sim 0.6\ \mu\text{m}$, 客船排放颗粒物峰值在 $0.6 \sim 0.7\ \mu\text{m}$, 货船排放颗粒物则在 $0.7\ \mu\text{m}$ 达到最高峰。

从不同粒径的颗粒物组成来看, 货船排放颗粒物类别在不同粒径段的占比分布波动较大, 各类颗粒物在不同粒径段均有分布, 其中 V-OC 颗粒主要分布在 $0.5 \sim 1.1\ \mu\text{m}$ 。客船排放颗粒物中,

Fe-V-OC 颗粒主要分布在 0.4~1.0 μm, 且随粒径增大占比逐渐减少, 而 V-OC 颗粒与货船类似, 几乎均匀分布在 0.5~1.0 μm 粒径段; Fe-OC 和 Ca-rich 颗粒主要分布在 0.4~1.0 μm, 占比均呈先升高后降低的趋势; Si-rich、Fe-rich、K-rich 及 EC 颗粒主要集中在 0.8 μm 以上粒径段中, 且占比随粒径增大而增加。渔船排放颗粒物中, 0.6~0.8 μm 粒径段以 OC 为主, 0.4~0.5 μm 以 EC 为主。其余粒径段中, OC、EC 占比互有高下, 但均为主要类别; 与客船类似, Si-rich、Fe-rich、K-rich 颗粒, 主要分布在 0.8 μm 以上粒径段中, 且占比随粒径增大而增加。

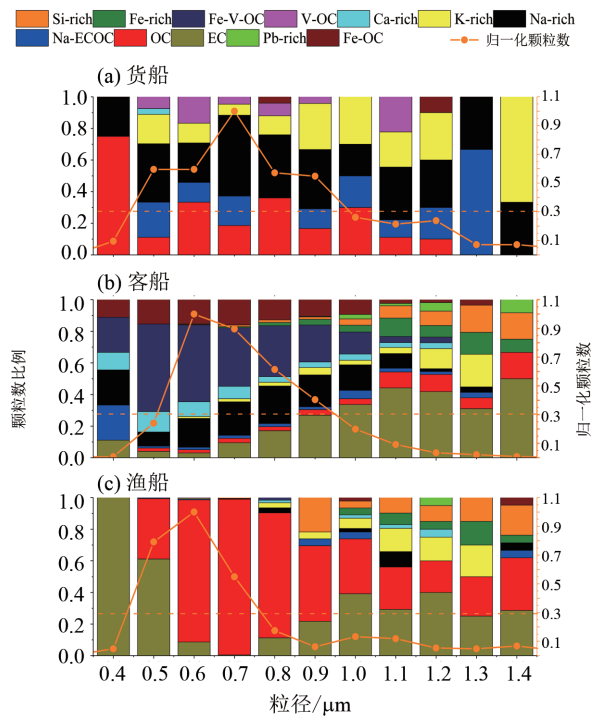


图3 不同类型船舶排放单颗粒类别粒径分布图

Fig. 3 Size distribution of single particle classes emitted by different ships (a. freighter, b. ferry, c. fishing boat)

2.2 港口船舶对烟台市不同站点空气质量的影响

根据以上分析, 含V颗粒仍可以作为船舶重油燃烧的示踪物, 因此以钒(V⁺、VO⁺)作为船舶尾气排放的示踪离子, 对船舶排放对各站点PM_{2.5}的影响进行分析。由于⁵¹V容易受到OC峰⁵¹C₄H₃⁺的干扰, 而一般⁵¹C₄H₃⁺会与其他OC质谱峰如²⁷C₂H₃⁺、³⁷C₃H⁺、⁴³C₃H₇⁺、⁶³C₅H₃⁺、⁷⁷C₆H₅⁺一同出现。因此, 为对含V颗粒进行精确识别, 从环境空气受体颗粒物中, 筛选出同时含有质荷比⁵¹V⁺和⁶⁷VO⁺的颗粒, 从中扣除同时含有²⁷C₂H₃⁺、³⁷C₃H⁺、⁴³C₃H₇⁺、⁶³C₅H₃⁺、⁷⁷C₆H₅⁺等有机碳信号峰的颗粒物, 定义为含V颗粒, 以指示船舶尾气排放。

图4为五个点位不同季节含V颗粒日均占比分布, 表3为五个点位在不同季节的含V颗粒平均占比及小时最大占比。从均值看, 各点位在四季的含V颗粒平均占比不高, 除夏季百盛商城、万润化工两个点位平均占比达到2.1%和2%外, 其余均在2%以下。从季节变化来看, 五个点位的含V颗粒占比均表现为春夏季高于秋冬季。其中, 夏季最高, 表明夏季各点位受到船舶排放的影响最大。图5为2017年全年各月份的风向占比, 可见4-10月南风 and 3-10月东北风的占比明显大于其余月份, 而该时段恰为含V颗粒的占比高峰时段。结合图1监测点位和港区位置可知, 除偏西风向外, 偏南、偏北、偏东风向均受到海洋气团的影响, 尤其是3-10月东北风下, 百盛商城、福山环保局、盛泉工业园点位正处于芝罘湾港区的下风向, 万润化工亦位于西港区的下风向, 因此受港区船舶排放的影响有所增大。

从空间变化来看, 百盛商城和万润化工点位的含V颗粒占比明显高于其余点位, 福山环保局点位的占比最低。冬春季节, 百盛商城点位受船舶影响程度高于万润化工, 日均占比出现多个峰值;

表3 不同季节五个点位含V颗粒平均比例及最大小时比例

Table 3 Average and maximum proportions of V-containing particles in each site in different seasons

点位	冬季		春季		夏季		秋季		全年	
	最大比例	平均比例	最大比例	平均比例	最大比例	平均比例	最大比例	平均比例	最大比例	平均比例
百盛商城	18.8	0.6	20.6	1.1	37.5	2.1	14.3	0.4	37.5	1.0
万润化工	3.7	0.5	36.0	1.2	22.5	2.0	29.7	0.7	36.0	1.1
福山环保局	5.5	0.3	3.0	0.5	6.7	0.8	7.5	0.4	7.5	0.5
盛泉工业园	7.7	0.3	12.5	1.0	/	/	6.9	0.6	12.5	0.6
长岛国家背景站	1.9	0.5	3.3	0.7	/	/	9.1	0.7	9.1	0.6

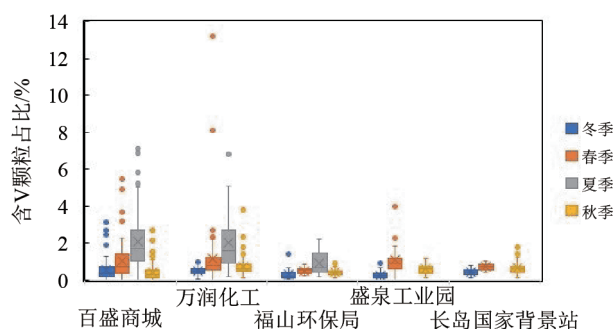


图 4 五个点位不同季节含V颗粒日均占比分布

Fig. 4 Distribution of average daily proportion of V-containing particles at five sites in different seasons

而夏秋季节, 万润化工点位受到的影响高于百盛商城, 尤其是夏季, 最高单日占比高达 13.2%, 远高于其他几个点位。从地理位置看 (图 1), 百盛商城和万润化工距离港口最近, 受船舶尾气影响最大, 分别受到临近的芝罘湾港区和西港区的影响。福山环保局和盛泉工业园点位距离港区较远, 受到港区的影响稍低。长岛国家背景站虽然位于海岛之上, 但远离长岛港区, 受船舶的影响反而小于百盛商城和万润化工; 但其在秋冬季, 受船舶的影响仍旧高于福山环保局和盛泉工业园两个点位, 可能受到岛屿周边的船舶排放影响。另外, 虽然整体看来, 各点位检出含V颗粒的占比并不大, 但部分点位尤其是距离港口较近的百盛商城和万润化工点位, 在春夏季节含V颗粒的小时最大占比最高接近 40%, 两个点位在秋冬季受到的影响相比春夏季明显降低, 但最大占比仍旧显著高于其他站点, 说明在特定时段, 尤其是春夏两季, 港区下风向的市区会受到港口船舶尾气排放的明显影响。

表 4 不同气团影响下的含V颗粒占比

Table 4 Proportion of V-containing particles under the influence of different air masses

点位	内陆气团 (西南/西/西北风)		海洋气团 1 (北/东北/东风)		海洋气团 2 (东南/南风)		静稳天	
	最大值	平均值	最大值	平均值	最大值	平均值	最大值	平均值
	百盛商城	18.0	2.0	27.3	3.3	37.5	3.1	15.4
万润化工	6.3	1.2	15.7	2.4	15.0	3.2	11.8	2.9

2.3 烟台市船舶PM_{2.5}排放量估算

参考《非道路移动源大气污染物排放清单编制技术指南 (试行)》^[30] (以下简称《指南》) 的相关内容, 对烟台市内河、沿海船舶尾气的PM_{2.5}

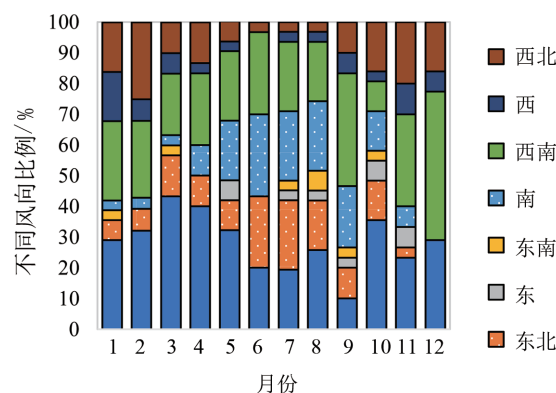


图 5 烟台市 2017 年各月份风向占比

Fig. 5 The proportion of wind direction in each month of 2017 in Yantai city

选取百盛商城和万润化工两个全年观测点位, 对含V颗粒占比比较高的6月份进一步分析。根据烟台市 24 h后气团轨迹, 将6月份每日受到的气团影响分为内陆气团 (西南/西/西北风)、海洋气团 1 (北/东北/东风) 和海洋气团 2 (东南/南风) 三种。此外, 部分时段由于风速较小, 受本地影响为主, 归为静稳天 (图 6)。受内陆气团影响的时段有 7、8、9、15、16、17、21、30日; 受到海洋气团 1 影响的时段有 1、2、3、4、10、11、25、26日; 受海洋气团 2 影响的时段有 6、12、18、19、20、22、23、24、29日; 静稳天的时段有 5、13、14、27、28日。表 4 为 4 种不同气团影响下百盛商城和万润化工的含V颗粒平均占比。可见, 当受到海洋气团影响, 以及静稳天气下, 百盛商城和万润化工两个点位的含V颗粒占比明显高于受内陆气团影响时, 因此在此类天气下更需加强船舶排放的管控。

排放量进行估算, 计算公式如下:

$$E = (Y \times EF) \times 10^{-6}$$

式中, E 为内河及沿海船舶的PM_{2.5}排放量, 单位为 t; Y 为燃油消耗量, 单位为 kg; EF 为排放系

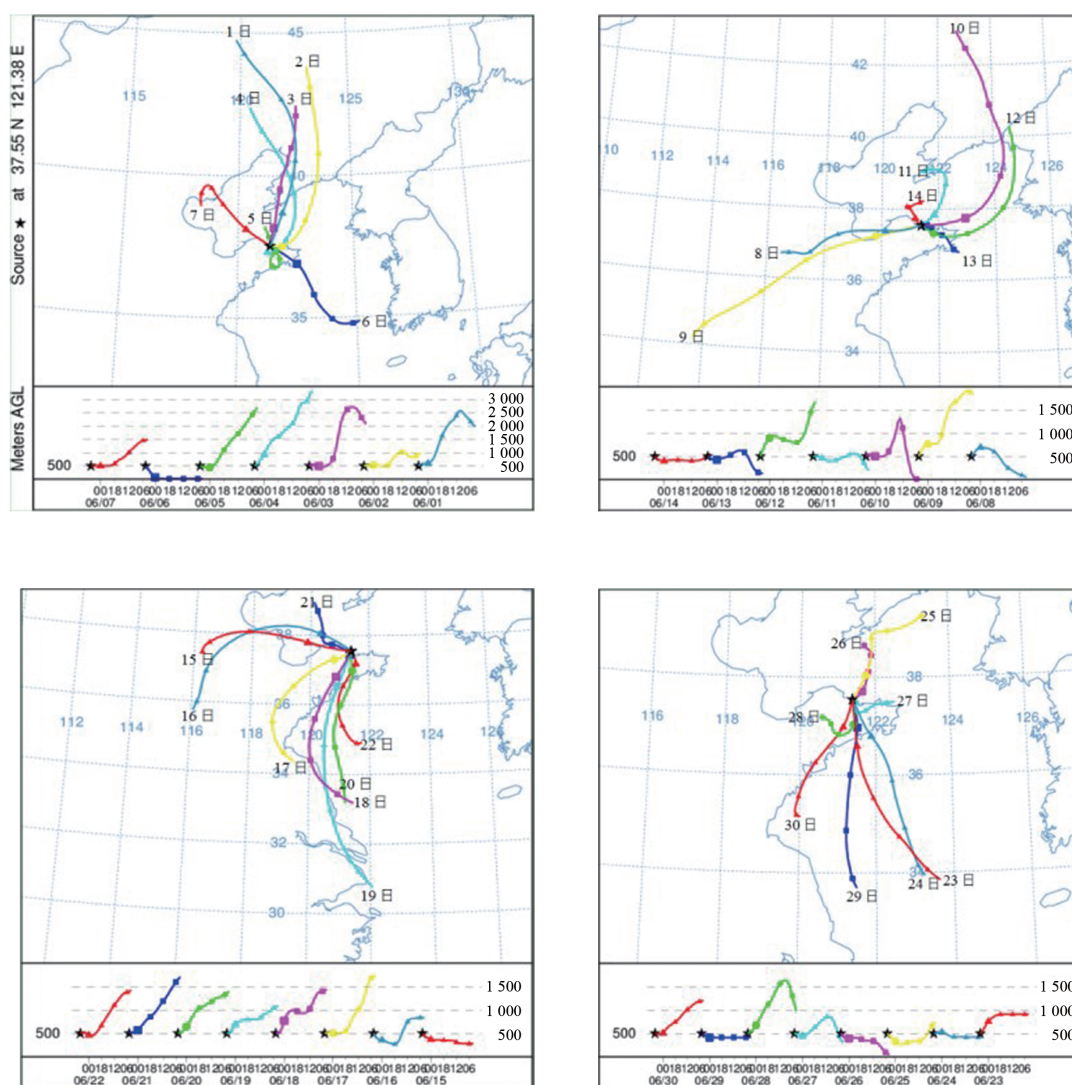


图 6 烟台市 2017 年 6 月每日 24 h 后向气团轨迹

Fig. 6 24 h daily backward trajectory of air masses in Yantai City in June 2017

数, 单位为 g/kg 燃料。《指南》中提供的柴油、燃料油的 PM_{2.5} 排放系数 EF 分别为 3.65 g/kg 燃料和 5.60 g/kg 燃料, 由于暂无烟台市船舶用油的分配情况, 因此本研究暂取均值 4.624 g/kg 燃料。燃油消耗量按以下公式估算:

$$Y = (0.065 \times Z_{\text{客}} + Z_{\text{货}}) \times YX$$

其中, $Z_{\text{客}}$ 为客运周转量, 单位为万人公里; $Z_{\text{货}}$ 为货物周转量, 单位为 $10^4 \text{ t} \cdot \text{km}$; YX 为油耗系数, 单位为 kg/(万 t·km), 按《指南》推荐取为 50。根据烟台市 2018 年统计年鉴^[31], 2017 年烟台市水路旅客周转量为 $71\,575 \times 10^4 \text{ 人} \cdot \text{km}$, 货物水路周转量为 $2\,000\,351 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{km}$ 。因此, 据上式估算 2017 年燃油消耗量 Y 为 100 250 169 kg。基于以上数据, 估算所得 2017 年烟台市内河和沿海船舶

PM_{2.5} 的排放量约为 463.6 t。

交通运输部公布的 2017 年国内规模以上港口货物、旅客吞吐量快报数据中^[32], 山东省的青岛港、烟台港分别以 50 799 万 t 和 28 560 万 t 的货物吞吐量占据第 5 和第 10 位, 其中青岛港的货物吞吐量约为烟台港的 1.78 倍。孙世达等^[33] 及 Chen 等^[34] 分别对青岛市 2014 年的机动车尾气污染物排放量及船舶排放污染物总量进行了核算, 结果表明: 2014 年青岛市机动车尾气的 PM₁₀ 排放量为 $0.27 \times 10^4 \text{ t/a}$, 而船舶 PM₁₀ 排放量高达 $0.45 \times 10^4 \text{ t/a}$, PM_{2.5} 排放量为 $0.42 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。青岛市船舶直接排放的颗粒物浓度, 甚至远高于机动车尾气的直接排放量。根据 2018 青岛统计年鉴^[35], 2017 年青岛市机动车保有量为 261.45 万辆, 约为烟台市的 1.40

倍(2017年烟台市机动车保有量187.31万辆),而2017年青岛港货物吞吐量约为烟台港的1.78倍,按此比例,烟台港船舶排放的颗粒物浓度至少与机动车尾气排放量相当。综合以上估算结果,烟台市船舶尾气排放对PM_{2.5}的贡献不容忽视,需要进一步重视船舶尾气排放对本地大气颗粒物的影响。

3 结 论

1) 烟台市不同类型船舶排放特征有较大区别。使用重油作为燃料的货船和客船,排放颗粒物中Fe、V、K、Na等金属元素特征较为明显,而使用柴油作为燃料的渔船排放颗粒物则以OC、EC成分为主。含V颗粒仍可以作为使用重油作为燃料的船舶的示踪物。

2) 不同类型船舶排放颗粒物粒径组成差异较大。货船排放颗粒物的粒径范围最宽,峰值粒径

最大,渔船排放颗粒物的粒径范围最窄,峰值粒径最小。指示重油燃烧的含V颗粒主要集中在0.5~1.1 μm小粒径段,而Si、Fe、K、Pb等含金属元素类别主要分布在大粒径段。

3) 以含V颗粒指示船舶排放,结果显示:烟台五个站点均明显受到船舶排放的影响,其中百盛商城和万润化工两个距离港口较近的点位受到的影响最大。受海洋气团影响,五个点位均在春夏季受船舶影响较大,而秋冬季的影响相对较小。虽然从含V颗粒平均占比来看,整体占比并不大(0.3%~2.1%),但特定情况下,尤其是春夏两季,港区下风向的市区会受到港口船舶尾气排放的明显影响,含V颗粒占比峰值最大接近40%。

4) 对烟台市船舶排放PM_{2.5}进行估算,得出2017年烟台市内河和沿海船舶PM_{2.5}的排放量约为463.6 t,与机动车尾气排放量相当,需要进一步重视船舶尾气排放对本地大气颗粒物的影响。

参考文献:

- [1] 段菁春,胡京南,谭吉华,等.特征雷达图的设计及其在大气污染成因分析中的应用[J].环境科学研究,2018,31(08):7-14.
DUAN J C, HU J N, TAN J H, et al. Design of characteristic radar chart and its application in air pollution analysis [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31 (08):7-14.
- [2] SHAO M, TANG X Y, ZHANG Y H, et al. City clusters in China: air and surface water pollution [J]. Frontiers in Ecology & the Environment, 2006, 4 (7) : 353-361.
- [3] 自然资源保护协会.中国船舶和港口空气污染防治白皮书[EB/OL].<http://nrdc.cn/Public/uploads/2016-12-04/5843bfb5d0948.pdf>.
Natural Resources Defense Council. A white paper on the prevention and control of air pollution from China's ships and ports [EB/OL]. <http://nrdc.cn/Public/uploads/2016-12-04/5843bfb5d0948.pdf>.
- [4] CORBETT J J, WINEBRAKE J J, GREEN E H, et al. Mortality from ship emissions: a global assessment [J]. Environmental Science and Technology, 2007 (41) : 8512 - 8518.
- [5] CORBETT J J, FISCHBECK P S, PANDIS S N. Global nitrogen and sulfur inventories for oceangoing ships [J]. Journal of Geophysical Research, 1999, 104(D3) : 3457.
- [6] EYRING V. Emissions from international shipping: the last 50 years [J]. Journal of Geophysical Research, 2005, 110(D17):D17305.
- [7] 周松,肖友洪,朱元清.内燃机排放与污染控制[M].北京:北京航空航天大学出版社,2010:179.
- [8] 环境保护部机动车排污监控中心.中国船舶大气污染物排放清单报告[EB/OL].<http://www.efchina.org/Reports-zh/report-20170918-3-zh>.
Vehicle Emission Control Center Ministry of Environmental Protection. Air pollutant emission inventory of marine in China [EB/OL]. <http://www.efchina.org/Reports-zh/report-20170918-3-zh>.
- [9] 张生光,鞠美庭,邵超峰.我国港口发展中的环境问题及对策分析[J].中国环境管理丛书,2008(1):26-29.
ZHANG S G, JU M T, SHAO Y F. Study on the environmental problems and countermeasures in Chinese ports. China [J]. Environmental Management, 2008 (1) : 26-29.
- [10] 张庭发.港口空气污染及防治[J].交通与运输,2006(6):44-45.
ZHANG T F. Air pollution and prevention in ports [J]. Traffic and Transportation, 2006(6):44-45.
- [11] 孙伟,赵同宾,范建新,等.船用柴油机陆上试验大气污染物排放标准现状分析[J].柴油机,2011,33(4):34-38.

- SUN W, ZHAO T B, FAN J X, et al. Analysis of air pollutants emission standards for land-based testing of marine diesel engine [J]. *Diesel Engine*, 2011, 33(4): 34-38.
- [12] YANG D Q, KWAN S H, LU T, et al. An emission inventory of marine vessels in Shanghai in 2003 [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007 (42): 5183-5190.
- [13] 伏晴艳, 沈寅, 张健. 上海港船舶大气污染物排放清单研究[J]. *安全与环境学报*, 2012, 12(5): 57-64.
- FU Q Y, SHEN Y, ZHANG J. A Study on the emission inventory of ship air pollutants in Shanghai Port [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2012, 12(5): 57-64.
- [14] 刘静, 王静, 宋传真, 等. 青岛市港口船舶大气污染物排放清单的建立及应用[J]. *中国环境监测*, 2011, 27(3): 50-53.
- LIU J, WANG J, SONG C Z, et al. The establishment and application of ship emissions inventory in Qingdao Port [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2011, 27(3): 50-53.
- [15] 金陶胜, 殷小鸽, 许嘉, 等. 天津港运输船舶大气污染物排放清单[J]. *海洋环境科学*, 2009(28): 623-625.
- JING T S, YIN X G, XU J, et al. Air pollutants emission inventory from commercial ships of Tianjin Harbor [J]. *Marine Environmental Science*, 2009 (28): 623-625.
- [16] XIAO Q, LI M, LIU H, et al. Characteristics of marine shipping emissions at berth: profiles for particulate matter and volatile organic compounds[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2018, 18(13):9527-9545.
- [17] ZHOU Y, WANG Z H, PEI C L, et al. Source-oriented characterization of single particles from in-port ship emissions in Guangzhou, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2020(724): 138179.
- [18] 张礼俊, 郑君瑜, 尹沙沙, 等. 珠江三角洲非道路移动源排放清单开发[J]. *环境科学*, 2010, 31(4): 886-891.
- ZHANG L J, ZHENG J Y, YIN S S, et al. Development of non-road mobile source emission inventory for the Pearl River Delta Region [J]. *Environmental Science*, 2010, 31(4):886-891.
- [19] 叶斯琪, 郑君瑜, 潘月云, 等. 广东省船舶排放源清单及时空分布特征研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(3): 537-547.
- YE S Q, ZHENG J Y, PAN Y Y, et al. Marine emission inventory and its temporal and spatial characteristics in Guangdong Province [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(3): 537-547.
- [20] 张帆, 陈颖军, 王晓平, 等. 砵矾岛国家大气背景站PM_{2.5}化学组成及季节变化特征[J]. *地球化学*, 2014, 43(4):317-328.
- ZHANG F, CHEN Y J, WANG X P, et al. Chemical composition and seasonal variation of PM_{2.5} in the National Air Background Monitoring Station at Tuoji Island [J]. *GEOCHIMICA*, 2014, 43(4):317-328.
- [21] 周静博, 张涛, 李治国, 等. 利用SPAMS构建石家庄市PM_{2.5}固定排放源成分谱库[J]. *河北工业科技*, 2015(5):71-78.
- ZHOU J B, ZHANG T, LI Z G, et al. Establishment of stationary source spectral library of PM_{2.5} by SPAMS in Shijiazhuang City [J]. *Hebei Journal of Industrial Science and Technology*, 2015(5):71-78.
- [22] 张俊, 吉祝美, 咸月, 等. 大气细颗粒物实时在线源解析技术解析盐城市大气细颗粒物来源[J]. *污染防治技术*, 2015(2): 18-22.
- ZHANG J, JI Z M, XIAN Y, et al. Sources analysis of particulate matter (PM_{2.5}) in ambient air of Yancheng city by mass spectrometry direct measurement on line [J]. *Pollution Control Technology*, 2015 (2): 18-22.
- [23] LI L, HUANG Z, DONG J, et al. Real time bipolar time-of-flight mass spectrometer for analyzing single aerosol particles [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, 303 (2): 118-124.
- [24] 李梅, 李磊, 黄正旭, 等. 运用单颗粒气溶胶质谱技术初步研究广州大气矿尘污染[J]. *环境科学研究*, 2011, 24(6): 632-636.
- LI M, LI L, HUANG Z X, et al. Preliminary study of mineral dust particle pollution using a single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS) in Guangzhou [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(6): 632-636.
- [25] SONG X H, HOPKE P K, FERGENSON D P, et al. Classification of single particles analyzed by ATOFMS using an artificial neural network, ART-2a [J]. *Analytical Chemistry*, 1999(71): 860-865.
- [26] AGRAWAL H, EDEN R, ZHANG X, et al. Primary particulate matter from ocean-going engines in the Southern California Air Basin [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(14):5398-5402.
- [27] HEALY R M, O'CONNOR I P, HELLEBUST S, et al. Characterization of single particles from in-port

- ship emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 2009 (43): 6408–6414.
- [28] WEN J, WANG X J, ZHANG Y J, et al. $PM_{2.5}$ source profiles and relative heavy metal risk of ship emissions: Source samples from diverse ships, engines, and navigation processes [J]. *Atmospheric Environment*, 2018 (191): 55–63.
- [29] 交通运输部. 珠三角、长三角、环渤海(京津冀)水域船舶排放控制区实施方案[EB/OL]. http://www.mot.gov.cn/2016wangshangzhibo/2016zhuantu2/xiangguanlianjie/201602/t20160201_1984227.html.
Ministry of Transport of the People's Republic of China. Implementation plan for ship emission control zones in the Pearl River Delta, Yangtze River Delta, and Bohai Rim (Beijing, Tianjin and Hebei) water areas [EB/OL]. http://www.mot.gov.cn/2016wangshangzhibo/2016zhuantu2/xiangguanlianjie/201602/t20160201_1984227.html.
- [30] 中华人民共和国生态环境部. 非道路移动源大气污染物排放清单编制指南(试行)[EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201501/t20150107_293955.htm.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Guidelines for compiling inventory of non-road mobile source air pollutants (trial) [EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201501/t20150107_293955.htm.
- [31] 烟台市统计局. 2018年烟台统计年鉴[EB/OL]. http://tjj.yantai.gov.cn/art/2019/1/30/art_118_2363456.html.
- Yantai Statistics Bureau. Yantai statistical yearbook 2018 [EB/OL]. http://tjj.yantai.gov.cn/art/2019/1/30/art_118_2363456.html.
- [32] 交通运输部. 2017年规模以上港口货物、旅客吞吐量快报数据[EB/OL]. http://xxgk.mot.gov.cn/jigou/zhghs/201801/t20180129_2984076.html.
Ministry of Transport of the People's Republic of China. Cargo and passenger throughput express data for ports above designated size in 2017 [EB/OL]. http://xxgk.mot.gov.cn/jigou/zhghs/201801/t20180129_2984076.html.
- [33] 孙世达, 姜巍, 高卫东. 青岛市机动车排放清单与空间分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(1): 49–59.
SUN S D, JIANG W, GAO W D. Vehicle emission inventory and spatial distribution in Qingdao [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(1): 49–59.
- [34] CHEN D, WANG X, NELSON P, et al. Ship emission inventory and its impact on the $PM_{2.5}$ air pollution in Qingdao Port, North China [J]. *Atmospheric Environment*, 2017(166): 351–361.
- [35] 青岛统计局. 2018年青岛统计年鉴[EB/OL]. <http://qdtj.qingdao.gov.cn/n28356045/n32561056/n32561073/n32565483/181017170033770738.html>.
Qingdao Statistics Bureau. Qingdao statistical yearbook 2018 [EB/OL]. <http://qdtj.qingdao.gov.cn/n28356045/n32561056/n32561073/n32565483/181017170033770738.html>.

(责任编辑 王海蓉)