

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2020.0015

陈鸿展,何俊杰,陈俊文,等.2020.排放控制区政策下船舶辅机大气污染物排放特征研究[J].环境科学学报,40(6):1943-1950

Chen H Z, He J J, Chen J W, et al. 2020. Emission characteristics of air pollutants from marine auxiliaries under ECA policy [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 40(6): 1943-1950

## 排放控制区政策下船舶辅机大气污染物排放特征研究

陈鸿展<sup>1</sup>,何俊杰<sup>1,\*</sup>,陈俊文<sup>1</sup>,吴振锋<sup>2</sup>,张艳利<sup>2</sup>,王新明<sup>2</sup>,李梅<sup>3,4</sup>,吴海宁<sup>5</sup>

1. 广州市环境监测中心站,广州 510630
2. 中国科学院广州地球化学研究所,广州 510640
3. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所,广州 510632
4. 广东省大气污染在线源解析系统工程技术研究中心,广州 510632
5. 广州海事局,广州 510260

**摘要:**船舶运输业蓬勃发展的同时,也向大气中排放了大量有害气体.为此我国制定了分阶段实施的船舶排放控制区政策,以期通过限制燃油含硫量控制船舶大气污染问题.本研究于 2016 年和 2018 年在排放控制区政策实施前后,连续对 A 船和 B 船 2 艘万吨级航海船进行登船实测,使用“碳平衡法”计算了船舶尾气中各类污染物基于燃油消耗量的排放因子.结果表明,A 船、B 船由使用含硫量为 2.20% 和 2.10% 的燃油转为使用含硫量为 0.470% 和 0.003% 的燃油后,SO<sub>2</sub> 排放因子分别由 44.00 g·kg<sup>-1</sup> 和 42.00 g·kg<sup>-1</sup> 下降到 9.40 g·kg<sup>-1</sup> 和 0.80 g·kg<sup>-1</sup>,PM<sub>2.5</sub> 排放因子分别由 2.44 g·kg<sup>-1</sup> 和 1.02 g·kg<sup>-1</sup> 下降到 0.870 g·kg<sup>-1</sup> 和 0.003 g·kg<sup>-1</sup>,TVOC 排放因子则分别由 0.061 g·kg<sup>-1</sup> 和 0.106 g·kg<sup>-1</sup> 升高到 0.292 g·kg<sup>-1</sup> 和 0.706 g·kg<sup>-1</sup>.对比使用不同含硫量燃油时船舶 PM<sub>2.5</sub> 的减排情况发现,现阶段以燃油含硫量 ≤ 0.5% 为限值的排放控制区政策,以及即将推行的以燃油含硫量 ≤ 0.1% 为限值的排放控制区政策都能有效地降低船舶颗粒物排放.在成分特征方面,转用含硫量更低的燃油后,A 船、B 船 PM<sub>2.5</sub> 中硫酸盐在水溶性离子中的占比分别由 58.6% 和 44.3% 下降到 18.1% 和 7.9%;PM<sub>2.5</sub> 中钒元素含量分别降低了 82.5% 和 98.9%,镍元素含量分别降低了 20.8% 和 98.5%;VOCs 中烯烃占比分别提高了 11.9% 和 19.3%,而芳香烃占比则分别下降了 32.0% 和 4.5%.由于排放控制区政策实施以后,船舶排放的颗粒物中钒元素的含量大幅减少,钒元素将不再适合作为船舶大气污染示踪物.

**关键词:**船舶;大气污染物;排放特征;排放控制区

文章编号:0253-2468(2020)06-1943-08 中图分类号:X51 文献标识码:A

## Emission characteristics of air pollutants from marine auxiliaries under ECA policy

CHEN Hongzhan<sup>1</sup>, HE Junjie<sup>1,\*</sup>, CHEN Junwen<sup>1</sup>, WU Zhenfeng<sup>2</sup>, ZHANG Yanli<sup>2</sup>, WANG Xinming<sup>2</sup>, LI Mei<sup>3,4</sup>, WU Haining<sup>5</sup>

1. Guangzhou Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510630
2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640
3. Institute of Mass Spectrometer and Atmospheric Environment, Jinan University, Guangzhou 510632
4. Guangdong Provincial Engineering Research Center for On-Line Source Apportionment System of Air Pollution, Guangzhou 510632
5. Guangzhou Maritime Safety Administration, Guangzhou 510260

**Abstract:** With the rapid development of ship transportation, a large number of harmful pollutants were discharged into the atmosphere. Therefore, China has formulated a phased implementation of emission control areas (ECA) to control the air pollution from ships. In 2016 and 2018, measurements have been carried out on board of two navigation ships before and after the implementation of ECA Policy. The fuel-based emission factors of the ships were calculated. The results showed that after conversion of fuel with Sulfur content of 2.20% and 2.10% to fuel with Sulfur content of 0.470% and 0.003%, the SO<sub>2</sub> emission factors of ship A and ship B declined from 44.00 g·kg<sup>-1</sup> and 42.00 g·kg<sup>-1</sup> to 9.40 g·kg<sup>-1</sup> and 0.80 g·kg<sup>-1</sup> correspondingly. The PM<sub>2.5</sub> emission factors reduction counted from ship A and ship B were 2.44 g·kg<sup>-1</sup> and 1.02 g·kg<sup>-1</sup> to 0.870 g·kg<sup>-1</sup> and 0.003 g·kg<sup>-1</sup> while TVOC emission factors enhanced from 0.061 g·kg<sup>-1</sup> and 0.106 g·kg<sup>-1</sup> to 0.292 g·kg<sup>-1</sup> and 0.706 g·kg<sup>-1</sup> respectively. Comparing the reduction of PM<sub>2.5</sub> EFs under

收稿日期:2019-12-23 修回日期:2020-01-06 录用日期:2020-01-06

基金项目:中国科学院战略性先导科技专项(A类)(No.XDA23010303);国家自然科学基金(No.41673116,41571130031,21607056);广州经济技术开发区国际科技合作项目(No.2018GH08)

作者简介:陈鸿展(1982—),男,E-mail:maishui2001@126.com; \* 责任作者, E-mail:hjj2225833@126.com

different fuels, we found that ECA Policy at this stage (fuel sulfur content  $\leq 0.5\%$ ) and in the next stage (fuel sulfur content  $\leq 0.1\%$ ) can both effectively reduce the emission of  $PM_{2.5}$  from the ships. In terms of composition characteristics, the proportion of sulfate in  $PM_{2.5}$  of ship A and ship B reduced from 58.6% and 44.3% to 18.1% and 7.9% correspondingly. The reduction in Vanadium content in  $PM_{2.5}$  was 82.5% and 98.9%, whereas Nickel decreased by 20.8% and 98.5% correspondingly. The alkene proportion in VOCs increased by 11.9% to 19.3%, while the proportion of aromatic decreased by 32.0% and 4.5% respectively. Since the implementation of ECA Policy, Vanadium discharged from ships has been significantly reduced and it is no longer suitable to perform as a tracer of air pollution from ships.

**Keywords:** ships; air pollution; emission characteristics; emission control areas (ECA)

## 1 引言 (Introduction)

船舶运输载量大、成本低,是目前全球贸易的主要方式。然而船舶发动机运行过程中会排放大量颗粒物、二氧化硫( $SO_2$ )、氮氧化物( $NO_x$ )、一氧化碳(CO)、挥发性有机物(VOCs)等有害物质(Lasse *et al.*, 2017; Russo *et al.*, 2018; Lv *et al.*, 2018),对人类健康(Julian *et al.*, 2014; Lars *et al.*, 2019)、空气质量乃至全球气候造成了严重影响(Veronika *et al.*, 2007; Eyring *et al.*, 2014)。燃油品质是影响船舶尾气排放的主要因素,受石油炼制工艺的影响,高硫油(本研究中,硫元素质量百分比 $>0.5\%$ 的燃油称为高硫油, $\leq 0.5\%$ 的燃油称为低硫油)成分复杂,燃烧后会排放更多的颗粒物和气体污染物,但受经济利益的驱使,高硫燃油仍在全球范围内广泛使用(James *et al.*, 2003; Thuy *et al.*, 2019)。

为遏制高硫燃油带来的大气污染问题,国际海事组织(IMO)、美国加州、欧盟等组织和地区纷纷划定了相应的排放控制区,限制船用燃油含硫量(张向辉, 2014; Helen *et al.*, 2015)。我国也于2015年和2018年制定了分区域、分阶段的排放控制区政策。然而对于排放控制区的实施效果,目前国内外开展的研究仍然非常有限。美国自然资源保护协会(NRDC)发布的评估显示,如果建立北美洲排放控制区,该区域内船舶排放的硫氧化物( $SO_x$ )将减少86%, $PM_{2.5}$ 将减少74%, $NO_x$ 将减少23%(张向辉, 2014);Johansson等(2013)对北欧船舶排放控制区进行的研究表明,到2015年,当船用燃油含硫量从1.00%降低到0.10%后,该区域内船舶 $SO_x$ 排放量将减少87%, $PM_{2.5}$ 排放量将减少48%;在国内,Wan等(2019)使用基于引擎功率的排放因子,对我国排放控制区政策各实施阶段船舶 $SO_x$ 、 $NO_x$ 和 $PM_{10}$ 减排成效进行了估算;Zhang等(2019)对京唐港开展连续地面观测后发现,船舶排放控制区政策实施以

后,港区空气质量得到明显改善,在同样吹海风的条件下,空气中 $SO_2$ 浓度下降了70%。然而以上研究主要基于理论数据或者地面观测,并未对船舶大气污染物排放情况进行实测。

在国内,宋亚楠等(2015)通过跟船实测,研究了内河和近海船舶的大气污染物排放特征;Zhang等(2016)使用烟囱采样法测定了科考船和工程船颗粒物、CO、 $NO_x$ 、总挥发性有机物(TVOC)等污染物的排放因子;Peng等(2016)使用自建的便携式废气监测系统对往来于长江上的货船、客运船等7艘船舶进行研究,发现船舶排放的颗粒物主要集中在积聚模态和粗模态。以上研究主要针对内河船和吨位较小的近海船舶,对于油品质量更差、废气排放量更大、靠港停泊时间更长的万吨级航海船舶却鲜有报道。因此,本研究选取2艘不同类型的万吨级船舶,在排放控制区政策实施前后分别进行登船实测,研究燃油含硫量对船舶排放特征的影响,为船舶排放控制区政策的实施提供数据支撑。

## 2 实验和方法 (Experiment and methods)

### 2.1 样品采集与分析

本研究采样点为广州市南沙港,鉴于何俊杰等(2017)已经对所使用船舶尾气稀释采样系统进行了详细阐述,本文在此只做简单介绍。如图1所示,船舶尾气通过原始气路和稀释气路分别进入采样系统,原始气路上装有烟气分析仪和烟气采样装置,对船舶尾气中的气体成分进行直接监测和采样。稀释气路与烟气稀释模块连接,船舶尾气进入烟气稀释模块后与洁净空气混合稀释并降低温度,稀释后的烟气一部分通过烟气采样装置采集,另一部分通过双通道颗粒物采样器采集。烟气稀释倍数通过测定烟气稀释前后 $CO_2$ 浓度计算得到,本研究中烟气稀释比约为7倍。此外,每艘船舶各采集500 mL燃油样品,用于成分测定。

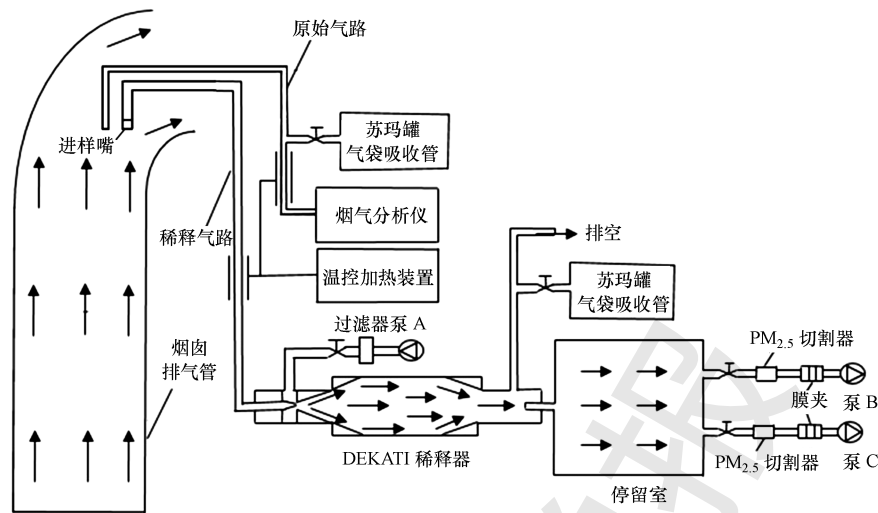


图 1 船舶尾气稀释采样系统示意图

Fig.1 Sketch map of the dilution system for ship emission

船舶尾气中的  $\text{NO}_x$  (以  $\text{NO}_2$  当量表示) 通过烟气分析仪 (F-550, WOHLER, GER) 现场直接测定. 采集于苏玛罐和气袋中的气体样品送实验室测定, 其中,  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  通过气相色谱-氢火焰离子法测定,  $\text{VOCs}$  (本研究包含 68 种挥发性有机物) 通过预浓缩-气相色谱-质谱仪联用法测定.  $\text{PM}_{2.5}$  颗粒物富集于滤膜后, 通过天平称重法测定, 颗粒物中的水溶性离子通过离子色谱法测定, 金属元素通过电感耦合等离子体质谱法测定,  $\text{OC}/\text{EC}$  采用热/光分析法测定. 燃油样品的含硫量通过能量色散 X 射线荧光

光谱法测定, 含碳量通过元素分析法测定.

## 2.2 测试船舶及燃油

《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》要求自 2017 年 1 月 1 日起, 船舶靠泊广州港期间需使用含硫量  $\leq 0.5\%$  的燃油, 因此, 本研究选取 2 艘船舶于 2016 年和 2018 年分别开展登船实测. 每次监测时长约为 5 h, 靠泊期间船舶仅以辅助发动机供电, 船舶具体信息及燃油成分见表 1.

表 1 船舶及燃油基本信息

Table 1 Basic information of the tested ships and fuel

船名	总吨/t	辅机功率/kW	运行负荷	船舶类型	下水时间	监测时间	燃油特性			
							类型	黏度 <sup>1)</sup> /cSt	含硫量 <sup>2)</sup>	含碳量 <sup>2)</sup>
A 船	38384	660	34%	散货船	2013 年	2016 年 11 月	残渣油	347	2.200%	84.4%
			2018 年 5 月			低硫重油	159	0.470%	87.5%	
B 船	49437	1760	55%	集装箱船	2012 年	2016 年 8 月	残渣油	160	2.100%	82.7%
			2018 年 4 月			0#柴油	3.47	0.003%	85.8%	

注: 1) 0#柴油为 20 °C 运动黏度, 其余油样为 50 °C 运动黏度; 2) 本文中含硫量、含碳量均为质量百分比.

## 2.3 排放因子计算

本研究使用“碳平衡法”计算船舶尾气中各类污染物基于燃油消耗量的排放因子 (Sinha *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2014), 并以此为基础探讨船舶辅机大气污染物排放特征. 该方法假设燃油中的碳元素在燃烧以后全部转化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{VOCs}$ 、 $\text{OC}/\text{EC}$  中的碳.  $\text{CO}_2$  排放因子计算公式如下所示:

$$EF_{\text{CO}_2} = \frac{C_F \times \Delta C_{\text{CO}_2}}{\Delta C_{\text{CO}_2} + \Delta C_{\text{CO}} + \Delta C_{\text{OC/EC}} + \Delta C_{\text{VOCs}}} \times \frac{44}{12} \quad (1)$$

式中,  $EF_{\text{CO}_2}$  为  $\text{CO}_2$  的排放因子 ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ );  $C_F$  为燃油中碳元素含量 ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ );  $\Delta C_{\text{CO}_2}$ 、 $\Delta C_{\text{CO}}$ 、 $\Delta C_{\text{OC/EC}}$ 、 $\Delta C_{\text{VOCs}}$  分别为船舶尾气扣除背景后  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{OC}/\text{EC}$ 、 $\text{VOCs}$  以碳元素表示的质量浓度 ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

对于任意污染物 X, 其排放因子计算公式如下所示:

$$EF_X = \frac{\Delta C_X}{\Delta C_{CO_2}} \times EF_{CO_2} \quad (2)$$

式中,  $EF_X$  为污染物  $X$  的排放因子 ( $g \cdot kg^{-1}$ );  $\Delta C_X$ 、 $\Delta C_{CO_2}$  分别为污染物  $X$  和  $CO_2$  扣除环境背景后的质量浓度 ( $g \cdot m^{-3}$ ).

船舶尾气湿度大, 受冷凝水的影响  $SO_2$  浓度难以准确测定, 因此, 本研究参考国际上常用的做法 (Cooper, 2001; Entec UK Limited, 2002), 假设燃油中的硫元素在燃烧以后 90% 转化为  $SO_2$ , 以此计算  $SO_2$  的排放因子, 公式如下所示:

$$EF_{SO_2} = S \times \frac{64}{32} \times 90\% \times 10^3 \quad (3)$$

式中,  $EF_{SO_2}$  为  $SO_2$  的排放因子 ( $g \cdot kg^{-1}$ ); 32 和 64 分别为  $S$  和  $SO_2$  的相对分子质量;  $S$  为燃油中硫元素含量 ( $g \cdot kg^{-1}$ ).

### 3 结果与讨论 (Result and discussion)

#### 3.1 无机气体污染物排放因子

$SO_2$  的排放因子与燃油含硫量直接相关, 本研究两次监测中 A 船燃油含硫量从 2.20% 下降到 0.470%, B 船燃油含硫量从 2.10% 下降到 0.003%, 分别下降了 78.6% 和 99.8%, 使得燃烧后产生的  $SO_2$  大幅度减少. 如图 2a 所示, 使用高硫油时两艘船舶的  $SO_2$  排放因子均超过了  $37 g \cdot kg^{-1}$ , 而转用低硫油后  $SO_2$  排放因子则都降低到  $9 g \cdot kg^{-1}$  以下. 广州湿热多雨, 年均相对湿度达 77%,  $SO_2$  的液相反应过程是

大气中二次气溶胶的重要来源 (何俊杰等, 2014), 因此对于广州, 尤其是近海的港口区域, 排放控制区政策在降低  $SO_2$  大气污染的同时, 还起到了控制二次气溶胶污染的作用.

$CO$  是燃油中碳氢化合物不完全燃烧的产物, 由于大功率发动机更有利于燃料在燃烧室中与空气充分混合燃烧, 因此, 大功率发动机一般排放更少的  $CO$  (Carlton *et al.*, 1995; Sinha *et al.*, 2003). 图 2b 结果表明, 本研究中 2 艘船舶的  $CO$  排放因子为  $3.80 \sim 14.6 g \cdot kg^{-1}$ , B 船的  $CO$  排放因子始终低于 A 船, 这可能与 B 船辅助发动机的功率更大有关. 对比还可以发现, A 船使用低硫油后  $CO$  排放因子大幅降低, 而 B 船反而有所上升, 这是因为  $CO$  的排放并不直接受燃油含硫量影响, 燃烧室温度、燃油与空气混合比等因素可能起到更重要的作用.

从图 2c 可以发现,  $NO_x$  排放因子整体上要高于  $SO_2$  和  $CO$  的排放因子, 特别是 A 船, 当使用高硫燃油时  $NO_x$  排放因子比  $SO_2$  和  $CO$  排放因子分别高 42.4% 和 80.9%; 当使用低硫燃油时  $NO_x$  排放因子比  $SO_2$  和  $CO$  排放因子分别高 79.5% 和 86.0%. 相比于 A 船, B 船的  $NO_x$  排放因子偏低, 这与文献 (Carbett *et al.*, 1999; Sinha *et al.*, 2003; Fredrik *et al.*, 2008) 中大功率发动机的  $NO_x$  排放因子更高的规律不一致. 使用低硫燃油后, A 船的  $NO_x$  排放因子显著下降了 40.0%, 而 B 船则无明显变化.

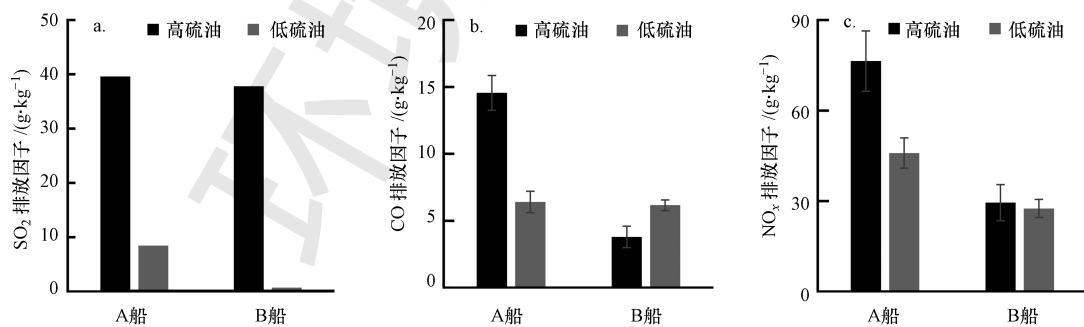


图 2 基于燃油消耗量的  $SO_2$  (a)、 $CO$  (b) 和  $NO_x$  (c) 排放因子

Fig.2 Fuel-based EFs of  $SO_2$  (a),  $CO$  (b) and  $NO_x$  (c)

#### 3.2 颗粒物排放因子及组成特征

**3.2.1 颗粒物排放因子** 表 2 展示了本研究及国外开展的研究中 (C 船 (Zetterdahl *et al.*, 2016)、D 船 (Cooper *et al.*, 2003) 和 E 船 (Winnes *et al.*, 2014)), 同一艘船舶使用不同含硫量燃油时  $PM_{2.5}$  的排放因

子, 以及燃油转换过程中  $PM_{2.5}$  排放因子的绝对降低值和相对降低率. 从表中可以发现, 不同船舶  $PM_{2.5}$  排放因子差异巨大: 本研究中 A 船和 B 船在同样使用含硫量为 2% 左右的燃油时, A 船的排放因子却要高出 58.2%; A 船、C 船、D 船、E 船同样使用含硫量



为 0.5% 左右的燃油时, A 船与 E 船的  $PM_{2.5}$  排放因子接近, 但比 C 船高 85.1%, 比 D 船低 51.7%; B 船使用含硫量仅为 0.003% 的燃油时,  $PM_{2.5}$  排放因子却比 C 船和 E 船使用含硫量为 0.1% 左右的燃油时还要高. 这是因为除了含硫量直接影响  $PM_{2.5}$  的排放外, 燃油黏度、燃油灰分、发动机类型、发动机功率、发动机运行情况等多方面因素也同时影响船舶  $PM_{2.5}$  的排放.

表 2 使用不同含硫量燃油时船舶  $PM_{2.5}$  排放情况

Table 2  $PM_{2.5}$  emission of ships using fuel with different sulfur content

船舶类型	燃油含硫量	$PM_{2.5}$ 排放因子/ ( $g \cdot kg^{-1}$ )	绝对降低值/ ( $g \cdot kg^{-1}$ )	相对降低率
A 船	2.200%	$2.44 \pm 0.31$	1.57	64.3%
	0.470%	$0.87 \pm 0.13$		
B 船	2.100%	$1.02 \pm 0.13$	0.46	45.1%
	0.003%	$0.56 \pm 0.09$		
C 船	0.480%	0.13	0.07	53.8%
	0.090%	0.06		
D 船	0.530%	1.80	0.63	35.0%
	0.090%	1.17		
E 船	0.960%	1.41	0.62	44.0%
	0.580%	0.79		
	0.100%	0.23		

而对于同一艘船, 伴随燃油含硫量下降, 本研究及国外开展的研究中船舶  $PM_{2.5}$  排放因子都出现了显著的降低, 这主要归功于以下几个方面原因: 首先, 硫元素燃烧产生的  $SO_2$  可以进一步氧化为硫酸盐并附着在颗粒物上, 因此, 降低燃油含硫量可以直接减少  $PM_{2.5}$  的排放; 其次, 低硫油的黏度更低, 有利于燃料在发动机燃烧室内充分雾化燃烧, 因此, 生成的颗粒物更少 (Gysel *et al.*, 2017; Van *et al.*, 2018); 最后, 船用高硫油主要是重质馏分油, 这类燃油中金属元素、灰分、残炭等杂质含量高, 而低硫油主要是轻质馏分油, 这类燃油相对更纯净 (Zetterdahl *et al.*, 2016), 因此, 燃烧后排放的颗粒物较少.

分析相对降低率可以发现, 在各个油品阶段使用含硫量更低的燃油都有可能明显地降低  $PM_{2.5}$  排放因子. A 船从含硫量 2.20% 的燃油转为含硫量 0.47% 的燃油后,  $PM_{2.5}$  排放因子下降了 64.3%; B 船从含硫量 2.10% 的燃油转为含硫量 0.003% 的燃油后,  $PM_{2.5}$  排放因子下降了 45.1%; E 船从含硫量 0.96% 的燃油转为含硫量 0.47% 的燃油后,  $PM_{2.5}$  排

放因子下降了 44.0%; C 船、D 船和 E 船从含硫量 0.5% 左右的燃油转为含硫量 0.1% 左右的燃油后,  $PM_{2.5}$  排放因子分别下降了 53.8%、35.0% 和 70.9%. 在绝对降低值方面, 虽然 C 船从含硫量 0.480% 的燃油转为含硫量 0.092% 的燃油后,  $PM_{2.5}$  排放因子绝对降低值只有  $0.07 g \cdot kg^{-1}$ , 但其他各船在各个油品阶段转用含硫量更低的燃油后,  $PM_{2.5}$  排放因子绝对降低值都非常可观. 此外, 在重型柴油机上开展的研究表明, 当燃油含硫量从 0.03% 下降到 0.005% 时, 仍能显著降低颗粒物的排放 (Robert *et al.*, 1996). 综上所述, 我国现阶段实施的排放控制区政策 (燃油含硫量限值为 0.5%), 以及 2020 年即将推行的更为严格的排放控制区政策 (燃油含硫量限值为 0.1%) 都能有效地降低船舶颗粒物排放.

**3.2.2 水溶性离子组成特征**  $PM_{2.5}$  中水溶性离子排放因子如图 3a 所示, 从图中可以看出, 使用高硫油时 A 船和 B 船的水溶性离子排放因子分别为  $0.220 g \cdot kg^{-1}$  和  $0.138 g \cdot kg^{-1}$ , 转用低硫油后水溶性离子排放因子分别升高到了  $0.314 g \cdot kg^{-1}$  和  $0.249 g \cdot kg^{-1}$ , 这与颗粒物的变化趋势截然相反. 具体分析水溶性离子的构成比例可以发现, 使用高硫油时硫酸盐 ( $SO_4^{2-}$ ) 是 A 船和 B 船排放的主要水溶性离子, 分别占总量的 58.6% 和 44.3%, 转用低硫油后 A 船和 B 船的  $SO_4^{2-}$  排放因子分别大幅降低 56.0% 和 67.8%, 使得两艘船排放的  $SO_4^{2-}$  在水溶性离子中的占比分别下降到了 18.1% 和 7.9%. 可见, 使用低硫燃油不仅能通过降低  $SO_2$  排放, 抑制二次硫酸盐的形成, 还能直接减少一次硫酸盐的排放. 使用低硫油后, 两艘船舶排放的颗粒物中硝酸盐 ( $NO_3^-$ ) 和钙离子 ( $Ca^{2+}$ ) 含量大幅度增加, 成为最主要的水溶性离子; 此外, A 船钾离子 ( $K^+$ ) 的含量也出现了显著增长.  $Ca^{2+}$ 、 $K^+$  含量的变化可能与燃油成分的改变有关,  $NO_3^-$  表现出与  $NO_x$  不一致的变化规律, 其机理有待进一步分析.

**3.2.3 金属元素组成特征**  $PM_{2.5}$  中金属元素的排放因子如图 3b 所示, 使用高硫油时钒 (V) 和镍 (Ni) 是  $PM_{2.5}$  中最主要的金属元素, 两者之和分别占到 A 船和 B 船排放金属元素的 50.6% 和 65.5%. 转用含硫量更低的燃油后, A 船和 B 船的钒元素排放因子分别下降了 82.5% 和 98.9%, 镍元素排放因子分别下降了 20.8% 和 98.5%. 此外, 转用低硫油后 A 船排放的  $PM_{2.5}$  中钙 (Ca)、铝 (Al) 和钾 (K) 含量分别增长了 1.9、0.8 和 56.2 倍; B 船排放的  $PM_{2.5}$  中钙 (Ca)

和铝(Al)含量分别增长了1.1和4.0倍,钾的含量保持不变.原油中天然存在钒、镍等金属元素,由于燃油的炼制过程不尽相同,最终各类燃油成品中金属元素的成分和含量也各不一样(张金龙,2016).Celo等(2015)对船舶使用的燃油和燃烧后排放的

颗粒物中金属元素的含量进行了对比研究,发现两者之间存在直接关联.因此,本研究中船舶尾气颗粒物中各类金属元素含量的变化可能与燃油成分的改变有关.

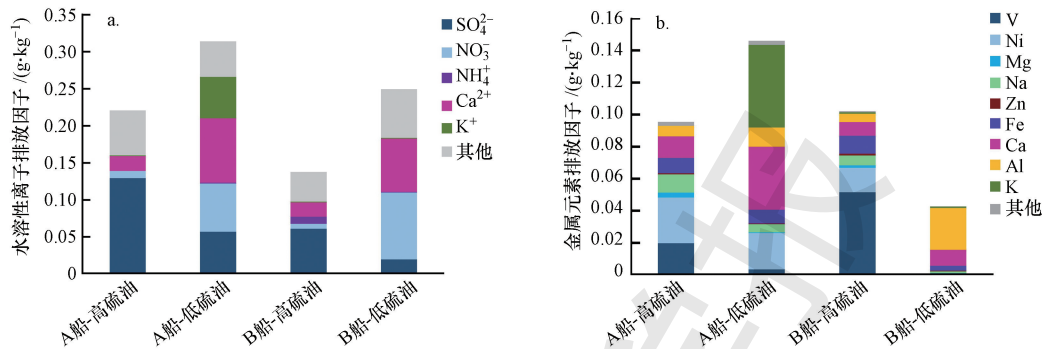


图3 不同燃油条件下PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子(a)和金属元素(b)排放因子

Fig.3 EFs of water-soluble inorganic ions(a) and inorganic elements(b) in PM<sub>2.5</sub> under different fuel conditions

经过炼制以后,原油中的钒元素将富集进入残渣油等重质馏分油中,而轻质馏分油中钒元素的含量则非常少(Kim *et al.*, 2008; 孙慧等, 2018).在没有排放控制政策限制时,船舶出于经济效应考虑往往使用含硫量更高的重质馏分油作为燃料,因此,以往开展的研究经常将钒元素作为船舶大气污染示踪物(Pacyna *et al.*, 1983; Zhang *et al.*, 2014).然而本研究分析表明,排放控制区政策实施以后船舶排放的颗粒物中钒元素的含量将大幅减少.Tao等(2013)在旧金山湾区多个空气监测站的研究同样表明,2009年该地区将燃油含硫量限制到1.5%以下之后,各站点大气PM<sub>2.5</sub>中钒元素的含量下降了28%~72%;Zhang等(2019)在京唐港开展的大气采样研究也表明,2017年我国第一阶段船舶排放控制区政策实施以后,该港区PM<sub>2.5</sub>中钒元素的含量降低了97.1%;Xiao等(2018)通过单颗粒飞行时间质谱仪研究发现,船舶排放的颗粒物中钒元素的信号强度和硫酸盐的信号强度具有一定的相关性.由此可见,随着排放区控制政策的推广和不断强化,当船舶更多地使用含硫量更低的轻质馏分油时,船舶排放的颗粒物中钒元素将大幅减少,钒作为船舶大气污染示踪物的功能将逐渐丧失.

### 3.3 挥发性有机物排放因子及组成特征

挥发性有机物排放因子如图4a所示,A船和B船使用含硫量更低的燃料后,各类VOCs排放因子

均大幅升高:A船烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃的排放因子分别提高了10.9、5.3、10.8、0.5倍;B船烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃的排放因子分别提高了3.9、14.3、22.8、4.3倍.出现这样的结果可能是因为含硫量低的燃油一般为轻质馏分油,其挥发性更强,未完全燃烧的燃油微粒更容易在烟囱中挥发气化.该结果与Cooper等(2003)的研究结果一致,在其研究中,同一艘船舶从使用含硫量为0.53%的残渣油改为使用含硫量为0.09%的船用柴油后,总烃(HC)排放因子提高了2.2~5.0倍.但在Zetterdahl等(2016)的研究中,同一艘船舶从使用含硫量为0.48%的残渣油改为使用含硫量为0.09%的低硫重油后,非甲烷总烃(NMHC)排放因子反而下降.

分析挥发性有机物的组成特征可以发现,不管燃烧高硫油还是低硫油,两艘船舶排放的炔烃占比都非常低,在0.61%~2.19%之间.A船和B船使用低硫燃油后排放的VOCs中烯烃占比分别提高了11.9%和19.3%,而芳香烃占比则分别下降了32.0%和4.5%.这可能与燃油本身的成分特征有关.受石油炼制工艺的影响,高硫油黏度高,其成分中大分子的芳香烃类化合物含量也高;低硫油挥发性高,其成分中低分子的烷烃类和烯烃类化合物含量则更高(何学良等,2004).因此使用低硫油后,船舶排放的废气中芳香烃比例下降,而烯烃的比例上升.

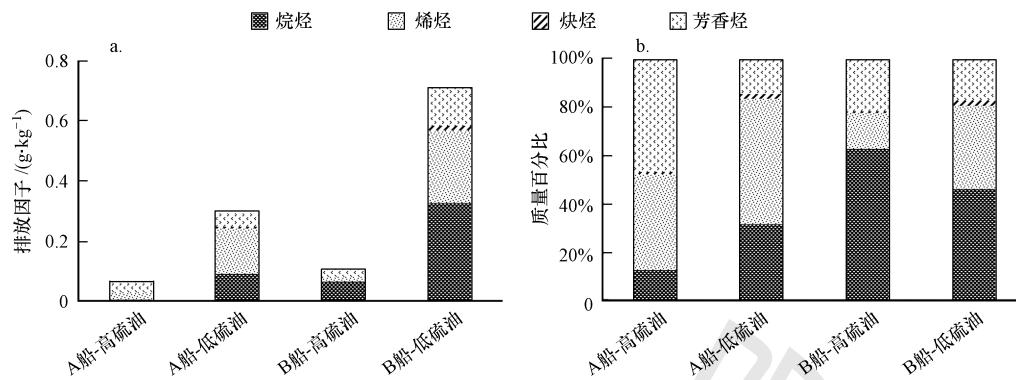


图 4 不同燃油条件下 VOCs 放因子及组成特征

Fig.4 The characteristics of VOCs composition and it's EFs under different fuel conditions

## 4 结论 (Conclusions)

1) 受燃油理化特征及燃烧特性的影响, 含硫量更低的燃油能显著降低船舶排放的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{PM}_{2.5}$  及其中的硫酸盐、钒元素和镍元素, 但 VOCs 的排放可能升高。

2) 使用高硫油时, 本研究中 A 船和 B 船排放的  $\text{PM}_{2.5}$  中水溶性离子主要是硫酸盐, 金属元素主要是钒和镍。转用低硫油后, A 船排放的  $\text{PM}_{2.5}$  中水溶性离子主要是钾离子、硝酸盐和钙离子, 金属元素主要是钾和钙; B 船排放的  $\text{PM}_{2.5}$  中水溶性离子主要是硝酸盐和钙离子, 金属元素主要是铝和钙。另外, 使用低硫油后, 排放的挥发性有机物中芳香烃比例下降, 而烯烃的比例上升。

3) 船舶使用含硫量不同的燃油时  $\text{PM}_{2.5}$  的减排情况说明, 我国现阶段以燃油含硫量  $\leq 0.5\%$  为限值的排放控制区政策, 以及即将推行的以燃油含硫量  $\leq 0.1\%$  为限值的排放控制区政策都能有效地降低船舶颗粒物排放。

4) 随着排放区控制政策的推广和不断强化, 当船舶更多地使用含硫量更低的轻质馏分油时, 船舶排放的颗粒物中钒元素将大幅减少, 钒作为船舶大气污染示踪物的功能将逐渐丧失。

### 参考文献 (References):

Carlton J, Danton S, Gawen R, *et al.* 1995. Marine exhaust emissions research programme [R]. London: Lloyd's Register Engineering Services

Celo V, Dabek-Zlotorzynska E, McCurdy M. 2015. Chemical characterization of exhaust emissions from selected Canadian marine vessels: the case of trace metals and lanthanoids [J]. Environmental

Science Technology, 49 (8): 5220-5226

Cooper D A. 2001. Exhaust emissions from high speed passenger ferries [J]. Atmospheric Environment, 35(24): 4189-4200

Cooper D A. 2003. Exhaust emissions from ships at berth [J]. Atmospheric Environment, 37: 3817-3830

Corbett J J, Fischbeck P S, Pandis S N. 1999. Global nitrogen and sulfur inventories for oceangoing ships [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 104 (D3): 3457-3470

Entec UK Limited. 2002. Quantification of emissions from ships associated with ship movements between ports in the European Community [R]. England: Entec UK Limited

Eyring V, Stevenson D S, Lauer A, *et al.* 2007. Multi-model simulations of the impact of international shipping on Atmospheric Chemistry and Climate in 2000 and 2030 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 7: 757-780

Fredrik H. 2008. A review on the use of gas and steam turbine combined cycles as prime movers for large ships. Part I: Background and design [J]. Energy Conversion and Management, 49(12): 3458-3467

Gysel N R, Welch W A, Johnson K, *et al.* 2017. Detailed analysis of criteria and particle emissions from a very large crude carrier using a novel ECA fue [J]. Environmental Science & Technology, 51(3): 1868-1875

何俊杰, 吴耕晨, 张国华, 等. 2014. 广州雾霾期间气溶胶水溶性离子的日变化特征及形成机制 [J]. 中国环境科学, 34(5): 1107-1112

何俊杰, 周树杰, 吴海宁, 等. 2017. 船舶废气采样技术研究与应用示范 [J]. 广东化工, 44(8): 153-154+161

Helen S, Michael B, Susan B, *et al.* 2015. Greener shipping? A consideration of the issues associated with the introduction of emission control areas [J]. Maritime Policy & Management, 43(3): 1-14

何学良, 詹永候, 李疏松. 2004. 内燃机燃料 [M]. 北京: 中国石化出版社

James J, Horst W. 2003. Updated emissions from ocean shipping [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 108 (D20): 4650-4659

Johansson L, Jalkanen J P, Kalli J, *et al.* 2013. The evolution of shipping emissions and the costs of regulation changes in the northern EU area [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 13: 11375-11389

- Julian B, Cristina V, Miriam H, *et al.* 2014. Towards an integrated environmental risk assessment of emissions from ships' propulsion systems [J]. *Environment International*, 66C:44-47
- Kim E, Hopke P K. 2008. Source characterization of ambient fine particles at multiple sites in the Seattle area [J]. *Atmos. Environ*, 42:6047-6056
- Lars B, Peter M, Jan E, *et al.* 2019. Impact on population health of Baltic shipping emissions [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(11):1954-1961
- Lasse J, Jukka-Pekka J, Jaakko K. 2017. Global assessment of shipping emissions in 2015 on a high spatial and temporal resolution [J]. *Atmospheric Environment*, 167:403-415
- Liu T Y, Wang X M, Wang B G, *et al.* 2014. Emission factor of ammonia ( $\text{NH}_3$ ) from on-road vehicles in China; tunnel tests in urban Guangzhou [J]. *Environmental Research Letters*, 9(6):064027
- Lv Z F, Liu H, Ying Q, *et al.* 2018. Impacts of shipping emissions on  $\text{PM}_{2.5}$  pollution in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(21):15811-15824
- Pacyna J M, Semb A, Hanssen J E. 1983. Emission and long-range transport of trace elements in Europe [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 36:163-178
- Peng Z H, Ge Y S, Tan J W, *et al.* 2016. Emissions from several in-use ships tested by portable emission measurement system [J]. *Ocean Engineering*, 116:260-267
- Robert M K, Martial H. 1996. European program on emissions, fuels and engine technologies-objectives and design [C]. SAE Paper. 961065
- Russo M, Leitão J, Gama, C, *et al.* 2018. Shipping emissions over Europe: A state-of-the-art and comparative analysis [J]. *Atmospheric Environment*, 177:187-194
- Sinha P, Hobbs P V, Yokelson R J, *et al.* 2003. Emissions of trace gases and particles from two ships in the southern Atlantic Ocean [J]. *Atmospheric Environment*, 37(15):2139-2148
- 宋亚楠. 2015. 内河和近海船舶排放特性及排放清单研究 [D]. 北京: 北京理工大学
- 孙慧, 李石. 2018. 劣质原油加工过程中重金属镍、钒迁移分布规律研究 [J]. *化学与生物工程*, 35(5):37-41
- Tao L, Fairley D, Kleeman M, *et al.* 2013. Effects of switching to lower sulfur marine fuel oil on air quality in the San Francisco Bay area [J]. *Environmental Science Technology*, 47:10171-10178
- Thuy C V, Jerome R, Thomas R, *et al.* 2019. Global impacts of recent IMO regulations on marine fuel oil refining processes and ship emissions [J]. *Transportation Research*, 70:123-134
- Van T C, Ristovski Z, Surawski N, *et al.* 2018. Effect of sulphur and vanadium spiked fuels on particle characteristics and engine performance of auxiliary diesel engines [J]. *Environmental Pollution*, 243:1943-1951
- Veronika E, Ivar S I, Terje B, *et al.* 2010. Transport impacts on atmosphere and climate; Shipping [J]. *Atmospheric Environment*, 44:4735-4771
- Wan Z, Zhang Q, Xu Z, *et al.* 2019. Impact of emission control areas on atmospheric pollutant emissions from major ocean-going ships entering the Shanghai Port, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 142:525-532
- Winnes H, Moldanova J, Anderson M, *et al.* 2014. On-board measurements of particle emissions from marine engines using fuels with different sulphur content [J]. *Journal of Engineering for the Maritime Environment*, 230(1):1-10
- Xiao Q, Li M, Liu H, *et al.* 2018. Characteristics of marine shipping emissions at berth: profiles for particulate matter and volatile organic compounds [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18:9527-9545
- Zetterdahl M, Moldanova J, Pei X Y, *et al.* 2016. Impact of the 0.1% fuel sulfur content limit in SECA on particle and gaseous emissions from marine vessels [J]. *Atmospheric Environment*, 145:338-345
- Zhang F, Chen Y G, Tian C G, *et al.* 2014. Identification and quantification of shipping emissions in Bohai Rim, China [J]. *Science of the Total Environment*, 497:570-577
- Zhang F, Chen Y G, Tian C G, *et al.* 2016. Emission factors for gaseous and particulate pollutants from offshore diesel engine vessels in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16:6319-6334
- 张向辉. 2014. 国际 ECA 透视 [J]. *中国船检*, (8):17-20
- Zhang Y, Deng F, Man H, *et al.* 2019. Compliance and port air quality features with respect to ship fuel switching regulation: A field observation campaign, SEISO-Bohai [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19:4899-4916
- 张金龙. 2019. ICP 及 ICP-MS 在石油及其产品金属元素分析中的应用研究 [D]. 石河子: 石河子大学