

魏文迪,王 婷,常俊雨,等.隧道机动车源中苯并噻唑及其衍生物排放特征 [J]. 中国环境科学, 2025,45(6):2992-3000.

Wei W D, Wang T, Chang J Y, et al. The emission characteristics of benzothiazoles and their derivatives from motor vehicles in tunnels [J]. China Environmental Sciences, 2025,45(6):2992-3000.

## 隧道机动车源中苯并噻唑及其衍生物排放特征

魏文迪,王 婷\*,常俊雨,毛洪钧 (南开大学环境科学与工程学院,天津市城市交通污染防治研究重点实验室,国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室,天津 300071)

**摘要:** 以天津市五经路隧道为例,探讨了隧道环境中颗粒态、气态污染物及道路尘中苯并噻唑及其衍生物(BTs)的排放特征.结果表明,隧道环境中,颗粒物、气态污染物及道路尘中的 BTs 浓度变化呈现出规律性,尤其是二羟基苯并噻唑(2-OH-BT)和苯并噻唑(BT)的浓度变化显著.由于在封闭的隧道环境中 BTs 主要来源于机动车轮胎磨损颗粒物,因此 2-OH-BT 和 BT 可作为识别机动车非尾气排放的重要标识物.隧道实验期间日车流量为 11972~16157 辆/d,总碳(TC)浓度为 10.85~15.75  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,BTs 浓度为 3.33~8.41 $\text{ng}/\text{m}^3$ ,隧道中 2-巯基苯并噻唑(MBT),2-OH-BT 和 BT 气粒比值普遍高于受体环境的气粒比值,而 2-OH-BT 和 BT 为主要气态 BTs 的优势组分,表明机动车轮胎磨损源产生的 MBT,2-OH-BT 和 BT 大部分以气态挥发,因此气相中 BTs 不可被忽视.对于机动车排放因子计算,五经路隧道机动车 OC,EC,PM<sub>2.5</sub> 平均排放因子分别为 2.80,1.60,13.77 $\text{mg}/(\text{km}\cdot\text{辆})$ .健康风险评估模型中通过摄食途径摄入 BTs 的日暴露量最高,儿童和成人的日摄入量为 12.03 和 1.29 $\text{ng}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ,儿童的总日暴露量是成人的 9 倍以上,因此儿童可能会比成人遭受更大的交通污染健康威胁.

**关键词:** 苯并噻唑及其衍生物; 隧道测试; 排放因子; 排放特征; 碳分析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)06-2992-09

**The emission characteristics of benzothiazoles and their derivatives from motor vehicles in tunnels.** WEI Wen-di, WANG Ting\*, CHANG Jun-yu, MAO Hong-jun (Tianjin Key Laboratory of Traffic Pollution Control, State Key Laboratory of Particulate Air Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China). *China Environmental Sciences*, 2025,45(6): 2992~3000

**Abstract:** This study takes the Wujing Road Tunnel in Tianjin as an example to explore the emission characteristics of benzothiazoles (BTs) in particulate, gaseous pollutants, and road dust. The results show that the concentrations of particulate matter, gaseous pollutants, and BTs in road dust exhibit regular patterns, especially the concentration changes of 2-hydroxybenzothiazole (2-OH-BT) and benzothiazole (BT). Since BTs in the enclosed tunnel environment mainly originate from tire wear particles of motor vehicles, 2-OH-BT and BT can serve as important tracers for identifying non-exhaust emissions from motor vehicles. During the tunnel experiment, the daily traffic volume ranged from 11,972 to 16,157 vehicles per day, the total carbon (TC) concentration was between 10.85 and 15.75  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , and the BTs concentration was between 3.33 and 8.41  $\text{ng}/\text{m}^3$ . The gas-particle ratio values of 2-mercaptobenzothiazole (MBT), 2-OH-BT, and BT in the tunnel were generally higher than those in the receptor environment, and 2-OH-BT and BT were the dominant gaseous BTs components. This indicates that most MBT, 2-OH-BT, and BT generated from tire wear sources of motor vehicles are released in the gaseous phase, so the gaseous BTs should not be overlooked. For the calculation of motor vehicle emission factors, the average emission factors of organic carbon (OC), elemental carbon (EC), and PM<sub>2.5</sub> in the Wujing Road Tunnel were 2.80, 1.60, and 13.77  $\text{mg}/(\text{km}\cdot\text{vehicle})$ , respectively. In the health risk assessment model, the daily exposure to BTs through ingestion was the highest. The daily intake for children and adults was 12.03 and 1.29  $\text{ng}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ , respectively. The total daily exposure for children was more than nine times that of adults, indicating that children may face a greater health threat from traffic pollution than adults.

**Key words:** benzothiazole and its derivatives; tunnel testing; emission factors; emission characteristics; carbon analysis

基于受体源解析结果,机动车移动源对城市颗粒物贡献达到 20%~50%以上,且呈持续上升趋势.传统的燃油汽车产生的环境污染物一部分来自尾气排放,还有一部分来自非尾气排放.非尾气排放包括轮胎磨损,道路扬尘,刹车片磨损,路面磨损等<sup>[1-3]</sup>.目

前,对于非尾气颗粒物排放对城市环境影响的分担

收稿日期: 2024-11-17

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助项目(63241318,63241322,63243126)

\* 责任作者, 副研究员, wangting@nankai.edu.cn

率研究相对较少.非尾气排放中的磨损排放颗粒物含有丰富的金属元素<sup>[4]</sup>和有机成分<sup>[2]</sup>(多环芳烃,苯并噻唑 BT 等)<sup>[3,5-9]</sup>.然而随着机动车第六阶段(国VI)排放标准推行以及新能源汽车的不断推广,机动车尾气排放量呈现下降趋势,而非尾气排放所占比例逐渐增大.但机动车排放颗粒物的研究和政策法规主要集中在尾气排放方面,对于非尾气排放,在国内外尤其是我国大气环境领域尚不多见.轮胎磨损是重要的非尾气排放形式之一,占非尾气排放的 50% 以上.轮胎磨损是城市空气环境中 BTs 的主要来源之一.

BTs 是一类由 1,3-噻唑环与苯环熔合而成的杂环芳香族化合物,是一种微黄色液体状的化合物,呈喹啉似气味,几乎不溶于水,溶于乙醇、丙酮和二硫化碳,常被用在橡胶产品生产过程中作为橡胶硫化促进剂,在工业中应用广泛,还可以用作金属表面的缓蚀剂和汽车用油的防冻剂<sup>[10]</sup>.其中 BT 常应用于偶氮染料光敏剂<sup>[11]</sup>,农药<sup>[12]</sup>,杀菌剂<sup>[13]</sup>,除草剂<sup>[14]</sup>的化学中间体和紫外线稳定剂<sup>[15]</sup>,被斯洛伐克共和国(欧盟 2013)定为重点研究物质之一. MBT 经常作为轮胎主要硫化促进剂,能与贵金属及 Zn、Al、Cu、Hg 等形成稳定的配合物,广泛作为贵金属的沉淀剂及萃取剂<sup>[16-17]</sup>,BTs 因具有应用广泛,持久难降解,生物毒性等特征而引起了广泛关注<sup>[12,18-21]</sup>.常见的 BTs 有以下几种,二氨基苯并噻唑(2-NH<sub>2</sub>-BT),MBT, 2-OH-BT,2-甲硫基苯并噻唑(MTBT)和 N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CBS)等.

相关研究<sup>[17]</sup>通过测定轮胎磨损颗粒和道路扬尘中的 BT 及其 6 种衍生物,在 17 个不同轮胎品牌的轮胎磨损颗粒样品中发现了 7 种 BTs,其中 7 种 BTs 的质量分数达 46.93~215mg/g 不等,平均浓度为 99.32mg/g,BT 和 2-OH-BT 为主要化合物,占总化合物质量分数的 56%~89%.在 36 个道路扬尘样品中也检测到 7 种 BTs,在道路扬尘中测得 BTs(26.62mg/g)浓度最高.通过计算人体对道路扬尘健康风险评估,发现儿童接触道路扬尘时可能比成人遭受更多的健康风险.流行病学研究表明,橡胶厂工人特别是那些暴露于 MBT 的工人患膀胱癌、肺癌和白血病癌症的风险更高<sup>[22]</sup>.研究指出,BTs 与微生物的致突变性及人类的致癌性之间存在显著关联<sup>[23-24]</sup>.不同国家的多项调查均在人体尿液样本中检测到 BTs 的存

在<sup>[10]</sup>,说明其在一般人群中已形成一定程度的暴露.近期研究结果显示,高水平 BTs 暴露与肺癌发病风险的升高可能存在相关性<sup>[25]</sup>.本研究通过对五经路隧道机动车排放的碳组分和 BTs 的浓度分析,揭示交通源 BTs 的分布,气粒分配特征,评价其作为机动车非尾气排放标识物的潜力,并通过计算 BTs 对人体的日暴露量,明确机动车源 BTs 的贡献及环境危害,旨在为制定更精准的机动车污染控制策略以及评估机动车对人体健康的潜在风险提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂与材料

BT(97%)、2-NH<sub>2</sub>-BT(98%)、2-OH-BT(98%)、MBT(97%) 采购于德国 AlfaAesar 公司,MTBT (>98%)、CBS(95%)采购于日本 TokyoKaseiKogyo 公司.内标 D4-BT 采购于加拿大 TorontoResearch Chemicals 公司,HPLC 级甲醇(CNW)、Poly-Sery HLBSPE 小柱(CNW)、9mm 棕色螺纹口自动进样瓶(CNW)以及瓶帽、固相萃取小柱连接管(CNW)均采购于上海安谱实验科技股份有限公司.色谱柱(ACQUITYUPLC BEHSHIELD RP 18column, 100mm×3mm,1.7μm)和保护柱(BEHC18,5mm×2.1mm,1.7μm)均为美国 Waters 公司生产.

### 1.2 样品采集与分析

1.2.1 采样地点与方法 五经路隧道位于天津市中心城区,是连接南北主干道的重要枢纽.该隧道为双向六车道,行驶方向分为自南向北和自北向南两个方向,本论文选取由南向北方向进行研究.选取隧道路段约 1200m 作为实验路段,隧道宽 12m,行车净高 4.5m,限速 40km/h,五经路隧道作为机动车源采样点.考虑到隧道出入口有通风区段以及隧道出口受上坡坡度和内灌风影响较大,采样点设在距隧道入口 30m 处和距出口 550m 的中点处,仪器放置于同侧路边,采样高度为人体呼吸带,距离地面约 1.5m.为研究不同时期 BTs 排放特征的变化趋势,分别于 2017 年 8 月 11 日~17 日,2019 年 8 月 29 日~9 月 6 日进行了连续观测.此外,采样分类为白天和晚上两个时间段,早上 6:30~下午 21:30 共 15h 归属于白天范畴,下午 22:00~第二天早上 6:00 共 8h 属于晚上范畴.隧道中交通车队的小型车比例稳定,所选车辆的轮胎品牌、类型、尺寸和成分并未发生显著变化.基于这一因素,研究

结果在一定程度上仍具有代表性,所采集的样本能反映长期以来的隧道排放特征。

实验期间利用 Vaisala WXT520 气象变送器对五经路隧道的气象数据进行实时连续观测,气象参数包括温度、相对湿度、大气压、风速和风向等,时间分辨率为 1min。同时利用路测激光分型交通调查仪获取测试期间内车流量和车速数据,交通调查仪将车辆分为电动车、小型客车、微型货车、中型客车、微型客车、大型客车、轻型货车、中型货车、重型货车共 9 个车型。实验使用石英纤维滤膜( $\phi 90\text{mm}$ )和青岛恒远的中流量采样器、切割头采集  $\text{PM}_{2.5}$  颗粒物,每个样品以 100L/min 的速率采集 24h30min,在采样之前石英纤维滤膜置于马弗炉内 600℃ 烘焙 2h,然后放在恒温(20℃,50% RH)的天平室平衡 48h 以上,用十万分之一天平称重三次取均值,误差在 0.00005 之内。采样后使用同样的方法平衡滤膜并称重,滤膜采样前后保存于冰箱(约 4℃)。使用北京奥泽尔交通调查仪自动采集隧道全天过往车型和车流量数据。

**1.2.2 样品的前处理和分析方法** 取二分之一采后的石英滤膜样品放置于 15mL 的带盖玻璃离心管中,并每隔 10 个样品加入 1 个空白对照样品,在每一个样品中添加 10ng D4-BT 内标,室内平衡至内标溶剂挥发。每个样品添加 8mL(5mL 甲醇+3mL 纯水)的提取剂,密封后置于超声波水浴槽中超声 60min,用离心机 4000r/min 离心 10min,使用 0.45 $\mu\text{m}$  孔径的尼龙有机相滤头和一次性注射器提取至 40mL 棕色 EPA 样品瓶中,然后加入 8mL 提取剂重复上述过程一次。每个样品得到约 16mL 溶剂,添加超纯水配置成甲醇:水(体积比 1:3)溶液,用 poly-SeryHLB 固相萃取小柱(3mL、60mg)净化样品。先用 5mL 甲醇和 5mL HPLC 级纯水对小柱进行活化和平衡,使用真空泵抽取,样品以 4mL/min 上样。上样结束后用 10mL 甲醇水溶液(20%)进行洗杂,真空泵抽真空干燥小柱,最后用 4mL 甲醇洗脱目标物,取 1.5mL 于 2mL 棕色进样瓶进样。

使用美国 Waters 公司生产的超高液相色谱仪(Waters ACQUITY UPLC),串联三重四极杆质谱仪 Xevo TQ-S(ESI-MS/MS)对标准溶液和样品进行分离测试。采用 HPLC 级甲醇作为流动相的有机相(A)和含 0.1% HPLC 级甲酸的 HPLC 级纯水作为流动

相的水相(B),以 0.3L/min 的流速对各目标物质进行梯度分离。流动相梯度变化程序如下:有机相比例在前 0.5min 内由 20%降至 10%,在 1.5min 之内升高至 100%,并保持 2.5min 至第 4min,之后降至 20%并保持 1min 至第 6min,连续自动进样量为 10 $\mu\text{L}$ 。质谱在电喷雾电离正离子模式(ESI+)和多反应监测(MRM)模式下进行目标物的测定。毛细管电压为 3.0kV,离子源温度为 150℃,脱溶剂气温度为 350℃,锥孔反吹气流量为 150L/h,脱溶剂气流量为 800L/h。

**1.2.3 质量控制** 为了检验前处理和检测方法的可靠性,通过向空白滤膜样品中添加  $20 \times 10^{-9}$  和  $50 \times 10^{-9}$  浓度的标准溶液和 10ng 内标,每个样品分做 3 个平行样,并完整的进行提取-纯化-浓缩定容等过程,经内标校正后,除 2-NH<sub>2</sub>-BT 外,其他 5 种物质的加标回收率在 92%~125.7%,各物质的标准曲线的相关系数  $R^2$  均大于 0.99,将每一种目标物信噪比的 3 倍作为其检出限(LOD),信噪比的 10 倍作为其定量限(LOQ)。通过空白样品来评估来自实验室耗材和试剂的质量控制,每隔 10 个样品加一个甲醇空白样品来评估仪器的状态,结果发现,空白样品中 BTs 的浓度均低于样品浓度多个数量级。

### 1.3 碳分析方法

采用热/光碳分析仪(DRI2001A 型)测定样品中的碳组分,本研究采用 OC/EC 最小比值法估算二次有机碳(SOC)的浓度。EC 具有化学惰性和热稳定性,所以可作为污染物指示物,常用间接方法估算 SOC。本文采用 SOC 经验公式如下:

$$\text{SOC} = \text{OC} - \text{EC} \times (\text{OC}/\text{EC})_{\min} \quad (1)$$

式中:(OC/EC)<sub>min</sub> 为样品中 OC/EC 最小值。

其中 OC1 主要来源于生物质燃烧,OC2 主要来源于煤烟尘,EC2 和 EC3 主要来源于柴油车尾气排放,OC3,OC4 和 EC1 主要来源于汽油车尾气排放<sup>[26]</sup>。

### 1.4 机动车排放因子计算

隧道试验是评估机动车排放因子(EFs)应用非常广泛的方法<sup>[27-31]</sup>。其基本原理是通过测定出隧道内污染物的浓度,扣除进入隧道空气中污染物的环境本底浓度,则可计算得出机动车污染物排放因子,用式(2)<sup>[29,32-34]</sup>计算隧道内 BTs 的平均排放因子:

$$\text{EFs} = \frac{(C_{\text{out}} - C_{\text{in}}) \times A \times v \times t}{N \times L} \quad (2)$$

式中:EFs 是混合车型的平均排放因子,ng/(km·辆);

$C_{out}$  是隧道出口 BTs 的浓度, (ng/m<sup>3</sup>);  $C_{in}$  是隧道入口 BTs 的浓度, (ng/m<sup>3</sup>);  $A$  是隧道横截面积, m<sup>2</sup>;  $v$  是隧道内的空气流速, m/s;  $t$  是采样时间, s;  $N$  是采样时间内的车流量, 辆;  $L$  是隧道入口与出口的距离, km.

### 1.5 健康风险评估方法

人体主要通过 3 种途径暴露于道路尘中: 摄食、皮肤接触和呼吸. 本文选用美国 EPA 的健康风险评估模型, 3 种暴露途径的非致癌日均暴露量的计算公式分别如公式(3)、(4)、(5), 人体对道路空气中 BTs 的呼吸日暴露量计算公式如公式(6). 通过计算人体对 BTs 的日均暴露量, 研究隧道环境对人体健康的潜在风险.

$$DI_{ing} = \frac{(C \cdot IngR \cdot EF \cdot ED) \times 10^{-6}}{(BW \cdot AT)} \quad (3)$$

$$DI_{dermal} = \frac{(C \cdot SL \cdot SA \cdot ABS \cdot EF \cdot ED) \times 10^{-6}}{(BW \cdot AT)} \quad (4)$$

$$DI_{inh-dust} = \frac{(C_{air} \cdot InhR \cdot EF \cdot ED)}{(PEF \cdot BW \cdot AT)} \quad (5)$$

$$DI_{inh-air} = \frac{(C_{air} \cdot inhR \cdot EF \cdot ET \cdot ED)}{(BW \cdot AT)} \quad (6)$$

式中:  $DI_{ing}$ 、 $DI_{inh}$  和  $DI_{dermal}$  分别是摄食、呼吸和皮肤接触的日暴露量;  $C$  为 BTs 道路尘浓度 mg/kg;  $C_{air}$  为滤膜和 PUF 中 BTs 浓度之和; 其他参数含义及单位见表 1<sup>[35-36]</sup>. 对于五经路隧道颗粒物暴露, 每日暴露时间(ET)取 2h.

表 1 各参数含义及单位

Table 1 Meanings and units of each parameter

参数	含义	儿童取值	成人取值	单位
IngR	摄食尘量	200	100	mg/d
inhR	呼吸吸入尘量	7.6	20	m <sup>3</sup> /d
PEF	颗粒物排放因子	1.36×10 <sup>9</sup>	1.36×10 <sup>9</sup>	m <sup>3</sup> /kg
SA	暴露皮肤面积	2800	5700	cm <sup>2</sup>
SL	皮肤附着因子	0.2	0.7	mg/(cm <sup>2</sup> ·d)
ABS	吸入因子	0.001	0.001	/
ED	暴露年限	6	24	a
EF	暴露频率	180	180	d/a
BW	平均体重	15	70	kg
AT(非致癌)	平均作用时间	ED×365	ED×365	d
AT(致癌)	平均作用时间	25550	25550	d

## 2 结果与分析

### 2.1 气象数据及交通车流量

利用路测激光分型交通调查仪获取测试期间内车流量和车速数据, 交通调查仪将车辆分为 9 个车型. 五经路隧道两次实验期间, 平均日车流量分别为(16157±335) 辆/d 和(11972±955) 辆/d, 其中重型货车占到总流量的比例不足 0.1%, 货车占总流量的 21%~26%. 五经路隧道由原来以小型客车和微型货车为主要车型的交通流, 转变为以小型客车, 微型客车和微型货车为主要车型的交通流. 2019 年隧道实验与 2017 年隧道实验相比, 平均温度增加 3.6℃, 平均湿度降低 30%, 平均风速增加 0.6m/s, 日车流量降低约 5000 辆/d, 自行车和电动车数量大大降低, 其原因可能居民改变了出行方式, 自行车和电动车的交通工具逐渐被地铁、公交车等代替.

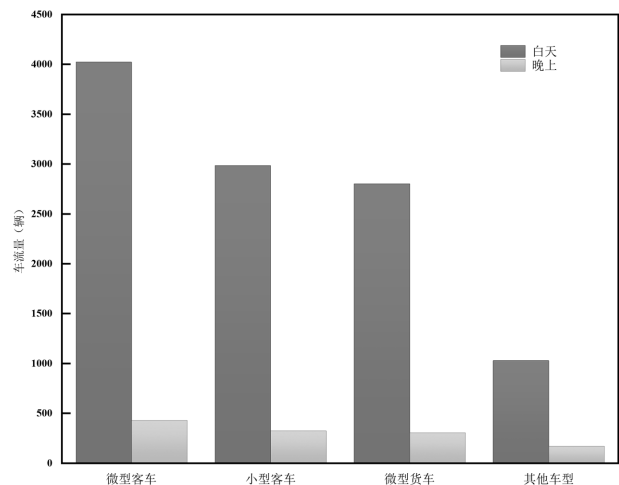


图 1 2019 年隧道实验白天与夜间车流量对比

Fig.1 Comparison of daytime and nighttime traffic flow in tunnel experiment in 2019

在 2019 年五经路隧道实验期间, 由于部分车型数量较少, 故在此将车辆分为 3 大类, 交通调查仪统计出两个时段的具体车流量如图 1 所示, 白天通行总车辆数为(10775±926)辆, 是晚上通行总车辆数的 8.9 倍. 白天交通流中居前 3 位车型分别为微型客车、小型客车、微型货车, 占总车辆数的 90.6% 以上, 晚上交通流中车型分布与白天一致.

### 2.2 碳组分排放特征

2.2.1 碳组分浓度水平 由表 2 可见, 2017 年隧道实验入口和出口的总碳(TC)分别为(10.85±2.51) μg/m<sup>3</sup> 和(12.19±2.33) μg/m<sup>3</sup>, 2019 年隧道实验入口和出口的 TC 分别为(12.59±2.92) μg/m<sup>3</sup>, (15.75±7.85) μg/m<sup>3</sup>, 五经路隧道入口和出口点位 OC、EC 分别增长

了 48.62%和 33.68%.2017 年五经路隧道碳组分浓度分布为 :OC>EC>EC1>OC2>OC4>EC2>OC1>EC3, 2019 年五经路隧道样品中碳组分浓度水平分布为:OC>EC>EC1>OC3>OC2>OC4>EC2>OC1> EC3.

表 2 五经路隧道碳组分分布特征( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Table 2 Distribution characteristics of carbon components in Wujing Road tunnel ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

组分	2017 年		2019 年	
	入口	出口	入口	出口
OC	6.89±1.99	8.58±1.88	10.24±2.77	11.47±5.55
EC	3.96±1.11	3.61±0.91	2.36±0.63	3.12±1.61
OC1	0.35±0.26	1.05±0.29	0.36±0.08	0.47±0.38
OC2	2.63±0.61	3.27±0.81	2.19±0.41	2.87±1.25
OC3	1.72±0.55	2.02±0.86	3.55±0.20	3.38±1.25
OC4	1.43±0.47	1.41±0.43	1.62±0.36	2.25±1.87
EC1	3.36±1.28	3.33±0.93	2.89±0.81	3.68±1.58
EC2	1.25±0.61	1.06±0.49	0.65±0.22	0.55±0.40
EC3	0.21±0.12	0.26±0.01	0.21±0.18	0.36±0.42
OPC	0.75±0.53	0.82±0.20	1.36±0.42	1.30±0.66

**2.2.2 OC/EC 特征及相关性** OC/EC 被用来表征碳组分来源以及是否会产生二次污染,对于控制气溶胶有机污染物有着重要作用,当 OC/EC>2 时,表明 OC 中存在 SOC.OC 和 EC 的比值为 1.0~4.2 表明有柴油和汽油车的尾气排放,比值为 16.8~40.0 表明生物质燃烧排放,2.5~10.5 表明燃煤排放,32.9~81.6 表明烹调排放,13.1 为地面扬尘排放,12.7 为家庭天然气排放<sup>[37]</sup>.五经路隧道实验样品中 OC/EC 均值分布:2019 年隧道实验(4.45)>2017 年隧道实验(2.53)>2,因此,五经路隧道有 SOC 产生.根据公式(1)估算五经路隧道  $\text{PM}_{2.5}$  样品中的 SOC,五经路隧道中 SOC 的浓度水平高低顺序为:2019 年隧道出口>2019 年隧道入口>2017 年隧道出口>2017 年隧道入口.五经路隧道出口 SOC 浓度水平比隧道入口高,由于五经路隧道多年机动车污染物的积累和机动车碳组分排放增大,导致 2019 年隧道实验检测到比 2017 更多的 SOC,2019 年五经路隧道的出口 SOC 浓度水平高达  $4.45\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,是隧道入口 SOC 浓度水平的 1.2 倍.

考虑分析 OC 和 EC 是否来自同一排放源,若相关性良好,则说明 OC、EC 的污染来源相似或较为一致,使用 JMP 分析软件对五经路隧道样品 OC 和 EC 进行 Spearman 相关性分析,具体结果见图 2.五经路隧道入口  $\text{PM}_{2.5}$  样品中碳组分 OC 与 EC 的相关性只有 0.41,且  $P>0.05$ ,表明在入口点位 OC 和 EC 排放源

复杂.隧道出口样品中碳组分 OC 与 EC 的相关性  $R$  高达 0.85,具有很好的相关性,表明两者来源于同一污染源或类似源.隧道出口 OC3 与 OC4 之间的  $R$  为 0.66,高于隧道入口 OC3 与 OC4 的相关性,表明有污染源排放.

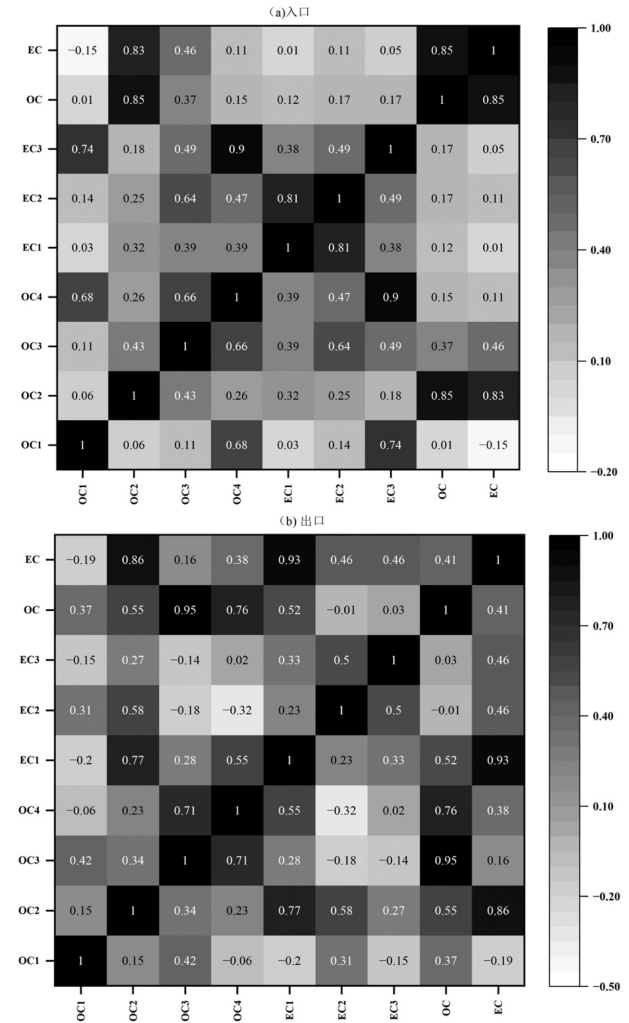


图 2 五经路隧道入口和出口的 OC,EC 的 Spearman 相关性  
Fig.2 Spearman correlation of OC and EC at the entrance and exit of Wujing Road tunnel

2.3 BTs 的排放特征

**2.3.1 BTs 的排放水平** 从图 3(a)可看出,除 CBS 外,其他 BTs 成分的检出率为 100%.五经路隧道出口颗粒态 $\Sigma\text{BTs}$  浓度水平大于入口,五经路隧道出口各 BTs 浓度水平分布为:2-OH-BT>BT>MTBT>MBT>2-NH<sub>2</sub>-BT. 2-OH-BT 在 2019 年五经路隧道出口测得最高值为( $2.58\pm 0.92$ )  $\text{ng}/\text{m}^3$ ,在 2019 年隧道出口测的 $\Sigma\text{BTs}$  的浓度为( $8.41\pm 2.13$ )  $\text{ng}/\text{m}^3$ . BTs 更易于富集在较细颗粒物中或轮胎磨损排放

的细颗粒较多<sup>[38]</sup>.由于机动车源是隧道中唯一的排放源, BTs 主要来源于机动车非尾气排放(轮胎磨损),表明五经路隧道中机动车是 BTs 的主要贡献者.使用 JMP 软件对 BTs 进行 Spearman 相关性分析,结果见表 3.五经路隧道入口处 BTs 浓度水平低,一般作为隧道里面背景浓度,所以只分析五经路隧道出口的 Spearman 分析.五经路隧道出口 MTBT 和 MBT 相关性  $R$  为 0.63, 2-OH-BT 和 BT 之间具有很好的相关性,在 0.01(双侧)上极显著相关.

表 3 五经路隧道出口 Spearman 分析

Table 3 Spearman analysis of the exit of Wujing Road tunnel

物质	MTBT	MBT	2-NH <sub>2</sub> -BT	2-OH-BT	BT
MTBT	1.00	0.63**	0.40	0.87**	0.83**
MBT		1.00	0.47	0.57*	0.34
2-NH <sub>2</sub> -BT			1.00	0.61**	0.16
2-OH-BT				1.00	0.75**
BT					1.00

注:\*表示在0.05水平(双侧)上显著相关,\*\*表示在0.01水平(双侧)上极显著相关.

从图 3(b)可以看出,在样品中除 CBS 和 2-NH<sub>2</sub>-BT 的其他 BTs 检出率为 100%.五经路隧道 PUF 样品中各 BTs 浓度大小顺序为:BT>MTBT>2-OH-BT>MBT>2-NH<sub>2</sub>-BT,五经路隧道气体环境中 BT 浓度高于 2-OH-BT,而在 PM<sub>2.5</sub> 中 2-OH-BT 浓度高于 BT.五经路隧道气态  $\Sigma$ BTs 浓度高于滤膜样品中  $\Sigma$ BTs 浓度,五经路隧道出口  $\Sigma$ BTs 浓度为(12.81±2.42) ng/m<sup>3</sup>,是隧道入口 BT 浓度的 1.59 倍.气态 MBT 与 2-NH<sub>2</sub>-BT 浓度在隧道出口和入口相差较小,MTBT, 2-OH-BT 和 BT 的浓度有显著的增加.

如图 4(c)所示,相较于隧道入口,隧道出口中 5 种污染物浓度显著升高,尤其是 2-OH-BT 和 BT 浓度变化最大,由于隧道是封闭性的,以隧道入口的 BTs 浓度作为背景值,可以发现 2-NH<sub>2</sub>-BT 在道路尘中积累较少,而 BTs 在道路尘中积累最多,MTBT 和 MBT 浓度相差不大.

在隧道环境中,颗粒物、气态污染物及道路尘中 BTs 污染物变化表现出一定规律性,其中 2-OH-BT 和 BT 浓度在隧道入口处的变化尤为显著.由于隧道结构的封闭性,其内部污染物浓度受机动车排放的影响尤为突出,因此这些污染物的显著浓度变化与

机动车源密切相关.特别是 BTs 主要来源于机动车轮胎磨损,这表明 2-OH-BT 和 BT 浓度的积累主要来自于机动车的非尾气排放(即轮胎磨损),可作为识别机动车非尾气源的重要标识物.

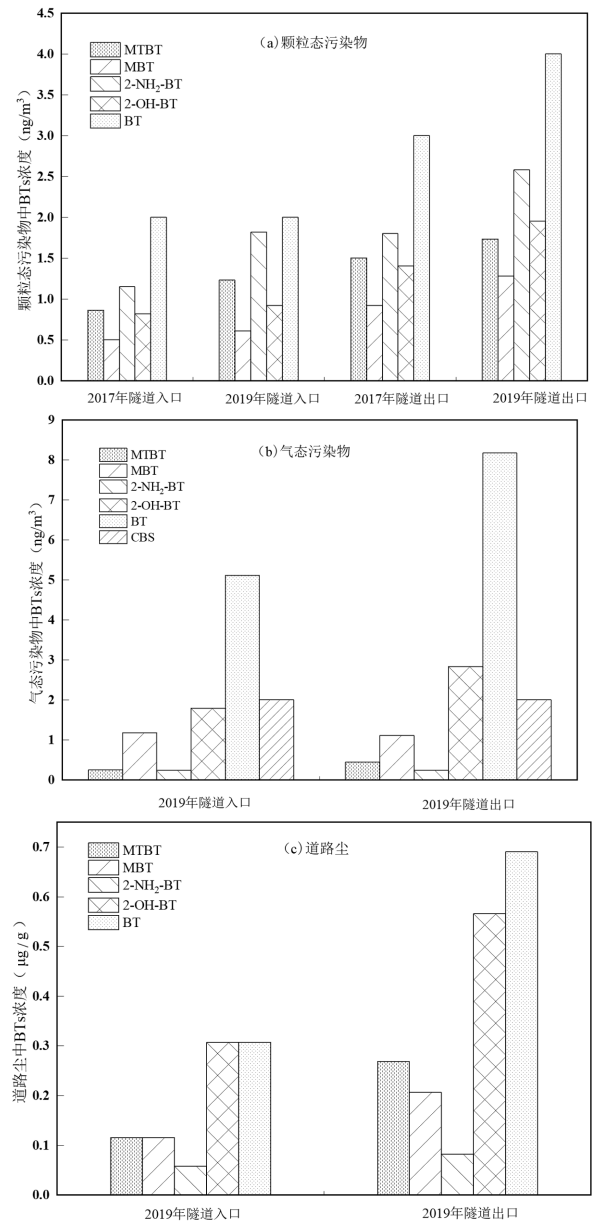


图 3 隧道环境中颗粒态,气态污染物及道路尘中 BTs 浓度  
Fig.3 BTs concentration in particulate, gaseous pollutants and road dust in tunnel environment

2.3.2 BTs 的气粒分配 在五经路隧道中得到不同 BTs 的气粒比值范围,MTBT、MBT、2-OH-BT、BT 的气粒比值范围分别为 0.17~0.26,0.86~1.28, 0.99~1.10,3.65~4.19,MTBT 的气粒比值小于 0.5,表明存在气态中的 MTBT 较少.其中 BT 的气粒比值高达 3.65~4.19.五经路隧道中 2-OH-BT 和 BT 为主要

气态颗粒物 BTs 的优势组分.说明机动车轮胎磨损源产生的 MBT、2-OH-BT 和 BT,大部分以气态挥发,其含量高于可悬浮颗粒物中的含量,在研究 BTs 时,气相中 BTs 不可被忽视.

### 2.4 机动车排放因子计算

由表 4 可见,隧道机动车 OC、EC、PM<sub>2.5</sub> 平均排放因子分别为 2.80,1.60,13.77mg/(km·辆).不同研究中隧道实验 PM<sub>2.5</sub> 的平均排放因子排列顺序为:香港隧道,深圳隧道,印度隧道,维也纳隧道,五经路隧道,韩国隧道.本研究的五经路隧道机动车 OC、EC 平均排放因子均低于其他隧道排放因子,这是因为五经路隧道中车辆行驶速度低,重型车在车流量中所占比例不足 0.1%,远小于其他隧道.在重型车比例很高的深圳隧道中,EC 的浓度大于 OC 的浓度,表明

重型车排放更多的 EC 组分.重型车在车队中的组成占比对隧道环境中污染物排放因子有很大影响.

表 4 五经路隧道与其他隧道排放因子比较(mg/(km·辆))  
Table 4 Comparison of emission factors between Wujing Road Tunnel and other tunnels (mg/(km· vehicles))

数据来源	OC	EC	PM <sub>2.5</sub>	重型车比例 (%)	行驶速度 (km/h)
本研究	2.80	1.60	13.77	0.1(不足)	40
深圳隧道 <sup>[32]</sup>	9.68	20.18	63.96	20.18~33.8	60
香港隧道 <sup>[39]</sup>			131	30~60	60~70
维也纳隧道 <sup>[40]</sup>	5.4	17.8	26	4.2~12.6	80(限速)
印度隧道 <sup>[41]</sup>	12.6	9.8	45	20	60
韩国隧道 <sup>[42]</sup>			10	10	44/54

### 2.5 人体对 BTs 暴露健康风险评价

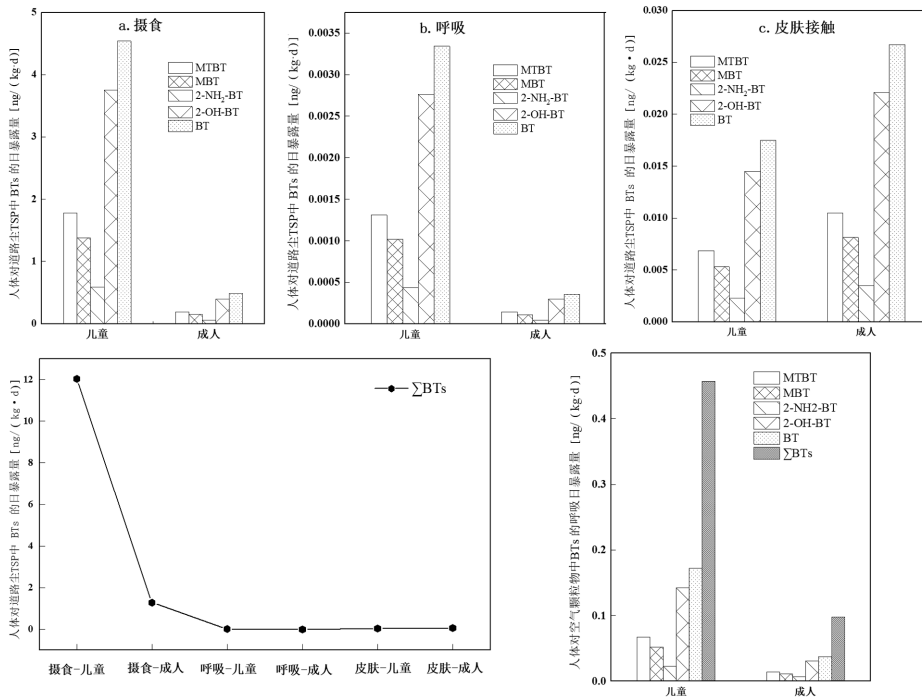


图 4 人体对道路尘和空气颗粒物中 BTs 的日暴露量

Fig.4 Daily exposure of human body to BTs in road dust and airborne particulate matter

如图 4 所示,3 种暴露途径中,经摄食途径的日摄入量最高,儿童和成人的日摄入量分别为 12.03, 1.29ng/(kg·d),其次是皮肤接触,呼吸暴露最低.道路尘 TSP 中 BT 贡献最大,其次是 2-OH-BT.儿童的总日暴露量是成人的 9 倍以上,这说明儿童可能会比成人遭受更大的健康威胁.

考虑到 BTs 主要通过呼吸途径进入人体,而且主要引起肺部疾病,所以本研究也考虑呼吸途径的

健康风险.如图 4 所示,儿童和成人的呼吸日暴露量分别为 0.457,0.098ng/(kg·d),儿童的总日暴露量是成人的 4 倍以上,人体对 BT 的暴露量最大,其对总暴露量的贡献在 37%以上,其次是 2-OH-BT、MTBT 和 MBT,2-NH<sub>2</sub>-BT 的贡献最小,均小于 3%.

### 3 结论

#### 3.1 基于五经路隧道中碳组分 OC/EC 比值介于

1~4.2,说明五经路隧道中存在 SOC 的生成,同时对 OC 和 EC 的相关性分析表明,五经路隧道 OC 与 EC 集中在同一或类似的污染源范围内。

**3.2 五经路隧道中 2-OH-BT 和 BT 为主要气态颗粒物 BTs 的优势组分.**机动车轮胎磨损源产生的 MBT、2-OH-BT 和 BT,大部分以气态挥发,其含量高于颗粒物中的含量,在研究 BTs 时,气相中 BTs 不可被忽视,隧道环境中颗粒物、气态污染物及道路尘中 2-OH-BT 和 BT 浓度显著变化,可将其作为机动车非尾气源的标识物。

**3.3 与其他隧道对比可知,五经路隧道的排放因子整体低于香港、深圳、印度及维也纳隧道等,其主要原因在于五经路隧道行驶速度较低,而且天津市的交通限行政策导致重型车辆数量较少,使本研究隧道中重型车比例不足 0.1%,显著小于其他隧道。**

**3.4 采用美国 EPA 推荐的人体暴露健康风险评估模型分析发现,在摄食、皮肤接触和呼吸 3 种暴露途径中,日摄入量最高的是摄食途径,其次为皮肤接触,呼吸暴露最低.道路尘 TSP 中 BT 贡献最大,其次为 2-OH-BT,提示二者对人体健康风险可能具有较高相关性,其潜在健康风险值得重点关注。**

#### 参考文献:

- [1] Harrison R M, Jones A M, Gietl J, et al. Estimation of the Contributions of Brake Dust, Tire Wear, and Resuspension to Nonexhaust Traffic Particles Derived from Atmospheric Measurements [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012,46(12): 6523-6529.
- [2] Keuken M, Denier van der Gon H, van der Valk K. Non-exhaust emissions of PM and the efficiency of emission reduction by road sweeping and washing in the Netherlands [J]. *Science of The Total Environment*, 2010,408(20):4591-4599.
- [3] Kwak J h, Kim H, Lee J, et al. Characterization of non-exhaust coarse and fine particles from on-road driving and laboratory measurements [J]. *Science of The Total Environment*, 2013,458-460:273-282.
- [4] Adamiec E, Jarosz-Krzemińska E, Wieszała R. Heavy metals from non-exhaust vehicle emissions in urban and motorway road dusts [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016,188(6):369.
- [5] Lawrence S, Sokhi R, Ravindra K. Quantification of vehicle fleet PM<sub>10</sub> particulate matter emission factors from exhaust and non-exhaust sources using tunnel measurement techniques [J]. *Environmental Pollution*, 2016,210:419-428.
- [6] Timmers V R J H, Achten P A J. Non-exhaust PM emissions from electric vehicles [J]. *Atmospheric Environment*, 2016,134:10-17.
- [7] Crichton S, Barratt B, Spiridou A, et al. Associations between exhaust and non-exhaust particulate matter and stroke incidence by stroke subtype in South London [J]. *Science of The Total Environment*, 2016,568:278-284.
- [8] Amato F, Cassee F R, Denier van der Gon H A C, et al. Urban air quality: The challenge of traffic non-exhaust emissions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014,275:31-36.
- [9] Dong S, Ochoa Gonzalez R, Harrison R M, et al. Isotopic signatures suggest important contributions from recycled gasoline, road dust and non-exhaust traffic sources for copper, zinc and lead in PM<sub>10</sub> in London, United Kingdom [J]. *Atmospheric Environment*, 2017,165:88-98.
- [10] Asimakopoulos A G, Wang L, Thomaidis N S, et al. Benzotriazoles and benzothiazoles in human urine from several countries: A perspective on occurrence, biotransformation, and human exposure [J]. *Environment International*, 2013,59:274-281.
- [11] 陈文忠,吴谊群,顾冬红,等.2-氨基-6-乙氧基苯并噻唑类偶氮染料及其金属螯合物的合成及光学热学性能研究 [J]. *功能材料*, 2007,38(5):1001-9731.  
Chen W Z, Wu Y Q, Gu D H, et al. Synthesis and optical-thermal properties of 2-amino-6-ethoxybenzothiazole-based azo dyes and their metal complexes [J]. *Functional Materials*, 2007,38(5):1001-9731.
- [12] 刘春苗,丁杰,刘先树,等.电辅助微生物反应器降解苯并噻唑效能的研究 [J]. *环境科学*, 2014,35(11):164-169.  
Liu C M, Ding J, Liu X S, et al. Degradation efficiency of benzothiazole by an electro-assisted microbial reactor [J]. *Environmental Science*, 2014,35(11):164-169.
- [13] 赵培亮,王福,黄伟,等.一种结构新颖的苯并噻唑硫醚类化合物的合成及杀菌活性 [J]. *有机化学*, 2010,30(10):158-164.  
Zhao P L, Wang F, Huang W, et al. Synthesis and fungicidal activity of novel benzothiazole thioether compounds [J]. *Organic Chemistry*, 2010,30(10):158-164.
- [14] 侯仲轲,任叶果,张立杰,等.N-苯并噻唑 N'-特丁基酰肼类化合物的合成及生物活性研究 [J]. *精细化工中间体*, 2002,32(4):18-19,59.  
Hou Z K, Ren Y G, Zhang L J, et al. Synthesis and biological activity study of N-benzothiazole N'-tert-butyl hydrazide compounds [J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2002,32(4):18-19,59.
- [15] Voutsas D, Hartmann P, Schaffner C, et al. Benzotriazoles, Alkylphenols and Bisphenol A in Municipal Wastewaters and in the Glatt River, Switzerland [J]. *Environmental Science and Pollution Research - International*, 2006,13(5):333-341.
- [16] 李道荣,胡长文.银、铑、铱与 2-巯基苯并噻唑的配合物的高压液相色谱研究 [J]. *分析试验室*, 2004,23(3):72-74.  
Li D R, Hu C W. High-pressure liquid chromatography study of complexes of silver, rhodium, iridium with 2-mercaptobenzothiazole [J]. *Analytical Laboratory*, 2004,23(3):72-74.
- [17] Zhang J, Zhang X, Wu L, et al. Occurrence of benzothiazole and its derivatives in tire wear, road dust, and roadside soil [J]. *Chemosphere*, 2018,201:310-317.
- [18] 李玥,胡奇,高大文.温度对一体式厌氧流化床膜生物反应器运行效能及微生物群落结构的影响 [J]. *环境科学*, 2018,39(4):1731-1738.  
Li Y, Hu Q, Gao D W. Effects of temperature on operational efficiency and microbial community structure of integrated anaerobic fluidized bed membrane bioreactor [J]. *Environmental Science*, 2018,39(4): 1731-1738.
- [19] 陈海梅,王华,任祥祥.液质联用法测定塑胶中 2-巯基苯并噻唑 [J].

- 广州化工, 2016,44(5):166-168.
- Chen H M, Wang H, Ren X X. Determination of 2-mercaptobenzothiazole in plastics by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016,44(5):166-168.
- [20] 周慕君,魏 佳.HPLC 快速测定污水中微量苯胺和苯并噻唑 [J]. 环境科学, 1984,5(6):45-47.
- Zhou M J, Wei J. Rapid determination of trace aniline and benzothiazole in wastewater by HPLC [J]. Environmental Science, 1984,5(6):45-47.
- [21] Li J, Zhao H, Zhou Y, et al. Determination of benzotriazoles and benzothiazoles in human urine by UHPLC-TQMS [J]. Journal of Chromatography B, 2017,1070:70-75.
- [22] Liao C, Kim U J, Kannan K. A review of environmental occurrence, fate, exposure, and toxicity of benzothiazoles [J]. Environmental Science & Technology, 2018,52(9):5007-5026.
- [23] Sorahan T. Bladder cancer risks in workers manufacturing chemicals for the rubber industry [J]. Occupational Medicine-Oxford, 2008,58(7):496-501.
- [24] Sorahan T. Cancer risks in chemical production workers exposed to 2-mercaptobenzothiazole [J]. Occupational and Environmental Medicine, 2009,66(4):269-273.
- [25] Mao W, Qu J, Liu H, et al. Associations between urinary concentrations of benzothiazole, benzotriazole, and their derivatives and lung cancer: A nested case-control study [J]. Environmental Research, 2024,251.
- [26] 张 蕾,姬亚芹,张 军,等.盘锦市秋冬季节 PM<sub>2.5</sub> 中碳组分特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2018,39(7):3051-3056.
- Zhang L, Ji Y Q, Zhang J, et al. Analysis of carbon component characteristics and sources of PM<sub>2.5</sub> in Panjin city during autumn and winter seasons [J]. Environmental Science, 2018,39(7):3051-3056.
- [27] 王成辉,闫 琨,韩新宇,等.高原城市昆明公路隧道大气中 PM<sub>2.5</sub> 理化特征分析 [J]. 环境科学, 2017,38(12):74-81.
- Wang C H, Yan K, Han X Y, et al. Analysis of physicochemical characteristics of PM<sub>2.5</sub> in the atmosphere of Kunming highway tunnel in plateau cities [J]. Environmental Science, 2017,38(12):74-81.
- [28] 吴 中,侯新超,徐 辉,等.基于隧道法的机动车 PM<sub>2.5</sub> 排放因子研究 [J]. 华东交通大学学报, 2016,33(4):134-139.
- Wu Z, Hou X C, Xu H, et al. Study on emission factors of PM<sub>2.5</sub> from motor vehicles based on tunnel method [J]. Journal of East China Jiaotong University, 2016,33(4):134-139.
- [29] 向华丽,杨 俊,仇珍珠,等.隧道工人的 PM<sub>10</sub> 职业暴露特征调查分析及其健康风险评估 [J]. 环境科学, 2015,36(8):44-50.
- Xiang H L, Yang J, Qiu Z Z, et al. Investigation and analysis of PM<sub>10</sub> occupational exposure characteristics and health risk assessment for tunnel workers [J]. Environmental Science, 2015,36(8):44-50.
- [30] 李凤华,张衍杰,张 静,等.隧道中机动车排放颗粒物及无机元素特征 [J]. 环境科学, 2018,39(3):56-64.
- Li F H, Zhang Y J, Zhang J, et al. Characteristics of particulate matter and inorganic elements emitted from motor vehicles in tunnel [J]. Environmental Science, 2018,39(3):56-64.
- [31] 侯 聪.公路隧道及城市道路 PM<sub>2.5</sub> 单颗粒特征及老化过程研究 [D]. 北京:中国矿业大学(北京), 2017.
- Hou C. Study on single-particle characteristics and aging process of PM<sub>2.5</sub> in highway tunnels and urban roads [D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2017.
- [32] 刘 川,黄晓锋,兰紫娟,等.深圳市机动车 PM<sub>2.5</sub> 排放因子隧道测试研究 [J]. 环境科学与技术, 2012,35(12):158-161.
- Liu C, Huang X F, Lan Z J, et al. Tunnel test study on emission factors of PM<sub>2.5</sub> from motor vehicles in Shenzhen city [J]. Environmental Science and Technology, 2012,35(12):158-161.
- [33] 胡 伟,钟 秦.隧道实验测定南京市机动车 PM<sub>10</sub> 排放因子 [J]. 环境工程学报, 2009,3(10):126-129.
- Hu W, Zhong Q. Tunnel experiment determination of PM<sub>10</sub> emission factors from motor vehicles in Nanjing city [J]. Journal of Environmental Engineering, 2009,3(10):126-129.
- [34] 孙露娜,刘 妍,赵静波,等.天津隧道机动车 VOCs 污染特征与排放因子 [J]. 环境科学, 2019,40(1):106-115.
- Sun L N, Liu Y, Zhao J B, et al. Characteristics and emission factors of VOCs pollution from motor vehicles in Tianjin tunnel [J]. Environmental Science, 2019,40(1):106-115.
- [35] Man Y B, Sun X L, Zhao Y G, et al. Health risk assessment of abandoned agricultural soils based on heavy metal contents in Hong Kong, the world's most populated city [J]. Environment International, 2010,36(6):570-576.
- [36] Ji Y, Wang F, Zhang L, et al. A comprehensive assessment of human exposure to phthalates from environmental media and food in Tianjin, China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014,279:133-140.
- [37] 段 卿,安俊琳,王红磊,等.南京北郊夏季大气颗粒物中有机碳和元素碳的污染特征 [J]. 环境科学, 2014,35(7):2460-2467.
- Duan Q, An J L, Wang H L, et al. Pollution characteristics of organic carbon and elemental carbon in atmospheric particulate matter in northern suburbs of Nanjing during summer [J]. Environmental Science, 2014,35(7):2460-2467.
- [38] 张 静,王 婷,门正宇,等.颗粒物中苯并噻唑及其衍生物的污染特征及暴露评价 [J]. 中国环境科学, 2020,40(2):851-856.
- Zhang J, Wang T, Men ZY, et al. Pollution characteristics and exposure assessment of benzothiazole and its derivatives in particulate matter [J]. China Environmental Science, 2020,40(2):851-856.
- [39] Cheng Y, Lee S C, Ho K.F, Louie P K K. On-road particulate matter PM<sub>2.5</sub> and gaseous emissions in the Shing Mun Tunnel, Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2016,40(23):4235-4245.
- [40] Laschober C, Limbeck A, Rendl J, et al. Particulate emissions from on-road vehicles in the Kaisermuhlen-tunnel (Vienna, Austria)[J]. Atmospheric Environment, 2004,38(14):2187-2195.
- [41] Debbarma S, Raparathi N, Venkataraman C, et al. Characterization and apportionment of carbonaceous aerosol emission factors from light-duty and heavy-duty vehicle fleets in Maharashtra, India [J]. Environmental Pollution, 2024,345.
- [42] Song H, Hwang K, Park H-S, et al. Estimating vehicular emission factors and vehicle-induced turbulence: Application of an air quality sensor array for continuous multipoint monitoring in a tunnel [J]. Atmospheric Pollution Research, 2023,14(7):379-387.

**作者简介:** 魏文迪(2001-),女,山东滨州市,南开大学硕士研究生,主要从事机动车排放与暴露评估研究.发表论文 1 篇.weiwendit2023@163.com.