

场地土壤污染物人体暴露组解析技术规范
炼焦化学工业（征求意见稿）
编制说明

《场地土壤污染物人体暴露组解析技术规范》标准编制组
二零二二年十一月

目 次

1 工作简况.....	1
2 制定标准的必要性.....	2
3 焦化行业发展概况.....	3
4 国内外相关研究进展.....	4
5 编制原则.....	7
6 主要技术内容说明.....	7
7 标准实施建议.....	24

1 工作简况

1.1 任务来源

我国工业化进程的飞速发展中，炼焦化学工业作为国民经济重要的支柱性产业，为我国经济迅速崛起做出了突出贡献。然而由此长期累积的场地环境污染问题也日益加剧，对生态环境和公众健康构成了严重威胁。因此，亟需针对重点行业场地土壤污染的潜在健康问题开展系统性研究，认清污染场地的污染物暴露风险源及其带来的健康危害效应，从而为相关行业的可持续发展与相关部门制定污染防治与污染物排放管控措施等提供重要的科学依据。

本标准是在国家重点研发计划“场地土壤污染成因与治理技术”重点专项项目支持下，考虑我国炼焦化学工业污染场地特点及人体健康影响特征，对国内外场地调查和暴露组学相关技术方法进行深入研究的基础上完成的。本标准由广东工业大学牵头起草，中国环境科学学会归口，2021年申请立项，列入2021年中国环境科学学会第三批团体标准立项项目。

1.2 标准工作过程

本标准是国家重点研发计划“场地土壤污染成因与治理技术”重点专项“重点行业场地土壤污染物的人体暴露组学与生物标志物”项目实际工作的凝练和探索，编制工作分以下几个阶段开展。

2020年1-12月，依托“重点行业场地土壤污染物的人体暴露组学与生物标志物”重点专项项目，收集整理了国内外场地调查、土壤污染物风险评估以及人体暴露组解析技术研究成果及规范标准等资料，研究了人体暴露组解析和生物标志物筛选的技术方法。在此基础上，标准编制组对山西省典型焦化企业进行现场调研和考察，并开展了环境和人群资料收集、样品监测工作，在焦化污染场地系统实践了人群暴露组解析工作的全流程技术方案，为本标准的编制奠定了基础。

2021年1-3月，成立标准编制组，启动标准制定。编制组对实践成果和已收集相关资料进行筛选以及整理，针对《场地土壤污染物人体暴露组解析技术规范》（以下简称技术规范）系列标准总体定位、适用范围、编制思路、炼焦化学工业行业特点、场地污染暴露组解析和暴露标志物筛选的技术需求等问题召

开研讨会，明确了拟开展的主要工作和需要解决的重大问题。

2021年4-6月，经多次内部研讨会和专家咨询会，编制组根据专家意见对各关键点和难点进行修改和完善，形成《技术规范》（草案）及其编制说明，并向中国环境科学学会提交立项申请书。

2021年6月30日，中国环境科学学会组织召开《场地土壤污染物人体暴露组解析技术规范 总纲》等4项团体标准的立项论证会，经专家组质询论证，一致同意通过立项评审。

2021年7月-2022年10月，标准编制组根据立项论证会意见开展《技术规范》编制修改工作，经多次召开内部研讨会和专家咨询会，讨论、修改和完善标准的文本和编制说明，形成《技术规范》（征求意见稿）及其编制说明，并提交中国环境科学学会。

2 制定标准的必要性

随着我国工业化进程的加快，在生产、关停、搬迁过程中形成了大量的污染场地或潜在污染场地，对生态环境和公众健康构成了严重威胁。合理评价污染场地人群的暴露风险，对于重点行业的可持续发展、制定行业污染管控政策、合理评价污染地块和功能定位、保障人群健康等具有重要的社会、经济和生态效益。《土壤污染防治行动计划》、“十三五”生态环境保护规划等国家政策也提出加强土壤污染与人体健康关系研究，加快污染场地土壤污染的诊断、风险管控、治理与修复关键技术开发等要求。目前相关污染场地调查技术文件如《污染场地风险评估技术导则》（HJ 25.3-2014）等主要针对环境中特定目标污染物的调查与监测，以及基于风险评估模型的暴露风险评估等进行了规范和要求。但由于污染场地土壤污染物的含量与人体暴露风险并不存在一一对应的关系，且具有污染物种类繁多、暴露途径多样、代谢转化机制不清等特点，从场地环境污染物含量即环境外暴露水平调查出发的暴露风险评估对保障人体健康的意义相对有限。如何突破现有健康风险评估模型，结合不同污染场地的特点，采用新技术解决我国重点行业场地土壤污染的人群暴露风险问题，筛选合适的暴露标志物评价污染场地对人体的影响和危害具有重要意义。

生态环境部2018年公布的《工矿用地土壤环境管理办法（试行）》中指出，土壤环境污染重点监管单位包括：有色金属冶炼、石油加工、化工、焦化、电

镀、制革等行业。由于重点监管行业类型较多，不同行业的有毒有害物质、环境风险特征等差异较大，在《场地土壤污染物人体暴露组解析技术规范 总纲》对污染场地土壤污染物人体暴露组解析技术的一般工作原则、工作程序、内容方法和质量评价等技术进行规范的基础上，有必要针对具体重点行业，在工业污染资料的收集、重点特征污染物识别、样品采集和分析方法的选择、结果分析判断等方面进一步细化要求，以帮助我国科研工作者更好的开展重点行业污染场地的暴露组解析和风险评价工作，提高工作效率和质量。

3 焦化行业发展概况

3.1 全球焦化行业发展概况

炼焦化学工业是重要的煤炭能源转换产业，其产品焦炭主要供应钢铁工业，焦炉煤气、煤焦油、粗苯等是重要气体燃料和化工原料。2019年，全球焦炭产量6.83亿吨，产量千万吨以上的包括亚洲5.64亿吨、俄罗斯及独联体4.13千万吨、欧洲3.73千万吨、北美1.57千万吨、拉丁美洲1.39千万吨。以主要国家来看，产量1千万吨以上的国家包括中国4.71亿吨、日本3.27千万吨、印度3.03千万吨、俄罗斯2.68千万吨、韩国1.77千万吨、乌克兰1.23千万吨、美国1.18千万吨。2013年~2019年，中国焦炭产量均居全球首位，占比接近70%。

3.2 我国焦化行业发展概况

炼焦化学工业作为我国的重点工业行业，2013年~2019年，中国焦炭产量均居全球首位，占比接近70%。截至2020年底，全国焦炭产能约6.34亿吨，其中常规焦炉产能5.44亿吨，半焦（兰炭）产能7618万吨，热回收焦炉产能1441万吨。2019年全国焦炭产量4.71亿吨，2020年与之持平。其中钢铁联合企业焦炭产量为11414万吨（占焦炭产量的24%），其他独立焦化企业焦炭产量35712万吨（占焦炭产量的76%）。按炉型分类，常规焦炉产量4.18亿吨（占焦炭产量的88.7%），热回收焦炉产量800万吨（占焦炭产量的1.7%），半焦（兰炭）产量4500万吨（占焦炭产量的9.6%）。我国的焦炭产能主要分布在山西、河北、山东、陕西、内蒙古等省份，其中山西省焦炭产能约1.33亿吨，河北省焦炭产能约8601万吨，山东、陕西、内蒙古等省区产能约5000万吨。常规焦炉主要集中在山西、河北、山东、内蒙古、辽宁、河南等省区，6省区产能约

占全国产能 59%；半焦（兰炭）炭化炉主要集中在陕西、内蒙古、宁夏及新疆等省区，其中陕西省占全国半焦（兰炭）产能 62.6%；热回收焦炉主要集中在山西、山东等省区，其中山西省占全国热回收焦炉产能 63.2%。目前，全国焦化企业共 557 家，其中重点地区（京津冀及周边地区、长三角地区、汾渭平原）249 家，非重点地区 308 家。我国炼焦企业的常规焦炉基本上是 2003 年以后建成投产的，占总产能的 80%左右。“十二五”期间，我国加大了淘汰落后焦炭产能力度，全国共淘汰落后产能 8016 万吨（土焦全部淘汰）；新建常规焦炉 175 座，其中炭化室高度大于 6 米的顶装焦炉和大于 5.5 米捣固焦炉 166 座，产能 10542 万吨。“十三五”期间，进一步加大了淘汰力度，部分省市出台淘汰炭化室高 4.3 米焦炉政策。截至 2019 年底，我国正在运行的炭化室高 7.63 米及以上焦炉 20 余座，7 米及以上顶装焦炉 50 余座，6.25 米及以上捣固焦炉 20 余座，4.3 米及以下焦炉 700 余座并且产能占比 36.7%。

3.3 焦化行业主要环境问题

炼焦化学工业生产过程中产生的废气主要包括焦炉烟囱废气、干熄焦废气、装煤废气、推焦废气、以及物料储存、输送过程中产生的无组织废气、管道阀门跑冒滴漏挥发气体、废水处理设施恶臭气体等，带来了严重的生态环境问题。一是挥发性有机物产污量较大，如处理不当会对区域大气环境造成显著影响。据研究统计，除热回收焦炉外，行业不同炉型挥发性有机物产污系数大约为 2.6 千克/吨焦 ~ 2.9 千克/吨焦。二是部分污染物为有毒有害物质，对人体具有较大危害。炼焦化学工业排放的特征污染物包括苯、苯并[a]芘、卤代多环芳烃等特征污染物均为有毒有害物质。三是部分污染物具有恶臭气味，影响企业周围人们的生活。

4 国内外相关研究进展

4.1 焦化行业场地土壤污染研究现状

4.1.1 特征污染物

焦化行业污染严重，焦化产生的污染物由大气沉降，降水等造成土壤污染。重金属和多环芳烃是焦化行业常见的污染物。污染物长期在土壤中贮存积累，对人体健康和生态安全造成威胁。早在二十世纪，国内外学者就开始对焦化污

染物开展研究。国外早期主要关注对焦化污染物的处理以及焦化与人体健康等方面的研究，如对焦炭厂废弃物的处置、不同暴露水平职业工人与罹患癌症的关系等。国内早期对焦化的研究多在焦化污染物的定量分析、及焦化废水的处理、大气污染物分析等方面。而随着科技的进步和研究的深入，对焦化污染的研究热点也转向不同工艺环节污染物排放差异与控制措施、污染物的环境迁移分布和来源识别，以及污染物毒性与人体健康的关系等研究上。张婧雯等对山西省某煤化工企业遗留的污染场地的土壤调查识别了4类11种超标污染物做为场地的特征污染物，包括单环芳烃类（苯）；多环芳烃类（芴、菲、苯并(a)蒽、苯并(a)芘、茚并(1,2,3-cd)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)芘、苯并(b)荧蒽）；苯胺类（二苯并呋喃）；石油烃类（C₁₀-C₁₆）。陈昱如等对河北省某在产焦化厂厂区内土壤开展非靶标筛查，初步确定 228个芳香族化合物，主要包括 PAHs、APAHs、Oxy-PAHs、PAOHs、PASHs 和 PANHs 六类物质。相关研究成果为本标准的制定提供基础。

4.1.2 污染物分布特征

(1) 工艺特征

焦化场地产生的污染物种类众多，不同的生产区域往往产生的污染物种类及浓度水平均有较大的差异。

对于重金属，研究结果显示焦化厂内部Cd、Cu 和Hg 主要富集区域在煤气制气区附近，As、Hg、Ni、Pb 和Zn主要富集区域分布在焦炉熄焦区附近，Cr 主要富集区域分布在焦炉熄焦区、粗苯区和脱硫区，说明焦化厂的多个化学生产过程均会产生Cr 排放。煤气和焦油精制环节中的粗苯工段和冷鼓工段，该区域中煤气和焦油等物料所含重金属含量高于炼焦过程排放的废气废水，更容易造成该区域内的重金属富集。

而对有机污染物，炼焦车间、煤气净化车间、焦油车间和粗苯加工车间等往往是多环芳烃等半挥发性有机物污染最严重的区域。冯嫣等研究表明，回收、粗苯精制、焦油储存和炼焦车间表层和深层土壤PAHs含量均达到重污染水平；孔露露等对大港油田土壤中PAHs的组成特征及风险评估进行了研究，结果表明，土壤中PAHs处于重度污染水平。钟名誉等的研究表明，北京、重庆和太原地区3个焦化厂来源于煤炭燃烧的PAHs占比分别为88.46%~90.38%、83.56%~

98.17%和74.56%~92.96。李群等的研究表明各功能区中化产区和土法炼焦区PAHs和萘含量较高，其中化产区中粗苯精制车间、焦油储罐区含量较高。粗苯精制车间16种PAHs和萘含量较高的原因可能是由于粗苯精制过程产生大量焦油，洗萘工艺过程中会产生萘溶剂油，在长期生产过程中存在的“跑、冒、滴、漏”的导致粗苯精制车间土壤中PAHs(尤其是萘)含量较高。而焦油储罐区焦油渗漏可能是导致PAHs含量较高的主要原因。王培俊等以西南某焦化场地土壤为研究对象，发现焦油车间场地内萘严重超标。

(2) 垂直分布特征

一般来讲，PAHs作为疏水性有机污染物主要通过吸附土壤中的有机质实现迁移，在自然情况下深层土壤质地较坚硬、孔隙度小，不利于污染物的迁移扩散，通常富集在浅层土壤中，在土壤未受到扰动条件下，PAHs含量随着深度的增加而减少。李群等的研究结果显示大部分区域(土法炼焦区、化产区)表层土(0~1m)PAHs含量低于1.5m深度处，如土法炼焦区所有1.5m深度样品中， Σ_{16} PAHs含量远大于0~1m深度样品；化产区所有1.5m深度样品 Σ_{16} PAHs最高含量为30827.29 mg/kg，而0~1m深度仅为1474.13 mg/kg。王佩等研究表明，焦化厂区土壤PAHs由于黏土层的防污性能以及与有机质结合发生了富集作用。

4.2 相关法规标准研究情况

近年来，为保障人体健康、加强土壤污染监督管理，污染场地土壤风险管控的相关政策文件和标准接连发布，已初步建立起污染场地风险管控技术框架。2016年国务院印发的《土壤污染防治行动计划》要求对有色金属冶炼、石油加工、化工、焦化、电镀、制革等行业企业用地开展土壤环境状况调查评估、加强开展“土壤污染与农产品质量、人体健康关系等方面基础研究”、“推进土壤污染诊断、风险管控、治理与修复等共性关键技术研究”等要求。同年，“十三五”生态环境保护规划中也对土壤环境质量进行了约束，要求2020年污染地块安全利用率需达到90%以上。此外，2018年在中共中央国务院关于全面加强生态环境保护坚决打好污染防治攻坚战的意见中也再次强调了“强化土壤污染管控和修复”、“加快制定和修改土壤污染防治的法律法规”等方针。这些政策均要求推进土壤污染防控工作的开展，加强土壤污染防控以保障和提高人群的健康状况，并着重强调了对有色金属工业、石油工业和炼焦化学工业等

重点行业的关注，与本标准的编制目标和内容相协调。

焦化行业作为重点监管单位总数较多、已有调查监测发现土壤污染较重的行业，引起广泛重视。2020年6月，工业和信息化部发布了《焦化行业规范条件》（2020年），为促进焦化行业高质量发展，引导和规范焦化企业生产经营提供支撑。国家和生态环境部也发布了系列标准，对行业污染物排放、行业最佳可行技术、自行监测技术、清洁生产、排污许可、废水和废气治理工程等进行了规范。如《炼焦化学工业污染物排放标准》（GB 16171-2012）、《排污许可证申请与核发技术规范 炼焦化学工业》（HJ 854-2017）等排放监管类文件；《焦化废水治理工程技术规范》（HJ 2022-2012）、《炼焦化学工业污染防治可行技术指南》（HJ 2306-2018）等行业污染防治技术规范；另外，在发布《重点监管单位土壤污染隐患排查指南（试行）》的基础上，优先编制发布了炼焦行业土壤污染隐患排查指南。这些标准中对炼焦化学工业的工艺、设备、原辅料、产品等生产环节和物料中特征污染物排放进行了详细描述，为本标准中污染场地潜在特征污染物的识别、不同生产分区的划定、污染区的范围、暴露人群的暴露情景确定、环境样品和人群样品分析方法的选择和优化等内容提供了资料和参考。

5 编制原则

本标准的编制主要遵循以下基本原则：

- （1）遵循国家有关的法规、标准和规范，体现标准的科学性、规范性和一致性，标准要和国家现有相关规范性文件相协调，避免冲突；
- （2）突出炼焦化学工业场地土壤污染物人体暴露解析的适用性和可操作性，应具备充分的理论科学基础和实际应用推广价值；
- （3）充分考虑炼焦化学工业场地初步调查、场地调查与人群调查，以及场地特征土壤污染物、人群体内负荷污染物、内源性代谢物与暴露生物标志物之间的衔接和关联，保证解析结果的可靠性。

6 主要技术内容说明

6.1 层次框架

本标准正文由9部分组成，包括：

- (1) 范围；
- (2) 规范性引用文件；
- (3) 术语和定义；
- (4) 初步调查；
- (5) 场地调查；
- (6) 人群调查；
- (7) 暴露生物标志物筛选；
- (8) 质量控制；
- (9) 报告编制。

6.2 技术要点

6.2.1 范围

本标准规定了炼焦化学工业场地土壤污染物人体暴露组学解析技术的工作程序、初步调查、场地调查、人群调查、暴露标志物筛选、解析报告编制。适用于我国炼焦化学工业企业（包含生产焦炭、半焦炭产品为主的煤炭加工企业和钢铁等工业企业的炼焦分厂）在生产、关停、搬迁过程中形成的污染场地中土壤化学污染物暴露人群的暴露组解析及暴露标志物筛选。

6.2.2 术语和定义

《炼焦化学工业污染物排放标准》（GB 16171）界定的“炼焦化学工业”和《建设用地土壤污染风险管控和修复术语》（HJ 682）界定的“挥发性有机物、半挥发性有机物”等术语和定义适用于本文件。

6.2.3 初步调查

初步调查是以资料收集、现场踏勘和人员访谈为主的污染识别阶段，原则上不进行现场采样分析。若第一阶段调查确认地块内及周围区域当前和历史均无可能的污染源，则认为地块的环境状况可以接受，调查活动结束。

其中资料收集主要包括收集资料主要包括：场地基本资料、场地所在区域的自然、社会信息、场地土地利用历史及环境资料、炼焦化学工业污染相关信息等。参考《排污许可证申请与核发技术规范 炼焦化学工业》（HJ 854-2017），本标准对炼焦化学工业的重要污染环节和相关资料进行梳理，提出“表1 炼焦化学工业污染信息建议收集的资料清单”，为开展焦化行业资料收集提供帮助。

现场踏勘主要是了解地块的现状与历史情况，相邻地块的现在与历史情况，周围区域的现状与历史情况等，明确污染的来源。重点踏勘对象一般应包括：有毒有害物质的使用、处理、储存、处置；生产过程和设备，储槽与管线；恶臭和刺激性气味，污染和腐蚀的痕迹；排水管或渠、污水池或其他地表水体、废物堆放池、井等。同时应观察和记录场地周围是否有可能受污染物影响的居民区、学校、医院、饮用水源保护区以及其他公共场所等，并在报告中明确其与场地的位置关系。具体内容和重点参照HJ 25.1“5.2 现场踏勘”部分。

人员访谈主要是对资料收集与现场踏勘所涉及的疑问，通过访谈形式进行信息补充和资料考证。应对访谈内容进行整理，并对照已有资料，对其中可疑处和不完善处进行核实和补充，作为报告的附件。具体内容和重点参照HJ 25.1“5.3 人员访谈”部分。

在完成资料收集、现场踏勘、人员访谈后应进行结论与分析，明确场地内及周围区域存在的污染源，说明可能的污染类型、污染状况和来源，并确定暴露人群。若初步调查认为场地土壤未受污染或对人体健康未造成风险，则不需开展后续调查。

6.2.4 场地调查

场地环境调查是以环境样品采集分析为主的污染实证阶段，目的是确定场地的主要污染物种类、浓度（程度）、空间分布，获得场地土壤污染物清单及清单中污染物的暴露途径和暴露情景，结合人群流行病学及毒理学实验等资料，分析场地土壤污染物造成区域人群健康风险的可能性，判断是否需要开展人群调查并为人群调查中方案制定提供基础。

（1）确定调查范围

场地的调查范围主要受污染物的扩散影响范围决定，参考建设项目环境影响评价技术导则 总纲（HJ 2.1）、环境影响评价技术导则 大气环境（HJ 2.2）、环境影响评价技术导则 地表水环境（HJ 2.3），环境影响评价技术导则 土壤环境（试行）（HJ 964），并根据场地的具体情况、场地内外的污染源分布、水文地质条件以及污染物的迁移和转化等因素，判断场地土壤污染物的可能分布。根据初步调查结论、土壤污染物的可能分布情况及潜在暴露程度，划定调查区域（污染区）的范围。污染区包括场地及以场地为中心的周边潜在污染区域。

根据土地使用情况，应将场地内划分为生产区、办公区、生活区等分区，其中生产区还应根据生产工艺流程及可能存在的污染物分布差异进一步划分。生产区中不同工艺划分情况与产排污节点决定了该区域的暴露特征。

炼焦化学工业主要生产工艺分为常规焦炉、热回收焦炉、半焦（兰炭）炭化炉三类，常规焦炉根据装煤方式分为顶装和捣固侧装两种类型；热回收焦炉包括卧式和立式，主要是焦炉结构不同；半焦（兰炭）炭化炉包括内热式和外热式，目前国内主要是内热式。不同炉型的对应的工艺、潜在特征污染物情况等存在差异。参考《排污许可证申请与核发技术规范 炼焦化学工业》（HJ 854-2017）、《炼焦化学工业污染防治可行技术指南》（HJ 2306-2018）、《炼焦化学工业企业土壤污染隐患排查技术指南》等资料，本标准对炼焦化学工业三种炉型的重点工艺对应的原辅材料、产品、废水、废气、废渣中的潜在特征污染物进行梳理，并列表2，为划分生产区内不同生产单元，识别暴露程度提供基础。

（2）炼焦化工行业重点关注污染物的确定

基于焦化企业原辅材料、产品及废水、废气、固废的成分分析，焦化行业企业用地调查的污染地块调查数据，参考《炼焦化学工业污染物排放标准》（GB 16171-2012）、《排污许可证申请与核发技术规范 炼焦化学工业》（HJ 854-2017）、《炼焦化学工业企业土壤污染隐患排查技术指南》中污染物排放相关内容，结合文献查阅与项目组已有研究成果，明确提出炼焦化工行业涉及的污染物包括多环芳烃（苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[a]蒽、萘等）及其衍生物（卤代多环芳烃、甲基多环芳烃、硝基多环芳烃、含氧多环芳烃等）、苯系物（苯、甲苯、乙苯等）、烃类（烯炔烃、卤代烃等）酚类（苯酚等）、苯胺类（苯胺等）、金属元素（汞、铅、钒、钴、砷等）等，应重点关注。其中，根据焦化行业企业用地调查 60 余个在产企业地块和 20 余个关闭搬迁污染地块调查数据显示，焦化企业污染物超标率高的污染物为多环芳烃、苯系物、石油烃等。多环芳烃中超标率较高的污染物依次为苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[a]蒽等；苯系物中超标率较高的污染物依次为苯、甲苯、乙苯。

（3）环境样品的采集要求

炼焦化工行业关注的特征污染物主要包括多环芳烃（苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽

蒽、苯并[a]蒽、萘等)及其衍生物(卤代多环芳烃、甲基多环芳烃、硝基多环芳烃、含氧多环芳烃等)、苯系物(苯、甲苯、乙苯等)、烃类(烯炔烃、卤代烃等)酚类(苯酚等)、苯胺类(苯胺等)、金属元素(汞、铅、钒、钴、砷等)等。按照重点关注污染物的性质和分析方法的差异分为金属元素(汞和六价铬除外)、汞、六价铬、VOCs、SVOCs五大类,本节提供了这5类污染物的采集过程要求,以减少后续因环境样品采集导致的误差。固态样品(土壤、室内积尘等)、液态样品(水体等)和气态样品(环境空气、室内空气等)的采集方法主要参考附录B中对汞、砷、铬等金属元素,以及苯系物、酚类等VOCs,多环芳烃及其衍生物、苯胺类等SVOCs在土壤和沉积物、水质、环境空气中的监测标准中的相应要求进行规范,使用标准方法进行污染物分析时,应按方法规定执行采样要求。

(4) 检测分析与数据处理

对环境样品宜先开展可疑目标筛查和非目标筛查分析,获得场地污染的整体信息和场地特征有机污染物及/或其分解产物。并进一步对筛查获得的场地特征污染物及/或其分解产物、其它需重点关注的炼焦化工污染场地特征污染物、金属元素等,和其他重点关注行业污染物开展定量分析获得浓度水平。炼焦化学工业涉及的特征有机污染物包括挥发性有机物和挥发性有机物,土壤中挥发性有机物和半挥发性有机物筛查的前处理及分析方法可分别参照《土壤和沉积物挥发性有机物的测定吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ605)和《土壤和沉积物半挥发性有机物的测定气相色谱-质谱法》(HJ 834),筛查获得的组间差异特征峰经鉴定取得差异化合物信息。为便于场地特征污染物筛查和鉴定,增加筛查效率,建议研究者结合初步调查结果和附录C提供的炼焦化学工业场地本地化筛查数据库推荐特征化合物,建立包含炼焦化工场地特征污染物分子结构信息的本地化筛查数据库,开展可疑目标筛查研究。同时,可疑目标分析和非目标分析时选用合适的内标物质,确保每一类预期的潜在目标污染物至少有一个内标化合物,对于获得半定量结果很重要,本标准也在附录D中推荐了炼焦化学污染场地特征污染物分析的对应内标物。

对筛查获得的场地特征污染物及/或其分解产物、其它需重点关注炼焦化工污染场地特征污染物、金属元素等,可采用定量分析方法获得其定量浓度,以

准确评估健康风险。目标物分析方法宜优先采用国家、地方和行业相关标准，为了使标准更具可操作性，本标准在附录B中提供了现有标准中涉及炼焦化学场地特征污染物的环境样品定量检测方法，供研究者参考，其他未列到的标准可根据待分析目标物自行查找。非目标筛查可能获得的多种类别的特征污染物，待分析目标物可能存在不具备已形成标准的方法，或者已形成标准的方法存在灵敏度较低等问题。为更好的开展工作，对于此类标准中未涵盖的目标物，分析方法的选择可结合目标物特征及研究现状，对现有标准方法进行扩充和修改，或采用经验证的实验室自建方法。对获得的污染物定量浓度或半定量浓度，应根据数据特征，采用T检验/非参数检验比较污染区和对照区浓度，对于污染区显著高于对照区的化合物（ $p < 0.05$ ），经判断其合理性后作为场地特征污染物保留。最后应综合定性和定量分析结果，提出场地关注污染物清单，以及污染物分布特征等信息，为人群调查的开展提供依据。

（5）健康风险评估

针对场地关注污染物，开展人群暴露情景识别，针对不同暴露情景，确定污染物的暴露途径，计算暴露量。结合污染物毒性效应分析，获取毒性参数，计算健康风险并进行不确定性分析。生活区、办公区及不同生产分区的暴露人群的暴露情景存在较大差异，因此宜分组进行暴露情景识别及暴露量计算。暴露情景识别、暴露途径确定和暴露量计算的具体方法执行《场地土壤污染物人体暴露组解析技术 总纲》。根据不同生产区域污染物种类及浓度的差异，生产分区宜包括：洗煤厂、煤矸石电厂、油库区、炼焦车间、煤气净化车间、粗苯精制、焦炉熄焦区、焦油车间和粗苯加工车间等主要污染物排放环节。暴露量计算过程宜重点关注多环芳烃（苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[a]蒽、二苯并[a,h]蒽等）、苯系物（苯、甲苯、乙苯等）、卤代烃（1, 2-二氯丙烷、1, 2-二氯乙烷等）、烷烃（1, 3-丁二烯等）、重金属（砷、铬、镍等）等炼焦化工行业特征有毒有害污染物类型。

（6）实例

项目组对山西太原市清徐县某煤化工有限公司（在产）场地及周边土壤中污染物开展了目标物分析和可疑/非目标筛查，并分析了各工段和不同区域土壤样品中SVOCs浓度特征，评价了污染物排放对周边区域的影响，并开展健康风

险评估。

① 可疑/非目标筛查分析

首先采用GC/QTOF-MS进行焦化场地土壤中有机污染物的可疑/非目标筛查。使用 Mass Hunter 定量分析软件 (B.10.0) 中提供的可疑筛查工作流程处理在 EI 模式下采集的全扫描数据。结合包含特征污染物的高分辨率本地化筛查数据库 (PCDL) 的可疑目标分析, 以及基于精确质量数的未知分析软件 (B.09.00 版) 和 SureMass 反卷积算法的非目标分析, 获取和识别土壤样品中的污染特征。利用 NIST 14 库非目标筛选检测到土壤中 81 种化学物质。扫描出的物质除常见的 PAHs 外, 还初步筛查出其他含羟基、烷基、含氧等官能团化合物, 如 O-PAHs (O-Nap 等)、氨基 PAHs (AminoNap)、苯酚 (一甲基基酚、二甲基基酚等)、苯系物 (甲基苯、苯乙烯等)。此外, 在焦化土壤中识别出较多的杂环芳烃, 如吡啶、喹啉、吲哚、噻吩、氧茚、呋喃等污染物。以及高环的母代 PAHs 比较多, 如 Coronene, 1,2-dihydro-, 1,2,9,10-Dibenzopyrene 等。

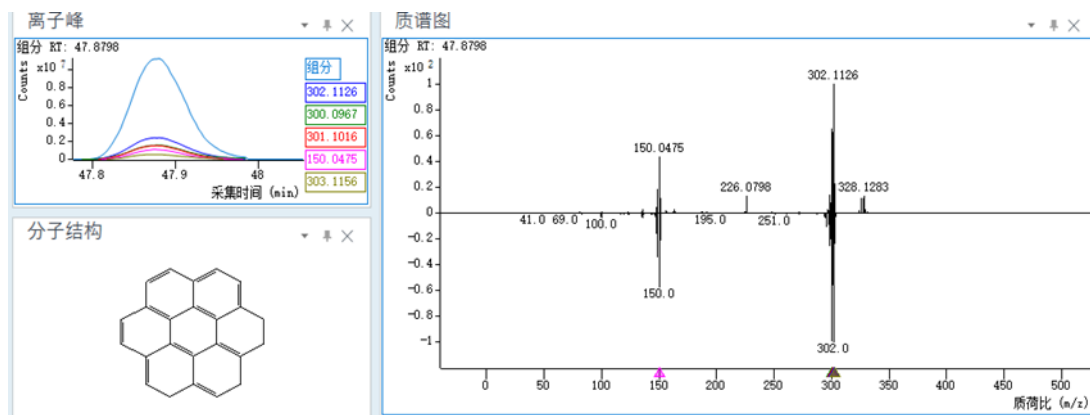


图1. 土壤样品中组分和五个主要解卷积碎片离子的共洗脱图、解卷积后的质谱图、分子结构式图。

② 目标物分析

进一步对特征目标物的定量分析结果显示, 所有土壤样品中均检测到 MPAHs, 而 HPAHs、PAHs、硝基 PAHs、XPAHs 和 OPAHs 的检测频率分别为 99.6%、96.9%、96.2%、92.2% 和 80.6%。全厂多环芳烃 (PAHs)、多环芳烃 (MPAHs)、多环芳烃 (HPAHs)、硝基多环芳烃 (硝基 PAHs)、多环芳烃 (XPAHs) 和多环芳烃 (OPAHs) 的平均浓度分别为 12638 ng/g,dw, 664 ng/g,dw, 3089 ng/g,dw, 77.6 ng/g,dw, 741 ng/g,dw 和 58.4 ng/g,dw。其在周围区域

的平均浓度分别为3008 ng/g、dw、347 ng/g、dw、783 ng/g、dw、24.0 ng/g、dw、82.2 ng/g、dw和28.8 ng/g、dw，焦化厂区的污染浓度明显高于周围区域（ $p < 0.05$ ），而且PAHs的浓度通常比其衍生物的浓度高1至2个数量级。其中Flut和Pyr的浓度较高，厂区内平均浓度分别达到1995 ng/g,dw，1392 ng/g,dw。在这些多环芳烃衍生物中，HPAHs的浓度高于其他多环芳烃的衍生物，其中DBF和CBZ的浓度较高，厂区内平均浓度分别达到2654 ng/g,dw，104 ng/g,dw。对于NPAHs、XPAHs、MPAHs、OPAHs各自而言，2-Nflut，9-Cl-Fle，1,4-DMNap和 Benzoanthrone较高。

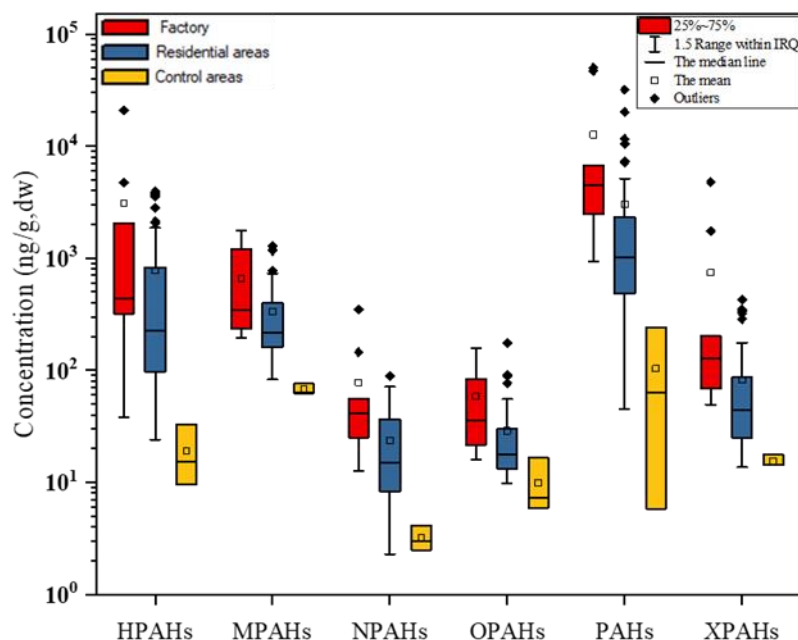


图. 2. HPAHs, MPAHs, NPAHs, OPAHs, PAHs and XPAHs箱型图

③ 焦化厂各工段土壤样品中污染物浓度特征

为了更好地了解焦化场地的污染情况，进一步分析了焦化厂各工艺段周围土壤中多环芳烃及其衍生物的浓度水平。焦化厂区SVOCs总平均浓度达到17268 ng/g,dw，焦化加工区SVOCs浓度最高，其次是粗苯回收车间、熄焦工段、苯加工厂、污水处理厂、冷鼓工段、大型油库、硫酸铵工段、集水池和大门。其中，焦化企业的主要化工生产工段为鼓风冷却器加工区、硫酸铵工段、焦化加工区和苯加工厂。由于不同工段的运行方式不同，采样原料和污染物的排放方式不

同，因此其特征污染物也会相应不同。在焦化厂内，炼焦工段的总SVOCs浓度高于其它工艺段的浓度（图3），达到74385 ng/g,dw，其中DBF的浓度高于其它污染物。除此之外，粗笨回收车间工段的总SVOCs的浓度也很高，达到58166 ng/g,dw，其中Flut和Pyr的浓度高于其它污染物。在剩下的其它工艺段中，熄焦工段和冷鼓工段的总SVOCs的浓度高于其它工艺段，分别为9222 ng/g,dw, 8632 ng/g, dw。而集水池和焦场门口的总SVOCs的浓度要低于其它工艺段。通过分析可以看出不同工艺段的SVOCs成分以PAHs, MPAHs和XPAHs为主，而OPAHs和NPAHs的含量较少。煤炭的不完全燃烧产生大量的PAHs，对于焦化厂的不同工艺段，PAHs的浓度普遍高于其衍生物的浓度，其中检测到PAHs主要以Flur, Flut, BbF和BjF为主。同时衍生物也不能忽视，因为在焦化厂的工艺段中，PAHs上的碳原子或氢离子在不同的温度下被更多的物质取代从而形成其衍生物。例如，在焦化加工区，HPAHs的含量最高，达到4783ng/g, dw，因为该地区的煤在400-500℃下分离出大量的焦油和含苯气体，其中焦油酸和焦油碱在蒸馏的过程中氮原子或者S原子取代了母代PAHS苯环上碳原子从而得到吡啶、呋喃、QL以及其他HPAHs。在焦化厂内检测到的HPAHs主要是DBF, CBZ和4-MDBT。由于用于洗苯的焦油洗油是高温煤焦油中230-300℃的馏分，主要含有甲基化合物，如DMNap和MNap，同时更多的甲基取代母代PAHS苯环上的氢原子生成了MPAHS，因此苯加工区的MPAHS浓度高于其他工艺段，达到20937 ng/g, dw。在焦化厂内检测到的MPAHS主要是1,3-DMNap和1,4-DMNap。煤炭燃烧是卤化多环芳烃的主要来源，同时其含量在焦化加工区高于其它工艺段，达到1742ng/g,dw，在焦化厂内检测到的XPAHs主要是9-Cl-Fle和9,10-Br2-Ant。由于污水处理厂的土样主要取自曝气池附近和脱水污泥池污泥出口附近的混合样。这部分的土壤中除含有高环多环芳烃外，OPAHs也是的主要污染物。由于进入污水处理厂的废水主要是煤和天然气冷却和干馏过程中产生的废水，天然气净化过程中产生的废水，如天然气最终冷却水和粗苯分离水，以及焦油、粗苯精制过程中产生的废水等。这些废水还含有大量的OPAHs，因此污水处理厂土壤中含氧多环芳烃的浓度相对较高，达到156 ng/g,dw。在焦化厂内检测到的OPAHs主要是Benzanthrone和1,2-BantQ。在焦化加工区，主要由于大量煤炭的不完全燃烧因此会产生NPAHs，焦化厂区内的NPAHs（350 ng/g, dw）含量在

焦化厂加工区高于其它工艺段。在焦化厂内检测到的NPAHs主要是1-Nnap和2-Nflu。

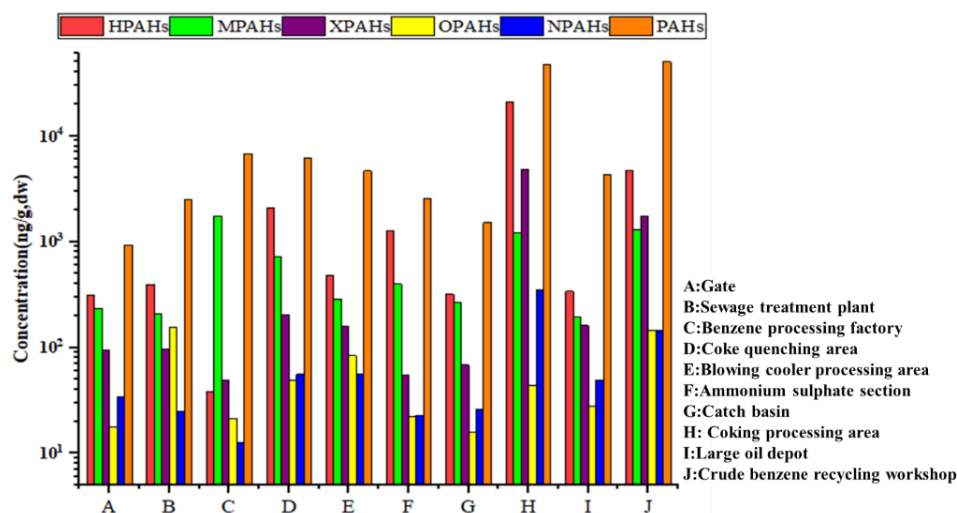


图 3. 焦化厂不同功能区的SVOCs浓度。

④ 场地与周边区域、对照区土壤污染物差异分析

将检测到的浓度按照工厂和周边区域分为三组进行单向ANOVA，最终获得整体差异数据信息。总共50种化合物存在差异（12 HPAHs、12 PAHs、6 NPAHs、12 XPAHs、5 OPAHs和3 MPAHs）。其中，6-Nchr的差异最显著。就浓度而言，6-Nchr在厂区的平均浓度为12.9 ng/g，dw，是周边居民区的5倍，对照区的10倍。用同样的方法对其他五类化合物进行分析，发现厂区土壤污染物的浓度与居民区和对照区有明显的差异。厂区中污染物的平均浓度是居民区的3-5倍，是对照区的7-96倍。对于12个HPAHs、12个PAHs、12个XPAHs和5个OPAHs，以及3个MPAHs来说，厂区的平均浓度是居民区的2至24倍，是对照区的2至250倍。对于不同地区存在浓度差异的化合物中，厂区中的6-Nchr、9-Nant、CBZ、4,6-DMDBT、2,7-DMNap、1-M flu、1,4-NQ、2-Cl-Phe、B[ghi]p的浓度明显高于厂区外的周边地区。因此，可以初步推断这些化合物是焦化行业的特征污染物。

为了进一步确定焦化场地土壤SVOCs的特征污染物，研究了化合物的浓度差倍数。简单地说，浓度差值倍数是一组样品中化合物浓度值的平均值除以另一组样品中化合物浓度值的平均值。本研究选取厂区样本和非厂区样本进行比较。通过分析可以得出结论，化合物的浓度差倍数越大，不同组别化合物的浓

度差越大。从反映厂区和非厂区中化合物浓度差异的倍数关系图中可以看出（图4），6-NChr的差异倍数大于其他化合物，其次是1-Br-Pyr、1,8-DMCBZ、CBZ和其他物质。综上所述，焦化场地土壤SVOCs中存在特征性污染物，主要为NPAHs、HPAHs和PAHs。

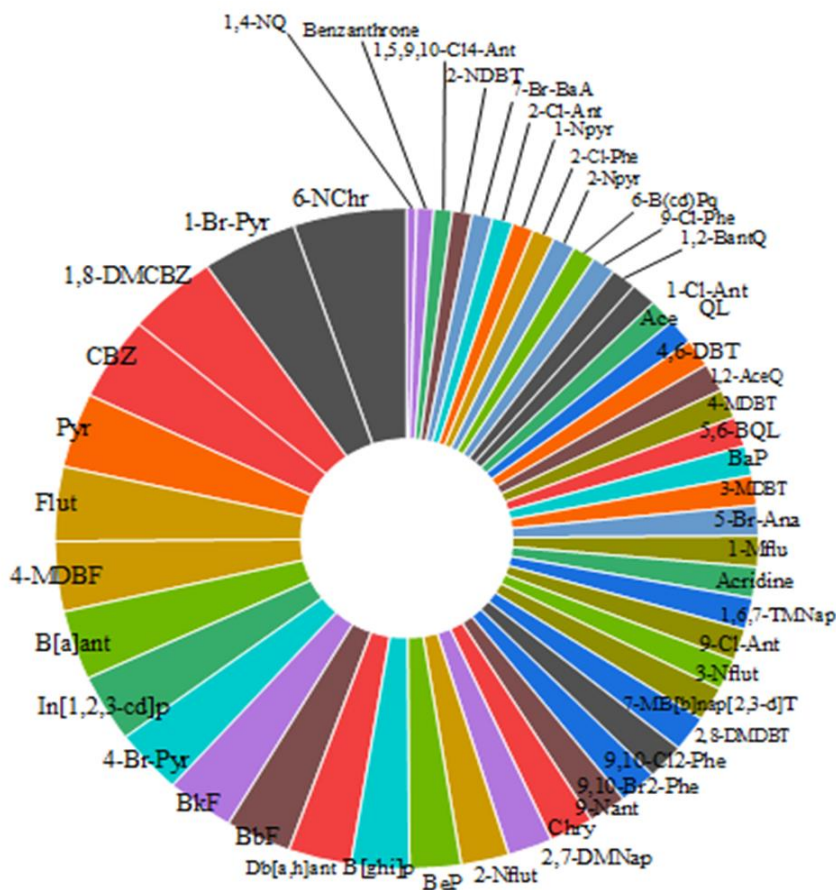


图. 4. 浓度差异倍数图

⑤ 健康风险评估

为了评估暴露于研究区域释放的SVOCs的健康风险，对本研究中的所有健康相关化合物进行了评估。由于厂区内没有儿童，因此仅对居住区和控制区的儿童进行癌症风险评估。评估了通过口服和皮肤接触对儿童和成人的致癌风险，以便估计土壤中SVOCs对当地居民健康的不利影响。许多研究表明，基质中的污染物并非全部被生物体吸收。通过对含有致癌SVOCs的斜率因子参数进行风险评估。因此，研究区域内共计算出19种致癌物质和17种TEQ SVOC。结果表明，B[a]ant、BaP、B(b)F、Db[a, h]ant、I(1,2,3-cd)P、7,12-DMb[a]ant、3-Mcholant、联苯胺和6-NChr对焦化厂工人有致癌危险。其中，BaP和7,12-

DMb[a]ant的致癌风险值大于 10^{-4} ，对焦化厂工人构成一定的致癌风险（图6A）。在居民区，BaP、D[a, h]ant、7,12-DMb[a]ant和联苯胺对成年人和儿童构成潜在致癌风险（图6B）。此外，BbF和6-NChr也对居住区的成年人构成癌症风险。虽然这些物质对居住区居民有致癌风险，但致癌风险值比焦化厂工人低1至2个数量级。值得注意的是，7,12-DMb[a]ant、联苯胺和6-NChr的浓度比原型化合物的浓度低2到3个数量级，但其癌症风险远高于原型化合物。这与化合物的致癌斜率因子有关。例如，6-NChr的浓度比Chr低2-3个数量级，但6-NitroChr的口腔致癌斜率比Chr高1000倍，因此6-Nitro-Chrysenes的致癌风险比Chr高一个数量级。综上所述，焦化现场应特别注意BaP、BbF、DMb[a]ant、I[1,2,3-cd]P、7,12-DMb[a]ant、3-Mcholant、联苯胺和6-NChr。虽然并非所有SVOC对成年人和儿童都有致癌风险，但厂区的致癌风险值也高于居民区，居民区的风险值高于对照区。成人的风险值高于儿童，这可能与成人暴露时间较长、比儿童更快吸收土壤污染物以及比儿童更大的皮肤表面积有关。

6.2.5 人群调查

（1）调查人群的选择

人群调查方案制定需根据炼焦化学工业场地土壤污染物清单中的特征污染物特点及其暴露途径，识别潜在内暴露污染物及其代谢产物。人群调查方案应包括调查人群选择、人数确定、人群抽取、问卷调查等内容。在开展人群调查前，应组织开展医学伦理审查并通过。

调查人群应充分考虑目标污染物的敏感人群及高暴露人群。调查人群应包括长期生活在场地周边暴露区范围内的周边一般暴露人群，以及长期生活在对照区的对照人群；对照人群应选择与暴露人群生活习性差别不大、且远离工业和交通污染地区的居民。此外，若调查时工厂尚未停产或搬迁，调查人群还应包含在场地内从事炼焦化学工业行业的工作人员，即高暴露的职业人群。针对职业暴露人群，根据暴露情景差异，可进一步细分为不同暴露等级，抽样人群应尽量涵盖不同人群分组。按照场地内不同暴露区域的划分，可根据主要工作区域将炼焦化学工业企业工人进一步细分为不同暴露情景工人：可将涉及主要污染物排放生产工艺的工人设高暴露人群；从事储运、装车等工种的工人设为中等暴露人群；文职人员设为低暴露人群。

（2）生物样品采集、问卷调查和体格检查

根据场地调查获得的污染物清单及其暴露途径，确定采集生物样品的类型，一般推荐采集血液和尿液样品。采集生物样品前需获得调查对象的知情同意并签订知情同意书。

炼焦化学工业污染场地暴露带来的人体内负荷污染物主要包括苯酚、多环芳烃及其衍生物（硝基类衍生物、含氧类衍生物、氯代衍生物和溴代衍生物）、杂环多环芳烃（喹唑、吡啶、喹啉、吡啶等）等半挥发性有机物，苯系物等挥发性有机物，挥发性有机物代谢物，半挥发性有机物代谢物（羟基多环芳烃、羟基氯代多环芳烃等），金属元素（汞、铅、钒、钴、砷等）及其代谢产物等。对于血液样品，应分别采集无抗凝血和抗凝血；无抗凝血样（约4 mL）用于针对有机污染物开展目标分析和可疑/非目标筛查分析，抗凝血样（约2 mL）用于针对人体内源性代谢物的非靶标分析。血液样品采集后可冷藏运输，运回实验室后需于-80℃冷冻保存。尿液样品采用一次性聚乙烯尿杯采集（采样量约40 mL），主要用于分析VOCs和SVOCs及其相应的代谢产物。尿液样品采集后可冷藏运回实验室，随后使用冻存管分装并保存于-80℃。血液和尿液样品采集具体操作可参考GB/T 16126。

采集生物样品的同时，对调查人群开展问卷调查，问卷应包括基本情况、行为生活方式、职业相关情况、环境相关情况、患病史情况、最近三个月身体状况等内容。根据场地土壤污染物可能引起的健康效应，选择相关指标对调查人群开展体格检查，内容包括症状和体征检查、影像学检查、生化指标及特征效应指标检测等。体格检查实验室及操作要求应符合《健康体检管理暂行规定》及《医疗机构临床实验室管理办法》相关规定。

（3）污染物定量分析

气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）和高效液相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪（HPLC-MS/MS）等质谱分析技术是生物样本中的有机污染物及其代谢产物定量分析的常用仪器。GC-MS主要用于SVOCs的定量分析；对于VOCs，由于目标化合物普遍具有较强的挥发性，在GC-MS定量分析前，需采用吹扫捕集装置（PT）对生物样品中的目标化合物进行富集并解吸附。而针对代谢产物，因其普遍具有较强的亲水性，因此推荐采用HPLC-MS/MS进行定量分析。由于

当前关于人体样品中污染物检测分析的标准较少，编制组基于前期研究基础和已有方法标准，并经参与单位不同实验室比对验证，在《场地土壤污染物人体暴露组解析技术 总纲》附录B和C分别对血液和尿液中26种金属元素，以及苯系物等VOCs、多环芳烃等SVOCs，三大类污染物的定量分析的前处理方法、仪器分析条件、数据处理、质量控制措施等进行了规范。

（4）污染物可疑/非目标筛查分析

可疑目标筛查分析主要是指针对已知分析物的化合物信息(如分子式、化学结构和理化性质)，但尚未有参考标准品，通过高分辨质谱获得化合物前体离子同位素组成以及质谱碎片信息确定化合物分子式和结构信息，结合谱库比对，实现对潜在的目标化合物筛查鉴定及半定量分析的方法。

开展拟靶标分析前，应结合场地调查获得的污染物清单和文献调研，对炼焦化学工业污染场地人群生物样品中可能的特征污染物及其代谢产物进行推导；应用目前已相对比较成熟的化合物信息筛查数据库，如METLIN（<http://metlin.scripps.edu/>）和T3DB（<http://www.t3db.ca/>）等，建立包含炼焦化学工业场地特征污染物及其代谢产物分子结构信息和CAS号的筛查数据库。根据炼焦化工场地特征污染物及其迁移转化规律，结合文献调研，本标准在附录C提供了炼焦化工场地本地化筛查数据库应包含的特征污染物，包括苯系物、烃类等84种VOCs，苯酚类、多环芳烃、多环芳烃衍生物、VOCs代谢物等247种SVOCs，共331种有机污染物，为研究者构建本地化筛查数据库提供便利。

有机污染物及其代谢产物拟靶标分析的常用仪器为，超高效液相色谱-飞行时间质谱联用仪（UPLC-QTOF-MS）和气相色谱-飞行时间质谱联用（GC-QTOF-MS）等高分辨质谱仪器。GC-QTOF-MS主要针对VOCs和SVOCs等母体化合物分析，UPLC-QTOF-MS主要用于代谢产物的拟靶标分析。高分辨质谱全扫描的结果往往混杂大量源内反应形成的加合物、碎片或物质本身的同位素峰，对这些峰的正确识别以及对复杂数据的统计分析也是研究暴露组学的关键点之一。目前在暴露组学分子结构鉴定方面已有较多的应用软件作为辅助，如MS-FINDER（<http://prime.psc.riken.jp/compms/msfinder/main.html>）和XCMS（<https://xcmsonline.scripps.edu>），结合HMDB（<https://hmdb.ca/>）和METLIN（<http://metlin.scripps.edu/>）等数据库能够对这些化合物或代谢组学小分子进行

比对鉴定。同时，通过添加已知浓度和质谱信息的同位素标记的标准品（即，定量内标），可实现对炼焦化学工业污染场地潜在人体内负荷污染物及其代谢产物的半定量分析。本技术规范在靶标分析的基础上，通过优化仪器参数和生物样品前处理流程，建立了针对血液和尿液中特征污染物及其代谢产物靶标分析的前处理方法、仪器分析条件、数据处理、质量控制等详细流程。

（5）内源性代谢物分析

内源性代谢物主要是指机体物质和能量代谢过程中所形成的代谢产物或中间产物。炼焦化学工业场地土壤污染物持续高暴露，可能导致人群的内源性代谢物组成发生变化，可用于反映人体污染物暴露致病的早期指示物。结合已报道的清单中污染物及其代谢物健康效应类型及毒性参数，确定内源性代谢物分析采用的生物样品类型及检测手段。推荐使用血液和尿液，检测手段可采用靶标分析与非靶标分析，目标物类型可包括代谢组学和脂质组学等。由于当前并无人体样品中内源性代谢物非目标筛查分析方法相关标准，编制组基于前期研究基础、并经参与单位不同实验室验证，在《场地土壤污染物人体暴露组解析技术 总纲》附录D对血液中内源性代谢物非目标筛查分析的前处理方法、仪器分析条件、数据处理、质量控制措施等进行了规范，为研究提供参考和工具。

（6）实例

项目组以山西太原市清徐县某煤化工有限公司工人为暴露人群，以距厂区80公里外的庞泉沟镇居民为对照区人群，开展人群暴露特征研究。采用已建立的基于UPLC-Orbitrap-HRMS拟靶标筛查方法，利用APCI源和ESI源两种离子源对焦化工人混合尿液中化合物开展拟靶标/非靶标筛查分析（图5）。其中，ESI源扫描出3324种化合物，APCI源扫描出2766种，其中有重复化合物943个。在基于标准峰匹配度、保留时间、数据库等初步判断潜在化合物结构基础上，通过MS/MS target-dd/MS、Parallel reaction monitoring等模式，得到二级离子碎片，根据质谱碎裂特征进一步判断未知物。亦通过相关文献报道及标准品等进行进一步确证。最终所得的化合物除常见的OH-PAHs与苯系物（BTEX）代谢产物外，还初步筛查出其他含羟基、氨基、硝基等官能团化合物，如OH-NPAHs（OH-NNap）、氨基PAHs（APAHs）、硝基酚（NPs）、氯酚（CPs）等。此外，在焦化工人尿液中识别出较多的杂环芳烃的羟基、羧基类产物。其中，焦

化场地暴露人群尿液中BTEX代谢产物显著高于对照组人群，9种BTEX代谢产物中HA浓度最高；其次为1,2-DB。按照BTEX原型划分，甲苯暴露的贡献量最高，其次是苯；乙苯/苯乙烯的暴露贡献相对较少。进一步采用定量分析对筛查结果进行验证（图6），结果显示焦化工人尿液中23种化合物的浓度为 163 ± 30.5 ng/mL，是普通居民的近4倍（ 42.3 ± 20.2 ng/mL）。1-OH-Nap和2-OH-Nap是最主要的代谢产物，此外，2-OH-DBF、1-OH-Pyr、2-OH-Flu、3-OH-CBZ及5-OH-iQNL等化合物的浓度也处于较高水平。焦化工人尿液中硝基化合物和氯酚的浓度相对较低，但依然高出普通居民约2倍。

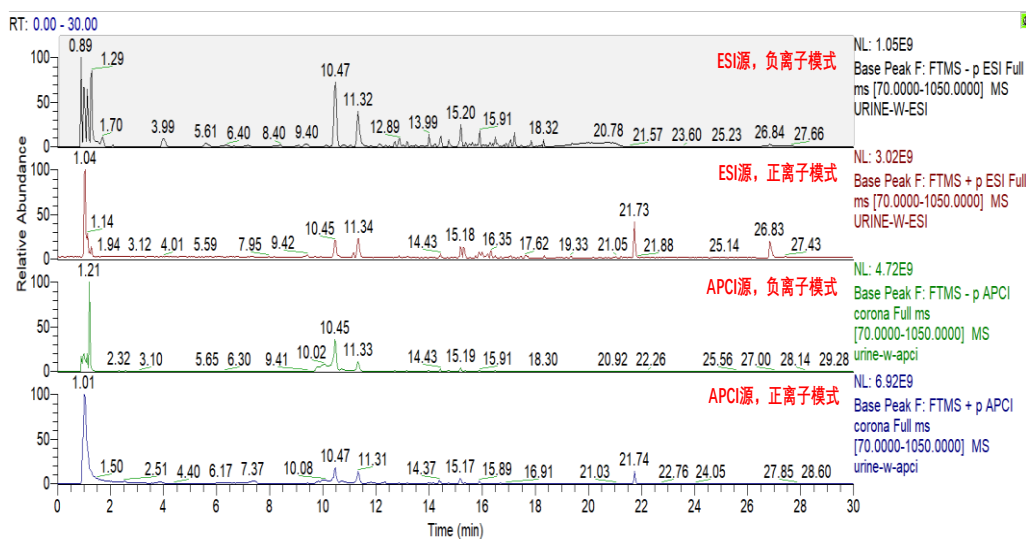


图5 焦化工人混合尿液UPLC- Orbitrap-HRMS不同离子源全扫描模式图

表1. 焦化场地暴露人群尿液样品中经标准品确证的非目标筛查化合物

种类	化合物名称
BTEX代谢产物 (8种)	N-Acetyl-S-(phenyl)-L-cysteine、Trans, trans-Muconic acid、1,2-Dihydroxybenzene、Mandelic acid、Phenylglyoxylic acid、N-Acetyl-S-(benzyl)-L-cysteine、Hippuric acid、2/3/4-Methylhippuric acid
链烃代谢产物 (7种)	N-Acetyl-S-(2-carbamoyl-ethyl)-L-cysteine、2,2'-Thiodiacetic acid, N-Acetyl-S-(N-methylcarbamoyl)-L-cysteine、cis-N-Acetyl-S-(4-hydroxy-2-buten-1-yl)-L-cysteine、N-acetyl-S-(4-hydroxy-2-methyl-2-trans-buten-1-yl)-L-cysteine、N-Acetyl-S-(1,2/2,2-dichloroethenyl)-L-cysteine、N-Acetyl-S-propyl-L-cysteine、N-Acetyl-S-(trichlorovinyl)-L-cysteine
PAHs代谢产物 (6种)	1/2-Hydroxynaphthalene、2/3-Hydroxyfluorene、1/2/3/4/9-Hydroxyphenanthrene、1-Hydroxypyrene、6-Hydroxychrysene、3-Hydroxybenzo(a)pyrene
羧基PAHs (PAHCAs; 2种)	2-Naphthalenecarboxylic acid; 1-Pyrenecarboxylic acid

种类	化合物名称
APAHs (1种)	1/2-Aminonaphthalene
CPs (3种)	3/4-Monochlorophenol、2,6/2,3/2,5/3,4/3,5-Dichlorophenol、2,3,4/2,3,5-Trichlorophenol、2,3,4,5-Tetrachlorophenol, pentachlorophenol
NPs (3种)	o/m/p-Nitrophenol

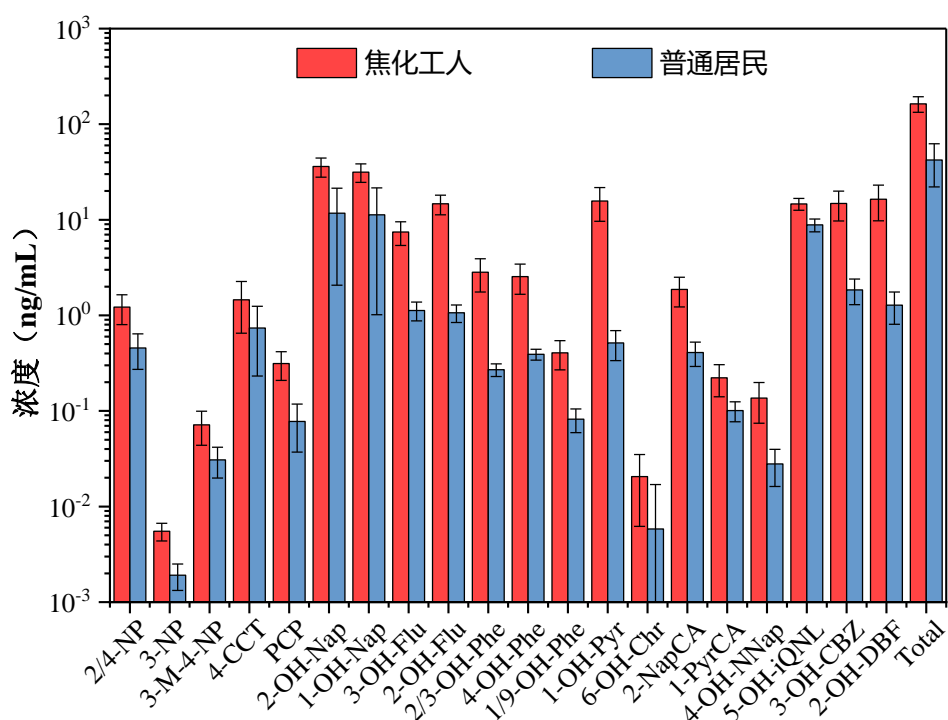


图6 焦化工人与普通居民尿液中23种化合物的浓度水平 (ng/mL)

6.2.6 暴露生物标志物筛选

暴露生物标志物筛选通过建立场地土壤污染物导致的人群特征内负荷污染物和特征内源性代谢物特征等健康效应指标之间的关联，结合研究与应用需要及专家讨论，筛选获得能反映场地人群暴露特征的污染物及/或其代谢产物作为暴露生物标志物。

(1) 回归分析。本标准采用回归分析来明确体内负荷与健康效应之间的关联。回归分析中，应根据健康效应指标为计量变量或计数变量，来考虑各统计

模型的适用性。以特征效应指标、特征内源性代谢物等健康效应指标为因变量，特征污染物为自变量，考虑年龄、性别、文化水平、BMI、饮食、体力活动等基本信息，采用主成分分析、贝叶斯线性回归、弹性网络回归等模型分析多种场地特征污染物混合暴露与健康效应指标之间的关联。

(2) 综合判断。从暴露生物标志物应具有代表性、敏感性、关联性和可行性的要求出发，考虑到在统计分析和资料收集的基础上，采用组织权威专家讨论综合判断的方式获得炼焦化工场地的暴露生物标志物，可提高标志物在环境暴露风险管理和土壤污染评价中的价值和意义，增加标志物应用的潜力和可能性。获得的暴露生物标志物一般不宜多于10种/类污染物，是考虑其代表性和可行性设置。筛选时应充分考虑标志物与该场地环境特征的关联，如与特征土壤污染物、炼焦化工生产工艺、原辅料、排放污染物等的关联。

6.2.7 解析报告编制

炼焦化学工业污染场地土壤污染物人体暴露组解析报告应全面、真实的反映解析工作的全全过程，调查方案、原始数据、计算和分析过程可编入报告附录。报告应包括背景介绍、初步调查、场地调查、人群调查、暴露生物标志物筛选、质量控制与评价、结论及建议等章节。其中结论及建议部分要求包括以下内容：（1）该炼焦化学工业污染场地基本情况及特点；（2）暴露生物标志物基本信息，包括理化性质、人体代谢转化情况等；（3）暴露生物标志物与该炼焦化学工业污染场地土壤污染物的关联，在不同暴露情景下的主要暴露途径分析，以及对应土壤污染物相关信息，包括理化性质、环境中的浓度和空间分布、工业来源等；（4）暴露生物标志物对应的生物样品类型和适用人群，生物样品的推荐采集方法、检测分析方法、质量评价与质量控制方案；（5）暴露生物标志物的当前研究情况，包括人体负荷水平、流行病学和毒理学研究等。

7 标准实施建议

本标准为指导性技术文件，首次制订。随着人体暴露组解析技术的不断完善和快速发展，以及炼焦化学行业清洁生产工业和污染防治技术的发展，本标准中的调查程序、污染物分析技术和暴露生物标志物筛选方法，以及炼焦化学行业重点关注工艺和污染物类型也可能会随之发生变化。因此，在本标准实施过程中，继续广泛听取和收集各方面的意见与建议，并根据实际应用情况，对

本标准进行不断地修订与完善，使其实用性和可操作性与时俱进，为规范开展场地土壤污染物人体暴露组解析工作提供依据和指导。