

场地土壤污染物人体暴露组解析技术规范
石化工业（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 石化行业发展概况.....	3
4 国内外相关研究进展.....	5
5 编制原则.....	10
6 技术规范主要内容及说明.....	11
7 标准实施建议.....	20

1 工作简况

1.1 任务来源

我国工业化进程的飞速发展中，石化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，考虑我国石化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。本标准由生态环境部华南环境科学研究所牵头起草，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，标准编制组对广东省和山东省3家代表性石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，在石化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、石油化工行业特点、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

我国工业化进程飞速发展，石油化工、焦化和有色金属采冶等工业作为国民经济的重要支柱性产业，为我国经济迅速崛起做出了突出贡献。但随着工业化进程的加快，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。我国在2005年至2013年开展的首次全国土壤污染状况调查结果显示，全国土壤总的超标率高达16.1%，部分地区土壤污染较重，工矿业废弃地土壤环境问题尤其突出。在调查的690家重污染企业用地及周边的5846个土壤点位中，超标点位占36.3%，主要涉及黑色金属、有色金属、皮革制品、造纸、石油煤炭、化工医药、化纤橡塑、矿物制品、金属制品、电力等行业。在调查的81块工业废弃地的775个土壤点位中，超标点位占34.9%，主要污染物为锌、汞、铅、铬、砷和多环芳烃，主要涉及化工业、矿业、冶金业等行业。

《中华人民共和国土壤污染防治法》、《土壤污染防治行动计划》等国家政策法规均提出开展土壤环境状况调查和风险评估、加强土壤污染与人体健康关系研究、制定土壤污染风险管控标准、建设土壤污染防治标准体系的要求。

“十四五”生态环境监测规划也提出探索生态环境健康风险监测评估的要求。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 石化行业发展概况

3.1 全球石化行业发展情况

2016年，全球炼油能力净增3630万吨/年，达到48.7亿吨/年。2016年，世界乙烯净增产能300万吨/年，总产能达1.62亿吨/年。全球乙烯需求增加520万吨，总量达1.53亿吨。2015年，全球对二甲苯（PX）全年生产3696万吨。世界合成纤维的第一大产地是中国内地，占到世界总产能的61.2%。三大合成纤维包括涤纶、锦纶和腈纶，涤纶多年来一直是生产增长最快的合成纤维品种，也是持续拉动合成纤维增长的主要品种，世界范围内涤纶产能可占到合成纤维总产能的84.6%

3.2 我国石化行业发展情况

“十二五”期间，我国石化工业继续维持较快增长态势，产值年均增长9%，工业增加值年均增长9.4%，2015年行业实现主营业务收入11.8万亿元。我国已成为世界第一大化学品生产国，甲醇、化肥、农药、氯碱、轮胎、无机原料等

重要大宗产品产量位居世界首位。主要产品保障能力逐步增强，乙烯、丙烯的当量自给率分别提高到50%和72%，化工新材料自给率达到63%。

(1) 石油炼制工业

中国形成了以中国石化、中国石油化为主，中国海油、中国化工、中化集团、中国兵器、地方炼厂、外资及煤基油品企业等多元化发展格局。从炼厂数量看，中国石油26家，中国石化35家，中国海油12家，煤制油15家，其他炼厂100余家。2016年，全国千万吨级炼厂24家，合计炼油能力3.14亿吨/年，占全国的42%。中国石油和中国石化千万吨炼厂合计炼油能力分别占各自总能力55%和69%。炼厂平均规模中国石油725万吨/年，中国石化743万吨/年。中国地方炼油企业加工能力接近2亿吨，约占全国总炼油能力7.3亿吨的27%。

(2) 石油化学工业

2016年，中国乙烯总产能达到2310万吨/年，新增的3个项目共计110万吨/年的产能首次均为煤（甲醇）基烯烃，非石油基乙烯产能已占总产能的19%。全年乙烯产量为1790万吨。对二甲苯（PX）是重要的芳烃产品之一，在二甲苯产品中使用量最大，主要用于生产精对苯二甲酸（PTA）和对苯二甲酸二甲酯（DMT）。截至2015年底，国内PX生产能力达1379.7万吨/年。2015年国内PX产量929万吨，进口量1164.9万吨。2014年我国合成树脂总产量达6950.7万吨，进口总量为3215.3万吨。2014年我国聚烯烃总产能达3206.8万吨。其中，聚乙烯总产能达到1498.8万吨，聚丙烯总产能达到1668万吨。2015年中国聚乙烯表观消费量接近2500万吨，聚丙烯接近2000万吨。合成纤维作为重要的纺织纤维，其地位已经超过天然纤维，广泛应用于各个行业。2016年我国合成纤维累计产量4536.3万吨。2016年全国主要合成橡胶进口量约为131万吨，出口仅11.7万吨。

3.3 石化行业主要工艺与生产特点

石化生产具有工艺复杂、装置多、管线密集、涉及化学品种类多等特点。石化场地内生产装置按照工艺集中分布，主要为地上储罐与管线，部分油罐与污水管线为埋地设置。在装置区内，地面已进行硬化处理；对于地上管线，其地面进行硬化或铺设碎石，能够及时发现污染物泄漏情况，可预防土壤污染。

石化生产主要包括常减压蒸馏、催化裂化、加氢裂化、延迟焦化、催化重整、芳烃抽提、溶剂脱离沥青、白土精制、裂解、聚合等工艺过程。石化企业

涉及的原料与产品主要有：石油、汽油、煤油、柴油、燃料油、溶剂油、苯、液化石油气、乙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚醚、合成橡胶、树脂、沥青、焦炭等。

依据石化场地涉及的原料以及产品等，分析出场地内涉及的主要污染物有石油烃(TPH)、苯系物(BTEX)、挥发性有机物(VOCs)、多环芳烃(PAHs)、酚类、氯代烃等。此外石化生产部分工艺过程中会使用催化剂、添加剂等，石化场地也需要关注重金属污染。

3.4 石化行业土壤污染物来源分析

石化行业因其排放物质的累积性，其污染物质在周边土壤的积累较为明显，土壤污染风险高。石化行业产生的污染物进入土壤中的途径包括：一、在正常或非正常工况下，有组织和无组织排放的废气在大气中随风扩散，其中一些污染物质会下沉从而进入土壤中，被土壤颗粒吸附而停留；二是生产装置产生的含油废水、含盐废水，事故池、隔油池产生的废水等进入污水管线发生泄漏进入土壤；三是原油、中间产品、成品油等各种油品及固体废物含油污泥、废催化剂在储存运输等过发生的跑冒滴漏从而进入土壤。

4 国内外相关研究进展

4.1 石化行业场地土壤污染物类型

石化行业场地涉及的化学品种类较多、场地面积大、生产装置和地面管线密集，有着较高的土壤和地下水污染风险。目前国内外已有不少学者针对石化行业造成的土壤污染特征、迁移转化规律及其人群暴露风险开展研究，相关研究成果为本标准的制定提供基础。石化行业以有机污染物为主，主要有石油烃(TPHs)、苯系物和卤代烃等 VOCs、PAHs 和硝基苯等半挥发性有机物(SVOCs)以及酚类化合物等，此外也存在重金属污染，因为部分生产中还会涉及催化剂、添加剂等原料的使用。

4.1.1 重金属污染

原油中含有重金属，在炼制和加工过程中重金属颗粒附着在催化剂中，从而会向大气中排放含重金属的颗粒物，产生这类污染物的加工环节为催化裂化催化剂再生炉烟气、厂区内工艺加热炉和锅炉烟气等。重金属不仅会存在于废气中，还存在于在石油炼制过程中排放的大量工业废水、油泥、废渣中，主要

包括Hg、Cd、Cr、As、Cu、Ni、Pb、V等元素。

4.1.2 有机污染物污染

土壤中主要有有机物包括石油类、半挥发性有机物和挥发性有机物等，而石油化学工业中挥发性有机物大部分为苯系物、酚类物质、氯代烃、烷烃等，半挥发性有机物主要是多环芳烃。对甘肃、山东、新疆四个典型石油炼制企业的场地研究显示，石油炼制企业场地土壤以有机污染为主，主要污染物为总石油烃，主要污染区域在罐区及装车台附近；主要检出挥发性有机物为苯系物，半挥发性有机物为多环芳烃，主要通过大气降尘的方式进入土壤。

4.2 石化行业场地土壤污染物分布特征

4.2.1 表层土壤

(1) 重金属类

一般来说，重金属主要积聚在表层土壤中，不同的工艺区域检出的主要重金属类型存在差异。对石化场地表层土壤金属污染物的研究结果显示，石化工业区中检测到汞和镉含量最高，铅和砷含量最高点位于柴油、汽油和燃料油的储罐区，可能与转运时柴油、汽油和燃料油的泄漏有关；精炼区的镍含量最高，其可能来自再硫化过程中原油的催化裂化过程；硫化催化裂解过程中原油变重，也导致周围土壤中镍和钒等重金属含量增加。

(2) 有机物类

对我国典型化工场地的表层土壤样本的持久性有机污染物及多环芳烃的研究结果表明，多环芳烃的浓度范围为35.29~6120.228 ng/g，平均为906.11 ng/g，大多数研究地区的 Σ PAHs浓度低于1500 ng/g。7种致癌性PAHs的浓度占总PAHs的26.3%。作为潜在致癌物的苯并[a]芘（BaP）的浓度在0.01~647.56 ng/g，平均为44.97 ng/g，2-3环的多环芳烃的浓度相对高于4-6环。

4.2.2 深层土壤

(1) 重金属类

对于深层土壤来说，重金属含量随土壤深度而减少，特别是从表层土壤到第二层土壤层的减少更为显著。一项对石化场地深层土壤样品的重金属研究结果显示，镉、砷、铅、铜和镍的含量分别为5.62、7.69、54.6、454和1030 mg/kg。在第二层土层中，重金属含量在0.28~117 mg/kg之间，比表土含量下降

65.07%~99.22%。这可能与企业运行时间、土壤地质条件，以及各种环境因素的影响，例如氧化还原条件，pH值，离子含量和土壤的有机物含量等。同时一些金属可能与土壤颗粒形成络合物，此外，配合物和金属之间吸附位点的竞争可能会影响金属在土壤颗粒上的吸附。

(2) 有机物类

受到地层岩性和含水率、有机质含量等特征影响，有机污染物在土壤、土壤气、地下水中进行分配，污染物在重力作用下渗入土壤及地下水中。土壤有机质含量、土壤颗粒大小及污染物的物化性质，将对有机污染物的吸附解吸能力影响显著。一般土壤颗粒粒径越小，对有机污染物吸附能力越强，有机污染物向下迁移速率越慢。而污染物自身的物理化学性质，如密度、溶解度、亨利系数、辛醇-水分配系数、生物降解速率等，对其在土壤与地下水环境中的迁移也有显著影响。

如在石化企业涉及有机污染物中，BTEX、VOCs 的亨利系数高于PAHs等，其挥发性能较强，因此在包气带中气态含量高于PAHs。BTEX、VOCs 等在包气带中迁移速率较快，会在大气-土壤气压差的作用下产生迁移，如遇地下室建筑裂隙，则可进入地下室，造成蒸气入侵，污染地下室内空气。BTEX、酚等污染物溶解性能高于TPH、PAHs 等，其随降水向下迁移速率较快。TPH、BTEX、VOCs 等污染物比PAHs 易被生物降解、迁移性能更强，因此PAHs 在土壤中易累积。

4.2.3 地下水

当有机污染物向下迁移至地下水时，密度比水小的有机污染物，如VOCs、TPH、BTEX，在地下水位线上形成轻质非水相液体(LNAPL)，并随地下水流动迁移，形成污染羽，在地下水中LNAPL 涉及溶解、吸附、蒸发、生物降解等过程。密度比水大的有机污染物，如氯代烃，则继续向下迁移，穿过含水层，直至隔水底板，形成重质非水相液体(DNAPL)，DNAPL 在隔水底板进一步沿水流方向迁移。NAPL的分布与污染物的物理化学性质、地下水流速、介质非均匀性等密切相关。

4.3 石化行业场地主要暴露途径

石化行业土壤中不同污染物主要暴露途径存在差异。某研究调查了石化厂

周边土壤中的多环芳烃污染现状。根据健康风险评估的结果，苯并[a]芘的致癌风险和非致癌风险最高，不同暴露途径危害商贡献率大小为：呼吸吸入>经口摄入>皮肤接触。但除了苯并[a]芘外，其它多环芳烃暴露途径贡献率大小为：经口摄入>皮肤接触>呼吸吸入。而Wang、李军等对石化区周边人群进行的重金属暴露风险调查结果同样显示，就人类接触重金属的总风险而言，暴露途径的顺序为：经口摄入>皮肤接触>呼吸吸入，其中As的非致癌风险最高，手-口途径摄入产生的致癌风险占了3种途径暴露贡献率超97%。

4.4 石化行业场地人体暴露组解析

4.4.1 石化场地人群暴露特征

石化场地员工或周边人群的污染暴露水平，通常使用尿液中的OHPAH等进行表征，羟基萘等多表现为尿液中主要的内暴露标志物。夏凌等研究了我国南方某大型石化企业周边居民体内多种多环芳烃(PAHs)的内暴露水平与分布特征。结果在尿液中检出2-羟基萘(2-OHN)、1-羟基萘(1-OHN)和1-羟基芘(1-OHP)等10种OH-PAHs，大部分OHPAHs间均呈正相关关系。金梦等研究石化企业多环芳烃污染对儿童内暴露负荷的影响以及多环芳烃内暴露的时间变异性，结果显示污染区儿童羟基多环芳烃(OHPAHs)浓度显著高于对照区，同时污染区与对照区儿童尿液中OHPAHs组成特征大部分表现出羟基萘>羟基菲>羟基芘>羟基芘的规律。

4.4.2 暴露组与效应关系

当前暴露组与效应的关系研究越来越广泛。已有不少文献对苯系物等暴露对企业员工的细胞因子、miRNA、血液学参数、精子质量及慢性疾病的等影响进行探究。其中张茜等探讨了石化工人短时间混合暴露低浓度苯系物对免疫效应及相关miRNA表达的影响，结果显示低浓度苯和甲苯短期混合暴露可降低机体免疫功能且可能受到细胞因子相关miRNA的调控。林宗伟等分析某石化企业乙烯厂长期低浓度苯乙烯和三苯（苯、甲苯和二甲苯）暴露对男性工人精液质量的影响，结果显示暴露组精液液化时间异常(>30 min)的比例、精浆8-OHdG水平均显著高于对照组($p<0.05$)，精液精子活率、精子活力、DNA头/尾部百分比均显著低于对照组($p<0.05$)，血液中苯乙烯和苯、甲苯、二甲苯浓度分别与精液液化时间、精子活力和精浆8-OHdG水平呈线性相关，相关系数

在0.82~0.94之间 ($p < 0.05$)，提示作业环境中长期低浓度苯乙烯和苯、甲苯、二甲苯暴露使男性工人精液质量受到损伤。樊亚娇等对天津市某石化企业330名苯作业工人的健康状况及影响因素进行研究，结果显示高暴露组的高血压、脂肪肝、ALT升高、心血管系统异常、出现神经系统自觉症状的风险增加。Zhang等对暴露于BTX的石油化工工人进行了一项跟踪研究，结果发现在四年的随访中，石油化工工人许多血液学参数都明显下降 ($P < 0.05$)。苯、甲苯和二甲苯的CE水平与单核细胞计数、淋巴细胞计数和血细胞比容的下降分别呈正相关 ($\beta > 0.010$, $P < 0.05$)，提示长期BTX共同暴露的血液学影响。

4.5 相关法律法规标准及政策文件

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。

4.5.1 政策文件

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治工作的开展，加强土壤污染防治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。

4.5.2 排放标准

石化工业作为土壤环境污染重点监管行业，污染研究，环境风险高。国家和生态环境部发布了一系列标准，对石化工业的污染物排放、清洁生产、排污许可、废水和废气治理工程等进行了规范。2015年环境保护部正式修订发布了《石油炼制工业污染物排放标准》(GB31570-2015)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)、《合成树脂工业污染物排放标准》(GB

31572-2015），规定了石油炼制工业、石油化学工业、合成树脂工业的水污染物和大气污染物排放限值、监测和监督管理要求，制定严格的污染物特别排放限值，并提出了挥发性有机物无组织排放管控要求。

4.5.3 治理指南

针对石化工业挥发性有机物管理，我国出台了《挥发性有机物（VOCs）污染防治技术政策》（公告 2013 年第 31 号）、《石化行业挥发性有机物综合整治方案》、《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》及《石化企业泄漏检测与修复（LDAR）工作指南》，初步形成石化工业挥发性有机物排放量核算方法、采样检测规范以及综合管控要求。此外，《排污许可证申请与核发技术规范 石化工业》（HJ 853-2017）、《石油炼制工业废水治理工程技术规范》（HJ2045-2014）、《石油炼制工业废气治理工程技术规范》（HJ 1094-2020）等，这些标准中对石化行业的工艺、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，为本标准中石化行业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。

4.5.4 企业法规

企业法规方面，中国石化集团公司印发《中国石化环境保护管理办法》。环保管理方面，建设项目应符合国家和所在区域的发展规划、产业政策、环境功能区划和环境承载力等要求，严格执行环境影响评价、环保“三同时”及竣工环保验收制度，按照要求开展环境监理。污染防治方面，办法要求建立中国石化环境监测体系，按照国家有关规定和监测规范配备满足需要的监测仪器设备和监测人员，完善环境在线监测系统，保证监测设备正常运行，保存原始监测记录。但总体上来说，企业法规的印发主要目的在于企业落实常规环保责任，在暴露组研究及暴露标志物筛选上可借鉴的内容相对较少。

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）突出石化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) 充分考虑石化工业场地初步调查、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。

6 技术规范主要内容及说明

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

本标准规定了石化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。适用于我国石化工业企业在生产、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。本标准参考《排污许可证申请与核发技术规范 石化工业》（HJ 853-2017）的适用范围和对石化工业的定义，对本标准中石化工业的范围进行界定，包括GB 31570、GB 31571 和GB 31572 中规定的石油炼制工业、石油化学工业、合成树脂工业。

6.2.2 术语和定义

《石油炼制工业污染物排放标准》（GB 31570）中界定的“石油炼制工业”、《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571）中界定的“石油化学工

业”、《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572）中界定的“合成树脂工业”及《建设用地土壤污染风险管控和修复术语》（HJ 682-2019）中界定的“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。

（1）石化工业 petrochemical industry

根据《排污许可证申请与核发技术规范 石化工业》（HJ 853-2017）“1. 适用范围”中描述的范围“包括GB 31570、GB 31571和GB 31572中规定的石油炼制工业、石油化学工业和合成树脂工业”，进行定义和范围的划定。

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上均无可能的污染源，则认为地块的环境状况可以接受，调查活动可以结束。

其中资料收集主要包括场地基本资料、场地所在区域的自然和社会信息、场地土地利用历史及环境资料、石化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 石化工业》（HJ 853-2017），本标准对石化工业的重要污染环节和相关资料进行梳理，提出“表1 石化工业污染信息建议收集的资料清单”，为开展石化工业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、会血拼未到和刺激性气味，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）与环境影响评价技术导则 石油化工业建设项目（HJ/T 89），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情况及潜在暴露程度，确定调查区域（污染区）的范围。根据土地使用情况，应进一步将石化企业用地内划分为生产区、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为不同的生产单元。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。

石化工业包括石油炼制工业、石油化学工业和合成树脂工业，石化生产工艺可分为蒸馏（精馏）、裂化（减粘裂化、催化裂化、乙烯裂解、焦化）、加氢处理（加氢裂化、加氢精制）、氧化（氧氯化、氨氧化、共氧化）、分子重排（重整、烷基化、异构化、歧化、叠合）、煤（焦、轻油、干气、天然气）制氢、煤（页岩）干馏、羰基合成、水解、酯化、聚合、萃取、吸附、吸收、结晶、固液分离、干燥、纺丝、汽（气）提等；公用单元工艺包括瓦斯回收及火炬、有机物料储运、工业水制水、化学水制水、循环冷却水、制氮制氧、压缩风、废水处理、废气处理等。参考《排污许可证申请与核发技术规范 石化工业》（HJ 853-2017）、《石油炼制工业污染物排放标准》（GB31570-2015）、

《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）、《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）、《石油炼制工业废气治理工程技术规范》（HJ 1094-2020）、《陆上石油天然气开采工业大气污染物排放标准》（GB 39728-2020）等资料，本标准对石油炼制工业、石油化学工业、合成树脂工业、陆上石油天然气开采工业四个行业的重点工艺对应的排放污染物类型和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）石化行业重点关注污染物的确定

基于石化企业原辅材料、产品及废水、废气、固废的成分分析，参考《排污许可证申请与核发技术规范 石化工业》（HJ 853-2017）、《石油炼制工业污染物排放标准》（GB31570-2015）、《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）、《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）、《石油炼制工业废气治理工程技术规范》（HJ 1094-2020）、《陆上石油天然气开采工业大气污染物排放标准》（GB 39728-2020）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，明确提出石化工业行业涉及的主要污染物包括石油烃（正己烷等）、卤代烃（二氯甲烷等）、苯系物（甲苯等）、酚类（苯酚等）、苯胺类、多环芳烃（苯并[a]芘等）及其衍生物（含氧多环芳烃、硝基多环芳烃等）、金属元素（汞、镉、镍、铅、锑、铬、锡、铜、锰、钒、砷等）及其化合物等，应重点关注。

（3）环境样品的采集要求

采集的环境介质一般可包括土壤、环境空气、室内积尘、地表水、地下水和农作物等。石化工业的重点关注污染物按性质和分析方法的差异可分为金属元素（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、石油烃等VOCs，多环芳烃及其衍生物、酚类等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、其它需重点关注的石化工业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。石化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提供的石化工业场地本地化筛查数据库推荐特征化合物，建立包含石化工业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中推荐了石化工业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、其它需重点关注石化工业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石化工业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：精炼区、油罐区、废水处理区等主要污染物排放环节。暴露量计算过程宜重点关注苯系物（苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、1,3-丁二烯、对二氯苯等）、石油烃（1,3-丁二烯等）、多环芳烃（苯并[a]芘等）、卤代烃（对二氯苯、氯仿、1,2-二氯乙烷等）、金属元素（砷、铬、镉、汞、铊等），以及其他（乙酰酮、异丙醇、环氧乙烷、环氧氯丙烷、N,N-二甲基甲酰胺、丙烯醛等）等石化行业特征有毒有害污染物类型。

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石化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石油化工行业的工作人员，即职业暴露人群。针对职业暴露人群，根据暴露情景差异，将暴露人群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石化工业企业工人进一步细分为不同暴露情景工人：可将从事常减压蒸馏、催化裂化和催化重整等主要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。

石化工业污染场地暴露带来的人体内负荷污染物主要包括金属元素、VOCs（苯系物等）和SVOCs（多环芳烃等），以及相应代谢产物。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靶标和拟靶标分析，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靶标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，对石化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，建立包含石化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。根据石化工业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提供了石化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119种VOCs，多环芳烃、多环芳烃代谢物、VOCs代谢物等178种SVOCs，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)，可实现对石油化工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。

血液和尿液中多种有机污染物及其代谢产物的可疑目标筛查和非目标筛查

方法可参考《场地土壤污染物人体暴露组解析技术 总纲》附录C，其中血液样本主要用于分析挥发性污染物（VOCs）和半挥发性污染物（SVOCs）及其代谢产物（mVOCs和mSVOCs），尿液样本主要用于分析mVOCs和mSVOCs。内标物质在筛查分析中具有重要作用，应结合目标物类型，采用多个同位素标记的化合物作为内标物，并确保其保留时间均匀覆盖色谱图或全部保留时间窗口。本标准结合石化工业污染场地特征污染物类型，在附录D中提出了可疑目标/非目标筛查分析中推荐使用的内标物，包括VOCs及其代谢物、PAHs及其衍生物、PAHs代谢物等。

（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。石油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。

6.2.6 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石化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、石化行业类别、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

石油化工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应包括以下内容：

(1) 该石油化工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石油化工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，以及石化工业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。