

场地土壤污染物人体暴露组解析技术规范  
有色金属工业（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	有色金属冶炼行业发展概况.....	3
4	国内外相关研究进展.....	5
5	编制原则.....	9
6	主要技术内容说明.....	9
7	标准实施建议.....	27

# 1 工作简况

## 1.1 任务来源

我国工业化进程的飞速发展中，有色金属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，考虑我国有色金属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，标准编制组对湖北省大冶市重点有色金属冶炼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，在有色金属工业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、有色金属工业行业特点、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

我国工业化进程飞速发展，有色金属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。现有研究表明，有色金属场地土壤及农作物中重金属、挥发性有机物等污染物的含量显著高于非工业地区，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估工作，提高工作效率和质量。有色金属是指除铁、锰、铬构成的黑色金属以外的所有金属的总称。《固定污染源排污许可证分类管理名录（2017年版）》（环境保护部令 第45号）也明确规定“铜、铅锌、镍钴、锡、锑、铝、镁、汞、钛等常用有色金属冶炼（含再生铜、再生铝和再生铅冶炼）”为“实施重点管理的行业”。有色金属工业作为重点监管行业和重点排污行业，是重金属主要的排放源，其重金属污染排放占到 30%-90%之间，其中镉贡献最大占到 90%左右。由于有色金属工业长期排放累积造成涉及重金属的污染问题不断显露，关于重金属的流域和区域层面重大污染事件时有发生，对我国社会经济可持续发展和人们身体健康构成严重的威胁，对其污染场地土壤污染物人体暴露组解析技术做出单独规范对环境风险控制具有重要意义。

### 3 有色金属冶炼行业发展概况

#### 3.1 行业发展概况

有色金属是指除了黑色金属（铁、锰、铬和铁的合金）以外的 64 种金属。目前我国工业生产中主要包括铅、锌、铜、铝、锡、锑、汞、镁、钛、镍、钴等。根据中国有色金属工业协会行业统计年鉴可知，2016 年有色金属产量占到行业总产量 95% 以上，其中铝产量、铜产量、铅产量分别占到行业总产量的 74%、11% 和 7%。2010 至 2014 年我国十大有色金属总产量逐年增加，到 2014 年达到 18710 万吨，其中铜、铝、铅、锌四大常用金属产量占比达到 96.07%。2016 年有色金属冶炼共计 1156 家，其中 2017 年发证 733 家（铜 218 家、铅锌

365 家、电解铝 150 家），主要分布在湖南、广东、河南、山东、云南、陕西、山西、宁夏、贵州、内蒙等省份。

## 3.2 行业污染排放概况

### (1) 重金属

有色金属行业庞杂、工艺繁多、污染因子量大。近些年来，有色金属单位产品污染物排放量呈现下降趋势，但重有色金属产量增长较快，污染物排放总量依然较大。有色金属行业重金属污染物排放主要集中在铜、铅、锌冶炼过程中，据统计，2012年我国主要重有色金属（铜、铅、锌）生产工艺过程中 SO<sub>2</sub> 排放量 40 万 t；重金属（铅、镉、砷、汞）排放量 974t。从重金属污染种类来看，铅排放量 680t、镉排放量 57t、砷排放量 232t、汞排放量 4t。从金属品种来看，铜冶炼重金属排放量 412t，铅冶炼重金属排放量 566t，锌冶炼重金属排放量 89t。据统计，近十年来有色金属行业国控四项污染物排放量和烟粉尘排放量及各项污染物行业贡献占比呈上升趋势，2013 年有色金属行业 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 排放行业贡献占 7% 左右；重金属污染排放占到 30%-90% 之间，其中镉贡献最大占到 90% 左右。近年来，由于长期排放累积造成的涉及重金属的污染问题不断开始显露，关于重金属的流域和区域层面重大污染事件时有发生，对我国社会经济可持续发展和人们身体健康都构成了严重的威胁，同时对于我国生态系统的安全也是重大的隐患和不安因素。

### (2) 有机污染物

除了重金属外，有色金属生产中可能产生《斯德哥尔摩公约》附件C所列出的四类“非故意生产持久性有机污染物(unintentionally produced persistent organic pollutants, UP-POPs)”，它们分别是多氯二苯并对二噁英和多氯二苯并呋喃(PCDD/PCDFs)、六氯代苯(HCB)、多氯联苯(PCBs)。有色金属生产中POPs的形成条件如下：在有色生产物料(尤其是二次冶炼)中有残存的POPs物质（PCBs、PCDD/PCDFs）；在有色生产物料中有氯源(如氯乙烯、氯苯、氯酚或无机氯盐)、碳源(如大量有机物，尤其是有大量多环芳烃（PAHs）物质)，同时满足适宜的温度范围（主要有两个温度范围适合POPs的形成，一个是在低温300℃左右，另一个高温形成范围是在约700℃，当温度超过850℃的时候可以被完全氧化）及相对较长停留时间。

## 4 国内外相关研究进展

### 4.1 行业土壤污染物类型

我国冶炼原料很多来自伴生矿或共生矿，导致其土壤污染多为复合重金属污染，其典型污染物有：Cd-Pb、Cd-As、Cu-Cd-Zn、Pb-Cd-As 等。众多的研究表明，铅锌矿、铜矿的采选与冶炼等是导致Cd、As、Pb 元素污染最主要来源，有色金属冶炼过程中产生大量Cd、Pb 排放导致土壤中Cd、Pb 等元素远超背景值。

### 4.2 行业土壤污染物分布特征

#### 4.2.1 地区分布特征

我国面积辽阔，由于不同地区受有色金属工业产业等结构因素不同影响，土壤污染特征存在差异，而其中南方土壤重金属污染较为严重。Zhang等对465篇研究全国农田土壤重金属污染的论文进行统计分析，发现由于大量的采矿和冶炼园区分布，湖南、广西壮族自治区、贵州和广东省的土壤污染率分别达到了55.93%、36.25%、38.75%和30.80%。Yang等对中国402个工业场地和1041个农业场地的土壤重金属含量进行分析，结果表明镉、铅和砷等重金属污染及相关风险较为严重，结合重金属浓度空间分布特征发现铅污染较高的区域集中在华南地区，如广东和广西，镉污染较高的区域主要有广西、湖南和湖北等地。

受到南方季风气候、山区地形等因素影响，诸多研究发现，冶炼厂周边数百米甚至数千米范围的土壤中重金属浓度达到数十至数百毫克每千克，部分点位超过土壤本底值数倍到数十倍以上。且中南地区的冶炼原料多为伴生矿或共生矿，典型的共生重金属有Pb-Zn、Cu-Pb-Zn、Ni-Co-Cu等，导致冶炼场地土壤多为重金属复合污染。研究表明，铅锌冶炼厂周边经常会出现严重的Pb、Zn 与Cu 和Cd 复合污染，有时还有不同程度的As、Cr、Hg、Ni 等复合污染。铜冶炼厂周边土壤常会出现Cu 与Cd、Zn、Pb、As 的多种复合污染。

#### 4.2.2 行业特征

有色金属冶炼可以分为十多个行业种类，不同的行业种类的污染物特征存在差异。对于锌冶炼，研究报道冶炼厂周边土壤的汞、砷含量水平较高。郑冬梅等研究了葫芦岛冶炼厂周围土壤中汞、砷质量分数的动态变化，结果发现两

种元素均超过了辽宁省土壤背景值和《土壤环境质量标准农用地土壤污染管控风险标准》（GB15618-2018）中的农用地土壤风险筛选值。对于铝冶炼，研究报告Cr、Cu、Ni、Hg、Pb等的土壤浓度较高。蔡雄飞等分析了贵阳市白云区某铝厂周边耕地8种重金属（As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb和Zn）的分布特征，与背景值相比Cu、Cd、Cr、Hg、Ni和Pb质量浓度平均值分别是背景值的1.01、1.30、1.55、2.36、1.48、1.12倍，Hg、Cr、Ni、Cd和Pb累积较为严重。

#### 4.2.3 工艺分布特征

在同一企业内，由于工艺原理及物料转运等因素，不同的生产区、不同工段对应的土壤重金属污染特征也存在差异。有色金属冶炼园区周边的土壤重金属污染主要来源于矿山开采和冶炼过程中产生的工业三废，主要为采选冶固体废弃物的堆积，包括采矿废石堆、尾矿堆、冶炼废渣堆和冶炼废水中和渣堆等，大气沉降、含重金属废水的无组织排放，包括矿山酸性废水、选矿废水、尾矿及渣堆外渗水和冶炼废水等。对滇西某湿法冶铜企业开展的场地调查结果显示，矿渣堆浸区域和渗滤液集中区域的土壤综合污染指数较高。大部分重金属富集土壤集中在浸堆场区，而铬的富集土壤还集中在硫酸罐区，铜的富集土壤还集中在渗滤液池区。

#### 4.2.4 周边环境影响

由于大气传输、地下迁移等途径，有色金属工业周边人群往往受到污染的溢出风险，而周边的环境因素差异也会导致场地污染特征差异。陈丹丹等研究了有色金属冶炼周边表层土壤，结果表明水田、旱地、荒草地、林地受重金属重度污染比例分别为44.4%、48.1%、52.4%、31.6%；综合潜在生态风险指数评价结果发现，旱地、水田、荒草地、林地处于强度及以上风险等级比例为83.3%、74%、71.4%、47.4%。另一研究根据区域内不同功能区，将大冶有色金属冶炼区划分为冶炼区、工业区、农村住宅、商业区、文化区及城市住宅区六个功能区，探讨不同功能区的含量差异，结果显示各功能区Ni平均含量由高到低排序为冶炼区>商业区>城市住宅区>工业区>农村住宅区>文化区。

#### 4.2.5 垂直分布特征

土壤特性与重金属的价态等因素会影响土壤中重金属的分布特征，继而影响对应人群的暴露情景。某研究分析了贵阳市白云区某铝厂周边耕地土壤的重



金属垂向分布特征。结果发现，两个垂直剖面的重金属含量随深度变化的趋势比较一致，虽然有波动，但还是表现出随着深度的增加重金属含量减少的趋势，大部分重金属的峰值位于表层深度约20~80cm的土壤层。

### 4.3 行业场地污染物主要暴露途径

由于物化性质不同工艺特征差异，行业场地污染物的主要暴露途径也存在差异。大冶有色金属冶炼厂周边人群的重金属健康风险评估研究发现，As、Pb、Zn、Cu、Cr、Cd、Ni 在手-口摄入、呼吸摄入及皮肤直接接触三种途径下的非致癌风险系数均表现为手-口摄入途径最高，皮肤直接接触次之，呼吸吸入最低，其中手-口摄入的 HQ 比其余两个途径的 HQ 高出 4 倍；Hg 在蒸汽吸入途径下的非致癌风险系数最高，各途径 HQ 值具体表现为蒸汽吸入>手-口摄入>皮肤直接接触>呼吸吸入。

### 4.4 行业人体暴露特征

#### (1) 血液

有色金属工业对周边人群的影响研究中，血液中的铅常作为表征人体暴露情况的主要因子。刘光华等对居住于有色金属工业基地周边地区2036名儿童进行了血铅检测，结果显示血铅超标（血铅 $\geq 100\mu\text{g/L}$ ）263 例，超标率15.05%，其中高铅血症249 例，轻度铅中毒6 例，中度铅中毒8 例。与有色金属工业基地相邻村的儿童血铅水平及超标率显著高于不与基地相邻村的儿童（ $P < 0.05$ ）。

#### (2) 尿液

作为另一种最主要的生物监测材料尿液，也常用于表征有色金属工业周边人群的重金属或有机污染物的暴露水平。韦义拢等研究了河池市有色金属冶炼工人尿铅水平，结果尿铅超标率为38.1%，铅吸收率为30.5%，铅中毒率为7.6%，男性超标率41.3%，女性超标率14.5%，工龄 $\geq 1$  a 组超标率44.1%，工龄 $< 1$  a 组超标率26.9%。赵振华等研究炼铝厂工人、铝厂附近小学生和对照组人群尿中的1-羟基萘，结果显示铝厂工人尿中的1-羟基萘为小学生的7.6 倍；为对照组人群的43倍。不同工种工人尿中1-羟基萘的水平存在差异，以中配工为最高，通风工次之，电工最低，证明了用尿中1-羟基萘的浓度可将同一车间内工人接触多环芳烃的不同程度加以区分。

## 4.5 相关法律法规标准及政策文件

### (1) 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。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。“土十条”确定有色金属矿采选、冶炼行业为土壤污染重点监管对象，并提出包括在特定区域禁止或严控新建企业，现有企业加快提标升级改造，建立调查评估制度，每年开展土壤环境监测，严防矿产资源开发污染土壤，加强重金属污染防控，全面整治尾矿、赤泥、冶炼渣等堆存场所在内的多项管控措施。

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。

### (2) 标准规范

根据国民经济统计，我国有色金属行业涉及金属共计64种，其中包括重金属、轻金属、贵金属、半金属以及稀有金属五大类。根据中国有色金属工业协会行业统计年鉴可知，2016年常用有色金属产量占到行业总产量95%以上，其中铝产量、铜产量、铅产量分别占到行业总产量的74%、11%和7%。国家和生态环境部发布了系列标准，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。如针对11种常用有色金属的排污许可证申请与核发技术指南；《铜冶炼污染防治可行技术指南（试行）（公告2015年第24号）》、《钴冶炼污染防治可行技术指南（试行）（公告2015年第24号）》、《镍冶炼污染防治可行技术指南（试行）（公告

2015年第24号)》、《铅冶炼污染防治最佳可行技术指南(试行)(公告2012年第4号)》等污染防治最佳可行技术指南;《排污单位自行监测技术指南 有色金属工业》(HJ 989-2018)、《污染源源强核算技术指南 有色金属冶炼》(HJ 983-2018);《铅冶炼废气治理工程技术规范》(HJ 2049-2015)、《铜冶炼废气治理工程技术规范》(HJ 2060-2018)等治理工程指导;《HJ 558-2010 清洁生产标准 铜冶炼业》等清洁生产规范,这些标准中对常用有色金属冶炼行业的工艺、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) 突出有色金属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) 充分考虑有色金属工业场地初步调查、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 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

本标准规定了有色金属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。适用于我国有色金属工业企业在生产、关停、搬迁过程中形成的污染场地中土壤污染物暴露人群的暴露组解析及暴露标志物筛选。

本文件中有色金属工业的范围参考《国民经济行业分类》(GB/T 4754-2017)、《排污单位自行监测技术指南 有色金属工业》(HJ 989-2018)和《排污许可证申请与核发技术规范 有色金属工业》系列标准，界定为包括11种常见有色金属冶炼工业及再生有色金属工业。

### 6.2.2 术语和定义

《排污单位自行监测技术指南 有色金属工业》(HJ 989-2018)中界定的“铅、锌冶炼排污单位、铝冶炼排污单位、铜冶炼排污单位、锑冶炼排污单位、汞冶炼排污单位、镁冶炼排污单位、钛冶炼排污单位、锡冶炼排污单位、钴冶炼排污单位、镍冶炼排污单位”和《排污许可证申请与核发技术规范 有色金属工业 再生金属》(HJ 863.4-2018)中界定的“再生有色金属排污单位、再生铝排污单位、再生铜排污单位、再生铅排污单位、再生锌排污单位”等术语和定义适用于本文件。

有色金属工业 non-ferrous metal metallurgy industry

指通过熔炼、精炼、电解或其他方法从有色金属矿、废杂金属料等有色金属原料中提炼常用有色金属的生产活动。引自《国民经济行业分类》(GB/T 4754-2017)中“有色金属 说明部分”。包括11种有色金属(铝、铅、锌、铜、镍、钴、镁、钛、锡、锑、汞)冶炼工业和4类再生有色金属(再生铜、再生铝、再生铅、再生锌)工业。

### 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、社会信息场地环境资料、工艺相关文件及工业污染信息等。参考《排污许可证申请与核发技术规范 有色金属工业——铅锌冶炼》（HJ 863.1-2017）、《排污许可证申请与核发技术规范 有色金属工业——铝冶炼》（HJ 863.2-2017）、《排污许可证申请与核发技术规范 有色金属工业——铜冶炼》（HJ 863.3-2017）等规范，本标准对有色金属工业中重要污染环节和相关资料进行梳理，提出“表1 有色金属工业污染信息建议收集的资料清单”，为开展有色金属冶炼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，相邻地块的现状与历史情况，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，划定调查的污染区域（污染区）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。不同金属的冶炼及不同冶炼工艺排放的潜在特征污染物情况存在差异。参考《排污单位自行监测技术指南 有色金属工业》（HJ 989-2018）《排污许可证申请与核发技术规范 有色金属工业》系列标准等资料，本标准对铅锌冶炼、铝冶炼、铜冶炼、汞冶炼、镁冶炼、镍冶炼、钛冶炼、锡冶炼、钴冶炼、锑冶炼、再生金属行业中主要工艺类型、污染物排放环节、潜在特征污染物类型和项目等进行梳理，并列为附录A，为划分生产区内不同生产单元，识别暴露程度提供基础。

##### a) 铜冶炼

造钼熔炼的传统方法如鼓风炉熔炼、反射炉熔炼和电炉熔炼，由于效率低、能耗高、环境污染严重而逐渐被新的强化熔炼所代替，但目前在中小型冶炼企业尚未全部淘汰。新的强化熔炼有闪速熔炼和熔池熔炼两大类。根据铜冶炼工业企业生产工艺特点，确定废气产污环节为原料制备、熔炼、吹炼、精炼、阳极泥处理、环境集烟六大部分同时根据GB25466 和GB13271 确定各废气产污环节的污染因子。铜冶炼工业企业废气污染环节主要有：

①原料制备：具体产污节点为干燥、配料等生产运营过程中，排放口为原料制备系统烟囱/排气筒；

②熔炼：具体产污节点为熔炼炉，排放口为制酸尾气烟囱；

③吹炼：具体产污节点为吹炼炉，排放口为制酸尾气烟囱；

④精炼：具体产物节点为精炼炉，排放口为制酸尾气烟囱及精炼烟囱；

⑤阳极泥处理：具体产污节点为回转窑、卡尔多炉、贵铅炉、分银炉、中频炉等设备运行过程中，排放口为相应炉窑烟囱；

⑥环境集烟：具体产污节点为生产过程中的无组织排放工段，排放口为环境集烟烟囱。

#### b) 镍冶炼

从目前的镍金属生产工艺路线来看，分为两大类型：一是利用硫化镍矿资源，采用火法冶炼-电解精炼工艺生产电解镍，这是目前我国最主流的电解镍生产方式；第二种类型是利用氧化镍矿，采用湿法冶炼工艺生产电解镍，但这种工艺目前在国内应用的并不多；还有一种工艺是利用进口氧化镍矿，采用高炉或者矿热电炉生产含镍生铁（或镍铁），这种工艺目前已成为国内处理氧化镍矿的主要方式。

镍冶炼工业企业废气产污环节主要包括：

①原料制备：具体产污节点为干燥、配料等生产运营过程中，排放口为原料制备系统烟囱/排气筒；

②熔炼：具体产污节点为熔炼炉，排放口为制酸尾气烟囱；

③吹炼：具体产污节点为吹炼炉，排放口为制酸尾气烟囱；

④反射炉熔铸工序：具体产物节点为反射炉，排放口为脱硫系统烟囱；

⑤渣贫化工序：具体产污节点为贫化炉等设备运行过程中，排放口为烟气制酸烟囱/脱硫系统烟囱；

⑥环境集烟：具体产污节点为生产过程中的无组织排放工段，排放口为环境集烟烟囱。废气污染因子根据GB25467 和GB13271 确定。

废水类别包括工艺废水（车间废水、酸性废水）、冷却水、冲洗水、初期雨水、污酸、生活污水、碱性废液、浓盐水、P204 皂化废水、P507 皂化废水、电解残液处理废水。废水污染因子可根据GB25467 确定。

#### c) 钴冶炼

由于钴大多伴生在其他矿物中，而且成分复杂，所以其冶炼方法繁多，流程复杂，几乎所有的有色金属冶炼方法和新技术都在钴冶金方面得到应用。

钴冶炼行业废气主要产污环节有：

①原料制备：具体产污节点为干燥、配料等生产运营过程中，排放口为原料制备系统烟囱/排气筒；

②煅烧：具体产污节点为煅烧炉等，排放口为窑炉烟囱；

③环境集烟：具体产污节点为生产过程中的无组织排放工段，排放口为环境集烟烟囱。

废气污染因子可根据GB 25467 和GB 13271 确定。

废水包括生产废水（P204 皂化废水、P507 皂化废水、电解残液处理废水、碱吸收废液及其他生产废水、冷却水、冲洗水、初期雨水）和生活污水。

#### d) 铅锌冶炼

铅冶炼行业的主要原料为铅精矿，铅精矿伴生的组分主要有锌、硫、铜、银、金等。中国铅锌资源储量为世界第二位，但仍需大量进口精矿。铅冶炼生产工艺主要分为四大类：富氧底吹（顶吹、侧吹）熔炼-鼓风机还原、富氧底吹（顶吹、侧吹）熔炼-液态高铅渣直接还原、闪速熔炼（基夫赛特法、富氧底吹闪速熔炼法）和铅锌密闭鼓风机熔炼法（ISP 法）。

结合铅锌冶炼工业企业生产工艺特点，主要包括了：

①铅冶炼包括备料、熔炼炉、还原炉、烟化炉、熔铅锅、电铅锅、浮渣反射炉、锅炉烟气、环境集烟、阳极泥处理等环节等。湿法炼锌包括备料、沸腾焙烧炉、浸出槽、净化槽、多膛炉、回转窑、电解槽、熔铸、锅炉烟气等。

②电炉炼锌包括备料、沸腾焙烧炉、电炉、烟化炉（回转窑）、锌精馏、熔铸、锅炉烟气等。

③密闭鼓风机熔炼法（ISP 法）包括备料、烧结机、破碎机、密闭鼓风机、烟化炉、熔铅锅、电铅锅、锌精馏、熔铸、锅炉烟气等。废气污染因子可根据GB25466 和GB13271确定。

铅锌冶炼行业废水主要包括生产废水（污酸、酸性废水、一般生产废水和初期雨水）和生活污水。废水污染因子可根据GB25466 确定。

#### e) 锡冶炼

锡冶炼工业的废气产污节点主要在配料，粉煤制备，炼前处理（沸腾焙烧炉、回转窑），还原熔炼（澳斯麦特炉、电炉、反射炉），挥发熔炼（烟化



炉），精炼（熔析炉、精炼氧化锅、合锡锅、离心机、机械结晶机、熔化锅、电解槽等环节。废气污染因子可根据GB30770 和GB13271 确定；废水主要来自制酸车间、冲洗水以及生活污水等。废水污染因子可根据GB30770 确定

#### f) 铋冶炼

不同类型的铋精矿（辉铋矿、混合硫化氧化铋精矿、铋金（砷）精矿、铋铅复合精矿、铋汞），采用不同的冶炼工艺。辉铋精矿冶炼方法主要有挥发熔炼（焙烧）-还原熔炼。铋金精矿冶炼方法主要为鼓风炉挥发熔炼-选择性氯化提金法；铋铅精矿冶炼方法主要为沸腾炉焙烧-还原熔炼。

铋冶炼行业以铋精矿为原料包括挥发熔炼（鼓风炉）、挥发焙烧（平炉）、还原熔炼（反射炉）；以铅铋精矿为原料包括沸腾焙烧炉、烧结炉、还原熔炼（鼓风炉）、吹炼炉、精炼（反射炉）；以铋金精矿为原料包括挥发熔炼（鼓风炉）、灰吹炉、炼金炉、还原熔炼炉、氯化（氯化浸出槽）；以精铋为原料包括熔化氧化挥发（铋白炉）等环节。铋冶炼行业污染因子依据GB 30770 和GB 13271 确定。

废水主要来自于鼓风炉熔炼烟气冷凝收尘等环节；废水主要来自制酸车间、冲洗水以及生活污水等。

#### g) 汞冶炼

我国主要以汞（再生、回收）冶炼行业为主要发展方向，从含汞废物中回收汞将逐渐成为国内精炼汞的重要来源。

汞冶炼企业大气污染主要产污环节集中在蒸馏炉或马釜炉和公共锅炉，废气污染因子根据GB 30770 和GB 13271 确定。废水主要来源于汞蒸汽的冷凝器和生活污水，废水污染因子根据GB 30770 确定。

#### h) 铝冶炼

从矿石提取氧化铝的生产方法多样，目前在工业上采用的是碱法，主要原料是铝土矿、碱和石灰石，生产方法有烧结法、拜耳法、联合法。各种生产工艺中，拜耳法工艺最简单，没有熟料烧成工序。

氧化铝的废气污染产污环节主要包括：

- ①熟料烧成窑是氧化铝的联合法、烧结法生产最主要废气污染源；
- ②氢氧化铝焙烧均采用流态化焙烧炉为主要废气产污环节；

③石灰炉（窑）采用气体燃料、熔盐加热炉采用煤或气体燃料为燃料，也是废气主要产污环节；

④其他的产污节点为各类原辅燃料的转运及均化、物料的破碎、筛分、粉磨、石灰乳制备、氧化铝贮运及包装等生产过程。

氧化铝行业的废气污染因子应根据GB 25465 和GB 13271 确定。

废水主要来源于生产废水（洗涤、过滤、蒸发等环节）以及生活污水，氧化铝行业的废水污染因子应根据GB 25465 确定。

电解铝。金属铝生产采用的冰晶石-氧化铝熔盐电解法，是目前工业生产金属铝的惟一方法。金属铝主要生产原料是氧化铝、氟化盐(冰晶石、氟化铝等)、炭素阳极。

电解铝企业废气产污节点主要为电解槽，以及混合炉、氧化铝和氟化盐贮运、电解质破碎、阳极组装系统的残极抛丸清理、残极破碎、残极压脱、电解质清理、钢爪抛丸清理、磷铁环压脱、导杆清理、残极处理、中（工）频感应炉等过程。废气污染因子按照GB 25465 和GB 13271 确定。电解铝的废水主要包括生产工艺废水和生活污水。主要产生于铸造机和中频感应炉等环节。废水污染因子按照GB 25465 确定。

#### i) 镁冶炼

金属镁生产工艺有电解法和硅热法。电解法根据原料的不同或制取氯化镁的方式不同又分为：菱镁矿颗粒氯化法、菱镁矿成球氯化法、海水白云石法、光卤石脱水电解法、氯化镁熔融氯化脱水电解法、氯化镁在氯化氢气氛下脱水电解法等工艺。硅热法又根据加热方式分为：皮江法、马格尼特法和波尔萨诺法。

镁冶炼废气主要产污环节包括：

①原料堆场及破碎：包括白云石破碎及其他通风生产设备等；

②煅烧：包括白云石煅烧窑炉及窑尾余热利用系统、冷却机、煤磨及其他通风生产设备；

③煅白磨粉制团：包括硅铁破碎机、球磨机、压球机及其他通风生产设备等；

④还原：还原炉、真空机组、装料机、扒渣机及其他通风生产设备等；

⑤精炼铸锭：精炼炉、静置炉、铸锭机及其他通风生产设备等；

⑥公用辅助单元：空压机、工（中）频炉、离心铸管机及其他通风生产设备等。

镁冶炼行业废水主要包括循环冷却系统排水、辅助生产废水（化验废水及化水制备废水）、废气净化装置排污水，生活污水。

#### j) 钛冶炼

富钛料分为金红石和钛渣，金红石分为天然金红石和人造金红石，天然金红石由天然金红石矿选矿得到，人造金红石是采用钛铁矿采用盐酸浸法、锈蚀法、选择氯化法等富集二氧化钛生产得到。钛渣分为氯化渣和酸溶性渣两种，酸溶渣供硫酸法钛白的原料，氯化渣主要氯化法钛白和海绵钛的原料。全世界范围内富钛料的供应90%以上为钛渣。

钛冶炼废气主要产污节点包括了：

①钛渣冶炼废气产污节点主要在物料的存储、堆放、转运、破碎、包装等过程，钛渣熔炼等炉窑等；

②四氯化钛制备废气产污节点主要在钛渣贮运、氯化精制尾气处理等过程；

③镁电解生产废气产污节点镁电解废气处理净化、氯气加压及氯气液化废气净化等过程。

钛冶炼废气污染因子根据GB 25468 和GB13271 确定。

钛冶炼工艺过程大部分在酸性条件下进行，废水有四氯化钛生产过程中的冲洗收尘渣废水、尾气洗涤酸性废水、维修冲洗水等，污染物是酸和悬浮物等，以及各种炉窑及设备循环冷却系统排污水、辅助生产废水（化验废水及地面冲洗废水），同时还有生活污水。钛冶炼行业废水污染因子根据GB 25468 确定。

#### （2）有色金属冶炼行业重点关注污染物的确定

基于有色金属冶炼行业原辅材料、产品及废水、废气、固废的成分分析，参考《排污单位自行监测技术指南 有色金属工业》（HJ 989-2018）、《污染源强核算技术指南 有色金属冶炼》（HJ 983-2018）、《排污许可证申请与核发技术规范 有色金属工业》系列标准中污染物排放相关内容，结合文献查阅，明确有色金属工业根据冶炼的有色金属类型不同，应重点关注行业对应金属元素及其化合物，其中再生金属工业在除金属元素及其化合物以外，在冶炼废气中

还存在多环芳烃、氯代苯酚、多氯联苯、多氯萘、二噁英等半挥发性有机物，也应引起关注。

### （3）环境样品的采集要求

有色金属工业的重点关注污染物按性质和分析方法差异可分为汞及其化合物、其他金属及砷、SVOCs 三大类，本标准提供了各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，以及多环芳烃、氯代苯酚、多氯联苯、二噁英类等半挥发性有机物在土壤和沉积物、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

对环境样品中的金属元素及其化合物、不同价态形式应开展定量分析。对有机污染物（氯代苯酚、多氯联苯、多氯萘、多环芳烃等）可先开展可疑目标筛查和非目标筛查分析，再对筛查获得的特征物和其他需关注场地特征有机物开展定量分析。为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有色金属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。有色金属工业涉及的有机污染物主要为半挥发性有机物，土壤样品的前处理与可疑/非目标筛查方法可参照《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，建议研究者建立包含有色金属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。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。

目标物分析方法宜优先采用国家、地方和行业相关标准，本标准在附录B中也提供了现有标准中涉及有色金属工业场地特征污染物的环境样品定量检测方法，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。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：堆浸场区、硫酸罐区、渗滤液池区等主要的污染物排放环节。暴露量计算时，宜重点关注毒性高的特征污染物，如重金属（砷、镉、铬）、氯代苯酚、多氯联苯（PCBs）、多氯萘（PCNs）和二噁英等有色金属冶炼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有色金属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。调查人群应包括生活在场地周边暴露区范围内的一般暴露人群，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有色金属工业行业的工作人员，即高暴露人群。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有色金属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职业人群；从事储运、装车等工种的工人设为中等暴露职业人群；文职人员设为低暴露职业人群。

### （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。

有色金属工业污染场地暴露带来的人体内负荷污染物根据冶炼的有色金属类型不同而主要包括多种金属元素、半挥发性有机物（多环芳烃、多氯联苯、多氯萘、氯代苯酚等）及其代谢产物。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），冻存管分装，主要用于分析SVOCs及其代谢产物。尿液样品采集后冷藏运输运回实验室，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

可采用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）对生物样本中的金属/类金属污染物开展定量分析；采用气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）对SVOCs进行定量分析；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《尿中多种金属同时测定 电感耦合等离子体质谱法》（GBZ/T 308-2018）和前期研究基础、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B中对人体血液和尿液中26种金属元素的前处理方法、仪器分

析条件、数据处理、质量控制措施等进行了规范。另外，砷的毒性与其化学形态及氧化态密切相关：砷存在正三价与正五价两种最常见的氧化态，无机砷在自然界及有机体的代谢过程中会发生氧化、还原、甲基化、糖基化等一系列变化形成不同形态的有机砷。无机砷被认为是毒性很强的形态，被列为致癌物质，其中亚砷酸盐（ $iAsIII$ ）的毒性强于砷酸盐（ $iAsV$ ）；不同形态的有机砷毒性差异很大，单甲基亚砷酸（ $MMAIII$ ）及二甲基亚砷酸（ $DMAIII$ ）均有剧毒，而其五价形态（ $MMAV$ 和 $DMAV$ ）则毒性不强。因此，仅对砷的总量进行测定不足以准确有效地反映出砷的毒性水平，必须结合砷的形态分析进行总体评价。基于此，本标准在附录C人体尿液中总砷及砷代谢产物的分析方法中对尿液中总砷及5种砷代谢产物（砷甜菜碱（ $AsB$ ）、亚砷酸盐（ $iAsIII$ ）、二甲基砷（ $DMAV$ ）、一甲基砷（ $MMAV$ ）和砷酸盐（ $iAsV$ ））的含量进行测定，砷代谢产物检出限为 $0.1 \mu g/L$ ；总砷分析的检出限为 $0.0425 \mu g/L$ 。

#### （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，对有色金属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，建立包含有色金属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。根据有色金属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提供了有色金属工业场地本地化筛查数据库应包含的特征污染物，包括多环芳烃、羟基多环芳烃、多氯联苯、羟基多氯联苯、氯代苯酚、多氯萘等137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内源反应形成的加合物、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），可实现对有色金属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。

#### （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。有色金属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有色金属工业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、有色金属冶炼行业子类、生产工艺、原辅料、排放污染物等的关联。

#### 6.2.7 分析方法的优化与验证过程

砷的毒性与其化学形态及氧化态密切相关：砷存在正三价与正五价两种最常见的氧化态，无机砷在自然界及有机体的代谢过程中会发生氧化、还原、甲基化、糖基化等一系列变化形成不同形态的有机砷。无机砷被认为是毒性很强的形态，被列为致癌物质，其中亚砷酸盐（ $iAs^{III}$ ）的毒性强于砷酸盐（ $iAs^{V}$ ）；不同形态的有机砷毒性差异很大，单甲基亚砷酸（ $MMAs^{III}$ ）及二甲基亚砷酸（ $DMAs^{III}$ ）均有剧毒，而其五价形态（ $MMAs^{V}$ 和 $DMAs^{V}$ ）则毒性不强。因此，仅对砷的总量进行测定不足以准确有效地反映出砷的毒性水平，必须结合砷的形态分析进行总体评价。

因此，本规范提供了附录C人体尿液中总砷及砷代谢产物的分析方法，供研究者使用。人体尿液中总砷及砷代谢产物的分析方法的原理为：阴离子交换柱的 $-NR_3$ 基团经静电作用吸附阳离子中心的化合物，通过 $NH_4^+$ 和的流动相将固定相的目标化合物洗脱出来。砷甜菜碱（AsB）是无极性且不带电荷，因此会先被洗脱出来；但当流动相为酸性时，亚砷酸盐（ $As^{III}$ ）的保留时间和AsB非常接近，会造成色谱峰的重合，即共洗脱，因此一般通过调节流动相的pH值，使 $As^{III}$ 的保留时间延后。

文献中有使用碳酸氢铵（ $NH_4HCO_3$ ）、磷酸二氢铵（ $NH_4H_2PO_4$ ）和磷酸氢（ $(NH_4)_2HPO_4$ ）等铵盐作为流动相，其中还有加入甲醇（MeOH）等有机相来改善

峰的洗脱效率。根据预实验结果，在均使用Hamilton PRP-X100色谱柱下，使用 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 作为流动相的效果相对优于 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，但洗脱效率会相对较慢；因此，可通过加大流动相的流速以节约分析时间。而尽管 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的洗脱效率相对较高，但采用等度洗脱时无法实现二甲基砷（ $\text{DMA}^{\text{V}}$ ）和一甲基砷（ $\text{MMA}^{\text{V}}$ ）基线分离；因此，项目组通过改进洗脱程序、调节流速来改善分离效果。

综合预实验结果及文献调研，项目组采用 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等两种铵盐，通过调节其浓度、pH以及添加甲醇等方式改进五种砷形态的洗脱效果；同时，改进梯度洗脱程序，使每个峰都能基线分离，并且在尽可能短的时间内洗脱完毕；具体洗脱条件如下：

- a: A: 25 mM  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ , pH=8, B:水, 流速1mL/min, 等度洗脱；
- b: A: 25 mM  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ , pH=8, B:水, 流速1mL/min, 梯度洗脱；
- c: A: 25 mM  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ , pH=8, B:水, 流速1.2mL/min, 梯度洗脱；
- d: A: 60 mM  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 和5%甲醇, pH=8, B: 5%甲醇, 流速2mL/min, 等度洗脱；
- e: A: 60 mM  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 和5%甲醇, pH=8.75, B: 5%甲醇, 流速2mL/min, 梯度洗脱。

五种砷形态化合物在不同洗脱条件下不同保留时间的色谱峰汇总如图1。图1a-c均为使用 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 作为流动相，可以发现在等度洗脱时（图1a），前四个峰的出峰效果并不理想。改进为梯度洗脱后，五种化合物均有较好的分离效果（图1b），但是最后一个化合物出峰时间较长。进一步提高流速，此方法可以将五种化合物有效分离（图1c）。图1d展示的是采用60 mM  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 和5%甲醇（pH=8）等度洗脱的色谱分离效果；可以发现除了AsB和AsIII外，其余三种化合物均能有效分离；但由于其流速过大（2 ml/min），对色谱柱和系统均可能造成一定的损耗。在此基础上通过梯度洗脱改进、调剂pH等优化后，尽管五种砷形态均能实现基线分离，但基线不稳定，且AsIII的峰高比较小。为此通过进一步实验，探讨其影响因素。

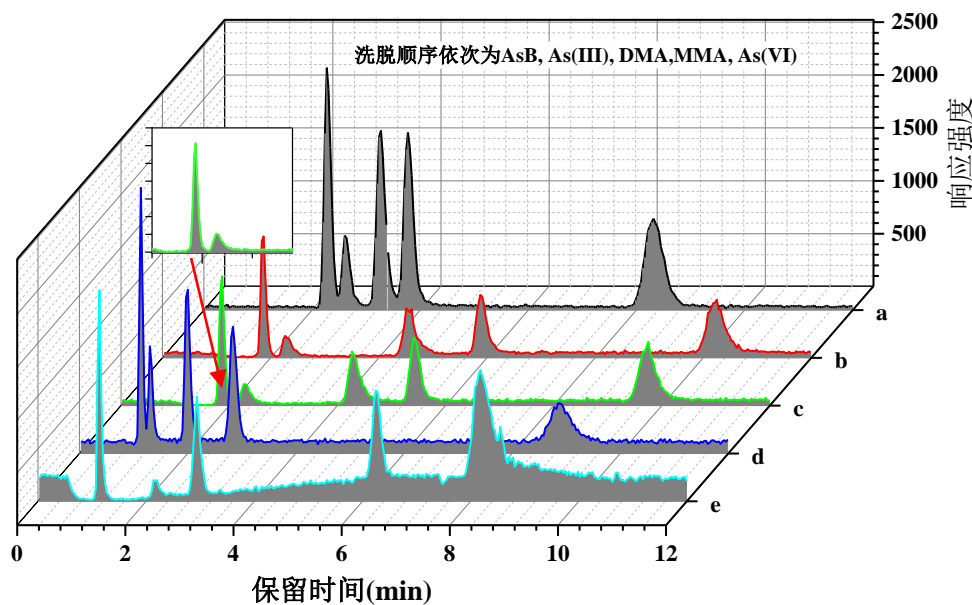


图1 五种砷形态化合物在不同洗脱条件下的色谱峰

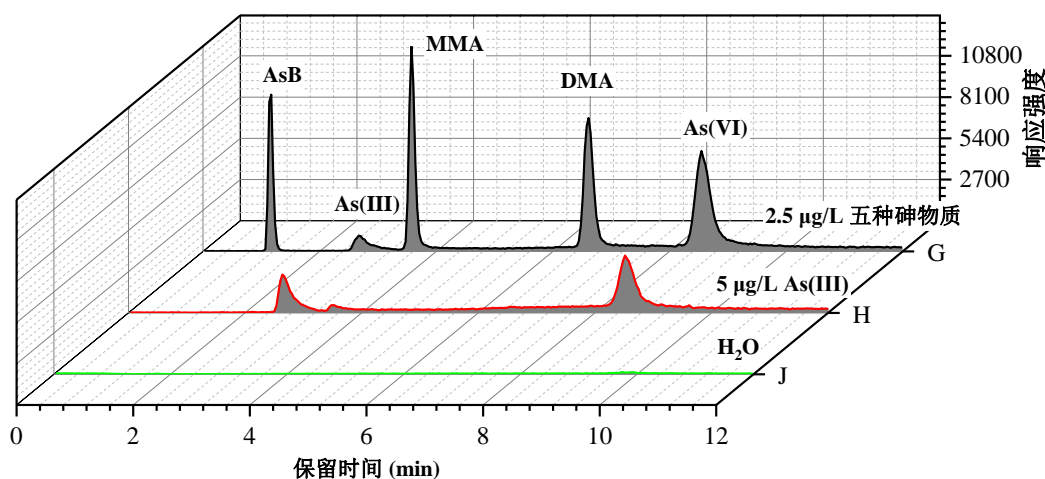


图2 在洗脱方法e下五种砷形态和三价砷单标的色谱峰

图2是在 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 作为流动相，用氨水调节pH至8.75时五种砷形态化合物的色谱峰。对比图2H和J，排除图2G的 $\text{As}^{\text{V}}$ 受分析用水本底的影响可以忽略不计，而单标 $\text{As}^{\text{III}}$ 中含有少量MMA和比较明显的 $\text{As}^{\text{V}}$ 。为了探究是 $\text{As}^{\text{III}}$ 在保存过程中自氧化成 $\text{As}^{\text{V}}$ ，还是流动相因此的氧化，进一步开展了探讨实验。

图3是 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 作为流动相，pH分别为8和8.75时的结果。其中，pH=8的流动相是60 mM  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ，无需用氨水调pH，可以发现 $\text{As}^{\text{III}}$ 并没有发生氧化。而对比用氨水调节pH=8.75时， $\text{As}^{\text{III}}$ 则发生了较为明显的氧化， $\text{As}^{\text{V}}$ 的峰高比 $\text{As}^{\text{III}}$ 更高。同样地，图4为使用 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，使用氨水调节流动相pH值后，出现了 $\text{As}^{\text{III}}$ 氧化为

As<sup>V</sup>的情况。综上所述，在后续实验中将使用(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>作为流动相，pH=8作为最终的仪器分析条件；尿液样品前处理则参考文献中的分析方法（Gilbert-Diamond, D., et al., Rice consumption contributes to arsenic exposure in US women. Proc Natl Acad Sci U S A, 2011. 108(51): p. 20656-60.）。

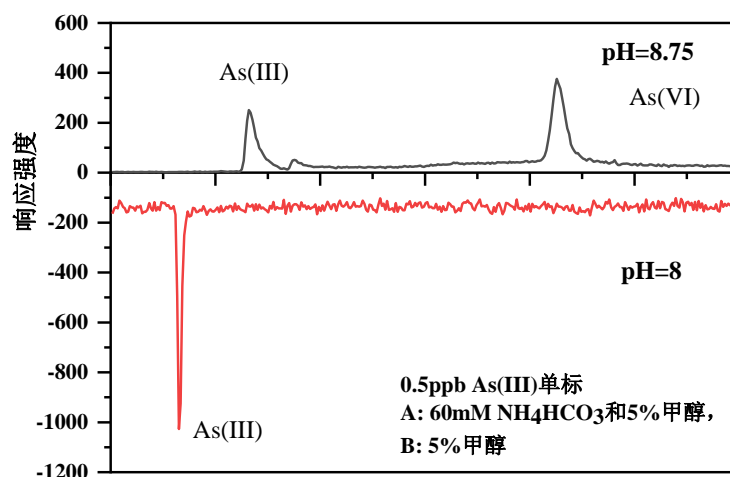


图3 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>流动相不同pH时As<sup>III</sup>的出峰结果

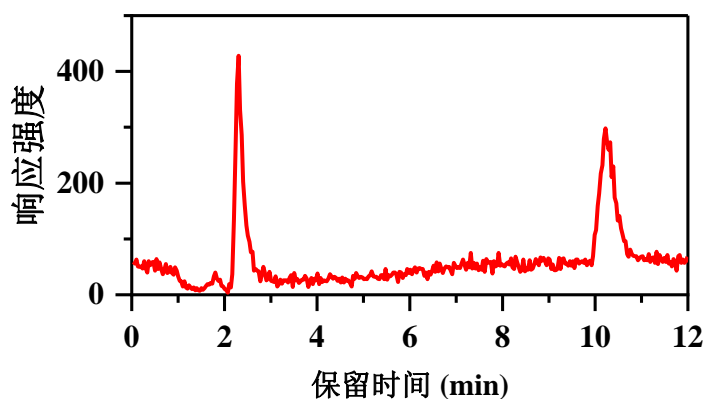


图4 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>作为流动相pH=8时As<sup>III</sup>的色谱峰图

### 6.2.8 解析报告编制

有色金属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应包括以下内容：（1）该有色金属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有

色金属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，以及有色金属冶炼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。