

菏泽春润化工有限公司  
土壤和地下水自行监测方案

编制单位： 山东圆衡检测科技有限公司

编制日期： 2022 年 06 月

# 目 录

1 项目背景.....	- 1 -
1.1 项目由来.....	- 1 -
1.2 工作依据.....	- 1 -
1.2.1 政策、法规依据.....	- 1 -
1.2.2 技术导则依据.....	- 2 -
1.3 工作内容及技术路线.....	- 3 -
2 企业概况.....	- 3 -
2.1 企业基本信息.....	- 3 -
2.2 企业平面图.....	- 4 -
3 地勘资料.....	- 6 -
3.1 地质信息.....	- 6 -
3.1.1 气候环境.....	- 6 -
3.1.2 区域岩土工程条件.....	- 6 -
3.2 水文地质信息.....	- 8 -
3.3 周边地块用途.....	- 11 -
4 企业生产及污染防治情况.....	- 12 -
4.1 企业生产概况.....	- 12 -
4.2 企业总平面布置.....	- 14 -
4.3 各重点场所、重点设施设备情况.....	- 14 -
4.3.1 甲醛工艺流程.....	- 15 -
4.3.3 产污环节分析及防治措施.....	- 16 -
4.4 各设施涉及的有毒有害物质清单.....	- 18 -
4.3.1 重点设备情况.....	- 18 -
4.3.2 重点设备涉及的有毒有害物质.....	- 19 -
5 重点监测单元识别与分类.....	- 20 -
5.1 重点单元情况.....	- 20 -
5.2 识别/分类结果及原因.....	- 21 -
6 监测点位布设方案.....	- 26 -
6.1 点位布设原则.....	- 26 -
6.2 各点位分析测试项目.....	- 30 -
6.3 各点位布设依据、监测指标、监测频次及点位深度.....	- 37 -
7 样品采集、保存、流转与制备.....	- 38 -
7.1 现场采样位置、数量和深度.....	- 39 -
7.2 采样方法及程序.....	- 41 -
7.3 样品保存、流转与制备.....	- 44 -
8 质量保证和质量控制.....	- 47 -
8.1 自行监测质量体系.....	- 47 -
8.2 监测方案制定的质量保证与控制.....	- 47 -
8.3 样品采集、保存与流转的质量保证与控制.....	- 48 -
8.3.1 采样质量保证.....	- 48 -
8.3.2 样品保存和流转.....	- 50 -

8.3.3 样品制备与保存 .....	- 52 -
8.4 样品分析测试的质量保证与控制 .....	- 52 -
8.4.1 基础条件质量保证 .....	- 52 -
8.4.2 样品分析测试质量控制 .....	- 53 -

## 1 项目背景

### 1.1 项目由来

根据《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国土壤污染防治法》、《土壤污染防治行动计划》以及《工矿用地土壤环境管理办法(试行)》的要求，需对在产企业开展土壤和地下水环境自行监测，并编制自行监测年度报告。当前参照生态环境部《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》（试行）（HJ 1209-2021）开展相关监测工作，根据《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》（试行）（HJ 1209-2021）一般要求，企业应通过资料收集、现场踏勘及人员访谈等工作，排查企业内所有可能导致土壤或地下水污染的场所及设施设备，将其识别为重点监测单元并对其进行分类，制定自行监测方案，因此菏泽春润化工有限公司特委托山东圆衡检测科技有限公司(以下简称“我公司”)开展菏泽春润化工有限公司在产企业土壤和地下水监测。我公司接受委托后，组织有关技术人员根据《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》（试行）（HJ 1209-2021）等相关技术导则要求进行了资料收集、现场踏勘、人员访谈，开展企业土壤和地下水污染状况调查工作，确定布点方法，编制完成了《菏泽春润化工有限公司土壤和地下水自行监测方案》。

### 1.2 工作依据

#### 1.2.1 政策、法规依据

- 1、《中华人民共和国环境保护法》(2015年1月1日起施行)；
- 2、《中华人民共和国土壤污染防治法》(2019年1月1日起施行)；

3、《中华人民共和国水污染防治法》(2017年修正, 2018.1.1 起实施);

4、《中华人民共和国大气污染防治法》(2015年修正), 2016.1.1起施行;

5、《山东省生态环境厅、山东省自然资源厅关于进一步加强土壤重点监管单位管理工作的通知》(鲁环发 [2020]5号)2021.1.16

### 1.2.2 技术导则依据

1、HJ 1209-2021 《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》(试行)

2、GB 36600-2018 《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》

3、GB/T 14848-2017 《地下水质量标准》

4、HJ 25.2-2019 《建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则》

5、HJ 25.3-2019 《建设用地土壤污染风险评估技术导则》

6、HJ/T 164-2020 《地下水环境监测技术规范》

7、HJ/T 166-2004 《土壤环境监测技术规范》

8、HJ 682-2019 《建设用地土壤污染风险管控和修复术语》

9、HJ 819-2017 《排污单位自行监测技术指南 总则》

10、HJ 1019-2019 《地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则》

11、GB 50021-2001 《岩土工程勘察规范》

### 1.3 工作内容及技术路线

本次自行监测工作内容：根据《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》（试行）（HJ 1209-2021）开展企业用地土壤和地下水监测工作，制定监测方案、建设并维护监测设施、实施监测、记录及保存监测数据、分析监测结果、编制监测年度报告并依法向生态环境主管部门报送监测数据。

## 2 企业概况

### 2.1 企业基本信息

菏泽春润化工有限公司成立于 2010 年 11 月 22 日，注册地址菏泽市牡丹区胡集镇工业项目集中区，具体地理位置在北纬 35.375840、东经 115.638815 附近，占地面积 25000 平方米。法定代表人为褚宏轮，主要从事甲醛的生产销售。2011 年委托菏泽市环境保护科学研究所编制《菏泽春润化工有限公司 5 万吨/年甲醛、3 万吨/年甲缩醛项目环境影响报告表》，2011 年 4 月 29 日通过菏泽市环境保护局审查同意建设，批复文号：菏环审[2011]44 号。项目于 2014 年 7 月建设完成并申请验收，2014 年 12 月 20 日菏泽市环境保护局牡丹区分局通过了该项目一期 5 万吨/年甲醛生产项目竣工环境保护验收（菏环牡验[2014]20 号），年产 5 万吨甲醛项目。企业基本信息见表 2.1-1。

表 2.1-1 企业基本情况汇总表

企业名称	菏泽春润化工有限公司
法定代表人	褚宏轮
公司地址	菏泽市牡丹区胡集镇工业项目集中区

企业类型	有限责任公司
企业规模	中型
营业期限	2010年11月22日-无固定期限
行业类别	制造业
行业代码	C2614 有机化学原料制造
所属工业园区	胡集镇工业聚集区
地块面积	25000m <sup>2</sup>
现使用权属	菏泽春润化工有限公司
地块历史	2004年之前为农用地 2004年至今为菏泽春润化工有限公司
企业所在地地下水用途	生产、生活用水

## 2.2 企业平面图

全厂平面布置图见图 2.2-1。

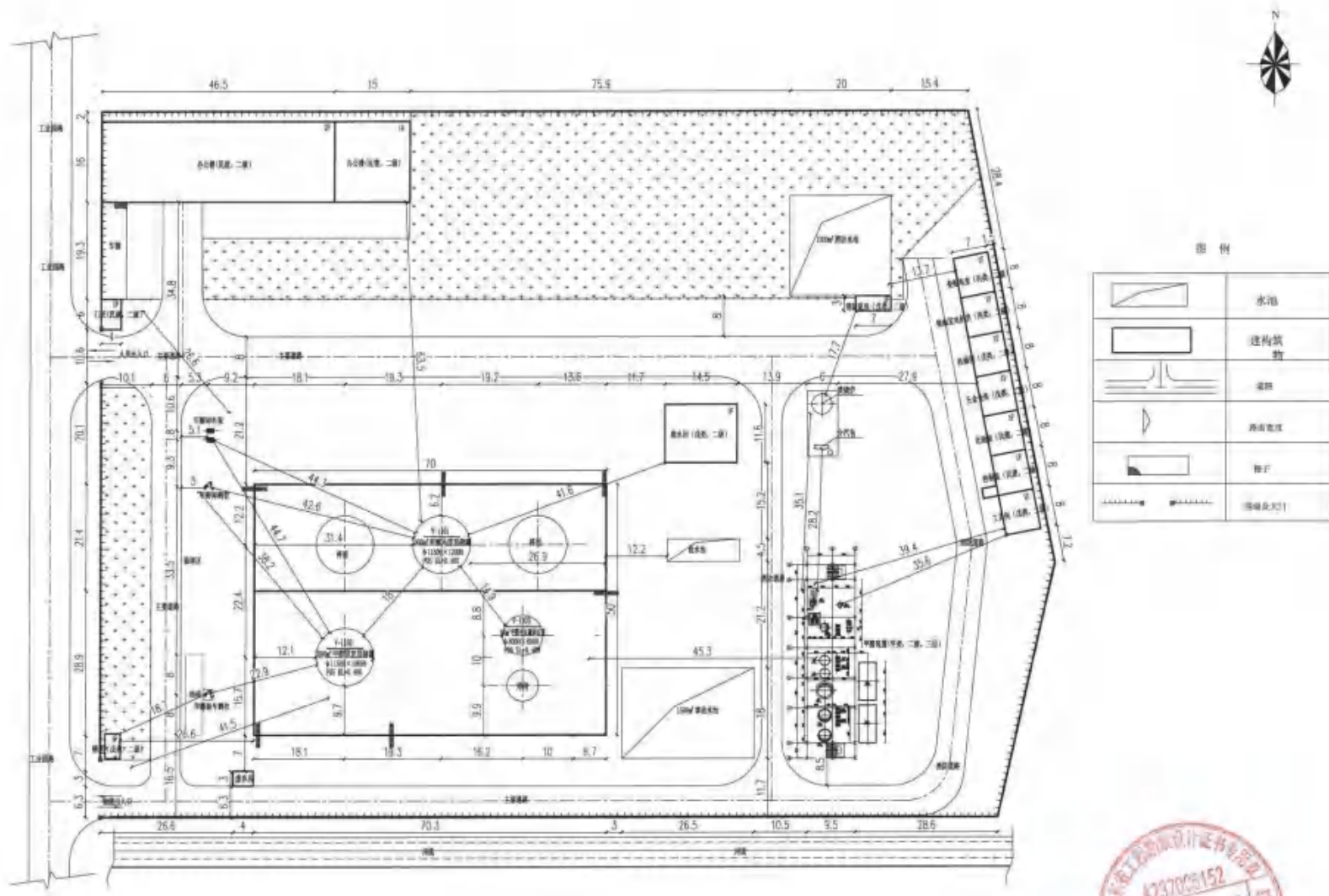


图2.2-1 平面布置图



### 3 地勘资料

#### 3.1 地质信息

##### 3.1.1 气候环境

菏泽市牡丹区地处中纬度,属于温带季风大陆性气候,冬冷夏热,四季分明。春季(3~5月)干旱多风,夏季(6~8月)炎热多雨,秋季(9~11月)天高气爽,冬季(12~2月)寒冷干燥。全年光照充足,热量丰富,温差较大,无霜期长,雨热匹配较好,雨热同季,适于各种作物生长。

全区历年平均气温 13.6°C,历年极端最高气温为 42.0°C,极端最低气温为-24°C;无霜期历年平均为 213 天。

全年日照时数历年平均为 2531.1 小时,日照百分率历年平均为 57%。

历年平均降水量为 645.5 毫米,降水量四季分配不均,具有春旱、夏涝、晚秋旱的规律。历年平均蒸发量为 1629.7 毫米,最大年蒸发量 2139.7 毫米,最小年蒸发量 1318.6 毫米。

全年主导风向为南风,历年平均出现频率为 11.85%,次主导风向为南南东风,出现频率为 9.66%,静风频率为 13.12%,年平均风速为 2.1m/s。

年平均气压 1011.0hpa;最大积雪厚度 140 毫米;历年平均相对湿度为 69%。历年平均地面温度为 15.5°C,极端最高地温 67.1°C,最低地温-19.9°C;最大冻土深度为 35 厘米。

##### 3.1.2 区域岩土工程条件

在勘察深度范围内，场地地层为第四系全新统（Q4）黄河冲积层，主要由粉土、粘性土等构成，从上至下可分为 10 个主层及 1 个亚层，分述如下：

①层杂填土(Q4ml)：杂色，松散，稍湿～湿，成分以砖块、石子等建筑垃圾为主，近期堆填，土质均匀性极差。

②层粉土(Q4al)：黄褐色～黄灰色，稍密～中密，湿～很湿，摇震反应迅速，无光泽反应，干强度低，韧性低，局部粘粒含量较高。该层具中等压缩性，土质均匀性较差。

②-1 层粉质粘土(Q4al)：褐黄色，软塑、局部流塑，中等韧性，中等干强度，稍有光泽。局部粉粒含量较高，该层具高压缩性，土质均匀性较差。

③层粉土(Q4al)：黄灰色～灰黄色、局部灰色，中密～密实，湿～很湿，摇震反应迅速，无光泽反应，干强度低，韧性低。该层具中等压缩性，土质均匀性稍差。

④层粉质粘土(Q4al)：灰色，软塑、局部可塑，中等韧性，中等

⑤层粉质粘土(Q4al)：褐灰色～黄褐色，可塑，中等韧性，中等干强度，稍有光泽。该层具中等压缩性，土质均匀性稍差。

⑥层粉土(Q4al)：褐灰色～黄灰色，中密～密实，湿，摇震反应迅速，无光泽反应，干强度低，韧性低，局部粘粒含量较高。该层具中等压缩性，土质均匀性较差。

⑦层粉质粘土(Q4al)：灰褐色～黄灰色，可塑～硬塑，中等韧性，中等干强度，稍有光泽，局部粉粒含量较高，偶含姜石。该层具中等

压缩性，土质均匀性较差。

⑧层粉质粘土(Q<sub>4al</sub>): 棕黄色~黄褐色，可塑~坚硬，中等韧性，中等干强度，稍有光泽，含姜石，局部富集，最大粒径达 3.0cm，局部夹粉土薄层（厚度小于 0.50m）。该层具中等压缩性，土质均匀性较差。

⑨层粉土(Q<sub>4al</sub>): 灰黄色~褐黄色，湿，密实，摇震反应迅速，无光泽反应，干强度低，韧性低，砂粒含量高。该层具中偏低压缩性，土质均匀性较差。

⑩层粉质粘土(Q<sub>4al</sub>): 黄棕色~黄褐色，硬塑、局部坚硬，中等韧性，中等干强度，稍有光泽，局部粉粒含量较高。该层具中等压缩性，土质均匀性较差。

### 3.2 水文地质信息

根据《菏泽春润化工有限公司 5 万吨/年甲醛、3 万吨/年甲缩醛项目环境影响报告书》“地下水影响分析”章节得知，地下水主要赋存于第四系和新近系松散岩类孔隙中，由于含水层埋藏和水力联系条件不同，可利用的主要为浅层地下淡水和深层地下淡水。

根据含水介质的岩性、埋藏条件、地下水动态及水化学特征，区域地下水自上而下划分为第四类松散岩类空隙水、碎屑类裂隙水和碳酸盐岩类裂隙岩溶水。

#### (1) 第四类松散岩类空隙水

##### ①浅层淡水

赋存于第四系全新统冲、湖积层中，埋深小于 50m，粉砂、粉土、

粉质粘土、粉细砂、中砂夹淤泥质土中孔隙水较发育。主要含水层为中细砂、细砂、粉砂层，沙层较松散，透水性好，受大气降水补给，水量较丰富。由于砂层与粉质粘土相互交错沉积，地下水多为潜水具承压性，井(孔)单位涌水量为  $100 \sim 300\text{m}^3/(\text{d} \cdot \text{m})$ ，水化学  $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{SO}_4\text{—Na} \cdot \text{Mg}$  型水，矿化度  $1 \sim 2\text{g/l}$ 。

### ②中深层咸水

位于浅层孔隙含水岩组下，埋深在  $50 \sim 80\text{m}$ ，赋存于第四系全新统底部中更新统冲、洪积层、细砂层中。因该层顶、底板及其间夹有多层较厚且连续分布的以粉质粘土为主的隔水层，该层水具有承压性，含水层岩性为粉细砂、细砂、粉砂、中砂，井(孔)单位涌水量小于  $30\text{m}^3/(\text{d} \cdot \text{m})$ ，水化学类型为  $\text{SO}_4\text{—Na} \cdot \text{Mg}$  型水，矿化度一般大于  $4\text{g/l}$ 。

### ③深层淡水

为水质较好的孔隙水，埋深大于  $80\text{m}$ ，含水层岩性主要为中粗、中、细及粉细砂，并有多层较厚且隔水性好的粘土所分离，有较强的承压性。单位涌水量一般为  $60 \sim 250\text{m}^3/(\text{d} \cdot \text{m})$ ，水化学类型多为  $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4\text{—Na} \cdot \text{Mg}$  型水，矿化度为  $2\text{g/l}$  左右。

### (2)碎屑岩类裂隙水

该类裂隙水主要赋存于二叠系—石炭系含煤地层和新近系地层中，埋深大于  $900\text{m}$ 。含水层粘性主要为泥岩、细砂岩、粉砂岩，杂色泥岩夹灰层和煤层，富水性差，裂隙不发育，单位涌水量为  $10\text{m}^3/(\text{d} \cdot \text{m})$ ，地下水化学类型为  $\text{SO}_4\text{—Ca} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Na}$  和  $\text{SO}_4\text{Cl—Ca} \cdot \text{Na}$  型，矿化度为  $1.7 \sim 2.3\text{g/l}$ 。

### (3) 碳酸盐岩类裂隙岩溶水

该类地下水赋存于奥陶系碳酸盐岩内，埋深在 900—1100m 之间。含水层岩性为灰岩夹白云质灰岩、白云岩，具有裂隙及小溶洞，单位涌水量为  $100\sim 200\text{m}^3/(\text{d}\cdot\text{m})$ ，说明奥灰具有较强的富水性，水化学类型为  $\text{SO}_4\text{—Ca}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Na}$  或  $\text{SO}_4\text{—Ca}\cdot\text{Mg}\cdot\text{Na}$  型，矿化度 1.0—1.3g/l。

#### 3.2.1 地下水补给、径流、排泄条件

该地区内地下水主要为松散岩类孔隙水。松散岩类孔隙水的补给、径流、排泄特征如下：

##### ① 浅层孔隙水(淡水)

浅层地下水补给来源主要有：大气降水入渗、河流侧渗和农田灌溉回渗。降水补给是平原区浅层地下水的重要补给来源，约占地下水总补给量的 82%。降水对地下水的补给量的大小与降水量的大小、包气带岩性和地下水水位埋深有关。河流对近岸地带浅层地下水的形成起着不可忽视的作用，河渠渗漏补给量约占总补给量的 6%，农田灌溉回渗量约占总补给量的 12%。浅层孔隙水的排泄主要有自然蒸发和人工开采。

##### ② 中深层孔隙水(咸水)

中层孔隙水承受西部境外的顺层补给，呈水平径流方式自西向东运移。

##### ③ 深层孔隙水(淡水)

深层孔隙水运动方式仍以水平径流为主，接受上游顺层补给，受黄河冲积物与山前堆积物迭交带的阻隔，促使承压孔隙水产生壅水，

并斜向东北侧，与平行东流之承压淡水汇聚后东流排泄出境。

### 3.2.2 浅层孔隙水水位动态

区域浅层孔隙水水位动态受大气降水入渗补给和引用地表水灌溉渗漏补给影响，年内随着大气降水的“少—多—少”分配规律，水位动态表现为“下降—陡升—下降”的变化趋势，春末夏初受大气降水的影响，水位呈现陡升缓降状态，一般5—7月份出现年最低水位，水位标高40—61m，但受7月中旬大量降水补给影响水位陡升，最高水位出现在雨季的7月—9月初，水位标高45—63m，水位年变幅大于2m。

### 3.2.3 深层淡水与浅层淡水水力联系

浅层淡水赋存于全新统地层。深层地下水为中、下更新统含水层组，顶界面埋深300米左右，根据菏泽市水利局资料，该层水与上部含水层之间未发现有水力联系。

## 3.3 周边地块用途

菏泽春润化工有限公司位于菏泽市牡丹区胡集镇工业项目集中区，通过天地图卫星影像图，结合现场踏勘、资料收集及人员访谈可知，周边地块主要用途为工业用地、农田、居民区。西侧邻菏泽市特别特模板有限公司，东侧为农田，南侧为胡集镇返乡创业园，北侧邻山东佳塑源环保科技有限公司。周边地块用途见图3.3-1。



图 3.3-1 周边地块用途

#### 4 企业生产及污染防治情况

##### 4.1 企业生产概况

通过资料收集、现场踏勘、人员访谈等方式搜集核实企业资料信息。资料收集清单见表 4.1-1。人员访谈照片见表 4.1-2。

表 4.1-1 资料清单见

调查内容		资料来源
地块现状及历史使用情况	用来辨识地块及其邻近区域的开发及活动状况的卫星照片	天地图、人员访谈，现场踏勘、环评报告书
	其他有助于评价地块污染的历史资料如平面图、地形图、水文图	
	地块利用变迁过程中的地块内建筑、设施变化情况	
相邻地块现状	相邻地块活动状况的卫星照片	天地图，人员访谈，现场踏勘
相关人员访谈资料	地块历史情况	企业工作人员

表 4.1-2 人员访谈照片



根据资料收集、现场踏勘、人员访谈等方式搜集到的企业资料信息：菏泽春润化工有限公司成立于 2010 年 11 月 22 日日，注册地址菏泽市牡丹区胡集镇工业项目集中区，厂区占地总面积 25000m<sup>2</sup>，用地性质为工业用地，西侧邻菏泽市特别特模板有限公司，东侧为农田，南侧为胡集镇返乡创业园，北侧邻山东佳塑源环保科技有限公司。厂区内厂房及各设施已全部进行硬化防渗，无地下槽罐，甲醇、甲醛为地上储罐，未发生过泄露；生产尾气经燃烧后 15m 高空排放。生产过程用水使用地下水和自来水，2021 年厂区开展了土壤和地下水环境调查监测。

企业产品方案见表 4.1-3 产品表。

表 4.1-3 企业产品表

序号	产品名称	设计产品产量	实际产品产量	类别
1	甲醛	50000t/a	50000t/a	主产品

企业原辅材料及能源消耗情况见表 4.1-4。



表 4.1-4 企业主要原辅材料消耗情况

序号	项目名称	单位	数量	状态
1	甲醇	t/a	25000	液体
2	压缩空气	t/a	9960	气体

#### 4.2 企业总平面布置

厂区整体布局分为主厂区和辅助区，其中主厂区南部设有一个出入口，主要包括生产区、仓储区、办公生活区、污水处理站等，各功能区分布情况为主厂区北部为办公生活区，东侧南部为污水处理站，东南侧为生产区，中间和西侧南部为原料罐区和成品罐区。主要设施为一个生产车间、三个原料罐和三个成品罐。项目组成情况见表4.2-1。

表4.2-1 现有项目组成一览表

项目	序号	工程组成	建设内容
主体工程	1	甲醛生产装置	设计生产能力为 5 万 t/a，一条生产线。
辅助工程	1	分析控制室	全厂生产装置自动化控制，建筑面积为 100m <sup>2</sup>
	2	办公楼	建筑面积为 500 m <sup>2</sup>
公用工程	1	新鲜水	项目拟打两眼深 50 米水井，总出水量为 60 m <sup>3</sup> /h
	2	循环水站	循环水池一个，为 150m <sup>3</sup>
	3	变配电站	500KVA 变压器一台，250KVA 变压器一台
	4	供热	尾气锅炉一台
	5	消防	消防水池一个，建筑面积为 1000 m <sup>3</sup>
环保工程	1	初期雨水及事故池	1100m <sup>3</sup> ，防渗
储运工程	1	罐区	建筑面积 2340 m <sup>2</sup> ，贮存产品及原料

#### 4.3 各重点场所、重点设施设备情况

### 4.3.1 甲醛工艺流程

甲醛工艺流程见图4.3-1。

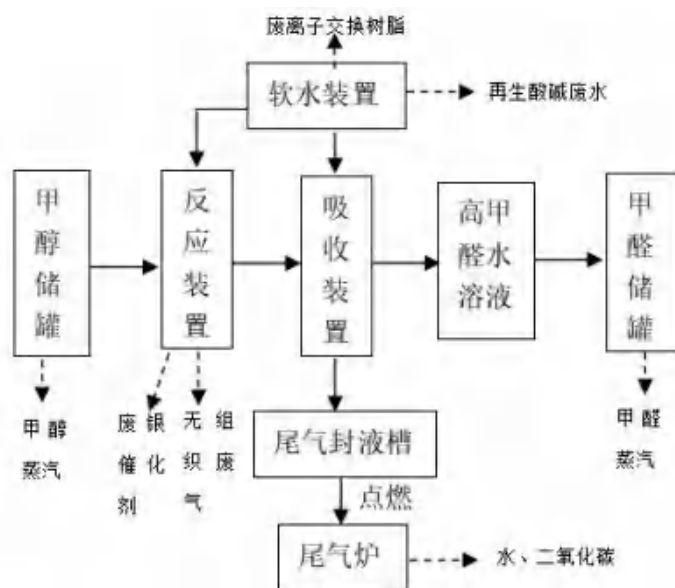


图 4.3-1 甲醛工艺流程及产污环节图

工艺具体情况如下：

工艺过程描述如下：

主要以甲醇为原料，首先以一定配比的甲醇和空气经过过热器进入氧化器，在催化剂作用下使甲醇脱氢成醛，再经冷却、冷凝由吸收塔吸收，制成浓度为 37% 的甲醛溶液成品。具体工艺流程为：

首先把甲醇中间罐中甲醇用泵打入蒸发器进行间接加热，罗茨风机送入新鲜空气进行鼓泡，形成甲醇气体和空气的二元混合气体，二元混合气体和氧化器来的蒸汽混合成三元气体进入过热器，在过热器内经蒸汽加热至 120℃ 左右后进入氧化反应室（氧化器），反应室经电打火加热至 300℃ 的热点位置（该放电过程持续几十秒，不足一分钟），由于主反应属于强烈放热反应，控制氧化室温度在 600℃ 左右，进入氧化室甲醇气体在银触媒催化作用下发生甲醇氧化脱氢反应生

成甲醛气体。产生的高温甲醛气体在氧化器过热段与软化水换热产生蒸汽，供生产系统用气。氧化器换热段与热水槽泵入的低温水继续换热，低温水换热后进入热水槽供蒸发器用，甲醛气体温度降至 70~80℃，进入第一吸收塔。甲醛蒸汽自下而上进入吸收塔，系统液体从吸收塔自上而下喷淋而下，与甲醛气体在填料层混合，甲醛气溶于水形成甲醛液体从塔底排出，多余的未溶解的甲醛气体进入第二吸收塔与系统水混合后生成稀甲醛液体，第二吸收塔塔底稀甲醛液体返回第一吸收塔继续溶入甲醛气体，反复循环达到要求浓度后，从第一吸收塔塔底排入甲醛罐待运。第一、二吸收塔甲醛液体先泵入冷却器，降温后再进入第一、二吸收塔。第二吸收塔顶部未被吸收的气体称为尾气。尾气中含有氢气、氮气、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>OH、CH<sub>4</sub> 等成分。尾气送至尾气处理器作为燃料使用，经完全燃烧后排入大气中。

甲醛生产中，甲醇的转化率为 97.7%。

#### 4.3.3 产污环节分析及防治措施

分析项目的生产工艺和产污流程，确定厂内可能造成土壤和地下水污染的主要污染物包括废气、废水、固体废物。

##### (1) 废气

项目废气主要为储罐废气和吸收塔尾气燃烧废气。

甲醛生产排放的废气主要为生产装置无组织排放气体和尾气处理器处理后排空的有组织排放烟气，原料储存过程中会产生无组织排放气。

项目生产甲醇氧化过程第二吸收塔顶部产生大量的工艺尾气，经

尾气处理器处理后，产生的热量回用于蒸发器、混合器等生产单元，尾气处理器燃烧前后的气体成分如下表 4.3-1 所示。排气筒高度 15 米，排气筒内径 0.33 米。

表 4.3-1 尾气燃烧前后成分一览表 (%)

尾气成份	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH
燃烧前	74.72	18	3.5	0.2	0.2	0.2	2.98	0.10	0.10
燃烧后	81.17	0	4.1	0	0.73	0	14	0	0

原料、成品储罐无组织气体排放源为储罐的大呼吸和小呼吸，无组织排放气体为甲醇和甲醛。甲醛生产装置区无组织排放的气体主要有甲醇、甲醛。

项目在储运过程中由于物料的挥发性，会发生甲醇、甲醛等的无组织散失，排放点为储罐和物料卸料过程中。

## (2) 废水

甲醛生产装置在正常生产过程中无工艺废水产生，项目产生的循环冷却水及生活污水。

①生活污水：项目生活污水包括公司食堂、宿舍和办公区等的排水，废水排放量 2.0m<sup>3</sup>/d，由厂内污水处理装置处理后回用于厂区道路清扫、消防和绿化等。

②循环冷却排污水：回用于生产装置。

## (3) 固体废物

企业产生的固体废物主要是失活的银催化剂；少量生活垃圾等，废催化剂不再厂区储存，使用完毕由供应商回收。废离子交换树脂由

厂家回收。此外生活办公区还有产生少量的生活垃圾。主要产污环节及防治措施一览表见表 4.3-1。

表 4.3-1 主要产污环节及防治措施

类别	来源	主要污染物	去向
废水	生活污水	CODcr、氨氮	用于厂区绿化
	冷却循环水	CODcr	回用于生产
废气	吸收塔排出的尾气甲醛、甲醇、O <sub>2</sub> 等	CO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> O、NO <sub>x</sub> 、SO <sub>2</sub> 及少量的甲醛和甲醇	进入尾气燃烧器充分燃烧，燃烧后经 15m 高排气筒排入大气。
固体废物	生产车间	废银催化剂	厂家回收
	纯水制备	废离子交换树脂	
	生活	生活垃圾	交环卫部门集中处理

#### 4.4 各设施涉及的有毒有害物质清单

##### 4.3.1 重点设备情况

根据《重点监管单位土壤污染隐患排查指南（试行）》等相关技术规范的要求以及《菏泽春润化工有限公司土壤污染隐患排查报告》，菏泽春润化工有限公司司潜在土壤污染隐患的重点场所或重点设施设备见下表。重点关注区域包括：生产装置、物料罐区等。潜在土壤污染隐患的重点场所或者重点设施设备见表4.3.-1。

表4.3.1-1潜在土壤污染隐患的重点场所或者重点设施设备

序号	涉及工业活动	类型	重点场所或者重点设施设备	数量	关注污染因子
1	原辅材料储罐区	罐区	甲醇储罐	3个	甲醇

2	生产车间	生产车间	生产装置	1 个	甲醇、甲醛
3	废气处理区	废气处理区	废气处理区	1 个	pH、甲醇、甲醛、CO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> O、NO <sub>x</sub> 、SO <sub>2</sub>
4	成品罐区	罐区	甲醛储罐	3 个	甲醛
5	事故水池	处理区	事故应急收集池	1 座	pH、甲醇、甲醛

#### 4.3.2 重点设备涉及的有毒有害物质

“有毒有害物质”是指对公众健康、生态环境有危害和不良影响的物质，包含天然有毒有害物质和人工合成有毒有害物质。《工矿用地土壤环境管理办法（试行）》明确“有毒有害物质”指下列物质。

（1）列入《中华人民共和国水污染防治法》规定的有毒有害水污染物名录的污染物。

（2）列入《中华人民共和国大气污染防治法》规定的有毒有害大气污染物名录的污染物。

（3）《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》规定的危险废物。

（4）国家和地方建设用地土壤污染风险管控标准管控的污染物（包含 GB36600 规定的 85 个项目等）。

（5）列入优先控制化学品名录内的物质（第一批优先控制化学品名录）

(6)其他根据国家法律有关规定应当纳入有毒有害物质管理的物质。

根据对照发现，企业涉及的有毒有害物质生产过程产生的危险废物，具体见下表 4.3.2- 2。

表 4.3.2-2 企业涉及的有毒有害物质

编号	名称	产生环节	组成	处理措施
1	甲醛	产品罐	甲醛、甲醇	罐区密闭存放
2	甲醇	原料罐		
3	废催化剂	生产过程	银	厂家回收

## 5 重点监测单元识别与分类

### 5.1 重点单元情况

根据《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》（试行）规定，根据各区域及设施信息、污染物及其迁移途径等，识别企业内部存在土壤或地下水污染隐患的重点设施。

识别过程需关注下列设施：

- a) 涉及有毒有害物质的生产设施；
- b) 涉及有毒有害物质的原辅材料、产品、固体废物等的堆存、储放、转运设施；
- c) 贮存或运输有毒有害物质的各类罐槽、管线；
- d) 三废（废气、废水、固体废物）处理处置或排放区；
- e) 其他涉及有毒有害物质的设施。

## 5.2 识别/分类结果及原因

根据《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》(试行)规定,结合《重点监管单位土壤污染隐患排查指南(试行)》等相关技术规范的要求排查企业内有潜在土壤污染隐患的重点场所及重点实施设备,将其可能通过渗透、流失、扬散等途径导致土壤或地下水污染的场所或设施设备识别为重点监测单元,开展土壤和地下水监测工作。

重点场所或重点设施设备分布较密集的区域可统一划分为一个重点监测单元,每个重点监测单元原则上面积不大于 6400m<sup>2</sup>。

由于企业生产性质,为防止造成二次污染,本次布点均在厂区靠近重点区域绿化带无硬化地面。

### 5.1.2 污染物潜在迁移途径

根据水文地质资料和现场踏勘等工作分析,本场地土壤若存在污染物,其污染扩散途径包括为:

(1) 污染物垂直向下迁移:落地的污染物在外部降雨或自身重力垂直向下迁移,在迁移过程中吸附在土壤介质表面或溶解于降水进而影响土壤。

(2) 污染物水平迁移:落地污染物随雨水、风力等的水平迁移扩散。随雨水等地表径流扩散主要和场地地形有关,从场地地势高部分向地势低处扩散。

(3) 污染物地下迁移:污染物渗透进入地下,随地下水径流向下游迁移,影响土壤。具体情况如下:

表5.1-1各功能区情况表



重点区域	名称	面积(m <sup>2</sup> )	备注
原辅材料储罐区	罐区	1747	原料为液体，储罐为地上储罐，储存、装卸过程中可能存在“跑、冒、滴、漏”，易造成土壤和地下水污染，故识别为优先布点区域。
生产车间	生产区	630	原料和产品均为液体，生产过程可能存在“跑、冒、滴、漏”，易造成土壤和地下水污染。
废气处理区	废气治理区	290	废气处理装置区燃烧之后的废气存在少量残余的甲醛、甲醇尾气，经过沉降可能造成土壤和地下水污染。
成品罐区	罐区	1147	产品为液体，储罐为地上储罐，储存、装卸过程中可能存在“跑、冒、滴、漏”，易造成土壤和地下水污染，故识别为优先布点区域。
事故水池	处理区	500	地下池体（深度 2.5m）易造成土壤和地下水的污染，故列为重点设监测单元露风险，故识别为优先布点区域

### 5.3 关注污染物

综上所述，本地块共识别出重点设施 5 个，各重点设施关注污染物及其潜在迁移途径见表 5.3-1，各重点设施实际情况见表 5.3-2 所示，各重点设施分布情况见图 5.3-1 所示。

表5.3-1关注污染物和污染物的潜在迁移途径

序号	重点设施	关注污染物	污染物潜在迁移途径
1	原辅材料储罐区	甲醇	泄漏、渗漏
2	生产车间	甲醇、甲醛	泄漏、渗漏
3	废气处理区	pH、甲醇、甲醛、CO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> O、NO <sub>x</sub> 、SO <sub>2</sub>	沉降
4	成品罐区	甲醛	泄漏、渗漏
5	事故水池	pH、甲醇、甲醛	泄漏、渗漏

表5.3-2 各重点设监测单元涉及特征污染物及其潜在迁移途径

序号	重点监测单元	单元类别	重点设施	识别依据	特征污染物
1	原辅材料储罐区	一类单元	原料储罐	经现场踏勘发现储罐为单层铁皮材质，设置阴极保护系统区，地面硬化措施完好，在长期生产过程中设施的泄露、遗撒易造成周边土壤和地下水污染，潜在风险较大，因此被列为重点设监测单元	甲醇
2	生产车间	二类单元	生产装置	经现场踏勘发现地面硬化措施完好，但生产过程中可能存在跑冒滴漏，易造成周边土壤和地下水污染，潜在风险较大，因此被列为重点设监测单元	甲醇、甲醛
3	废气处理区	二类单元	废气处理区	废气处理区燃烧尾气可能通过大气沉降，造成土壤和地下水的污染	pH、甲醇、甲醛、CO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> O、NO <sub>x</sub> 、SO <sub>2</sub>
4	成品罐区	一类单元	成品罐区	经现场踏勘发现储罐为单层铁皮材质，设置阴极保护系统区，地面硬化措施完好，在长期生产过程中设施的泄露、遗撒易造成周边土壤和地下水污染，潜在风险较大，因此被列为重点设监测单元	甲醛
5	事故水池	一类单元	事故应急收集池	是地下池体（深度 2.5m），可能存在渗漏风险对地下水和土壤造成污染,列为重点设监测单元	甲醛、甲醇



生产车间



尾气处理区



甲醛罐区



甲醇罐区

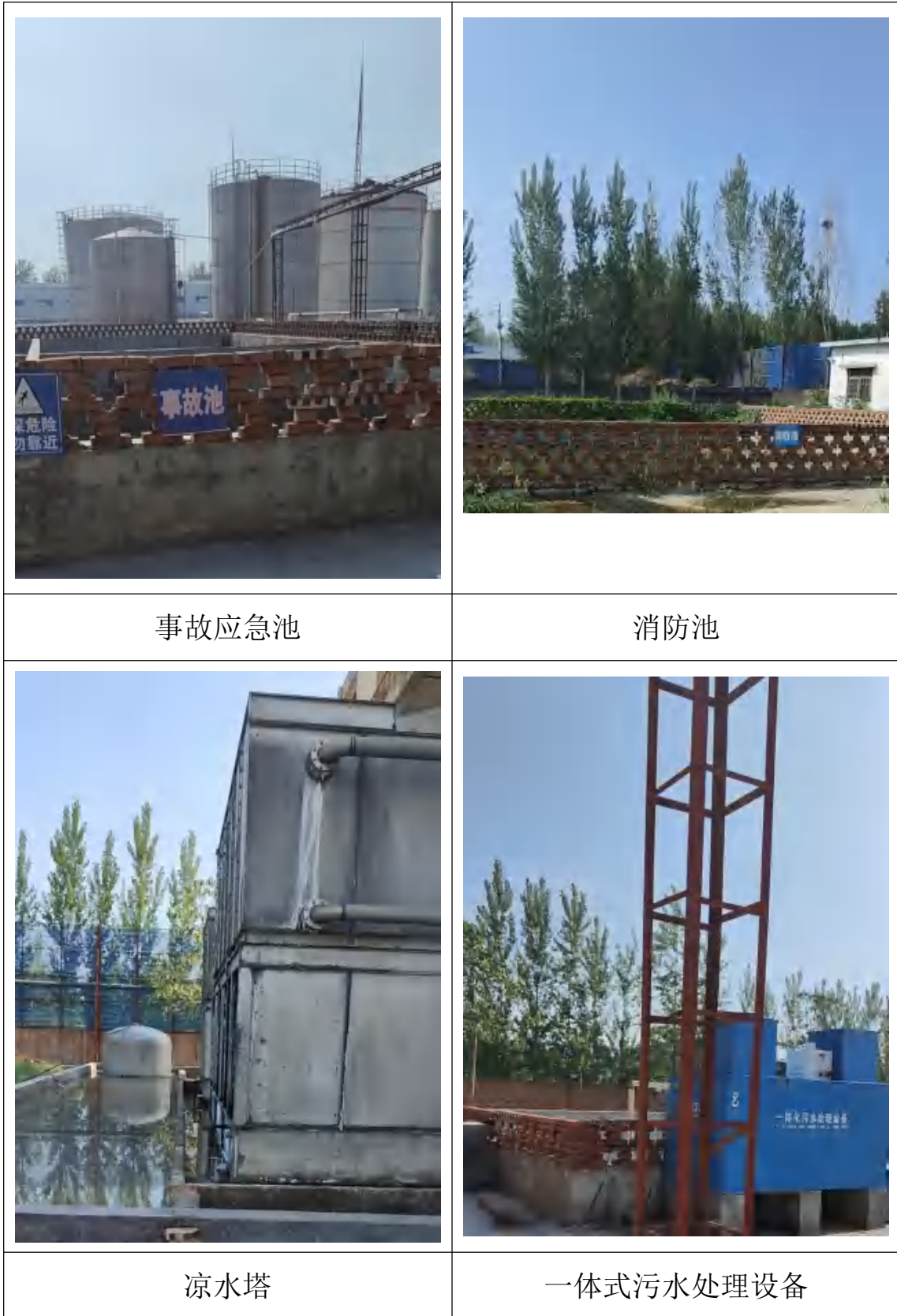


图5.3-1 重点设施分布情况

## 6 监测点位布设方案

### 6.1 点位布设原则

根据《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》(试行)的布点原则：（1）监测点位的布设应遵循不影响企业正常生产且不造成安全隐患与二次污染的原则；（2）监测点位应尽量接近重点单元内存在土壤污染隐患的重点设施设备，重点设施设备，重点场所或重点设施设备占地面积较大时，应尽量接近该场所或设施设备内最有可能受到污染渗漏、流失、扬散等途径影响的隐患点；（3）根据地勘资料，目标采样层无土壤可采或地下水埋藏条件不适宜采样的区域，可不进行相应监测，单应在监测报告中提供地勘资料并予说明。企业或邻近区域内现有的地下水监测井，如果符合本指南要求，可以作为地下水对照点或污染物监测井。

#### 1.土壤监测点

##### （1）一类单元

一类单元涉及的每个隐蔽性重点设施设备周边原则上均应布设至少1个深层土壤监测点，单元内部或周边还应布设至少1个表层土壤监测点。

##### （2）二类单元

每个二类单元内部或者周边原则上均应布设至少1个表层土壤监测点，具体位置及数量可根据单元大小或单元内重点场所或重点设施设备的数量及分布等实际情况适当调整。监测点原则上应布设在土壤

裸露处，并兼顾考虑设置在雨水易汇流和聚集的区域，污染途径包含扬散的单元还应结合污染物主要沉降位置确定点位。

### （3）采样深度

深层土壤监测点采样深度应低于其对应的隐蔽性重点设施设备底部与地面接触面。

表层土壤监测点采样深度应为0~0.5m。

## 2.地下水监测井

### （1）对照点

企业原则上应布设至少1个地下水对照点。对照点布设在企业用地地下水流向上游处，与污染物监测井设置在同一含水层，并应尽量保证不受自行监测企业生产过程影响。

### （2）监测井位置及数量

每个重点单元对应的地下水监测井不应少于1个。每个企业地下水监测井（含对照点）总数原则上不应少于3个，且尽量避免在同一直线上。

应根据重点单元内重点场所或重点设施设备的数量及分布确定该单元单元对应地下水监测井的位置和数量，监测井应布设在污染物运移路径的下游方向，原则上井的位置和数量应能捕捉到该单元内所有重点场所或重点设施设备可能产生的地下水污染。

### （3）采样深度

自行监测原则上只调查潜水。涉及地下水取水的企业应考虑增加取水层监测。

基于污染程度及重点设监测单元空间分布，结合实施可行性。根据本地块各疑似污染区特征污染物种类及布点原则，通过重点场所或重点设施设备分布较密集的区域可统一划分为一个重点监测单元，将本地块内4个重点设监测单元合并成以下3大类别的污染区域：

基于第一阶段场地环境调查（资料搜集、现场踏勘和现场访谈）结果，按照《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》(试行)的布点原则进行布点，本次自行监测总共布设3个土壤监测点位（包含2个土壤深层土壤）、3个地下水监测点位（包1个对照点），土壤和地下水具体布点位置分布见图6.1-1。



图6.1-1 土壤和地下水监测点位设置平面图



布点位置描述见表6.1-1。

表 6.1-1 土壤监测点位布设原因

监测点位	布点区域	布点原因
S1	罐区东南侧	原料和产品为液体，储罐为地上储罐，储存、装卸过程中可能存在“跑、冒、滴、漏”，易造成土壤和地下水污染，故识别为优先布点区域。
S2	生产车间东南侧	原料和产品均为液体，生产过程可能存在“跑、冒、滴、漏”，易造成土壤和地下水污染。地下池体（深度 2.5m）易通过渗漏污染土壤和地下水。故识别为重点布点区域。因生产车间和事故水池中间全部硬化，无法布设点位，故将点位合并至生产车间东南侧（厂区下游）位置。
S3	废气处理区东侧	废气处理装置区燃烧之后的废气存在少量残余的甲醛、甲醇尾气，经过沉降可能造成土壤和地下水污染。故识别为优先布点区域

表 6.1-2 地下水监测点位布设原因

监测点位	布点区域	布点原因
D1	对照点地下水上游	对照点 地下水上游区域。
D2	生产车间东南侧	生产过程和原料装卸过程可能发生“跑、冒、滴、漏”对地下水造成污染。因生产车间和事故水池中间全部硬化，无法布设点位，故将点位合并至生产车间东南侧（厂区下游）位置。
D3	废气处理区东侧	废气处理装置区燃烧之后的废气存在少量残余的甲醛、甲醇尾气，经过沉降可能造成土壤和地下水污染可能发生“跑、冒、滴、漏”对地下水造成污染。

## 6.2 各点位分析测试项目

按照《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》(试行)的要求，初次监测应考虑对GB 36600-2018列举的所有基本项目（45项：砷、

镉、铜、镍、铅、铬（六价）、汞、四氯化碳、氯甲烷、氯仿、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烯、顺式-1,2-二氯乙烯、反式-1,2-二氯乙烯、二氯甲烷、1,2-二氯丙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷、三氯乙烯、氯苯、苯、氯乙烯、1,4-二氯苯、1,2-二氯苯、乙苯、苯乙烯、甲苯、间+对二甲苯、邻二甲苯、硝基苯、苯胺、苯并（a）蒽、苯并（a）芘、苯并（b）荧蒽、苯并（k）荧蒽、蒽、2-氯酚、二苯并（a,h）蒽、茚并（1,2,3-cd）芘、萘）、GB/T 14848-2017列举的所有常规指标（35项色、嗅和味、浑浊度、肉眼可见物、pH、总硬度(以CaCO<sub>3</sub>计)、溶解性总固体、硫酸盐、氯化物、铁、锰、铜、锌、铝、挥发性酚类、阴离子表面活性剂、耗氧量（COD<sub>Mn</sub>法，以O<sub>2</sub>计）、氨氮(以N计)、硫化物、钠、亚硝酸盐(以N计)、硝酸盐(以N计)、氰化物、氟化物、碘化物、汞、砷、硒、镉、铬(六价)、铅、三氯甲烷、四氯化碳、苯、甲苯）以及企业涉及的所有关注污染物进行分析测试。

企业涉及的关注污染物包括：

- 1) 企业环境影响评价文件及其批复中确定的土壤和地下水特征因子；
- 2) 企业所属行业排放标准中涉及的可能对土壤或地下水产生影响的污染物；
- 3) 企业生产工艺涉及的其他土壤和地下水污染物。

按照指南要求，企业土壤和地下水检测指标确定见表6.1-3。土壤和地下水检测项目及分析方法见表6.1-4。

表6.1-3 土壤和地下水检测指标确定表

企业识别特征污染物	最终检测项目
pH、甲醛、甲醇	土壤：GB36600表1中的45项、pH值、甲醛
	地下水：GB/T14848-2017 表1中的35项、甲醇、 甲醛
备注：土壤中甲醇无检测标准。	

表 6.1-4 土壤和地下水检测项目及分析方法

序号	检测项目	检测分析方法	检测依据	方法检出限或最低检出浓度
土壤				
1	汞	土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解原子荧光法	HJ 680-2013	0.002mg/kg
2	铅	土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法	HJ 491-2019	10mg/kg
3	铜	土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法	HJ 491-2019	1mg/kg
4	镉	土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	GB/T 17141-1997	0.01mg/kg
5	铬（六价）	土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法	HJ 1082-2019	0.5mg/kg
6	镍	土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法	HJ 491-2019	3mg/kg
7	砷	土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解原子荧光法	HJ 680-2013	0.01mg/kg
8	四氯化碳	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	HJ 605-2011	1.3μg/kg
9	氯仿	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	HJ 605-2011	1.1μg/kg
10	氯甲烷	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	HJ 605-2011	1.0μg/kg
11	1, 1-二氯乙烷	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	HJ 605-2011	1.2μg/kg

序号	检测项目	检测分析方法	检测依据	方法检出限 或最低检出 浓度
12	1, 2-二氯乙烷	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	HJ 605-2011	1.3µg/kg
13	1, 1-二氯乙烯	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	HJ 605-2011	1.0µg/kg
14	顺-1, 2-二氯乙烯	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	HJ 605-2011	1.3µg/kg
15	反-1, 2-二氯乙烯	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	HJ 605-2011	1.4µg/kg
16	二氯甲烷	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	HJ 605-2011	1.5µg/kg
17	1, 2-二氯丙烷	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	HJ 605-2011	1.1µg/kg
18	1, 1, 1, 2-四氯乙烷	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	HJ 605-2011	1.2µg/kg
19	1, 1, 2, 2-四氯乙烷	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	HJ 605-2011	1.2µg/kg
20	四氯乙烯	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	HJ 605-2011	1.4µg/kg
21	1, 1, 1-三氯乙烷	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	HJ 605-2011	1.3µg/kg
22	1, 1, 2-三氯乙烷	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	HJ 605-2011	1.2µg/kg
23	三氯乙烯	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	HJ 605-2011	1.2µg/kg
24	1, 2, 3-三氯丙烷	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	HJ 605-2011	1.2µg/kg
25	氯乙烯	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	HJ 605-2011	1.0µg/kg
26	苯	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	HJ 605-2011	1.9µg/kg
27	氯苯	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	HJ 605-2011	1.2µg/kg
28	1, 2-二氯苯	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	HJ 605-2011	1.5µg/kg
29	1, 4-二氯苯	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	HJ 605-2011	1.5µg/kg
30	乙苯	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	HJ 605-2011	1.2µg/kg
31	苯乙烯	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	HJ 605-2011	1.1µg/kg

序号	检测项目	检测分析方法	检测依据	方法检出限或最低检出浓度
32	甲苯	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	HJ 605-2011	1.3µg/kg
33	间, 对-二甲苯	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	HJ 605-2011	1.2µg/kg
34	邻-二甲苯	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	HJ 605-2011	1.2µg/kg
35	硝基苯	土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法	HJ 834-2017	0.09mg/kg
36	苯胺	土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法	HJ 834-2017	0.1mg/kg
37	2-氯酚	土壤和沉积物 半挥发性有机物的测定 气相色谱-质谱法	HJ 834-2017	0.06mg/kg
38	萘	土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法	HJ 784-2016	0.3µg/kg
39	苯并[a]蒽	土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法	HJ 784-2016	0.3µg/kg
40	蒽	土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法	HJ 784-2016	0.3µg/kg
41	苯并[b]荧蒽	土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法	HJ 784-2016	0.5µg/kg
42	苯并[k]荧蒽	土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法	HJ 784-2016	0.4µg/kg
43	苯并[a]芘	土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法	HJ 784-2016	0.4µg/kg
44	二苯并[a, h]蒽	土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法	HJ 784-2016	0.5µg/kg
45	茚并[1, 2, 3-cd]芘	土壤和沉积物 多环芳烃的测定 高效液相色谱法	HJ 784-2016	0.5µg/kg
46	pH 值	土壤 pH 的测定 电位法	HJ 962-2018	/
47	甲醛	土壤和沉积物醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 997-2018	0.02mg/kg
地下水				
1	色	生活饮用水标准检验方法感官性状和物理指标 1 色度 1.1 铂-钴标准比色法	GB/T 5750.4-2006	5 度
2	嗅和味	生活饮用水标准检验方法 嗅气和尝味法	GB/T 5750.4-2006	/
3	浑浊度	水质 浊度的测定 浊度计法	HJ 1075-2019	0.3NTU

序号	检测项目	检测分析方法	检测依据	方法检出限或最低检出浓度
4	肉眼可见物	生活饮用水标准检验方法 直接观察法	GB/T 5750.4-2006	/
5	pH 值	水质 pH 值的测定 电极法	HJ 1147-2020	/
6	总硬度 (以 CaCO <sub>3</sub> 计)	水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法	GB/T 7477-1987	5.00mg/L
7	溶解性总固体	生活饮用水标准检验方法感官性状和物理指标 8 溶解性总固体 8.1 称量法	GB/T 5750.4-2006	/
8	硫酸盐	水质 无机阴离子 (F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) 的测定 离子色谱法	HJ 84-2016	0.018mg/L
9	氯化物	水质 无机阴离子 (F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) 的测定 离子色谱法	HJ 84-2016	0.007mg/L
10	铁	水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11911-1989	0.03mg/L
11	锰	水质 铁、锰的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11911-1989	0.01mg/L
12	铜	水质铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475-1987	1μg/L
13	锌	水质铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475-1987	0.05mg/L
14	铝	生活饮用水标准检验方法 金属指标 1.3 无火焰原子吸收分光光度法	GB/T 5750.6-2006	10μg/L
15	挥发性酚类 (以苯酚计)	水质 挥发酚的测定 4-氨基安替吡啉三氯甲烷萃取分光光度法	HJ 503-2009	0.0003mg/L
16	阴离子表面活性剂	水质 阴离子表面活性剂的测定 亚甲蓝分光光度法	GB/T 7494-1987	0.05mg/L
17	耗氧量 (COD <sub>Mn</sub> 法, 以 O <sub>2</sub> 计)	水质 高锰酸盐指数的测定 酸性高锰酸钾滴定法	GB/T 11892-1989	0.5mg/L
18	氨氮(以 N 计)	水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法	HJ 535-2009	0.025mg/L
19	硫化物	水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法	GB/T 16489-1996	0.005mg/L
20	钠	水质 钾和钠的测定 火焰原子吸收分光光度法	GB/T 11904-1989	0.01mg/L

序号	检测项目	检测分析方法	检测依据	方法检出限或最低检出浓度
21	总大肠菌群	生活饮用水标准检验方法 微生物指标 2.1 多管发酵法	GB/T 5750.12-2006	/
22	菌落总数	生活饮用水标准检验方法 微生物指 标 1.1 平皿计数法	GB/T 5750.12-2006	/
23	亚硝酸盐 (以 N 计)	生活饮用水标准检验方法 无机非金属 指标 10 亚硝酸盐氮 10.1 重氮偶合 分光光度法	GB/T 5750.5-2006	0.001mg/L
24	硝酸盐 (以 N 计)	水质 无机阴离子 (F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、 Br <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) 的 测定 离子色谱法	HJ 84-2016	0.004mg/L
25	氰化物	生活饮用水标准检验方法 无机非金属 指标 4 氰化物 4.1 异烟酸-吡唑酮 分光光度法	GB/T 5750.5-2006	0.002mg/L
26	氟化物	水质 无机阴离子 (F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、 Br <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) 的 测定 离子色谱法	HJ 84-2016	0.006mg/L
27	碘化物	生活饮用水标准检验方法 无机非金属 指标 11.3 高浓度碘化物容量法	GB/T 5750.5-2006	0.025mg/L
28	汞	水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原 子荧光法	HJ 694-2014	0.04μg/L
29	砷	水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原 子荧光法	HJ 694-2014	0.3μg/L
30	硒	水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原 子荧光法	HJ 694-2014	0.4μg/L
31	镉	水质铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475-1987	1μg/L
32	铬(六价)	生活饮用水标准检验方法金属指标 10 铬 (六价) 二苯碳酰二肼分光光 度法	GB/T 5750.6-2006	0.004mg/L
33	铅	水质铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475-1987	10μg/L
34	三氯甲烷	水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法	HJ 639-2012	1.4μg/L
35	四氯化碳	水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法	HJ 639-2012	1.5μg/L
36	苯	水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法	HJ 639-2012	1.4μg/L
37	甲苯	水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法	HJ 639-2012	1.4μg/L

序号	检测项目	检测分析方法	检测依据	方法检出限或最低检出浓度
38	甲醇	水质甲醇和丙酮的测定顶空/气相色谱法	HJ 895-2017	0.8mg/L
39	甲醛	水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法	HJ 601-2011	0.05mg/L

### 6.3 各点位布设依据、监测指标、监测频次及点位深度

根据《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》（试行）（HJ 1209—2021）规定：自行监测的最低监测频次依据表 6.3-1 执行。初次监测原则上应包括所有监测对象及点位。

表6.3-1 各点位布设依据、监测指标、监测频次及点位深度

点位编号	点位位置	布设依据	点位深度	监测频次	监测指标
S1	罐区东南侧	原料和产品为液体，储罐为地上储罐，储存、装卸过程中可能存在“跑、冒、滴、漏”。	0-0.5m		
S2	生产车间东南侧	原料和产品均为液体，生产过程可能存在“跑、冒、滴、漏”，易造成土壤和地下水污染。地下池体（深度2.5m）易通过渗漏污染土壤和地下水。因生产车间和事故水池中间全部硬化，无法布设点位，故将点位合并至生产车间东南侧（厂区下	0-3.0m	1次/天； 监测1天	GB36600表1中的45项、pH值、甲醛



		游) 位置。			
S3	废气处理区东侧	废气处理装置区燃烧之后的废气存在少量残余的甲醛、甲醇尾气, 经过沉降可能造成土壤和地下水污染。	0-0.5m		
D1	对照点地下水上游	对照点 地下水上游区域。	20m	1 次/天; 监测 1 天	GB/T14848-2017 表 1 中的 35 项、甲醇、甲醛
D2	生产车间东南侧	生产过程和原料装卸过程可能发生“跑、冒、滴、漏”对地下水造成污染。因生产车间和事故水池中间全部硬化, 无法布设点位, 故将点位合并至生产车间东南侧(厂区下游)位置。	20m		
D3	废气处理区东侧	废气处理装置区燃烧之后的废气存在少量残余的甲醛、甲醇尾气, 经过沉降可能造成土壤和地下水污染可能发生“跑、冒、滴、漏”对地下水造成污染。	20m		

表6.3-2 自行监测的最低监测频次

监测对象		监测频次	
		表层土壤点位 (0~0.5m)	深层土壤点位 (1m以下)
土壤	土壤一般监测	1次/年	1次/3年
地下水		1次/半年	

## 7 样品采集、保存、流转与制备

## 7.1 现场采样位置、数量和深度

根据布点技术规定，本地块共有5个布点区域，其中一类单元为2个，共布设土壤采样点3个（含2个深层土壤点），地下水采样点3个（含1个上游对照点）。

根据《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》（试行）规定，土壤监测以监测区域内表层土壤（0~0.5m处）为重点采样层，开展采样工作，采样深度应扣除地表非土壤硬化层厚度。

通过现场探勘和人员访谈，厂区内最深地下池体深度为2.5m，初步确定本次深层土壤采样点位钻探深度为3.0m，至粉质土层。柱状土计划采集3个不同深度的土壤样品，分别为：（1）埋深0-50cm范围内的表层土壤；（2）初见水位采集土壤样品；（3）在稳定水位线以下采集土壤样品。每50cm深度进行土壤样品的PID和XRF快速筛查，尤其关注土壤变层位置的快筛结果，综合取舍判断，若发现污染痕迹较重的点，适当增加采集的土壤样品数量，并根据土层情况对采样深度进行实时调整。

各土壤点位采样深度及频次见表7.1-1。

表 7.1-1 地块地层信息

序号	土层性质	厚度（m）	层底埋深（m）
1	杂填土	0.40~0.90	0.40~0.90
2	粘土	1.00~2.10	1.90~2.60
3	粉土	2.50~3.40	4.90~5.80
4	粘土	2.30~3.40	7.80~8.60
5	粉质粘土	5.40~6.60	13.80~14.60

根据技术指南的要求土壤样品采集深度原则上包括：① 0~0.2 m

处表层土壤；②钻探过程发现存在污染痕迹或现场便携检测设备读数相对较高的位置；③钻探至地下水位时，水位线附近 50 cm 范围内和地下水含水层中；④土层特性垂向变异较大、地层较厚或存在明显杂填区域时，可适当增加采样点。

根据该地块地下水埋深，初步确定本次土壤采样点位钻探深度为 2.0m，至粉土层。柱状土计划采集 3 个不同深度的土壤样品，分别为：

（1）埋深 0-50cm 范围内的表层土壤；（2）初见水位 50cm 范围毛管带内采集；（3）在水位线以下的饱和带采集至少 1 份土壤样品。每 50cm 深度进行土壤样品的 PID 和 XRF 快速筛查，尤其关注土壤变层位置的快筛结果，综合取舍判断，若发现污染痕迹较重的点，适当增加采集的土壤样品数量，并根据土层情况对采样深度进行实时调整。

各土壤点位采样深度及频次见表7.1-2。

表7.1-2 各土壤点位采样深度及频次

类型	编号	布点位置	采样深度	监测频次
土壤	S1	罐区南侧	0-0.5m	1 次/天； 监测 1 天
	S2	生产车间东南侧	0-3.0m	
	S3	废气处理区东侧	0-0.5m	

根据《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》（试行）规定地下水监测以调查潜水为主。根据现场勘查，菏泽春润化工有限公司有 3 个检测井，监测井按照 HJ 164-2020 要求建井，深度为 25m，满足监测要求。

根据《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》（试行）规定

及本企业地下水的赋存情况，原则上地下水样品应在地下水水位线 0.5 m 以下采集。

各地下水监测井点位钻井深度及监测频次见表7.1-3。

表 7.1-3 各地下水监测井及监测频次

类型	编号	布点位置	钻井深度	监测频次
地下水	D1	对照点地下水上游	20m	1 次/天； 监测 1 天
	D2	生产车间东南侧	20m	
	D3	废气处理区东侧	20m	

## 7.2 采样方法及程序

### 1) 土壤

(1)在采样前做好个人的防护工作，佩戴安全帽、口罩等。

(2)根据采样计划，准备采样计划单、土壤采样记录单、地下水采样记录单及采样布点图。

(3)准备相机、180 型钻机、G138BD 型 GPS 定位仪、样品瓶、标签、签字笔、保温箱、冰袋、橡胶手套、丁腈手套、丁腈手套、蒸馏水、水桶、木铲、采样器、甲醇、酸碱固定剂等。

土壤采样时，采样人员均佩戴一次性的丁腈手套，每个土样采样前均要更换新的手套，以防止样品之间的交叉污染。现场有专人全面负责所有样品的采集、记录与包装。将被选土样装入专用土壤样品密封保存瓶中；专人负责对采样日期、采样地点、样品编号、土壤及周边情况等记录，并在容器标签上用记号笔进行标识并确保拧紧容

器盖，最后对采样点进行拍照记录。

VOC 的土壤样品均单独采集，不对样品进行均质化处理，也不得采集混合样。具体流程和要求如下：针对检测 VOCs 的土壤样品，使用非扰动采样器采集不少于 5g 原状岩芯的土壤样品推入 40mL 棕色样品瓶内。同一点位同一深度需采集 3 瓶测土壤 VOCs 样品(一瓶用于检测，一瓶用于室内平行，一瓶留作备份)不加固定剂，但加有磁子。

用采样铲另采集1瓶棕色广口玻璃瓶土样(60mL，满瓶)，用于测定高浓度样品和土壤含水率。

其他样品根据前述采样工具使用要求使用相应材质采样铲将土壤转移至采样瓶内并装满填实。

土壤采样完成后，样品瓶用泡沫塑料袋包裹，随即放入现场带有冰袋的样品箱内进行临时保存。

采样过程中剔除石块等杂质，保持采样瓶口螺纹清洁防止密封不严。

对于送往实验室检测的样品，不同样品装入不同容器中以满足样品保存要求。瓶装样品尽量充满容器(空气量控制在最低水平)，并且在分装土样的过程中尽量减少土壤样品在空气中的暴露时间。

土壤样品采集过程针对采样工具、采集位置、VOCs 和SVOCs 采样瓶土壤装样过程、样品瓶编号、盛放柱状样的岩芯箱、现场检测仪器使用等关键信息拍照记录，每个关键信息至少1张照片，以备质量控制。

## 2) 地下水

地下水样品采集参照《建设用地土壤污染状况调查技术导则(HJ25.1-2019)》和《建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则》(HJ25.2-2019)规定的相关要求。

### (1) 地下水井建设

本次调查发现企业现有2口地下水监测井，实际水井深度为25m，需新建1口地下水监测井。在地下水监测井内部安装了63mm的硬质PVC管。井管连接采用卡扣进行连接，不使用粘合剂。井管连接后各井管轴心线保持一致。上方设置了高于水位的滤水管，滤水孔缝宽0.2mm，滤水管钻孔直径不超过5mm，钻孔之间距离在10mm~20mm。滤水管顶部至地面以上安装无缝PVC管。地下水监测井填料从下至上依次为滤料层、止水层、回填层。滤料选用粒径为1mm~2mm、球度与圆度好、无污染的石英砂。止水层从滤料层顶部至地面，止水材料选用球状膨润土回填层位于止水层之上至监测井顶部，选用膨润土作为回填材料。监测井建设完成后24h后，进行成井洗井，采用贝勒管洗井，直观判断水质基本上达到水清砂净，同时监测pH值、电导率、浊度、水温等参数值达到稳定(连续三次监测数值浮动在±10%以内，或浊度小于50NTU)，结束洗井。

(2) 地下水样品采集 监测井清洗后待地下水位稳定，可以测量监测井井管顶端到稳定地下水位间的距离。地下水采样按照《水质采样技术指导》(HJ 494-2009)、《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164-2020)的要求，在取水样前，监测井经过大于24h的稳定，取样前

采用贝勒管进行洗井，洗井水量为监测井水量3-4倍，井汲水开始时，观察汲出水有无颜色、异味及杂质等并现场检测：1.pH在 $\pm 0.1$ ；2.溶解氧在 $\pm 0.3\%$ 以内；3.水温在 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内；4.浊度在10NTU以下。在满足要求后进行采样。采样在采样前洗井完成后两小时内完成。水样采集使用贝勒管，去离子水冲洗多次，然后用地下水润洗三次后，采集地下水样品。进行地下水采集时贝勒管紧靠容器壁，减少气泡产生，保证地下水装满容器，用容器盖驱赶气泡后密封。现场样品采集时优先采集用于检测VOC的样品，其次再采集用于检测SVOC和重金属的样品；依据检测指标单独采样。VOC样品取样充满加有HCl固定剂的40mL取样瓶，SVOC充满1L棕色玻璃瓶。重金属取样充满250mL聚乙烯瓶。其中，检测半挥发性有机物和检测重金属的容器要在取样前使用监测井内地下水润洗。地下水采集完成后，样品瓶用泡沫塑料袋包裹并立即放入现场装有冰袋的样品箱内保存。运输过程中，轻拿轻放，于箱内填充泡沫，防止运输过程中的振动导致的样品扰动或样品破损。运输过程中样品密封，尽量避免了日光、高温、潮湿及酸碱气体的影响。

### 7.3 样品保存、流转与制备

#### 7.3.1 样品保存

样品保存过程中的质量控制工作主要包括：

- (1) 样品按名称、编号和粒径分类保存。
- (2) 新鲜样品，用密封的聚乙烯或玻璃容器在  $4^{\circ}\text{C}$  以下避光保存，样品要充满容器。

(3) 预留样品在样品库造册保存。

(4) 分析取用后的剩余样品，待测定全部完成数据报出后，也移交样品库保存。

(5) 分析取用后的剩余样品一般保留半年，预留样品一般保留2年。

(6) 新鲜样品保存时间参照《土壤环境质量评价技术规范》（HJ/T 166-2004）。

(7) 现场采样时详细填写现场观察的记录单，比如土层深度、土壤质地、气味、颜色、含水率，地下水颜色、气味，气象条件等，以便为分析工作提供依据。

(8) 为确保采集、运输、贮存过程中的样品质量，本项目在现场采样过程中设定现场质量控制样品，主要为现场平行样和现场空白样，密码平行样比例不少于10%，一个样品运送批次设置一个运输空白样品。

土壤样品保存方法和有效时间要求参照《土壤环境监测技术规范》（HJ/T166-2004）、《地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则》（HJ1019-2019）和全国土壤污染状况详查相关技术规定，地下水样品保存方法和有效时间要求参照《地下水环境监测技术规范》（HJ/T164-2004）和《全国土壤污染状况详查地下水样品分析方法技术规定》。

在样品采集和运输过程中保证将样品放在装有足够冰袋的保温箱中，保证样品箱内样品温度4°C以下。

新鲜土壤样品保存条件和保存时间见表7.3-1。



表7.3-1 新鲜土壤样品保存条件和保存时间

测试项目	容器材质	温度(°C)	保存时间(d)	备注
重金属(除汞和六价铬)	聚乙烯、玻璃	<4	180	—
汞	玻璃	<4	28	—
六价铬	聚乙烯、玻璃	<4	1	—
挥发性有机物	玻璃(棕色)	<4	7	采样瓶装满 装实并密封
半挥发性有机物	玻璃(棕色)	<4	10	
氰化物	玻璃(棕色)	<4	2	—
难挥发性有机物	玻璃(棕色)	<4	14	—

注：采样过程剔除石块等杂质，保持采样瓶口螺纹清洁以防止密封不严。

### 7.3.2 样品流转

#### (1) 装运前核对

由工作组中样品管理员和质量监督员负责样品装运前的核对，要求逐件与采样记录单进行核对，按照样品保存检查记录单要求进行样品保存质量检查，核对检查无误后分类装箱。样品装运前，放入采样单，明确样品名称、采样时间、样品介质、检测指标、样品寄送人等信息。采样单用防水封套保护，装入样品箱一同进行送达样品检测单位。样品装入样品箱过程中，要采用泡沫材料填冲样品瓶和样品箱之间空隙。

#### (2) 样品运输

流转运输应保证样品安全和及时送达，本项目选用小汽车将土壤和地下水样品运送至质控实验室进行样品制备，同时确保样品在保存时限内能尽快运送至检测实验室。运输过程中要低温保存，采用适当的减震隔离措施，严防样品瓶的破损、混淆或沾污。

### (3) 样品接收

样品检测单位收到样品箱后，应立即检查样品箱是否有破损，按照采样单清点核实样品数量、样品瓶编号以及破损情况。若出现样品瓶缺少、破损或样品瓶标签无法辨识等重大问题，样品检测单位的实验室负责人应在“样品单”中“备注”栏中进行标注，并及时与采样工作组组长沟通。

#### 7.3.3 样品制备

土壤样品的制备按照 GB/T 32722、HJ 25.2、HJ/T 166 和拟选取分析方法的要求进行。

地下水样品的制备按照 HJ 164、HJ 1019 和拟选取分析方法的要求进行。

## 8 质量保证和质量控制

### 8.1 自行监测质量体系

本次工业企业土壤和地下水自行监测全部委托具备中国计量认证(CMA)认定资质。符合实验室分析工作的条件和相应资质要求。

### 8.2 监测方案制定的质量保证与控制

#### (1) 重点设监测单元及重点区域的识别依据

通过资料收集、现场踏勘、人员访谈等方式搜集核实企业资料信息，并将搜集的资料清单按照《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》(试行)附录A的要求列表汇总，现场踏勘同时，拍摄照片，必要时留下影像资料，将重点监测单元信息填入《工业企业土壤和地下

水自行监测技术指南》(试行)附录B现场重点设监测单元信息记录表中，为重点设监测单元的识别提供充分的依据。

### (2) 监测点/监测井的位置、数量和深度

按照布设原则对土壤和地下水对照点及监测点进行布设，位置合理、数量和深度满足《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》(试行)的相关要求。

### (3) 监测项目和监测频次

本次监测为初次监测，故按照《工业企业土壤和地下水自行监测技术指南》(试行)要求，土壤监测因子包括GB 36600-2018列举的所有基本项目，地下水监测因子包括GB/T 14848-2017列举的所有常规指标以及企业涉及的所有关注污染物：1) 企业环境影响评价文件及其批复中确定的土壤和地下水特征因子；2) 企业所属行业排放标准中涉及的可能对土壤或地下水产生影响的污染物；3) 企业生产工艺涉及的其他土壤和地下水污染物。监测频次按照自行监测的最低频次执行。

### (4) 核实监测点位采样条件

通过与企业安环部负责人共同进行现场踏勘，对照企业平面布置图，并根据现场实际情况，从有无地理设施、有无地面防渗或地面硬化，是否影响企业正常生产，是否会造成安全隐患及二次污染等方面，确定监测点位是否具备采样条件。

## 8.3 样品采集、保存与流转的质量保证与控制

### 8.3.1 采样质量保证

### (1) 样品采集

样品采集严格按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)、《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164-2020)执行。在取样过程中,与土壤接触的采样工具重复利用时用清水清洗,或者用待采土样或清洁土壤进行清洗。

现场质量控制样包括平行样、空白样及运输样,所有样品加采样品总数10%的地下水和土壤现场平行样,依据《地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则》(HJ 1019-2019)的规定,每个采样批次和运输批次设置1套全程序空白和1套运输空白,对挥发性有机物进行监控。平行样采样步骤与实际样品同步进行,地下水空白用去离子水盛装。与样品一同送实验室分析。采样人员必须掌握土壤、地下水等采样技术,熟知采样器具的使用和样品固定、保存、运输条件。土壤、水样分别存放,避免交叉污染。

平行样设置:本次土壤和地下水监测现场质控样品数量设置:本次共采集土壤样品7个,设置平行样1个,平行样占比14.3%,平行样数量符合要求,考虑到重点设监测单元循环水池通过渗漏、溢出等异常情况污染土壤和地下水的较大可能性,故将土壤样品平行样设置于南生产车间东南侧。本次共采集地下水样品3个,设置平行样1个,平行样占比33.3%,将地下水平行样的采集设置于南生产车间东南侧监测井处。现场质控措施见表8.4-1。

表8.4-1 现场质控措施

类别	质控措施	采样点位	数量	备注
土壤	GB36600 表 1 中的 45 项 pH、	S2 点位	1 个	位于重点设监测单元

	甲醛现场平行样			区下游, HJ/T 166-2004 要求
	VOC 全程序空白	/	1 个	HJ 1019-2019 要求
	VOC 运输空白样	/	1 个	HJ 1019-2019 要求
地下水	GB/T14848-2017 表 1 中的 35 项、甲醇、甲醛现场平行样		1 个	位于重点设监测单元区下游; HJ 1019-2019 及 HJ/T 166-2004 要求
	GB/T14848-2017 表 1 中的 35 项、甲醇、甲醛全程序空白	/	1 个	
	VOC 运输空白样	/	1 个	

全程空白设置：采样前在实验室将5mL甲醇（土壤样品）放入40mL土壤样品瓶，将实验室用纯水作为空白试剂水放入地下水样品瓶将其带到现场，与采样的样品瓶同时开盖和密封，随样品运回实验室，按与样品相同的分析步骤进行处理和测定。

运输空白设置：采样前在实验室将5mL甲醇（土壤样品）放入40mL土壤样品瓶，将实验室用纯水作为空白试剂水放入地下水样品瓶将其带到现场，采样时使其瓶盖一直处于密封状态，随样品运回实验室，按与样品相同的分析步骤进行处理和测定。

## (2) 采样记录

采样记录信息齐全。采样人员正确、完整地填写样品标签和土壤样品采集现场记录表。每个点位拍摄了采样现场点位情况，拍摄照片清晰。

## 8.3.2 样品保存和流转

### (1) 样品保存

土壤样品保存方法参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T166-2004)、全国土壤污染状况详查相关技术规定执行，地下水样品保存方法参照《地下水环境监测技术规范》(HJ/T164-2020)。本地块土壤

和地下水样品保存方法如下：

根据不同检测项目要求，对土壤和地下水样品进行分类保存，并根据各检测指标的保存要求，完成固定剂的添加。

样品流转至实验室的过程中需要4°C以下低温保存的样品，需要保存在放有冷冻冰袋的保温箱内，运输过程中保证保温箱内的温度在4°C以下。

## （2）样品流转

采样小组在样品装运前进行清点核对，核对无误后分类装箱。采样小组在样品装运前要求样品与采样记录单进行逐个核对，检查无误后分类装箱，并填写“样品保存检查及运送交接单”。如果核对结果发现异常，应及时查明原因，由样品管理员向组长进行报告并记录。样品装运前，填写“样品保存检查及运送交接单”，包括样品名称、采样时间、样品介质、检测指标、检测方法和样品寄送人等信息，样品运送单用防水袋保护，随样品箱一同送达样品检测单位。样品装箱过程中，要用泡沫材料填充样品瓶和样品箱之间空隙。

样品流转运输过程中保证样品完好并低温保存，用于测试土壤有机项目的样品应全程保存于专用保温箱(避光保存，加冷冻冰袋)，用于测试无机项目的样品全程避光常温保存，通过添加泡沫进行减震隔离，严防样品瓶的破损、混淆或沾污。

样品检测实验室收到样品箱后，应立即检查样品箱是否有破损，按照样品运输单清点核实样品数量、样品编号以及破损情况。经检测单位确认，所有样品数量、编号与运输清单一致，样品瓶无破损情况。

上述工作完成后，样品检测单位的实验室负责人在纸质版样品运输单上签字确认。

实验室样品接收人员确认样品的保存条件和保存方式是否符合要求后，清点核对样品数量，并在样品运送单上签字确认。

### 8.3.3 样品制备与保存

土壤样品分为风干样品和新鲜样品两种。用于测定土壤有机污染物的新鲜样品直接送入实验室进行前处理和分析测试。在未进行前处理时，在4°C以下冷藏冰箱中保存；测定理化性质、重金属的风干样品经风干、粗磨、细磨后干燥常温保存。实验室样品制备间阴凉、避光、通风、无污染。

## 8.4 样品分析测试的质量保证与控制

### 8.4.1 基础条件质量保证

(1) 人员：参加此次检测的所有人员，包括实验室分析人员均持证上岗，确保人员的专业技术能力满足此次监测的需求。

(2) 仪器：此次检测涉及的仪器包括采样仪器及实验室分析仪器全部通过计量检定合格，且在有效期内使用。

(3) 试剂：为了保证检测结果的准确性，实验室分析所用试剂均为分析纯或优级纯，并向合格供应商购买。

(4) 方法：本次检测分析所采用的所有分析方法，均为国家最新现行有效版本标准。

(5) 环境：针对有特殊要求的项目，实验室配备了中央空调、抽湿机、温湿度计等设备，确保分析环境能够满足本次检测的要求。

#### 8.4.2 样品分析测试质量控制

样品分析测试采取空白试验、定量校准、精密度控制、准确度控制等分析测试、数据记录与审核等多种方式进行内部质量控制。

##### （一）空白试验

每批次样品分析时，进行空白试验，分析测试空白样品。分析测试方法有规定的，按分析测试方法的规定进行；分析测试方法无规定时，要求每批次分析样品或者每20个样品至少分析测试1个空白样品。分析结果应低于方法检出限。若空白样品分析测试结果低于方法检出限，则忽略不计；若空白样品分析测试结果略高于方法检出限但比较稳定，则进行多次重复试验，计算空白样品分析测试平均值并从样品分析测试结果中扣除；若空白样品分析测试结果明显超过正常值，实验室查找原因并采取适当的纠正和预防措施，并重新对样品进行分析测试。

##### （二）定量校准

定量校准方式主要包括分析仪器校准、绘制校准曲线和仪器稳定性检查。其中分析仪器校准应首先选用有证标准物质。

采用校准曲线法进行定量分析时，至少使用5个浓度梯度的标准溶液（除空白外），覆盖被测样品的浓度范围，且最低点浓度接近方法测定下限的水平。相关系数、斜率、截距必须满足分析测试方法的要求，测试方法无规定时，无机项目校准曲线相关系数要求为  $r > 0.999$ ；有机项目校准曲线相关系数要求为  $r > 0.990$ 。

连续进样分析时，每分析测试20个样品，测定一次校准曲线中间



浓度点，确认分析仪器校准曲线是否发生显著变化。分析测试方法有规定的，按分析测试方法的规定进行；分析测试方法无规定时，无机检测项目分析测试相对偏差控制在10%以内，有机检测项目分析测试相对偏差应控制在20%以内。超过此范围时需要查明原因，重新绘制校准曲线，并重新分析测试该批次全部样品。

### （三）精密度控制

每批次样品分析时，每个检测项目（除挥发性有机物外）均进行平行双样分析。在每批次分析样品中，随机抽取5%的样品进行平行双样分析；当批次样品数 $<20$ 时，至少随机抽取1个样品进行平行双样分析。平行双样分析由本实验室质量管理人员将平行双样以密码编入分析样品中交检测人员进行分析测试。

平行双样分析测试合格率要求达到95%。当合格率小于95%时，查明产生不合格结果的原因，采取适当的纠正和预防措施。除对不合格结果重新分析测试外，再增加5%~15%的平行双样分析比例，直至总合格率达到95%。

### （四）准确度控制

#### （1）使用有证标准物质

当具备与被测土壤或地下水样品基体相同或类似的有证标准物质时，在每批次样品分析时同步均匀插入与被测样品含量水平相当的有证标准物质样品进行分析测试。当批次分析样品数 $<20$ 时，至少插入1个标准物质样品。若RE在允许范围内，则对该标准物质样品分析测试的准确度控制为合格，否则为不合格。土壤和地下水标准物质样

品中基本项目RE允许范围按照标准方法规定执行。土壤和地下水标准物质样品其他检测项目RE允许范围参照标准物质证书给定的扩展不确定度确定。有证标准物质样品分析测试合格率要求应达到100%。当出现不合格结果时，查明其原因，采取适当的纠正和预防措施，并对该标准物质样品及与之关联的重点行业企业用地调查送检样品重新进行分析测试。

## （2）加标回收率试验

当没有合适的土壤或地下水基体有证标准物质时，采用基体加标回收率试验对准确度进行控制。每批次同类型分析样品中，随机抽取10%~20%的样品进行加标回收率试验；当批次分析样品数 $<20$ 时，至少随机抽取1个样品进行加标回收率试验。此外，在进行有机污染物样品分析时，必须进行替代物加标回收率试验。

基体加标回收率试验在样品前处理之前加标，加标样品与试样在相同的前处理和分析条件下进行分析测试。加标量可视被测组分含量而定，含量高的加入被测组分含量的0.5~1.0倍，含量低的加2~3倍，加标后被测组分的总量不得超出分析测试方法的测定上限。

若基体加标回收率在规定的允许范围内，则该加标回收率试验样品的准确度控制为合格，否则为不合格。土壤和地下水检测项目基体加标回收率按照标准方法中的规定执行。对基体加标回收率试验结果合格率的要求达到100%。当出现不合格结果时，查明其原因，采取适当的纠正和预防措施，并对该批次样品重新进行分析测试。

## （3）分析测试数据记录与审核

检测实验室应保证分析测试数据的完整性，确保全面、客观地反映分析测试结果，不得选择性地舍弃数据，人为干预分析测试结果。检测人员对原始数据和报告数据进行校核，对发现的可疑报告数据，与样品分析测试原始记录进行校对。分析测试原始记录必须有检测人员和审核人员的签名。检测人员负责填写原始记录；审核人员检查数据记录是否完整、抄写或录入计算机时是否有误、数据是否异常等，并考虑以下因素：分析方法、分析条件、数据的有效位数、数据计算和处理过程、法定计量单位和内部质量控制数据等。审核人员对数据的准确性、逻辑性、可比性和合理性进行审核。

#### （4）分析测试结果的表示

详查样品分析测试结果按照分析方法规定的有效数字和法定计量单位进行表示。

平行样品的分析测试结果在允许范围内时，用其平均值报告分析测试结果。分析测试结果低于方法检出限时，用“ND”表示，并注明“ND”表示未检出，同时给出本实验室的方法检出限值。需要时，给出分析测试结果的不确定度范围。

#### （五）实验室内部质量评价

实验室在完成每项调查样品分析测试合同任务时，对其最终报出的所有样品分析测试结果的可靠性和合理性进行全面、综合的质量评价，评价内容包括：

（1）承担的任务基本情况介绍；

（2）选用的分析测试方法；

- (3) 本实验室开展方法验证所获得的各项方法特性指标;
- (4) 样品分析测试精密度控制合格率 (要求达到95%);
- (5) 样品分析测试准确度控制合格率 (要求达到100%);
- (6) 为保证样品分析测试质量所采取的各项措施;
- (7) 总体质量评价。

附件

企业工作人员访谈记录

企业名称	菏泽春润化工有限公司			
受访人员	姓名	褚宏乾	联系电话	18853099699
	单位	春润化工	职务	总经理
	证件号码	372928198312052916	受访日期	2022.6.23
访谈问题	1.本地块历史上是否有其他企业存在? <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 若是,填写企业名称和运营起止时间。  2010年经菏泽春润化工有限公司			
	2.本地块目前现有职工人数? (仅对在产企业提问)  14人			
	3.本地块内历史上是否有任何正规或非正规的工业固体废物堆放场? <input type="checkbox"/> 正规 <input type="checkbox"/> 非正规 <input checked="" type="checkbox"/> 无 <input type="checkbox"/> 不确定 若是,堆放场在哪?堆放什么废弃物?			
	4.本地块内是否有工业废水排放沟渠,地下输送管道或储存池? <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 若是,排放沟渠、地下输送管道或储存池的材料是什么?是否有硬化或防渗的情况?有无泄露迹象?			
	5.本地块内是否有产品、原辅材料、油品的地下储罐或地下输送管道? <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 若是,是否有泄露迹象?			
	6.本地块企业是否有环保治理措施? 废气:尾气经燃煤炉燃烧后经15m排气筒排放 废水:无生产废水,生活污水经一体化设施处理 废水排放去向? 绿化			
	7.本地块周边1km范围内是否存在水井? <input checked="" type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 若是,请描述水井的位置 距离有76米?水井的用途? 生产 是否发生过水体浑浊、颜色或气味异常等现象? <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 是否观察到水体中油状物质? <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定			

	8.本区域地下水用途是： <u>生产</u> 周边地表水用途是： <u>灌溉</u>
	9.本地块内是否曾闻到过由土壤散发的异常气味？ <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 是否见到过由土壤异常颜色？ <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定
	10.本地块内土壤是否曾受到过污染？ <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 曾开展过土壤环境调查监测工作？ <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定
	11.本地块内地下水是否曾受到过污染？ <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 是否曾开展过地下水环境调查监测工作？ <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定
	12.其他补充内容
受访人员签字： <u>何永乾</u>	

### 企业工作人员访谈记录

企业名称	菏泽春润化工有限公司			
受访人员	姓名	冯海玉	联系电话	15506600995
	单位	春润化工	职务	安全员
	证件号码	372901198312163720	受访日期	2022.6.23
访谈问题	1.本地块历史上是否有其他企业存在? <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 若是,填写企业名称和运营起止时间。 <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">                 14人                  2010年至今 菏泽春润化工有限公司             </div>			
	2.本地块目前现有职工人数? (仅对在产企业提问)  <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">14人</div>			
	3.本地块内历史上是否有任何正规或非正规的工业固体废物堆放场? <input type="checkbox"/> 正规 <input type="checkbox"/> 非正规 <input checked="" type="checkbox"/> 无 <input type="checkbox"/> 不确定 若选是,堆放场在哪?堆放什么废弃物?			
	4.本地块内是否有工业废水排放沟渠、地下输送管道或储存池? <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 若选是,排放沟渠、地下输送管道或储存池的材料是什么?是否有硬化或防渗的情况?有无泄露迹象?			
	5.本地块内是否有产品、原辅材料、油品的地下储罐或地下输送管道? <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 若选是,是否有泄漏迹象?			
	6.本地块企业是否有环保治理措施? 废气:尾气经燃煤锅炉处理  废水:无生产废水,循环水回用,生活污水经一体化设施处理后绿化  废水排放去向? 绿化			
	7.本地块周边1km范围内是否存在水井? <input checked="" type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 若选是,请描述水井的位置 距离有 700m 水井的用途? 生产 是否发生过水体浑浊、颜色或气味异常等现象? <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 是否观察到水体中油状物质? <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定			

	8.本区域地下水用途是： <u>生产</u> 周边地表水用途是： <u>灌溉</u>
	9.本地块内是否曾闻到过由土壤散发的异常气味？ <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 是否见到过由土壤异常颜色？ <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定
	10.本地块内土壤是否曾受到过污染？ <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 曾开展过土壤环境调查监测工作？ <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定
	11.本地块内地下水是否曾受到过污染？ <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 是否曾开展过地下水环境调查监测工作？ <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定
	12.其他补充内容          
受访人员签字： <u>冯海玉</u>	



### 企业工作人员访谈记录

企业名称	菏泽春润化工有限公司			
受访人员	姓名	李红丹	联系电话	15562063319
	单位	春润化工	职务	统计
	证件号码	372921199208083923	受访日期	2022.6.23
访谈问题	1.本地块历史上是否有其他企业存在? <input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 若是,填写企业名称和运营起止时间。  2010年至今 菏泽春润化工有限公司			
	2.本地块目前现有职工人数? (仅对在产企业提问)  14人			
	3.本地块内历史上是否有任何正规或非正规的工业固体废物堆放场? <input type="checkbox"/> 正规 <input type="checkbox"/> 非正规 <input checked="" type="checkbox"/> 无 <input type="checkbox"/> 不确定 若选是,堆放场在哪?堆放什么废弃物?			
	4.本地块内是否有工业废水排放沟渠、地下输送管道或储存池? <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 若选是,排放沟渠、地下输送管道或储存池的材料是什么?是否有硬化或防渗的情况?有无泄露迹象?			
	5.本地块内是否有产品、原辅材料、油品的地下储罐或地下输送管道? <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 若选是,是否有泄露迹象?			
	6.本地块企业是否有环保治理措施? 废气: 尾气燃烧处理。 废水: 无生产废水,循环水回用,生活污水经过一体化污水处理设施处理 废水排放去向? 纺织			
	7.本地块周边1km范围内是否存在水井? <input checked="" type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 若选是,请描述水井的位置 距离有10米?水井的用途? 生产 是否发生过水体浑浊、颜色或气味异常等现象? <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 是否观察到水体中油状物质? <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定			

8.本区域地下水用途是： 周边地表水用途是：	生产 灌溉
9.本地块内是否曾闻到过由土壤散发的异常气味？ 是否见到过由土壤异常颜色？	<input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定
10.本地块内土壤是否曾受到过污染？ 曾开展过土壤环境调查监测工作？	<input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定
11.本地块内地下水是否曾受到过污染？ 是否曾开展过地下水环境调查监测工作？	<input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定 <input type="checkbox"/> 是 <input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 不确定
12.其他补充内容	
受访人员签字：李华丹	

## **《菏泽春润化工有限公司土壤和地下水自行监测方案》 专家评审意见**

2022年6月29日，菏泽春润化工有限公司在牡丹区组织召开《菏泽春润化工有限公司土壤和地下水自行监测方案》（以下简称《方案》）专家评审会。山东圆衡检测科技有限公司（编制单位）等代表参会。会议邀请了三位专家组成专家组（名单附后）。与会部分专家实地踏勘了企业现场，并听取了编制单位的汇报，认真查看了《方案》，经质询与讨论，形成意见如下：

一、《方案》的编制技术路线正确，内容较全面，重点区域和污染物识别正确，土壤和地下水及布点基本合理，明确了土壤及地下水自行监测的质控措施，基本符合生态环境部《工业企业土壤和地下水自行监测 技术指南》(HJ 1209-2021)要求，《方案》经修改完善后可作为下一步企业自行监测工作的依据。

### 二、建议

1、补充资料收集和现场勘探信息，概述环评文件和排污许可证中有关土壤和地下水自行监测的内容及开展情况。

2、核实工程变动情况，核实排污许可证执行情况，结合自行监测技术指南重点区域是否识别完全，细化各地下水土壤监测点的特征污染因子。

3、结合重点区域的裸露点和地质情况，核实土壤和地下水点位布设是否覆盖所有监控区域，核实现有点位是否满足取

样和监测条件，背景点设置是否合理，规范标注地下水及土壤布点位置图。

4、细化地下水及土壤的从采样、运输至分析的全过程质量控制措施，列出自行监测具体执行工作计划，明确采样、分析、报告编制完成时限要求。

2022年6月29日

### 《菏泽春润化工有限公司土壤和地下水自行监测方案》

#### 评审专家组成员名单

时间：2022年6月29日

姓名	工作单位	专业	职称	签名
刘文信	山东省菏泽生态环境监测中心	环境监测	高级工程师	刘文信
张友国	菏泽市牡丹区环境监测站	环境监测	高级工程师	张友国
刘国立	菏泽市牡丹区环境监测站	环境监测	高级工程师	刘国立

## 修改说明

<p>1、补充资料收集和现场勘探信息，概述环评文件和排污许可证中有关土壤和地下水自行监测的内容及开展情况。</p>	<p>已补充，见报告 P3、P7-8；</p>
<p>2、核实工程变动情况，核实排污许可证执行情况，结合自行监测技术规范重点区域是否识别完全，细化各地下水土壤监测点的特征污染因子。</p>	<p>已核实，见报告 P31-32； P37-39；</p>
<p>3、结合重点区域的裸露点和地质情况，核实土壤和地下水点位布设是否覆盖所有监控区域，核实现有点位是否满足取样和监测条件，背景点设置是否合理，规范标注地下水及土壤布点位置图。</p>	<p>已核实，见报告 P29-30； P37-39；</p>
<p>4、细化地下水及土壤的从采样、运输至分析的全过程质量控制措施，列出自行监测具体执行工作计划，明确采样、分析、报告编制完成时限要求。</p>	<p>已细化，见报告 P47-55；</p>