

沧州博昌皮革工业有限公司
2021 年度土壤及地下水自行监测报告

编制单位：沧州环创环保技术服务有限公司

委托单位：沧州博昌皮革工业有限公司

二零二一年十二月

目 录

前言.....	1
一、 本年度自行监测主要内容.....	2
(一) 重点区域筛选结果.....	2
(二) 监测点位数量及布置情况.....	4
(三) 采样深度.....	8
(四) 测试因子与检测实验室.....	8
(五) 采样点布设信息汇总.....	14
(六) 执行标准及筛选值.....	15
二、 土壤样品采集.....	18
(一) 入场前准备.....	18
(二) 采样点定位.....	20
(三) 现场采样.....	22
(四) 土壤现场采样与方案一致性分析.....	33
三、 地下水样品采集.....	35
(一) 采样前洗井及地下水样品采集.....	35
(二) 地下水现场采样与方案一致性分析.....	38
四、 样品保存与流转.....	39
(一) 样品保存.....	39
(二) 样品流转.....	42
五、 质量控制.....	44
(一) 样品采集、保存、流转等环节的质量控制.....	44
(二) 平行样品比对情况.....	47
(三) 检测实验室内部质控.....	48
六、 土壤检测结果分析.....	52
(一) 检测值与评价标准对比分析.....	52
(二) 检测值与背景值对比分析.....	53
(三) 检测值与历史检测值变化趋势.....	53
(四) 土壤检测结果整体分析与结论.....	54
七、 地下水检测结果分析.....	55
(一) 检测值与评价标准对比分析.....	55
(二) 检测值与背景检测值对比分析.....	56

(三) 检测值与前三年检测值变化趋势.....	56
八、 结论及建议.....	57
(一) 结论.....	57
(二) 建议.....	57

前言

沧州博昌皮革工业有限公司坐落于献县本斋回族乡本斋东村，厂址中心坐标为北纬 38° 20' 4.68"，东经 116° 13' 40.06"。企业始建于 1984 年，1994 年更名为本斋新星制革厂，年产牛皮革 10 万张。2005 年，本斋新星制革厂更名沧州博昌皮革工业有限公司，2014 年企业生产规模扩大至年产皮革 21 万张。2020 年，企业调整生产工艺，拆除染色工序，将湿态车间改为干态车间，产能不变仍为年产皮革 21 万张。企业占地面积 12100 平方米，建有干态车间 2 座、干燥室 1 座、库房 3 座、危废间 1 座及办公区。

按照河北省生态环境厅《关于进一步加强土壤污染重点监管单位土壤环境管理工作的通知》（冀环办字函[2021]5 号）要求，沧州博昌皮革工业有限公司应按《河北省土壤污染重点监管单位土壤及地下水自行监测技术指南（试行）》开展其厂区 2021 年度土壤及地下水自行监测工作。

2021 年 11 月，沧州博昌皮革工业有限公司委托沧州环创环保技术服务有限公司开展其厂区 2021 年度土壤及地下水自行监测工作，我公司接到委托后，在现场踏勘、资料收集基础上编制完成了《沧州博昌皮革工业有限公司 2021 年度土壤及地下水自行监测方案》。方案编制完成后，我公司委托河北新环检测集团有限公司开展本地块的土壤及地下水采样工作，检测单位于 2021 年 12 月 3 日进场采样，采样时间为 12 月 3-4 日。我公司在前期资料整理和对土壤及地下水检测数据分析的基础上编制完成了《沧州博昌皮革工业有限公司 2021 年度土壤及地下水自行监测报告》。

一、本年度自行监测主要内容

(一) 重点区域筛选结果

根据重点监测区域识别原则，沧州博昌皮革工业有限公司方案编制阶段共识别 3 个重点监测区域，分别为：A（污水处理区）、B（2#干态车间及原鞣制车间）、C（1#干态车间），识别结果见表 1-1 及图 1-1。

表 1-1 重点监测区域识别结果一览表

区域编号	区域名称	识别依据
A	污水处理区	该区域包含污水处理池及危废暂存间，污水处理池使用年限 10 年，主要用于原鞣制废水的处理，污水池为半地下池体，由于使用年限时间较长，发生泄漏的可能性较大。危废暂存间使用年限 20 年，危废间未按要求建设防渗及裙角，危废转运过程中遗撒可能造成土壤及地下水污染。该区域污染物主要为原鞣制工艺废水涉及的六价铬、总铬，废涂饰剂、活性炭涉及的甲醛、氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷以及泵体维护涉及的石油烃。
B	2#干态车间及原鞣制车间	该区域主要包含 2#干态车间、已外租鞣制车间及原料库房，2#干态车间使用年限 20 年，主要用于皮革的前处理，车间地面三合土铺底，上层 20cm 水泥硬化；已外租鞣制车间使用年限 10 年（2000-2010），企业原使用铬鞣工艺。2010 年，鞣制工艺取消，鞣制车间设备全部拆除，厂房闲置。2020 年该车间外租做为冷库使用；原料库房使用年限 20 年，用于半成品牛皮、丙烯酸树脂、氯化石蜡、蓖麻油、喷浆剂等原料的储存。地面三合土铺底，上层 20cm 水泥硬化。该区域污染物主要为原鞣制工艺废水涉及的六价铬、总铬，原料涂饰剂涉及的甲醛、氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷以及设备、设施维护涉及的石油烃。
C	1#干态车间	1#干态车间使用年限 20 年，主要用于皮革的涂饰。车间地面三合土铺底，上层 20cm 水泥硬化。该区域污染物主要为涂饰剂涉及的甲醛、氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷以及设备、设施维护涉及的石油烃。



图 1-1 重点监测区域平面示意图

（二）监测点位数量及布置情况

1、监测点位数量

沧州博昌皮革工业有限公司地块共识别出 3 个布点区域，共设置 5 个土壤采样点，2 个地下水采样点。

2、点位布置情况

（1）土壤布点位置

依据《河北省土壤污染重点监管单位土壤及地下水自行监测技术指南（试行）》采样点布设原则，结合现场踏勘，沧州博昌皮革工业有限公司共识别 3 个布点区域，共布设土壤采样点 5 个，根据该区域地下水流向（自西南向东北）最终确定各区域土壤点位位置及依据见表 1-2，点位布设位置示意图 1-2。

表 1-2 土壤点位布设位置汇总表

布点区域	编号	坐标	点位描述	布点位置确定理由
A(污水处理区)	1A01	东经: 116.227865° 北纬: 38.334043°	污水处理站东北角	该点位于污水处理站, 考虑该点位最有可能
	1A02	东经: 116.227487° 北纬: 38.333794°	危废暂存间门口	该点位于危废暂存间门口, 考虑危废转移过程中遗洒、泄漏对土壤及地下水造成污染。
B(2#干态车间及原鞣制车间)	1B01	东经: 116.227658° 北纬: 38.334791°	外租鞣制车间东北侧、原料库西侧	该点位于外租鞣制车间污染物迁移方向下游, 为污染物渗漏后迁移聚集的位置。同时该点位于原料库门口, 能同时捕捉到原料出入库是否遗洒造成土壤及地下水污染。
	1B02	东经: 116.227833° 北纬: 38.334448°	2#干态车间东北侧	该点位于 2#干态车间门口, 为 2#车间物料进出的通道, 同时该点距离 1#车间南侧门口较近, 能同时捕捉到 1#车间物料进出是否遗撒造成土壤及地下水污染。
C (1#干态车间)	1C01	东经: 116.227975° 北纬: 38.334907°	1#干态车间北侧 (门口)	该点位于 1#干态车间北侧门口位置, 是 1#车间物料进出的主要通道, 考虑物料转运过程中遗洒对土壤及地下水造成污染。

(2) 地下水布点位置

为判断厂区地下水环境状况，结合企业所在区域地下水流向（自西南向东北），最终确定沧州博昌皮革工业有限公司地块布设 2 个地下水采样点（均利用 2020 年自行监测井）地下水点位布设情况及依据 1-3，点位布设位置示意图 1-2。

表 1-3 地下水点位布设位置汇总表

布点区域	编号	坐标	孔深	布点位置	布点位置确定理由
A（污水处理区）	2A01	E: 116.227639° N: 38.334083°	7m	污水处理站北侧	该点位于污水处理站北侧，属于污染物迁移方向下游，为污染物渗漏后迁移聚集的位置。
B（2#干态车间及原鞣制车间）	2B01	E: 116.227652° N: 38.334509°	7m	外租鞣制车间东侧	该点距离原鞣制车间最近



图 1-2 土壤及地下水监测点位示意图

（三）采样深度

企业污水处理池为半地下设施，埋深 3 米，依据《河北省土壤污染重点监管单位土壤及地下水自行监测技术指南（试行）》采样深度确定原则，以上重点设施区域采样点位至少应采集三个土壤样品。本次为该地块首次开展土壤及地下水自行监测工作，为增强纵向比较，地块内其他点位也均采集三个土壤样品。各点位采样深度详见表 1-4。

表 1-4 土壤及地下水点位样品采集深度一览表

点位编号	区域	布点位置	采样深度	样品数量	备注
1A01	污水处理区	污水处理站东北角	0-0.5m	3	污水处理站埋深 3 米
			3.5m		
			3.5m 下层首个弱透土层		
1A02		危废暂存间门口	0-0.5m	3	/
			2.5m		
			4.5m		
1B01	2#干态车间及鞣制车间	外租鞣制车间东北侧、原料库西侧	0-0.5m	3	/
			2.5m		
			4.5m		
1B02		2#干态车间东北侧	0-0.5m	3	/
			2.5m		
			4.5m		
1C01	1#干态车间	1#干态车间北侧（门口）	0-0.5m	3	/
			2.5m		
			4.5m		
2A01	污水处理区	污水处理站北	地下水水位线 0.5m 以下	1	/
2B01	2#干态车间及鞣制车间	外租铬鞣车间东侧	地下水水位线 0.5m 以下	1	/
总计土壤样品数量				15	/
总计地下水样品数量				2	/

采样深度及层位视现场实际情况调整

（四）测试因子与检测实验室

自行监测方案编制阶段根据企业原辅材料、生产工艺、污水处理工艺等分析，确定企业特征因子为：六价铬、总铬、甲醛、氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷、石油烃。

1、土壤测试因子

企业未开展过土壤自行监测，根据土壤监测因子确定原则，本地块土壤监测因子应包括《土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准（试行）》（GB36600）表 1 中的 45 项

基本项和企业特征污染物。土壤样品测试因子选取结果见表 1-5。

表 1-5 土壤样品测试因子确定表

土壤样品	45 项基本项目		其它指标	合计 (项)
	重金属与无机物	砷、镉、铬 (六价)、铜、铅、汞、镍共 7 项	总铬	8
	挥发性有机物	四氯化碳、氯仿、氯甲烷、1, 1-二氯乙烷、1, 2-二氯乙烷、1, 1-二氯乙烯、顺-1, 2-二氯乙烯、反-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、三氯乙烯、1, 2, 3-三氯丙烷、氯乙烯、苯、氯苯、1, 2-二氯苯、1, 4-二氯苯、乙苯、苯乙烯、甲苯、间二甲苯+对二甲苯、邻二甲苯共 27 项	/	27
	半挥发性有机物	硝基苯、苯胺、2-氯酚、苯并[a]蒽、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、蒽、二苯并[a, h]蒽、茚并[1, 2, 3-cd]芘、萘共 11 项	/	11
	其他	/	pH、甲醛、石油烃	3
合计				49

2、地下水测试因子

企业未开展过地下水自行监测，根据地下水监测因子确定原则，本地块地下水监测因子应包括《地下水质量标准》(GB/T14848)表 1 中感官性状及一般化学指标和毒理学指标共 35 项常规指标和企业特征污染物。地下水样品测试因子选取结果见表 1-6。

表 1-6 地下水样品测试因子确定表

地下水样品	35 项基本项目		其它指标	合计 (项)
	色、嗅和味、浑浊度、肉眼可见物、pH、总硬度、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、氨氮、硫化物、钠、亚硝酸盐、硝酸盐、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		总铬、石油烃、甲醛、氯甲烷、二氯甲烷、1, 1-二氯乙烷、1, 2-二氯乙烷、1, 2-二氯丙烷、1, 1, 1, 2-四氯乙烷、1, 1, 2, 2-四氯乙烷、1, 1, 1-三氯乙烷、1, 1, 2-三氯乙烷、1, 2, 3-三氯丙烷	48

3、测试方法及检测实验室

(1) 土壤样品测试方法及检出限

本地块土壤样品由河北新环检测集团有限公司进行分析测试，其中甲醛由沧州燕赵环境监测技术服务有限公司分析测试，测试方法和检出限详见表 1-7。

表 1-7 土壤样品分析方法一览表

序号	样品分类	污染物项目	测试方法 (河北新环检测集团有限公司)	检出限 (mg/kg)
1	重金属和无机	砷	《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》	0.01

	物		HJ680-2013	
2		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	0.01
3		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	0.5
4		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	1
5		铅	《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	0.1
6		汞	《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》HJ680-2013	0.002
7		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	3
8	挥发性 有机物	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)	0.0013
9		氯仿		0.0011
10		氯甲烷		0.0010
11		1, 1-二氯乙烷		0.0012
12		1, 2-二氯乙烷		0.0013
13		1, 1-二氯乙烯		0.0010
14		顺-1, 2-二氯乙烯		0.0013
15		反-1, 2-二氯乙烯		0.0014
16		二氯甲烷		0.0015
17		1, 2-二氯丙烷		0.0011
18		1, 1, 1, 2-四氯乙烷		0.0012
19		1, 1, 2, 2-四氯乙烷		0.0012
20		四氯乙烯		0.0014
21		1, 1, 1-三氯乙烷		0.0013
22		1, 1, 2-三氯乙烷		0.0012
23		三氯乙烯		0.0012
24		1, 2, 3-三氯丙烷		0.0012
25		氯乙烯		0.0010
26		苯		0.0019
27		氯苯		0.0012
28	1, 2-二氯苯	0.0015		
29	1, 4-二氯苯	0.0015		
30	乙苯	0.0012		
31	苯乙烯	0.0011		
32	甲苯	0.0013		
33	间二甲苯+对二甲苯	0.0012		
34	邻二甲苯	0.0012		
35	半挥发性有机	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)	0.09

36	物	苯胺	EPA8270E-2017	0.2
37		2-氯苯酚	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)	0.06
38		萘		0.0004
39		苯并[a]蒽		0.1
40		苯并[a]芘		0.1
41		苯并[b]荧蒽		0.2
42		苯并[k]荧蒽		0.1
43		蒽		0.1
44		二苯并[a, h]蒽		0.1
45		茚并[1, 2, 3-cd]芘		0.1
46	重金属	铬		《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
47	其他	石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	《土壤和沉积物 石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀) 的测定 气相色谱法》HJ 1021-2019	6
48		pH	土壤 pH 值的测定 电位法 HJ 962-2018	/

续表 1-7 土壤样品分析方法一览表

序号	污染物项目	测试实验室 (沧州燕赵环境监测技术服务有限公司)	检出限
1	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	0.02

(2) 地下水样品测试方法及检出限

本地块地下水样品由河北新环检测集团有限公司进行分析测试，测试方法和检出限详见表 1-8。

表 1-8 地下水样品分析方法一览表

序号	污染物项目	测试方法	检出限
1	pH	《水质 pH 值的测定 电极法》HJ 1147-2020	/
2	色度	《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》GB/T 5750.4-2006 1.1 铂-钴标准比色法	5 度
3	臭和味	《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》GB/T 5750.4-2006 3.1 嗅气和尝味法	/
4	浑浊度	《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》GB/T 5750.4-2006 2.2 目视比浊法-福尔马肼标准	1NTU
5	肉眼可见物	《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》GB/T5750.4-2006 4.1 直接观察法	/
6	氟化物	《水质 氟化物的测定 离子选择电极法》GB/T 7484-1987	0.05mg/L

序号	污染物项目	测试方法	检出限
7	总硬度 (以 CaCO ₃ 计)	《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》GB/T 5750.4-2006 7.1 乙二胺四乙酸二钠滴定法	1.0 mg/L
8	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》GB/T 5750.4-2006 8.1 称量法	/
9	硫酸盐 (SO ₄ ²⁻)	《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》GB/T 5750.5-2006 1.3 铬酸钡分光光度法 (热法)	5mg/L
10	氯化物 (Cl ⁻)	《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》GB/T 5750.5-2006 2.1 硝酸银容量法	1.0mg/L
11	铝	《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》 HJ 700-2014	1.15 μg/L
12	硒		0.41 μg/L
13	镉		0.05 μg/L
14	铅		0.09 μg/L
15	铁		0.82 μg/L
16	锰		0.12 μg/L
17	铜		0.08 μg/L
18	锌		0.67 μg/L
19	砷		0.12 μg/L
20	挥发性酚类 (以苯酚计)	《水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》HJ 503-2009	0.0003mg/L
21	阴离子合成洗涤剂	《生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标》GB/T 5750.4-2006 10.1 亚甲蓝分光光度法	0.050mg/L
22	氰化物	《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》GB/T 5750.5-2006 4.1 异烟酸-吡啶酮分光光度法	0.002mg/L
23	碘化物	《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》GB/T 5750.5-2006 11.2 高浓度碘化物 比色法	0.05mg/L
24	耗氧量	《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》GB/T 5750.7-2006 1.1 酸性高锰酸钾滴定法	0.05mg/L
25	氨氮 (以 N 计)	《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》GB/T 5750.5-2006 9.1 纳氏试剂分光光度法	0.02mg/L
26	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
27	硝酸盐 (以 N 计)	《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》GB/T 5750.5-2006 5.2 紫外分光光度法	0.2mg/L
28	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》GB/T 5750.5-2006 10.1 重氮偶合分光光度法	0.001mg/L
29	汞	《生活饮用水标准检验方法 金属指标》GB/T 5750.6-2006 8.2 冷原子吸收法	0.2 μg/L

序号	污染物项目	测试方法	检出限
30	六价铬	《生活饮用水标准检验方法 金属指标》 GB/T 5750.6-2006 10.1 二苯碳酰二肼分光光度法	0.004mg/L
31	钠	《生活饮用水标准检验方法 金属指标》 GB/T 5750.6-2006 22.1 火焰原子吸收分光光度法	0.01mg/L
32	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	0.5 μg/L
33	四氯化碳		0.4 μg/L
34	苯		0.4 μg/L
35	甲苯		0.3 μg/L
36	总铬	《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子 体质谱法》HJ 700-2014	0.11 μg/L
37	石油烃	《水质 可萃取性石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀) 的测定 气相色谱法》HJ 894-2017	0.01mg/L
38	甲醛	《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度 法》HJ 601-2011	0.05mg/L
39	1, 1-二氯乙烷	《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	0.0012
40	1, 2-二氯乙烷		0.0014
41	二氯甲烷		0.0010
42	1, 2-二氯丙烷		0.0012
43	1, 1, 1, 2-四氯乙 烷		0.0015
44	1, 1, 2, 2-四氯乙 烷		0.0011
45	1, 1, 1-三氯乙烷		0.0014
46	1, 1, 2-三氯乙烷		0.0015
47	1, 2, 3-三氯丙烷		0.0012
48	氯甲烷		《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》 GB/T 5750.8-2006 附录 A 吹脱捕集/气相 色谱-质谱法测定挥发性有机化合物

(五) 采样点布设信息汇总

经现场点位确认，将采样点位置、数量、采样深度、测试项目等信息采样点布设信息汇总至表 1-9。

表 1-9 采样点布设信息汇总表

点位类型	点位编号	点位坐标	布点位置	采样深度	样品数量	测试因子
土壤点位	1A01	东经: 116.227860° 北纬: 38.334084°	污水处理站东北角	0-0.5m	3	45 项+pH+总铬+石油烃+甲醛
				3.5m		
				3.5m 下层首个弱透 水层		
	1A02	东经: 116.227581° 北纬: 38.333832°	危废暂存间门口	0-0.5m	3	
				2.5m		
				4.5m		
	1B01	东经: 116.227774° 北纬: 38.334821°	外租鞣制车间东北侧、原 料库西侧	0-0.5m	3	
				2.5m		
				4.5m		
	1B02	东经: 116.227816° 北纬: 38.334524°	2#干态车间东北侧	0-0.5m	3	
				2.5m		
				4.5m		
1C01	东经: 116.227981° 北纬: 38.334902°	1#干态车间北侧 (门口)	0-0.5m	3		
			2.5m			
			4.5m			
地下水点 位	2A01	东经: 116.227860° 北纬: 38.334084°	污水处理站北侧	地下水水位线 0.5m 以下	1	35 项+总铬、石油烃、甲醛、氯 甲烷、二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、 1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、 1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四 氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2- 三氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷
	2B01	东经: 116.227581° 北纬: 38.333832°	外租鞣制车间东侧	地下水水位线 0.5m 以下	1	

采样深度及层位视现场实际情况调整

（六）执行标准及筛选值

1、土壤执行评价标准及其限值

土壤检测结果按照《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（GB 36600-2018）及《建设用地土壤污染风险筛选值》（DB13/T 5216-2020）进行评价。该地块为第二类用地，使用《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（GB 36600-2018）中第二类用地筛选值及管控值进行评价，具体数值见表 1-10。

表 1-10 建设用地土壤污染风险筛选值和管控值（单位：mg/kg）

序号	污染物项目	GB 36600-2018		DB13/T 5216-2020
		第二类用地筛选值	第二类用地管制值	第二类用地筛选值
重金属和无机物				
1	砷	60	140	--
2	镉	65	172	--
3	铬(六价)	5.7	78	--
4	铜	18000	36000	--
5	铅	800	2500	--
6	汞	38	82	--
7	镍	900	2000	--
挥发性有机物				
8	四氯化碳	2.8	36	--
9	氯仿	0.9	10	--
10	氯甲烷	37	120	--
11	1,1-二氯乙烷	9	100	--
12	1,2-二氯乙烷	5	21	--
13	1,1-二氯乙烯	66	200	--
14	顺-1,2-二氯乙烯	596	2000	--
15	反-1,2-二氯乙烯	54	163	--
16	二氯甲烷	616	2000	--
17	1,2-二氯丙烷	5	47	--
18	1,1,1,2-四氯乙烷	10	100	--
19	1,1,2,2-四氯乙烷	6.8	50	--
20	四氯乙烯	53	183	--
21	1,1,1-三氯乙烷	840	840	--
22	1,1,2-三氯乙烷	2.8	15	--
23	三氯乙烯	2.8	20	--
24	1,2,3-三氯丙烷	0.5	5	--
25	氯乙烯	0.43	4.3	--
26	苯	4	40	--
27	氯苯	270	1000	--
28	1,2-二氯苯	560	560	--
29	1,4-二氯苯	20	200	--
30	乙苯	28	280	--
31	苯乙烯	1290	1290	--
32	甲苯	1200	1200	--
33	间二甲苯+对二甲	570	570	--

序号	污染物项目	GB 36600-2018		DB13/T 5216-2020
		第二类用地筛选值	第二类用地管制值	第二类用地筛选值
	苯			
34	邻二甲苯	640	640	--
半挥发有机物				
35	硝基苯	76	760	--
36	苯胺	260	663	--
37	2-氯酚	2256	4500	--
38	苯并[a]葱	15	151	--
39	苯并[a]芘	1.5	15	--
40	苯并[b]荧葱	15	151	--
41	苯并[k]荧葱	151	1500	--
42	蒽	1293	12900	--
43	二苯并[a, h]葱	0.55	5.5	--
44	茚并[1, 2, 3-cd]芘	15	151	--
45	萘	70	700	--
其他项目				
46	pH	--	--	--
47	铬	--	--	--
48	石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	4500	9000	--
49	甲醛	--	--	30

2、地下水执行评价标准及其限值

地下水检测项目按照《地下水质量标准》(GB/T14848-2017)的III类限值作为评价标准，具体数值见表 1-11。

表 1-11 地下水质量限值

序号	污染物项目	地下水III类限值
1	pH	6.5-8.5
2	色度 (铂钴色度单位)	15
3	臭和味	无
4	浑浊度/NTU	3
5	肉眼可见物	无
6	氟化物 (mg/L)	1.0
7	总硬度 (以 CaCO ₃ 计) (mg/L)	450
8	溶解性总固体 (mg/L)	1000
9	硫酸盐 (mg/L)	250
10	氯化物 (mg/L)	250
11	铝 (mg/L)	0.20
12	硒 (mg/L)	0.01
13	镉 (mg/L)	0.005
14	铅 (mg/L)	0.01

序号	污染物项目	地下水Ⅲ类限值
15	铁 (mg/L)	0.3
16	锰 (mg/L)	0.10
17	铜 (mg/L)	1.00
18	锌 (mg/L)	1.00
19	砷 (mg/L)	0.01
20	挥发性酚类 (以苯酚计) (mg/L)	0.002
21	阴离子表面活性剂 (mg/L)	0.3
22	氰化物 (mg/L)	0.05
23	碘化物 (mg/L)	0.08
24	耗氧量 (mg/L)	3.0
25	氨氮 (以 N 计) (mg/L)	0.50
26	硫化物 (mg/L)	0.02
27	硝酸盐 (以 N 计) (mg/L)	20.0
28	亚硝酸盐 (以 N 计) (mg/L)	1.00
29	汞 (mg/L)	0.001
30	六价铬 (mg/L)	0.05
31	钠 (mg/L)	200
32	三氯甲烷 ($\mu\text{g/L}$)	60
33	四氯化碳 ($\mu\text{g/L}$)	2.0
34	苯 ($\mu\text{g/L}$)	10.0
35	甲苯 ($\mu\text{g/L}$)	700
36	石油烃 (mg/L)	--
37	总铬 (mg/L)	--
38	1,1-二氯乙烷	--
39	1,2-二氯乙烷	0.030
40	二氯甲烷	0.020
41	1,2-二氯丙烷	0.0050
42	1,1,1,2-四氯乙烷	--
43	1,1,2,2-四氯乙烷	--
44	1,1,1-三氯乙烷	2.000
45	1,1,2-三氯乙烷	0.0050
46	1,2,3-三氯丙烷	--
47	甲醛	--
48	氯甲烷	--

二、土壤样品采集

沧州博昌皮革工业有限公司地块共 5 个土壤监测点位，采用 SH-30 冲击钻，钻孔开孔直径为 147mm，土壤样品采集孔最大钻探深度为 6.5m。

（一）入场前准备

1、人员安排

沧州博昌皮革工业有限公司地块现场采样人员为河北新环检测集团有限公司经过培训并经考核后上岗、熟悉监测技术规范、具有野外调查经验且掌握土壤采样技术规程的专业技术人员组成。

2、设备准备及耗材清单

本次采样钻探委托保定钰欢工程地质勘察服务有限公司进行，钻探设备为冲击式 SH-30 钻机设备，钻探方法全孔钻进。现场设备耗材准备清单见表 2-2。

表 2-2 采样调查入厂设备耗材清单

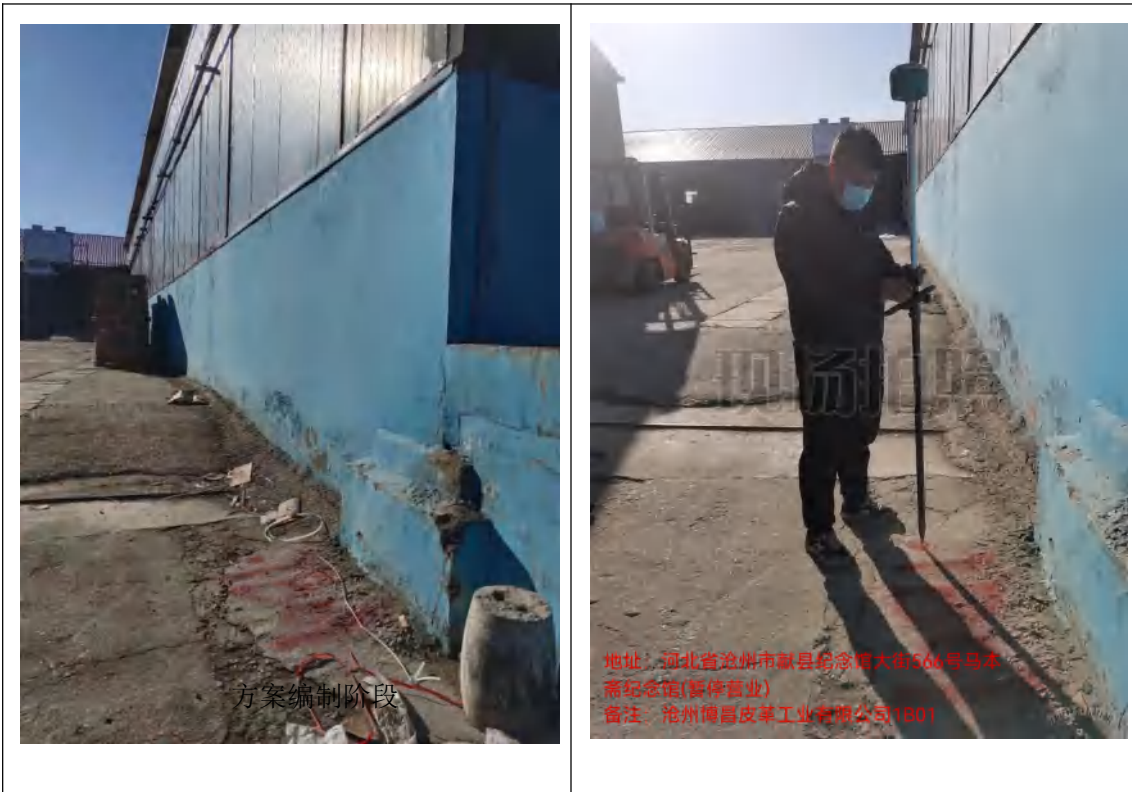
序号	类型	名称	数量	用途
1	仪器	PID	2 套	现场 VOC 筛查
2		XRF	2 套	现场重金属筛查
3		RTK	1 台	现场点位定位
4		多参数水质检测分析仪	1 套	地下水现场测试
5		浊度计	1 套	地下水现场测试
6		水位测试仪	1 套	地下水位测试
7		恒温箱	4 台	现场样品冷藏保存
8	土壤取样	岩芯箱	30 米	摆放岩心
9		米数标牌	0-7 米	标记岩心范围
10		岩层标牌	10 块	标记岩层
11		竹片/木铲	若干	取样
12		不锈钢铲	若干	取样
13		VOC 取土器	若干	取样
14		卡尺	若干	取样
15		棕色顶空瓶加转子	若干	VOC 采样
16		棕色顶空瓶加甲醇	若干	
17		棕色顶空瓶	若干	
18		棕色广口瓶	若干	其他样品采样
19		8 号自封袋	若干	盛装样品瓶
20		地下水采样	贝勒管	若干
21	贝勒管 VOC 采样头		若干	取样
22	地下水 PH、电导率、ORP 校准液		1 套	现场校准
23	棕色顶空瓶		若干	VOC 采样

序号	类型	名称	数量	用途	
24		棕色玻璃瓶	若干	SVOC 采样	
25		聚乙烯瓶	若干	重金属采样	
26	表单记录	土壤采样表及附表	若干	现场采样记录	
27		地下水采样表及附表	若干		
28		样品登记表	若干		
29		土壤钻孔记录单	若干		
30		样品保存检查记录单	若干		
31		成井记录单	若干		
32		地下水采样井洗井记录单	若干		
33		样品运送单	若干		
34		样品标签	若干		标记样品
35		辅助工具	遮阳棚		2 套
36	水桶		3 个	清洗钻头、洗井盛水等	
37	大号塑料桶		1 个	废土暂时存放	
38	口罩		若干	安全防护	
39	手套		若干		
40	安全帽		若干		
43	灭火器		2 个		
45	白板及水性笔		若干	拍照标识	
46	保温箱（含冷冻蓝冰）		若干	样品低温运输	
47	地布		1 张	防止样品污染地面	

(二) 采样点定位

钻探前根据《沧州博昌皮革工业有限公司 2021 年度土壤及地下水自行监测方案》的现场定点照片及点位确认坐标，采用定位设备进行定点，并将现场定点结果与布点方案中定位信息进行比对，确定点位无偏移调整。方案编制阶段现场点位照片与实际钻孔位置照片对比情况见图 2-1。





1B01



1B02

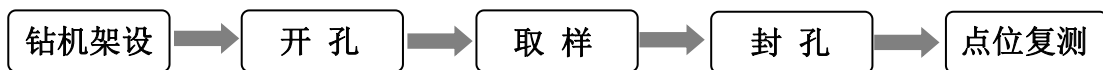


图 2-1 方案编制阶段与实际采样点位对比图

(三) 现场采样

1、工作流程

本次土孔钻探按照以下流程进行：



(1) 钻机架设：清理钻探作业地面，铺设蛇皮塑料布，架设钻机（无浆液钻进型钻机）；

(2) 开孔：清洗钻头（清洗废水集中收集），开孔直径为 147mm，开孔深度超过钻具长度。每次钻进深度为 50cm，全程套管跟进，岩芯平均采取率大于 70%；不同样品采集之间均对钻头和钻杆进行了清洗（清洗废水集中收集处置）；

(3) 取样：首先直接在钻头处用铲子刮去表层土壤，采取 VOC 样品和快筛样品，待快筛结果决定是否保留已采集样品。若确定在该深度采样，则继续在该深度采集 SVOC 样品和重金属样品，采集完成后迅速对样品进行封口、标识以及装箱。其余土壤装入岩芯箱中，钻孔过程中由采样记录员按照要求填写“土壤钻孔采样记录单”（见附件），并对采样点、岩芯箱、钻井东、南、西、北四个方向、钻孔作业中开孔、套管跟进、现场快筛、原状土样采集等进行拍照等环节进行拍照记录（见附件）；

(4) 封孔：钻孔结束后，地面下 50cm 全部用优质无污染的膨润土球进行封孔，并清理恢复作业区地面；

(5) 点位复测：使用定位设备对钻孔的坐标进行复测，记录坐标和高程。钻孔过程中产生的污染土壤统一收集和处理，对废弃的一次性手套、口罩等个人防护用品按照一般固体废物处置要求进行收集处置。各环节典型照片见图 2-2：





地址: 河北省沧州市献县纪念馆大街566号马本斋纪念馆(暂停营业)
备注: 沧州博昌皮革工业有限公司1C01
清洗钻头

清洗钻头



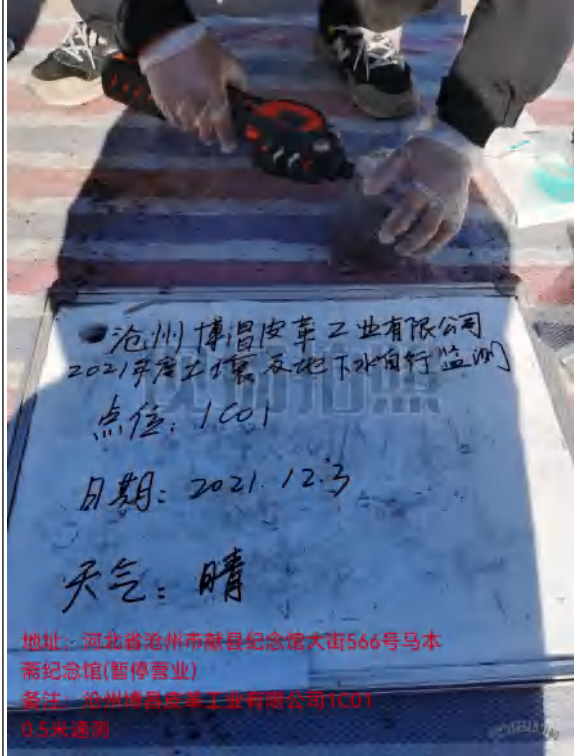
地址: 河北省沧州市献县纪念馆大街566号马本斋纪念馆(暂停营业)
备注: 沧州博昌皮革工业有限公司1C01
清洗套管

套管清洗



地址: 河北省沧州市献县纪念馆大街566号马本斋纪念馆(暂停营业)
备注: 沧州博昌皮革工业有限公司1C01
下套管

套管跟进



地址: 河北省沧州市献县纪念馆大街566号马本斋纪念馆(暂停营业)
备注: 沧州博昌皮革工业有限公司1C01
0.5米速测

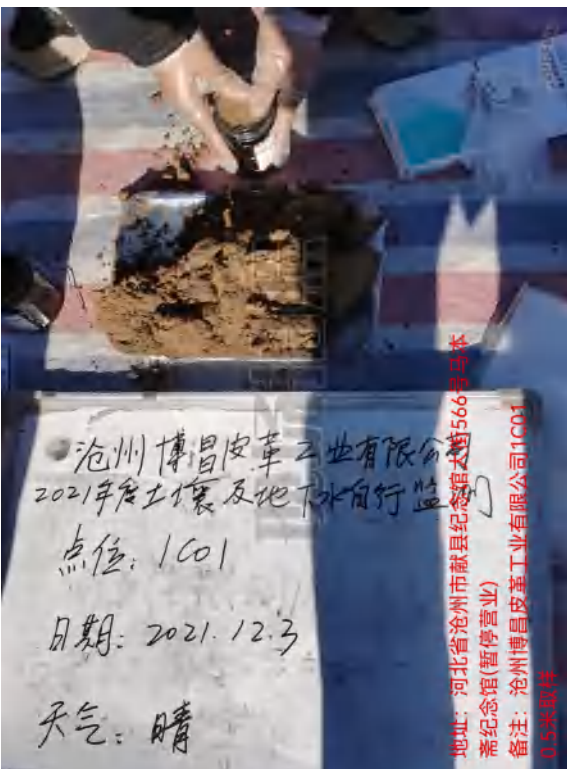
PID 速测



VOC 采样



VOC 采样



石油烃采样



XRF 速测



重金属采样



样品装箱



岩芯箱



封孔



图 2-2 采样现场各环节照片

2、样品采集

每个层位的土壤样品采样按照“VOCs、SVOCs、其它重金属”的顺序进行，各取样步骤及要求如下：

每个层位的土壤样品采样按照“VOCs、SVOCs、其它重金属”的顺序进行，各取样步骤及要求如下：

(1) 土壤 VOCs 样品采集

本类土壤样品的测试项目为挥发性有机物 27 项。

取土器将柱状的钻探岩芯取出后，优先采集用于检测 VOCs 的土壤样品，操作要迅速，具体要求和流程如下：

① 采样器基本要求

使用非扰动采样器采集土壤样品。本次采样使用非扰动采样器，采样器配有助推器，可将土壤推入样品瓶中。

② 采样量

每份 VOCs 土壤样品共采集 40mL 棕色玻璃瓶 5 个，其中 2 瓶加甲醇取样 5g，2 瓶加转子取样 5g，1 瓶不加任何保护剂，不添加任何试剂的采样瓶采满。

③ 写标签

将事先贴有空白标签的 5 个样品瓶上写好采样编码和采样日期，字迹清晰可辨。

④ 采样流程

a. 土样采集直接从原状取土器中采集土壤样品，用刮刀剔除原状取土器中土芯表面约 1~2cm 的表层土壤，利用非扰动采样器在新露出的土芯表面快速采集不少于 5g 土壤样品；若原状取土器中的土芯已经转移至垫层，尽快采集土芯中的非扰动部分。

b. 将以上采集的样品迅速转移 5 个棕色采样瓶中。采集预先加入 10mL 甲醇（色谱级或农残级）的 40mL 棕色玻璃瓶中（保护剂实验室已提前添加好，现场不用重新添加）时，转移过程中将样品瓶略微倾斜，以防瓶中的甲醇溅出。样品转至土壤样品瓶后快速清除掉瓶口螺纹处黏附的土壤，拧紧瓶盖，清除土壤样品瓶外表面上黏附的土壤，并立即用封口胶封口。

⑤ 样品临时保存

将 5 瓶 VOCs 样品尽快放入现场带有冷冻蓝冰的样品箱内进行临时保存，保证温度在 4℃ 以下。

VOCs 取样照片如下：

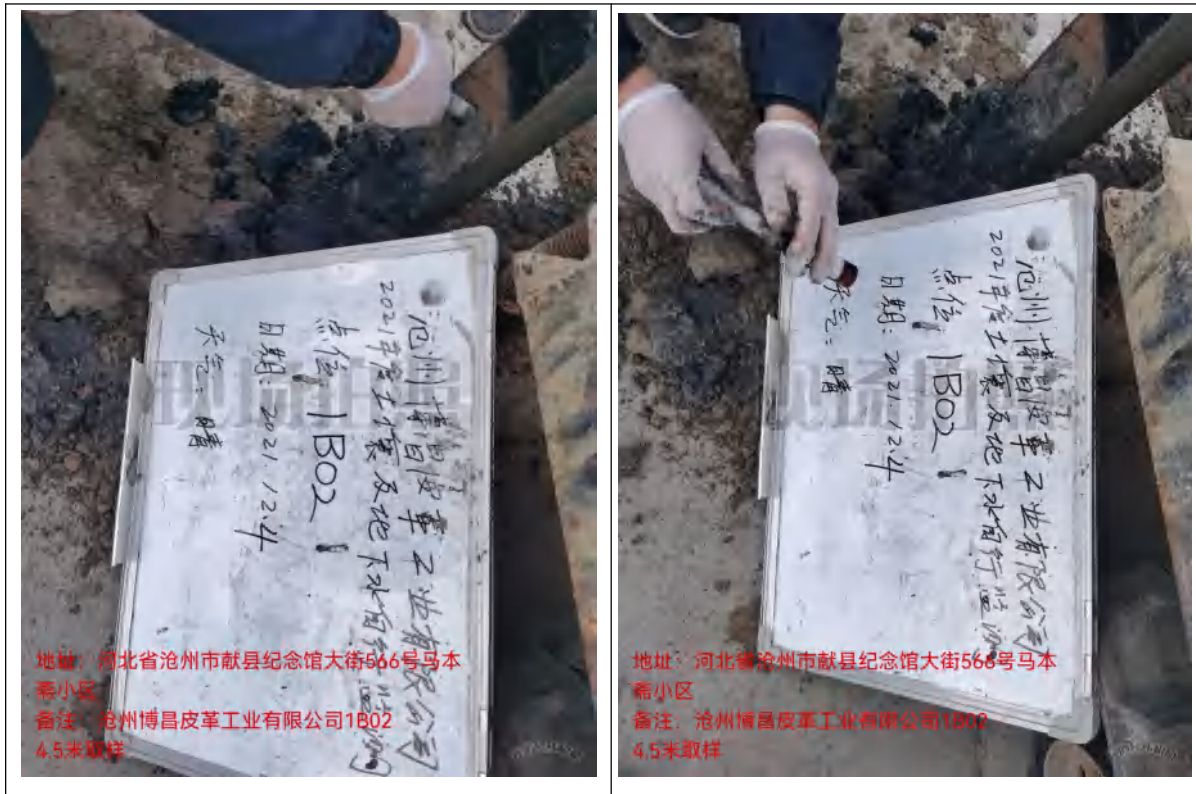


图 2-3 VOCs 现场采样照片

(2) 土壤 SVOCs 和需要鲜样的无机项目样品采集

本次将半挥发性有机物 11 项、石油烃合并采集。

① 采样器基本要求

用采样铲进行采集，不使用同一采样铲采集不同采样点位或深度的土壤样品。

② 采样量

每份 SVOCs 土壤样品共采集 250ml 棕色玻璃瓶 1 个，将样品瓶填满装实。

③ 采样流程

VOCs 样品采集完成后，立即使用采样铲直接采集 SVOCs 土壤样品，并转移至 250ml 棕色大玻璃瓶内装满填实。转至土壤样品瓶后快速清除掉瓶口螺纹处黏附的土壤，拧紧瓶盖，清除土壤样品瓶外表面上黏附的土壤，并立即用封口胶封口。

④ 样品贴码

土壤装入样品瓶并封口后，将事先准备好的编码贴到样品瓶上。为了防止样品瓶上编码信息丢失，同时在样品瓶原有标签上手写样品编码和采样日期。

⑤ 样品临时保存

样品贴码后，将 SVOCs 样品分别用泡沫塑料袋包裹，并装入一个自封袋内，然后放入现场带有冷冻蓝冰的样品箱内进行临时保存，保证温度在 4℃ 以下。取样照片如下：



图 2-4 SVOCs 现场采样照片

(3) 土壤其它重金属和无机物样品采集

①采样器基本要求

用采样铲进行采集，不使用同一采样铲采集不同采样点位或深度的土壤样品。

②采样量

每份其它重金属土壤样品共采集自封口塑料袋 1 个，取样量不少于 1kg。

③采样流程

石油烃样品采集完成后，立即使用采样铲直接从原状取土器中采集其它重金属土壤样品，取样量不少于 1kg，并转移至自封口塑料袋内封口。

④样品贴码

土壤装入自封口塑料袋后，将事先准备好的编码贴到塑料袋中央位置。

⑤样品临时保存

常温保存。

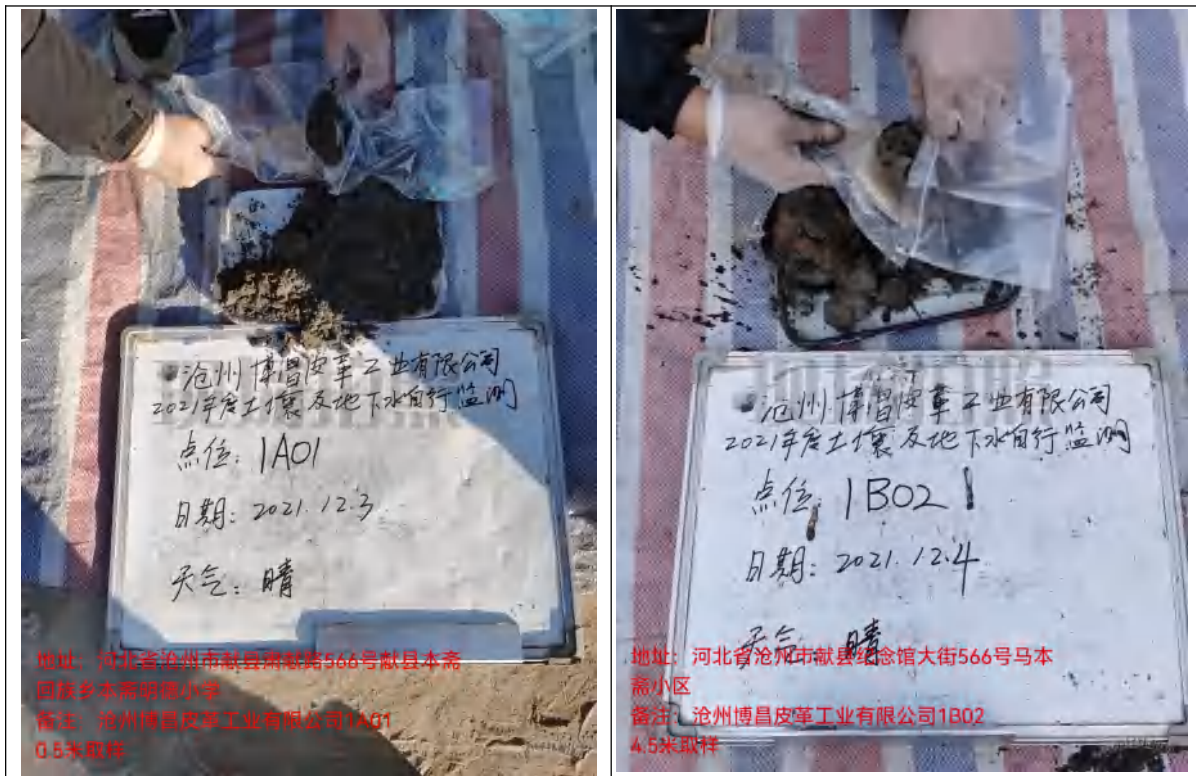


图 2-5 土壤其它重金属和无机物现场采样照片

(4) 土壤平行样采集

本地块采集 2 组土壤平行样，不少于地块总样品数的 10%。三种土壤平行样采集均与原样分别同时进行采集，采集平行样层位采样顺序为 VOCs 样品—SVOCs 样品—其它重金属等样品。具体要求如下：

①VOCs 样品平行样采集

VOCs 样品平行样采集应与原样在同一位置、同时进行，尽快采集，采集方式方法、容器、采样量、保存方式等均与原样一致，检测项目和检测方法也一致，并在采样记录单中标注平行样和质控编号以及对应的检测样品编号。

②SVOCs 平行样采集与原样在同一位置、同时进行，尽快采集，采集方式方法、容器、采样量、保存方式等均与原样一致，检测项目和检测方法也一致，并在采样记录单中标注平行样和质控编号以及对应的检测样品编号。

③其它重金属平行样采集

其它重金属平行样采集采用四分法进行。待 VOCs、SVOCs 样品采集完成后，将本采样位置剩余土放在清洁的塑料布上，揉碎、混合均匀，以等厚度铺成正方形，用清洁的采样铲划对角线分成四份，随机选取其中任意三份进行样品采集。采集容器、采样量、保存方式等均与原样一致，检测项目和检测方法也一致，并在采样记录单中标注平行样和质控编号以及对应的检测样品编号。

④土壤样品采集拍照记录

土壤样品采集过程中针对采样工具、采集位置、VOCs 和 SVOCs 采样瓶装样过程、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进行了拍照记录，每个关键信息至少 1 张照片，以备质量检查。

⑤其他要求

土壤采样过程中做好了人员安全和健康防护，佩戴安全帽和一次性的口罩、手套，使用后废弃的个人防护用品统一收集处置；采样前后对采样器进行了除污和清洗，不同土壤样品采集更换了手套，避免了交叉污染。

3、现场速测

本次调查工作中所使用的现场检测仪器为光离子化检测仪（PID）及 X 射线荧光光谱仪（XRF），每 0.5m 进行一次快速筛查，选取快速检测数据最大的样品进行取样，对应点位深度的快速检测结果记录于“土壤钻孔采样记录单”。

（1）现场检测仪器使用前按照说明书和设计要求校准仪器，根据地块污染情况和仪器灵敏度水平设置 PID、XRF 等现场快速监测仪器的最低检测限和报警限。

（2）PID 操作流程：

①每次现场快速检测前，利用校准好的 PID 检测 PID 大气背景值，检测时位于钻机操作区域上风向位置；

②现场快速检测土壤中 VOCs 时，用采样铲在 VOCs 取样相同位置采集土壤置于聚乙烯自封袋中，自封袋中土壤样品体积占 1/2~2/3 自封袋体积；

③取样后，自封袋置于背光处，避免阳光直晒，取样后在 30 分钟内完成快速检测；

④检测时，将土样尽量揉碎；

⑤样品置于自封袋中 10min 后，摇晃或振荡自封袋约 30 秒，之后静置 2 分钟；

⑥将现场检测仪器探头放入自封袋顶空 1/2 处，紧闭自封袋，数秒内记录仪器的最高读数。

（3）XRF 操作流程：

①检测前将 XRF 开机预热 15min；

②用采样铲在取样相同位置采集土壤置于聚乙烯自封袋中，检测样品水分含量小于 20%，并清理土壤表面石块、杂物，土壤表面尽量平坦，压实土壤以增加土壤的紧密度，且土壤样品厚度不小于 1cm，得到较好的重复性和代表性；

③将 XRF 检测窗口尽量贴近土壤表面进行检测，且土壤表面完全覆盖检测窗口，使检测端与土壤表面有充分接触；

④检测时间为 60 秒，读取检测数据并记录。

现场快速检测照片见图 2-6。



图 2-6 现场快速检测照片

(四) 土壤现场采样与方案一致性分析

本次土壤自行监测点位布设、监测项目、监测方法、检测实验室等均严格按照自行监测方案实施，无改动变更情况；样品采集、保存与流转等也均与自行监测方案一致。

本地块方案阶段拟采集土壤样品 17 组（包含 2 组平行样），实际采集土壤样品 18 组（包含 2 组平行样），平行样采集点位与方案一致。实际样品采集情况与方案一致性比对见表 2-3。

表 2-3 实际样品采集情况与方案一致性比对

序号	点位编号	方案阶段			实际采样				变化情况
		位置	坐标	采样深度	位置	坐标	采样深度	土层性质	
1	1A01	污水处理站东北角	东经: 116.227860° 北纬: 38.334084°	0-0.5m	污水处理站东北角	东经: 116.227860° 北纬: 38.334084°	0.5m	素填	较方案多采集一层
				3.5m+P			3.5m	建筑垃圾	
				3.5m 下层首个弱透水层			3.5m	建筑垃圾	
							4.5m	建筑垃圾	
1	1A02	危废暂存间门口	东经: 116.227581° 北纬: 38.333832°	0-0.5m	危废暂存间门口	东经: 116.227581° 北纬: 38.333832°	0.5m	素填	无变化
				2.5m			2.5m	粉土	
				4.5m			4.5m	粉粘	
1	1B01	外租鞣制车间东北侧、原料库西侧	东经: 116.227774° 北纬: 38.334821°	0-0.5m	外租鞣制车间东北侧、原料库西侧	东经: 116.227774° 北纬: 38.334821°	0.5m	杂填	无变化
				2.5m			2.5m	粉土	
				4.5m			2.5m	粉土	
							4.5m	粉粘	
1	1B02	2#干态车间东北侧	东经: 116.227816° 北纬: 38.334524°	0-0.5m	2#干态车间东北侧	东经: 116.227816° 北纬: 38.334524°	0.5m	素填	无变化
				2.5m			2.5m	建筑垃圾	
				4.5m			4.5m	粉粘	
1	1C01	1#干态车间北侧(门口)	东经: 116.227981° 北纬: 38.334902°	0-0.5m	1#干态车间北侧(门口)	东经: 116.227981° 北纬: 38.334902°	0.5m	素填	无变化
				2.5m			2.5m	粉土	
				4.5m			4.5m	粉粘	

三、地下水样品采集

沧州博昌皮革工业有限公司地块本次共布设 2 个地下水采样点（均利用 2020 年自行监测井），采样深度为地下水水位线以下 0.5m。

（一）采样前洗井及地下水样品采集

1、采样前洗井

（1）沧州博昌皮革工业有限公司采样前洗井时间为 12 月 4 日。

（2）本次采用贝勒管进行洗井，贝勒管汲水位置为井管底部，并控制贝勒管缓慢下降和上升，洗井水体积达到 3~5 倍滞水体积。

（3）洗井前对 pH 计、溶解氧仪、电导率仪和氧化还原电位仪等检测仪器进行现场校正，校正结果填入“地下水采样井洗井记录单”。洗井过程中每间隔 5min 测定出水水质和 水位。连续三次测定的变化达到以下要求可结束洗井：

- a) pH 变化范围为 ± 0.1 以内；
- b) 温度变化范围为 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内；
- c) 电导率变化范围为 $\pm 10\%$ 以内；
- d) DO 变化范围在 $\pm 0.3\text{mg/L}$ 以内，或在 $\pm 10\%$ 以内；
- e) ORP 变化范围 $\pm 10\text{mV}$ 以内，或在 $\pm 10\%$ 以内；
- f) 浊度变化范围小于等于 10NTU，或在 $\pm 10\%$ 以内。

或洗井抽出水量在井内水体积的 3-5 倍时，可结束洗井。

（4）、采样前洗井过程填写地下水采样井洗井记录单。采样前洗井过程中产生的废水统一收集处置。（相关表单及影像资料详见附录）

表 3-1 沧州博昌皮革工业有限公司地下水采样井信息表

点位类型	点位编号	点位位置	采样深度	样品数量	洗井时间
地下水样品	2A01	污水处理站北侧	1.17m	2	2021.12.4 9:43-11:09
	2B01	外租鞣制车间东侧	1.12m	1	2021.12.4 11:27-13:01
	总计地下水样品数量（包括平行样）			3 组	/



水位测定



贝勒管洗井



现场测定



3~5 倍采样井内水体积

图 3-1 地下水采样前洗井照片

2、地下水样品采集

本企业地块共采集 3 份地下水样品（包含一组平行样）。地下水样品采集按照先采集 VOCs 水样，然后再采集其他水质指标水样的顺序采集，该地块地下水样品采集均在洗井后 2h 内完成，详细过程如下：

（1）采样洗井达到要求后，测量并记录水位（详见附录地下水采样记录单）；

（2）地下水样品采集先采集用于检测 VOCs 的水样，然后再采集用于检测其他水质指标的水样。

（3）需加入固定剂的采样前在采样瓶中添加，未添加保护剂的样品瓶，地下水采样前需用待采集水样润洗 2-3 次。

（4）采集检测 VOCs 的水样时，使用贝勒管进行地下水样品采集，缓慢沉降或提升贝勒管。取出后，通过调节贝勒管下端出水阀或低流量控制器，使水样沿瓶壁缓缓流入瓶中，直至瓶口形成一向上弯月面，旋紧瓶盖，避免采样瓶中存在顶空和气泡。地下水装入样品瓶后，将样品信息写入标签内，贴到瓶体上，并在记录单上记录样品编码、采样日期和采样人员等信息。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冷冻蓝冰的样品箱内保存。

（5）地下水平行样采集：本次采集地下水点位 6 个，按照平行样应不少于地块总样品数的 10% 的要求，采集平行样 1 份，共采集 7 份地下水样品。

6、地下水采样过程中做好人员安全和健康防护，佩戴安全帽和一次性的个人防护用品（口罩、手套等），废弃的个人防护用品等垃圾集中收集处置。

地下水现场采样照片见图 3-2。

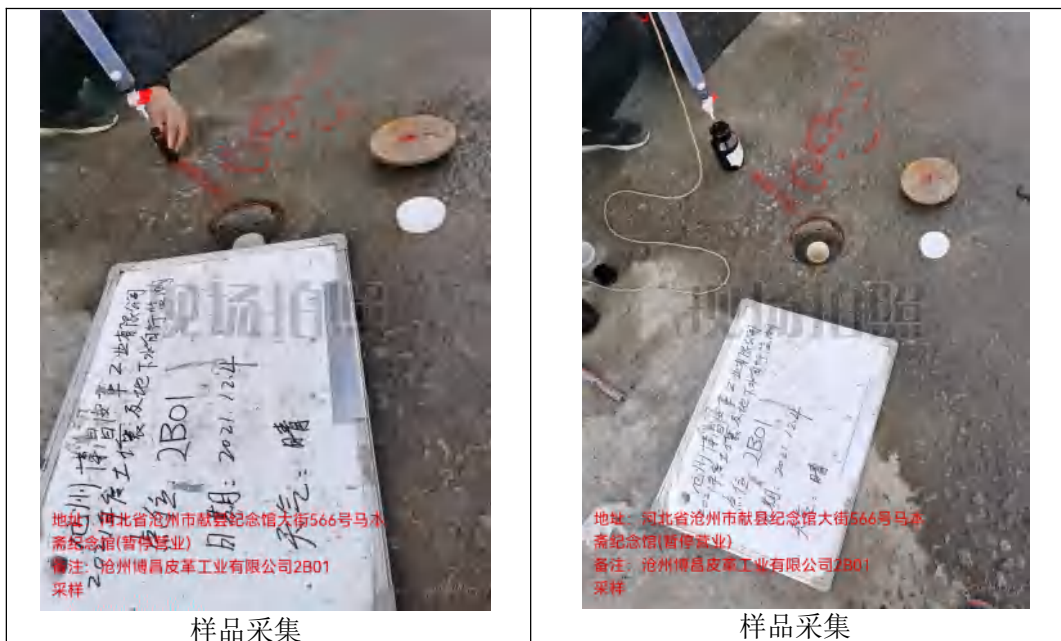




图 3-2 地下水样品采集照片

(二) 地下水现场采样与方案一致性分析

方案编制阶段该地块共采集 3 组地下水样品（包含 1 组平行样），实际采集 3 组地下水样品（包含 1 组平行样）。

地下水检测项目、点位位置、检测方法均严格按照自行监测方案实施，无变更情况，地下水样品采集、保存、流转及检测实验室等也均与方案一致。

四、样品保存与流转

（一）样品保存

土壤样品保存方法参照《重点行业企业用地调查样品采集保存和流转技术规定（试行）》、《土壤环境监测技术规范》（HJ/T166-2004）和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《重点行业企业用地调查样品采集保存和流转技术规定（试行）》、《地下水环境监测技术规范》（HJ/T164-2020）和全国土壤污染状况详查相关技术规定执行。

样品保存时间执行相关土壤和地下水环境监测分析方法标准的规定。土壤和地下水样品保存、采样体积技术指标见表4-1、4-2。

样品保存包括现场暂存和流转保存两个主要环节，遵循以下原则进行：

1、根据不同检测项目要求，在采样前向样品瓶中添加一定量的保护剂，在样品瓶标签上标注样品有效时间。

2、样品现场暂存。沧州博昌皮革工业有限公司现场采样配备了样品保温箱，内置冰冻蓝冰。样品采集后立即存放至保温箱内，样品采集当天运送至实验室时。

3、样品流转保存。样品保存在有冰冻蓝冰的保温箱内运送到实验室，样品的有效保存时间为从样品采集完成到分析测试结束。

表 4-1 土壤样品保存、采样体积技术指标表

序号	样品分类	检测项目	采样容器	是否添加保护剂	单份取样量	容器个数	保存期限
1	挥发性有机物	四氯化碳	40mL 棕色玻璃瓶	采 5 份样品,其中 2 瓶不添加甲醇(加转子)、2 瓶添加 10mL 甲醇(实验室已提前添加好,现场不用重新添加), 1 瓶不添加任何试剂	不添加任何试剂的采样瓶采满,其它约 5g	5	4℃下冷藏避光保存 7d
2		氯仿					
3		氯甲烷					
4		1, 1-二氯乙烷					
5		1, 2-二氯乙烷					
6		1, 1-二氯乙烯					
7		顺-1, 2-二氯乙烯					
8		反-1, 2-二氯乙烯					
9		二氯甲烷					
10		1, 2-二氯丙烷					
11		1, 1, 1, 2-四氯乙烷					
12		1, 1, 2, 2-四氯乙烷					
13		四氯乙烯					
14		1, 1, 1-三氯乙烷					
15		1, 1, 2-三氯乙烷					
16		三氯乙烯					
17		1, 2, 3-三氯丙烷					
18		氯乙烯					

序号	样品分类	检测项目	采样容器	是否添加保护剂	单份取样量	容器个数	保存期限
19		苯					
20		氯苯					
21		1, 2-二氯苯					
22		1, 4-二氯苯					
23		乙苯					
24		苯乙烯					
25		甲苯					
26		间二甲苯+对二甲苯					
27		邻二甲苯					
28	半挥发性有机物	硝基苯	250mL 棕色玻璃瓶	否	瓶子装满压实	1	4℃下冷藏避光保存 10d
29		苯胺					
30		2-氯酚					
31		苯并[a]蒽					
32		苯并[a]芘					
33		苯并[b]荧蒽					
34		苯并[k]荧蒽					
35		蒽					
36		二苯并[a, h]蒽					
37		茚并[1, 2, 3-cd]芘					
38	萘						
39	石油烃类	石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)					4℃下冷藏避光保存 14d
40	重金属	铬(六价)	聚乙烯自封袋	否	至少 1kg	1	30d
41		汞					28d
42		砷					180d
43		镉					
44		铜					
45		铅					
46		镍					
47	总铬						
48	其他	pH					
49	其他	甲醛	60mL 棕色玻璃瓶	否	瓶子装满压实	1	4℃下冷藏避光保存 5d

表 4-2 地下水样品保存、采样体积技术指标表

序号	样品分类	检测项目	采样容器	采样量	保存剂添加	保存期限
1	挥发性有机物	四氯化碳	40mL 棕色玻璃瓶 2 个	采满	加 25mg 抗坏血酸、0.5mL 盐酸溶液至 pH≤2	4℃下冷藏避光保存 14d
2		三氯甲烷				
3		苯				
4		甲苯				
5		氯甲烷				
6		二氯甲烷				

序号	样品分类	检测项目	采样容器	采样量	保存剂添加	保存期限				
7		1,1-二氯乙烷								
8		1,2-二氯乙烷								
9		1,2-二氯丙烷								
10		1,1,1,2-四氯乙烷								
11		1,1,2,2-四氯乙烷								
12		1,1,1-三氯乙烷								
13		1,1,2-三氯乙烷								
14		1,2,3-三氯丙烷								
15	石油烃类	石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀)	1000mL 棕色玻璃瓶	1000mL	加浓盐酸溶液至 pH<2	4℃下冷藏避光保存 14d				
16	重金属	铬 (六价)	500mL 棕色玻璃瓶	500mL	加氢氧化钠溶液至 pH 约为 8~9	24h				
17		汞	500mL 聚乙烯瓶	500mL	加入 10mL 浓盐酸	14d				
18		砷								
19		硒								
20		铝	500mL 聚乙烯瓶	500mL	加浓硝酸至 pH<2	14d				
21		镉								
22		铅								
23		铁								
24		锰								
25		铜								
26		锌								
27		钠								
28	总铬									
29	其他	pH	现场测定							
30		色度								
31		臭和味								
32		浑浊度								
33		肉眼可见物								
34		总硬度	/				24h			
35		溶解性总固体					24h			
36		氟化物					14d			
37		碘化物					24h			
38		硫酸盐					7d			
39		氯化物					30d			
40		硝酸盐					24h			
41		亚硝酸盐					24h			
42		耗氧量					2d			
43							挥发性酚类 (以苯酚计)	1000mL 棕色玻璃瓶	1000mL	加 25mg 抗坏血酸, 加磷酸盐调节溶液至 pH≤

序号	样品分类	检测项目	采样容器	采样量	保存剂添加	保存期限
					4	
44		阴离子表面活性剂	500mL 聚乙烯瓶	500mL	加 5mL 甲醛溶液	7d
45		氰化物	500mL 棕色玻璃瓶	500mL	加氢氧化钠溶液至 pH>12	12h
46		氨氮（以 N 计）	500mL 聚乙烯瓶	500mL	加浓硫酸至 pH<2	24h
47		硫化物	1000mL 棕色玻璃瓶	1000mL	加 4g 抗坏血酸，5mL 氢氧化钠溶液	4℃下冷藏避光保存 24h
48		甲醛	500mL 棕色玻璃瓶	500mL	加硫酸至 pH<2	24h

（二）样品流转

1、装运前核对

样品管理员和质量检查员负责样品装运前的核对，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“样品保存检查记录单”（见附件）。

样品装运前，填写“样品运送单”，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，随样品箱一同送达检测实验室。

样品装箱过程中，用泡沫材料填充样品瓶和样品箱之间空隙。样品箱用密封胶带打包。

2、样品运输

样品用保温箱和冷冻蓝冰进行低温保存流转，用泡沫材料进行减震隔离措施，严防样品瓶的破损、混淆或沾污，在保存时限内运送至检测实验室。

样品运输中设置了运输空白样进行运输过程的质量控制，一个样品运送批次设置一个运输空白样品。

3、样品接收

样品管理员收到样品箱后，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、样品瓶编号以及破损情况，经样品管理员核对，本次采样过程样品数量与运输单一致，样品瓶及样品编号完整。上述工作完成后，检测实验室的实验室负责人在纸版样品运送单上签字确认并拍照发给采样单位。样品运送单作为样品检测报告的附件。检测实验室收到样品后，按照样品运送单要求，立即安排样品保存和检测。

4、样品流转实验室安排

本地块位于献县本斋回族乡，与河北新环检测集团有限公司距离约 115 公里，与沧州燕赵环境监测技术服务有限公司距离约 70 公里，采用汽车转运，取样后地下水样品 24 小

时内送至实验室，满足样品测试时限要求。实验室送检样品数量及检测项目详见表 4-3。

表 4-3 实验室送检样品数量及检测项目

序号	样品类别	数量	送检实验室	分析项目
1	土壤	18 组 (包含 2 组平行样)	河北新环检测集团有限公司、沧州燕赵环境监测技术服务有限公司(甲醛)	45 项+pH+石油烃+总铬+甲醛
2	地下水	7 组 (包含 1 组平行样)	河北新环检测集团有限公司	35 项+总铬+石油烃+甲醛+氯甲烷+二氯甲烷+1,1-二氯乙烷+1,2-二氯乙烷+1,2-二氯丙烷+1,1,1,2-四氯乙烷+1,1,2,2-四氯乙烷+1,1,1-三氯乙烷+1,1,2-三氯乙烷+1,2,3-三氯丙烷

5、样品流转时间安排

本地块所有批次土壤及地下水样品采样、运输、样品接收时间详见下表。

表 4-4 样品流转情况时间表

序号	样品类型	点位编号	样品编号	采样日期	样品运输日期	样品接收日期	备注
1	土壤	1A01	1A01005	2021.12.3	2021.12.3	2021.12.3	汽车+蓝冰
2			1A01035				
3			1A01035-P				
4			1A01045				
5			1A01065				
6		1A02	1A02005	2021.12.3	2021.12.3	2021.12.3	汽车+蓝冰
7			1A02025				
8			1A02045				
9		1B01	1B01005	2021.12.4	2021.12.4	2021.12.4	汽车+蓝冰
10			1B01025				
11			1B01025-P				
12			1B01045				
13		1B02	1B02005	2021.12.4	2021.12.4	2021.12.4	汽车+蓝冰
14			1B02025				
15			1B02045				
16		1C01	1C01005	2021.12.3	2021.12.3	2021.12.3	汽车+蓝冰
17			1C01025				
18			1C01045				
19	地下水	2A01	(1-1-1)-DX	2021.12.4	2021.12.4	2021.12.4	汽车+蓝冰
			(1-1-1)'-DX				
20	地下水	2B01	(1-2-1)-DX	2021.12.4	2021.12.4	2021.12.4	汽车+蓝冰

五、质量控制

为了进一步做好沧州博昌皮革工业有限公司 2021 年度土壤及地下水自行监测工作，确保监测数据的准确性、真实性，针对该项目河北新环检测集团有限公司成立质量控制小组。通过对工作中的样品采集、样品保存、样品交接（流转）、样品制备、实验室分析测试、数据处理、报告编制、报告审核环节进行全程序质量控制。

（一）样品采集、保存、流转等环节的质量控制

1、样品采集及现场暂存质量控制

同一监测点位至少两人进行采样，相互监护，注意安全防护，防止意外发生。采样过程中防止交叉污染，清洗所有钻孔和取样设备，防止交叉污染。

设备清洗程序按如下操作：用自来水冲洗、用不含磷清洗剂清洗、用自来水冲洗，最后用去离子水冲洗并晾干。

每个土壤样品采集及现场监测都使用干净的一次性丁腈手套进行操作。

保证现场使用的光离子化检测仪（PID）和 X 射线荧光光谱仪（XRF）现场测试前对重读仪器进行校准。现场采样时按技术规定要求详细填写现场采样记录单，并在现场由另一人核查采样记录，保证填写规范，信息完整符合要求。

每个采样现场环节均进行了拍照。

每个采样批次设置 1 个 VOCs 全程序空白，土壤和地下水现场采集 10%的平行样。

（1）土壤 VOCs 样品采集

优先采集用于检测 VOCs 的土壤样品，在钻头上直接取样，操作要迅速，采集好样品放入保温箱冷藏，等待快筛数据，决定是否送检实验室，具体操作如下：

①采样器

使用非扰动采样器采集土壤样品。本次采样使用一次性塑料白管采样器，采样器需配有助推器，可将土壤推入样品瓶中。

②采样量

每份 VOCs 土壤样品共采集 40ml 棕色玻璃瓶 5 个（其中 2 个加甲醇、2 个加转子、1 个用于测定含水率和干物质），加甲醇和转子的采样瓶单份取样量约 5g（采样量按照取样手柄的标识进行控制），用于测定含水率和干物质的玻璃瓶采集满瓶。

③采样流程

a. 土样采集直接从钻头中采集土壤样品，用刮刀剔除表面，利用非扰动采样器插入新露出的土芯，快速采集约 5g 土壤样品。

b. 将以上采集的样品迅速转移至 40ml 棕色玻璃瓶中（保护剂实验室已提前添加好，现场不用重新添加），转移过程中应将样品瓶略微倾斜，以防瓶中的甲醇溅出。转至土壤样品瓶后应快速清除掉瓶口螺纹处黏附的土壤，拧紧瓶盖，清除土壤样品瓶外表面上黏附的土壤，并立即用保鲜膜封口。

④样品贴码

土壤装入样品瓶并封口后，将事先准备好的编码贴到 5 个样品瓶上。为了防止样品瓶上编码信息丢失，同时在样品瓶原有标签上手写样品编码和采样日期。

⑤样品临时保存

样品贴码后，将 5 瓶 VOCs 样品装入一个自封袋内，然后放入现场装有冷冻蓝冰的样品箱内进行临时保存，保证温度在 4℃ 以下。

（2）土壤 SVOCs 及重金属样品采集

①采样器基本要求

用采样铲进行采集，不使用同一采样铲采集不同采样点位或深度的土壤样品。

②采样量

每份 SVOCs 土壤样品共采集 250ml 棕色玻璃瓶 1 个，将样品瓶填满装实，金属样品采集自封袋 1 袋，每份样品不少于 500g。

③采样流程

VOCs 样品采集完成后，立即使用采样铲直接采集 SVOCs 土壤样品，并转移至 250ml 棕色大玻璃瓶内装满填实。转至土壤样品瓶后应快速清除掉瓶口螺纹处黏附的土壤，拧紧瓶盖，清除土壤样品瓶外表面上黏附的土壤，并立即用保鲜膜封口。

④样品贴码

土壤装入样品瓶并封口后，将事先准备好的编码贴到样品瓶上。为了防止样品瓶上编码信息丢失，同时在样品瓶原有标签上手写样品编码和采样日期。

⑤样品临时保存

样品贴码后，将 SVOCs 样品分别用锡箔纸包裹，并装入一个自封袋内，然后放入现场装有冷冻蓝冰的样品箱内进行临时保存，保证温度在 4℃ 以下。

（3）地下水样品采集

①采样洗井达到要求后，测量并记录水位（详见附录地下水采样记录单）；

②地下水样品采集先采集用于检测 VOCs 的水样，然后再采集用于检测其他水质指标的水样。

③需加入固定剂的采样前在采样瓶中添加，未添加保护剂的样品瓶，地下水采样前需用待采集水样润洗 2~3 次。

④采集检测 VOCs 的水样时，使用贝勒管进行地下水样品采集，缓慢沉降或提升贝勒管。取出后，通过调节贝勒管下端出水阀或低流量控制器，使水样沿瓶壁缓缓流入瓶中，直至瓶口形成一向上弯月面，旋紧瓶盖，避免采样瓶中存在顶空和气泡。地下水装入样品瓶后，将样品信息写入标签内，贴到瓶体上，并在记录单上记录样品编码、采样日期和采样人员等信息。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冷冻蓝冰的样品箱内保存。

2、样品运输、流转质量控制

采样现场，样品按名称、编号保存。样品采集完成后及时放入装有足量蓝冰的保温箱内，防止现场温度过高导致样品变质。样品在采样完成后按照样品保存要求，在规定时间内送往检测实验室，运输过程中注意样品处于冷藏状态。

(1) 装运前核对

样品装运前仔细核对样品标识、数量等信息是否和采样记录表中的信息一致，填写样品保存检查记录单，核对无误后分类装箱，同一采样点的样品瓶尽量装在同一箱内。装箱时，样品瓶和样品箱之间的空隙用泡沫材料或波纹纸板填充，水样容器内外盖盖紧，严防样品破损和玷污。如果样品清点结果与采样记录有任何不同，应及时查明原因，并进行说明。

(2) 样品流转

样品流转运输应保证样品安全和及时送达。样品应在保存时限内尽快运送至检测实验室。运输过程中要有样品箱并做好适当的减震隔离，严防破损、混淆或玷污。

(3) 样品交接

实验室样品接收人员应确认样品的保存条件和保存方式是否符合要求。收样实验室应清点核实样品数量，并在样品运送单上签字确认，并注明收样日期。

符合性检查包括：样品包装、标识及外观是否完好。对照原始记录单检查样品名称、样品数量是否一致，核对样品是否有损坏、污染。其中对样品有异常情况时，样品管理员及时向项目负责人进行反馈，根据沟通并记录处理意见。同时对异常样品进行拍照存档。

3、样品保存质量控制

针对该项目样品制样前的保存，公司有专门储存样品的冷柜，用于接样后样品制样前的存放，保证样品在<4℃的温度环境中保存要求。并且为有机物项目的样品配置了专门的

冰柜，用于存放有机样品。对于制样完成需留存的样品，均进行了分类存放。

(二) 平行样品比对情况

现场平行样不少于地块总样品数的 10%，每个地块至少采集 1 份。方案编制阶段本地块共设置了 2 个土壤平行样，预计在 1A01、1B01 点位采集，1 个地下水平行样，在 2A01 点位采集，实际平行样采集情况与方案一致。

实验室分析过程中，在分析样品的同时同步分析平行样，以每批样品 5% 的平行样比例，当 20 个样品以下时，平行样不少于 1 个。

平行双样测定结果误差在允许误差范围之内者为合格。具体参照各监测标准方法要求，对方法无明确要求的参考《重点行业企业用地调查质量保证与质量控制技术规定（试行）》。当平行双样测定合格率低于 95% 时，除对当批样品重新测定外再增加样品数 5%~15% 的平行样，直至平行双样测定合格率满足 95%。

通过对平行样的严格控制，精密度保持在可信的置信水平。《重点行业企业用地调查样品采集保存和流转技术规定（试行）》要求土壤平行样应不少于地块总样品数的 10%，现场平行样品占总样品数量的比例符合要求；要求精密度控制合格率达到 95%。经测试统计实验室内部精密度达到 100%，满足要求。

表 5-1 土壤样品平行样统计表

序号	项目	样品个数	现场采样平行	实验室平行	现场采样平行比例	实验室密码平行比例	结果	技术指标 (相对偏差)	结果评价
1	砷	16	2	2	12.5%	12.5%	3.6%	<10mg/kg 时，≤20%； 10-20mg/kg 时，≤15%	合格
2	汞	16	2	2	12.5%	12.5%	11%	<0.1mg/kg 时，≤35%； 0.1-0.4mg/kg 时，≤30%	合格
3	铜	16	2	1	12.5%	6.2%	0	<20mg/kg 时，≤20%； 20-30mg/kg 时，≤15%	合格
4	镍	16	2	1	12.5%	6.2%	1.3%	20-40mg/kg 时，≤15%	合格
5	铬	16	2	1	12.5%	6.2%	1.8%	50-90mg/kg 时，≤15% >90mg/kg 时，≤10%	合格
6	六价铬	16	2	1	12.5%	6.2%	/	≤10 倍检出限，≤30%	合格
7	铅	16	2	1	12.5%	6.2%	4.0%	<20mg/kg 时，≤25%	合格
8	镉	16	2	1	12.5%	6.2%	4.3%	0.1-0.4mg/kg 时，≤30%	合格
9	石油烃	16	2	2	12.5%	12.5%	24%	≤10 倍检出限，≤50%； >10 倍检出限时，≤30%	合格
10	半挥发性有机物	16	2	1	12.5%	6.2%	/	≤10 倍检出限，≤50%	合格
11	挥发性有机物	16	2	2	12.5%	12.5%	7.7%	<25%	合格

（三）检测实验室内部质控

1、质控措施

项目开展过程中，实验室实行了严格的内部质量控制，从实验室人员、实验室环境、标准操作程序、试剂、器具、仪器设备的性能评价和维护管理、测定结果质量控制指标评价、数据的管理和评价、报告编制、审核、签发、其它质量控制相关的内容进行控制，保证测试结果在给定的置信区间内满足质量要求。

（1）实验室人员及工作安排

针对本次项目，对土壤检测分析部实验人员按项目分为2个分析小组，即常规分析组、大型仪器分析组，样品量大时可安排人员执行倒班制。为了及时交付项目成果，检测公司在日常分析阶段，对检测技术人员制定了详细而周密的工作计划，相关技术人员按照工作计划进行工作。

为了及时交付项目成果，项目小组制定了详细而周密的工作计划，相关技术人员按照工作计划表进行工作。根据设备实际运转情况进行，检测时间可根据到样时间开始。根据每批次样品数量，每类项目分析小组分两组人员轮班进行样品分批试处，从接样、检测到出具报告整个环节按流水作业，紧密进行。

（2）实验室环境

检测区域与其他区域分开，不同功能区之间进行有效隔离，避免不同的仪器设备之间的相互影响，以及避免检验检测过程中的相互干扰。各台设备的位置和区域布置充分考虑了能源、采光、采暖和通风的要求，利于检验检测操作和观察。考虑到环境因素(如温度、湿度、电磁干扰、噪声、震动)等对检验检测工作的不利影响而采取有效的预防措施。对检测环境进行有效监控和控制，依据相关的规范、检验检测标准和程序要求，检测员应每天对环境控制参数进行监控，避免因环境条件发生偏离而对检验检测结果造成不良影响。

（3）试剂和标准物质、器具、仪器设备的性能评价和维护管理

试剂和标准物质：检测公司开展该项目监测所用到的关键试剂均按照流程进行质量验收，验收合格后方可使用，能够保证试剂质量不会对检测结果造成影响。开展该项目用到的标准物质均为有证标准物质，保证了监测结果有效的量值溯源。

器具、仪器设备的性能评价和维护管理：开展该项目用到的器具、仪器设备性能均满足使用要求。对监测结果的有效性和准确性产生影响的器具、仪器设备均进行了检定/校准，并对结果有效性进行核查，保证了器具、仪器设备的量值溯源。检测实验室制定了仪器设备年度维护保养计划，并且在日常的使用中，由仪器使用人员对仪器进行日常维护保

养。仪器设备性能稳定，有效保证了监测结果质量。

（4）数据的管理和评价

①提交原始记录

检测实验室原始记录分采样记录、流转记录和实验室分析记录。检测实验室分析原始记录均按照质量体系文件要求编制统一格式，给定唯一标识。原始记录包含足够、准确的信息，以便这些信息保证工作的复现性。原始记录当日样品当日清，当天做实验过程中实时记录原始数据，保证记录的原始性。对于所有检测均在检测当时予以记录，如有错误由记录人按《记录管理程序》规定划改。实验员如实提交项目检测结果后，由同组人员进行一致性复核。检测室主任要审核原始记录的完整性和规范性，仪器设备、分析方法的适用性和有效性，测试数据和结果的准确性。检测室主任审核确认无误后，交报告编制人员进行报告编制。报告经报告编制人员编制完成后，由报告审核人审核检测报告和原始记录的一致性，报告内容的完整性、数据的准确性、科学性和合理性；报告经报告审核人审核无误后，交由授权签字人对原始记录及报告进行最终的审核签发。

②异常值的处理

实验分析人员一经发现检测数据异常就进行自查，如怀疑此数据的检测过程可能存在异常或错误操作，应在第一时间进行留样复测，复测后数据仍然异常需告知检测室主任。

检测室主任获知异常数据后需与相关检测人员进行确认，并对该数据出现异常的原因进行初步分析，如怀疑此数据的检测过程可能存在异常或错误操作，应组织本项目检测小组同组人员再次进行复测，复测后数据仍异常需及时告知项目负责人（技术负责人）。

项目负责人（技术负责人）将收集到的异常数据信息，结合此样品的相关信息及时组织本项目技术人员对异常数据出现的原因进行分析，分析是否存在人员、设备、环境、试剂耗材、采样过程、运输过程、采样容器、检测过程等一系列误差，判断数据是否合理准确。如发现确实存在误差或不符合逻辑的数据，由检测实验室与甲方联络人沟通申请复采进行复检，确认该样品实际准确含量。

质量监督员根据质量控制方案监督监测全过程，若发现问题或监测结果可疑，应及时向技术负责人汇报，必要时安排样品复采复测。

若监测结果有误或有争议时，经技术负责人和质量负责人审议，再按本工作程序重新采样及现场监测，同时通知委托方。

（5）报告编制、审核、签发

针对项目的特殊性，对该项目安排专人进行报告编制工作，保证编制工作的顺利进行。

检测室主任将审核无误的原始记录提交至报告编制人员处进行报告编制。报告编制人员根据每份委托检测协议书和与其对应的采样记录、检测原始记录，编制成一份完整的报告。由报告审核人员审核检测报告和原始记录的一致性，报告内容的完整性、数据的准确性、科学性和合理性。报告经报告审核人员审核无误后，交由授权签字人对原始记录及报告进行最终的审核签发。

①第一级审核由报告编制人员完成，报告编制人员根据采样记录表及原始记录相关信息进行报告编制；

②第二级审核由报告审核人员完成，经报告编制人员编制完成后，由报告审核人员审核检验报告和原始记录的一致性，报告内容的完整性、数据的准确性、科学性和合理性；

③第三级审核由授权签字人完成，报告经报告审核人员审核无误后，交由授权签字人对报告及原始记录进行最终的审核签发，主要是看数据的合理性，各个检测参数间的逻辑性、关联性。

批准后的报告，由印章管理人员加盖检测报告专用章及 CMA 资质章。

2、质控方法

(1) 各项方法标准特性指标

在项目开展过程中，实验室分析工作均进行了空白样品测试，根据分析方法要求空白试验结果小于方法检出限。主要来排除采样环境、实验环境（室内温度和湿度）、实验试剂（溶剂和指示剂等）、实验操作（误差、滴定终点判断等）对实验结果的影响，判断在取样或分析过程中是否造成污染。通过空白样品的测试，有效控制了环境、试剂、操作对实验带来的影响。

校准曲线：采用校准曲线法进行定量分析，一般至少使用 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，且最低点浓度应接近方法测定下限的水平。分析测试方法有规定时，按分析测试方法的规定进行；分析测试方法无规定时，校准曲线相关系数为 $r > 0.999$ 。

仪器稳定性检查：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应控制在 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。

表 5-2 土壤空白样品统计表

序号	项目	样品个数	运输空白	全程序空白	实验室空白	合格率
1	铅、镉、铜、镍、铬、砷、汞、六价铬、石油烃	16	/	/	2	100%
2	半挥发性有机物	16	/	/	1	100%
3	挥发性有机物	16	2	2	1	100%

(2) 样品分析测试准确度控制合格率

①实验室在分析过程中，每批样品均做质控样分析，质控样均为有证标准物质，质控样比例控制在>5%，在测定的精密度合格的前提下，质控样测定值均落在质控样保证值范围之内，证明该批样品的质控样结果有效。

②当选测的项目无标准物质或质控样品时，通过加标回收实验来检查测定准确度。在本次样品分析中，按照分析样品数量 5%的比例进行加标回收测定。

对加标回收结果是否有效按照加标回收率允许范围评价，根据监测分析方法对回收率的要求。

六、土壤检测结果分析

(一) 检测值与评价标准对比分析

1、土壤样品信息统计

沧州博昌皮革工业有限公司地块土壤样品采样时间为 2021 年 12 月 3 日~4 日，按照采样方案进行布点采样工作。本次自行监测共布设 5 个采样点位，现场采集样品总数 18 个（平行样品 2 个），采样单位为河北新环检测集团有限公司，检测单位为河北新环检测集团有限公司与沧州燕赵环境监测技术服务有限公司（甲醛）。

表 6-1 本次调查地块内土壤采样点及检测样品数量统计

污染物种类	采样点数	送检样品数量	平行样数量
重金属（砷、镉、铬（六价）、铜、铅、汞、镍、总铬）	5	18	2
VOCs	5	18	2
SVOC	5	18	2
pH	5	18	2
甲醛	5	18	2
石油烃	5	18	2

2、土壤检测结果

沧州博昌皮革工业有限公司地块 2021 年共布设 5 个土壤采样点位，现场采集样品总数 18 个（平行样品 2 个），测试因子为：45 项+pH+总铬+石油烃+甲醛，检测结果见下表。

表 6-2 地块内土壤检测结果

单位：除 pH 为无量纲，其余均为 mg/kg

项目 样品编号	铜	镍	铅	镉	总铬	六价铬	砷	汞	石油烃 (C ₁₀ ~C ₄₀)	四氯乙烯
1A01005	10	18	11.9	0.09	74	ND	5.86	0.040	26	ND
1A01035	18	24	13.9	0.11	667	2.5	9.62	0.100	72	4.2× 10 ⁻³
1A01035-P	18	24	13.2	0.11	673	2.5	9.18	0.115	73	ND
1A01045	18	25	12.7	0.13	982	2.1	9.38	0.093	85	7.3× 10 ⁻³
1A01065	29	37	13.0	0.21	141	ND	11.0	0.057	30	ND
1A02005	12	21	9.0	0.17	1.48× 10 ³	3.1	7.33	0.078	22	ND
1A02025	18	30	10.2	0.22	70	ND	10.6	0.056	71	ND
1A02045	17	27	11.6	0.22	59	ND	11.3	0.097	182	5.3× 10 ⁻³
1B01005	12	21	10.0	0.15	104	ND	8.00	0.081	37	ND
1B01025	8	20	10.2	0.11	55	ND	7.23	0.063	21	ND

1B01025-P	8	20	10.6	0.12	57	ND	7.05	0.079	20	ND
1B01045	20	29	11.5	0.15	1.55×10^3	2.7	13.3	0.098	59	ND
1B02005	11	22	9.5	0.14	71	ND	5.89	0.106	54	ND
1B02025	19	30	11.5	0.12	354	ND	7.55	0.129	50	ND
1B02045	27	38	12.4	0.25	245	ND	13.7	0.136	171	ND
1C01005	13	20	10.2	0.13	121	ND	8.09	0.135	55	ND
1C01025	10	20	10.6	0.09	49	ND	6.63	0.118	29	ND
1C01045	29	38	12.6	0.32	98	ND	18.7	0.146	20	ND

注：ND 表示低于检出限

表 6-3 地块内土壤样品检出数据统计表

单位：除 pH 为无量纲，其余均为 mg/kg

检测项目	筛选值	含量范围	受检个数	检出个数	检出率 (%)	超标率 (%)	最大超标倍数	最高含量样品	最大占标率 (%)
铜	18000	8-29	18	18	100	0	/	1A01065 1C01045	0.16
镍	900	18-38	18	18	100	0	/	1C01045	4.2
铅	800	9.0-13.9	18	18	100	0	/	1A01035	1.7
镉	65	0.09-0.32	18	18	100	0	/	1C01045	0.49
铬	/	49-1550	18	18	100	0	/	1B01045	/
六价铬	5.7	2.1-3.1	18	5	27.8	0	/	1A02005	54.4
砷	60	5.86-18.7	18	18	100	0	/	1C01045	31.2
汞	38	0.040-0.146	18	18	100	0	/	1C01045	0.38
石油烃	4500	20-182	18	18	100	0	/	1A02045	4.0
四氯乙烯	53	4.2×10^{-3} - 7.3×10^{-3}	18	3	16.7	0	/	1A01045	0.02

由上表分析可知：地块内共检测 18 个样品（包含 2 个平行样），其中铜、镍、铅、镉、砷、汞、石油烃均有检出，检出值均远低于相应筛选值；六价铬共检测 18 个样品（包含 2 个平行样），5 个样品有检出，检出率为 27.8%，检测值低于筛选值；四氯乙烯共检测 18 个样品（包含 2 个平行样），3 个样品有检出，检出率为 16.7%，检测值低于筛选值；总铬共检测 18 个土壤样品，均有检出，总铬无相关评价标准，不做评价。

（二）检测值与背景值对比分析

本地块未设土壤背景监测点。

（三）检测值与历史检测值变化趋势

本次系沧州博昌皮革工业有限公司首次开展土壤及地下水自行监测。

（四）土壤检测结果整体分析与结论

本次共检测 18 个样品（包含 2 个平行样），检测项目为 45 项+pH+总铬+石油烃+甲醛。其中铜、镍、铅、镉、砷、汞、石油烃均有检出，检出值均远低于相应筛选值；六价铬共检测 18 个样品（包含 2 个平行样），5 个样品有检出，检出率为 27.8%，检测值低于筛选值；四氯乙烯共检测 18 个样品（包含 2 个平行样），3 个样品有检出，检出率为 16.7%，检测值低于筛选值；总铬共检测 18 个土壤样品，均有检出，总铬无相关评价标准，不做评价。

七、地下水检测结果分析

(一) 检测值与评价标准对比分析

1、地下水样品信息统计

本次自行监测地下水样品采样时间为 2021.12.4 日，按照采样方案进行布点采样工作。本次自行监测共布设 2 个采样点位，现场采集样品总数 3 个（含平行样品 1 个），采样单位为河北新环检测集团有限公司，检测单位为河北新环检测集团有限公司。

表 7-1 本次调查地块内土壤采样点及检测样品数量统计

35 项基本项目	其它指标	采样 点数	送检样 品数量	平行样 数量
色、嗅和味、浑浊度、肉眼可见物、pH、总硬度、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、氨氮、硫化物、钠、亚硝酸盐、硝酸盐、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	总铬、石油烃、甲醛、氯甲烷、二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷	2	3	1

2、地下水检测结果

本地块共布设 2 个地下水检测点位，采集 3 组地下水样品（包含 1 组平行样），测试项目为：GB/T14848 中常规 35 项+总铬、石油烃、甲醛、氯甲烷、二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷。地下水样品检测情况如表 7-2 所示：

表 7-2 地下水检测结果一览表

检测项目	地下水Ⅲ 类限值	点位编号		
		(1-1-1) -DX	(1-1-1)' -DX	(1-2-1) -DX
色度（度）	15	ND	/	ND
臭和味	无	无	/	无
肉眼可见物	无	无	/	无
硒（ $\mu\text{g/L}$ ）	10.0	0.79	0.83	ND
锰（ $\mu\text{g/L}$ ）	100	88.2	88.6	24.6
铜（ $\mu\text{g/L}$ ）	1000	6.38	6.86	3.32
砷（ $\mu\text{g/L}$ ）	10	9.58	9.53	9.09
钠（ mg/L ）	200	140	138	160
石油烃（ $\text{C}_{10}\text{-C}_{40}$ ）（ mg/L ）	/	0.14	0.14	0.11

注：ND 表示低于检出限

表 7-4 地块内地下水样品检出数据统计表

检测项目	筛选值	含量范围	受检个数	检出个数	检出率 (%)	超标个数	最高含量样品	最大占标率 (%)
硒 (μg/L)	10.0	0.79-0.83	3	2	66.7	0	(1-1-1) -DX	8.3
锰 (μg/L)	100	24.6-88.6	3	3	100	0	(1-1-1) -DX	88.6
铜 (μg/L)	1000	3.32-6.86	3	3	100	0	(1-1-1) -DX	0.69
砷 (μg/L)	10	9.09-9.58	3	3	100	0	(1-1-1) -DX	95.8
钠 (mg/L)	200	138-160	3	3	100	0	(1-1-1) -DX	80
石油烃 (C ₁₀ -C ₄₀) (mg/L)	/	0.11-0.14	3	3	100	0	(1-1-1) -DX	/

本地块地下水硒共检测 3 组样品，2 组样品检出，检出率为 66.7%，检测结果均满足《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）III类标准；锰、铜、砷、钠共检测 3 组样品，均有检出，检出率为 100%，检测结果均满足《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）III类标准；石油烃共检测 3 组地下水样品，均有检出，但无相关评价标准，不进行评价；本地块地下水样品色度、臭和味、肉眼可见物、挥发性有机物（氯甲烷、二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷）均未检出。

（二）检测值与背景检测值对比分析

本地块地下水流向上游区域均为企业，本次未设地下水背景监测点。

（三）检测值与前三年检测值变化趋势

本次系沧州博昌皮革工业有限公司地块首次开展土壤及地下水自行监测工作。

八、结论及建议

（一）结论

1、土壤

沧州博昌皮革工业有限公司共布设 5 个土壤监测点位，共采集 18 个样品（包含 2 个平行样），检测项目为 45 项+pH+总铬+石油烃+甲醛。其中铜、镍、铅、镉、砷、汞、石油烃均有检出，检出值均远低于相应筛选值；六价铬共检测 18 个样品（包含 2 个平行样），5 个样品有检出，检出率为 27.8%，检测值低于筛选值；四氯乙烯共检测 18 个样品（包含 2 个平行样），3 个样品有检出，检出率为 16.7%，检测值低于筛选值；总铬共检测 18 个土壤样品，均有检出，总铬无相关评价标准，不做评价。

2、地下水

沧州博昌皮革工业有限公司地块共布设 2 个地下水监测点位，获取地块内有代表性地下水样品 3 组送实验室检测，检测项目为 GB/T14848 中常规 35 项+总铬、石油烃、甲醛、氯甲烷、二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷。

本地块地下水硒共检测 3 组样品，2 组样品检出，检出率为 66.7%，检测结果均满足《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）III类标准；锰、铜、砷、钠共检测 3 组样品，均有检出，检出率为 100%，检测结果均满足《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）III类标准；石油烃共检测 3 组地下水样品，均有检出，但无相关评价标准，不进行评价；本地块地下水样品色度、臭和味、肉眼可见物、挥发性有机物（氯甲烷、二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷）均未检出。

（二）建议

根据本次土壤及地下水自行检测结果，对本地块后续开展土壤和地下水污染防治工作，提出以下几点建议：

1、关注企业原鞣制车间及危废暂存间区域土壤中铬的含量；

2、关注污水处理站、污水管线等地下设施的防渗硬化情况，定期开展土壤及地下水监测工作。