

第六章 固体废物与土壤污染监测

第一节 土壤污染监测

- 一、监测项目
- 二、土壤样品采集
- 三、土壤样品制备与保存
- 四、土壤样品的预处理
- 五、土壤样品测定

第二节 固体废物监测

- 一、概述
- 二、工业固体废物监测
- 三、城市生活垃圾监测

1

第一节 土壤污染监测

一、监测项目

1、土壤中优先监测物

- ★ 第一类：汞、铅、镉，DDT及其代谢产物与分解产物，多氯联苯（PCB），
- ★ 第二类：石油产品，DDT以外的长效性有机氯、四氯化碳酯酸衍生物、氯化脂肪族、砷、锌、硒、铬、镍、锰、钒，有机磷化合物及其他活性物质（抗菌素、激素、致畸性物质、催畸性物质和诱变物质）等。

2、我国土壤常规监测项目

- (1) 金属化合物有铜、铬、铜、汞、铅、锌；
- (2) 非金属无机化合物有砷、氰化物、氟化物、硫化物等；
- (3) 有机化合物有苯并(a)芘、三氯乙醛、油类、挥发酚、DDT、六六六等。

二、土壤样品采集

（一）对监测地区进行调查研究。

- 地区的自然条件：包括母质、地形、植被、水文、气候等；
- 地区的农业生产情况：包括土地利用、作物生长与产量情况，水利及肥料、农药使用情况等；
- 地区的土壤性状：土壤类型及性状特征等；
- 调查地区土壤污染状况（历史及现状）；
- 调查污染物对人体健康的影响。

3

（二）污染土壤样品的采集

1. 采样点布设

- ★ (1) 布点原则：土壤污染监测采样点的布设主要根据土壤污染的类型、污染源的类型及污染方式布设。

★ 污染方式主要分为以下四种类型：

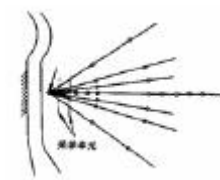
- 水型污染：灌田进水口、田中间，出水口等处各设采样点。
- 气型污染：布设在气流路线上。
- 固体废弃物污染：一般属于固定性点状污染源。
- 农业型污染：一般属于分散型面状污染源。

4

（2）布点方法

采样单元的确定

- 点状污染源土壤采样
- 面状污染源土壤采样
- 流线型污染源土壤采样
- 监测农药化肥污染土壤
- 污染监测对照点

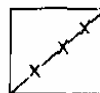


气型污染土壤采样单元的确定

5

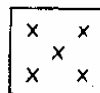
采样点的确定方法

- ★ 采样单元确定后，再按如下所述各种方式之一布设一定数量的采样点(点间距可取2m)，如图所示：



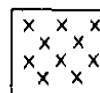
(a)

对角线布点法



(b)

梅花形布点法



(c)

棋盘式布点法



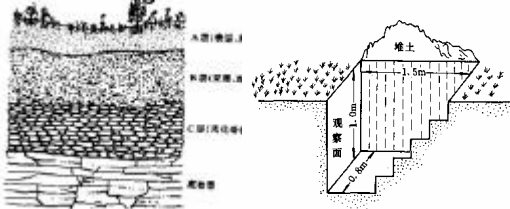
(d)

蛇形布点法

2. 采样深度

- ※ (1) 如果了解土壤水平方向污染状况, 只需取0—15cm或0—20cm表层(或耕层)土壤。
- ※ (2) 如要了解土壤污染深度, 则应按土壤剖面层次分层采样。

土壤剖面挖掘示意图



3. 采样时间

- ※ 了解土壤污染状况时, 对采样时间不作要求。
- ※ 了解土壤污染对作物的危害时, 按作物的生长周期定期取样。

4. 采样量

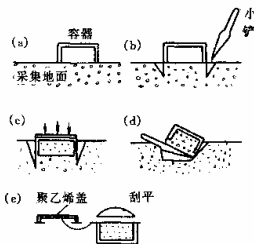
5~10个单个土壤样品 → 除异物 → 混合均匀
 单样量不少于0.5kg
 混合均匀 → 四分法缩减 → 平均混合样品量不少于1kg
 平均混合样品量不少于1kg → 装入塑料袋或布袋内

8

5. 采样器

※ 钢制容器采集土样的过程:

※ 采样注意事项



- 采样点不能设在田边、沟边、路边或肥堆边;
- 将现场采样点的具体情况, 如土壤剖面形态特征等做详细记录;
- 采样记录: 记录内容包括日期、地点、器件、方法、深度、采样量和共存作物种类等。

(二) 土壤背景值样品采集

1. 布点原则

- ※ (1) 确定采样单元。
- ※ (2) 不在水土流失严重或表土被破坏处设置采样点。
- ※ (3) 采样点远离铁路、公路至少300m以上。
- ※ (4) 选择土壤类型特征明显的地点挖掘土壤剖面。
- ※ (5) 在耕地上选择不施或少施农药、肥料的地块作为采样单元。

2. 样品采集

- ※ (1) 在每个采样点均需挖掘土壤剖面进行采样。
- ※ (2) 在山地土壤土层薄的地区, B层发育不完整时, 只采A、C层样。
- ※ (3) 干旱地区剖面发育不完整的土壤, 采集表层、中土层和底土层附近的样品。

10

3. 采样点数的确定

■ 每个采样单元采样点位数可按下式估算:

$$n = \frac{t^2 s^2}{d^2}$$

■ 式中:

- n—每个采样单元中所设最少采样点位数;
- t—置信因子(当置信水平95%时, t取值1.96);
- s—样本相对标准差;
- d—允许偏差(若抽样精度不低于80%时, d取值0.2)。

11

三、土壤样品制备与保存

(一) 土样的风干

(二) 磨碎与过筛

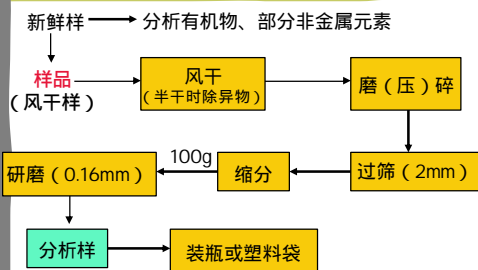
- 1、作土壤颗粒分析及物理性质测定时, 通过2mm孔径。
- 2、作化学分析时, 使用鲜样还是使用制成风干状的土样, 则应根据研究土壤的目的和被测组分性质而定。在后一种情况下, 根据分析项目不同而对土壤颗粒细度有不同要求。

(三) 土壤保存

- 一般土壤样品需保存半年至一年, 以备必要时查核之用。

12

土壤制备程序



13

四、土壤 (沉积物) 样品预处理

(一) 测定土壤样品中金属总量的预处理

测定土壤样品中金属总量需破坏硅酸盐，制备成溶液。常用的方法有：

- 1、**碱熔法**：碱性助熔剂、酸性助熔剂、氧化还原助熔剂。常用的有碳酸钠碱熔法和偏硼酸锂 (LiBO_3) 熔融法。
- 2、**酸溶法**：测定土壤中重金属时常选用各种酸及混合酸进行土壤样品的消化。

14

(二) 测定土壤中不同形态金属样品的预处理

1、金属元素在土壤和沉积物中存在的形态，按植物对其能否利用可分为两类：

- (1) **有效性金属**：能为植物直接吸收的。它包括水溶性金属和胶体颗粒吸附的代换性金属；
- (2) **无效的或是间接有效的金属**：必须经过各种途径，才能逐渐转化为对植物有效的金属。它包括胶体颗粒吸附的难以代换的金属、金属的难溶化合物，微生物和有机质等土壤成份中的金属和矿物晶体内的金属等等。

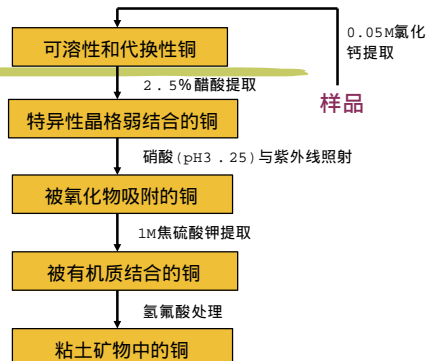
15

2、测定不同形态金属量的预处理方法

- (1) **浸提法**：选用不同的浸提液萃取样品中的金属离子，可以使某一形态的离子进入液相，从而可以测得它的含量。常用的浸提剂有水、盐溶液、酸、螯合剂等等，有的浸提剂适用于一种元素，有的则适用于多种元素。
- (2) **分级提取法**：使用一种或多种浸提剂，在一定时间内，对同一土壤或沉积物样品按一定顺序进行多次连续萃取，即可得到样中各种形态金属 (一种或数种) 的量。

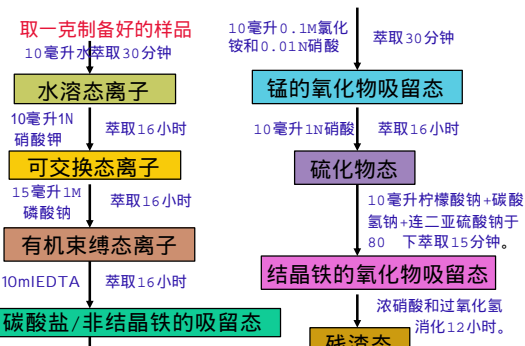
16

例1 把土壤或沉积物中的铜分五级提取：



17

例2 测定样品中的金属离子铜，铅、锌、镉等各种形态含量的分布。



(三) 测定非金属元素、有机物样品的预处理

✱ 土壤、沉积物样品中非金属元素、有机物测定的预处理，除总氟外很少采用熔融或氧化性强酸溶解法，这些方法往往会造成欲测物分子的损失或破坏。通常选用的方法是水溶液浸提法、有机溶剂萃取法、蒸馏及吹气分离法。

19

五、测定方法

- ✱ 1、土壤水分测定：重量法；
- ✱ 2、浸出物中含量较高的成分测定：容量法；
- ✱ 3、重金属组分的测定：分光光度法、原子吸收分光光度法、原子荧光分光光度法、等离子体发射光谱法；
- ✱ 4、有机氯、有机磷及有机汞等农药的测定：气相色谱法。

20

第二节 固体废物监测

一、概述

■ 固体废物及分类

■ 有害废物及判定

■ 固体废物的监测方案

- 采样计划的设计和实施；质量控制，方法选择。
- 内容包括：金属分析方法；有机物分析方法，综合指标实验方法；物理性质测定方法；有害废物的特性，法规定义的可燃性、腐蚀性、反应性、浸出毒性的试验方法；地下水、土地处理监测和废物焚烧监测等。

21

二、工业固体废物监测

(一) 样品的采集

1、采样程序：

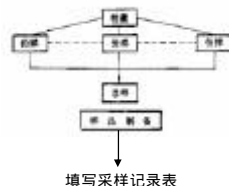
2、份样数：按表4-3确定应采份样个数

3、份样量：

✱ 按表4-4确定每一个分样量的最小重量。

✱ 液态的废物的份样量以不小于100mL的采样瓶（或采样器）所盛量为宜。

4、采样工具



22

5、采样方法

✱ 现场采样

✱ 运输车及容器采样

✱ 废渣堆采样法

车厢中的采样布点



废渣堆中采样点的分布

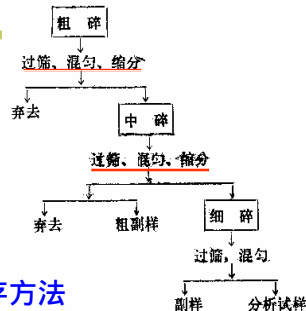


23

(二) 样品的制备

✱ 1、制样要求

✱ 2、制样程序



(三) 制样工具

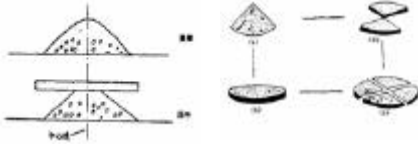
(四) 样品的保存方法

24

网筛规格的表达方法

- ✱ 以筛孔直径的大小表示,如孔径为2mm、1mm、0.5mm;
- ✱ 以每英寸长度上的孔数来表示,如每英寸长度上有40孔为40目筛(或称40号筛),每英寸有80孔为80号筛等。孔数愈多,孔径愈小。

混匀:常用圆锥法



缩分

- 缩分公式:
- 缩分方法:四分法

$$Q = Kd^2$$



(三) 有害特性与有害成分的分析

✱ 1、有害特性测试方法

- 急性毒性的初筛试验
- 易燃性的试验方法
- 腐蚀性的试验方法
- 反应性的试验方法
- 浸出性的试验方法

26

2、工业固体废物有害成分的分析方法

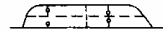
- ✱ 样品水分的测定
- ✱ 金属元素分析方法
- ✱ 有机物分析方法

27

三、城市生活垃圾监测

✱ (一) 样品采集与制备

- 1、采样量:采样前应根据垃圾批量大小确定份样个数,再按其中的最大粒度(95%以上能通过的最小筛孔尺寸)来确定份样量。
- 2、采样工具
- 3、样品制备



28

(二) 生活垃圾特性分析

✱ 1、生活垃圾特性分析

- (1) 粒度的测定
- (2) 淀粉的测定
- (3) 生物降解性的测定

✱ 2、渗沥水分析

29

(三) 生活垃圾化学成分分析

✱ 1、垃圾样品前处理流程:

- 按固体物含量多少作分离及固液分离;
- 大颗粒磨细及块状和片状物捣碎;
- 用pH = 5的乙酸水溶液提取;
- 从提取液中分去残渣;
- 准备用AAS法分析提取液。

30

垃圾样品的前处理过程

```

graph TD
    A[垃圾样品 > 100g] --> B[含小于 0.5% 固体物的混样]
    A --> C[含大于 0.5% 固体物的混样]
    B --> D[固液分离]
    D --> E[固 - 弃去]
    D --> F[液]
    C --> G[固液分离]
    G --> H[固]
    G --> I[液]
    H --> J[干燥]
    J --> K[固体物大小]
    K --> L["> 9.5mm"]
    K --> M["< 9.5mm"]
    L --> N[磨细]
    M --> O[捣碎]
    N --> P["提取 (24h)  
HAc - 纯水, pH = 5,  
液 : 固 = 20 : 1"]
    O --> P
    P --> Q[固液分离]
    Q --> R[固 - 弃去]
    Q --> S[液]
    S --> T["pH = 2  
4℃ 保存"]
    T --> U[AAS分析]
    F --> U
    I --> U
  
```

The flowchart illustrates the sample pretreatment process for waste samples. It begins with a central box labeled "垃圾样品 > 100g". From this box, two paths emerge: one to the left leading to "含小于 0.5% 固体物的混样", and one to the right leading to "含大于 0.5% 固体物的混样". The left path proceeds to "固液分离", which then splits into "固 - 弃去" (solid - discard) and "液" (liquid). The right path proceeds to "固液分离", which then splits into "固" (solid) and "液" (liquid). The "固" path continues to "干燥" (drying), followed by "固体物大小" (solid particle size), which branches into "> 9.5mm" and "< 9.5mm". The "> 9.5mm" path leads to "磨细" (grinding), and the "< 9.5mm" path leads to "捣碎" (crushing). Both "磨细" and "捣碎" lead to a central extraction box: "提取 (24h) HAc - 纯水, pH = 5, 液 : 固 = 20 : 1". From this extraction box, the path goes to "固液分离", which then splits into "固 - 弃去" (solid - discard) and "液" (liquid). The "液" from the extraction box and the "液" from the initial "含大于 0.5% 固体物的混样" path both lead to "pH = 2 4℃ 保存" (pH = 2, 4°C storage). Finally, the "液" from the initial "含小于 0.5% 固体物的混样" path and the "液" from the "pH = 2 4℃ 保存" step both lead to "AAS分析" (AAS analysis).

化学 污染物	样品前 处理方法	分析方法	化学 污染物	样品前 处理方法	分析方法
汞及其 化合物	KMnO ₄ -过 硫酸盐处理	还原气化—AAS法	铬 ()		分光光度法 AAS法 滴定法
镉及其 化合物	湿法 HNO ₃ +H ₂ SO ₄ HNO ₃ +HClO ₄ 干式灰化	双硫脲分光光 度法 AAS法 极谱法	氰化 物	蒸馏	异烟酸—吡唑啉 酮光度法 AgNO ₃ 滴定法
铅及其 化合物	同上	同上	有机 碘化合 物	依具体 对象物 而定	GC法 TLC-GC 法 TLC—分光光度 法
砷及其 化合物	湿法 HNO ₃ +H ₂ SO ₄ 干式灰化	钼蓝法 Ag-DDTC法	有机 氟化合 物	同上	已烷提取 联苯钠 溶出氟 水提取 硫氰酸汞光度法

垃圾含有物的最大容许浓度

元素	容许浓度 (mg/L)	元素	容许浓度 (mg/L)
As	5.0	Pb	5.0
Ba	100.0	Hg	0.2
Cd	1.0	Se	1.0
Cr	5.0	Ag	5.0

33