

ICS

CCS

ACEF

中华环保联合会团体标准

T/ACEF ×××-××××

氯代烃污染地下水原位生物及化学
修复技术指南

Technical guidelines for *in situ* bio- and chemical remediation of chlorinated
hydrocarbons contaminated groundwater

(征求意见稿)

2024-×-× 发布

2024-×-× 实施

中华环保联合会 发布

目 次

前 言	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 基本原则和工作程序.....	3
5 强化原位厌氧生物修复.....	5
6 原位生物地球化学转化.....	10
7 表面活性剂强化原位淋洗.....	15
8 原位化学氧化（应用过硫酸盐）.....	19
9 原位化学还原.....	24
10 技术筛选及耦合联用指导原则.....	29
附录 A（资料性附录）动态优化工作流程.....	32
附录 B（资料性附录）技术概述.....	33
附录 C（资料性附录）实验室小试要点.....	37
附录 D（资料性附录）修复方案典型布局.....	39
附录 E（资料性附录）常见修复材料.....	42
附录 F（资料性附录）生物反应墙（或反应带）关键设计参数.....	45
附录 G（资料性附录）强化原位厌氧生物修复常见问题及对策.....	46
附录 H（资料性附录）生物地球化学转化发生的证据及表征方法.....	47
附录 I（资料性附录）土壤氧化剂需求量测算方法.....	48
附录 J（资料性附录）原位化学还原修复材料理论投加量计算公式.....	49
附录 K（资料性附录）原位化学还原过程及效果监测参数.....	50
附录 L（资料性附录）技术方案遴选评分表.....	51
附录 M（资料性附录）氯代烃污染地下水原位修复汉英术语对照.....	52
附录 N（资料性附录）参考文献.....	56

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

为贯彻《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》、《中华人民共和国水污染防治法》、《地下水管理条例》，提高污染场地修复工程质量，保障土壤、地下水环境安全，制定本文件。

本文件为首次发布。

本文件由中华环保联合会归口。

本文件起草单位：江苏大地益源环境修复有限公司、生态环境部华南环境科学研究所、北京博诚立新环境科技股份有限公司、森特士兴环保科技有限公司、中石化（北京）化工研究院有限公司、天津生态城环保有限公司、吉林大学、上海大学、业兴环境科技股份有限公司、昆山瑞淞环境科技有限公司、生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心、无际（嘉善）科技有限公司、中国科学院广州能源研究所、重庆环悦生态环境科技有限公司。

本文件主要起草人：单晖峰、马瑞雪、庄健鸿、王崇、刘晶晶、宋震宇、董军、魏才捷、郑志鸿、王炳南、潘时正、邢玉权、刘伟江、韩占涛、羊嘉文、李良忠、莫言阳、丁文、胡海娟、陈波洋、吴昌昊、顾静、袁珊珊、符玉龙、杨金彪。

氯代烃污染地下水原位生物及化学修复技术指南

1 范围

本文件涵盖了针对场地尺度的氯代烃污染地下水的共五项生物或化学类的原位修复技术的技术适宜性评估、技术方案设计要点、施工工艺、运行和监测需求等内容，并规定了技术筛选及多元技术耦合联用的指导原则。此五项技术亦可用于风险管控。场地调查、每项技术的具体施工组织设计不在本文件范畴之内。

本文件适用于此五项原位修复技术在氯代烃污染地下水的原位修复或风险管控工程中的技术遴选、技术方案制定、施工工艺选择、运行过程及修复效果的监测评估等。

2 规范性引用文件

本文件内容引用了下列文件中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本文件。

GB 36600 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）

GB/T 14848 地下水质量标准

HJ 25.1 建设用地土壤污染状况调查技术导则

HJ 25.2 建设用地土壤污染风险管控和修复 监测技术导则

HJ 25.3 建设用地土壤污染风险评估技术导则

HJ 25.6 污染地块地下水修复和风险管控技术导则

HJ 1019 地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 2006 污水混凝与絮凝处理工程技术规范

《地下水环境状况调查评价工作指南》（环办土壤函〔2019〕770号）

《地下水污染模拟预测评估工作指南》（环办土壤函〔2019〕770号）

《地下水污染防治重点区划定技术指南》（环办土壤函〔2019〕770号）

《地下水污染可渗透反应格栅技术指南（试行）》（生态环境部土壤生态环境司组织编制，2022年5月）

T/ACEF150—2024 污染场地原位修复直推钻进-喷注一体化装备操作指南

3 术语和定义

3.1

波及效率 sweep efficiency

原位淋洗中注入液体与重质非水相液体污染区域接触的均匀程度。

3.2

共代谢厌氧还原脱氯 cometabolic anaerobic reductive dechlorination

在厌氧环境中，一种氯代烃被主要底物的微生物代谢过程中产生的非特异性酶或辅助因子还原。

3.3

好氧生物修复 aerobic bioremediation

氧气作为电子受体的生物降解过程，在适宜的生物地球化学条件下可将污染物转化为二氧化碳、水和微生物细胞团。

3.4

基线监测 baseline monitoring

修复或风险管控工程启动前对目标场地、污染地下水的初始状态的监测，作为后续评估工程措施效果的基准。

3.5

井间示踪剂试验 inter-well tracer test

一种通过向注入井投加示踪剂，在抽出井取样检测示踪剂浓度，来研究注入、抽出井间流体运动规律和地层特征的方法。仅溶于一相的示踪剂称为保守示踪剂，可溶于多相的示踪剂称为分配示踪剂，以投加上述两种示踪剂开展的井间示踪剂试验分别称为保守井间示踪剂试验和分配井间示踪剂试验。

3.6

毛细屏障 capillary barrier

孔隙空间足够小可阻碍重质非水相液体运移的地质单元。

3.7

气动压裂 pneumatic fracturing

为改善目标修复区域的渗透性，强化地下水原位修复的进程及效果，应用高压气体的注入在低渗透地层中打开裂隙的活动。

3.8

强化原位生物修复 enhanced *in situ* biodegradation (EISB)

通过添加营养物强化土著微生物的生长（生物刺激，biostimulation）或投放富集的天然或人工培养的功能菌（生物强化，bioaugmentation）的工程措施达成更大程度的污染物生物降解。

3.9

渗透反应墙 permeable reactive barrier (PRB)

在受污染地下水流经的途径上建造由反应介质组成的屏障，通过反应介质的吸附、沉淀、氧化、还原和生物降解等作用去除地下水中的污染物。其中依靠生物降解过程原位修复污染地下水的渗透反应墙类型称为生物反应墙。

3.10

水力压裂 hydraulic fracturing

为改善目标修复区域的渗透性，强化地下水原位修复的进程及效果，在低渗透地层通过水的高压注射形成裂隙的活动。

3.11

土壤氧化剂需求量 soil oxidant demand (SOD)

非污染土壤中的天然物质对氧化剂的消耗量。

3.12

完全脱氯 complete dechlorination

氯代烃分子中所有的 C-Cl 共价键全部断裂，释放氯离子，最终生成相应的碳氢化合物。

3.13

微乳液 microemulsion

动力学稳定的膨胀胶束溶液。

3.14

微宇宙小试 microcosm study

一种实验室小试形式，用源于目标修复场地的污染土壤、地下水封装于实验容器内以形成符合污染场地特征微缩环境。

3.15

雾化喷射 **atomized spray**

为强化注射介质在目标修复区域内的均匀分布、传输，借助空气或氮气在同轴或垂直方向的高速射流与注射介质的相对低速液流或液膜的振动、摩擦作用，使注射介质破碎为极细小液滴。

3.16

厌氧还原脱氯 **anaerobic reductive dechlorination**

在厌氧环境中，当氯代烃分子上的 C-Cl 键断裂，氯被氢取代，且微生物获得能量并生长的生物过程。

3.17

有效孔隙体积 **effective pore volume**

地层中互相连通的，在一定压差条件下允许流体在其中流动的空隙体积。

3.18

原位化学氧化/还原 **in situ chemical oxidation/ reduction (ISCO/ISCR)**

通过原位注入氧化剂或还原剂等化学制剂，在地下与污染物发生氧化/还原反应，将污染物降解为无毒或较低毒性的终产物。

3.19

原位生物地球化学转化 **in situ biogeochemical transformation (ISBGT)**

污染物通过与地下天然形成或生物过程生成的高反应活性矿物质发生的非生物降解反应的过程。

3.20

原位修复 **in situ remediation**

对污染土壤不执行开挖、不将污染地下水抽出至地上处理的情况下，在原地原位实施的针对污染物的降解去除技术措施。

3.21

直推注入 **direct-push injection**

利用（液压）冲击锤和钻机自身重量通过对土层的挤压将钻具（链接钻杆）顶入/刺入地下，然后以一定压力将修复药剂注入地下含水层。

3.22

自由基 **radicals**

化合物的分子在光热等外界条件下，共价键发生均裂而形成的具有不成对电子的原子或基团，多数自由基具有强氧化性，少数具有还原性。

4 基本原则和工作程序

4.1 基本原则

4.1.1 科学性原则

综合考虑氯代烃污染场地的周边状况、污染特征、水文地质特性、生物地球化学条件、修复或管控目标、工程周期、预算等因素，科学地筛选、决策最优技术及施工方案。

4.1.2 “分区施策、精准修复”原则

根据污染地下水不同区域污染、水文地质及生物地球化学条件特征遴选技术，视需要在时间/空间两个维度科学地耦合联用多元修复技术，构建氯代烃污染地下水高效修复技术体系。

4.1.3 可操作性原则

技术方案制定及过程中的动态优化应遵循利于、便于工程实际操作为导向的原则，宜优选适用性强、适用范围广的技术，技术联用宜简不宜繁，污染源区及污染羽前端优先原则。

4.1.4 绿色、可持续原则

技术方案制定与实施应坚持绿色、低碳、可持续，对场地地上、地下扰动小的原则。

4.1.5 协同修复原则

技术方案制定，尤其当涉及在产企业/工业园区的场景时，应坚持原位修复为主，饱和层污染土壤及地下水协同修复，通盘考虑。

4.1.6 安全性原则

技术方案制定与实施，尤其当涉及在产企业/工业园区的场景时，应充分重视其地上、地下环境的安全性，确保修复活动的安全性、低扰动，防止对施工人员、周边人群健康和生态受体产生危害。

4.1.7 规范性原则

工程实施及二次污染防治应符合地下水修复和风险管控的有关法律法规，和国家/地方/行业相关标准的要求，科学、规范、有序地进行。

4.2 工作程序

4.2.1 技术流程

氯代烃污染地下水修复工程的技术适宜性评估、技术方案制定、实施、运行和监测阶段的工作程序如图 1 所示。

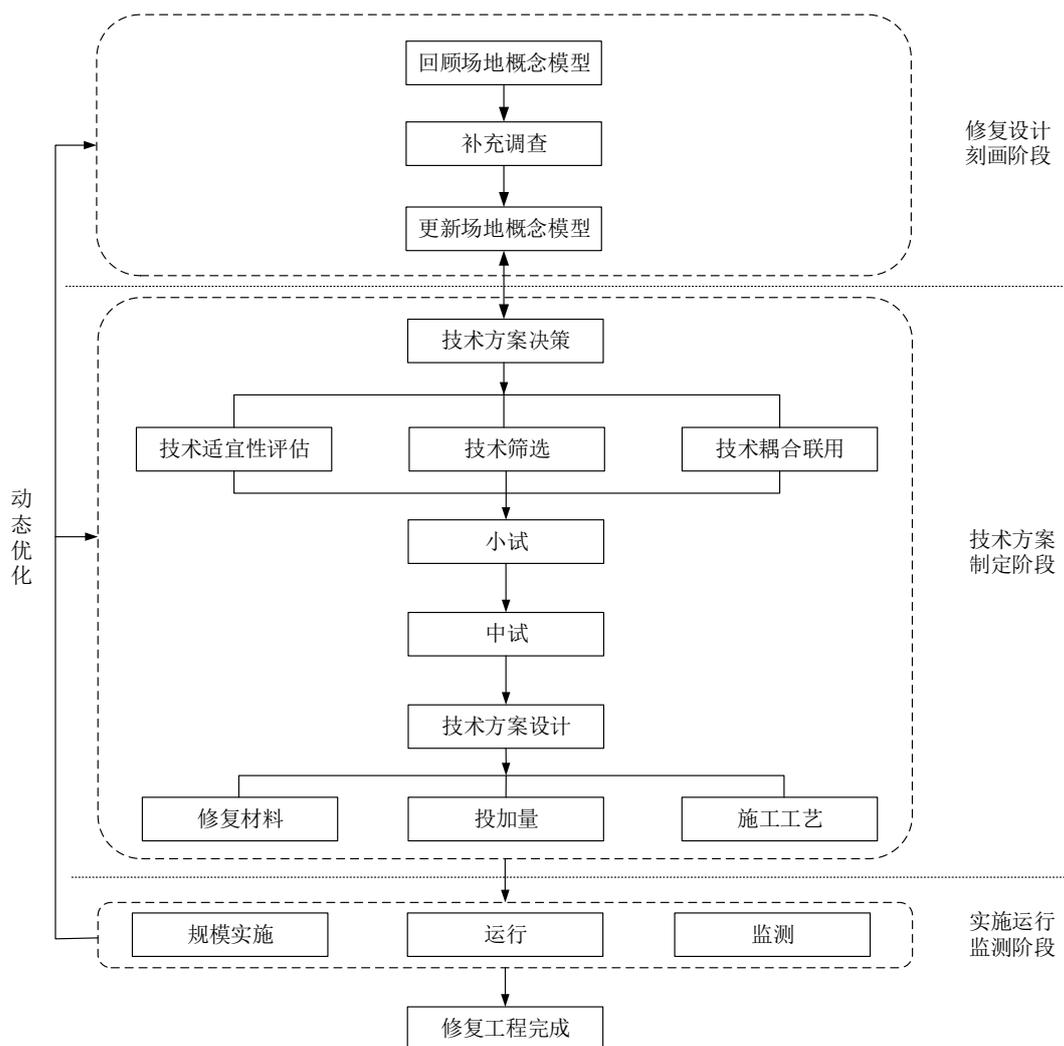


图 1 工作流程

4.2.2 回顾/更新场地概念模型

根据地下水修复或风险管控的需求及目标，回顾场地概念模型，评估是否足以支撑技术方案决策，是否需要针对目标修复区域或场地做补充调查，并更新场地概念模型。符合修复设计需要的场地概念模型应精细刻画 HJ 25.6—2019 第 5.2 条所关注的地质及水文地质条件、地下水污染特征、受体与周边环境情况，以及生物地球化学参数、降解产物、二次污染因子等内容。

4.2.3 技术可行性研究

根据每个氯代烃污染地块地下水场地的具体情况，及本文件第 5~9 章各项单元技术的技术适宜性评估、小试及中试章节，和第 10 章技术筛选及耦合联用的指导原则，对具体项目给出最优的解决方案。

4.2.4 技术方案设计

参考本文件第 5~9 章各项单元技术的“技术方案设计”章节中的修复方案布局、关键参数设计（包括修复材料、投加量、施工工艺）等内容细化全场实施的整体技术方案。

4.2.5 施工、运行和监测

根据制定的技术方案，参考本文件第 5~9 章各项单元技术的对应章节指导具体项目的工程施工、运行和监测活动的部署。

4.2.6 动态优化

4.2.6.1 应在更新场地概念模型（亦称修复设计刻画）、技术方案设计，和规模实施/运行/监测这三个阶段里保持对数据缺失的识别和补充完善，持续利用新获取的信息及过程监测数据更新场地概念模型，回顾、审视技术方案/施工方案，动态评估其实际效果、效率是否与预期相符，判断地下水修复和风险管控工程的目标可达性，及时对方案做出优化调整（参见附录 A）。

4.2.6.2 修复设计刻画阶段：宜执行满足修复方案设计需求精度的补充调查/场地刻画，应用中试及规模实施阶段获取的新数据、信息不断完善、更新场地概念模型，尤其关注地质、水文地质、生物地球化学参数，污染及质量通量分布特征，为技术适宜性评估及技术方案制定奠定基础。

4.2.6.3 技术方案设计阶段：设计重点在于所筛选技术的修复材料、投加量、传输方式（即施工工艺）3 方面的整体考量及优化。应通过小试、中试验证技术方案的可行性，根据中试施工工艺的在场地条件下的操作表现，过程监测及应用效果的反馈，优化规模实施时的修复材料的选择、投加量、注射介质的注射量、修复材料的补充投加周期、施工方案布局及实施工艺等，并观察评估潜在的二次污染风险。

4.2.6.4 规模实施/运行/监测阶段：应遵循以高效、高性价比的修复策略达成修复或风险管控目标的原则，应用过程监测数据、阶段性的修复效果评估持续地更新场地概念模型，优化技术方案设计，包括后续的施工计划的时间、空间安排，或施工工艺调整，乃至耦合技术衔接。

5 强化原位厌氧生物修复

5.1 技术可行性研究

5.1.1 决策路线

技术决策过程包括回顾/更新场地概念模型、技术适宜性评估、小试、中试等，具体决策路线如图 2 所示。

5.1.2 技术适宜性评估

技术适宜性评估应考虑氯代烃类型、污染程度和分布、水文地质及生物地球化学条件等因素（技术概述见附录 B.1）。

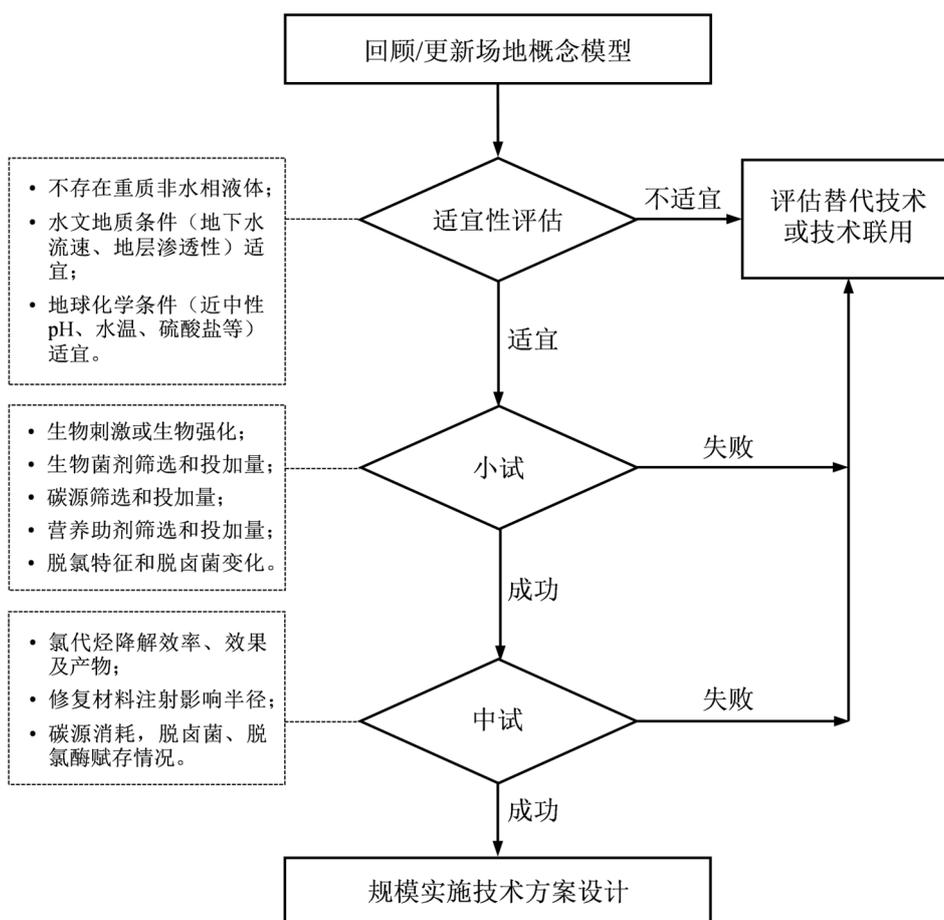


图 2 强化原位生物修复决策路线图

5.1.2.1 氯代烃类型

氯代烯烃、氯代烷烃适用于厌氧还原脱氯途径的生物降解。

5.1.2.2 场地特征的适宜性

场地条件的适宜性见表 1。

表 1 强化原位厌氧生物修复场地特征的适宜性

场地特征	适用	不确定*	不适用
重质非水相液体	无	残留相	自由相
厌氧脱氯的证据	证据显著	证据有限	/
渗透系数	$>10^{-5}$ cm/s	$10^{-6} \sim 10^{-5}$ cm/s	$<10^{-6} \sim 10^{-7}$ cm/s
地下水流速	0.03~1.0 m/d	0.01~0.03 m/d 1.0~3.0 m/d	<0.01 m/d >3.0 m/d
pH	6.0~8.0	5.0~6.0, 8.0~9.0	< 5.0, > 9.0
硫酸盐浓度	< 500 mg/L	500~5000 mg/L	> 5000 mg/L
氯化物	< 5000 mg/L	5000~10000 mg/L	> 10000 mg/L

注 1：该表信息主要来源为 ESTCP, 2004. Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents [M].
注 2：*表示技术可行性因项目而异，宜由小试、中试判断确定。

5.1.2.3 限制条件

5.1.2.3.1 具有自由相重质非水相液体的污染源区不宜采用强化原位生物修复。

5.1.2.3.2 不利的生物地球化学条件,如地下水 pH 小于 5 或 pH 大于 9、温度低于 10℃或超过 45℃,地下水流速小于 0.01 m/d 或大于 3.0 m/d,硫酸盐浓度大于 5000 mg/L,氯离子浓度大于 10000 mg/L 等,且通过工程手段难以改善或调控时,不宜采用强化原位生物修复。

5.1.2.3.3 当地层渗透系数小于 10^{-6} cm/s、含水层地下水流速大于 3.0 m/d 或存在优先通道,则不宜采用强化原位生物修复。

5.1.3 小试

5.1.3.1 应结合场地的污染特征、生物地球化学参数和其它关键影响因素等制定小试方案,采集场地代表性污染土壤、地下水及含水层介质,按照不同的碳源、营养助剂和生物菌剂类型和投加量等不同工艺组合设置批实验,确定强化生物修复技术的可行性,获取最佳工艺参数。

5.1.3.2 小试基本操作流程包括:

- a) 通过标准采样程序采集目标修复场地代表性土壤和/或地下水样品。
- b) 开展微宇宙或柱实验小试,设置不同的碳源、营养助剂种类或投加量的试验组合,评估生物刺激对土著脱卤菌的富集作用及氯代烃脱氯效果;设置投加不同的菌剂种类或投加量的试验组合,评估生物强化的氯代烃脱氯效果。
- c) 应定期监测脱氯路径、产物和脱卤菌浓度的变化特征。

5.1.3.3 小试其它要点见附录 C.1。

5.1.4 中试

5.1.4.1 应根据小试结果,结合场地基本条件、地质与水文地质条件、生物地球化学参数、污染物类型和空间分布特征等,选择代表性区域开展中试,获取现场条件下氯代烃的去除率、降解效率、注射影响半径、生物菌剂、碳源和营养助剂的投加量和注入频率等工艺参数。

5.1.4.2 中试基本操作流程包括:

- a) 宜在场地的代表性区域执行中试,中试面积以 $50\text{ m}^2\sim 100\text{ m}^2$ 为宜,生物修复材料注入后运行时间一般持续 3~6 个月,应尽量减少中试区外氯代烃的干扰。
- b) 每组试验通常设置一组注入井或直推注射点,根据污染深度、含水层分布等确定注入井深度和开筛位置;根据影响半径经验值,设计不同的注入井和监测井间距。
- c) 根据小试结果及工程经验值确定中试碳源、营养助剂和菌剂种类和投加量。
- d) 采用生物刺激时,可同时注入碳源、营养助剂;采用生物强化时,当地下处于还原环境时,可同时注入碳源、营养助剂和菌剂,当地下处于氧化环境时,应先注入碳源,待地下转化为还原环境后再注入菌剂和营养助剂。注入过程应确保注入系统的密封性。
- e) 菌剂和营养助剂等注入结束后,可继续注入氮气或无氧水以强化修复材料的扩散。
- f) 对地下水进行持续监测,获取修复影响范围、氯代烃生物降解程度、代谢产物生成、碳源消耗情况、生物地球化学条件等工艺参数,为下一步技术方案设计提供必要的依据。

5.2 技术方案设计

5.2.1 修复方案布局

5.2.1.1 污染源区修复

污染源区宜采用注入井或直推注射方式进行全覆盖布局(见附录 D.1.1),其关键设计参数包括注射影响半径、注入点间距等。低渗透性地层影响半径为 0.5 m~3.0 m、渗透较好的地层为 1.0 m~5.0 m。

5.2.1.2 污染羽修复

5.2.1.2.1 全覆盖布局

- a) 面积小于 1000 m²~5000 m² 的污染羽宜采用注入点式的全覆盖布局，宜采用正六边形或正三角形布局。
- b) 面积大于 5000 m² 的污染羽，当含水层水平渗透系数大于 10⁻⁵ cm/s 时，宜采用地下水循环（见附录 D.1.2）的全覆盖布局。

5.2.1.2.2 屏障式布局

- a) 针对拦截污染羽前端的风险管控应用场景，宜采用沟槽式生物反应墙或注入式生物反应带的屏障式布局（见附录 D.1.1）。
- b) 面积大于 5000 m² 的污染羽，宜采用多道屏障式布局。

5.2.2 设计关键参数

5.2.2.1 生物刺激

5.2.2.1.1 常见的碳源可分为水溶性、粘性流体型和固体型 3 种类型（见附录 E.1.1），碳源的选择应综合考虑其调控厌氧环境的能力、长效性、被微生物利用的效率、易获得性、全生命周期的应用成本、与施工工艺匹配等因素。

5.2.2.1.2 碳源投加量应考虑氯代烃及竞争性电子受体（硫酸盐、硝酸盐、三价铁等）浓度及不确定因素，在工程实践中宜按目标修复区域 1 倍有效孔隙体积的地下水总有机碳大于 500 mg/L 执行，若监测过程发现总有机碳低于 20 mg/L~50 mg/L，应补充注入碳源。

5.2.2.1.3 除碳源外，还需添加氮、磷和微量元素等营养助剂，营养助剂添加种类和添加量应根据前期小试、中试和工程经验确定。

5.2.2.2 生物强化

5.2.2.2.1 生物强化可使用商业化菌剂产品（见附录 E.1.2），也可将目标修复场地的土著微生物进行驯化、富集、扩培后施用。

5.2.2.2.2 生物菌剂投加量宜保证地下水中厌氧脱卤菌数量至少达到 10⁴ cells/mL。

5.2.3 施工工艺

施工工艺主要包括直推注射、注入井、地下水循环、生物反应墙（反应带）等，不同施工工艺的应用形式和场景如下：

- a) 直推注射、注入井以及地下水循环、注入式生物反应带宜采用水溶性或粘性流体型碳源；沟槽式生物反应墙则宜添加固体型或粘性流体型碳源。
- b) 直推注射适宜深度不超过 15 m 的松散层地下水，但砾石和卵石地层不宜使用。
- c) 注入井通适宜需多轮次注入水溶性碳源的场景。修复深度或土壤岩性不适合直推注射时可使用注入井。当目标修复区域厚度大于 10 m 时，宜采用丛式井，或通过注入井进行分层注入。分布较浅或厚度较薄、或建（构）筑物下方的地下水污染羽可使用水平井。
- d) 地下水循环宜考虑增加碳源注入影响范围或提高修复效率的场景。水平渗透系数小于 10⁻⁵ cm/s 的含水层不宜采用地下水循环。
- e) 沟槽式生物反应墙开挖深度不宜超过 10.7 m；注入式生物反应带无明显的深度限制，适宜在产企业或其他开挖受限的场景。生物反应墙（或反应带）的关键设计参数见附录 F。

5.3 施工、运行及监测

5.3.1 施工、运行操作要点

修复现场实施应关注菌剂和碳源、配制与储存设备、施工操作工艺等，具体操作要点包括低压注射、注射顺序、注射体积、注入系统的密封性、无氧溶液的配制、以及注射介质在地下的传输。

- a) 宜采用低压低速注射，尽量避免裂隙和优先通道的形成。
- b) 修复材料注射的施工顺序宜先从目标修复区域的外围开始，逐渐向内部推进。

- c) 注射介质每次注射体积不宜超过目标修复区域的 1 倍有效孔隙体积。
- d) 修复材料注入过程，药剂储罐、注入系统等应保持密封，宜采用氮气封闭，以免空气对严格厌氧菌剂产生不利影响。
- e) 现场注射介质配制过程，宜添加还原剂（如亚硫酸钠）去除工艺水中的溶解氧。
- f) 在注射介质注入后，可向注入井通入氮气或无氧水，促进注射介质在地下的有效传输和均匀分布。

5.3.2 监测设计

5.3.2.1 基线监测

技术可行性研究阶段，应对施工前场地各参数的初始值进行监测，作为技术适宜性评估、小试、中试和规模化实施的修复效果、效率评估的基础，参数宜包括：

- a) 污染物参数：关注氯代烃及其它共污染物、降解中间产物和最终产物。
- b) 生物地球化学参数：pH、电导率、溶解氧、氧化还原电位、总有机碳、硝酸盐、亚硝酸盐、总铁、二价铁、三价铁、总锰、氯化物、硫酸盐、硫化物、挥发性脂肪酸、脱卤菌数量、脱卤功能基因（tceA, bvcA, vcrA 等）、细菌总数等。

5.3.2.2 过程监测

5.3.2.2.1 过程监测参数应涵盖 5.3.2.1 所列参数，并评估碳源和微生物的影响半径和在含水层中分布的均匀性，及地球化学环境对微生物生长的适宜性。

5.3.2.2.2 在目标修复区域内设置地下水监测点，监测关注氯代烃、脱氯中间产物及最终产物（甲烷、乙烷、乙烯、氯化物等），以评估氯代烃的脱氯降解路径、降解速率，及污染范围的时空变化。

5.3.2.2.3 在目标修复区域两侧及下游设置地下水监测点，监测关注氯代烃，以评估污染羽的扩散趋势。

5.3.2.3 效果监测

通过监测关注氯代烃及其脱氯过程产物，以评估强化原位生物修复是否达成修复或风险管控目标。

5.3.2.4 监测井网设计

5.3.2.4.1 监测井网应包括沿地下水流向的纵向和横向分布的一系列监测井（见附录 D.1.3），监测井建设方法应符合 HJ 25.1、HJ 25.2、HJ/T 164 和 HJ 1019 的要求。

5.3.2.4.2 纵向分布的监测井位于目标修复区域上游、内部和下游，与地下水流动方向平行。

5.3.2.4.3 横向分布的监测井用于确定目标修复区域横向范围及变化，并辅助刻画地下水流程和水力梯度。

5.3.2.4.4 监测井的监测层位应与注入井处于相同含水层。

5.3.2.5 监测频率

5.3.2.5.1 对于水溶性碳源（如乳酸盐、糖蜜等），修复运行期间监测频次宜每月一次。

5.3.2.5.2 对于粘性流体型碳源（如乳化植物油等），监测频率宜为每季度一次。

5.3.2.5.3 在碳源和菌剂注射前后，应加密监测频率。

5.3.2.6 监测采样方法

氯代烃污染地下水监测采样应符合 HJ/T 164、HJ 1019 的规定。

5.3.3 动态优化

5.3.3.1 修复设计刻画阶段：以 4.2.5.2 为指导，重点补充调查以下信息：

- a) 宜应用高精度场地调查技术评估场地内的重质非水相液体赋存、分布情况，以决定是否采用重质非水相液体污染源消减技术（如强化原位淋洗）与强化原位生物修复技术联用的修复策略；
- b) 关键生物地球化学参数，尤其是脱卤菌、脱氯酶的天然赋存情况，根据 5.1.2 评估场地应用强化生物修复技术的适宜性。

5.3.3.2 修复方案设计阶段：以 4.2.5.3 为指导，应在小试、中试过程保持对厌氧脱卤菌、脱氯酶的赋存、扩增情况、关注氯代烃的完全脱氯情况的监测，并更新场地概念模型，用以支持生物刺激和/或生物强化的技术方案决策。

5.3.3.3 规模实施、运行阶段：以 4.2.5.4 为指导，应持续监测 pH、氧化还原电位、总有机碳、功能菌/酶等关键生物地球化学参数，以及氯代烃污染地下水羽时空变化趋势。利用新获取的数据调整、优化技术方案设计、后续的碳源、菌剂补充注射等施工安排，乃至联用其他修复技术，如监控自然衰减技术对下游低浓度污染羽的修复。

5.3.3.4 强化原位生物修复各阶段常见问题及对策详见附录 G。

5.3.4 二次污染防治

强化原位生物修复施工运行过程中可能涉及的二次污染情况及对策如表 2 所示。

表 2 二次污染及防治对策

二次污染	情景描述	防治对策
污染羽扩展	当生物刺激注射介质的注入体积不当或过大（如显著大于目标修复区域的 1 倍有效孔隙体积）时，可能导致污染地下水羽向外扩散。	<ul style="list-style-type: none"> 针对目标修复区域的原位注射采取由外向内的施工顺序； 利用目标修复区域下游及两侧的地下水监测点密切监测氯代烃浓度变化，若呈现升高趋势，应采用水力控制手段，或将目标修复区域范围拓展至此区域，防止其继续扩散。
气相副产物	强化原位生物修复过程中可产生硫化氢、甲烷和二氧化碳等气体，当目标修复区域靠近敏感基础设施，甲烷、硫化氢等有害气体可能形成蒸气入侵，当甲烷浓度高于爆炸下限时，可能会发生爆炸。	<ul style="list-style-type: none"> 加强针对强还原环境区域的土壤气监测，对可能产生的潜在爆炸和人体健康风险采取安全预防措施； 针对存在蒸气入侵潜在风险的建筑设施安装主动或被动的蒸气入侵缓解系统。
重金属溶解	强厌氧还原条件可能导致砷等重金属的增溶作用，且存在扩散风险。	<ul style="list-style-type: none"> 可在强化生物修复工程结束后，向目标修复区域目标修复区域补充氧气，改变其氧化还原条件，将砷转化为五价砷，实现稳定化； 亦可通过追加含强还原性铁矿物（如 ZVI）的措施使活性形态的砷转化为砷黄铁矿的形式得以稳定。

6 原位生物地球化学转化

6.1 技术可行性研究

6.1.1 技术适宜性评估

6.1.1.1 氯代烃类型

6.1.1.1.1 氯代烯烃：以高反应活性硫化亚铁（FeS）为活性物质的原位生物地球化学转化技术（技术概述见附录 B.2）对四氯乙烯和三氯乙烯的降解高度有效，对二氯乙烯和一氯乙烯的有效性尚不明确；

6.1.1.1.2 氯代甲烷：对四氯甲烷（亦称四氯化碳）的降解有效，对三氯甲烷（亦称氯仿）及低卤代甲烷的有效性尚不明确；

6.1.1.1.3 氯代乙烷：对六氯乙烷、三氯乙烷、1,2-二氯乙烷的降解有效，对其它低氯代乙烷的有效性尚不明确。

6.1.1.1.4 氯代芳香烃：对三氯苯、邻/间/对二氯苯、一氯苯的降解有效，对其它高氯代苯的有效性尚不明确。

6.1.1.2 适宜的场地条件

6.1.1.2.1 平衡的硫酸盐、铁氧化物、碳源：目标修复区域的地下水中的硫酸盐浓度宜大于 500 mg/L；

含水层介质中的生物可利用的 Fe(III)宜大于 1%；地下水中的溶解有机碳浓度宜维持在 200 mg/L 以上；

6.1.1.2.2 高反应活性的无定型 FeS 在介质中的存量浓度宜大于 100 mg/kg，达到 g/kg 量级更佳；

6.1.1.2.3 适宜的氧化还原电位：宜处于 -100 mV~-250 mV 范围内；

6.1.1.2.4 适宜的水力停留时间：15~30 天；

6.1.1.2.5 中性-偏碱性 pH：8~9 为宜，不宜小于 7。

6.1.1.3 决策优先级

6.1.1.3.1 根据具体场地的目标修复区域的氯代烃污染特征和地球化学条件，按 6.1.1.1、6.1.1.2 及 10.1 判断原位生物地球化学转化技术的适宜性，优先级划分为以下 3 档：

- a) 第一优先：含水层富含 Fe(III)及硫酸盐；
- b) 第二优先：含水层硫酸盐背景浓度低，但含充沛 Fe(III)，原位生物地球化学转化比强化生物修复技术更适宜，硫酸盐可外源添加；
- c) 第三优先：Fe(III)及硫酸盐背景浓度低，强化生物修复比原位生物地球化学转化更适宜。

6.1.1.3.2 通过实验室柱试验小试、现场中试验证技术可行性，并探索最佳施工工艺及参数。

6.1.2 小试

实验室小试宜采用柱试验形式，要点包括：

- a) 试验柱的尺寸无硬性要求，可参考直径 10 cm，长度 50 cm，试验柱的搭建包括进水、出水端的玻璃珠层，并覆盖尼龙丝网，两端之间为均质化的填料层，填料的组成需与工程方案趋于一致。需从污染场地的目标修复区域采集地下水用于小试。如果地下水中目标关注污染物浓度低于代表性浓度，需人为添加补足。
- b) 将污染地下水从试验柱下端缓慢泵入，待柱内空隙被全部填满后，按柱内水力停留时间 15~30 天的目标调节进水速度，反应启动，进入观测期，每天从外部观测孔隙水气味和颜色变化。
- c) 每间隔 3~5 天，取代表性柱内水样，监测 pH、溶解氧和氧化还原电位、关注污染物及其脱氯产物、Fe²⁺、硫酸盐、溶解有机碳浓度，确认支撑原位生物地球化学转化的环境的建立及持续。每次取样后随即泵入新的地下水使柱体始终处于饱和状态。柱试验的全程操作需避免空气引入。补加碱以维持 pH 在适宜范围。
- d) 每批次柱试验至多运行 30 天，评估原位生物地球化学转化技术的效能及最佳水力停留时间。小试结束后，取柱内的固相样品，检测 FeS 矿物含量及形态、总铁及生物可利用铁等参数。

6.1.3 中试

现场中试建议采用地下生物反应池形式(图 3)，目标修复场地的污染深度宜局限在 10 m 以内，地下水水位较浅。中试要点包括：

- a) 生物反应池的面积~25 m²，填料层的深度区间(厚度~4 m)需贯穿中试区域的地下水水位。生物反应池的建设步骤主要包括将中试区域内的污染土壤(涉及饱和层)开挖，活性填料回填，以粗砂为主要介质，混以粉末或颗粒状的铁源(磁铁矿或赤铁矿)、长效碳源、硫酸盐，及 pH 缓冲剂。活性填料装填完毕后，在其顶板铺设砾石层，其中铺埋回淋筛管，于其顶部覆土工布，再覆土至与地面齐平。
- b) 在生物反应池沿地下水流向的下游方向临近 1 m~2 m 处建 1 口抽水井，抽出的地下水循环回淋至生物反应池的顶部，以增加污染地下水在生物反应池中的水力停留时间。生物反应池上游方向 1 m~2 m 处建 1 口观测井，此两口井的井筛位置宜覆盖反应池的靠下端至目标修复地下水层的底板。在生物反应池的中心位置建一口观测井，井筛贯穿活性反应填料层。上述各井建成后需联调、试运行，确认下游抽水-回淋至反应池-下游抽水的水力循环建立。
- c) 生物反应池正式运行的第 0 天，及之后的 3~6 个月每月从上、中、下游的抽水/观测井采水样，现场检测参数包括 pH、碱度、溶解氧、氧化还原电位，送检分析参数包括关注污染物

及其降解产物（如乙烯、乙烷等），溶解有机碳、 Fe^{2+} 、硫酸盐等相关地球化学参数，及微生物分析等。中试结束时从地下反应器内取固相样品检测 FeS 矿物含量及形态、总铁及生物可利用铁等。

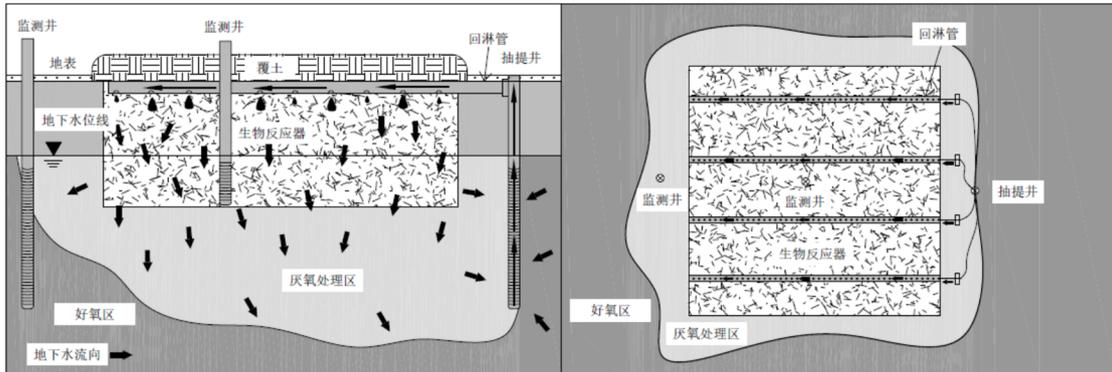


图 3 地下生物反应器设计示意图

6.2 技术方案设计

6.2.1 修复材料

原位生物地球化学转化技术需要平衡的铁、硫酸盐、碳源，对于缺乏项，需在修复工程项目中加以补充。应用生物反应墙或生物反应池时宜采用固体添加剂，应用注射工艺时则建议采用可配制成溶液或均质稀泥浆形态的添加剂（表 3）。

表 3 用于原位地球化学生物转化技术的典型添加剂

成分	生物反应池或沟槽式生物反应墙	液体注入
铁	天然高铁砂；氧化铁（赤铁矿、磁铁矿）	硫酸铁、氯化铁（导致 pH 下降）、乳酸亚铁
硫酸盐	硫酸钙（石膏）	硫酸铁、硫酸镁、硫酸钠、硫酸钙
电子供体	树木覆盖物、轧棉机堆肥、植物油	乳酸钠、乳化植物油、卵磷脂、大豆油
附加添加剂	用于渗透性调节的砂/砾石；pH 缓冲剂（石灰石）	pH 缓冲剂（碳酸氢钠）

6.2.2 投加量

以维持设计反应周期内（如半年、1 年等）目标修复区域的地下水中的硫酸盐浓度大于 500 mg/L ，含水层介质中的生物可利用的 Fe(III) 大于 1% ，地下水中的溶解有机碳浓度大于 200 mg/L 为标准，确定修复材料的投加量。

6.2.3 施工工艺

6.2.3.1 不同施工工艺的适宜场景

6.2.3.1.1 原位生物地球化学转化技术用于氯代烃污染地下水修复的设计方案需基于准确的场地概念模型（包括水文地质、地球化学条件、污染程度及分布），通常污染深度在 10 m 以内的优先考虑沟槽式生物反应墙或生物反应池，污染深度显著超过 10 m 的则优先考虑注射工艺。

6.2.3.1.2 沟槽式生物反应墙宜用于阻止污染羽向下游（尤其是下游有敏感受体，或临近厂界/红线的情形）继续扩散，或者置于污染源区与污染羽之间，起到源头管控作用。

6.2.3.1.3 生物反应池宜用于局部重污染区的修复。

6.2.3.1.4 地下水循环工艺适用于污染羽深度大于 10.7 m （ 35 英尺 ）或地上、地下结构导致无法开挖的情形。

6.2.3.2 沟槽式生物反应墙

6.2.3.2.1 沟槽的建设一般使用反铲挖掘机或连续式一次成型挖沟机（如链式挖沟机），深度一般局限于地下 10.7 m 以内。沟槽宜向下嵌入低/弱透水层顶板，若在建设沟槽的可行深度内不存在低/弱透水层，沟槽生物反应墙的深度需向下延伸至超过污染羽的最深处。

6.2.3.2.2 典型的宽度（沿地下水流方向）在 0.5 m~2 m 之间，取决于地下水流速与设计的水力停留时间。长度（垂直地下水流方向）由所要拦截的污染源区或污染源的宽度而定，也受制于场地条件。

6.2.3.2.3 地下水观测井可安装在沟槽生物反应墙的内部，及上、下游处，井筛的深度区间宜覆盖整个目标修复污染水羽的厚度，底端应位于生物反应墙的底板之下。

6.2.3.2.4 生物反应墙填料的主要惰性介质宜为粗砂或砾石，确保墙内的渗透性优于墙外的含水层。

6.2.3.2.5 生物反应墙内可增设井、多孔管等，用于向系统中补加液体修复材料/基质。

6.2.3.3 生物反应池

6.2.3.3.1 将目标修复区域的最重污染的局部开挖移除之后，回填活性填料（惰性介质+均衡的铁、硫酸盐、碳源+pH 缓冲剂），形成地下反应池。

6.2.3.3.2 将目标修复区域内的污染地下水抽出-回灌反应池，用于扩大反应池的修复影响范围，并利于保障污染地下水流经反应池的水力停留时间。

6.2.3.3.3 生物反应池的深度一般也受限于 10.7 m 之内。

6.2.3.3.4 生物反应池的建设方法参见 6.1.3。

6.2.3.4 地下水循环

6.2.3.4.1 宜应用于渗透性较好的地层环境（水平渗透系数在 10^{-5} cm/s 以上）。对于高渗透性场地，地下水循环也利于调控适宜的水力停留时间，对于低渗透性场地，地下水循环有助于推动地下水流经反应带。

6.2.3.4.2 地下水循环工艺：从抽水井抽出地下水 - 在地上装置内与药剂混合（宜使用水溶性的修复材料）- 从注射井注入的一个封闭系统，避免污染物挥发造成二次环境污染、地下水的空气暴露，干扰其还原环境。

6.2.3.4.3 反应带+地下水循环工艺：原位注射形成反应带（水溶性或非水溶性的修复材料皆可），在反应带下游抽出地下水回注至反应带上游，形成地下水循环，推动地下水流经反应带。

6.3 运行及监测

6.3.1 运行操作要点

6.3.1.1 定期现场监测目标修复区域内的地下水 pH 的变化，当 pH 降低至小于 7 时需及时补充碱（建议优先使用碳酸钠），调节 pH 至 8~9。

6.3.1.2 定期现场监测目标修复区域内的地下水水质参数（溶解氧、氧化还原电位）及颜色、气味，系统运行正常应该在 1 个月内形成硫酸盐还原环境，并在地下水中观测到黑色悬浮颗粒物的出现。

6.3.1.3 沟槽式生物反应墙和生物反应池的活性填料在接近耗尽时（按 6.1.1.2.1 评判）需更换填料，即移除旧填料，重新充填新鲜的填料。

6.3.2 过程及效果监测

6.3.2.1 监测计划

应涵盖过程监测和效果监测。过程监测重在监测技术运行是否正常，效果监测重在评估修复效率以及是否达到修复目标。

6.3.2.2 过程监测

过程监测包含基线监测，应涵盖以下内容：

- a) 关注污染物及其特征降解产物的浓度变化；
- b) 地下水地球化学和水质参数（表 4），以确定适宜的地球化学条件的建立及保持；

- c) 矿物分析，确认活性矿物相的形成；
- d) 微生物分析，了解微生物群落结构的变化。

表 4 原位生物地球化学转化过程监测水质及地球化学参数

参数	监测目的
溶解氧、硝酸盐、氨、亚铁、总铁、硫酸盐、硫化物、甲烷	<ul style="list-style-type: none"> • 确定主导的电子受体赋存情况； • 地下水化学环境应有利于铁和硫酸盐还原条件； • 硫酸的加载率判定是否有充沛硫酸盐以促进快速和持续的新鲜 FeS 的形成。
电子供体：挥发性脂肪酸、总有机碳、溶解有机碳	<ul style="list-style-type: none"> • 确定是否有充沛的有机碳以催生厌氧条件并维持硫酸盐还原环境。
pH、氧化还原电位、温度、浊度、颜色	<ul style="list-style-type: none"> • 氧化还原环境的确认； • 弱碱性 pH 对原位生物地球化学转化速率有利； • 生物活性随温度而变，随地下水温度的降低而变慢； • 浊度升高/地下水颜色变黑指示硫化亚铁颗粒存在，及原位生物地球化学转化环境建立。
碱度	<ul style="list-style-type: none"> • 判断场地是否有足够的缓冲能力，以中和反应进程中产生的酸性，并维持 pH 在适宜范围。

6.3.2.3 固体介质取样检测

支撑原位生物地球化学转化的原位生成的高反应活性硫化亚铁矿物通常沉淀或附着在目标修复区域内的介质（土壤或填料）的表面，应对固体介质取芯样加以分析监测（表 5，附录 H.2）。当系统未按预期运行时，需从目标修复区域取芯样作为故障诊断/排除手段。

表 5 土芯矿物分析

参数	分析方法	监测目的
硫化物矿物	实验室测试	<ul style="list-style-type: none"> • 硫化亚铁矿物的量化分析，酸挥发性硫化物与铬还原硫化物分别对应 FeS 和 FeS₂。
生物可利用铁和总铁	实验室测试	<ul style="list-style-type: none"> • 应在基线取样时进行，以评估赋存的生物可利用铁是否足以支撑铁还原菌生成 Fe(II)并进一步反应生成活性铁矿物，生物可利用铁不足则需补加铁源。
矿物表面积 粒度 矿物成分	电子微探针分析	<ul style="list-style-type: none"> • 硫化亚铁的形态分析，球丛状（而非颗粒状）最佳； • 表面积的半定量分析有助于计算原位生物地球化学转化的转化率。
矿物成分 形态分析	扫描电子显微镜 能量色散散射	<ul style="list-style-type: none"> • 元素化学丰度分析； • 可视的矿物表面形态分析。

6.3.2.4 生物分析

微生物的构成及其丰度分析为原位生物地球化学转化是否成功运行提供了重要信息。应用定量聚合酶链反应定量分析硫酸盐还原菌和铁还原菌，微生物量宜保持大于 10⁵ cells/mL。脱卤菌，如 *Dehalococcoides*，也建议监测。

6.3.2.5 同位素分析

同位素分馏可用以跟踪氯代烃的降解及确定其转化机理。原位生物地球化学转化所主导的非生物脱氯机制的重质同位素（即 ¹³C vs. ¹²C）富集效应（由富集因子度量）比生物降解机制更显著（参见附录 H.3）。

6.3.3 动态优化

6.3.3.1 修复设计刻画阶段：以 4.2.5.2 为指导，应重点监测污染及质量通量分布特征，pH、氧化还原电位、硫酸盐、生物可利用的 Fe(III)、碳源（以地下水中的溶解有机碳为指示参数）等关键地球化学参数，根据 6.1.1 评估场地应用生物地球化学转化技术的适宜性。

6.3.3.2 技术方案设计阶段：以 4.2.5.3 为指导，在柱试验小试、现场中试阶段重点监测：

- 建立铁还原环境/硫酸盐还原环境，地下水中开始出现黑色悬浮物质（FeS）的所需时长；
- 维持 pH 在 8 左右，必要时需补加碱；
- 生物地球化学转化对氯代烃的降解能力、降解路径（参见附录 B.2）、降解形式（参见附录 H.1）及效率；
- 定量监测高反应活性矿物 FeS 的赋存（参见附录 H.2）。

6.3.3.3 规模实施/运行/监测阶段：以 4.2.5.4 为指导，应用过程监测数据（参见表 6.2、6.3）、生物地球化学参数（参见 6.1.1.2）、氯代烃的降解效果、效率、路径、形式、完全脱氯最终产物（如乙烯、乙烷）、FeS 含量、分子生物学分析（参见 6.3.2.4）、同位素分析（参见 6.3.2.5）等新获取的数据调整、优化技术方案设计、后续的施工安排或施工工艺，乃至耦合技术衔接，例如衔接监测自然衰减技术执行对临近下游低浓度污染羽的修复。

7 表面活性剂强化原位淋洗

7.1 技术可行性研究

7.1.1 决策路线

表面活性剂强化原位淋洗技术（技术概述见附录 B.3）应用的决策过程包括回顾/更新场地概念模型、技术适宜性评估、小试和中试，其路线见图 4。

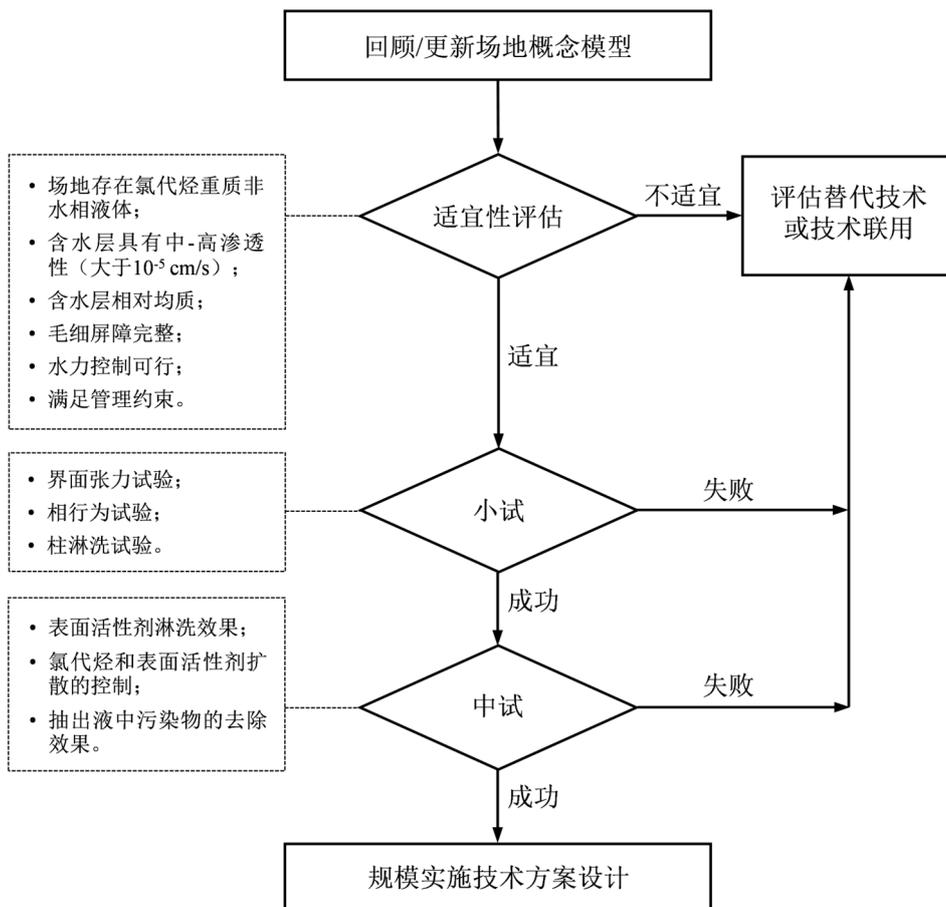


图 4 表面活性剂强化原位淋洗技术决策路线

7.1.2 技术适宜性评估

7.1.2.1 宜用于含自由相或残留相氯代烃重质非水相液体的重污染区域的修复，不宜用于溶解相氯代烃污染羽的修复。

7.1.2.2 应用效果受目标场地地层非均质性和渗透性的影响很大，不适用于渗透系数小于 10^{-5} cm/s 的地层，其目标场地适宜性说明见表 6。

表 6 表面活性剂强化原位淋洗技术的场地适应性

水文地质条件	污染物形态	
	自由相重质非水相液体	残留相重质非水相液体
非均质性弱		
高渗透性（砂和砾石， $>10^{-3}$ cm/s）	+++	+++
中渗透性（粉土、粉砂和粘砂， $10^{-3}\sim 10^{-5}$ cm/s）	+++	++
低渗透性（粉粘和粘土， $<10^{-5}$ cm/s）	+	+
非均质性强		
差异中等	+++	+++
差异较大	++	+
裂隙基岩	+	+

注：+表示技术的适用度，+++表示适用程度的最高级。

7.1.2.3 应充分调查场地毛细屏障完整性，毛细屏障不完整的情况下不宜使用。

7.1.3 小试

7.1.3.1 包括相行为试验和柱试验，其操作要点见附录 C.2。

7.1.3.2 小试后宜进行表面活性剂溶液和氯代烃重质非水相液体的界面张力试验，推荐使用旋滴式张力仪将表面活性剂配方的界面张力优化至最低值。

7.1.4 中试

7.1.4.1 中试需在中-重度氯代烃污染物区域内有代表性的位置执行，面积约 50 m^2 。

7.1.4.2 建议的中试区域平面布置见附图 D.4，注入井居中，抽出井环绕四周，井间距可根据场地水文地质特征及预期的影响半径优化确定。

7.1.4.3 抽出井和注入井开筛深度应与地下水污染深度对应，筛管长度和开筛位置可根据含水层结构优化调整。

7.1.4.4 抽出井和注入井井管内径不宜小于 100 mm。

7.1.4.5 注入方式可采用重力流或者低压注射。

7.1.4.6 累计注入中试目标修复区域的淋洗液不应超过 3 个有效空隙体积。

7.1.4.7 中试前及结束后分别检测各抽出井和注入井中地下水氯代烃浓度，检测目标修复区域内含水层介质的氯代烃含量。

7.1.4.8 中试过程中每 1~2 天检测各抽水井中氯代烃浓度和淋洗液的主要组分或指标（如表面活性剂、助剂、电解质阳离子等），现场检测地下水的电导率、温度、和 pH 值，评估中试效果。

7.1.4.9 抽出液处理宜选用 7.2.3 的方法，处理合格后可根据情况纳管排放或回用。

7.2 技术方案设计

7.2.1 表面活性剂淋洗液筛选

7.2.1.1 表面活性剂淋洗液应由表面活性剂、电解质溶液和共溶剂组成。

7.2.1.2 表面活性剂应为阴离子型或非离子型；阴离子表面活性剂可为脂肪酸盐、硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐或磺酸基琥珀酸酯；非离子表面活性剂可为乙氧基醇、乙氧基山梨醇脂肪酸酯或亚砷。

7.2.1.3 电解质可为氯化钠或氯化钙；

7.2.1.4 共溶剂为醇类，可为乙醇、异丙醇或丁醇。

7.2.1.5 表面活性剂淋洗液与氯代烃重质非水相液体形成微乳液的聚集时间应小于 24 h。

7.2.1.6 经初步筛选的表面活性剂淋洗液应通过实验室相行为试验、柱试验和现场中试后，方可用于原位淋洗现场实施。

7.2.2 淋洗技术方案设计

7.2.2.1 井场设计包括初步设计和详细设计，其关键点为：

- a) 井网模式：在选择井间距配置时，应确保注入淋洗液和重质非水相液体可在一口或多口抽出井中被捕获，具体可参考附图 D.5。
- b) 波及效率：可通过多相流数学模拟进行评价和优化，应大于 85%。
- c) 水力控制：水力控制井的最小数量、最优位置和每口井的目标流量应通过数学模拟确定；需要垂向水力控制的场地，宜在水力控制井不同深度开筛；对于小型场地，宜采用物理屏障（如：泥浆墙或钢板桩）替代水力控制井。
- d) 监测网：目标修复区域内及其下游监测井的数量和位置应由项目要求和场地条件确定；目标修复区域内监测井宜为丛式井或设置多级采样器。
- e) 详细设计应通过示踪剂试验数据对数学模型进行标定；示踪剂试验包括保守井间示踪剂试验和分配井间示踪剂试验，所选数学模型应为多相流模型。

7.2.2.2 淋洗过程设计参数宜满足：

- a) 注入流量：根据小试、中试及工程经验确定最优的注入流量，使淋洗液在目标修复区域地层内达到适宜的达西流速及水力停留时间。
- b) 注入压力：液体在压力下注入可增加波及效率，采用加压注入时注入泵、管道和井应满足潜在的最大压力。
- c) 淋洗液中各组分的浓度：应通过小试和数学模拟确定，表面活性剂浓度不宜大于 5%，电解质浓度不宜大于 2%，共溶剂浓度不宜大于 5%。

7.2.3 废水处理设计

7.2.3.1 淋洗抽出液含高浓度氯代烃和表面活性剂，应优先进行破乳处理，可采用混凝、改变离子强度、改变温度等方法，推荐采用混凝；混凝工艺的设计应参照 HJ 2006 执行；混凝后的凝聚物可通过沉淀或气浮分离，采用气浮分离时应充分考虑表面活性剂起泡对系统运行的影响。

7.2.3.2 混凝后续可采用过滤（如：砂滤）、常规生化处理（如：活性污泥、生物滤池等）或高级氧化处理（如：臭氧、芬顿氧化、活化过硫酸盐氧化等）；淋洗液中含有醇类共溶剂时不宜采用高级氧化处理；必要时后续可加入活性炭吸附单元，以确保处理水达到要求的标准。

7.2.3.3 抽出液处理全过程应在密闭条件下进行，各处理设施应设置抽气装置，确保对挥发性氯代烃的有效控制；抽出的气体应通过活性炭吸附达标后方可排放；分离出的凝聚物和吸附后的活性炭为危险废物，应委托有资质的第三方进行处理。

7.3 施工、运行和监测

7.3.1 施工、运行操作要点

7.3.1.1 淋洗液包括表面活性剂淋洗液（7.2.1）、预淋洗溶液和水力控制溶液。预淋洗溶液或水力控制溶液为电解质溶液，应由与表面活性剂淋洗液中相同的电解质和水配制而成，其浓度应与表面活性剂淋洗液的电解质浓度相同或略低。

7.3.1.2 不宜使用场地原有的地下水监测井进行淋洗操作。

7.3.1.3 表面活性剂强化原位淋洗操作要点为：

- a) 预淋洗：以预淋洗溶液进行淋洗，至抽出液中无重质非水相液体。

- b) 表面活性剂强化淋洗：表面活性剂淋洗液（7.2.1）注入的达西流速应小于 4.0 m/d，并高于地下水流速；宜采用间歇注入方式（间歇 10 h~12 h），以延长淋洗液与氯代烃接触时长；注入与抽出应同时进行，注入量/抽出量不大于 1，注入量可根据现场淋洗效果调整，至抽出液中的氯代烃浓度降至目标值。
- c) 地下水及含水层介质监测：淋洗前、后检测各抽出井和注入井中的氯代烃浓度，检测不同深度含水层介质的氯代烃含量；淋洗过程中，记录淋洗液注入量、地下水水位，现场检测抽出液的电导率和 pH，定期检测抽出液的氯代烃浓度。
- d) 清水冲洗：表面活性剂强化淋洗结束后，应使用清水对地层中残存的药剂进行冲洗，直至地下水中药剂浓度降至目标值。
- e) 淋洗效果较差区域的补强处理：根据淋洗过程监测结果，对淋洗效果较差的区域可采用调整井场布置的方法进行补强处理。

7.3.1.4 废水处理操作要点：

- a) 破乳：宜采用混凝分离氯代烃和表面活性剂，氯代烃和表面活性剂去除率均应大于 80%；
- b) 剩余表面活性剂的去除：应采用常规生化处理或高级氧化处理，表面活性剂去除率应大于 90%，如未达标，可增加活性炭吸附单元；
- c) 溶解氯代烃的去除：应采用常规生化处理或高级氧化处理，氯代烃去除率应大于 90%，如未达标，可增加活性炭吸附单元；
- d) 处理水监测：监测处理水的氯代烃浓度、表面活性剂浓度、COD、pH、电导率等，确保水质达到处理目标。

7.3.2 运行和效果监测

7.3.2.1 淋洗前应进行基线监测，检测地下水氯代烃浓度、常见离子浓度、电导率、pH 等，检测不同深度含水层介质的氯代烃含量；基线监测宜在工程实施前的一个季度内开展。

7.3.2.2 淋洗过程中应记录淋洗液注入量、地下水水位，现场检测抽出液的电导率和 pH，定期检测抽出液的氯代烃浓度。

7.3.2.3 淋洗后应进行效果监测，检测指标同 7.3.2.1。

7.3.2.4 当地下水氯代烃浓度降至修复目标值以下，可停止淋洗运行，保持定期取样监测。

7.3.2.5 若短期内发现地下水氯代烃浓度发生反弹，应重新启动淋洗，补充注入表面活性剂淋洗液，直至地下水氯代烃浓度重新降至修复目标以下。

7.3.2.6 对淋洗修复后的场地，宜建立长期监测计划，可按照 3 个月或 6 个月间隔取样，确保场地地下水氯代烃浓度不发生反弹。

7.3.3 动态优化

7.3.3.1 修复设计刻画阶段：以 4.2.5.2 为指导，应通过地球物理方法、触探测试、土壤钻孔采样、毛细屏障测试和分配井间示踪剂试验等确定氯代烃重质非水相液体在场地中的分布及污染程度，根据 7.1.2 评估技术适宜性。

7.3.3.2 技术方案设计阶段：以 4.2.5.3 为指导，应通过微水试验、抽水试验、保守井间示踪剂试验和分配井间示踪剂试验来检测含水层特性参数（地层渗透系数、抽水影响半径等），条件允许可采用水力剖面探测仪结合直推钻探来快速测定地层垂直向渗透系数分布，根据 7.2.2 优化淋洗技术方案。

7.3.3.3 规模实施/运行/监测阶段：以 4.2.5.4 为指导，应根据修复过程中场地污染（如：氯代烃浓度、组成）和水文地质（如：渗透系数）变化情况及地下水水质（如：pH、电导率）变化情况，开展相行为试验，优化调整表面活性剂淋洗液组成及配比、淋洗剂用量、流量及注入-抽出时间；应根据抽出液组成变化，优化调整混凝剂配方及废水处理方案。

8 原位化学氧化（应用过硫酸盐）

8.1 技术可行性评估

8.1.1 决策路线

原位化学氧化决策路线见图 5。

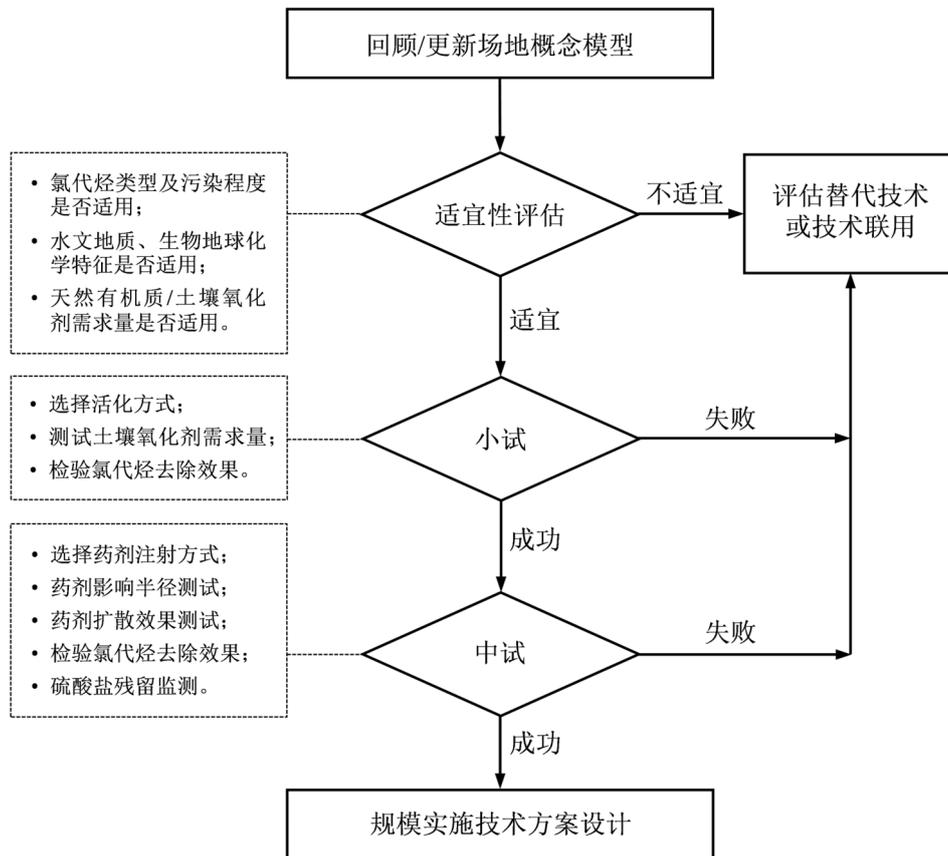


图 5 原位化学氧化技术决策路线

8.1.2 技术适宜性评估

使用过硫酸盐的原位化学氧化技术概述见附录 B.4，应用原位化学氧化前，应对氯代烃类型和污染程度、水文地质和地球化学条件等因素进行评估。

8.1.2.1 氯代烃类型

8.1.2.1.1 氯代烯烃：以过硫酸盐作为氧化剂的原位化学氧化技术对四氯乙烯，三氯乙烯，顺式-1,2-二氯乙烯，1,1-二氯乙烯，氯乙烯、顺式-1,3-二氯丙烯及六氯丁二烯等氯代烯烃的降解高度有效。

8.1.2.1.2 氯代乙烷：热、碱、双氧水活化过硫酸盐对 1,1,1-三氯乙烷的降解有效，对其他氯代乙烷的有效性尚不明确。

8.1.2.1.3 氯代甲烷：热、碱、双氧水活化过硫酸盐对四氯化碳和氯仿等氯代甲烷的降解有效。

8.1.2.1.4 氯代芳烃：活化过硫酸盐对氯苯类及氯代苯酚类的降解有效，热活化过硫酸盐对多氯联苯（PCBs）的降解高度有效。

8.1.2.2 污染程度

过硫酸盐氧化适用于中、高污染程度的氯代烃污染地下水羽，有自由相重质非水相液体的重污染区或大面积的轻污染地下水羽不宜采用本技术。应用过硫酸盐的原位化学氧化对污染程度的适用性参见附录 B.4.3。

8.1.2.3 水文地质、地球化学限制条件

当地层渗透系数小于 10^{-5} cm/s 或者为非均质地层时，氧化剂的分散效果会受到影响，应采用压裂、原位搅拌等强化扩散措施并验证效果。

限制应用过硫酸盐的原位化学氧化的地球化学条件主要包括：

- a) 富含碳酸盐地层：地层碳酸氢盐或碳酸盐过高，碳酸氢盐浓度大于 550 mg/L 时不宜使用碱活化。
- b) 地下水氯离子浓度：地下水氯离子浓度大于 700 mg/L 时不宜使用本技术。
- c) 天然有机质含量：地下环境中有机质含量不宜过高。

8.1.2.4 土壤氧化剂需求量 (SOD)

8.1.2.4.1 过硫酸盐的土壤氧化剂需求量相对比双氧水（即芬顿氧化技术）和高锰酸盐低。取决于土壤类别及还原态金属的浓度，土壤氧化剂需求量的典型范围为 0.5 g/kg~5 g/kg。

8.1.2.4.2 设计原位化学氧化的氧化剂投加量应考虑土壤氧化剂需求量。土壤氧化剂需求量测定方法详见附录 I。

8.1.3 小试

8.1.3.1 实验室小试可采用批试验和柱试验，以确定氧化剂和活化方式、评估和优化药剂用量，评估关注污染物降解性、修复效果的持久性以及对外生环境的影响。

8.1.3.2 小试宜采取以下方法进行：

- a) 取适量过硫酸盐用蒸馏水配制成约 20% 质量投加比的氧化剂溶液，碱活化剂可用 25% 或 32% 浓度的氢氧化钠溶液。
- b) 称取约 500 g 代表性的饱和层污染土壤样品。
- c) 氧化剂投加量宜在 0.5~2 倍理论计算值之间选做多个比例，碱活化剂（纯物质）按与氧化剂（纯物质）的质量比的 30%~40% 投加，全过程宜维持 pH 在 10~12，搅拌均匀，尽可能减少挥发损失；完成药剂添加后样品的含水率为略超饱和状态；应有空白对照。
- d) 反应容器密闭、轻盖不拧紧、静置，反应 3~4 周后检测土壤、液相中的关注氯代烃和剩余氧化剂含量。

8.1.4 中试

8.1.4.1 宜在目标修复区域内选择约 50 m² 的代表性区域执行中试，药剂注射点位全覆盖，注射点宜采用阵列方式布置，点位间距宜为设计影响半径的 1.5~1.8 倍，确保各注射点影响半径充分交叠，并在各注射点中间应至少设置 1 口地下水监测井。

8.1.4.2 依据小试结果拟定最优投加比和活化方式，按照中试区域土壤重量与有效空隙体积计算药剂注射量。

8.1.4.3 氧化剂与活化剂注射介质宜在现场分别配制，在注射前再按设计比例快速混合并随即使用，或分开注入氧化剂与活化剂。宜采用间隔注射的方式实施，避免药剂返涌。

8.1.4.4 应在中试启动前以及药剂注入结束后 3~6 个月内，每月采集地下水监测井水样，检测氯代烃、残留过硫酸盐、pH、氧化还原电位、氯离子等参数。分析评估目标修复区域的水文地质情况和注射影响半径，验证化学氧化对氯代烃的降解性、修复效果的持久性和反弹情况，获得工程设计所需要的参数。

8.2 技术方案设计

8.2.1 修复方案布局

8.2.1.1 全覆盖布局

目标修复区域面积小于 1000 m²，宜采用注入井或直推注射，以错列布点方式全覆盖修复。

8.2.1.2 屏障式布局

8.2.1.2.1 目标修复区域面积大于 5000 m²，宜采用屏障式布局，沿地下水流向设置注射式反应带或沟槽式反应墙。

8.2.1.2.2 注入式反应带宜采用多排错列式点位注入缓释氧化剂和活化剂，形成带状反应区域。

8.2.1.2.3 沟槽式反应墙应按照地下水流场进行设计，关键设计参数包括垂直于地下水的长度、宽度和深度。详细的设计要点可参考《地下水污染可渗透反应格栅技术指南（试行）》（生态环境部公告 2022 年 5 月 24 日）。

8.2.1.2.4 可采用过硫酸钾为主的氧化剂和适宜的活化剂作为主体活性修复材料，构建基于缓释过硫酸盐材料的沟槽式反应墙。

8.2.2 关键设计参数

8.2.2.1 过硫酸盐氧化剂投加量

8.2.2.1.1 过硫酸盐氧化剂的理论投加量= $\{\sum [(CM_{Soil} + CM_{GW} + CM_{DNAPL}) \times Ratio] + SOD \times \text{土壤质量}\}$
× 安全系数

式中：

CM_{Soil} —— 土壤固相中的污染物含量。

CM_{GW} —— 地下水溶解相中的污染物含量。

CM_{DNAPL} —— 重质非水相液体中的污染物含量。

Ratio —— 降解（或化学计量学）每单位质量的污染物所需的氧化剂量。

SOD —— 土壤氧化剂需求量。

安全系数—— 用于覆盖不确定性，并增加成功几率，典型的安全系数范围从小于 1 到高达 4 倍不等，具体数值由技术设计方根据经验自行裁定。

8.2.2.1.2 过硫酸盐工程应用的质量投加比不宜小于 0.5%，以保障目标修复区域内的孔隙水中氧化剂初始浓度不小于 25 g/L。理论投加量若小于 0.5%，宜取 0.5% 为小试中比对不同投加比的最低值。

8.2.2.1.3 工程应用时的氧化剂投加量宜通过小试、中试的结论来确定，理论投加量只起到指导小试的作用。

8.2.2.1.4 不宜一次性使用如 5% 以上的高投加比投加氧化剂。应以适宜的投加比分次实施，根据监测效果动态优化调整。

8.2.2.2 成熟应用的活化方式包括：

- 碱活化。原位化学氧化可用 32% 或 25% 氢氧化钠溶液，每次实施的氢氧化钠投加总量（纯物质）= 土壤的碱缓冲容量 + 过硫酸盐质量 × 1/3，其中，土壤的碱缓冲容量是土壤的 pH 被调节到 10.5~11.5，并保持 7 天所需的碱量。
- 螯合亚铁活化。地下水中二价铁离子浓度宜在 150 mg/L~600 mg/L 水平。如采用柠檬酸亚铁或乙二胺四乙酸亚铁为活化剂，建议目标修复区域投加量分别宜为 0.5 kg/m³ 和 1 kg/m³。
- 双氧水活化。应用的双氧水浓度不宜大于 8%，应先注射过硫酸盐氧化剂，再注射双氧水，双氧水与氧化剂的摩尔比宜在 1~10 之内。
- 热活化。应保持目标修复区域的温度在 30 °C~60 °C。

8.2.2.3 注射量

水溶液型注射介质的注射量宜为目标修复区域的 0.5~1 个有效孔隙体积，泥浆型注射介质的注射量宜为 0.5 个有效孔隙体积。

8.2.2.4 注射点位间距

8.2.2.4.1 注射点位间距的设计取决于所采用的注射技术实际可获得的影响半径，及各点位影响范围间的重叠率，点位间距宜为影响半径的 1.5~1.8 倍。

8.2.2.4.2 中、高渗透地层，注射井/点间距可为 3 m~6 m，低渗透地层点位间距可为 1.5 m~3 m。注射点位间距设计可先根据经验数据给出初始值，再通过场地数值模拟以及中试实验等确定最终全场修复工程的点位间距。

8.2.2.5 过硫酸盐效率值

过硫酸盐效率值以 PEN 表示，PEN 大于 1 为氧化剂投加量适宜，且污染物的降解速率较佳；PEN 显著大于 1 为氧化剂投加量过大；PEN 小于 1 为氧化剂投加量不足。过硫酸盐效率值的计算公式如下：

$$PEN = (\text{污染物去除}/\text{氧化剂消耗}) \times 100\%$$

式中：

污染物去除= (污染物初始浓度 - 污染物最终浓度)/污染物初始浓度；

氧化剂消耗= (过硫酸盐初始浓度 - 过硫酸盐残留浓度)/过硫酸盐初始浓度。

8.2.3 施工工艺

8.2.3.1 注入井/直推注射

8.2.3.1.1 适用于污染深度不宜大于 15 m、无地上建/构筑物 and 地下管道/线、目标修复区域面积适中或较小，采用全覆盖修复布局。

8.2.3.1.2 中低渗透地层宜采用直推注射，注射压力不宜超过 2 MPa，避免地面冒浆。

8.2.3.1.3 低渗透地层宜采用水力压裂、气动压裂及雾化喷射等先进注射工艺（宜按照 T/ACEF150—2024 中的要求执行），或采用耦合了以上功能的直推-喷/注一体化装备，以在低渗透地层获得超过 1.5 m 的影响半径。

8.2.3.1.4 当计划多次注入或每个注入点药剂使用量大、修复深度超过直推注射适用范围、基岩等情况时，宜采用注入井方式；对于目标修复区域污染厚度大于 10 m 的场景，应采用丛井式覆盖不同深度区间，每支筛管长度不宜大于 5 m。

8.2.3.2 原位土壤搅拌

8.2.3.2.1 适用于中高度污染区，地下水埋深小于 15 m，无地上建/构筑物 and 地下管道/线，无维持目标修复区域所处地层的承载力的要求；适用于目标修复区域位于低渗透性地层、地下结构复杂或流体注入不可行的场地。

8.2.3.2.2 浅层搅拌可使用搅拌头，搅拌深度可达 7 m~8 m，搅拌头需同时具备注射功能，实现边注射边搅拌。

8.2.3.2.3 深层搅拌可采用单轴、双轴或三轴搅拌桩机，搅拌半径可达 0.85 m，以保证所有点位之间无搅拌盲区，搅拌深度可达 25 m。

8.2.3.3 沟槽式反应墙

8.2.3.3.1 适用于污染羽扩散前端、在产企业/工业园区的厂界处、水源地等敏感受体上游，（敏感受体与重点区确定按《地下水污染防治重点区划定技术指南》（环办土壤函〔2019〕770 号）的相关技术要求执行），目标修复区域的渗透系数不宜小于 10^{-5} cm/s。

8.2.3.3.2 沟槽式反应墙需根据现场条件选择使用长臂挖机、一次性走刀挖沟机、抓斗式挖机等挖掘，挖掘深度不宜大于 15m；也可采用大型中空螺旋钻排列钻进，深度可达 20 m 以上，不宜大于 30 m。

8.2.3.3.3 对于地表和地下存在建构筑物不具备开挖条件或超出可开挖深度的场地，宜选用直推注射方式将反应介质引入地下形成注入反应带。

8.2.3.4 地下水循环系统

8.2.3.4.1 对于地下水流速慢的场地，可通过地下水循环系统工程化地增加地下水流速，推动污染地下水流经沟槽式反应墙或注入式反应带。

8.2.3.4.2 宜在目标修复区域上游布设注入井群，用于回注抽出处理后的地下水，回注率宜为抽出量的 60%；下游布设抽提井群，用于水力控制；中部布设监测井群，用于监测循环过程及污染物浓度变化。此外，宜在目标修复区域之外布设抽提井群，通过水力控制，实现污染羽下游区域污染物的完全捕获。

8.3 施工、运行和监测

8.3.1 缓释过硫酸盐原位化学氧化施工操作要点

8.3.1.1 过硫酸钾注射介质配制

过硫酸钾为主要氧化剂的注射介质的配制需添加惰性矿物膨润土。具体配制方法参见附录 E.2。

8.3.1.2 药剂注射

8.3.1.2.1 注射装备

注射装备宜选择耐腐蚀材料、涂抹保护层，调节内部条件、定期维护防止腐蚀发生；直推式土壤钻机应配备压力激活注射钻头和足量的钻杆，应选用注射速率不小于 20 L/min、注射压力不小于 3.5 MPa 的注射泵。

8.3.1.2.2 注射顺序

宜将氧化剂和活化剂短暂混合后同步快速注入，或先注入活化剂再注入氧化剂；注射宜从目标修复区域的外围开始，由外向内注射。

8.3.2 基线监测

8.3.2.1 宜在中试或规模化实施之前的一个季度内对目标修复区域执行修复前初始场地条件的监测（2 次更佳），监测参数应包括：

- a) 关注氯代烃及其它共污染物，对污染土壤和地下水的采样应按 HJ 1019 的要求执行，对污染土壤的检测与调查应按 HJ 25.1 和 HJ 25.2 的相关技术规定要求执行，对污染地下水的检测与调查应按 GB/T 14848 和《地下水环境状况调查评价工作指南》（环办土壤函〔2019〕770 号）的相关技术要求执行
- b) pH、氧化还原电位、氯离子、总有机碳、硫酸盐、碳酸盐、土壤氧化剂需求量等地球化学参数。

8.3.2.2 对于有人居住的建筑物，使用氧化剂之前应监测室内空气中的挥发性有机化合物。

8.3.3 过程监测

8.3.3.1 药剂传输分布监测

氧化剂传输分布监测宜在氧化剂注入期间或注入后立即进行。注入期间应连续监测注入压力和注入流速，同时宜每日监测 pH、氧化还原电位、氯离子、过硫酸盐浓度。在敏感环境中，如建筑物覆盖的场地，应监测关键参数，包括挥发性有机物、温度、爆炸下限等。

8.3.3.2 关注氯代烃监测

应在化学氧化实施结束后至少对关注氯代烃监测进行 1 年监测，如果污染物浓度连续两个季度增加，应考虑补充注射。

8.3.3.3 关键参数监测

在原位化学氧化持续有效的反应周期内，宜每 1~2 周监测残留过硫酸盐（宜维持在至少 g/L 水平）、活化条件参数（pH、亚铁离子、温度等）、氧化还原电位、氯离子、硫酸盐等关键参数，每月应至少监测 1 次；在修复结束时，可监测具有场地特异性的和易发生氧化还原反应的重金属，以及微生物参数（如生物量、16S rRNA 高通量测序等）。

8.3.4 二次污染防治

8.3.4.1 重金属浓度升高。某些还原敏感的金属易受到原位化学氧化影响而溶解。当氧化作用消散，含水层恢复至还原状态后，氧化释放金属可回落至基线水平。

8.3.4.2 对土著微生物的影响。原位化学氧化会造成微生物丰度和多样性的下降，但非不可逆过程，氧化作用消散后可逐渐恢复至施工前水平，甚至有所增加。

8.3.4.3 硫酸盐浓度升高。原位化学氧化应用会将目标修复区域及其临近下游地下水中的硫酸盐浓度升高至高达数千 mg/L 的水平，但可通过地下水流动的稀释作用和逐渐恢复的厌氧环境下的微生物还原作用，硫酸盐浓度在施工半年后有望回落至基线水平。

8.3.5 动态优化

8.3.5.1 修复设计刻画阶段：以 4.2.5.2 为指导，应额外监测、测定目标修复区域内饱和层污染土壤的土壤氧化剂需求量、地下水的碳酸盐、氯离子浓度等评估化学氧化可行性所特需的关键参数，应按 GB 36600、HJ 25.3 以及《地下水环境状况调查评价工作指南》（环办土壤函〔2019〕770 号）的相关要求执行，用以支持技术方案决策。

8.3.5.2 技术方案设计阶段：以 4.2.5.3 为指导，应在小试、中试阶段重点监测关注氯代烃的降解、残留过硫酸盐及过硫酸盐效率值、氧化反应副产物、活化条件（如碱性 pH），及时优化调整、修正。

8.3.5.3 施工/运行/监测阶段：以 4.2.5.4 为指导，应重点监测氧化剂在目标修复区域内的分布、氯代烃的降解趋势、残留过硫酸盐及过硫酸盐效率值、活化条件（如碱性 pH）的保持情况，对目标修复区域地下水监测应按 HJ 164 的要求执行，根据新获取的数据调整、优化技术方案设计（如氧化剂投加量、注射介质量等）、后续的施工安排（如补充注射）或施工工艺（如采用压裂、雾化喷射、原位搅拌、地下水循环等强化药剂传输的工艺）。

9 原位化学还原

9.1 技术可行性研究

9.1.1 决策路线

原位化学还原决策路线见图 6。

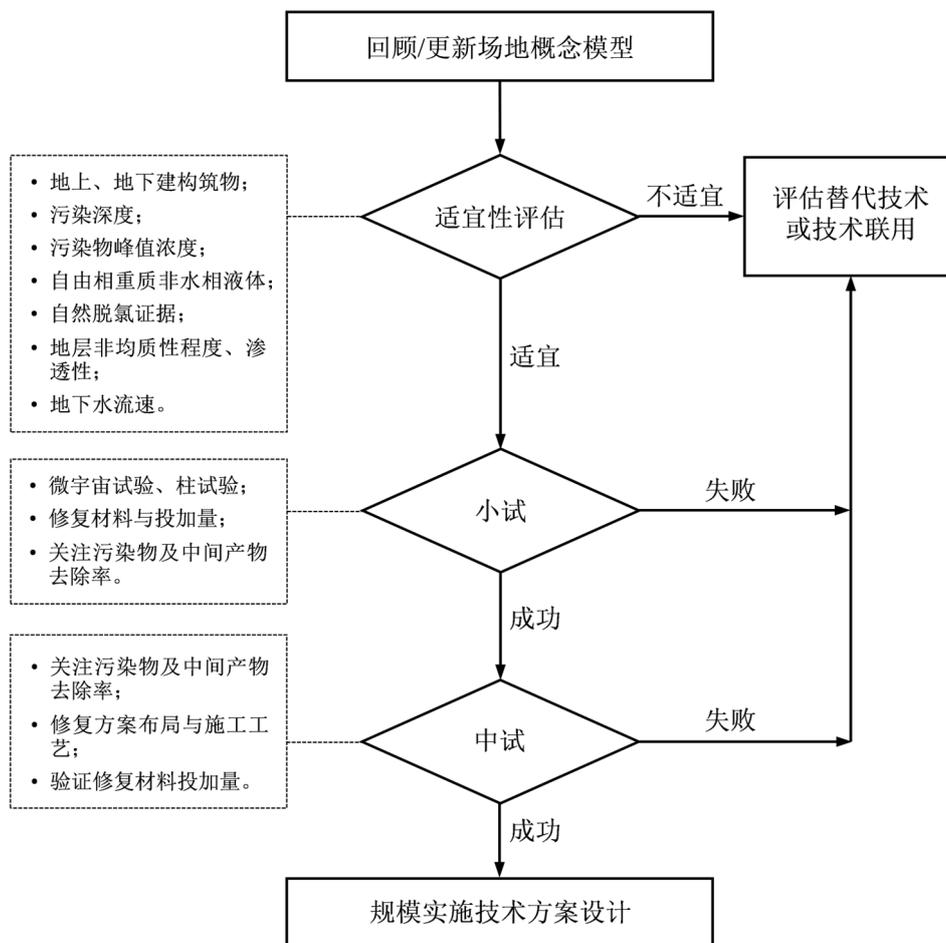


图 6 原位化学还原决策路线

9.1.2 技术适宜性评估

9.1.2.1 氯代烃类型

原位化学还原技术概述见附录 B.5，高氯代烃较低氯代烃易被还原降解，化学还原对不同氯代烃的效果不同：

- 氯代烯烃：对四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烯和氯乙烯等氯代烯烃的降解高度有效；
- 氯代烷烃：对氯代乙烷、丙烷的有效性较差，在修复材料中添加有机营养底物后对二氯甲烷和氯甲烷等氯代甲烷的降解有效；
- 氯代芳香烃：降解有效性差，宜与其他技术联用。

9.1.2.2 适用区域

原位化学还原适用区域详细特征见表 7。

表 7 适用原位化学还原修复的污染区域特征

污染源区特征	适用性较佳	适用性存疑
基础设施和土地利用	不存在地上、地下建/构筑物	存在大量地上、地下建/构筑物
污染深度	污染源距污染羽底部 < 4 m； 污染羽底部距地下水位 < 30 m	污染源距污染羽底部 > 14 m； 污染羽底部距地下水位 > 30 m
氯代烃代表性浓度	污染源区 < 100 mg/L； 污染羽 < 10 mg/L	污染源区 > 100 mg/L； 污染羽 > 10 mg/L 且存在复合污染
自由相重质非水相液体	不存在	存在
自然脱氯潜力	有明显自然脱氯证据	无明显证据
地层非均质性程度	非均质性低	非均质性高
地下水流速 (K)	≤ 1 m/d	>> 1 m/d
渗透性	> 10 ⁻³ ~10 ⁻⁴ cm/s	< 10 ⁻⁵ cm/s
pH	6~8	小于 5 或大于 9

9.1.3 限制条件

9.1.3.1 自由相重质非水相液体

含自由相重质非水相液体的场地不宜使用原位化学还原技术。

9.1.3.2 污染深度限制

使用直推注射时，注入深度不宜超过 20 m，使用水力或气动压裂时宜按 T/ACEF150—2024 中的要求执行，且注入深度不宜超过 50 m。

9.1.4 小试

9.1.4.1 应通过实验室小试验证技术有效性并确定修复材料投加量，应从目标修复区域的采集具有代表性的污染土壤与地下水样本作为实验材料。

9.1.4.2 宜采用微宇宙试验或柱试验开展实验室小试，每种修复材料应至少设置 2 个不同投加量的试验组和至少 1 个对照组，小试操作应避免空气暴露，宜在厌氧条件下进行。

9.1.4.3 微宇宙小试应满足以下要求：

- 小试容器宜选用带聚四氟乙烯内衬螺纹旋盖的玻璃罐，容量范围 250 mL~1000 mL；
- 试验材料为污染地下水和土壤，水土比宜为 4:1，土壤质量宜为 50 g~200 g；
- 试验周期以 30 天为宜，每日应至少颠倒容器 1 次；
- 应在修复材料投加前与结束后，分别监测关注氯代烃及其中间脱氯产物浓度、pH、氧化还原电位和溶解氧等关键参数。

9.1.4.4 柱试验小试应满足以下要求:

- a) 试验装置应由 1 个水流方向自下而上通过的填充柱和至少 2 个下游衰减罐组成, 衰减罐宜为带聚四氟乙烯内衬螺纹旋盖的玻璃罐, 容量范围 250 mL~1000 mL;
- b) 填充柱两端应填充约 1 cm 豆砾石层或其他等效材料, 柱体中部应分层分批填充约 900 mL 精确称重的污染土, 修复材料应按预设投加量混入每批次污染土中装填入柱;
- c) 衰减罐应串联后与填充柱顶端连接, 填充柱出水应依次流经所有下游衰减罐;
- d) 开启进水后, 应待各容器均被充满时, 调节进水流速直至与目标修复区域地下水流速相近, 若无地下水流速信息可使用 150 mL/d 开始试验;
- e) 试验周期以 3~6 个月为宜, 每月应由填充柱柱顶开始依次从各下游衰减罐中采样, 监测关注污染物及其脱氯产物浓度、pH、氧化还原电位和溶解氧等关键参数。

9.1.5 中试

9.1.5.1 应通过中试在现场条件下验证技术有效性、修复材料投加量、施工工艺、影响半径、修复周期等, 为规模实施积累参数及经验。

9.1.5.2 中试选址应在目标修复区域的代表性区域, 宜采用直推注射方式实施。

9.1.5.3 中试区域面积不宜小于 25 m², 以 50 m² 左右的矩形区域为宜, 中试区域长边应与地下水流向垂直, 宜在中试区域的中心及距边缘 2 m 处的上下游各设 1 口地下水监测井, 同时可用作抽、注水井, 增强水力循环, 以实现地下水流经中试注射区的水力停留时间达 1 个月为宜。

9.1.5.4 中试修复材料投加量应在实验室小试的基础上, 结合理论值与工程经验值确定。

9.1.5.5 中试周期宜为 3~6 个月, 应在中试启动前、启动后第 14 天、1 月及后续每月监测地下水位、流速、流向、关注污染物及脱氯产物浓度、pH、氧化还原电位和溶解氧等关键参数。

9.2 技术方案设计

9.2.1 修复材料

成熟应用的原位化学还原修复材料主要为零价铁或零价铁/碳源复合材料, 详见附录 E.3。

9.2.2 关键设计参数

9.2.2.1 修复材料投加量理论值计算公式见附录 J。

9.2.2.2 修复材料投加量应结合理论计算值与工程经验值, 通过小试与中试验证确定, 投加量的工程经验取值如下(修复材料与目标修复区域干土的质量比):

- a) 应用于污染羽, 质量投加比不宜小于 0.15%;
- b) 应用于重污染区, 质量投加比不宜小于 0.25%;
- c) 应用于污染源区, 质量投加比不宜小于 0.5%;
- d) 应用于注射式反应带, 质量投加比宜为 0.5%~1%;
- e) 应用于沟槽式反应墙, 质量投加比宜为 3%~5%。

9.2.2.3 原位化学还原泥浆状注射介质的注射体积宜为目标修复区域总孔隙体积的 5%~10%, 或有效孔隙体积的 50%。

9.2.2.4 注入井与直推注射点间距宜为 1.5~1.8 倍影响半径, 宜由数值模拟及中试确定, 数值模拟应按《地下水污染模拟预测评估工作指南》(环办土壤函〔2019〕770 号)的要求进行。

9.2.3 修复方案布局

9.2.3.1 全覆盖布局

目标修复区域面积小于 1000 m², 宜采用直推注射或原位土壤搅拌, 以错列布点方式进行全覆盖修复。

9.2.3.2 屏障式布局

9.2.3.2.1 目标修复区域大于 5000 m², 宜采用屏障式布局, 沿地下水流向设置多道注入式反应带或沟槽式反应墙。

9.2.3.2.2 注入式反应带宜采用多排错列式点位布局，注入缓释化学还原修复材料，形成带状反应区域。

9.2.3.2.3 沟槽式反应墙宜按地下水流场进行设计，应考虑垂直于地下水的长度、宽度和深度，详细设计可参考《地下水污染可渗透反应格栅技术指南（试行）》（生态环境部公告 2022 年 5 月 24 日）。

9.2.4 施工工艺

9.2.4.1 注入井

应使用可溶性或纳米级修复材料，如纳米零价铁，其余工艺要求同 8.2.3.1。

9.2.4.2 直推注射

9.2.4.2.1 适用于中、低渗透地层，污染深度不宜超过 20 m。在低渗透地层使用水力或气动压裂时（宜按照 T/ACEF150—2024 中的要求执行），注射深度不宜超过 50 m。

9.2.4.2.2 宜使用微米级的修复材料，如微米零价铁或其复配材料，采用错列布点的方式注射。

9.2.4.3 原位土壤搅拌

宜使用微米级的修复材料，其余工艺要求同 8.2.3.2。

9.2.4.4 可渗透反应墙

反应介质的粒径应保证可渗透反应器内部的孔隙度和渗透系数大于外部含水层介质。用于沟槽式反应墙的零价铁材料宜为颗粒状，用于注入式反应带的零价铁材料则应为微米级。其余工艺要求同 8.2.3.3。

9.2.4.5 地下水循环系统

工艺要求同 8.2.3.4。

9.3 施工、运行及监测

9.3.1 施工与运行要点

9.3.1.1 直推注射时宜将修复材料配制为 20%~30%的泥浆状注射介质，配制完成的注射介质经过滤均质后应快速注入，全过程应尽可能避免空气暴露。

9.3.1.2 直推注射钻机应配备压力激活钻头，并预置足量钻杆，注射泵宜选用隔膜泵、柱塞泵或螺杆泵，操作压力宜为 0.5 MPa~9.0 MPa，若一个注射泵连接多个注射点，每个注射点应分别配备阀门和压力表。

9.3.1.3 应由轻污染向重污染方向依次注射，相邻点位不宜同时注射、接续注射。

9.3.1.4 注射钻杆直径宜为 25 mm~50 mm，分层注射深度间隔不宜超过 0.5 m。在完成一个点位的注射后，应等待压力消散后方可拔出钻杆。

9.3.1.5 应在原位化学还原修复后针对关注氯代烃及其中间脱氯产物浓度至少进行 1 年的监测，如果出现污染物连续两个季度增加，应考虑进行补充注射。

9.3.2 基线监测

应在原位化学还原中试与规模实施前的一个季度内对目标修复区域及其临近区域执行基线监测（2 次更佳），确定污染物污染程度及分布、迁移情况，水文地质与地球生物化学特征。

基线监测参数宜包括：

- a) 污染物参数：关注氯代烃及其中间脱氯产物；
- b) 生物地球化学参数：氧化还原电位、溶解氧、pH、总有机碳、温度、电导率、碱度、硝酸盐、硫酸盐、硫化物、甲烷、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、氯化物、乙烯、乙烷、二氧化碳、主要金属阳离子及微生物生物标志物等，监测参数详见附录 K。

9.3.3 过程与效果监测

9.3.3.1 监测井网设计同 5.3.2.4。

9.3.3.2 水力监测

应监测地下水流向、流速，可执行示踪试验确认可渗透反应墙或反应带对地下水污染羽的拦截作用。

9.3.3.3 修复材料分布监测

应在修复过程中及修复完成后，应对目标修复区域内的修复材料成分及其衍生的有效成分（如零价铁衍生的 Fe^{2+} 离子、碳源衍生的总有机碳、挥发性脂肪酸等）执行监测，确定其分布情况，是否达到设计影响半径和目标覆盖范围，评估修复材料的持久性和有效性。

9.3.3.4 地下水监测

9.3.3.4.1 应包括但不限于 9.3.2 所列监测参数，重点监测关注氯代烃及其中间脱氯产物、氧化还原电位等关键参数，总有机碳、挥发性脂肪酸等碳源指示参数，可监测分子生物学参数及同位素分馏等诊断分析参数。

9.3.3.4.2 应对目标修复区域或整体污染羽的监测井网中关注氯代烃及其中间脱氯产物随时间和空间的变化趋势进行监测，以摩尔浓度作图，对整体修复效果、进度持续评估。

9.3.3.4.3 应监测污染物的质量通量或流量，评估可渗透反应墙或反应带拦截污染羽，对关注污染物质量通量的消减效果。

9.3.3.4.4 应保持对二次水质参数的关注和监测，及时采取必要的治理措施。

9.3.3.5 监测频率

应根据修复周期确定监测频率，宜按每月或每季度 1 次进行，还原修复材料注入前后应提高监测频率。

9.3.4 动态优化

9.3.4.1 修复设计刻画阶段：以 4.2.5.2 为指导，应重点补充采样监测的关键参数包括目标修复区域的污染分布、水文地质特征、溶解氧、 Fe(III) 、硫酸盐等电子受体等，为化学还原修复材料的选择和投加量设计提供准确依据。

9.3.4.2 技术方案设计阶段：以 4.2.5.3 为指导，应在小试、现场中试阶段重点监测：

- a) 氧化还原电位等地球化学参数，尤其关注硫化物（硫酸盐还原环境）、甲烷（产甲烷环境）的生成及浓度，指示强还原环境的建立与维持；
- b) 氯代烃非生物降解路径的效果、效率，及产物，如乙烯、乙烷；
- c) 直推注射的注射压力、速度、影响半径，用于优化调整后续的规模化实施方案。

9.3.4.3 施工/运行/监测阶段：以 4.2.5.4 为指导，应使用过程监测数据（见 9.3.3），持续调整、优化技术方案设计、后续的施工安排或施工工艺：

- a) 污染羽沿地下水流向从上游到前端的观测井体系在同一时间点的卤代烃及降解产物的浓度空间分布，及同一口观测井随原位化学还原修复的运行随时间的变化趋势；在脱氯效率下降，或出现非完全脱氯中间产物积累，脱氯进程停滞的情况，应及时诊断，包括取可渗透反应墙或反应带内的固体介质样品检测活性反应物质（如零价铁、 FeS ）的形态；
- b) 生物地球化学参数，包括应用分子生物学技术监测脱氯菌的富集是否持续有利于还原脱氯反应；
- c) 在活性反应物质接近耗尽时，应根据修复或管控目标的达成程度进展情况设计及实施新鲜修复材料的补充注射/添加。
- d) 评估在原位化学还原达到技术极限时与后续耦合技术的衔接，例如衔接监测自然衰减技术执行对临近下游低浓度污染羽的修复。

10 技术筛选及耦合联用指导原则

10.1 单项技术应用的筛选准则

通过四层筛选决策最优技术：

- a) 第一层 – 污染程度
- b) 第二层 – 氯代烃污染物构成
- c) 第三层 – 水文地质、生物地球化学条件
- d) 第四层 – 综合评分

10.1.1 第一层筛选

在目标修复区域具备实施原位修复技术的基础条件的前提下，首先根据目标修复区域在氯代烃污染地下水的整体区域（包括污染源区和污染羽）中的位置及污染程度筛选适用的技术（见表 8）。

表 8 单项技术应用的第一层筛选—污染程度

污染区域/程度	原位淋洗	强化原位生物修复	原位化学氧化（过硫酸盐）	原位生物地球化学转化	原位化学还原
污染源区（含汇集 NAPL）	+++				
重污染区（含残留 NAPL）	+++	++	+++	++	+++
中度污染区（污染羽中段）	++	+++	+++	+++	+++
轻污染区（污染羽前端）		+++	+	+++	++

注：+表示技术的适用度，+++表示适用程度的最高级。

10.1.2 第二层筛选

表面活性剂强化原位淋洗的适应性不受氯代烃类型的影响，其它 4 项技术对于不同类型，及同类之中的高氯代、低氯代烃的适用度有差异（见表 9）。

表 9 单项技术应用的第二层筛选—氯代烃类别

氯代烃类型	原位淋洗	强化原位生物修复	原位化学氧化（过硫酸盐）	原位生物地球化学转化	原位化学还原
氯代烯烃	+++	+++	+++	+++	+++
氯代烷烃	+++	+++	++	++	++
氯代芳香烃	+++	+	+++	++	++

注：原位生物地球化学转化对于低氯代烃的有效性或研究较少或存疑，应用前需试验验证。

10.1.3 第三层筛选

目标修复区域的水文地质及生物地球化学条件对各项备选技术的适应性有重要影响，需综合评估（见表 10）。

10.1.4 第四层筛选

备选技术方案最终应从以下 7 方面评估：

- a) 整体降低人体健康及生态环境风险；
- b) 符合国家、地方的相关法律法规；
- c) 长期有效性及持久性（指修复达标后场地内的残留风险及具备足够且可靠的管控措施）；
- d) 降低氯代烃毒性/迁移性/总量；
- e) 短期有效性（指达到修复目标的快慢，及实施阶段的次生健康及环境风险）；

表 10 单项技术应用的第三层筛选-水文地质、生物地球化学条件

条件	原位淋洗	强化原位生物修复	原位化学氧化 (过硫酸盐)	原位生物地球化学转化	原位化学还原	
水文地质条件						
含水层	松散层 (土壤)	优	优	优	优	优
	胶结层 (基岩裂隙)	差	良/中	差	差	差
渗透系数	中 ($\geq 10^{-5}$ cm/s) - 高 ($\geq 10^{-4}$ cm/s)	优	优	优	优	优
	低 ($< 10^{-5}$ cm/s)	差	中/差	中/差	中/差	中/差
非均质性/各向异性	中至低度	优/良	优/良	优/良	优/良	优/良
	高度	中/差	中/差	中/差	中/差	中/差
地下水流速	$> 0.03, < 1$ m/d	优	优	优	优	优
	< 0.03 m/d	优/良	优/良	优/良	优/良	优/良
	> 1 m/d	优/良	良	中/差	良	良
地下水埋深	浅至适中	优	优	优	优	优
	深 (> 10 m)	优	优/良	优/良	良/中	良/中
生物地球化学条件						
天然有机质含量 (foc)	$< 1\%$	优	良	优	良	优
	$> 1\%$	优	优	良/中	优	优
pH	强酸性 (< 5)	优	差	优/良	差	良-? (< 4)
	近中性 (5~9)	优	优	优/良	优 (7~9)	优/良
	强碱性 (> 9)	优	差	优	良	?
溶解氧/氧化还原电位	好氧环境	优	良	优	良	良
	厌氧环境	优	优	优/良	优	优
含水层生物可利用 Fe(III)	低 ($< 0.1\%$ w/w)	优	优	优	中/差	优
	高 ($> 1\%$ w/w)	优	优/良	优	优	优
硫酸盐	低 (< 50 mg/L)	优	优	优	中/差	优
	高 (> 500 mg/L)	优	良	优	优	优/良
营养 (氮、磷)	低	优	良	优	良	优
	高	优	优	优	优	优
溶解有机碳	< 20 mg/L	优	差	优	中/差	优
	> 200 mg/L	优	优	良-差	优	优
温度	适宜 ($10 \sim 35$ °C)	优	优	优	优	优
	极端 ($< 10, > 35$ °C)	优	优/良 (> 35 °C); 差 (< 10 °C)	优 (> 35 °C) - 中/差 (< 10 °C)	优/良 (> 35 °C); 差 (< 10 °C)	优/良 (> 35 °C); 中/差 (< 10 °C)
土著脱氯菌/脱卤酶	有	优	优	优	优	优
	无 (或含量极低)	优	良/中	优	优	优

注：各参数条件对各项技术的影响分为优良中差四档；影响不明确、未知的标记为“?”。

- f) 可实施性 (指具备施工与运行此技术的能力、技术可靠性、采取追加修复措施的便利性、监测修复效力的能力、从相关监管机构获得许可的能力、装备/修复材料/专业技术人员的可得性等)；
- g) 修复成本。

使用量化评分表 (参见附录 L)，决策最优技术方案。

10.2 空间维度耦合指导原则

氯代烃污染地下水羽的修复/管控宜在空间维度,参考 10.1 节的单一技术的筛选原则,分区施策,在污染羽的源区、中段、前端分别筛选最优技术。氯代烃污染羽整体修复或管控的空间耦合联用的指导原则包括:

- a) 空间耦合多元技术形成的整体技术/解决方案亦需按照 10.1.4 的综合评分原则择优决策;
- b) 宜简不宜繁,污染源区—污染羽中段—污染羽前端这三个区域的联合解决方案所含单元技术不宜超过 3 个,避免人为增加工程复杂程度。宜优选适用性强、适用范围广的技术;
- c) 污染源区及污染羽前端优先原则:重污染,含重质非水相液体的污染源区作为持续的污染源,污染羽前端的下游如有敏感受体(如水源地等)或边界红线(如在产企业/工业园区的厂界),限制污染源向污染羽进一步扩散,及防止污染羽进一步向下游蔓延是优先甚至紧急事项,应优先启动修复、管控措施。

10.3 时间维度耦合指导原则

10.3.1 分区施策在时间维度宜及时对所选技术做出调整、优化,形成不同技术在时间维度上顺序联用的策略,以促进更加科学、合理的实现修复、管控目标。氯代烃污染羽整体修复或风险管控的时间顺序联用的指导原则包括:

- a) 表面活性剂强化原位淋洗去除自由相重质非水相液体,甚至部分或全部残留相重质非水相液体之后,可接续其它各种化学、生物类的原位修复技术,以进一步降解饱和层介质中的氯代烃(包含吸附于土壤表面和溶解于地下水中的氯代烃);
- b) 强化原位生物修复可作为原位化学氧化、原位化学还原修复效果拖尾、未达标的局部区域的追加扫尾手段;
- c) 原位化学还原可作为强化原位生物修复、原位生物地球化学转化治理中-高浓度区域时局部效果欠佳,或时效不满足工程要求时的接续技术;
- d) 非生物降解为主的原位化学还原、原位化学氧化,原位生物地球化学转化,以及强化原位生物修复这四项技术在将氯代烃污染降低至较低水平后,皆可评估接续监测自然衰减的可行性。

10.3.2 需谨慎评估的接续顺序:

- a) 强化原位生物修复或原位生物地球化学转化→原位化学氧化:强化原位生物修复或原位生物地球化学转化皆包括大量碳源的注入,如果残留的碳源浓度/量仍较高,则将大幅提升氧化剂耗量,阻碍原位化学氧化针对关注污染物-氯代烃的降解;
- b) 原位化学还原→原位化学氧化:如原位化学还原材料包含碳源,接续原位化学氧化将导致与前述一样的问题;如果是零价铁类的单一还原材料(不含碳源),则可接续原位化学氧化,因为零价铁是过硫酸盐的活化剂,与原位化学氧化兼容。

附录 A
(资料性附录)
动态优化工作流程

动态优化工作流程见图 A.1。

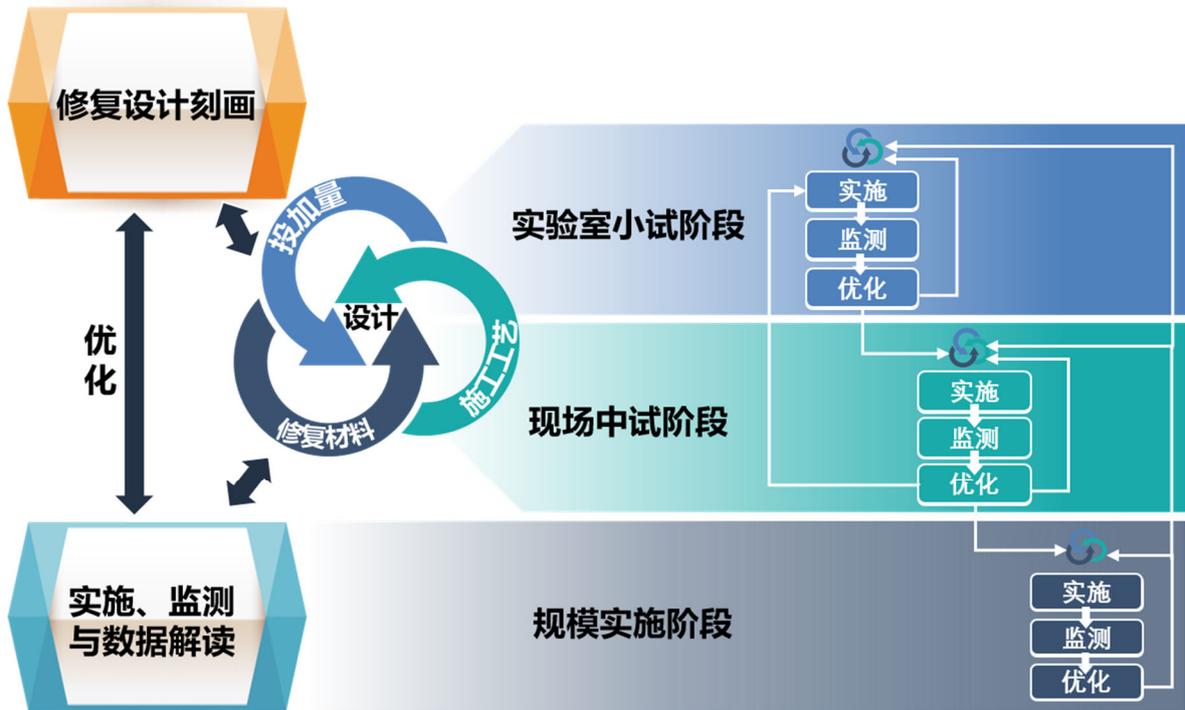


图 A.1 动态优化工作流程

附录 B (资料性附录) 技术概述

B.1 强化原位厌氧生物修复技术概述

B.1.1 氯代烃生物脱卤机理

氯代烃的生物降解机制主要分为：好氧生物降解（生长代谢和共代谢）、厌氧脱卤（生长代谢、共代谢和脱卤呼吸）。厌氧脱卤的主要路径包括氢解作用（Hydrogenolysis）和二卤消除作用（Dihaloelimination）。

B.1.2 强化原位生物修复技术（Enhanced *In Situ* Bioremediation）

强化原位生物修复是指在地下环境中加速微生物活动，以提高环境中氯代烃的降解速率。厌氧脱卤是氯代烃的主要生物修复方式。

典型的强化原位生物修复方式包括生物刺激（Biostimulation）和生物强化（Bioaugmentation）两种。生物刺激是通过添加碳源和营养助剂以优化微生物生长环境，进而刺激土著微生物生长繁殖，实现氯代烃的降解。生物强化是通过添加外源或外培富集土著功能微生物，提高功能微生物种群密度，增强对氯代烃的降解能力，提高其降解速率。目前国内外氯代烃地下水修复以生物强化为主。

B.1.3 技术优缺点

强化原位厌氧生物修复技术优缺点见表 B.1。

表 B.1 强化原位厌氧生物修复技术的优势和缺点

优势	缺点
成本相对较低，绿色低碳，环境友好	一定程度受限于地下环境条件（如极端 pH 值、温度等）
原位降解氯代烃，次生健康和环境、生态安全风险低	不适用于有自由相 DNAPL 的区域
对大部分氯代烃有效，且可耐受高浓度氯代烃	可能存在非完全脱氯中间产物的积累
可作为氯代烃污染源清除后的后续修复技术，也可与其它修复技术联用	pH 值和氧化还原电位的变化可能导致金属的溶解/活化；可能会生成不良的发酵物，如酮和醛
可快速见效；长效缓释碳源的使用可使一次实施后的有效性延续≥1~2 年	厌氧脱氯过程中可能会产生甲烷、硫化氢异味或爆炸性气体，并在包气带中积累或逸散至大气
注：该表信息主要来源为 ESTCP, 2004. Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents [M]。	

B.2 原位生物地球化学转化技术概述

原位生物地球化学转化（*in situ* biogeochemical transformation）技术在 21 世纪 00 年代后期首先在北美的环境修复领域被认知并开始工程应用，经过十几年的发展已趋于成熟，但在国内尚属于新技术，有待推广。

原位生物地球化学转化技术用于氯代烃污染地下水的原位修复的关键在于在微生物的作用下原位生成强还原的铁矿物，其中以高反应活性的无定型的四方硫铁矿（FeS）为典型代表，以非生物的脱卤路径为主实现对氯代烃的高效降解去除。

反应机制的第一步是硫酸盐还原环境下硫化氢的生物生成；第二步是硫化氢通过两种路径与含水层介质反应生成 FeS：i. 生物可利用的三价铁（Fe(III)）经铁还原菌还原生成的水相中的二价铁（Fe(II)）可与硫化氢反应快速生成 FeS；ii. 针铁矿（ $[\alpha\text{-FeOOH}]$ ）可被硫化氢还原溶解生成 FeS；第三步是此高反应活性的 FeS 以非生物路径降解氯代烃（图 B.1）。

- c) 各种卤代烃污染的修复均适用；
- d) 根据基于场地特点的修复目标，能够与多种其他修复技术相结合，也可以作为一项独立的修复技术使用。

B.3.2.2 表面活性剂强化原位淋洗技术的不足和局限：

- a) 受到含水层非均质性的限制（未证实其在粘土或裂隙基岩中的有效性）；
- b) 在应用前需开展充分的试验和模拟工作；
- c) 存在 DNAPL 迁移而未被抽提系统回收，或迁移的卤代烃扩散至之前未污染区域的风险；抽出的含有表面活性剂/共溶剂和 DNAPL 的地下水需要严格的治理、处置措施。

B.4 原位化学氧化（应用过硫酸盐）技术概述

B.4.1 技术原理

应用过硫酸盐的原位化学氧化是利用过硫酸盐（过硫酸钠、过硫酸钾）的直接氧化机制或在活化条件下的自由基氧化反应机制对氯代烃污染地下水羽进行原位修复的技术。

B.4.1.1 自由基类型

自由基包括氧化性自由基和还原性自由基。其中氧化性自由基主要有硫酸根自由基（ $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ）、羟基自由基（ OH^{\cdot} ）等。还原性自由基主要有超氧阴离子（ $\text{O}_2^{\cdot-}$ ）、氢过氧自由基（ HO_2^{\cdot} ）等。

B.4.1.2 活化方法

过硫酸盐主要活化方法有热活化、螯合或非螯合过渡金属（特别是铁）活化、过氧化氢活化以及碱活化。

B.4.1.3 对氯代烷烃、烯烃和芳香烃的适应性

过硫酸盐对不同氯代烃的氧化效果存在差异，主要取决于碳键的类型和氯原子取代的个数。

B.4.1.4 消耗过硫酸盐或自由基的不利因素

碳酸/碳酸氢盐、氯离子以及天然有机质等自由基清除剂会降低化学氧化的反应效率和效果。

B.4.2 过硫酸钾对比过硫酸钠的特点

B.4.2.1 过硫酸钾的理化性质与过硫酸钠相仿，但在 25℃ 下的饱和溶解度仅为 59 g/L，约为过硫酸钠的 1/10，具有缓释效果。

B.4.2.2 柱试验数据证明过硫酸钾可耐受 >150 倍空隙体积的水冲刷且保持水相中的过硫酸盐浓度稳定在 10 g/L 以上，具备在可渗透反应墙或反应带上应用的潜力。

B.4.2.3 过硫酸钾的适用场景包括发生氯代烃基质扩散、反扩散的低渗透地层、PRB 应用、轻污染区域等。

B.4.3 原位化学氧化的一般适用性

原位化学氧化的一般适用性见表 B.2 所示。

表 B.2 原位化学氧化的一般适用性

有机物浓度区间	是否适用	备注
自由相重质非水相液体	不适用	不宜使用
残留相重质非水相液体	适用	具有挑战性，应进行多次高剂量注射
高度污染（>10 mg/L）	适用	宜进行多次注射
中度污染（1~10 mg/L）	适用	/
低度污染（<1 mg/L）	适用	经济性差，目标修复区域 >5000 m ² 时不宜选用

B.5 原位化学还原技术概述

原位化学还原概念起源于上世纪 90 年代，针对氯代烃可获得显著的修复效果。原位化学还原主

要关注非生物还原过程的化学作用，但与其协同的污染物生物降解过程也包含在原位化学还原技术范畴内。

B.5.1 技术原理

原位化学还原所用的还原剂种类包括铁还原剂 (Fe^{2+} 、 Fe_3O_4 、 Fe^0)、硫还原剂 (HS^- 、 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 FeS 、 FeS_2) 以及其他不稳定的电子供体 (如自然有机质)，近年来原位化学还原工程应用的还原剂以零价铁修复材料为主。氯代烃在零价铁表面发生的还原降解反应的电子传递还原过程主要包括直接电子传递、通过亚铁离子的电子分流以及氢催化间接电子传递。通过对零价铁进行改性，如双金属、硫代零价铁及碳基材料掺杂零价铁等，可提高以上几种电子传递还原过程。

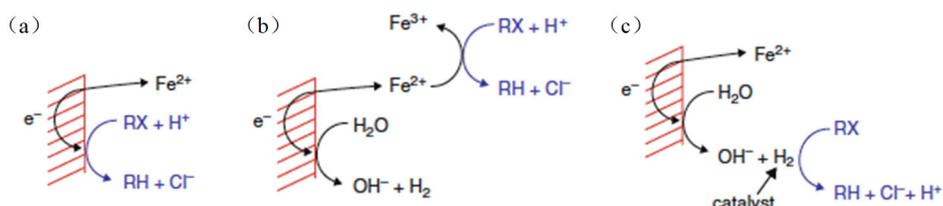


图 B.3 零价铁还原降解氯代烃电子传递原理

(a) 直接电子传递；(b) 亚铁离子的电子分流；(c) 氢催化间接电子传递

原位化学还原技术对氯代烃的主要还原反应机理包括氢解 (还原脱卤)、消除反应、加成反应 (氢化) 以及脱卤化氢反应:

- 氢解，还原剂进入氯代烃污染土壤和地下水中后，氯代烃上的氯原子被氢取代，多氯代烃进行连续氢解，最终产生氯离子和无氯原子的脂肪族化合物；
- 消除反应，能一次消除 2 个氯原子，形成碳碳双键或三键，当被消除的 2 个氯原子位于同一个碳上称为 α -消除，当被消除的 2 个氯原子位于相邻的两个碳上则称为 β -消除；
- 氢化，通过断开碳碳双键或三键的方式添加氢，使氯代烯烃或炔烃转化为氯代烷烃；
- 脱卤化氢反应，在碱性条件下，相邻两个碳原子被消除一个氢离子和一个氯离子，生成一个碳碳双键的过程。

B.5.2 成熟 (零价) 铁/碳 (源) 复合原位化学还原技术简介

以长效缓释碳源与微米级零价铁为核心组分复配原位化学还原修复材料已在国际范围内成熟应用。此二元复配原位化学还原修复材料可充分发挥缓释碳源与零价铁的协调效应，其脱氯机理以非生物的 β -消除反应为主，已有众多案例验证其对氯代烯烃、氯代烷烃、氯代苯的有效性，其特征、优势包括:

- 碳源发酵释放挥发性脂肪酸 (VFAs)，为氯代烃的生物还原及地下水中的其他电子受体提供电子；
- 零价铁的水解生成亚铁、 OH^- 和 H_2 ，形成酸碱自缓冲效应，利于维持生物修复的适宜 pH 及缓解零价铁钝化；
- 生物及非生物联合耗氧机理可迅速生成并维持强还原环境，延续长达 2~5 年的原位化学还原修复进程；
- 缓释碳源/零价铁体系比可溶性碳源更利于维持 H_2 处于低浓度水平，促进氯代烃降解菌呈现竞争优势；
- 亲水，富含营养的纤维状碳基质提供微生物附着生长的理想表面。

附录 C

(资料性附录)

实验室小试要点

C.1 强化原位厌氧生物修复实验室小试要点

C.1.1 强化原位厌氧生物修复的方案设计支撑试验通常包括实验室小试和现场中试。对于修复体量相对较小的场地，且场地水文地质条件和氯代烃特征明确，只需开展小试试验。对于大型且复杂的污染场地，宜同时开展小试和中试。

C.1.2 实验室小试宜采用微宇宙小试或土柱实验，装置搭建如图 C.1 所示。微宇宙小试是在厌氧血清瓶中模拟现场条件进行单因素控制实验，评估脱卤菌在不同条件下的生长特征和脱氯效果；土柱实验是在微宇宙小试的基础上，通过设置相应土柱模拟现场条件下的包气带-饱和带系统、地下水渗透特征、污染迁移扩散情况和脱卤菌的生长特征等。

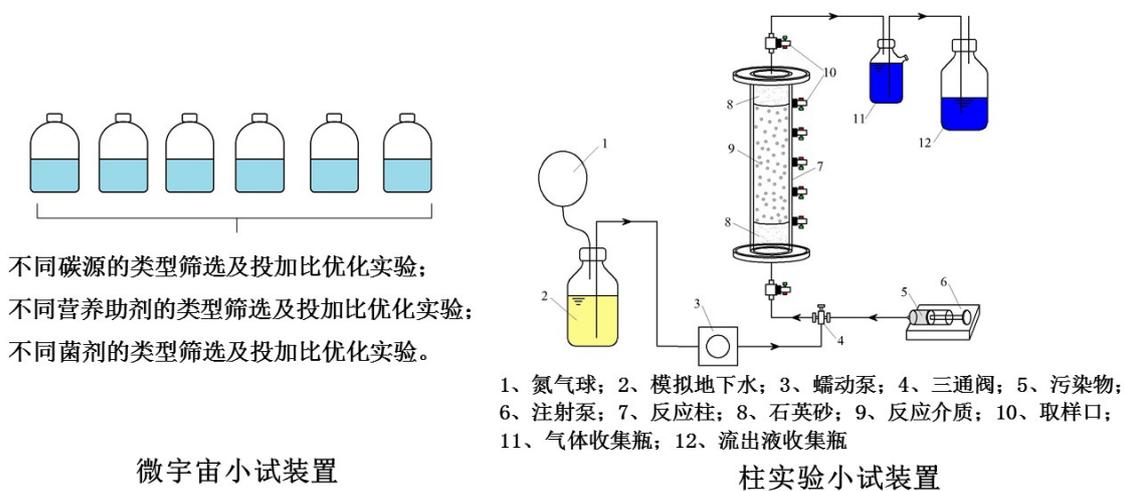


图 C.1 微宇宙小试和柱实验小试装置

C.1.3 实验室小试目的

- a) 验证生物刺激或生物强化的技术可行性；
- b) 碳源的类型选择及投加比；
- c) 营养助剂的选择及投加比；
- d) 菌剂的选择及投加比。

C.2 表面活性剂强化原位淋洗小试操作要点

C.2.1 相行为试验

相行为试验要点包括：

- a) 相行为试验可在样品瓶或比色管中进行；
- b) 向试验瓶中加入相同体积的表面活性剂溶液和氯代烃，剧烈混合后静置，观察瓶中液体的分相现象；
- c) 改变表面活性剂溶液中的电解质浓度，进行多次试验；
- d) 随着电解质浓度的增加，表面活性剂溶液的行为由 Winsor I 型经 Winsor III 型向 Winsor II 型转变。（Winsor I 型和 III 型的表面活性剂适用于对氯代烃重质非水相液体的淋洗）
- e) 应将筛选出的表面活性剂溶液的粘度应调整至小于 10 cp。

C.2.2 柱试验

柱试验要点包括：

- a) 应使用目标场地具代表性的土壤和地下水及相同的氯代烃重质非水相液体，并在平均的场地地下水温度下进行；
- b) 试验柱及端件材质宜选用不锈钢，柱长与其直径之比应大于 3；
- c) 试验柱直径应大于 10 倍的土壤最大颗粒尺寸；
- d) 以原位土壤填充后应以水和目标氯代烃对土壤进行再饱和；
- e) 淋洗药剂流量应与工程实施的流量一致；
- f) 检测出水氯代烃浓度以评价淋洗效果，至出水氯代烃浓度达到预定目标要求结束试验，淋洗药剂用量不宜超过 3 个有效孔隙体积；
- g) 淋洗后，应向试验柱中充水以去除淋洗药剂；
- h) 淋洗前和水淋洗后，应采用压差法测试填充介质的渗透性。

附录 D (资料性附录) 修复方案典型布局

D.1 强化原位厌氧生物修复

D.1.1 典型布局

强化原位厌氧生物修复典型布局见图 D.1。

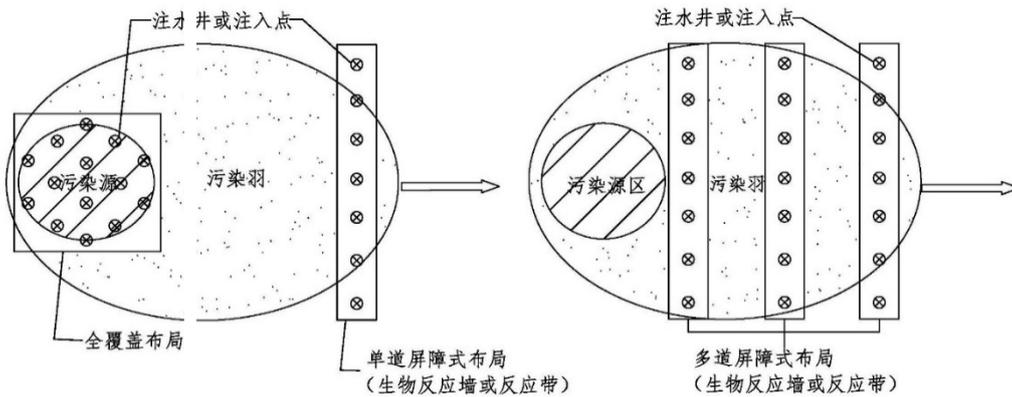


图 D.1 强化原位厌氧生物修复典型布局

D.1.2 地下水循环

最常见的地下水循环是由多个抽提井和多个注入井组成的闭合循环系统（图 D.2），地下水循环可增加污染地下水在修复区内的停留时间，提高微生物的降解效率。地下水循环可用于其它原位修复技术实施中。

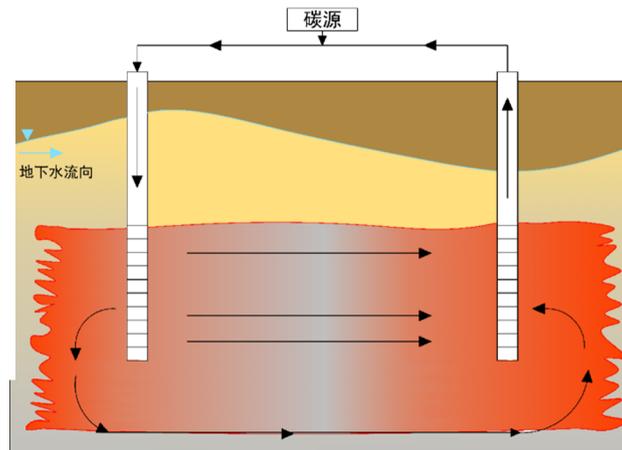


图 D.2 地下水循环示意图

D.1.3 典型监测井网平面图

强化原位厌氧生物修复典型监测井网见图 D.3。

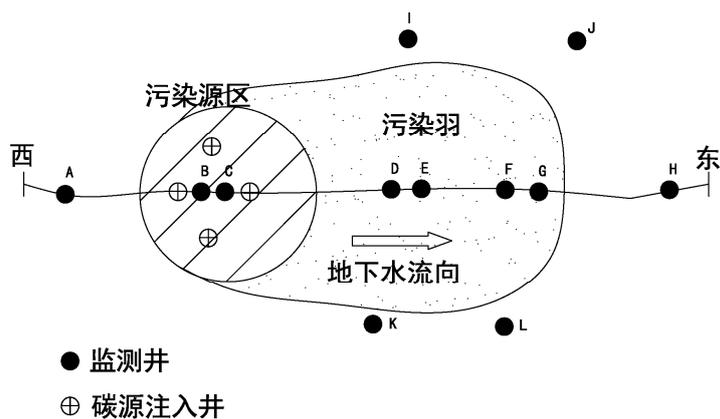


图 D.3 强化原位厌氧生物修复典型监测井网平面图

D.2 表面活性剂强化原位淋洗

D.2.1 中试井场布置

建议的中试区域平面布置见图 D.4，注入井居中，抽出井环绕四周，井间距根据场地水文地质特征及预期的影响半径优化确定。

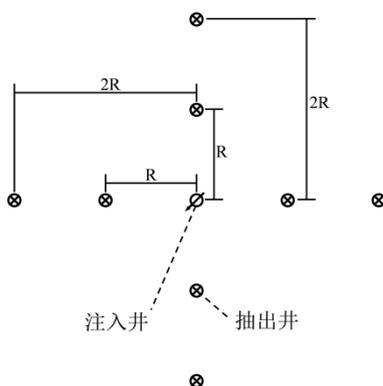


图 D.4 中试平面布置图

D.2.2 井网模式

阵列式井网是表面活性剂强化原位淋洗技术的经典布局模式（图 D.5(a)），可通过调整列数、每列的井数、列间距和井间距来优化井网内的含水层孔隙内的波及体积（图 D.5(b)）。此阵列式可复制用于规模较大的污染源区的修复。采用上游水力控制的井模式（图 D.5(c)）可用于规模较小的污染源区修复。注入井位于中心，4口抽出井呈正方形环绕（图 D.5(d)），按此布置复制扩大规模，也是实践中的常用设计。

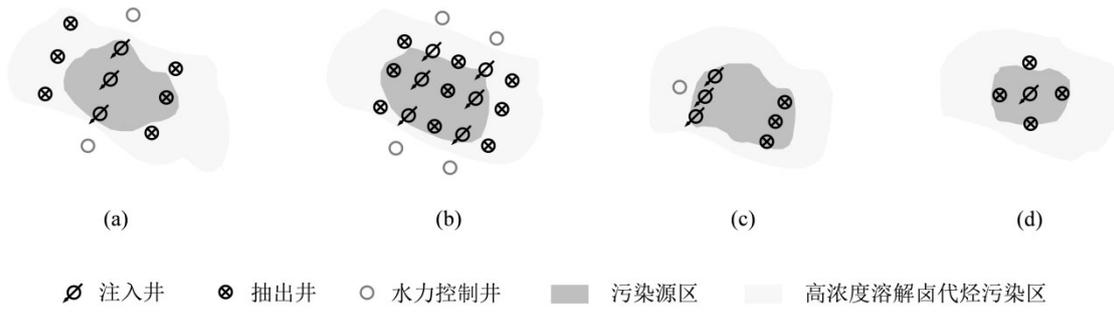


图 D.5 表面活性剂强化原位淋洗井场设计中的基本井网模式

附录 E
(资料性附录)
常见修复材料

E.1 强化原位厌氧生物修复常用修复材料

E.1.1 常见碳源类型及特性

强化原位厌氧生物修复常见碳源类型及特性见表 E.1。

表 E.1 常见碳源类型及特性

序号	碳源类型	名称	产品描述	优缺点	地下水中目标总有机碳浓度	典型的地下持续时间
1	水溶性碳源	乳酸盐	易溶于水，低粘滞性	水溶性碳源的高溶解度和低粘度使其易于混合、注入和在地下传输，在地下环境中降解较快，需要频繁的注入	50~300 mg/L	7~60 天
2		柠檬酸盐			50~300 mg/L	7~60 天
3		糖蜜			50~300 mg/L	7~90 天
4		高果糖玉米糖浆			50~300 mg/L	7~90 天
5		乙醇			50~300 mg/L	1~7 天
6		甲醇			50~300 mg/L	1~7 天
7		苯甲酸盐			50~300 mg/L	1~7 天
8		丁酸盐			50~300 mg/L	7~60 天
9	粘性流体型碳源	HRC®	聚乳酸酯、甘油和其他材料的混合物，HRC®为速效制剂，HRC-X™为长效制剂	注入地下后倾向于被吸附于含水层介质，并持续向地下水中释放水溶性碳源，保证较长时间的降解效果，修复时可能只需要进行 1 次碳源注入，后期维护需求低	1000~2000 mg/L (注：碳源目标投加量，不是目标总有机碳浓度)	≥1~2 年
10		HRC-X™				
11		食用油	食用油粘滞性较高，注入地层时难度较大			
12		乳化食用油	以食用油为基础开发的乳化油，以水包油乳液的形式分布在含水层，乳液稳定（例如，不聚结）、具有小而均匀的液滴；并且具有负的表面电荷以减少液滴被固体表面捕获			
13	固体型碳源	树皮覆盖物	主要来源于树木废弃物和农业副产品	能长期提供碳源，预期寿命可达 5~10 年，主要应用于生物反应墙	固体碳源在生物反应墙填料中体积占比 20%~60%	5 年或以上
14		棉籽壳				
15		木屑				
16		秸秆				

注：该表信息主要来源为 ESTCP, 2004. Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents [M]。

E.1.2 商业化微生物菌剂及应用情况

强化原位厌氧生物修复商业化微生物菌剂及应用情况见表 E.2。

表 E.2 成熟的微生物菌剂及应用情况

序号	微生物菌剂类型	主要菌属	可降解的氯代烃
1	Culture KB-1 菌剂	<i>Dehalococcoides</i>	三氯乙烯 (TCE), 顺式二氯乙烯 (<i>cis</i> -DCE), 氯乙烯 (VC)
2	Culture KB-1 Plus 菌剂	<i>Dehalococcoides</i> <i>Dehalobacter</i> <i>Dehalogenimonas</i>	氯化乙烯, 氯化乙烷, 氯化甲烷, 氯化丙烷, RDX, 氯氟烃 (能适应于低 pH (5.8-6.3) 的含水层)
3	BDI Plus 菌剂	<i>Dehalococcoides</i>	氯化乙烯、氯化乙烷
4	BAC-9 菌剂	<i>Dehalococcoides mccartyi</i> <i>Dehalogenimonas</i> spp. <i>Desulfovibrio</i> spp. <i>Desulfotobacterium</i> spp.	四氯乙烯 (PCE), 三氯乙烯 (TCE), 二氯乙烯同分异构体 (<i>cis</i> -DCE 或 <i>trans</i> -DCE), 氯乙烯 (VC), 氟利昂 113, 二氯乙烷异构体, 四氯化碳, 氯仿
5	BCI-e 菌剂	<i>Dehalococcoides</i>	氯化乙烯
	BCI-a 菌剂		三氯乙烷, 二氯乙烷 (1,1-DCA), 氯化乙烯
	BCI-t 菌剂		三氯苯, 二氯苯
6	TSI DC 菌剂	<i>Dehalococcoides mccartyi</i>	氯化乙烯, 乙烷, 1,1,1-三氯乙烷, 1,1-二氯乙烷, 氯乙烯, 四氯化碳和氯仿
	TSI DC-TCA 菌剂	<i>Dehalobacter</i>	氯化乙烯, 1,1,1-三氯乙烷, 1,1,2-三氯乙烷, 二氯乙烷 (1,2-DCA), 和二氯乙烷 (1,1-DCA)
7	RTB-1 菌剂	<i>Dehalococcoides</i>	氯化乙烯
8	BS-1 菌剂	<i>Dehalococcoides</i> <i>Dehalobacter</i> <i>Desulfotobacterium</i> <i>Dehalogenimonas</i>	四氯乙烯, 三氯乙烯, 二氯乙烯, 氯乙烯

注: 该表信息主要来源为 ESTCP, 2004. Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents[M]和 NAVFAC, 2018. Advances in the State of the Practice for Enhanced *In Situ* Bioremediation [R]。

E.2 原位化学氧化过硫酸钾注射介质配制方法

E.2.1 宜按注射介质的 1 份配制体积先注入适量水, 边搅拌边投入设计量的过硫酸钾, 加快搅拌至不小于 500 rpm, 搅拌约 5 min。

E.2.2 宜按注射介质 6% 的重量投加比投加膨润土, 加入约 2 份体积的水, 搅拌 500 rpm 约 2 min, 至浆状。

E.2.3 将膨润土搅拌罐的泥浆泵入或倒入过硫酸钾搅拌罐中, 补水至 1 份配制体积, 宜提高转速至 1100 rpm, 搅拌 1 分钟以上, 至均质泥浆状。

E.2.4 配制好的注射介质立即用于注射, 且当天全部用完, 注射过程中宜保持搅拌状态, 注射完毕宜用清水冲刷配制罐及管线, 避免堵塞。

E.3 常见的化学还原修复材料

E.3.1 颗粒零价铁

粒径常介于 0.25 mm~2 mm 之间, 可用于污染源和羽修复, 降解氯代烃活性略低, 常用于壕沟式可渗透反应墙。

E.3.2 微米级零价铁

粒径常介于 75 μm ~150 μm ，可用于污染源和污染羽修复，降解氯代烃活性较强，使用方式为直推注入和土壤搅拌。

E.3.3 纳米级零价铁

粒径常介于 0.1 μm ~1 μm ，可用于污染源修复，活性高但易快速氧化，使用方式为直推注入或注入井。

E.3.4 乳化零价铁

以乳化油为介质包裹微米级到纳米级的零价铁，活性较高，迁移效果较好且不易快速氧化，可用于污染源修复，使用方式为直推注入或注入井。

E.3.5 硫代及双金属零价铁

粒径可为纳米或微米级，活性较高且不易快速腐蚀，可用于污染源和污染羽修复。

E.3.6 碳负载零价铁

零价铁可为纳米或微米级，活性较高且不易快速腐蚀，具有较好的吸附效果，其中粉末活性炭吸附范围较广，石墨烯针对氯代苯系物吸附效果明显，使用方式为可渗透反应墙、直推式注入及井内循环反应器。

附录 F
(资料性附录)
生物反应墙（或反应带）关键设计参数

生物反应墙（或反应带）的关键设计参数包括墙体的方向设置、墙体充填材料、反应带厚度、墙体反应材料的设计寿命，具体如下：

- a) 墙体垂直于地下水流向设置，反应带宽度和深度不小于污染羽横截面的宽度和深度，且墙体一般需嵌入低渗透地层；
- b) 墙体充填材料：对于沟槽式生物反应墙一般由惰性介质（粗砂或砾石）和固体基质或粘性流体型碳源（反应介质）混合而成，墙体充填材料宜保障反应墙渗透系数高于含水层 5 倍以上，以避免地下水污染羽绕流；对于注入式生物反应带一般添加溶解性或粘性流体型碳源（反应介质）。反应介质应保障厌氧脱卤菌的生长，且能完全去除修复目标卤代烃污染物；
- c) 反应带厚度：宜根据小试、中试结论确定目标氯代烃的降解半衰期，随之确定氯代烃达标的水力停留时间，再结合地下水实际流速确定，常见厚度为 0.5~2.0 m；
- d) 墙体反应材料的设计寿命，应满足修复系统的设计使用年限，或容易实现多次注入操作。

有关生物反应墙的详细设计可参照《地下水污染可渗透反应格栅技术指南》（试行）（生态环境部土壤生态环境司组织编制，2022 年 5 月）、AFCEE, 2007. FINAL Protocol for *In Situ* Bioremediation of Chlorinated Solvents Using Edible Oil [M]。

附录 G
(资料性附录)

强化原位厌氧生物修复常见问题及对策

强化原位厌氧生物修复常见问题及对策见表 G.1。

图 G.1 强化原位厌氧生物修复常见问题及对策

修复阶段	常见问题	对策
回顾/更新场地概念模型	水文地质条件、污染物分布刻画不精细	补充调查阶段增加调查点位密度、高密度岩石或土壤取样分析、采用 MIP 等高分辨率场地特征概化技术 (HRSC)
	由于场地限制、现有建构筑物、道路等限制而产生的未查明污染区域,可能会对已修复区域造成再次污染	修复设计阶段考虑未查明污染区域的污染通量,增加药剂剂量并进行药剂投加设计,并纳入重点监测范围
	在裂隙基岩区或面积很大的目标修复区域,水文地质试验获取的渗透系数数量较少或代表性不够,不能准确定义整个修复区的渗透系数	示踪剂试验结合连续剖面或取芯和选择性地下水采样和分析通常是最有效的方法,可以非常有效地进行集中修复
	错误的场地特征概化导致不能确定 DNAPL 是否存在,会影响修复效果	根据经验评估目标修复区域垂向范围是否存在 DNAPL;采用合适的 DNAPL 地球物理探测技术或非地球物理调查技术进行补充调查
修复方案设计	低 pH 或低缓冲能力	pH 缓冲剂的使用、粘性流体型碳源的使用
	高浓度硫酸盐的抑制作用	投加更多的高水溶性碳源来刺激硫酸盐还原
	低渗透性/低地下水流速	紧密间隔的注入点、使用水力压裂注入方式、水驱或气驱方式增加药剂注入影响范围
	高渗透性/高地下水流速	更高的碳源投加量、增加注入次数、使用粘性流体型碳源、水力控制
	不完全脱氯中间产物的积累	允许更长的延滞期、降低氧化还原环境、生物强化
	功能脱卤菌、酶持续在低水平	生物强化
规模实施、运行和监测	水溶性碳源在地下持续时间不够长,未观察到目标污染物减少	电子供体需求高于水溶性碳源所能提供的量,考虑水溶性碳源和粘性流体型碳源的结合使用;另一种可能是水溶性碳源未传输至监测点
	注入压力突然下降,或注入速率增加	可能由于注入压力过高形成注入压力裂缝,此时应降低注入压力
	周边监测井电导率、浊度、TOC 或地下水颜色等指标变化低于预期水平	可能存在优先通路,或者加入的液体体积不足,或者设计注射影响半径过大,无法达到目标分布;根据分布关系计算重新评估预期注入体积,并确认添加合适的体积;减小注入点间距,加密注入点
	pH 降低至 <6.0	调节 pH 至 7~8,补加缓冲剂,改用粘性流体型碳源
	TOC 浓度 <20~50 mg/L	补充注入碳源或使用粘性流体型碳源
	显著的产甲烷环境 ($CH_4 > 100$ mg/L)	改用缓释碳源,并考虑添加甲烷降解菌或产甲烷菌抑制剂(如 2-溴乙烷磺酸盐 (BES), 2-氯乙烷磺酸盐 (CES), 钼酸盐 (Mo))
注: 该表信息主要来源为 ITRC, 2020. Technical/Regulatory Guidance: Optimizing Injection Strategies and <i>In Situ</i> Remediation Performance [M]。		

附录 H (资料性附录)

生物地球化学转化发生的证据及表征方法

H.1 非生物脱氯特征及污染羽降解形式

与生物脱氯路径（氯代烃的逐级脱氯中间产物依次涌现）不同，非生物路径导致各种氯代烃（例如 PCE、TCE 同为关注污染物）脱氯降解同时，而非顺序发生。关注氯代烃污染物及其脱氯中间产物的浓度在一个监测点位随时间的变化可观测到它们平行的、同步下降形态。

生物地球化学转化为主的氯代烃污染地下水羽，沿污染羽轴线从上游污染源头至下游污染羽前端的各观测井的污染物的摩尔浓度随距离作图应呈现各关注氯代烃污染物及其非完全脱氯中间产物（如 *cis*-DCE、VC）的浓度同步、平行下降的形态。

H.2 反应活性矿物的表征

监测到高反应活性矿物，如 FeS，在目标修复区域内的存在是生物地球化学转化反应发生的另一项佐证，如能量化测定 FeS 的含量，还可评估其脱卤的潜力。推荐的表征方法如下：

- 酸挥发性硫化物（Acid Volatile Sulfides, AVS）：AVS 和铬还原硫化物（chromium reducible sulfides, CRS）是量化测定固体样品中硫化物的两项在北美已商用的分析方法，其中 AVS 测定 FeS（用 1M HCl 提取），CRS 测定 FeS₂（用添加了 0.5M CrCl₂ 的 1M HCl 消化）。
- X-射线衍射：可定性分析 FeS 的存在，检测限约在 1%（质量比）。原位生成的 FeS 矿物的含量通常低于 1%，导致无法被监测到，则需考虑样品的预处理、提浓步骤。
- 磁化率：适用于反应活性矿物是磁铁矿（Fe₃O₄）的情形。
- 扫描电镜/能量色散光谱：可用于活性矿物的半定量表征。

H.3 非生物脱氯与生物脱氯的重质同位素富集因子对比

非生物脱氯与生物脱氯的重质同位素富集因子对比见图 H.1。

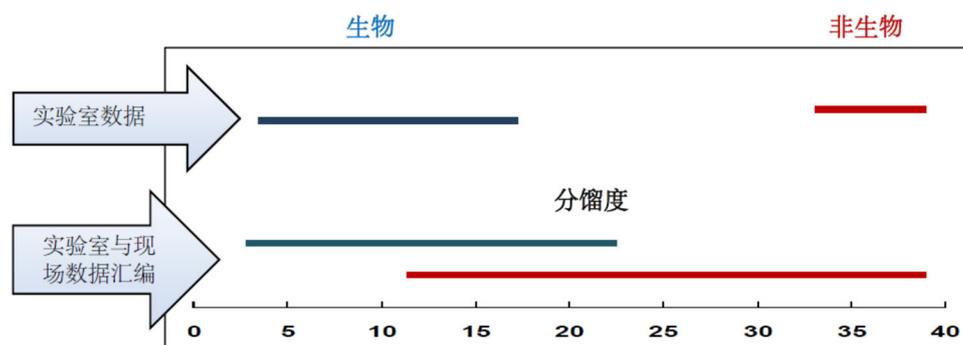


图 H.1 非生物脱氯对比生物脱氯的富集因子对比（单位：‰）

附录 I
(资料性附录)
土壤氧化剂需求量测算方法

1.1 过硫酸盐土壤氧化剂需求量测定试验

1.1.1 标记好 8 个 50 mL 离心管，其中#1~#4 反应 2 天，#5~#8 反应 7 天；配制适量 5 g/L 的过硫酸钠溶液及活化剂溶液（可选用 25% NaOH 或 0.67 g/L Fe-EDTA 溶液）；

1.1.2 取来自项目场地的代表性的非污染土壤样品，均质化后称取 10 g 加入每个 50 mL 离心管，精确到小数点后三位；

1.1.3 加 30 mL 过硫酸钠溶液（即过硫酸钠初始添加浓度为 1.5% w/w），及适量活化剂进入装有土样的离心管；充分震荡离心管以混匀，常温下静置；期间每天至少再震荡 1 次；反应满 2、7 天时测定 4 个重复样品的过硫酸钠残留浓度；

1.1.4 向各离心管中滴加 4 mol/L 的稀硫酸 200 μ L，强力震荡，使土壤从离心管顶部脱离，离心分离（ \approx 3000 rpm，10 min），将上清液转入一个滴定锥形瓶；如果离心后离心管内壁仍为黑、茶色，再次滴加 4 mol/L 的稀硫酸 200 μ L，重复上述震荡、离心流程，测量每支离心管的上清液的总质量。

1.2 残留的未反应的过硫酸盐氧化剂量的测定流程

1.2.1 返滴定法，使用 KMnO_4 或硫酸铈标准溶液（已知浓度）与硫酸亚铁铵（FAS）标准溶液（已知浓度）进行滴定，测定残留的过硫酸盐氧化剂量，一般情况下宜使用 KMnO_4 进行滴定，但当溶液中含 Fe-EDTA（过硫酸盐活化剂）时必须使用硫酸铈；

1.2.2 向收集的上清液中加入 4 mol/L 的稀硫酸约 25 mL；

1.2.3 然后精确添加 10 mL，0.25 mol/L 的 FAS 标准溶液到此酸化提取液中；

1.2.4 用 KMnO_4 或 0.1 mol/L 硫酸铈标准溶液对残留 FAS 进行滴定，记录消耗的滴定剂体积 $V_{\text{样品}}$ (mL)；

1.2.5 此外，用 KMnO_4 或硫酸铈标准溶液对同一批次 FAS 溶液（10 mL）进行空白滴定，记录消耗的滴定剂体积 ($V_{\text{空白}}$ (mL))，FAS 浓度会逐渐衰变，必须每天进行空白滴定。

1.3 土壤含水率的测定

1.3.1 使用 3 个铝制称重盘，并记录它们的空重；

1.3.2 在每只称重盘内加入大约 10 g~25 g 的湿土，并记录托盘与土的总重量；

1.3.3 将样品放置于 104 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 24 小时；

1.3.4 称每个称重托盘与干土的总重；

1.3.5 计算含水率，并确定每个 SOD 测定离心管中的干土量。

$$\text{i. 含水率} = \frac{\text{湿土(g)} - \text{干土(g)}}{\text{干土(g)}}$$

$$\text{ii. 干土质量(g)} = \frac{\text{湿重(g)}}{1 + \text{含水率}}$$

1.4 计算

1.4.1 残留的过硫酸盐氧化剂 = [$V_{\text{空白}}(\text{mL}) - V_{\text{样品}}(\text{mL})$] \times KMnO_4 或硫酸铈的当量浓度 \times 0.119

1.4.2 上清液回收率 = 从样品上倒出的上清液质量/30 g (添加到每根离心管的质量)

1.4.3 残留过硫酸盐量 = 残留的过硫酸盐/上清液回收率

1.4.4 计算土壤氧化剂需求量，(过硫酸盐耗量/千克土壤) = [(过硫酸盐初始量 - 过硫酸盐残留量) \times 1000]/干土(g)

附录 J
(资料性附录)
原位化学还原修复材料理论投加量计算公式

原位化学还原修复材料理论投加量计算公式如下：

$$m = [(n_p + n_e)/n_r] \times M \times S$$

式中：

- m —— 还原剂的投加量；
- n_p —— 还原目标修复区域中所有污染物的总电子需求量；
- n_e —— 还原目标修复区域中硫酸盐、硝酸盐等竞争电子受体的总电子需求量；
- n_r —— 每摩尔还原剂可提供的电子量；
- M —— 还原剂的摩尔质量；
- S —— 安全系数。

附录 K
(资料性附录)

原位化学还原过程及效果监测参数

原位化学还原过程及效果监测参数见表 K.1。

表 K.1 原位化学还原过程及效果监测参数

监测参数	分类	意义	预期结果
关注污染物浓度	污染物参数	评估修复效果	持续降低
中间降解产物浓度		评估脱氯路径是否符合预期，并确保无有害副产物积累，表明关注污染物的完全降解	初期可能升高，但最终下降
乙烯和乙烷		氯代烃完全脱氯的终产物，用于评估关注污染物的降解路径是否完成	持续升高
氯化物		评估氯代烃脱氯进程	浓度升高，与氯代烃浓度降低相对应
氧化还原电位	生物地球化学参数	反映地下水的氧化还原状态，用于评估目标修复区域能否维持还原状态	降低至强还原性范围内
溶解氧		确定是否存在厌氧条件，用于评估目标修复区域是否维持厌氧和还原状态	逐渐降低至<0.5mg/L
pH 值		pH 值的变化可能影响还原反应的效率，也是水质变化的评价参数之一	保持在 6~8 之间
总有机碳		评估有机碳源的利用情况及对微生物活性的支持，间接反映还原条件下的微生物活性	适度减少
总无机碳		包括二氧化碳和总碳酸盐，与 pH 相关	增加表示微生物活性增加
主要金属阳离子		如钠、钾、钙、镁、砷、锰等，反应地下水离子浓度和重金属水平	不应有过大波动
主要阴离子		如硝酸盐、硫酸盐等竞争性电子受体，用于评估化学还原反应进程	浓度持续降低
二氧化碳		反映有机物降解及无机碳的生成，间接反映矿化过程	适度升高
溶解氢		反映化学还原过程中氢供给情况，用于评估目标修复区域是否维持还原状态	适度升高并维持稳定
二价铁		零价铁氧化产物和三价铁还原产物，用于评估化学还原反应进程	持续升高
三价铁		竞争性电子受体，用于评估化学还原反应进程	持续降低
硫化物		还原产物，评估硫酸盐还原条件	逐渐升高后趋于稳定
温度		影响化学还原反应速率和微生物活性	不应有过大波动
电导率		反映地下水中离子浓度水平，过高可能影响化学沉淀和微生物活性	不应有过大波动
碱度		反映地下水中碳酸盐平衡，评估地下水的缓冲能力	不应有过大波动
浊度和总溶解固体		通用水质参数；用作二次水质的指标	不应有过大波动
甲烷		二氧化碳还原产物以及有机物降解产物，用于评估化学还原反应进程和微生物活性	持续升高
挥发性脂肪酸		评估微生物代谢过程，间接反映还原进程	适度升高
微生物生物标志物		如宏基因组或脱卤基因分析，反映微生物群落结构变化，用于评估生物降解过程的辅助效果	还原微生物种群、脱卤基因丰度增加

附录 L
(资料性附录)
技术方案遴选评分表

氯代烃污染地下水原位修复技术方案遴选评分表见 L.1。

表 L.1 氯代烃污染地下水原位修复技术方案遴选评分表

评估指标	备选技术方案 1	备选技术方案 2...
1. 对人体健康及生态环境的整体保护		
2. 符合国家、地方的相关法律、法规、文件的指导精神		
3. 长期有效性及持久性		
■ 场地内残留风险的程度		
■ 管控措施的充分及可靠性		
4. 降低氯代烃毒性/迁移性/总量		
■ 氯代烃降解或去除的总量		
■ 可期的氯代烃污染羽的毒性、迁移性、体量的消减程度		
■ 修复效果的不可逆性		
■ 修复后残留污染物的种类及总量		
5. 短期有效性		
■ 修复工程活动对周边社区的保护		
■ 修复工程活动对施工人员的保护		
■ 达到修复/管控目标的快慢		
■ 实施阶段的次生健康及环境风险		
6. 可实施性		
■ 建设、运行此技术方案的复杂、难易程度		
■ 技术可靠性		
■ 与后续追加修复工艺联用的便利性		
■ 监测修复效力的能力		
■ 从相关监管机构获得许可的能力		
■ 健全的异位或离场治理、储存、处置措施（如抽出的污染地下水的治理）		
■ 施工装备/修复材料/专业技术人员的可获得性		
7. 成本		
总分 ^a		
^a 打分指南： 1) 10 分制，每项（子）指标满分 10 分，总分满分 70 分； 2) 分值越高表明指标达成度高，趋于正面、有利，反之表明指标达成度低，趋于负面、不利； 3) 主指标中包含子指标的，其得分是各项子指标得分的平均值。		

附录 M
(资料性附录)

氯代烃污染地下水原位修复汉英术语对照

饱和层	saturated zone
表面活性剂	surfactant
波及效率	sweep efficiency
场地概念模型	conceptual site model
长效	long-lasting
抽出处理	pump and treat (P&T)
传输	delivery
达西流速	Darcy's velocity
地层	stratum
地面下	below ground surface (bgs)
地下水流速	groundwater flow rate, groundwater velocity
地下水埋深	groundwater table
地下水污染羽	groundwater plume
地下水循环	groundwater recirculation
电导率	conductivity
电子供体	electron donor
电子受体	electron acceptor
定量聚合酶链反应	quantitative polymerase chain reaction (qPCR)
动态优化	dynamic optimization
多氯联苯	polychlorinated biphenyls (PCBs)
二卤消除作用	dihaloelimination
反应带	reaction zone
反应性屏障	reactive barrier
非饱和层	unsaturated zone, vadose zone
非均质性	heterogeneity
分子生物学	molecular biology
富集因子	enrichment factor
各向异性	anisotropy
共溶剂	cosolvent
沟槽式	trench
固体介质	solid medium
固体碳源	solid carbon source
关注污染物	contaminants of concern (COCs)
过程监测	process monitoring
过硫酸盐效率值	persulfate efficiency number (PEN)
含水量	moisture content
化合物特定同位素分析	compound-specific isotope analysis (CSIA)
挥发性有机化合物	volatile organic compounds (VOCs)
挥发性脂肪酸	volatile fatty acids (VFAs)
回注	reinjection

活化 activation
基线 baseline
基岩 bedrock
监测 monitoring
监测井 monitoring well
监测自然衰减 monitored natural attenuation (MNA)
碱度 alkalinity
降解 degradation
界面张力 interfacial tension
井场 well field
井间示踪剂试验 inter-well tracer test
均质性 heterogeneity
可持续 sustainability
空间的 spatial
联用（修复方案） combined (remedies)
零价铁 zero valent iron (ZVI)
硫酸盐还原 sulfate-reducing
盲区 blind spot
毛细屏障 capillary barrier
目标修复区域 target treatment zone (TTZ)
泥浆 slurry
耦合 coupling
批试验 batch study
屏障 barrier
气动压裂 pneumatic fracturing
强化原位淋洗 enhanced *in situ* flushing
强化原位生物修复 enhanced *in situ* bioremediation (EISB)
氢解作用 hydrogenolysis
溶解氧 dissolved oxygen
渗透流速 seepage velocity
渗透系数 permeability coefficient
生物刺激 biostimulation
生物地球化学 biogeochemical
生物地球化学转化 biogeochemical transformation
生物反应池 bioreactor
生物反应墙 biowall
生物强化 bioaugmentation
时间的 temporal
实施 implementation
水力传导系数 hydraulic conductivity
水力控制 hydraulic control
水力压裂 hydraulic fracturing
水溶性碳源 soluble carbon source
顺序联用修复方案 sequential remedies

碳酸盐 carbonate
碳源 carbon source, carbon substrate
天然有机质 natural organic matter
铁还原 iron-reducing
同位素分馏 Isotope fractionation
投加量 dosage
土壤搅拌 soil mixing
土壤氧化剂需求量 soil oxidant demand (SOD)
脱卤呼吸 organohalide respiration, halo-respiration, dehalorespiration
脱卤呼吸菌 organohalide-respiring bacteria (OHRB), dehalorespiring bacteria
脱卤菌 dehalogenating bacteria
脱卤酶 dehalogenase
微乳液 microemulsion
微生物菌剂 microbial culture
微宇宙 microcosm
无定型 amorphous
雾化喷射 atomized spray
效果监测 performance monitoring
协同修复 synergistic remediation
形态分析 morphological analysis
修复材料 remedial material
修复方案设计 remedial design
修复设计刻画 remedial design characterization
修复药剂 remedial reagent/amendment
岩性 lithology
氧化还原电位 redox potential
影响半径 radius of influence (ROI)
有效孔隙体积 effective pore volume (EPV)
原位化学还原 *in situ* chemical reduction (ISCR)
原位化学氧化 *in situ* chemical oxidation (ISCO)
原位淋洗 *in situ* flushing
运行 operation
粘性流体 viscous fluid
阵列 grid
直推注射 direct-push Injection
质量通量 mass flux
重质非水相液体 dense nonaqueous phase liquid (DNAPL)
注入井 injection well
注入式生物反应带 injected biobarrier
注射介质 injection media
注射式屏障 injected barrier
柱实验 column study
自由基 free radicals
自由基清除剂 free radical scavengers

总孔隙度 total porosity
总有机碳 total organic carbon (TOC)

附录 N
(资料性附录)
参考文献

- [1] 生态环境部土壤生态环境司. 《地下水污染可渗透反应格栅技术指南》(试行)[M]. 北京: 生态环境部办公厅, 2022.
- [2] Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP). Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents. Virginia, 2004.
- [3] Naval Facilities Engineering Systems Command (NAVFAC). Advances in the State of the Practice for Enhanced In Situ Bioremediation (Technical Report TR-NAVFAC EXWC-EV-1806). Washington, D.C., 2018.
- [4] Air Force Center for Engineering and the Environment (AFCEE). Final Protocol for In Situ Bioremediation of Chlorinated Solvents Using Edible Oil. U.S. Air Force, 2007.
- [5] Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC). Technical/Regulatory Guidance: Optimizing Injection Strategies and In Situ Remediation Performance. Texas, 2020.
- [6] Suthan S. Surthersan, John Horst and Matthew Schnobrich et al. Remediation Engineering Design Concepts (2nd ed.). Florida, 2016.
- [7] R.L. Siegristm, Michelle Crimi and Thomas J. Simpkin. SERDP ESTCP Environmental Remediation Technology, Vol. 3, In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation. Washington, D.C., 2011.
- [8] Rijkswaterstaat Environment. City Chlor Project, Code of Good Practice: In-Situ Chemical Oxidation. Amsterdam, 2013.
- [9] The Cooperative Research Centre for Contamination Assessment and Remediation of the Environment (CRCCARE). Technology Guide: In-Situ Chemical Oxidation. Callaghan, 2018.
- [10] Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC). Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater (2nd ed.). Texas, 2005.
- [11] United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA). In-Situ Chemical Oxidation. Washington, D.C., 2006.
- [12] Bernard H. Kueper, Hans F. Stroo and Catherine M. Vogel et al. SERDP ESTCP Environmental Remediation Technology, Vol. 7, Chlorinated Solvent Source Zone Remediation. Washington, D.C., 2014.
- [13] Naval Facilities Engineering Systems Command (NAVFAC). Biogeochemical Transformation Handbook (Technical Report TR-NAVFAC EXWC-EV-1601). Washington, D.C., 2015.
- [14] Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC). Permeable Reactive Barrier: Technology Update. Texas, 2011.
- [15] Evonik Industries AG. Klozur[®] Demand Test (KDT). Essen, 2015.

- [16] United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA). Community Guide to In Situ Chemical Reduction. Washington, D.C., 2021.
- [17] Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP). In Situ Remediation of Chlorinated Solvent Plumes. Texas, 2010.
- [18] Environmental Security Technology Certification Program (ESTCP). ESTCP Project ER-0431: Emulsified Zero-Valent Nano-Scale Iron Treatment of Chlorinated Solvent DNAPL Source Areas. Texas, 2010.
- [19] Naval Facilities Engineering Systems Command (NAVFAC). Cost and Performance Report Nanoscale Zero-Valent Iron Technologies for Source Remediation (Contract Report CR-05-007-ENV). Washington, D.C., 2005.
- [20] Naval Facilities Engineering Systems Command (NAVFAC). In Situ Chemical Reduction: State-of-the Practice and New Advances (Environmental Restoration ESTS N39430-16-D-1802). Washington, D.C., 2020.
- [21] HAL Open Science. In Situ Chemical Reduction of Chlorinated Organic Compounds. <https://hal.science/hal-02540382>, 2020.
- [22] Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC). Technical and Regulatory Guidance for Surfactant/Cosolvent Flushing of DNAPL Source Zones. Washington, D.C., 2003.
- [23] Naval Facilities Engineering Systems Command (NAVFAC). Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation (SEAR) Design Manual (Technical Report TR-2206-ENV). Washington, D.C., 2002.
- [24] Naval Facilities Engineering Systems Command (NAVFAC). Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation (SEAR) Implementation Manual (Technical Report TR-2219-ENV). Washington, D.C., 2003.
- [25] Mo YY, Dong J and Zhao HF. Field demonstration of in-situ microemulsion flushing for enhanced remediation of multiple chlorinated solvents contaminated aquifer. Journal of Hazardous Materials, 2024.