

# 氯代烃污染地下水原位生物及 化学修复技术指南

## 编制说明

中华环保联合会

2024年8月

# 目 录

1 编制工作简况.....	3
1.1 任务来源.....	3
1.2 项目承担单位.....	3
1.3 主要编制过程.....	5
2 国内外研究现状.....	6
3 标准制定的基本原则和技术路线.....	9
3.1 标准制定的基本原则.....	9
3.2 标准制定的技术路线.....	9
4 主要技术内容说明.....	10
4.1 适用范围.....	10
4.2 主要框架.....	11
4.3 规范性引用文件.....	11
4.4 术语和定义.....	11
4.5 基本原则和工作程序.....	11
4.6 强化原位厌氧生物修复章节的重点说明.....	13
4.7 原位生物地球化学转化章节的重点说明.....	15
4.8 表面活性剂强化原位淋洗章节的重点说明.....	17
4.9 原位化学氧化（应用过硫酸盐）章节的重点说明.....	19
4.10 原位化学还原章节的重点说明.....	21
4.11 技术筛选及耦合联用指导原则章节的重点说明.....	24
5 与同类标准的对比与分析.....	25
6 对实施本标准的建议.....	27

# 1 编制工作简况

## 1.1 任务来源

氯代烃是国内地下水污染的主要污染物类别之一。氯代烃污染地下水（羽）在退役工业场地和/或在产企业/工业园区、军事基地所在地及其周边造成的地下水污染中较为常见。然而，国内有关管理部门、业主及修复行业内的从业机构、人员对于氯代烃污染地下水的治理、修复，或风险管控直到近几年才开始逐渐开始建立起概念，但真正针对饱和层地下水污染，尤其是已经形成大片污染羽的历时久远的地下水污染，的原位修复/风险管控（传统的抽出治理(pump and treat)、止水帷幕等物理阻隔手段，原位热脱附这样的非生物化学类修复技术不在本标准范围之内）的工程实践很少，国外的一些成熟的原位生物化学类修复技术，在国内却应用案例寥寥甚至没有，更说不上在国外成熟技术上加以优化创新，围绕这些先进的原位修复技术的技术规范更是空白，非常不利于国内污染地下水修复行业的起步和健康发展。本标准的推出将填补国内针对氯代烃污染地下水羽的原位生物化学修复/风险管控技术对应的技术规范/标准的空白，本标准涉及的 5 项单元技术都具有相对绿色、低能耗、修复效果显著的特征，它们的单独或耦合联用将为国内的复杂、挑战的氯代烃污染地下水羽的原位修复/风险管控工程提供技术支撑，促进科技进步，并对于经济、高效、绿色地修复污染地下水，降低场地的环境风险具有重要意义。

在国内污染地下水羽的治理修复尚处于起步阶段，基于国家重点研发计划项目层面的研究成果提炼出的针对国内氯代烃污染地下水羽的原位修复/风险管控的多项相对环境友好、绿色节能的先进原位修复/风险管控技术的应用指导规范就显得及其必要，有利于国内地下水修复行业顺利起步及健康发展，有利于此类先进技术的产业化推广应用。针对国内氯代烃污染地下水羽的原位修复/风险管控的需求，为多项适用的国内外先进的原位技术，包括针对重污染源区/重污染点的表面活性剂强化原位淋洗，针对中、轻污染程度的地下水羽中段/前端的强化生物修复（生物刺激/生物强化）、原位化学氧化（应用过硫酸盐）、生物地球化学转化，及原位化学还原共 5 项生物/化学类的单元技术制定技术应用规范，遵循“分区施策、精准修复/管控”修复策略，根据污染地下水羽不同区域的污染及生物地球化学条件特征在时空两个维度将多元修复技术耦合联用给出指导方针。

## 1.2 项目承担单位

本《氯代烃污染地下水原位生物及化学修复技术指南》的主编单位为江苏大地益源环境修复有限公司，参编单位包括生态环境部华南环境科学研究所、北京博诚立新环境科技有限

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。

江苏大地益源环境修复有限公司拥有在污染地下水原位修复领域的丰富工程实践经验、技术及装备研发经验，和高端海归人才储备，近年来承担包括“氯代烃污染地下水修复技术集成与示范验证”在内的涉及地下水修复的国家重点研发计划项目/课题逾十项。

生态环境部华南环境科学研究所拥有国家环境保护环境污染健康风险评价重点实验室、国家环境保护城市生态环境模拟与保护重点实验室，建立了环境与健康现场调查技术规范、横断面调查技术、优控污染物筛选技术、环境健康风险评估等技术体系，储备了丰富的修复材料及技术，并在多个场地建设了修复应用验证示范工程。

北京博诚立新环境科技股份有限公司深耕国内污染场地生物修复，拥有多种高效微生物菌剂和多项原位生物修复工程集成发明专利技术，并成功实施了国内多个原位/异位生物修复工程案例。近年自主研发出厌氧脱卤菌剂 BS-1 并成功应用于污染场地中试和修复工程。

森特士兴环保科技有限公司引进、消化和吸收国际先进土壤与地下水治理技术、装备及工程经验，形成了涵盖 6 个污染场地类别、37 项修复技术的技术体系，并在多个氯代烃污染场地开展原位化学氧化、化学还原应用实践。

中石化（北京）化工研究院有限公司是国内最早从事化工环保技术研究的单位，近年来致力于石化场地污染管控和修复技术开发，面向石油烃、氯代烃等污染场地开展了多项原位淋洗、化学氧化/还原、和微生物修复技术应用。

天津生态城环保有限公司为专业从事土壤污染防治的专精特新企业，自主研发的修复技术多次获得省部级科技进步奖，承担“退役工业集聚区土壤-地下水有机污染修复技术集成与工程示范”等国家级重点研发项目十余项。

上海大学在有机污染物环境行为、污染控制及高效治理等方面取得了系列突破和重要进展，相关成果获国家自然科学二等奖 2 项、国家光华工程科技奖 1 项、上海市自然科学一等奖 1 项、上海市科技进步一等奖 1 项，上海市科技进步二等奖 3 项，牵头承担了 2 项国家重点研发计划项目，拥有“有机物复合污染控制工程”教育部重点实验室等完善的研究平台。

吉林大学是我国最早开展地下水资源与环境污染防治研究的单位，在土壤地下水污染风险评估、预警、控制与修复前沿领域重大基础理论和工程技术方面取得了系列突破性进展。近些年先后牵头承担了国家“863”计划重大项目、国家重点研发计划项目、课题和国家自然

科学基金重点和面上等国家级项目 50 余项，获省部级科技奖励 6 项。

业兴环境科技公司创立于 1990 年，于 2011 年被中兴工程集团收购后，成为台湾前三大环境修复公司之一，在在产企业原位生物修复及原位淋洗技术领域具备自有技术、药剂、菌剂及丰富工程经验，并为台湾环保主管机关研订法规标准、技术规范。

昆山瑞淞环境科技有限公司由台湾资深专家于 2017 年在昆山创立，业务覆盖废水治理工程和土壤修复，在零排放回收和各种高 COD、高盐废液治理，及土壤修复领域应用原位化学氧化和表面活性剂强化原位淋洗技术方面经验丰富。

### 1.3 主要编制过程

为保证本标准本标准的制定质量，力求标准符合科学发展与切合实际，使《氯代烃污染地下水原位生物及化学修复技术指南》具有可操作性，标准是时能对氯代烃污染地下水原位生物化学修复的实施和开展具有指导作用，标准编制组在开展大量资料收集、实地调研、数据分析的基础上，综合参考国内、外有关经验，并广泛听取国内污染场地修复技术领域的专业人员、相关专家的意见，经过多次讨论研究和反复修改，起草编制完成了《氯代烃污染地下水原位生物及化学修复技术指南》的征求意见稿。主要开展工作情况如下：

2023 年初由江苏大地益源环境修复有限公司牵头，成立了标准编制组，并进行了分工。

2023 年至 2024 年上半年，主编及几个主要参编单位在国内主持完成了或正在执行多项本标准所涉及的 5 项单元技术的中试及示范工程，积累了宝贵的工程数据、实操经验。编制组还调研并系统分析了欧美等发达国家以及我国已发布的相关技术指南，结合国内外相关研究成果及多个实际调查案例，为编制奠定了扎实的实践及理论基础。

2024 年 3 月 15 日，中华环保联合会组织召开了“氯代烃污染地下水原位生物及化学修复技术指南”立项评审会，会议邀请了五位业内顶级专家组成专家组，与会专家听取了编制组的汇报，经质询和讨论，专家组认为标准立项依据充分，编制单位具有较好的工作基础，专家组同意该项团体标准立项。

2024 年 3 月 20 日 中华环保联合会发布《氯代烃污染地下水原位生物及化学修复技术指南》立项公告。

2024 年 3 月至 2024 年 7 月，在成功立项后，编制组吸引到多家有实力的海峡两岸的业内头部或知名企业，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、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，及无际（嘉善）科技有限公司的加入，极大地充实了编制实力，经过 4 个月的奋战，多轮修改、打磨，形成了本标准的征求意见稿。在修

改期间，多位外部专家审阅了本标准的主要章节，并反馈了宝贵意见、建议。

2024年8月5日，本征求意见稿及编制说明由中华环保联合会组织审查会，再度组织业内五位顶级专家评审，获得高度认可，审查通过。

2024年9月，根据评审专家的建议，编制团队经过一个多月的精心修改完善，最终形成此征求意见稿的修改版。

## 2 国内外研究现状

国外发达国家在长期的地下水环境保护过程中，形成了较为完备的地下水环境保护法律体系和管理机制，制定了完善的地下水污染修复技术规范，如1988年美国环保局《超级基金场地污染地下水修复行动指南》《场地清理达标评估方法卷2—地下水》和2011年《地下水修复可行性评估指南》《超级基金地下水污染修复建议流程》，美国能源局《针对超级基金法及资源保护和恢复法的地下水修复指南》，以及澳大利亚环保局发布的《地下水污染评价和修复指南》和日本制定的《土壤与地下水污染调查与对策方针及运用标准》等。其中，美国有更为健全的管理体系，例如，针对氯代有机物，美国环保局（USEPA）于2000年发布基于原位生物降解修复的基本原理和现场应用技术规范 *Engineered Approaches to In Situ Bioremediation of Chlorinated Solvents: Fundamentals and Field Applications*，以及ITRC于2008年发布的 *In Situ Bioremediation of Chlorinated Ethene: DNAPL Source Zones* 对于指导挥发性氯代烃的场地修复具有较强的理论和实践价值。此外，针对本标准所涉及的多种修复技术，美国相关机构也制定了相应的技术指南和规范，包括应用原位淋洗技术的 *Technical and Regulatory Guidance for Surfactant/Cosolvent Flushing of DNAPL Source Zones*、原位化学氧化（ISCO）技术的 *Technology guide: In-situ chemical oxidation*、基于生物地球化学转化的 *Technical Report - Biogeochemical Transformation Handbook* 以及利用原位化学还原（ISCR）技术的 *Emulsified Zero-Valent Nano-Scale Iron Treatment of Chlorinated Solvent DNAPL Source Areas* 和 *Permeable Reactive Barrier: Technology Update*，使得ISCR得以成熟应用。上述指南、规范可为我国污染场地地下水修复和风险管控工作的开展和相关技术标准的制定提供借鉴。

表面活性剂强化的原位淋洗技术是一项具有很大应用前景的DNAPLs污染含水层的修复技术，早在2000年代初在美国等地就已经开始成熟应用，ITRC于2003年就发布了 *Technical and Regulatory Guidance for Surfactant/Cosolvent Flushing of DNAPL Source Zones*，用于指导和规范表面活性剂/助溶剂淋洗技术应用于DNAPL污染修复的技术选择、设计和

实施过程。目前国内外在单一表面活性剂脱附有机污染物方面开展了大量的研究并取得一定成果。如 Berardino 等研究了土壤冲洗过程中两种非离子表面活性剂对有机污染物的增溶作用；Carmen 等则将非离子表面活性剂土壤冲洗技术与芬顿氧化技术联用以探索土壤中 DNAPLs 的选择性提取和去除。表面活性剂与其他化合物复配可增强体系增溶性能。Fu 等发现十二烷基硫酸钠（SDS）/正丁醇复配体系对含水层中 DNAPLs 的去除能力是 SDS 单体体系的 15 倍。近年来，由表面活性剂、无机盐、助表面活性剂、水相和油相组成的微乳液，因具有良好的润湿性能、超低的界面张力、对亲水化合物及疏水化合物较高的增溶能力，开始被应用于环境修复领域。如 Liu 等人以 SDS 作为表面活性剂，正丁醇作为助表面活性剂，氯化钠作为无机盐助剂，以正己烷、环己烷、甲苯和正辛烷中的任意两组分作为油相构建了 Winsor III 型微乳液，并发现该微乳液对有机物的增溶具有选择性，分子体积小极性弱的油相组分更容易被增溶到微乳液中。表面活性剂强化的原位淋洗技术在国内的工程实践还处于早期阶段。

**强化原位生物修复** 英文简称 EISB，又细分为 biostimulation（生物刺激）和 bioaugmentation（生物强化），后者通过引入菌剂来强化目标污染物的降解过程。EISB 在美国的成熟广泛工程应用始于 1990 年代，迄今已有 30 多年的应用历史，早已是氯代烃污染地下水修复的主流技术，USEPA 于 2000 年发布的 *Engineered Approaches to In Situ Bioremediation of Chlorinated Solvents: Fundamentals and Field Applications*，以及 ITRC 于 2008 年发布的 *In Situ Bioremediation of Chlorinated Ethene: DNAPL Source Zones* 是代表性的技术指南。氯代烃的生物降解以厌氧还原脱氯路径为主，但氯代烯烃的非完全还原脱氯导致的比母污染物毒性更强的中间产物氯乙烯（VC）的积累逐渐备受关注，直至 1990 年代后期才发现 *Dehalococoides* 菌种可将卤代烯烃彻底脱氯至乙烯，2000 年代又报导 *Dehalobacter* 菌种可以彻底脱氯卤代烷烃。基于这两个菌种的商品化生物强化菌剂 KB-1、SDC-9 等产品在北美市场早在 2000 年代就开始广泛使用。而 EISB 在国内地下水修复工程中尚鲜有应用，更不用说生物强化。

非完全脱氯中间产物，如 VC，也可通过好氧共代谢方式实现彻底脱氯，但微生物不以其为碳源或能源，因而需额外补加碳源，而工程规模地向地下污染地下水中补充足够的氧气和生长基质，尤其对于低渗透场地，被证明是困难和昂贵的。因此，能实现氯代烃彻底还原脱氯的 EISB 技术更具可行性，也更推荐。

**原位化学氧化（ISCO）** 在美国等污染土壤/地下水原位修复事业开展成熟的国度已成熟应用至少 30 年，2011 年有美国国防部的两个与环境修复相关的权威机构，SERDP 和 ESTCP

合作编写发表的《*In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*》一书，以及国际著名的环境治理技术机构，CRC CARE，的 National Remediation Framework 于 2018 年出版的 Technology guide: *In-situ* chemical oxidation 是代表性的 ISCO 技术指南/文献。最广泛应用的强氧化剂包括高锰酸盐、双氧水（即芬顿技术）、臭氧，和过硫酸盐。国内针对有机污染土壤/地下水修复应用 ISCO 技术从 2010 年代开始，“Klozur 工业污染场地活化强氧化环境修复技术”入选 2014 年国家重点环境保护实用技术目录代表着活化过硫酸盐（钠盐）强氧化技术开始大规模在国内应用，迄今约 10 年，基于双氧水的芬顿技术在国内亦有少量案例。具有缓释效果的强氧化剂在美国等地已先后有缓释高锰酸盐（胶体硅和高锰酸盐的复配产品）和过硫酸钾（水溶性低，最早由美国 PeroxyChem 公司推出）投入使用，但国内尚无此类产品的工程应用报导。

**生物地球化学转化** 技术在美国等地用于污染土壤/地下水原位修复追溯至 2000 年代初，其工作机理是通过在适宜的生物地球化学条件下原位生成的高反应活性的无定型强还原性铁矿物（FeS 最具代表性）以非生物反应机理降解氯代烃等目标污染物。由美国海军、空军工程机构于 2015 年联合编写发布的 Technical Report - Biogeochemical Transformation Handbook 是迄今最好的技术规范。美国等地围绕此技术的科研及工程应用非常活跃，甚至于 PeroxyChem 在 2010 年代后期已经推出了此技术的商品化药剂产品 - GEOFORM® Biogeochemical Reagents，为促进原位生物地球化学反应提供各种所需成分，并已有工程规范的应用案例。由于国内的地下水原位修复事业还处于早期阶段，此技术尚不太被国内从业者了解和熟悉，工程应用则更是空白。

**原位化学还原（ISCR）** 以零价铁(ZVI)或 ZVI 的复配产品为代表的 ISCR 技术用于氯代烃等污染的地下水原位修复在国外（如美国）可以至少追溯至 1990 年代，美国 ESTCP 2010 年发布的 Emulsified Zero-Valent Nano-Scale Iron Treatment of Chlorinated Solvent DNAPL Source Areas，ITRC 2011 年发布的 Permeable Reactive Barrier: Technology Update 都标志着 ISCR 的成熟应用。美国 PeroxyChem 的 EHC® 复配产品（ZVI、长效碳源）作为 ISCR 的典型药剂产品自 1990 年代起在世界范围内累计应用案例数以千计，并于 2010 年代初并引入国内，并入选 2014 年国家重点环境保护实用技术目录。在 ZVI、碳源基础上引入石墨烯成分可能促进卤代有机物的原位修复效果，但其相关研究尚处于实验室阶段，离规模化工程实践应用尚有距离。

### 3 标准制定的基本原则和技术路线

#### 3.1 标准制定的基本原则

##### (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。

##### (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。

##### (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) 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。

##### (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。

##### (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。

##### (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。

#### 3.2 标准制定的技术路线

根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》等环境保护标准制修订有关文件的要求，考虑本文件适用范围、工作流程等特殊情况，制定本标准编制的技术路线，如图 1 所示。

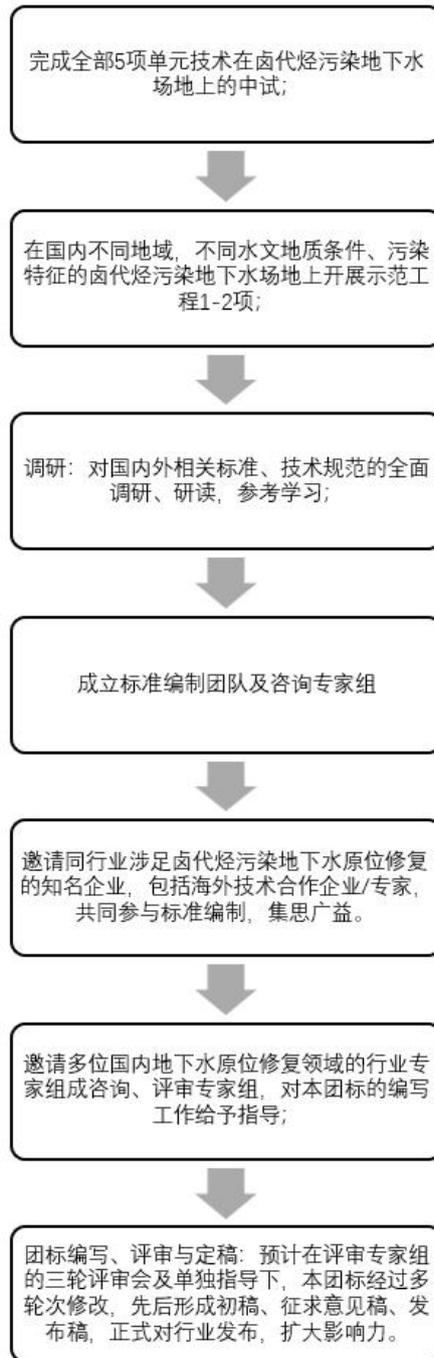


图 1 编制技术路线图

## 4 主要技术内容说明

### 4.1 适用范围

本标准涵盖了针对氯代烃污染地下水羽的原位修复的生物或化学类的修复技术的技术概述、技术适宜性评估、技术方案设计要点、推荐的施工工艺、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。场地调查、每项技术的具体施工组织设计不在本标准范畴之内。

## 4.2 主要框架

本标准涵盖、“强化原位生物修复”、“原位生物地球化学转化”、“表面活性剂强化原位淋洗”、“原位化学氧化（应用过硫酸盐）”、“原位化学还原”共 5 项单元技术，各自成章（第 5-9 章），每个单项技术章节都从技术可行性研究（含技术适宜性评估、小试、中试方法）、技术方案设计、运行和监测这三个方面详细阐述。第 10 章 -“技术筛选及技术耦合联用指导原则”则对技术筛选及联用给出指导。

## 4.3 规范性引用文件

本标准引用了以下 18 条标准

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

## 4.4 术语和定义

本标准对标准中涉及的技术名词进行了定义，共 22 条，涵盖了氯代烃污染地下水及其修复所应用到的此 5 项原位技术的方方面面。本标准对国内已有标准里有定义的术语加以引用或修改后再引用；对于国内标准未涵盖的术语，参考国内外行业内主流认知、权威文献里的定义加以编写。

## 4.5 基本原则和工作程序

本标准条文 4.1.1-4.4.4 所强调的科学性、“分区施策、精准修复”、可操作性、绿色、可

持续这 4 项总体原则都是基于引导国内的氯代烃污染地下水的修复/管控事业向科学、高效、绿色、可持续方向发展，借鉴国际先进经验，促进国内行业进步的出发点。

本标准条文 4.1.5 倡导氯代烃污染地下水的原位修复。地下水修复与土壤修复不同，污染水羽面广量大，迁移性强，国内业已形成的“开挖-外运-异位处置”的土壤修复技术路线即不适宜也不适用，地下水抽出处理这种异位修复技术在国外早已被验证不是地下水修复的高效或推荐的主流技术，在美国的环境修复领域的 40 余年发展历程中从初期的几乎 100% 的技术使用率降到目前的不足 20%，且逐渐演化为水力控制手段，而非修复手段。

地下水的修复不应将地下水孤立地看待，而应对 TTZ 的饱和层污染土壤、地下水协同修复，通盘考虑。这里的协同修复切勿与国内目前时有发生将污染土壤、地下水全部挖出，在地面上处置的“野蛮”干法混为一谈，后者绝不是地下水修复的可取、可行方法。

本标准条文 4.2 所规范的工作程序与第 1 章范围相呼应，详细的施工组织设计同样不在此工作内容之内。整个工作流程分成了三个阶段，从修复设计刻画，到技术方案制定，再到实施运行监测，并体现了“动态优化”在此体系中的执行逻辑。

本标准条文 4.2.6 - 动态优化借鉴了美国、台湾等地的先进经验，区分修复设计刻画、技术方案设计、规模实施/运行/监测三个阶段分别给出了如何执行动态优化的指导原则，对各阶段的数据、成果或问题进行阶段性的评估，反思修复策略或具体实施方法是否有优化的空间，不断地实践“实施→监测→优化”的循环动态调整，促使修复工程更加科学、经济、高效、绿色地完成。

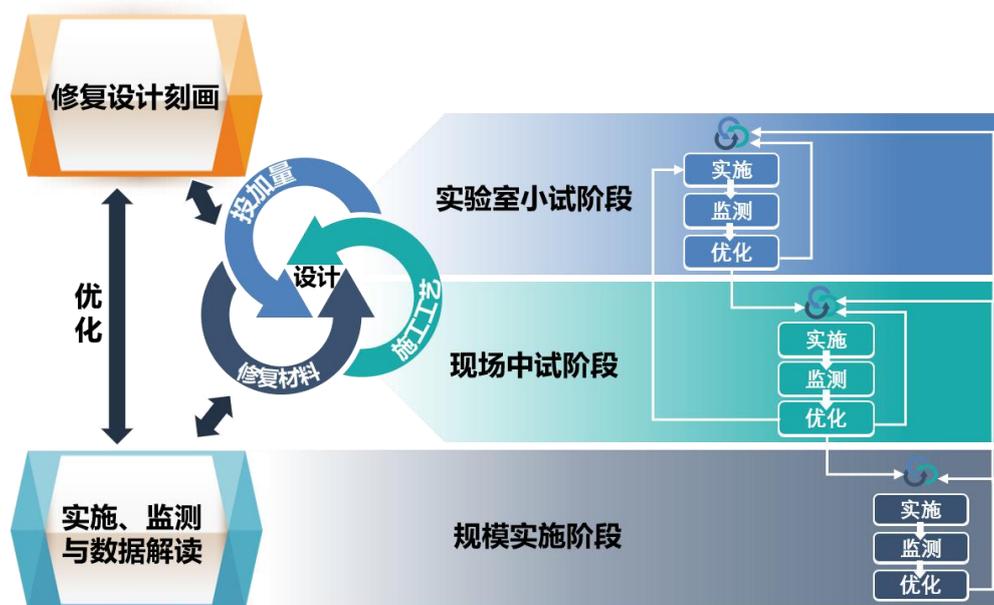


图 2 动态优化流程图

#### 4.6 强化原位厌氧生物修复章节的重点说明

本标准条文附录 B.1.1 先阐述了氯代烃生物脱卤机理。国外在 20 世纪 70 年代开始对氯代烃生物降解途径和机理进行研究,通过研究人员的共同努力发现存在以有机氯代烃为唯一电子受体并获取生长所需能量的专性脱卤呼吸菌(包括脱卤拟球菌属 *Dehalococcoides*、脱卤杆菌属 *Dehalobacter*、脱卤单胞菌属 *Dehalogenimonas* 等),这种脱卤菌能够在厌氧条件下高效降解有机氯代烃,成为目前生物修复氯代烃的主要菌属,因此本章节主要内容以强化原位厌氧还原脱卤生物修复为主。

本标准条文附录 B.1.2 阐述了强化原位生物修复的概念和包括的两种方式:生物刺激(*Biostimulation*)和生物强化(*Bioaugmentation*),生物刺激受场地是否存在能够降解氯代烃污染物的脱卤菌限制,且可能存在一个较长的延滞期,会延长修复周期;生物强化通过添加外源或富集培养的土著功能微生物,极大的提高了氯代烃降解速率,因此生物强化是目前国内外氯代烃地下水修复的主要方式。

在 20 世纪末至 21 世纪初期,国外将已发现的 *Dehalococcoides*、*Dehalobacter* 等各种厌氧还原脱氯菌混合组成微生物联合体,开发出多个成熟的商业化生物菌剂,并进行了多处大规模场地应用。比较知名的生物菌剂有 SiRem 公司开发的 KB-1、EOS Remediation 公司开发的 BAC-9 等。

目前,国内已有报道开发出生物菌剂产品,但尚未商业化,也未见成熟的工程应用案例。

本标准第 5 章条文 5.1.2 阐述了技术适宜性评估需要考虑的因素,表 1 总结了一些常用标准,用来确定场地是否适合实施强化原位厌氧生物修复。技术适宜性评估涉及的因素在一定程度上限制强化原位厌氧生物修复技术的应用,但通过一些措施可以克服,即使是在表 1 中所示的不适用情况,仍然可能通过一些手段在一定程度上克服,如渗透系数低于  $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ cm/sec}$ ,可以采用减少注入间距或水力压裂的方式克服;地下水流速过快 ( $>3.0 \text{ m/d}$ ),可以采取止水帷幕的方式克服;pH 过高或过低 ( $\text{pH} < 7.0$  或  $\text{pH} > 9.0$ ),可以采取添加 pH 缓冲剂的方式在一定程度上克服等,但在这些情况下会显著增加强化原位厌氧生物修复的成本,需要进一步评估其经济性,并与其它修复技术进行比较,筛选出最经济、合理的修复方式。

表 1 中提到的厌氧脱氯的证据一般包括:①场地土壤、地下水存在厌氧脱卤菌、脱卤酶或脱卤功能基因;②存在氯代烃厌氧脱氯的中间产物或最终产物。在适宜性评估时,厌氧脱氯的证据主要针对生物刺激的修复方式,如果场地能够检测出厌氧脱卤菌、脱卤酶或脱卤功能基因,且有明显的中间产物或最终产物存在,则认为证据显著;如果场地未检测出厌氧脱卤菌、脱卤酶或脱卤功能基因,但有微量的中间产物或最终产物存在,则认为证据有限,无

论是证据有限或证据显著，都建议通过实验室小试进一步验证生物刺激的可行性，如果不可行，则考虑生物强化的修复方式。

本标准第 5 章条文 5.2.1.1 阐述了注入影响半径（ROI）的范围，影响半径（ROI）会受到地层渗透性、注入方式、注入压力、药剂在地下的持续时间等影响，本标准中 ROI 是根据工程经验和相关文献确定的经验值，现场需要根据中试进行最终确定。

本标准第 5 章条文 5.2.2.1 阐述了生物刺激碳源投加量的确定，在项目实施过程中，可以先采用北卡罗来纳州立大学等开发的乳化油设计工具（Emulsified Oil Design Tool, 2008）（ESTCP, 2008. Development of a design Tool for Planning Aqueous Amendment Injection Systems Emulsion Design Tool (ER-200626)[R]）进行碳源投加量计算，再结合目标修复区（TTZ）的地下水总有机碳（TOC）浓度进行最终确定。

本标准第 5 章条文 5.3.1 阐述了施工、运行操作要点

条文 b) 注射顺序

碳源注入时先从外围再向内部的顺序进行，可以防止 TTZ 内部的污染物向外围迁移扩散。

条文 c) 注射体积

介质注射时，注入的介质会充填含水层孔隙，同时驱动孔隙中原有污染地下水向周边运移，当注射体积过大时，会导致原有污染地下水向周边运移较远距离，造成污染扩散，因此原位强化厌氧生物修复注射介质每轮次注射体积不能过大，以不超过 TTZ 的一个有效空隙体积（EPV）为宜。

条文 e) 无氧溶液的配制

进行生物强化时，采用的生物菌剂一般含严格厌氧菌，工艺水中溶解氧可能会对严格厌氧菌产生不利影响，因此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（DO）。

本标准第 5 章条文 5.3.2 阐述了修复实施各阶段的环境监测设计：在工程实施前，宜对总有机碳、pH、电导率、氧化还原电位、溶解氧、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、脱卤菌功能基因（tceA, bvcA, vcrA 等）、细菌总数、目标氯代烃、降解中间产物和最终产物等所有参数的初始值进行监测，作为整个技术适宜性评估、小试、中试和规模化实施的修复效果、效率评估的依据；

工程实施过程中，每次监测的推荐必测参数包括总有机碳、pH、电导率、氧化还原电位、氯代烃、脱卤菌数量、细菌总数、降解中间产物及最终产物，选测参数包括 DO、硝酸

盐、二价铁、锰、硫酸盐、硫化物、挥发性脂肪酸、脱卤菌功能基因（*tceA*, *bvcA*, *vcrA* 等）。

TOC、脱卤菌数量、细菌总数、降解中间产物及最终产物、VFAs 最好同期采样以便对比评估。

挥发性脂肪酸（VFAs）浓度大于 10~20 mg/L 才有利于厌氧脱卤菌的生长，目前国内没有针对地下水挥发性脂肪酸（VFAs）检测的国家标准或行业标准，可以参照《挥发性脂肪酸(VFA)的测定》（QYZJ10-03-02-2000）。

另外目前国内商业化实验室一般不具备脱卤菌数量和脱卤菌功能基因（*tceA*, *bvcA*, *vcrA* 等）的检测能力，只有个别高校的研究实验室具备，如浙江大学环境与资源学院。

本标准第 5 章条文 5.3.2.5 阐述了监测频率：水溶性碳源注入后，一般比较容易被微生物消耗，在地下持续时间较短，如乳酸盐、糖蜜等在地下持续时间为 7~60 天，监测频次宜每月一次，而对于在地下持续时间更短的甲醇、乙醇等（地下持续时间为 1~7 天），监测频次应缩短；对于缓释型碳源，注入后缓慢向地下水释放碳源，如乳化植物油在地下持续时间长达 1~2 年，监测频率可为每季度一次。

#### 4.7 原位生物地球化学转化章节的重点说明

原位生物地球化学转化技术在美国等地用于污染土壤/地下水原位修复追溯至 2000 年代初，其工作机理是通过在适宜的生物地球化学条件下原位生成的高反应活性的无定型强还原性铁矿物（FeS 最具代表性）以非生物反应机理降解氯代烃等目标污染物。由美国海军、空军工程机构于 2015 年联合编写发布的 *Technical Report - Biogeochemical Transformation Handbook* 是迄今最好的技术规范。美国等地围绕此技术的科研及工程应用非常活跃，甚至于美国顶级环境修复技术提供商 PeroxyChem（后被德国 Evonik 收购）在 2010 年代后期已经推出了此技术的商品化药剂产品 - GEOFORM® Biogeochemical Reagents，为促进原位生物地球化学反应提供各种所需成分，并已有工程规范的应用案例。由于国内的地下水原位修复事业还处于早期阶段，此技术尚不太被国内从业者了解和熟悉，工程应用则更是空白。

本标准条文 6.1.1.1 按氯代烃类别逐个说明 ISBGT 技术的适应性。需注意，ISBGT 对于氯代烃并不是个广谱、皆适用的技术，迄今为止它最被广泛验证有效且有较多规模化工程案例应用的是针对 PCE、TCE 的应用。整体规律是针对的相对高含卤的卤代烯烃、烷烃、芳香烃有效，不适用于低氯代烃。

$\beta$ -消除反应的非生物脱卤路径是 ISBGT 技术与常见的生物降解氢解作用（逐级脱卤）的一处重大区别。本标准图 C.1 和 C.2 显示， $\beta$ -消除反应为主要脱卤路径，但由碳源刺激引起的生物降解（与生物刺激相同）逐级脱卤路径作为次要路径也还是存在，这也相应地导致

ISBGT 技术的过程及效果监测、评估环节与生物修复会有所不同。

本标准附录 H.1 所述的不论是“在一个监测点位随时间的变化”，还是“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”，都应该呈现出下图中右图所示的形态，此图中的左图呈现的是常见的生物修复进程中各氯代烃浓度的变化趋势，可见二者截然不同。

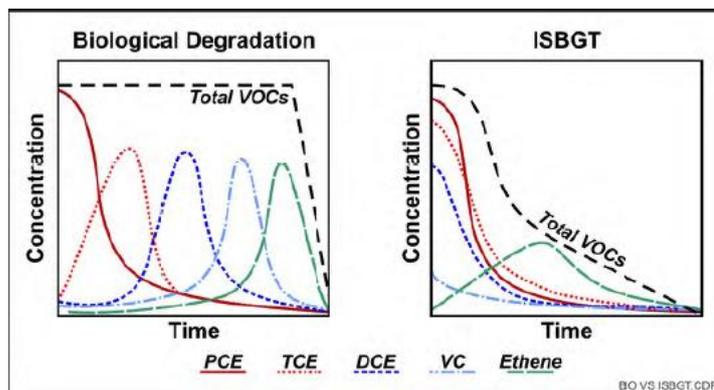


图 3 氯代烃生物修复进程示意图

本标准条文 6.1.1.2 揭示 ISBGT 需要“平衡的硫酸盐、铁氧化物、碳源”三大要素。在条文 6.1.1.3 里，决策优先级按此 TTZ 的 Fe(III)及硫酸盐这两大要素的具备情况区分为三档，没有将碳源作为场地天然具备条件之一纳入评估是因为碳源一般都需要额外，通过工程手段添加，污染场地一般不会天然具备高浓度的可供微生物利用的碳源，但氯代烃与石油烃复合污染场地是个例外，污染物石油烃是很多土著微生物可利用的碳源，导致 ISBGT 技术的形成。

ISBGT 的技术方案设计建议严格执行先小试再中试，验证此技术的适应性的严谨评估过程，第 6.1.2 和 6.1.3 条给出了小试及中试的基本方法，包括了设计、实施、监测评估的全过程。

本标准条文 6.3.2.3 条所述的固体介质取样检测及表 6.3 中，最重要的一项分析就是用 AVS 方法定量分析原位生成的 FeS。这个分析方法目前在国内商业化实验室里基本都还没建立，只要个别高校的研究实验室具备此分析能力，比如南开大学环境科学与工程学院。

本标准条文 6.3.2.4 所述同位素分馏就是特定化合物同位素分析 (Compound Specific Isotope Analysis (CSIA)) 的技术机理，为了更好的理解，建议读者阅读 USEPA(2008) A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Ground Water Contaminants using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA) 等 CSIA 相关的权威文献。

## 4.8 表面活性剂强化原位淋洗章节的重点说明

### 4.8.1 技术可行性研究

标准条文 7.1 主要说明了表面活性剂强化原位淋洗技术的决策路线、技术适宜性评估要点及修复设计方案支撑测试小试和中试的操作要点。

(1) 标准条文 7.1.1 以路线图的形式描述了表面活性剂强化原位淋洗技术应用的决策过程，包括技术适应性评估、小试和中试的主要内容。

(2) 标准条文 7.1.2 说明了技术适宜性评估的要点，主要包括对场地自由相和残留相 DNAPL 污染程度的评估和水文地质条件的评估，该技术不适用于渗透系数 $<10^{-5}$  cm/s 和不宜用于毛细屏障不完整的情况为近年来工程实践经验。

毛细屏障测试方法包括离心分离法和压力传感器法，具体可参照 *Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation (SEAR) Design Manual* ( NFESC Technical Report TR-2206-ENV ) Appendix C Capillary Barrier Characterization Methods。

(3) 标准条文 7.1.3 规定了修复方案设计小试的通用方法，包括相行为试验和柱实验。

相行为试验是表面活性剂筛选的基础试验，可评价表面活性剂的形成液态晶体、凝胶或粗滴乳液的倾向，聚集/平衡时间及氯代烃的平衡溶解度。Winsor I型分为 2 相，上层为表面活性剂微乳液相，下层为 DNAPL 相；Winsor II型为 2 相，上层为水相，下层为表面活性剂微乳液相；Winsor III型分为 3 相，上层为水相，中间层为表面活性剂微乳液相，下层为 DNAPL 相。

柱试验主要用于确定表面活性剂配方和土壤介质特性对淋洗效果的影响。表面活性剂淋洗可能产生凝胶或液晶，影响柱填充介质的渗透性，可通过压差法测定。

采用界面张力试验可对表面活性剂进行筛选，并对表面活性剂配方进行优化。

(4) 标准条文 7.1.4 规定了修复方案设计中试的通用方法，为总结国内表面活性剂强化原位淋洗实际中试经验所得。

编制组成员单位中试采用微乳液组成为 3.0wt%SDS+7.0wt%正丁醇+2.0wt%KCl 的淋洗液配方修复氯代烯烃污染场地，取得了满意的效果。

### 4.8.2 技术方案设计

标准条文 7.2 主要针对表面活性剂及助剂选择、注入-抽出技术方案设计和废水处理设计提出了要求。

(1) 标准条文 7.2.1 列举了原位淋洗常用的表面活性剂和助剂，并说明了表面活性剂淋洗液应具备的特性。其中临界胶束浓度尽量小和聚集时间小于 24h 是对表面活性剂淋洗液的

基本要求。

(3) 标准条文 7.2.2 说明了井场设计和淋洗过程设计的主要设计因素。

波及效率源自石油开采领域，在本标准中是井场设计的重要参数。石油开采中常用投加黏性聚合物的方法来提高井网的波及效率，在原位淋洗中可根据现场条件选择瓜尔胶、黄原胶、羧甲基纤维素等。

多级采样器是原位淋洗监测中的有效工具，其安装和使用可参照 Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation (SEAR) Implementation Manual (NFESC Technical Report TR-2219-ENV) Appendix B Multi-Level Samplers。

原位淋洗采用压力注入的情况相对较少，多数情况下依靠重力自流。

(3) 标准条文 7.2.3 说明了抽出液处理设计的通用方法，为总结近年来实际工程经验所得。混凝对抽出液破乳至关重要，需根据抽出液组成通过试验确定混凝剂配方。

#### 4.8.3 施工、运行和监测

标准条文 3.4 说明了表面活性剂强化原位淋洗的实施操作要点，提出了对淋洗过程和淋洗效果的监测要求。

(1) 标准条文 7.3.1 说明了表面活性剂强化原位淋洗施工和运行的操作要点，包括淋洗液配制、注入和抽出井建设、原位淋洗操作和废水处理。

淋洗药剂的质量管理非常重要，应在淋洗药剂溶液的保质期内使用，发现淋洗药剂溶液外观变化应停止使用。

原位淋洗操作时，应保持抽出量略大于注入量，或保持二者平衡。

抽出液处理的混凝剂配方应通过试验确定，当抽出液组成发生较大变化时，应重新试验优化混凝剂配方。

(2) 标准条文 7.3.2 提出了对淋洗运行过程和淋洗效果的监测要求。淋洗过程中可能出现发泡情况，可适当添加消泡剂处理。

(3) 标准条文 7.3.3 提出了表面活性剂强化原位淋洗动态优化的实施重点。

在修复设计刻画阶段和技术方案设计阶段应用应开展井间示踪剂试验(包括保守井间示踪剂试验和分配井间示踪剂试验)。该试验最初应用于石油开采领域，后发展至水文地质领域，用以评估地下环境中 NAPL 的分布。通过将分配性和非分配性示踪剂同时注入含水层，由抽水井中观测得到的穿透曲线来评估含水层中的 NAPL 残留量，具体可参照 Surfactant-Enhanced Aquifer Remediation (SEAR) Design Manual (NFESC Technical Report TR-2206-ENV)。由于示踪剂浓度很低，注入含水层后不会对含水层中流体和孔隙介质的物

理性性质造成影响。井间示踪剂试验费用较低，具有良好的应用前景，但目前除台湾地区外国内应用较少。

以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为近年来实际工程经验。

在规模实施/运行/监测阶段应注意根据现场条件变化技术开展相行为试验，优化调整表面活性剂淋洗液配方和操作条件，优化调整混凝剂配方及废水处理方案。

#### 4.9 原位化学氧化（应用过硫酸盐）章节的重点说明

##### 4.9.1 技术可行性评估

标准条文 8.1 为技术可行性评估，共分为 4 个小节，包括：决策路线、技术适宜性评估、小试和中试。

（1）本标准条文 8.1.1 为决策路线。结合目标场地的氯代烃类型及污染程度、水文地质、生物地球化学特性、天然有机质/土壤氧化剂需求量等场地特征影响因素，对过硫酸盐 ISCO 在场地的适宜性做初步的判定；通过小试试验调节活化方式、药剂用量等进一步判定过硫酸盐 ISCO 的适用性；通过中试试验考察药剂注射方式、影响半径、药剂扩散效果、氯代烃去除率、硫酸盐残留等指标最终判定过硫酸盐 ISCO 的适用性；通过以上三个层次的筛选形成判定 ISCO 技术在目标场地是否可行的决策路线图。

（2）本标准条文 8.1.2 为技术适宜性评估。分别阐述氯代烃类型、污染程度、场地水文地质条件、地球化学条件、土壤氧化剂需求量等影响因素对 ISCO 技术适用性的影响，并给出了各因素对技术适用性产生决定性影响的临界条件参考值。

（3）本标准条文 8.1.3 为小试。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，评估目标污染物降解性、修复效果持久性以及对外环境的影响；同时，条文中给出了推荐的小试方法和步骤。

（4）本标准条文 8.1.4 为中试。中试采用小区块布点，点位宜采用阵列式方式实现全覆盖，并依据小试结果拟定最优投加比和活化方式。为确保药剂有效性，氧化剂和活化剂宜现场配置，即混即用。在中试启动前、药剂注入结束后 3-6 个月内的每月，检测氯代烃、残留过硫酸盐及 pH、氧化还原电位、氯离子等参数，最终获得工程设计所需要的参数。

##### 4.9.2 技术方案设计

标准条文 8.2 为技术方案设计，共分为 5 个小节，从修复方案布局、关键设计参数、施工工艺方面，阐述技术方案设计方法。

（1）本标准条文 8.2.1 为修复方案布局。根据修复区域和修复面积的差异，采用不同的

修复方案布局，包括全覆盖修复布局和屏障式修复布局。其中屏障式修复布局包括注入式反应带和沟槽式反应墙。由于过硫酸钾在水中的溶解速度较慢，因此推荐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。

(2) 本标准条文 8.2.2 为关键设计参数。包括：过硫酸盐氧化剂投加量、成熟应用活化方式、注射量、注射点位间距、过硫酸盐效率值。

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示小试的作用。由于过硫酸盐化学氧化通常无法一次修复达标，因此氧化剂建议以适宜的投加比分次实施，根据监测效果动态优化调整。

常见的成熟应用活化方式包括碱活化、螯合亚铁活化、双氧水活化和热活化，每种活化方式都给出了适宜的投加量或范围，以确保氧化剂活化效果。

注入时常见的方式是将氧化剂配制成溶液和稀泥浆状，便于注射和扩散，注射量基于目标处理区域的有效空隙率确定，以确保药剂能够充分覆盖并作用于污染区域。

注射点位间距可先根据经验数据给出初始值，再根据场地数值模拟及中试试验最终确定。

(3) 本标准条文 8.2.3 为施工工艺。包括注入井/直推注射、原位土壤搅拌、沟槽式反应墙和地下水循环系统。

标准条文中阐明了注入井/直推注射、原位土壤搅拌、沟槽式反应墙和地下水循环系统的适用场景和施工工艺。

#### 4.9.3 施工、运行和监测

标准条文 8.3 为施工、运行和监测，共分为 5 个小节，包括：缓释过硫酸盐原位化学氧化施工操作要点、基线监测、过程监测、二次污染防治和动态优化。

(1) 本标准条文 8.3.1 为缓释过硫酸盐原位化学氧化施工操作要点。包括注射装备、注射顺序 2 个操作要点。

为了避免在注射过程中药剂出现不受控制的扩散，宜在已知污染区的外围开始注射氧化剂，随后在源区中间注射氧化剂。理想情况下，这样可以减少污染物从源区向未污染区域的转移。

(2) 本标准条文 8.3.2 为基线监测。

原位化学氧化有可能产生副产物，氧化剂应用后更容易将副产物识别为反应副产物或将其排除为先前存在的或基线条件。此外，建立基线条件有助于衡量反应的进展，并确定氧化还原反应何时完成。理想情况下，监测点应设在场址污染区的上游，以便建立基线条件。

(3) 本标准条文 8.3.3 为过程监测。

过程监测通常在氧化剂注入期间或氧化剂注入后进行，包括药剂传输分布监测、关注污染物监测和关键参数监测。

(4) 本标准条文 8.3.4 为二次污染防治。包括重金属浓度升高、对土著微生物的影响和硫酸盐浓度升高 3 部分内容。

原位化学氧化引发的次生环境改变通常是短暂的，在氧化剂注入结束后，随着时间的推移地下会达到再平衡，此时的地下条件和进行原位化学氧化前的地下条件相似。

(5) 本标准条文 8.3.5 为动态优化。在 3 个阶段开展优化，包括：修复设计刻画阶段、技术方案设计阶段、施工/运行/监测阶段。

各阶段分别以 4.2.5 动态优化部分内容为指导，在原位化学氧化应用全过程中保持对数据缺失的识别和补充完善。通过在修复设计刻画阶段测定土壤氧化剂需求量、地下水碳酸盐和氯离子浓度等影响化学氧化可行性的关键参数，在技术方案设计阶段以小试、中试监测氯代烃降解、过硫酸盐效率值和副产物、活化条件等，及时持续利用新获取的数据更新场地概念模型，并在施工/运行/监测阶段，重点监测氧化剂分布、氯代烃降解趋势等，动态评估其实际效果、效率是否与预期相符，调整、优化技术方案设计和施工安排。

#### 4.10 原位化学还原章节的重点说明

##### 4.10.1 技术可行性研究

标准条文 9.1 主要说明原位化学还原的决策路线、技术适宜性评估、限制条件以及修复方案支撑测试要求。

(1) 标准条文 9.1.1 和 9.1.2 介绍了原位化学还原技术的决策路线和适用场地。

表 7 结合国内外工程应用经验以及权威技术手册，对污染区域应用原位化学还原的适宜性评估提出要求，主要参考《Chlorinated Solvent Source Zone Remediation Chapter 10: In Situ Chemical Reduction for Source Remediation》(Paul G. Tratnyek, Richard L. Johnson et.al, 2014)、《In Situ Chemical Reduction: State-of-Thepractice and New Advances》(NAVFAC, 2020)。对表 7 各条目的说明如下：

“基础设施和土地利用”中，地上、地下件/构筑物可能会影响工程施工以及注射点位选择；

“污染深度”中，污染物垂直迁移过深使修复深度增加，过高的修复深度会显著降低常规药剂投送方式的有效性；

“氯代烃代表性浓度”中，复合污染指存在部分仅依靠原位化学还原技术难以去除的污染物如苯、多环芳烃污染；

“地下水流速”中，地下水流速过慢可能导致药剂扩散速度较低，难以均匀分布，影响修复效果，流速过快则可能导致药剂有效应用寿命较短，大量药剂被地下水流带离目标处理区。

#### (2) 标准条文 9.1.3 明确原位化学还原技术的限制条件

标准条文 9.1.3.1 中，含自由相重质非水相液体的区域存在水力传导限制与分配机制挑战，水力传导限制即自由相重质非水相液体与流动地下水接触受限，化学还原修复材料难以直接传递至重质非水相液体与水相的界面，还原反应速率受限于污染物从重质非水相液体向水相的传质速率；分配机制挑战即自由相重质非水相液体具有憎水性，且位于含水层中难以进入的低渗透性区域，修复材料难以与重质非水相液体接触。

#### (3) 标准条文 9.1.4 对修复方案设计支撑测试的小试做出要求。

“微宇宙批试验”指在封闭环境中模拟土壤-地下水系统，通过控制条件（如厌氧、避光）来观察反应过程。

“柱试验”指通过填充柱和下游衰减罐的组合，模拟实际地下水流动条件下的修复过程，观察药剂在动态水流中的分布、反应及衰减情况。

### 4.10.2 技术方案设计

标准条文 9.2 主要针对氯代烃污染区域的修复方案设计做出要求，提供了常用的化学还原修复材料、关键设计参数、修复方案布局和施工工艺。

(1) 标准条文 9.2.2.1、9.2.2.2 和 9.2.2.3 分别提供了原位化学还原修复材料投加量理论值计算方式、各种应用情景下修复材料投加量经验值以及注射介质的标准。

原位化学还原修复材料投加量的理论计算值主要基于每摩尔还原剂可提供的电子量、还原剂的摩尔质量、目标修复区域中污染物与地层介质中各种电子受体的总电子需求量计算。附录 J 详细介绍了原位化学还原修复材料理论投加量的计算公式。受自然条件复杂性与药剂有效分布能力，理论投加量与实际差异较大，同时计算过程繁琐复杂，因此工程经验投加量参考价值较高。理论投加量计算方式参考了《Protocol for Enhanced In Situ Bioremediation Using Emulsified Edible Oil》(ESTCP, 2006)、《Loading Rates and Impacts of Substrate Delivery for Enhanced Anaerobic Bioremediation》(ESTCP, 2010)。

#### (2) 标准条文 9.2.4 主要对原位化学还原修复技术方案的施工工艺提出要求。

“直推注射”指利用专用钻探设备（如 Geoprobe 系统）将注射管直接推入地下目标深度，注射管配有特殊注射端口，可在钻探过程中直接释放药剂，无需预先钻井。

“原位土壤搅拌”指使用特殊机械将土壤与各种添加剂混合，以改变土壤性质，达到预

期修复效果的技术。

#### 4.10.3 施工、运行及监测

标准条文 9.3 涵盖原位化学还原的施工与运行、基线监测、过程与效果监测、二次污染防治以及动态优化要求。

(1) 标准条文 9.3.1 明确原位化学还原制剂稀泥浆注射液的配制方法、原位注射施工装备以及使用原位直推注射时的工序要点。

“压力激活注射钻头”指包含压力激活机制的特殊钻头，只有当钻头接触到目标土层并达到特定压力时才开始注射药剂，保证药剂的准确投放。

注射泵选择应基于具体工程需求、地层特性以及化学还原制剂的性质，还应考虑泵的性能参数、维护成本等能否满足要求。

相邻点位不应同时注射的原因主要是同时注射可能导致注射压力相互干扰，影响注射效果和有效分布。

(2) 标准条文 9.3.2 对原位化学还原的基线监测做出要求。

“基线监测”指修复工作开始之前，对目标修复区域及其周边区域进行一系列监测和数据收集的活动。

基线监测频次的确定应充分考虑季节变化引起的气候、降水等外部因素对水文地质和污染物迁移的潜在影响，更高频次可更好捕捉变化趋势。

附录 K 中对污染物参数以及生物地球化学参数监测的意义与预期结果做出了详细解释。

(3) 标准条文 9.3.3 对原位化学还原的过程与效果监测做出要求，涵盖监测井网设计、水力检测、修复材料分布监测以及地下水监测。

标准条文 9.3.3.2 中，“示踪试验”可采用荧光示踪剂或染料示踪剂，并使用高精度流速计测定地下水流速，确保地下水动力学特征得到准确评估。

标准条文 9.3.3.3 中，修复材料分布监测应通过定期采样分析修复材料的物理化学性质变化，例如利用离子色谱法测定  $\text{Fe}^{2+}$  浓度或气相色谱法测定挥发性脂肪酸的浓度等，亦可通过布设传感器对电导率、浊度能指示修复材料分布情况的指标等进行原位监测。

标准条文 9.3.3.4 中，地下水监测的采样点应选择污染源附近、污染羽边界及下游区域等关键位置，水样采集后应立即进行密封处理，防止样品污染。

标准条文 9.3.3.4.3 中，污染物的质量通量可通过在污染羽上下游设置监测点，定期测量污染物浓度，根据浓度梯度和地下水流速计算质量通量，或通过注入示踪剂，监测其在地下水中的迁移和衰减过程，推算出污染物的质量通量。

(4)标准条文 9.3.4 论证了应用原位化学还原技术是否会导致砷活化以及原位化学还原前沿产品中的碳基材料是否有环境风险。

标准条文 9.3.4.1 中, 可以添加适量的稳定剂或抑制剂, 如硫酸亚铁、钙基化合物、有机稳定剂等来进一步减少砷的迁移和转化风险, 同时加强后期监测和管理。

标准条文 9.3.4.2 中, 对于碳基材料的环境风险评估, 可以通过实验室模拟实验、现场试验以及长期监测等方法进行。这些方法可以评估碳基材料在地下水和土壤中的稳定性、迁移性以及对环境的影响。同时, 还可以结合毒理学研究和生态风险评估等方法来综合评估碳基材料的环境风险。

(5) 标准条文 9.3.4 针对原位化学还原修复全阶段的动态优化提出要求。

标准条文 9.3.4.3 中, “技术极限” 指原位化学还原技术在特定的条件下, 经过合理的施工、运行与监测后, 无法进一步有效降解过去除污染物, 即修复效果达到了最大可能的水平, 继续使用该技术将不再提高污染物的去除效率。

出现以下情况时, 应当考虑是否已达到原位化学还原的技术极限: 当污染物浓度降至较低水平或检出限附近, 且保持稳定, 进一步添加修复材料投加量或延长修复时间对污染物浓度的削减效果不明显; 污染物的还原产物不再累积且浓度降至较低水平; 投加的修复材料中还原剂已被耗尽, 无法维持还原条件且补充添加的经济性较差; 目标修复区域无法达到理想的还原环境; 污染羽已显著缩小, 污染物质量通量大幅降低或接近检出限。

(6) 原位化学还原可能导致的二次污染有砷活化风险以及石墨烯等碳基材料的环境风险。

当使用零价铁作为还原药剂时时,  $As^{3+}$ 和  $As^{5+}$ 能被吸附至零价铁表面, 随着零价铁的钝化逐被氧化产物包裹覆盖, 氢氧化亚铁、氢氧化铁、混合价铁氧化物和铁硫化物等零价铁氧化产物也会与  $As^{3+}$ 和  $As^{5+}$ 发生沉淀或共沉淀, 此外, 如环境中含硫酸盐, 强还原环境下可形成砷黄铁矿形态,降低、消除砷迁移风险。

石墨烯复合零价铁材料在氧化后可观察到石墨烯易被氧化铁包覆固定,经过长时间的稳定运行,未见石墨烯的迁移现象, 环境风险较低。

#### 4.11 技术筛选及耦合联用指导原则章节的重点说明

本标准第 10 章的主旨是遵循“分区施策、精准修复/管控”修复策略, 根据污染地下水羽不同区域污染、水文地质, 及生物地球化学条件特征遴选技术, 视需要在时空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绿色安全高效修复技术体系。

本标准条文 10.1.1 中的表 10.1 可见只有原位淋洗是含自由相 NAPL 的污染源区的推荐

技术，其它 4 项技术不适宜在此类区域直接应用。

原位淋洗随污染程度的降低，适宜性及性价比逐步减弱，对于轻污染区则不再推荐。

强化原位生物修复与原位生物地球化学转化这两项都包含微生物参与机制的技术对于重、中、轻污染区的适用程度是一致的，都是最适用于中轻污染区域，对于含残留 NAPL 的重污染也可应用。

原位化学氧化（过硫酸盐）和原位化学还原这两项化学修复技术对于重、中、轻污染区的适用程度相仿，但对于轻污染区，原位化学还原比原位化学氧化相对更适用，性价比更高。

本标准条文 10.1.2 指出此五项单元修复技术其实对于不同的氯代烃类型（烯烃 vs. 烷烃 vs. 芳香烃）的适应性、有效性是不同的，甚至对于同一类氯代烃的高卤代、低氯代烃的适用度都有显著差异，需要从业者谨慎判断。

本标准条文 10.1.3 中的表 10.3 所列的各种主要水文地质及生物地球化学条件对各项技术的适应性的影响的定性判断是本标准编制团队结合自身的专业知识积累、工程经验和国外权威技术文献给出的最佳建议。

本标准条文 10.1.4 所述覆盖 7 方面的综合评分方法及其附表是借鉴美国环境工程咨询领域的传统作法，结合国内实际做了微调后形成的，相信对于技术方案的科学筛选富有积极意义。

本标准条文 10.2 之所以强调空间维度的技术联用是因为氯代烃污染地下水羽从污染源区向下游可能蔓延数百米，甚至上千米，覆盖面积大，污染羽整体从源头到中段，到前端的污染程度、污染物构成、水文地质及生物地球化学条件随空间都发生变化。因此，整个地下水羽的修复/管控宜在空间维度做整体科学的规划。

本标准条文 10.3 所述时间维度的技术联用，建议分区施策与修复列车理念相结合也是基于分区施策并不意味着每个区域从一而终只能选用一项技术，而应视修复效果的进展、各项技术的修复极限、水文地质、生物地球化学条件的变化，及时做出优化、调整。

## 5 与同类标准的对比与分析

我国地下水污染形势日益严峻，地下水原位修复是环境岩土工程领域的重要研究课题。目前，我国地下水污染修复可参考的标准有《地下水质量标准》，由于制定时间久远，污染物类别较少，不能满足目前地下水污染物种类繁多的现状，如目前地下水中大量检出的挥发性氯代烃、总石油烃、MTBE 等有机组分，都没有规定浓度限值，难以支撑修复目标的确定。我国现行行业相关标准主要包括《建设用地土壤污染状况调查技术导则》（HJ 25.1）《建设

用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则》(HJ 25.2)《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ 25.3)《建设用地土壤修复技术导则》(HJ 25.4)《污染地块风险管控与土壤修复效率评估技术导则》(HJ 25.5)《污染地块地下水修复和风险管控技术导则》(HJ 25.6)。上述技术导则多针对污染场地土壤修复,较少涉及地下水修复相关内容。2022年,为进一步落实《地下水管理条例》要求,完善地下水污染防治标准体系,指导和规范地下水污染防治工作,生态环境部印发《地下水污染可渗透反应格栅技术指南(试行)》《地下水污染地球物理探测技术指南(试行)》《污染地下水抽出-处理技术指南(试行)》《地下水污染同位素源解析技术指南(试行)》。

地方标准方面,北京市相继发布了《污染场地修复验收技术规范》(DB11/T 783)和《污染场地修复技术方案编制技术导则》(DB11/T 1280),规定了污染场地土壤和地下水修复技术方案编制过程中的修复策略选择、修复技术筛选与评估、修复技术方案确定、修复技术方案报告编制等内容和技术要求。此外,上海、重庆、浙江等地也对污染场地治理修复工作的程序和内容出台了相应规定,一些机构和组织也编制发布了不同应用场景的技术指南(团体标准)。

上述指南中有的仅涉及部分修复技术,对水体中广泛存在的挥发性有机污染物风险管控与原位修复适用性不足。目前我国尚未出台针对氯代烃污染的场地土壤和地下水相关标准和规范。

氯代烃是国内地下水污染的主要污染物类别之一。氯代烃污染地下水(羽)在退役工业场地和/或在产企业/工业园区、军事基地所在地及其周边造成的地下水污染中较为常见。

本标准作为相关技术规范的补充,借鉴国外相关技术指南及技术应用的最新进展,对前述5项生物、化学类原位修复单元技术的单独应用,或遵循“分区施策、精准修复/管控”修复策略,根据污染地下水羽不同区域的污染及生物地球化学条件特征在时空两个维度的多技术耦合联用制定指导原则及规范,为国内氯代烃污染地下水羽原位修复和风险管控工程的科学设计、实施提供指导,为我国污染场地环境保护系列标准提供补充和技术支撑。

国内从业者知识、经验欠缺,技术规范空白。国内从业者对历时久远大规模氯代烃污染地下水羽的原位修复/风险管控的工程实践很少,国外的一些成熟的原位生物化学类修复技术,在国内却应用案例寥寥甚至没有,更说不上在国外成熟技术上加以优化创新,围绕这些先进的原位修复技术的技术规范更是空白,非常不利于国内污染地下水修复行业的起步和健康发展。

引导行业技术进步。本指南的推出将填补国内针对氯代烃污染地下水羽的原位生物化学

修复/风险管控技术对应的技术规范/标准的空白；本指南涉及的5项单元技术都具有相对绿色、低能耗、修复效果显著的特征，单独或耦合联用将为国内的复杂、挑战的氯代烃污染地下水羽的原位修复/风险管控工程提供技术支撑，促进科技进步；对于经济、高效、绿色地修复污染地下水，降低场地的环境风险具有重要意义。

## 6 对实施本标准的建议

本标准涵盖的氯代烃污染地下水的五项原位修复单元技术在我国的应用(单独应用或耦合联用)成熟程度各不相同，但整体处于相对前沿，国内从业单位及人员掌握程度欠缺，实战经验匮乏的状态，本标准编制的初衷是编制团队的最大努力，在我们的知识范畴、工程经验，并尽可能借鉴海外成熟、成功经验的基础上编制出对国内尚处于发展初期的污染地下水原位修复细分领域的规范操作及科技进本有益的技术指南。本编制团队相信在本标准指导下的修复工程的技术方案筛选、制定、设计、实施、监测环节的开展不至于发生大的偏差。

本标准着重在技术层面，需要与之呼应的、科学的、完善的施工组织及管理措施方可保障一项修复工程的成功开展。同时，随着技术的不断进步和行业的发展，国内势必会出现更多的工程实践案例可用于进一步提炼总结实战经验、教训，建议对本标准进行适时修订。