《有机污染场地地下水原位生物修复技术规范 生物刺激缓释药剂施用》（征求意见稿）

编制说明

《有机污染场地地下水原位生物修复技术规范 生物刺激缓释药剂施用》编制组

二〇二四年二月

目 录

一、工作概况 1
二、编制背景 2
三、国内外研究现状 6
四、编制原则 14
五、主要技术内容及说明 14
六、与现行相关法律、法规、规章及相关标准的协调性 25
七、对实施本标准的建议 26

《有机污染场地地下水原位生物修复技术规范 生物刺激缓释药剂的施用（征求意见稿）》编制说明

一、工作概况

（一）任务来源

国家重点研发计划课题“地下水原位生物修复调控型营养基质缓释药剂研发（课题编号：2020YFC1808804）”的要求，由吉林大学、北京建筑大学、南开大学、上海康恒环境股份有限公司、北京师范大学、华北水利水电大学、中国科学院生态环境研究中心、大地益源环境修复有限公司、中国石油集团安全环保技术研究院有限公司作为项目协作单位，联合承担《有机污染场地地下水原位生物修复技术规范 生物刺激缓释药剂施用》（项目统一编号：xxxxxxx）项目的编制工作。

（二）工作过程

标准编制组主要开展以下调查和研究工作：

2021年3月，由课题承担单位吉林大学牵头，在课题研究基础上确定了标准的定位和内容，成立了标准编制组，明确了标准编制工作的机制、计划、时间安排和任务分工。 参编单位为北京建筑大学、南开大学、上海康恒环境股份有限公司、北京师范大学、华北水利水电大学、中国科学院生态环境研究中心、大地益源环境修复有限公司、中国石油集团安全环保技术研究院有限公司。

2021年3月至2022年10月，编制组分别调研了国内外有机污染场地地下水原位生物修复缓释药剂应用相关制度、研究进展及相关试验或工程案例，系统梳理了我国已颁布实施的相关法规和导则规范，在此基础上，结合编制组前期研发与修复工程经验，总结形成生物刺激缓释药剂的施用方法。

2022年11月−2023年7月，编制组多次召开研讨会，根据已有研究成果，充分借鉴国内外已发布的相关药剂施用文献及案例，组织编写了《有机污染场地地下水原位生物修复技术规范 生物刺激缓释药剂施用》（草稿）。

2023 年8月−10月，根据《关于开展中国环境科学学会团体标准申报工作的通知》的相关要求，经形式审查、专家论证质询等工作程序， 编制组起草了本标准初稿并经中国环境科学学会审议正式立项。

2023年10月−2024年1月，编制组多次召开研讨会，重点针对专家建议进行了进一步完善与更改，编制完成了《有机污染场地地下水原位生物修复技术规范 生物刺激缓释药剂施用》（征求意见稿）的草稿。

2024年2月，中国环境科学学会组织召开《有机污染场地地下水原位生物修复技术规范 生物刺激缓释药剂调配》团体标准征求意见稿技术审查会，会后编制组开展充分讨论，根据专家意见进一步修改完善，形成征求意见稿。

二、编制背景

（一）标准现行基础

随着石油开采、石油化工、炼焦炼化和机械制造等重点行业的发展，有机污染物以多种途径进入土壤和地下水环境中，由于地下水污染具有隐蔽性、复杂性、难恢复性等特点，导致场地或区域地下水有机污染问题严峻，尤以石油烃（C10-C40）、挥发性氯代烃(Volatile chlorinated hydrocarbons, VCHs)和多环芳烃（Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs）等典型有机污染较为普遍和严重，且往往具有“三致”效应，给生态环境和人类健康带来潜在风险和危害，迫切需要修复有机污染场地地下水。

对于有机污染场地地下水，传统原位修复技术有原位化学氧化还原、地下水曝气、表面活性剂淋洗等，在修复周期内，能够有效去除有机污染物，但由于有机污染物往往以非水相液体（Nonaqueous phase liquids, NAPLs)形式存在于地下水中，与水混溶性差、污染地下水后易分散在岩性介质微区和被岩性介质吸附，在短周期修复治理后，污染物往往持续不断释放到地下水中，出现污染物含量反弹、污染羽流难以控制等问题，需要较长时间的修复周期才能解决，增加工程成本；相较于物理、化学修复技术，原位生物技术是解决地下水石油烃、氯代烃和多环芳烃等典型有机污染最具远景的一种原位修复技术。由于受到地下水污染隐蔽性、水文地质条件复杂性、地下水环境的特殊性（如：低温、缺氧/厌氧、寡营养、生物量少）等的影响，将微生物应用于有机污染场地地下水修复时存在效率

低、修复周期长等瓶颈问题，探索经济、高效、可持续的原位生物修复技术是有机污染场地地下水原位修复技术研究和应用的重要方向。

近年来，可控缓释技术在地下水污染修复领域引起了广泛关注，因其有望解决原位地下水修复的长期有效性问题。许多学者通过采取特定措施改变试剂与材料结合方式，以达到控制试剂的释放速率，使其在体系内维持一定有效浓度，提高试剂利用率，解决实际污染修复工程需求。目前，国内外关于原位修复中低浓度石油烃、多环芳烃污染地下水缓释药剂研发已有有释氧剂（CaO_2、MgO_2、$Na_2CO_3 \cdot H_2O_2$等）、释碳剂（乳化油、生物炭及缓释材料（硬脂酸、海藻酸盐、聚乙烯醇、石蜡等）包覆或负载含碳底物等）、缓冲pH值（磷酸、柠檬酸和硫酸铵等）、协同复合药剂（海藻酸盐复合营养基质生物刺激缓释药剂、壳聚糖基复合营养缓释药剂、秸秆炭复合营养基质等），对于中低浓度总石油烃和多环芳烃污染地下水降解效果在1个月左右，达到30%-60%左右，在3个月以上去除效率在70%以上，关于VCHs污染地下水缓释药剂有还原协同生物作用药剂和直接生物刺激剂缓释药剂，如EHC、EOS®、EVO®、生物质基复合营养缓释药剂等，其中采用EHC氧化还原药剂的示范工程和工程应用在国内外有报道，2个月左右时，降解效果在40%左右，场地不同效果差异性明显。随着有机污染场地地下水生态修复治理中生物刺激修复技术研究和应用逐渐走入实际场地修复和风险管控，迫切需要结合生物刺激缓释释药剂作用特点，在缓释药剂施用于实际场地污染地下水修复与风险管控时，对其施用过程的总体要求、场地生境条件、缓释药剂的选择、施用系统设计、过程要求、监测与管理等进行规范，结合目前缺少生物刺激缓释药剂应用于有机污染场地地下水原位生物修复相关技术规范的实际情况，亟需有机污染场地地下水原位刺激生物修复缓释药剂施用技术规范出台。

本文件的制定，符合新的环境标准体系要求，有利于真正规范和进一步推进我国场地修复技术工作，有利于突破污染地下水再利用发展的环境制约，有利于对污染地下水的有效治理和监督管理，可实现经济、社会和环境效益的“三同时”，同时保证了政府管理的规范化及科学化。

（二）课题研究基础

依托课题研究，开展缓释修复药剂与原位生物修复技术的关键科学理论与技术研究，为有机污染场地地下水原位生物修复技术施用的生物刺激缓释药剂调配总体要求和方法内容提供科学依据和关键数据支撑。

1、识别了中低浓度典型有机污染场地地下水污染物种类类型、水文地质生境条件与土著微生物作用关系。本课题基于典型有机污染场地地下水生境环境特性，运用环境水文地质调查监测和微生物 16S rRNA 扩增子测序方法，结合水文地质分析方法、水环境化学因子分析方法和生物信息统计方法，联合识别了中低浓度典型有机污染场地地下水生境条件与土著微生物作用关系，分析了中低浓度典型有机污染场地生境环境条件，确定了典型有机污染物类别和种类、证明了存在土著功能微生物菌群与协同作用土著微生物，识别了生境条件与土著微生物内在作用关系。在跟踪我国典型有机污染工业区污染现状基础上，重点针对我国华东、华南、西北和东北等典型工业地区有机污染场地，总结分析了污染场地前期调查资料，进行了现场踏勘和监测点位布设与样品采集分析，对典型中低浓度有机污染场地地下水污染物种类类型、水文地质生境条件与土著微生物作用关系等进行了识别。

2、创新性的合成了降解地下水中典型有机污染物的生物质基调控型营养基质缓释药剂，系统揭示了其在地下水中的缓释刺激生物降解效应和原位缓释增强作用机制。在中低浓度典型有机污染场地地下水污染物种类类型、水文地质生境条件与土著微生物作用关系识别基础上，进一步采集东北石油类污染场地地下水、华南地区某工业污染场地地下水、华东地区某工业污染场地地下水作为实验水源，以四类中低浓度典型有机污染场地地下水中石油烃、苯系物+萘、PAHs（蒽、芘）、VCHs（二氯乙烯、二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷）为降解对象，针对地下水缺氧/厌氧、寡营养、相对低温的环境特点，结合场地水文地质条件，以靶向刺激地下水中兼性土著微生物降解效应为目标，采用可降解的纳米生物质材料为缓释骨架，结合 DFT（密度泛函理论）分子模拟和自组装包覆/负载合成方法（乳化交联法、超声波辅助沉降法、负载法等），进行了系统的生物质基调控型营养基质缓释药剂研发，获得了 5 种具有刺激土著微生物降解效应的生物质基缓释骨架材料的调控型营养基质缓释药剂，均具有绿色环保可降解、与污染物分散状态同步、营养成分易于微生物摄取、稳定性好、缓释可控、时效性长等特点。

5 种缓释药剂分别为降解石油烃包覆型壳聚糖基缓释药剂 YZ-1、降解芳香烃包覆型海藻酸盐-壳聚糖基缓释药剂 SA-H-CS、降解 PAHs 秸秆颗粒负载型缓释药剂、降解 VCHs 包覆型淀粉基缓释药剂 YZ-2 和醋糟缓释药剂，确定了有效营养基质成分、缓释药剂制备合成条件（以低成本、缓释药剂核壳比/负载率、缓释药剂粒径微观稳定性、与污染物分散状态同步、缓释时效性长为准）、缓释规律/模型与缓释生物指示物和水理影响因素等。

3、靶向揭示了其在地下水中的缓释刺激生物降解效应和原位缓释增强作用机制。结合小试试验，从水文地质、生物地球化学、分子生物学等多角度，利用微观检测和数理统计及模拟方法等，多角度阐明了生物指示物和指示生物与生物质基缓释药剂、石油烃含量削减、地下水系统的水岩界面等的响应特性，揭示了生物质基缓释药剂在污染地下水中缓释迁移与增强生物作用的内在关系。

4、运用可视化迁移转化三维模型，计算和预测了生物质基缓释修复药剂在典型中低浓度有机地下水中的的缓释行为和通量。基于生物刺激和缓/控释技术原理，运用 COMSOL 软件构建了地下水中污染物在缓释药剂刺激下迁移转化的三维模型，并将该模型应用到有机污染场地中，分析并预测其在地下水中的动态规律以及基于缓释药剂生物刺激下有机污染物的降解效率，针对存在的问题，目前正在进行不同注入情景下的缓释行为和通量计算。

5、在污染场地地下水现场示范验证，通过第三方检测公司定期采样监测，验证了自主研发的生物质基缓释药剂能够快速刺激地下水中土著微生物，在 9 个月期监测内，场地地下水中典型污染物含量一直处于地下水质量标准(GB-T-14848-2017) III限值内，并且能够有效改善水质污染状况，自主研发缓释药剂一直发挥长效生物刺激修复作用。通过修复运行监测半年后的地下水土著功能菌代谢路径，发现生物质基缓释药剂投加到场地地下水中，提高了土著微生物群落系统的无机电子供/受体转换能力，增强了土著微生物菌属间的共代谢作用，其代谢通路特性，从分子生物学角度证明了氯代烃能够长期有效的被脱氯菌和相关协作菌属共同作用，其规律与室内静/动态实验结果相似，验证了自主研发缓释药剂原位修复有机污染场地地下水技术体系的科学性，确定了自主研发的生物质基缓释药剂的长周期作用效能和适于应用在地下水缺氧/厌氧环境特性。

6、生物质基缓释修复药剂在生物刺激修复中低浓度有机污染场地地下水中

的应用效益潜力评价。对市售缓释药剂及实验室研发缓释药剂进行整理与分析，选取了乳化油类缓释药剂 EVO、nEVO、EPS 等比标药剂，重点开展了针对氯代烃、石油烃及多环芳烃的自主研发生物质基缓释药剂与现有生物刺激修复药剂及氧化/还原协同药剂等传统药剂进行动态对比实验，进行了多种药剂室内实验，结合数值模拟和场地应用等，采集了自主研发缓释药剂与现有缓释药剂在药剂的性能、经济性及社会影响性等多方面指标进行了包括药剂稳定性、制备成本、缓释时长、降解率等共 16 项指标进行整理分析，利用已构建的缓释药剂评价体系，对自主研发的淀粉、海藻酸钠及壳聚糖缓释药剂与现有的典型生物刺激修复药剂进行对比评价，根据分析结果初步得出自研发缓释药剂均有较高的有机污染场地地下水原位生物修复的潜力，并优于现有的典型修复药剂。

三、国内外研究现状

（一）国内外相关标准现状

目前与本技术相关的技术规范未见报道。

（二） 同类工程现状调研

1. 技术应用概述

缓释药剂生物修复技术是一种新型的、绿色环保且具有广泛应用前景的地下水修复技术，针对中低浓度有机污染（如石油烃、多环芳烃、氯代烃等）地下水，实施过程为根据地下水环境特点，根据工程周期要求，制定原位注入方案，将缓释药剂原位注入到地下水污染区域，刺激土著微生物以降解地下水中的有机污染物。

（1）技术原理

缓释药剂生物修复技术的工作原理：将药剂注入有机污染场地地下水中，药剂中的营养物质可以促进土著微生物生长繁殖，缓释药剂中含有的有效成分可以有效改善地下水文条件、为微生物提供电子供体，从而刺激地下水中的微生物将目标污染物降解为水和二氧化碳。由于药剂可以缓慢释放活性底物，可以延长药剂使用寿命，减少修复药剂的施用次数，进而解决修复反弹问题，实现污染羽的长效控制与修复。

生物刺激缓释药剂主要包含缓释氧药剂、缓释碳药剂（释碳剂）和缓释多种成分药剂。

释氧剂通过缓慢向地下水中释放氧气，为微生物好氧降解污染物的过程提供氧气，而释碳剂通过缓慢释放碳源、提供电子供体等，协助微生物对污染物的去除，常见的有CaO_2、MgO_2、$Na_2S_2O_8$等，通常用于改变缺氧/厌氧地下水环境降解多环芳烃、石油烃类污染物。

释碳剂通过向地下水中释放微生物降解有机污染物需要的辅助碳源，刺激强化功能微生物降解有机污染物，常见用于氯代烃类有机污染物的缺氧/厌氧生物修复。

缓释多种成分药剂通过向地下水中释放微生物降解有机污染物需要的多种反应物质组分，刺激强化功能微生物降解有机污染物，主要成分包括无机盐、碳源、微量元素、维生素等物质，综合调控微生物降解有机污染物能力强，有利于有机污染场地地下水高效修复，根据有效成分不同，施用于不同类型有机污染场地地下水。

（2）技术流程

缓释药剂修复技术修复污染地下水的工艺流程如图1所示，包括：1）对污染场地水文地质等特征参数进行收集； 2）选择修复缓释药剂并设计药剂原位直推式注入系统； 3）对该系统进行调试后启用，运行过程中定期监测修复情况并对系统进行维护，直到修复结束。

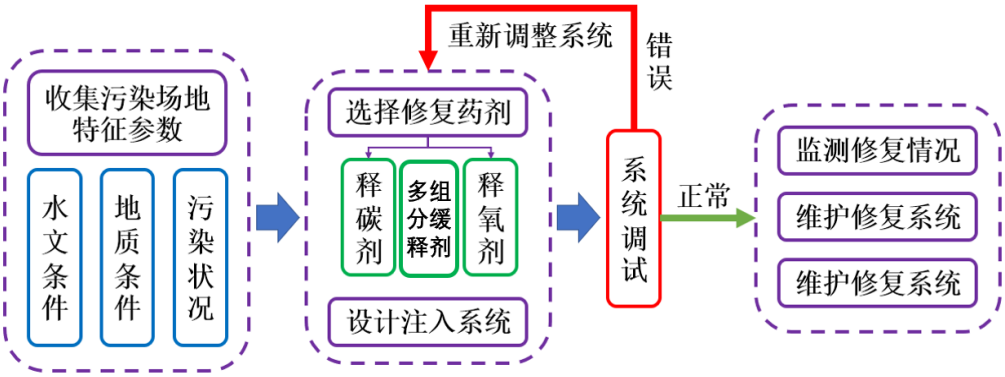

图 1 生物刺激缓释药剂修复污染地下水工艺流程图

2. 技术应用现状

（1）应用进展

地下水缓释药剂生物修复技术在全球范围内有着广泛的应用案例。表1整理了部分市售原位生物修复缓释药剂的修复工程案例，其中氯代烃污染场地以投加乳化油类释碳剂与生物营养药剂的厌氧修复为主，石油烃与多环芳烃则投加释氧剂、以强化好氧生物修复与化学氧化协同作用为主。

（2）工程案例

美国的新泽西州东奥兰治地区某化工厂旧址受到氯代烃污染，Provectus®公司在向污染场地投加了包含零价铁、有机养分与无机盐等物质的缓释药剂Provect-IR后，在修复的第12个月时三氯乙烯已经基本得到去除，产生的二氯乙烯与氯乙烯副产物于26个月后基本被去除。太平洋西北部某地区的地下水受到严重的氯代烃溶剂污染，水中三氯乙烯浓度为100 mg/L，土壤中三氯乙烯质量为1960 mg/kg。该受污染场地的修复由SiREM®公司与GSI Water Solutions合作，通过投加了某种释碳剂与生物菌剂KB-1进行协同处理，在2005年至2008年的三年当中将核心污染区的地下水三氯乙烯浓度降低至约2 μg/L，土壤中三氯乙烯质量降低至0.0027 mg/kg。

某些受污染场所有着不适宜微生物生长繁殖的条件。例如美国北卡罗来纳州某一受到氯代烃污染的地下水，其环境pH约为3.5导致生物活性低。污染物四氯乙烯浓度约为110000 μg/L，三氯乙烯浓度约为22000 μg/L。EOS®公司在对污染场地进行修复时采取投加pH缓冲剂CoBupH™，并在pH稳定于6.5左右后投加生物菌剂BAC-9与乳化油EOS®Pro，保证了微生物的活性。经过大约2年的持续处理后四氯乙烯浓度降低至1000 μg/L，三氯乙烯浓度从降至10000 μg/L。

实验室中研发的各类强化生物修复药剂均依附于实际工程，而实验室模拟得出的数据通常会因实际场地情况而发生变化。选择应用适宜的修复药剂能够获得更好的修复效果，降低修复成本。厌氧修复石油烃与多环芳烃污染物在实验室小试中具有较好的可行性，然而在实际工程中仍以好氧修复为主。而较少使用厌氧

修复技术。强化微生物修复中使用的释氧剂通常以过氧化钙为释氧材料，少部分使用以纳米零价铁为主的厌氧修复营养药剂或缓释药剂。工程中依照场地实际情况添加修复微生物与生物营养药剂，但与修复公司主要经营方向与产品类别相关联。

表1列举了国际上部分修复公司提供的相关修复案例，能够整理出两种不同研发方向的公司，即以生物菌剂与缓释药剂为主的两类修复公司。以生物菌剂为主要经营方向的修复企业，如SiREMSI®、Delta®等公司，其公司产品线以生物菌剂及其配套生物营养药剂为主，仅在部分环境需求情况下与其他修复公司合作，投加缓释药剂。生产缓释药剂的公司以厌氧修复用缓释药剂为主，其种类较多且配方复杂，多用于修复以卤代烃等有机污染物为主的污染场地。受到石油烃、多环芳烃类有机污染场地通常使用以过氧化钙为核心成分的释氧剂，进行好氧生物修复，少部分使用过硫酸钠、过碳酸钠与纳米零价铁，以原位化学氧化或原位化还原为主的修复手段进行修复。

表 1 市售缓释药剂修复案例

修复公司	主要修复药剂	药剂类别	污染场地地区	修复技术	主要污染物	降解前浓度	降解后浓度	去除效率	项目年份	修复跨度
Long Tech	未知	未知	中国东北某油泥污染修复工程	ISB	石油烃	60000 mg/kg TPH	<10000 mg/kg TPH	~80%	——	1 月
Provectus	EZVI、ZVI、Provect-IR 共 6435 加仑	生物营养剂	美国新泽西州东奥兰治	ISCR+ISB	TCE、cis-1,2,DCE 与 VC	99.1 mg/L TCE	<5.3 μg/L TCE	96%~58%	2015 年	26 月
Provectus	Provect-IR 共 6000 lbs	生物营养	美国新泽西州	ISCR+ISB	PCE、TCE、cis-1,2,DCE	1800 μg/L DCE	100 μg/L DCE	99.3%~90.0%	2015 年	5 月

		剂	大洋城		与 VC	920 μg/L PCE 450 μg/L TCE	6.1 μg/L PCE 11 μg/L TCE			
Provectus	Provect-OX® 共 13,300 lbs	缓释氧剂	新泽西州麦迪逊地区	ISCO+ISB	LNAPL、BTEX 与 TMB	15.58 mg/L BTEX; 5670μg/L TMB	256.06 μg/L BTEX; 56.6 μg/L TMB	99.9%~68.8%	2019 年	2 年
SiREM	KB-1、缓释氢剂	生物菌剂、缓释药剂	太平洋西北部	ISB	TCE	1960 mg/kg 土壤 1,00 mg/L 地下水	0.0027 mg/kg 土壤 2 μg/L 地下水	95%	2005 年	2 年
SiREM	KB-1 2000L、缓释氢剂 270kg	生物菌剂、缓释药剂	美国俄勒冈州波特兰	ISB	TCE、cis-1,2,DCE	592 mg/L TCE 90 mg/L DCE	<5 μg/L	98%	——	6 月

EOS	CoBupH™、EOS®Pro 、BAC-9	pH 调节、乳化油、生物菌剂	美国北卡罗来纳州	ISB	PCE、TCE、1,1,1-TCA	110000 μg/L PCE 22000 μg/L PCE 37000 μg/L TCA	1000 μg/L PCE 10000 μg/L PCE	99.1%~54.5%	2004 年	2 年
EOS	CoBupH™、EOS®Pro	pH 调节、乳化油	美国查尔斯顿海军武器站	ISB	TCE	——	5 μg/L 地下水 53 μg/kg 土壤	99%	2013 年	41 月
Regenesis	RegenOx® 110 吨、ORC-Advanced® 53 吨、PetroFix® 56 吨	缓释氧剂	瑞典哈加隆德火车站地区	ISCO+ISB	总石油烃 C12-C15	注射 4 月后约 35 mg/L	总石油烃低于 1 mg/L	99%	——	11 月
Delta	100 加仑	生物	美国休	ISB	TCE	10000 μg/L	——	>99%	201	1 年

remediation	BioLogix CL®	菌剂	斯顿			TCE			0 年	
Delta remediation	BioLogix	生物菌剂	加拿大斯泰特勒郡	ISB	BTEX	5.135 mg/L	<1 mg/L	97%	2017 年	30 天
Delta remediation	500L BioLogix、释氧剂	生物菌剂、缓释氧剂	美国圣巴巴拉市	ISB	石油烃	8500 μg/L TPH 1026 μg/L BTEX	<50 μg/L TPH <5 μg/L BTEX	99.4%	2008 年	1 年

四、编制原则

科学性原则：生物刺激缓释药剂的施用是有机污染场地地下水原位生物修复技术的核心环节。施用环节如缓释药剂筛选、工程建设与运行管理直接影响有机地下水的修复效能。为保证标准制定的科学性，本标准的编制过程严格遵守我国相关法律、法规和标准，施用设计充分吸纳国内外的实践经验和研究成果，结合实际场地药剂施用的具体情况确定。

可操作性原则：缓释药剂施用到低温、缺氧/厌氧、寡营养、微生物量少的典型有机污染场地地下水生境，发挥刺激土著功能微生物作用时，同时还受到非均质性、各向异性、时空变异性的水文地质条件和流场环境条件影响。本标准详细阐述了：（1）识别典型有机污染场地地下水生境条件特性与生物刺激缓释药剂的响应关系，确定生物刺激缓释药剂的主要生境要素；（2）阐明生物刺激缓释药剂在地下水中的缓释迁移规律与增强作用机制，确定其在地下水中的迁移行为和缓释通量的内在关系；（3）比选缓释药剂施用过程关键工艺模式和流程研究，建立地下水原位生物修复缓释药剂修复典型有机污染场地地下水的调控技术。通过对以上内容补充，为缓释药剂实际应用管理和规范实施过程提供了可操作性强的技术支撑。

衔接性原则：同时编制的《有机污染场地地下水原位生物修复技术规范 生物刺激缓释药剂调配》与本标准系统性衔接，符合国家对地下水修复生物药剂等产品的要求，基于典型有机污染场地地下水生境条件分析、缓释药剂有效成分识别、缓释药剂设计与合成、缓释药剂配方调配、缓释药剂在地下水中的缓释迁移行为、增强调控机制、场地实际应用等方面的研究与经验，指导易降解有机污染物污染地下水的修复工程。

五、主要技术内容及说明

（一）适用范围

规定本文件的主要内容、适用主体与对象，明确文件对有机污染场地地下水原位生物修复缓释药剂修复工程全过程的技术指导作用。

（二）规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 5749	生活饮用水卫生标准
GB/T 14848	地下水质量标准
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 25.5	污染地块风险管控与土壤修复效果评估技术导则
HJ 25.6	污染地块地下水修复和风险管控技术导则
HJ164	地下水环境监测技术规范
HJ 478	水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法
HJ 620	水质 挥发性卤代烃的测定 顶空气相色谱法
HJ 682	建设用地土壤污染风险管控和修复术语
HJ 894	水质 可萃取性石油烃（C_{10}-C_{40}）的测定 气相色谱法
HJ 970	水质 石油类的测定紫外分光光度法
HJ 1019	地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则
T/GIA 003	污染地下水原位注入修复技术指南

（三）术语和定义

文件在直接引用《建设用地土壤污染风险管控和修复术语》（HJ 682-2019）相关术语的基础上，补充与本文件相关的定义，便于文件条文的理解。

1. 地下水生境条件 groundwater habitat conditions

结合地下水中微生物赋存特征和生长代谢特性，本文件将其定义为“地下水中微生物生长代谢所处的环境条件，包括物理、化学和生物等环境要素。”

2. 目标污染物 target contaminant

基于地下水中需要关注的污染物特性，本文件将其定义为“在地块环境中其数量或浓度已达到对生态系统和人体健康具有实际或潜在不利影响的，需要进行修复的关注污染物。”[来源：HJ 682-2019，2.2.2]

3. 原位生物修复 in-situ bioremediation

结合地下水土环境中发挥作用的生物主要为微生物，实际修复时采用微生物、非生物药剂，本文件将其定义为“不移动污染的土壤或地下水，直接在地块发生污染的位置进行生物修复，使得土壤或地下水中的目标污染物含量削减或去除。”[来源：HJ 682-2019，2.2.2 、2.5.3和2.5.17，有修改]

4. 修复目标 target for remediation

致力于采取措施来改善地下水污染的状况，本文件将其定义为“由地下水污染状况调查及风险评估确定的关注污染物，对人体健康与生态受体不产生直接或潜在危害，或不具有环境风险的污染修复终点。”[来源：HJ 682-2019，2.2.2，有修改]

5. 营养基质　nutrient matrix

基于微生物降解有机污染物需要的营养物质、电子受体/电子供体、生长因子、辅助代谢物质等，考虑地下水生态安全性，本文件将其定义为“营养基质主要用于提供或强化微生物生理机能、生长代谢、降解污染物所需的基础营养物质、电子受体/电子供体、生长因子、辅助代谢物质等，如无机盐、碳氮磷源、微量元素、维生素等物质，能够参与微生物降解有机污染物的基础代谢和系列反应。”

6. 生物刺激剂　biostimulant

参考农业领域和生物刺激修复技术含义，考虑地下水生态安全性，考虑使用可降解药剂材料，本文件将其定义为“能够强化或有益于微生物的生理机能、营养吸收、非生物胁迫抵抗力或去除污染物的药剂，药剂成分为单一或复合的营养基质成分，来源具有生态安全性。”

7. 缓释药剂　sustained-release agent

结合缓释材料性能含义，本文件将其定义为“能够缓慢释放有效药物成分的制剂，与不具有缓释功能的药剂相比，减少了给药频率和显著增加了药剂作用时间。”

8. 生物刺激缓释药剂　slow-releasing biostimulant

参考原位生物修复技术概念和含义，结合“术语 生物刺激剂 缓释药剂”特点，本文件将其定义为“具有缓释功能的生物刺激剂。”

（四）总体要求

本文件限定了原位生物修复的目标污染物为石地下水中典型污染物：石油烃、多环芳烃和挥发性氯代烃。以科学性、可行性、经济性与安全性原则为核心，综合考虑污染地下水所在的特性、修复目标、方法、效果与影响等因素，建立科学、可行、安全、经济的修复方案。工作内容包含场地生境条件调查（水文地质特征参数、地下水理化指标、地下水生物指标、污染特征参数、生物降解特征参数、

场地周围敏感区域）、生物刺激缓释药剂调配与制备（药剂选择、配方调配、性能检测、小试和中试）、生物刺激缓释药剂施用（施用方案设计、注入工艺与参数选择、场地井群建设与调试、修复监测运行与评估）、药剂施用方案修正和工艺调整、施用后监测与监测、评估与工程关闭等步骤。药剂施用方案应在修复工程开展前制定出来。根据污染地块现有资料与实地考察结果，定向设计合成缓释药剂后进行场地模拟实验，并根据实际应用的情况，应用于实际工程当中并针对周期进行调整直至修复完成。药剂的选择与施用应遵循环境友好、安全长效、成本低、因地制宜与可行性原则。施用（注入）方式与方法应用根据原位生物修复工程模式和工艺要求进行选择。药剂施用过程应采取必要的二次污染防治措施，不产生二次污染。生物刺激缓释药剂选择和效果验证，应参考“有机污染场地地下水原位生物修复技术规范 生物刺激缓释药剂调配”规定。

（五）场地生境条件

对污染场地特征参数收集，主要是为了制定适宜的修复方案，合理设计原位注入系统，达到最佳的修复效果，并减少资源浪费。需要收集的场地特征参数包括水文地质特征参数、地下水物理化学性质、地下水生物指标、污染特征参数、生物降解特征参数和场地周围环境敏感区域。

1. 水文地质特征参数

地质特征参数主要包括地形地貌、地层岩性，还需要根据场地底层情况对地层的地质构造和岩层胶结程度、产状及结构和节理进行数据收集。水文特征参数主要包括包气带、含水层以及隔水层的岩性、厚度、渗透性和每层特有的特征数据，还包括地下水埋深、流向，流速等，除此之外还可根据场地地层情况收集地下水和降雨的特征参数。

2. 地下水理化指标

地下水物理化学性质包括指示环境指标（水温、pH值、氧化还原电位、溶解氧浓度等）及指示水质指标（TDS、K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、CO_3^{2-}、HCO_3^-、Cl-、SO_4^{2-}、氮磷等）。

3. 地下水生物指标

地下水生物指标主要包括菌群组成、生物量、酶活性等。

4. 污染物指标

污染特征参数包括污染源（生活污染源、工业污染源、农业污染源和采矿污染源）、污染物类型及特征、污染途径和污染状况等几个方面。污染物类型和目标污染物根据污染地块调查结果和修复工程前期地下水采样调查进行分析，判断目标污染物是否超标时，可以参照GB/T 14848GB，当目标污染物不在GB/T 14848GB规定中时，可以参考GB5749-2022、环办土壤函〔2019〕770号、沪环土〔2020〕等。对于污染范围，可根据污染地块调查结果和修复工程前期地下水采样调查进行判断。

5. 生物降解特征参数

生物降解特征参数主要包括参与降解反应的电子受体/供体、环境要素和降解产物等。

6. 地块周围环境敏感区域

场地周围环境敏感区域包括敏感人群、地表水、周边水源地、周边浅层地下水等敏感区域的分布及特征。

（六）药剂施用设计

1. 施用流程和系统构成

（1）药剂施用流程

包括生物刺激缓释药剂选择与制备、药剂注入工艺和注入系统设计、运行监测与效果评估、二次污染防范措施，药剂施用流程及注入系统设计如图2和图3所示。

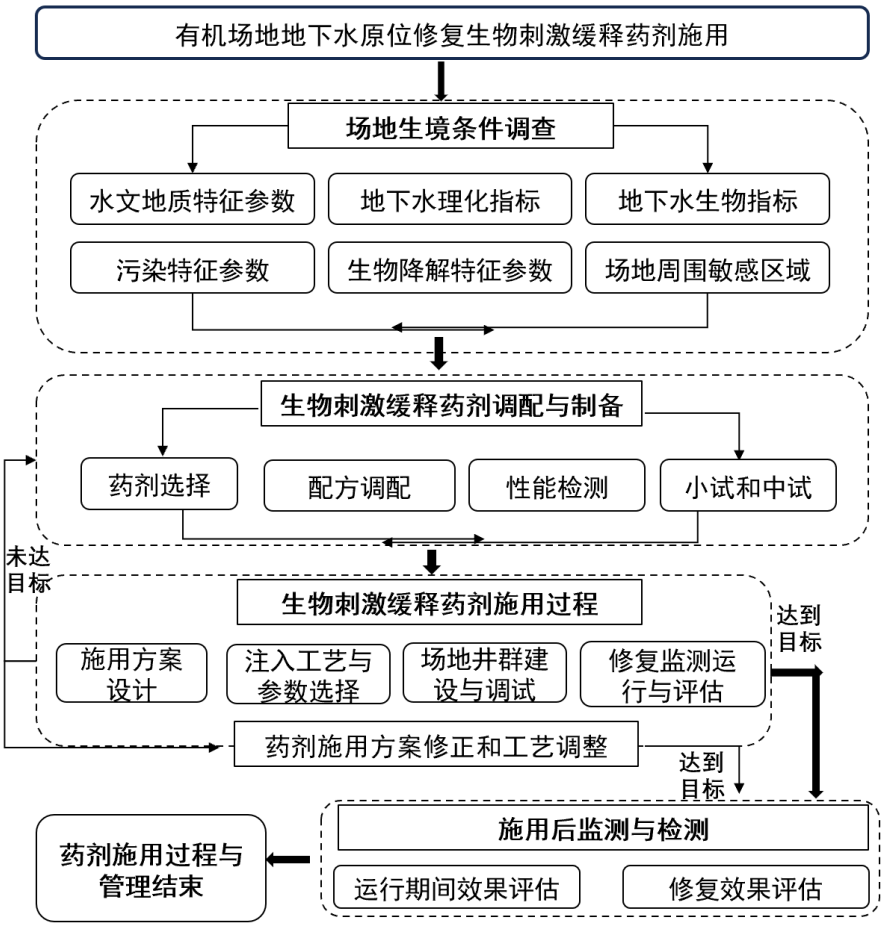

图2 生物刺激缓释药剂原位注入施用流程

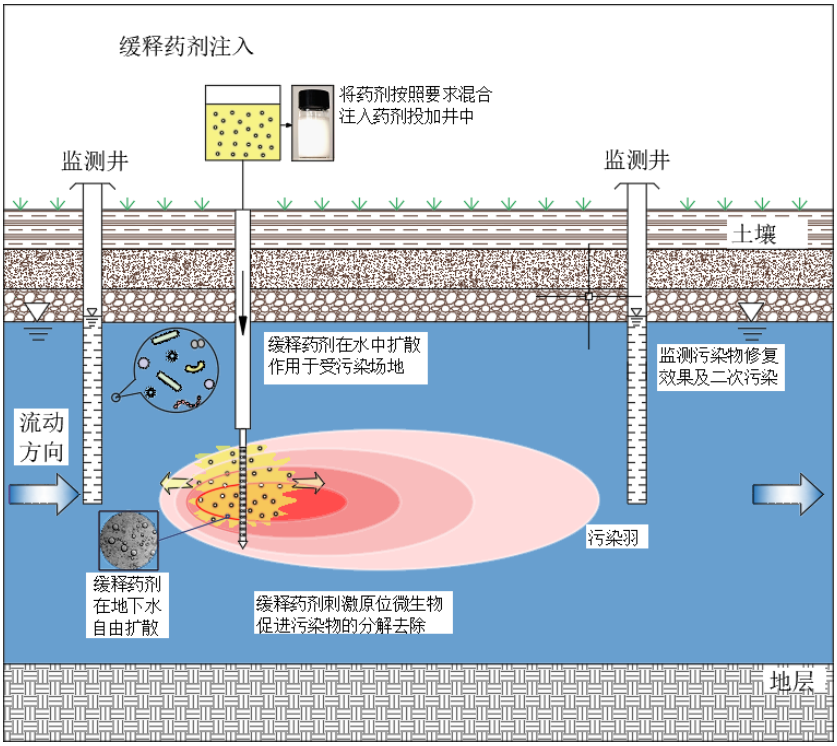

图3 生物刺激缓释药剂注入系统设计

（2）生物刺激缓释药剂调配与制备

参照药剂选择参照“有机污染场地地下水原位生物修复技术规范 生物刺激缓释药剂调配”规定，选择生物刺激缓释药剂的类型、种类和配方，通过小试和中试试验进行评估和确定药剂配方和用量。

缓释碳类药剂能通过提供碳源和电子供体刺激微生物生长，增加其酶活性，进而增强其对污染物的生物降解效果。缓释营养基质类药剂应用范围较广，能够应用于大多数污染场所，是目前强化生物原位修复药剂的主要研究方向，已成为强化微生物原位修复不可缺少的一部分。主要缓释营养碳源、缓释复合营养物质以及掺杂改变地下水氧化还原环境和pH值组分等的营养基质缓释药剂。

可通过控制核壳结构和类型，以及调配缓释药剂粒径（10 nm~5 cm不等），根据不同地下水渗透性能，调控其缓释性能。

表2为目前归纳整理的不同实验室研发及市售缓释药剂的种类及其目标污染物，其中释氧剂多以固体颗粒或固体粉末形式而释碳剂多以液体形式存在。不同药剂拥有不同的目标污染物。。

表2 缓释药剂大致特征及目标污染物

缓释药剂名称	药剂种类	目标污染物	来源	形态
Al-ORABs	缓释氧剂	1,4-二恶烷	研发	固体颗粒
Biochar-ORB	缓释氧剂	苯系物	研发	固体颗粒
Encap-ORB	缓释氧剂	苯系物	研发	固体颗粒
CaO_2	缓释氧剂	多环芳烃	研发	固体粉末
Encaosuled MgO_2	缓释氧剂	石油类、多环芳烃	研发	固体颗粒
Nano CaO_2	缓释氧剂	苯系物	研发	固体粉末
EOx®	缓释氧剂	石油类、多环芳烃、氯乙烯	市售	固体粉末
ORC®	缓释氧剂	石油类、多环芳烃、氯代烃	市售	固体粉末
Provectus ORS®	缓释氧剂	石油类、多环芳烃、氯代烃	市售	固体粉末

CPO®	缓释氧剂	石油类、多环芳	市售	固体粉末
EVO-$Mg(OH)_2$	缓释碳剂	三氯乙烯	研发	液体
EPS	缓释碳剂	石油烃	研发	液体
SPRS	缓释碳剂	三氯乙烯、二氯乙烯	研发	液体
PS	缓释碳剂	三氯乙烯	研发	液体
LECS	缓释碳剂	四氯乙烯、三氯乙烯	研发	液体
XG-EZVI	缓释碳剂	硝基苯	研发	液体
玉米芯粉	缓释碳剂	三氯乙烯	研发	固体粉末
花生壳粉	缓释碳剂	三氯乙烯	研发	固体粉末
小麦秸秆粉	缓释碳剂	三氯乙烯	研发	固体粉末
ST-1	缓释碳剂	氯乙烯	研发	固体粉末
SA-1	缓释碳剂	多环芳烃	研发	固体粉末
CS-1	缓释碳剂	石油烃	研发	固体粉末
EOS PRO®	缓释碳剂	氯乙烯、硝酸盐	市售	液体
HRC®	缓释碳剂	氯乙烯、硝酸盐	市售	液体
Provect-ERD™	缓释碳剂	氯乙烯、硝酸盐	市售	液体
SRS®-SD	缓释碳剂	氯乙烯、硝酸盐	市售	液体

（3）药剂注入工艺和注入系统

根据各个原位注入修复技术注入药剂的分类及其适用污染物情况，并结合考虑注入药剂施用效果与场地特征参数之间的联系，修复前应根据场地特征、目标污染物、修复效果、修复成本等方面对注入药剂进行筛选和分析，确定最优注入药剂。药剂注入工艺和注入系统应根据场地工况、地下水生境条件、修复规模和周期确定，可选择原位注入井注入、原位直推式注入、高压旋喷式注入等。

（4）注入井群和监测井群建设

参照T/GIA 003，根据场地工况、地下水生境条件、修复规模和周期，进行原位注入井注入、原位直推式注入、高压旋喷式注入等注入工艺类型和参数选择，建设注入井群和监测井群。

有机污染场地地下水原位生物修复缓释药剂采用原位注入到污染地下水中，注入点更灵活，但不适用于地下岩石较多或管路较复杂的区域，注入完成后需回填。

原位直推式注入系统由药剂制备/储存系统、直推式注入系统、监测系统等组成。其中直推式注入系统包括直推式注入设备、药剂注入泵、药剂搅拌设备、流量计、压力表等。

药剂注入前需要充分考虑场地条件、污染程度和修复目标，并通过试验确定和优化设计参数，明确注入点的有效影响半径等作为实施依据，关键技术参数包括投加点布设、注入方式及深度、注入次序、注入流量/压力设计。

为了使药剂均匀分布于污染场地，需要确定影响半径和注入点位间距，完成投加点的合理布设。药剂注入方式需搭配注入设备及压力启动式注入探头分层注入，一般注入深度到与污染区同样深度或更深，通常从污染物的下梯度向上梯度方向依次注入，且考虑到土壤特性，可以适当增大或减小注入流量/压力来增强药剂的扩散或避免对岩土层的破坏。为了提高注入效率并节省成本，药剂注入前需要根据地形条件、工期要求、注入要求等不同条件选择最合适的直推式注入设备。原位直推式注入设备依靠推进器将药剂注入目标区域。大型项目中修复药剂可以通过多台直推设备分流并以相同的压力注入地下，流量计、压力表可以用于调控和监测药剂注入系统运行状态，因此要求每一条注药线至少要有1个压力表和1个流量计。根据场地规模和污染特征，需要在地下水污染羽下游合理布置监测井，保证实时监控修复效率。

（5）运行监测与效果评估方案

运行监测与效果评估方案包括监测频率与监测指标、效果分析与施用方案优化、运行过程管理和二次污染防范等，地下水监测应符合HJ164、HJ 25.2的规定，修复与风险管控应符合HJ 25.6的规定，修复效果评估应符合HJ25.5的规定。

（6）二次污染方法措施

制定应急预案，避免对污染修复范围外环境造成二次污染，应符合 HJ 25.6 的规定。

2. 辅助药剂

设计根据修复特定需求，在药剂配方调配与制备及药剂施用前或施用过程中，根据辅助药剂作用，选择使用辅助药剂，提升目标污染物的降解效率。辅助药剂包含功能菌剂情况时，菌剂环境安全评价应符合 HJ/T415 的规定。

（七）缓释药剂施用技术要求

1. 地下水环境条件

当地下水中pH值<5.0 或>10.0时，注意地下水中土著微生物活性和含量，根据情况在加入缓释药剂之前或配方调剂阶段加入酸碱调节成分或在缓释药剂施用注入阶段同步加入到地下中，使生物刺激缓释药剂作用效率不受影响；当地下水中TDS>10g/L以上时，注意地下水中土著微生物活性和菌量，根据检测情况决定是否在药剂配方调配阶段或注入阶段协同加入耐盐降解功能菌剂，确保缓释药剂生物刺激作用效率；当地下水中DO<2.0mg/L时，注意施用缓释药剂的配方是否适用于兼性或厌氧微生物发挥作用，如果不适用，可以在配方调配或施用前小试试验配方优化阶段增加电子供体/释氧物质进行复配或协同注入阶段加入释氧剂增加生物缓释刺激药剂作用区域地下水中DO，提升目标有机污染物作用效率。

2. 缓释药剂施用投加量和浓度

应根据目标污染物在地下水中水-岩系统中的总量进行计算，并根据修复工程实施时，是否存在修复范围外目标污染物传输情况进行回算，缓释药剂的加入量在无其他共存污染物干扰情况下，宜采用反应用量的110%比例加入，避免地下水中目标污染物含量反弹，存在共存污染物情况时，计算缓释药剂用量时需考虑共存污染物降解消耗问题。

3. 药剂剂型和注入方式

参照“有机污染场地地下水原位生物修复技术规范 生物刺激缓释药剂调配”进行药剂剂型选择，当待修复污染地下水的渗透系数小于细砂时，生物刺激缓释药剂迁移范围受限，宜采用纳米级溶胶态液体生物刺激缓释药剂和多井同时注入模式，在现场小试或中试试验环节，需要确定缓释药剂剂型、用量和多井注入间距；当待修复污染地下水渗透系数较好时，根据修复范围和修复周期，宜灵活选择药剂剂型和注入方式，以操作简单、节省成本、过程安全无二次污染为前提。

4. 注入系统和注入井群建设

参照T/GIA 003，进行原位注入系统、注入工艺类型和参数选择时，宜选择撬装设备和工艺，尽量避免一次性投入成本过高和过度消耗资源，尽量避免或减少对待修复污染地下水层的地质结构破坏。注入井群间距布设应满足在修复周期内，通过施用生物刺激缓释药剂能够充分去除目标污染物为宜，单个注入井的深度，可以根据目标污染物在地下水系统中的赋存状态进行选择不同深度，以生物刺激缓释药剂在施用后能够到达待修复污染地下水全域为宜，根据实际情况，调整井群建设涉及的单井结构、密度和深度。

5. 运行监测频率和监测指标

药剂施用后运行监测初期一个月内，宜按照1次/周进行监测，监测指标为目标污染物、生物量、缓释指示指标，根据生物刺激效率，判断和验证缓释药剂施用工艺流程和关键参数，出现没有达到预期目标情况时，及时调整实施方案和采取应对措施；在运行效果稳定初期，按照1次/月进行监测，修复效果达成后，后期监测按照1次/季度频率进行。运行监测全周期过程，注意二次污染防范和制度管控。

6. 效果评估

通过对修复范围内及周边区域，尤其是下游区域监测井中地下水进行长期采样、检测，判断场地内地下水中污染物是否达到修复目标，评估系统运行的总体修复效果，可参照HJ 25.2、HJ 25.6、T/GIA003和行业规范及地方指导文件等。在原位注入系统运行期间、运行停止后，对修复效果进行评估，是为了判断系统是否有效运行，以及是否达到修复目标可停止系统运行。

（1）运行期间效果评估

在系统运行之前，需要对修复区域及周边监测井中进行采样、检测，确定目标含水层地下水中污染物、相关地下水环境表征指标的初始浓度水平，从而确定修复目标，设计药剂原位直推式注入系统。

对系统运行期间的修复效果进行评价，主要关注药剂的注入情况、注入效果和覆盖范围，需要通过流量计、压力计、关注注入孔及周边区域药剂冒浆情况、定期监测井中地下水修复药剂、污染物及其反应产物的浓度变化来判断的。

而且考虑到环境和人体健康风险，还需要对挥发性有机污染物、爆炸下限（LEL）等参数进行监控，避免造成二次污染或发生爆炸等危险。

（2）修复效果评估

为了对整体修复效果进行评估，需要对修复范围内及周边区域，尤其是下游区域监测井中地下水进行长期采样，检测地下水中污染物是否达到修复目标。可采用单因子指数法判断污染物是否达到修复目标，即根据评价时段内所有监测井点位中所有污染物类别最高的一项来确定。可以通过定期采样检测分析地下水中残留的修复药剂及其与污染物的反应产物的浓度水平，来判断修复过程是否对场地内及周边区域的地下水环境造成二次污染。

7. 药剂施用过程结束

当确定目标污染物的浓度已经达到既定的修复目标或无需缓释药剂原位生物修复工程实施满足风险管控目标时，药剂施用过程结束。药剂施用结束后，可以配合修复工程整体进程，关注后续场地监测事宜。

（八）施用过程质量保障和二次污染防范

1. 施用质量保障

建立管理体系，责任到人，分工明确，确保按期保质保量完成药剂施用不同环节任务，最大限度实现药剂施用全过程绿色低碳、降低成本和达到预期目标。施工是保证修复工程建设的重要环节。工程施工执行标准、使用设备、材料、器件应与符合国家相关标准和产品质量验证文件等要求。工程建设中使用的材料与配件如：管道，鼓风机，阀门，罐体等应就近取材，减少成本，其设计选型均应符合国家及行业技术规范的相关要求。修复工程的设计、施工、验收、运行除符合本规范规定外，还应遵守国家现行的有关法律法规、标准和行业规范的规定。

2. 二次污染防范

根据二次污染防治措施和预案，对操作人员进行安全培训，避免对大气、水土环境产生二次污染，在生物刺激缓释药剂调配效果验证的小试和中试试验环节，应关注药剂施用后可能进入待修复层以外的范围，在药剂注入和运行监测设计前，确定相关参数和应对措施。

六、与现行相关法律、法规、规章及相关标准的协调性

截至目前，目前与本技术相关的技术规范未见报道。原位生物修复缓释药剂修复技术与现有工程技术有许多共同点，工程中关于平面布置、二次污染防治等

方面的规定引用了现行的国家及部级标准和技术规范。同时，有关建设工程涉及配套专业和工程施工、安装、调试、验收规范均成为本标准的引用文件。根据标准编制的项目背景，本文件也借鉴编制单位前期中试及现场工作中积累的一些经验参数。文件在直接引用了“污染地块地下水修复和风险管控技术导（HJ 25.6—2019）”、“污染场地术语（HJ 682）”、“污染地块风险管控与土壤修复效果评估技术导则（HJ 25.5—2018）” 等 ，补充与本文件相关的定义和科学术语，便于文件条文的理解。本文件的制定，符合新的环境标准体系要求，有利于真正规范和进一步推进我国场地修复技术工作，有利于突破污染地下水再利用发展的环境制约，有利于对污染地下水的有效治理和监督管理，可实现经济、社会和环境效益的“三同时”，同时保证了政府管理的规范化及科学化。

七、对实施本标准的建议

（1）建议各级环境保护部门及相关监督管理部门在污染场地修复项目管理和日常环境监督管理等工作中积极采用本技术规范，以加强对污染地块运行的监管，同时建议其他类型的地下水处理工程也可参考执行。

（2）我国污染地块的整治工作，关系到国计民生而且目前形势依然严峻，特别是环保标准的提高，水资源匮乏情况下。鉴于此，建议尽快将本文件发布实施。

（3）本文件的实施应该与生态环境部颁布的《建设用地土壤污染状况调查技术导则》（HJ 25.1-2019）、《建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则》（HJ 25.2-2019）、《建设用地土壤污染风险评估技术导则》（HJ 25.3-2019）、《建设用地土壤修复技术导则》（HJ 25.4-2019）、《污染地块风险管控与土壤修复效果评估技术导则》（HJ 25.5-2018）、《污染地块地下水修复和风险管控技术导则》（HJ 25.6-2019）等污染地块相关标准相配套。

（4）本文件为首次制订，随着经济的发展和技术的进步，以及对环保技术研究的不断深入及实践经验的积累，标准的内容应不断得到完善、拓展、深入和更新，以适应环境标准制修订工作的要求，使其实用性和可操作性与时俱进，不断满足环境管理和地块修复工程建设的需要。