

ICS Z00

CCS N772

ACEF

中华环保联合会团体标准

T/ACEF 183-2025

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

2025-01-09 发布

2025-01-09 实施

中华环保联合会 发布



目 次

前 言IV

1 范围 3

2 规范性引用文件3

3 术语和定义3

4 基本原则和工作程序5

5 强化原位厌氧生物修复7

6 原位生物地球化学转化10

7 表面活性剂强化原位淋洗17

8 基于过硫酸盐的原位化学氧化21

9 原位化学还原24

10 技术筛选及耦合联用指导原则32

附录 A（资料性附录）动态优化工作流程 35

附录 B（资料性附录）技术概述36

附录 C（资料性附录）实验室小试要点40

附录 D（资料性附录）修复方案典型布局42

附录 E（资料性附录）常见修复材料44

附录 F（资料性附录）生物反应墙（或反应带）关键设计参数47

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48

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49

附录 I（资料性附录）土壤氧化剂需求量测算方法50

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 51

附录 K（资料性附录）技术方案遴选评分表 49

附录 L（资料性附录）氯代烃污染地下水原位修复汉英术语对照53

附录 M（资料性附录）参考文献57

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氯代烃污染地下水生物及化学类的原位修复技术的技术可行性研究、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耦合联用的指导原则。

本文件适用于氯代烃污染地下水原位修复或风险管控工程中的技术筛选、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。

本文件不适用于场地调查的具体工作程序、技术要求及每项原位修复技术的具体施工组织设计。

2 规范性引用文件

本文件内容引用了下列文件中的条款。凡是未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）

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 164 地下水环境监测技术规范

HJ 1019 地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则

HJ 2006 污水混凝与絮凝处理工程技术规范

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

《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）》（环办土壤〔2022〕16号）

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

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初始状态的监测，作为后续评估工程措施效果的基准。

3.3

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，研究注入井与抽出井之间的流体运动规律和地层特征的试验。仅溶于单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，应用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。

3.4

毛细屏障 **capillary barrier**

孔隙空间足够小且可阻碍重质非水相液体运移的地质单元。

3.5

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，在低渗透地层中注入高压气体，形成裂隙的活动。

3.6

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

通过添加营养物强化功能微生物的生长（生物刺激，**biostimulation**）或投放富集的本地或外源的功能微生物（生物强化，**bioaugmentation**）的工程措施促进污染物生物降解的技术。

3.7

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污染物的技术。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。

3.8

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，通过水的高压注射在低渗透地层形成裂隙的活动。

3.9

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。

3.10

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等无毒终产物的过程。

3.11

微乳液 **microemulsion**

动力学稳定的膨胀胶束溶液。

3.12

微宇宙小试 **microcosm study**

一种常用的实验室小试形式，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的微缩环境。

3.13

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。

3.14

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

在厌氧环境中，微生物以氯代烃为最终电子受体进行产能代谢并生长，氯代烃的 C-Cl 键断裂，氯被氢取代的生物过程。

3.15

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。

3.16

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

通过向污染区域注入氧化剂或还原剂等化学制剂与污染物发生氧化/还原反应，将污染物降解为无毒或较低毒性终产物的技术。

3.17

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

通过自然生成或工程化措施，在微生物作用下，在地下生成的高反应活性矿物质降解氯代烃等污染物的技术。

3.18

原位修复 *in situ* remediation

将修复材料或技术手段实施或输送至地下污染区域，达成污染物的降解或去除的技术。

3.19

直推注入 direct-push injection

利用（液压）冲击锤和钻机自身重量将钻具贯入地下，将修复药剂通过钻具以一定压力注入地下污染区域的原位修复施工方法。

3.20

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

根据污染场地地下水不同区域污染特征、水文地质及生物地球化学条件遴选技术，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

应遵循便于工程实际操作、污染源区及污染羽前端优先的原则，优选适用性强的技术，技术联用宜简不宜繁。

4.1.4 绿色、可持续原则

应坚持绿色、低碳、可持续，对场地扰动小的原则。

4.1.5 协同修复原则

氯代烃污染场地，尤其针对在产企业和工业园区，应坚持以原位修复为主，饱和层污染土壤及地下水协同修复的原则。

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、地下环境及设备设施的安全性，确保修复活动的安全、低扰动，防止对施工人员、周边人群健康和生态环境

敏感受体产生危害。

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 氯代烃污染地下水原位修复工作流程

氯代烃污染地下水修复工作流程包括修复设计刻画、技术方案制定、实施运行监测共三个阶段及其相互间的动态优化关系，具体工作程序如图 1 所示。

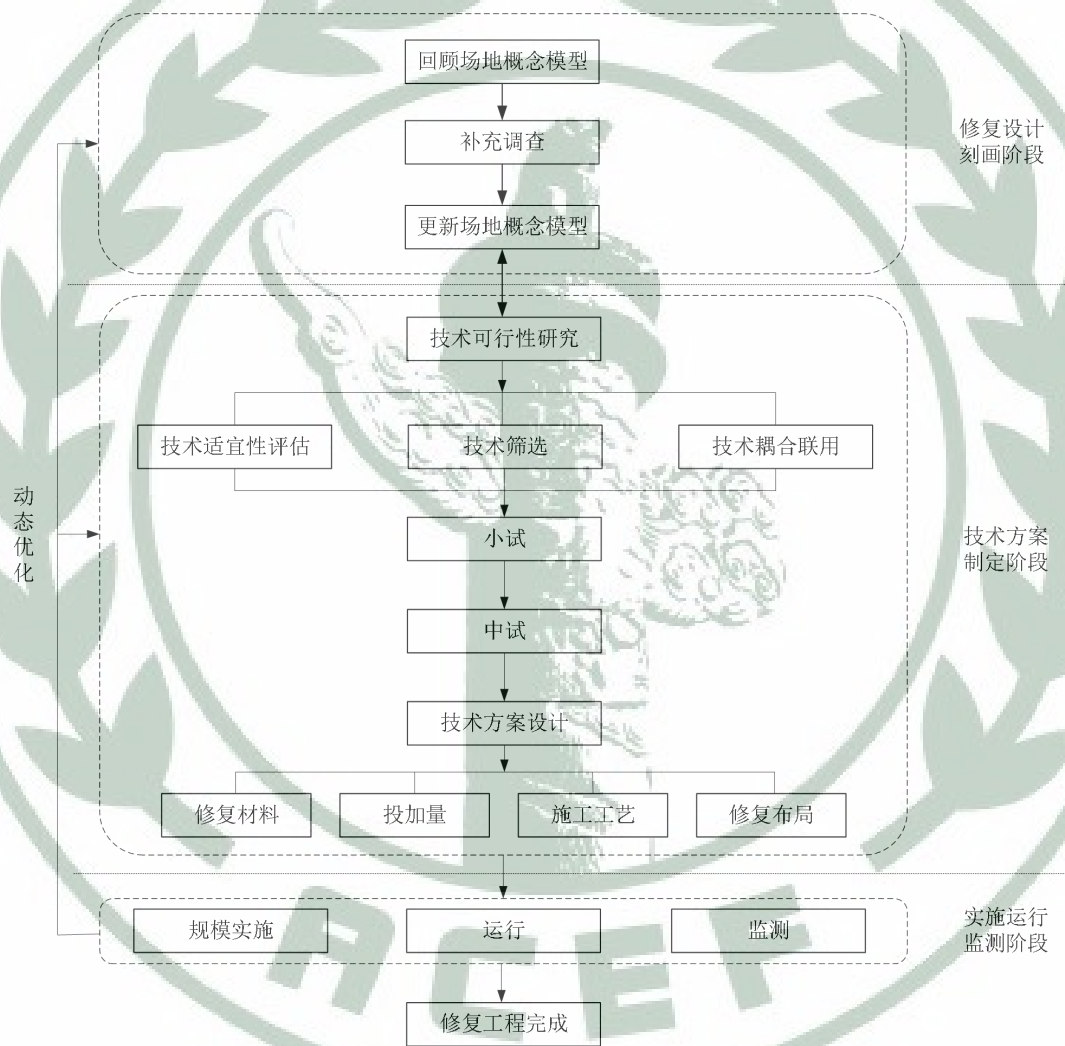


图 1 氯代烃污染地下水原位修复工作流程

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 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”章节中的修复材料、投加量、施工工艺和修复布局等内容细化全场实施的整体技术方案。

4.2.5 实施运行监测

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。

4.2.6 动态优化

4.2.6.1 应在修复设计刻画、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)三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、施工方案布局及施工工艺等,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

强化原位厌氧生物修复技术决策过程应包括回顾/更新场地概念模型、技术适宜性评估、小试和中试,决策路线如图 2 所示。

5.1.2 技术适宜性评估

技术适宜性评估应综合分析氯代烃类型、污染程度、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。

5.1.2.1 氯代烃类型

氯代烯烃、氯代烷烃和氯代芳香烃均适用于厌氧还原脱氯途径的生物降解。

5.1.2.2 适宜的场地条件

场地特征的适宜性评估指标涵盖重质非水相液体、厌氧脱氯证据、渗透系数、地下水流速、pH、硫酸盐、氯化物等,具体评价要求见表 1。

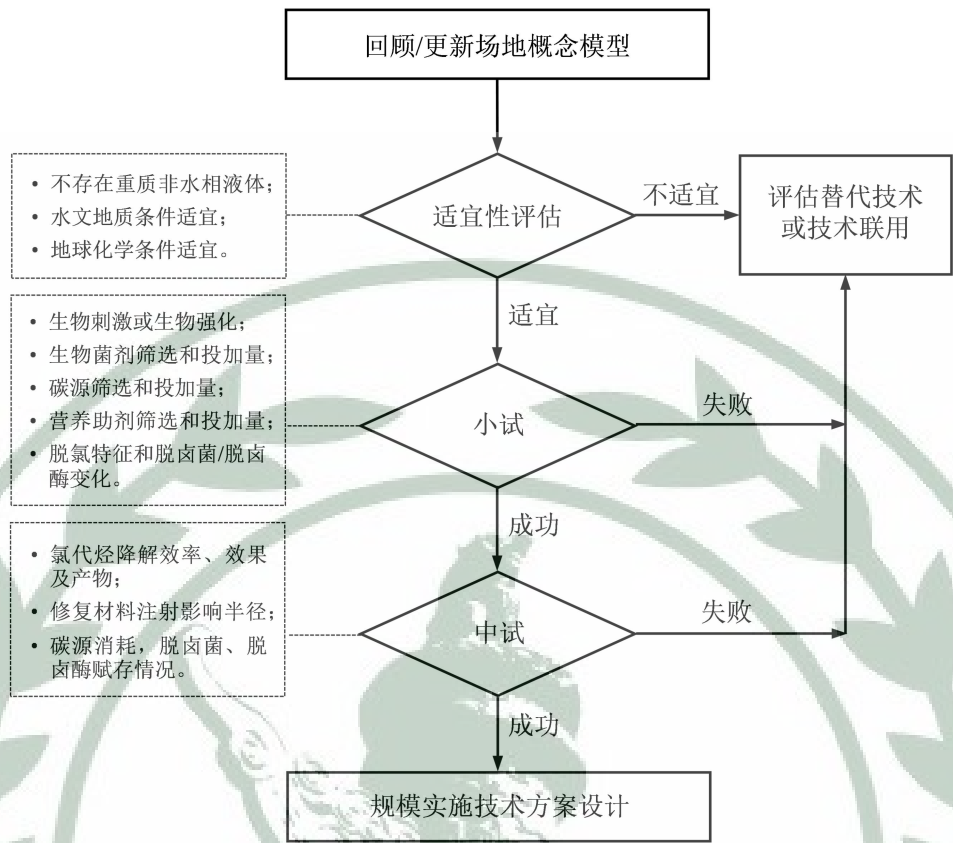


图 2 强化原位生物修复决策路线图

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
厌氧脱氯证据	地下水中检测到显著的中间或完全脱氯产物	地下水中未检测到显著的中间或完全脱氯产物	-
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	<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厌氧生物修复。

5.1.2.3.2 下列不利的生物地球化学条件，且通过工程手段难以改善或调控时，不宜采用强化原位厌氧生物修复：

- a) 地下水 pH 小于 5 或 pH 大于 9；
- b) 温度低于 10 ℃或超过 45 ℃；
- c) 硫酸盐浓度大于 5000 mg/L；
- d) 氯离子浓度大于 10000 mg/L。

5.1.2.3.3 当地层渗透系数小于 10^{-6} cm/s、含水层地下水流速小于 0.01 m/d 或大于 3.0 m/d 或存在优先通道时不宜采用强化原位厌氧生物修复。

5.1.3 小试

5.1.3.1 应根据场地污染特征、生物地球化学参数和其它关键影响因素制定小试方案，应采集场地代表性污染土壤、地下水样品用于小试，应测试不同碳源、营养助剂、生物菌剂类型和投加量的工艺组合。

5.1.3.2 小试应按下列流程执行：

- 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；
- c) 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。
- d) 应定期监测脱氯路径、产物和脱卤菌丰度的变化特征。

5.1.3.3 小试要点见附录 C.1。

5.1.4 中试

5.1.4.1 根据小试结果、场地水文地质条件、生物地球化学参数、污染物类型和空间分布特征等因素制定中试方案应，选择代表性区域开展，获取现场条件下的氯代烃去除率、降解效率以及生物菌剂、碳源和营养助剂的注射影响半径、投加量和注入频率等工艺参数。

5.1.4.2 中试应按下列流程执行：

- a) 中试宜在场地的代表性区域执行，中试面积宜为 $50\text{ m}^2 \sim 100\text{ m}^2$ ，生物修复材料注入后运行时间宜持续 3~6 个月；
- b) 每组试验宜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的深度和开筛位置；根据影响半径经验值，设置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，当地下处于厌氧环境时，可同时注入碳源、营养助剂和菌剂，当地下处于有氧环境时，应先注入碳源，待地下转化为厌氧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) 持续监测地下水，获取中试工艺参数。

5.2 技术方案设计

5.2.1 修复材料

5.2.1.1 生物刺激应用的修复材料主要包括碳源，辅以氮、磷和微量元素等。生物强化应用的修复材料为脱卤菌剂。

5.2.1.2 常见碳源包括水溶性、粘性流体型和固体型（见附录 E.1.1）。碳源应按调控厌氧环境能力、长效性、微生物利用效率、易获得性、全生命周期应用成本以及施工工艺匹配等因素确定，推荐优先选择长效缓释碳源。

5.2.1.3 氮、磷和微量元素等营养助剂，常见氮源包括尿素、酵母浸粉等，常见磷源包括磷酸二氢钾、磷酸氢二铵等，微量元素包括维生素 B12 等。

5.2.1.4 脱卤菌宜使用成熟的商业化菌剂产品（见附录 E.1.2），也可将目标修复场地的土著脱卤菌经驯化、富集、扩培后施用。

5.2.2 投加量

5.2.2.1 碳源投加量应按氯代烃浓度、竞争性电子受体浓度及不确定因素确定，工程实践中宜按目标修复区域地下水总有机碳大于 500 mg/L 执行，当总有机碳低于 $20\text{ mg/L} \sim 50\text{ mg/L}$ 时，应补充注入碳源。

5.2.2.2 营养助剂的添加量应根据前期小试、中试和工程经验确定。

5.2.2.3 微生物菌剂投加量宜保证目标修复区域地下水中厌氧脱卤菌数量不低于 10^4 cells/mL。

5.2.3 施工工艺

常用施工工艺包括直推注射、注入井、地下水循环、生物反应墙或反应带等，不同施工工艺的应用形式和场景应符合下列规定：

- 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；沟槽式生物反应墙宜采用固体型或粘性流体型碳源；
- b) 松散层地下水的直推注射深度不宜超过 15 m，但砾石和卵石地层不宜使用直推注射；
- c) 注入井宜应用于需多次注入水溶性碳源，或修复深度或土壤岩性不适合直推注射的场景。当目标修复区域厚度大于 10 m 时，宜采用丛式井或分层注入井。当地下水污染羽分布较浅或厚度较薄，位于建（构）筑物下方，宜采用水平井；
- d) 地下水循环宜应用于强化碳源注入影响范围或修复效率的场景；
- e) 沟槽式生物反应墙开挖深度不宜超过 11 m；注入式生物反应带无明显的深度限制，可适用于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。

5.2.4 修复布局

5.2.4.1 污染源区修复

污染源区宜采用注入井或直推注射等全覆盖布局方式（见附录 D.1.1），关键设计参数应包括注射药剂、注射介质体积、注射影响半径、注入点间距等。低渗透性地层影响半径宜为 1.5 m~3.0 m、渗透性较好地层宜为 3.0 m~6.0 m。

5.2.4.2 污染羽修复

5.2.4.2.1 全覆盖布局应符合下列规定：

- a) 面积小于 1000 m^2 ~ 5000 m^2 的污染羽宜采用正六边形或正三角形点阵式全覆盖布局；
- b) 面积大于 5000 m^2 的污染羽，且含水层渗透系数大于 10^{-5} cm/s ，宜采用地下水循环的全覆盖布局（见附录 D.1.2）。

5.2.4.2.2 屏障式布局应符合下列规定：

- 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 m^2 的污染羽，宜采用多道屏障式布局。

5.3 施工、运行及监测

5.3.1 施工、运行操作要点

工程现场施工应根据菌剂和碳源类型、配制与储存条件、施工操作工艺等确定，操作要点包括注射工艺、注射顺序、注射体积、注入系统的密封性、无氧溶液的配制、注射介质在地下的传输以及生物地球化学条件调控等，并宜符合下列规定：

- a) 宜采用低压低速注射，避免裂隙和优先通道的形成；
- b) 修复材料的注射顺序宜先从目标修复区域的外围开始，逐渐向内部推进；
- c) 注射介质单次注射体积以目标修复区域的 1 倍有效孔隙体积为宜；
- d) 修复材料注入过程，药剂储罐、注入系统等应保持密封，宜采取氮气封闭等措施避免空气对厌氧菌剂产生不利影响；
- e) 注射介质的现场配制宜添加亚硫酸钠等还原剂去除工艺水中的溶解氧；
- f) 注射介质注入后，可采取向注入井通入氮气或无氧水等促进注射介质在地下有效传输和均匀分布的措施；
- g) pH 宜调控在 6~8 之间，厌氧环境宜调控在硫酸盐还原环境与产甲烷环境之间。

5.3.2 监测设计

5.3.2.1 基线监测

技术可行性研究阶段，应对施工前场地参数初始值监测，参数宜包括下列内容：

- a) 污染物参数：氯代烃及其他共污染物、降解中间产物和最终产物；
- b) 生物地球化学参数：常规指标（pH、电导率、溶解氧、氧化还原电位）；碳源指标（总有机碳、挥发性脂肪酸）；电子受体及相关指标（硝酸盐、亚硝酸盐、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、硫酸盐、硫化物、甲烷）；微生物指标（脱卤菌/脱卤酶数量、脱卤功能基因、细菌总数）。

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 规定的参数，并评估碳源和微生物的注射影响半径及其在含水层中分布的均匀性，以及 pH、氧化还原电位、总有机碳等关键地球化学参数对微生物生长的适宜性。

5.3.2.2.2 目标修复区域内应设置地下水监测点，监测氯代烃、脱氯中间产物及最终产物浓度，应评估氯代烃的脱氯路径、降解速率及污染范围的时空变化。

5.3.2.2.3 目标修复区域两侧及下游应设置地下水监测点，应监测氯代烃，并评估污染羽的扩散趋势。

5.3.2.3 效果监测

效果监测指标应包括氯代烃及其脱氯产物，并定期评估场地是否达到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），监测井建设应符合 HJ 25.1、HJ 25.2、HJ/T 164 和 HJ 1019 的规定。

5.3.2.4.2 纵向分布的监测井宜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 横向分布的监测井宜用于确定目标修复区域横向范围及变化，并辅助确定地下水流场和水力梯度。

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，修复运行期间监测频次宜每月一次。

5.3.2.5.2 对于粘性流体型和固体型碳源，监测频率宜为每季度一次。

5.3.2.5.3 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 4.2.6.2 为指导，补充调查下列信息：

- 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的赋存与分布情况，确定是否采用强化原位淋洗等污染源消减技术与强化生物修复技术联用的修复策略；
- b) 地下水中土著脱卤菌和脱卤酶的赋存情况，应根据 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 4.2.6.3 为指导，中小试应监测厌氧脱卤菌或脱卤酶的存在与扩增、氯代烃的完全脱氯证据，并更新场地概念模型，辅助生物刺激和/或生物强化的技术方案的制定。

5.3.3.3 规模实施、运行阶段：以 4.2.6.4 为指导，应持续监测 pH、氧化还原电位、总有机碳、脱卤菌/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。应利用新获取的数据优化技术方案设计及修复材料补充注射等施工，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 强化原位厌氧生物修复阶段常见问题及对策见附录 G。

5.3.4 二次污染防治

强化原位厌氧生物修复施工运行过程中可能涉及的二次污染问题及对策见表 2。

表 2 二次污染及防治对策

二次污染	情景描述	防治对策
污染羽扩散	当生物刺激注射介质的注入体积不当或过大（如远超目标修复区域有效孔隙体积的 1 倍）时，可能导致地下水污染羽向外扩散。	- 对目标修复区域采取由外向内的注射顺序； - 利用目标修复区域下游及两侧的地下水监测点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	强化原位厌氧生物修复过程中可能产生硫化氢、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，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。	- 对强还原环境区域加强土壤气监测，对可能产生的潜在爆炸和人体健康等风险采取安全预防措施； - 对存在蒸气入侵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。	- 在强化生物修复工程结束后，向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； - 通过注入强还原性铁矿物（如 ZVI），实现活性形态砷向砷黄铁矿的稳定转化。

6 原位生物地球化学转化

6.1 技术可行性研究

6.1.1 决策路线

原位生物地球化学转化技术（技术概述见附录 B.2）的决策过程应包括回顾/更新场地概念模型、技术适宜性评估、小试和中试，决策路线如图 3 所示。

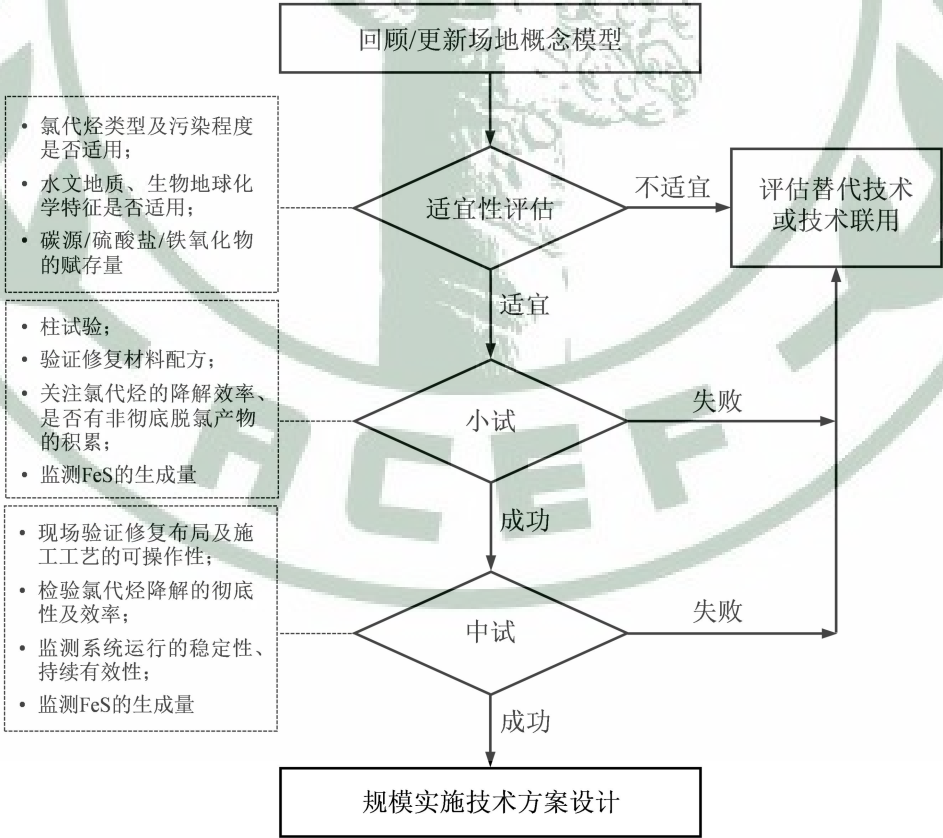


图 3 原位生物地球化学转化决策路线图

6.1.2 技术适宜性评估

6.1.2.1 氯代烃类型

6.1.2.1.1 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对四氯乙烯和三氯乙烯的降解高度有效，对二氯乙烯和氯乙烯的有效性尚不明确；

6.1.2.1.2 氯代甲烷：对四氯化碳的降解有效，对氯仿及低氯代甲烷的有效性尚不明确；

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

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

6.1.2.2 适宜的场地条件

6.1.2.2.1 平衡的硫酸盐、铁氧化物、碳源含量：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大于 200 mg/L；

6.1.2.2.2 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；

6.1.2.2.3 氧化还原电位：宜处于 -100 mV ~ -250 mV 范围内；

6.1.2.2.4 水力停留时间：15~30 天；

6.1.2.2.5 pH：8~9 为宜，不宜小于 7。

6.1.2.3 决策优先级

6.1.2.3.1 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 6.1.2.1、6.1.2.2 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。

6.1.2.3.2 通过实验室柱试验小试、现场中试验证技术可行性，并确定最佳施工工艺及参数。

6.1.3 小试

实验室小试宜采用柱试验形式，按下列流程执行：

- 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。

6.1.4 中试

现场中试建议采用地下生物反应池形式，设计示意图见图 4。目标修复区域的污染深度不宜超过 11 m，地下水水位较浅。中试宜按下列流程执行：

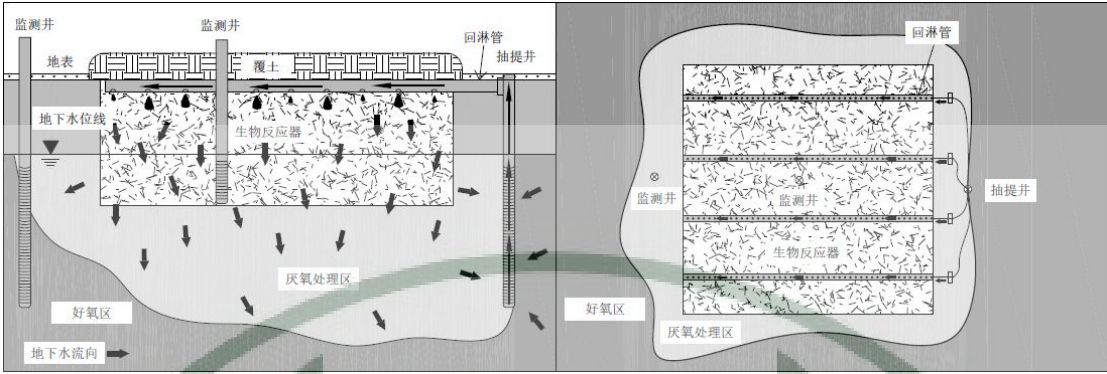


图 4 地下生物反应池设计示意图

- a) 生物反应池的面积不宜小于 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 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偏下端至目标修复含水层底板。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，确认下游抽水一回淋至反应池一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、Fe²⁺、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参数。

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，应用注射工艺时宜采用水溶液或浆液形态的添加剂见表 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	注入式反应带
铁	天然高铁砂；氧化铁（赤铁矿、磁铁矿）	硫酸铁、氯化铁、乳酸亚铁
硫酸盐	硫酸钙（石膏）	硫酸铁、硫酸镁、硫酸钠、硫酸钙
碳源	树皮覆盖物、轧棉机废料堆肥、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（碳酸钠、碳酸氢钠）

6.2.2 投加量

修复材料的投加量的确定应以维持设计运行周期内（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。

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、污染程度及分布等），通常污染深度在 11 m 以内宜采用沟槽式生物反应墙或生物反应池，污染深度显著超过 11 m 的宜采用注射工艺。

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，或临近场界/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 11 m 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 沟槽的建设宜使用反铲挖掘机或链式挖沟机等连续式一次成型挖沟机，深度一般局限于地面下 11 m 以内。沟槽宜向下嵌入隔水层或弱透水层顶板，或向下延伸至超过污染羽的最深处。

6.2.3.2.2 典型宽度（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羽的宽度而定，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。

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，回填由惰性介质、均衡的铁、硫酸盐、碳源、pH 缓冲剂组成的活性填料，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一回灌反应池，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 生物反应池的深度宜限于 11 m 之内。

6.2.3.3.4 生物反应池的建设方法参见 6.1.4。

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（水平渗透系数宜在 10^{-5} cm/s 以上）。对于高渗透性场地，地下水循环可用于调控适宜的水力停留时间，对于低渗透性场地，地下水循环可用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：水溶性或非水溶性的修复材料经原位注射形成反应带，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。

6.2.4 修复布局

6.2.4.1 局部重污染区修复

6.2.4.1.1 污染深度在 11 m 以内的局部重污染区建议采用生物反应池形式，生物反应池的整体影响范围（包含其自身占地面积及与之配套的抽水井的影响范围）应实现对目标修复区域的全覆盖。

6.2.4.1.2 污染深度超过 11 m 的局部重污染区建议采用原位注射或地下水循环工艺（见 6.2.3.4）实现对目标修复区域的全覆盖。

6.2.4.2 污染羽修复

宜采用屏障式布局，具体规定同 5.2.4.2.2。

6.3 运行及监测

6.3.1 运行操作要点

6.3.1.1 定期监测目标修复区域内的地下水 pH，当 pH 降低至小于 7 时需及时补充碳酸钠等，调节 pH 至 8~9。

6.3.1.2 定期监测目标修复区域内的地下水溶解氧、氧化还原电位、颜色、气味等水质参数，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。

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 6.1.2.2.1 评判）需补充或更换新鲜填料。

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) 地下水地球化学参数，参数分类及监测目的见表 4；
- c) 土芯矿物分析，监测活性矿物相的形成；
- d) 微生物分析，监测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、氨氮、亚铁、总铁、硫酸盐、硫化物、甲烷	• 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	• 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	• 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	• 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

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土壤或填料介质的表面，应对固体介质取芯样进行分析监测，主要参数及监测目的见表 5，反应活性矿物的表征方法详见附录 H.2。当系统未按预期运行时，需从目标修复区域取芯样分析作为故障诊断/排除手段。

表 5 土芯矿物分析

参数	监测目的
----	------

硫化物矿物	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	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	- 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	- 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 10^5 cells/mL。宜同步监测脱卤菌丰度。

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 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ）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 4.2.6.2 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 6.1.2 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 4.2.6.3 为指导，在柱试验小试、现场中试阶段重点监测下列内容：

- 建立铁还原环境和硫酸盐还原环境，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 4.2.6.4 为指导，应用生物地球化学参数、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、同位素分析等新获取的过程监测数据调整、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）应用的决策过程应包括回顾/更新场地概念模型、技术适宜性评估、小试和中试，决策路线如图 5 所示。

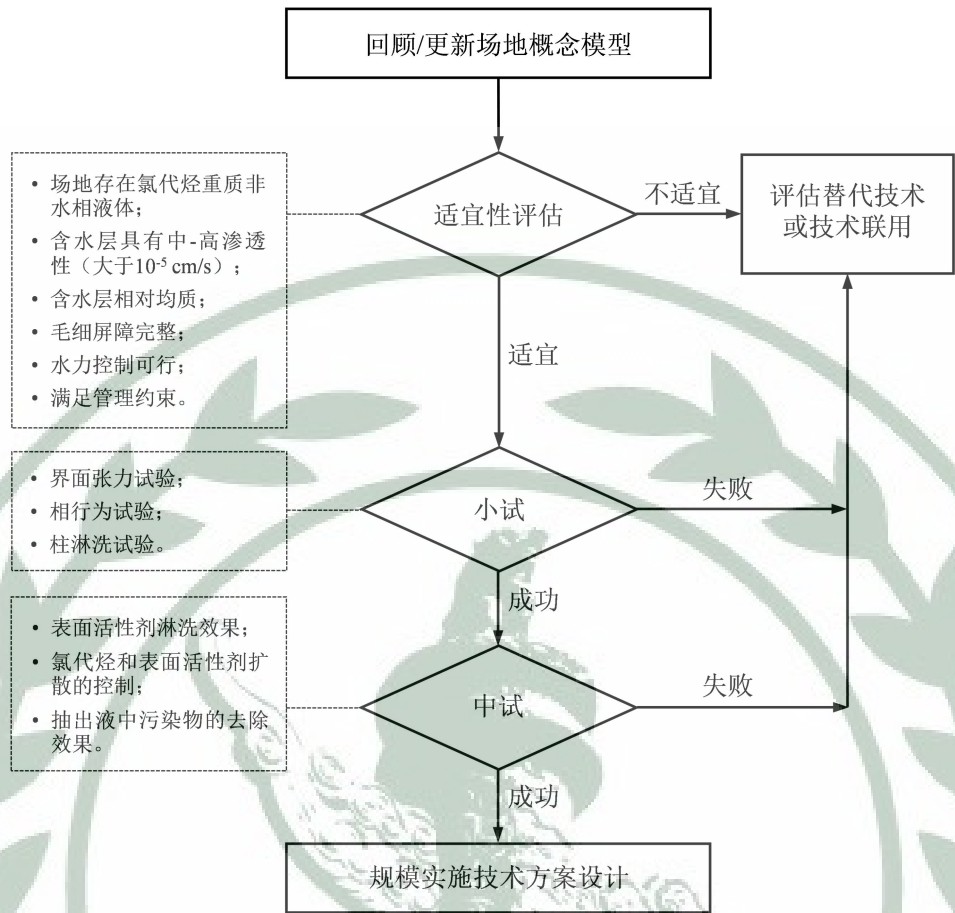


图 5 表面活性剂强化原位淋洗技术决策路线

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，不建议用于中、轻度溶解相氯代烃污染羽的修复。

7.1.2.2 不宜用于渗透系数小于 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
渗透性		
高渗透性（砂和砾石， $>10^{-3}$ cm/s）	+++	+++
中渗透性（粉土、粉砂和黏砂， $10^{-3}\sim10^{-5}$ cm/s）	+++	++
低渗透性（粉黏和黏土， $<10^{-5}$ cm/s）	+	+
非均质性		
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 应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，可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 中试应在重度氯代烃污染物区域内有代表性的位置执行，面积应不小于 50 m²。

7.1.4.2 中试区域平面布置见附图 D.4，宜采用注入井居中、抽出井环绕四周的形式，井间距可根据场地水文地质特征及影响半径经验值优化确定。

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 抽出井井管内径宜大于 100 mm；采用重力流注入时，注入井井管内径宜大于 100 mm；采用低压注射时，注入井井管内径可选择较小的尺寸。

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

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

7.1.4.7 中试过程中宜每 1~2 天检测各抽出井和注入井中氯代烃浓度和淋洗液的主要组分或指标（表面活性剂、助剂、电解质等），现场检测地下水的电导率、温度和 pH 值。

7.1.4.8 抽出液处理宜选用 7.2.3.2 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 修复材料

7.2.1.1 表面活性剂淋洗液宜由表面活性剂、电解质溶液和共溶剂组成，也称为微乳液前驱液。

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、磷酸盐、磷酸盐、磺酸盐、磺基琥珀酸酯或鼠李糖脂；非离子表面活性剂可为乙氧基醇、乙氧基山梨醇脂肪酸酯、亚砷或槐糖脂。

7.2.1.3 电解质宜为氯化钠、氯化钾或氯化钙。

7.2.1.4 共溶剂为醇类，宜为乙醇、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 投加量

7.2.2.1 淋洗液中各组分的浓度应通过小试和数值模拟确定。

7.2.2.2 表面活性剂浓度不宜大于 5%。

7.2.2.3 电解质浓度不宜大于 2%。

7.2.2.4 共溶剂浓度不宜大于 5%。

7.2.3 施工工艺

7.2.3.1 注入井和抽出井建设应符合 7.1.4.3 和 7.1.4.4 的规定。

7.2.3.2 淋洗抽出液处理应符合下列规定：

- a) 淋洗抽出液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。
- b) 混凝后续可采用过滤、常规生化处理或高级氧化处理；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。

- c) 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；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应按危险废物委托有资质的第三方进行处理。

7.2.4 修复布局

7.2.4.1 井网模式：选择井间距配置时，应确保注入的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，常用井网模式见图 6，其应用场景如下：

- 阵列式（图 6(a)）井网模式宜用于线性、长距离或大范围污染羽的修复，不宜用于非均匀污染区域的修复。
- 错列式（图 6(b)）井网模式宜用于规模较大的污染源区域、局部高浓度污染区域或复杂地质条件区域的修复。
- 采用上游水力控制的井网模式（图 6(c)）宜用于规模较小的污染源区域的修复。

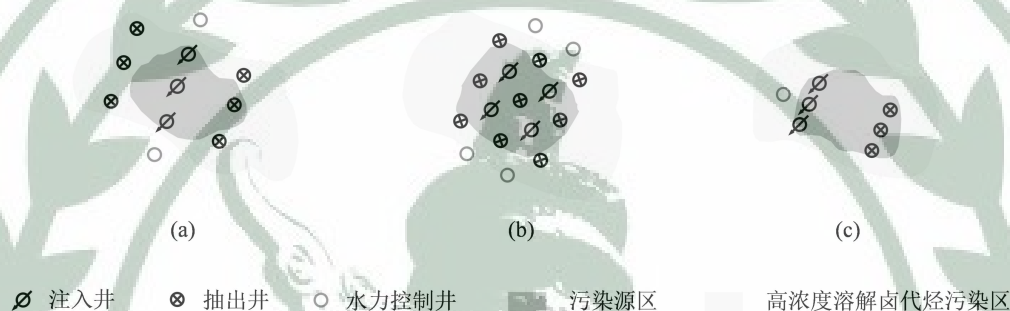


图 6 表面活性剂强化原位淋洗常用井网模式

7.2.4.2 波及效率：应大于 85%，可通过多相流数值模拟进行评价和优化。

7.2.4.3 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值模拟确定；对于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。

7.2.4.4 监测井网：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。

7.2.4.5 修复布局设计应通过示踪剂试验数据对数学模型进行标定；示踪剂试验宜包括保守井间示踪剂试验和分配井间示踪剂试验，数学模型应为多相流模型。

7.3 施工、运行和监测

7.3.1 施工、运行操作要点

7.3.1.1 表面活性剂强化原位淋洗操作应符合下列规定：

- 预淋洗：宜使用 7.2.1.1 中的电解质溶液淋洗目标修复区域至抽出液中无重质非水相液体。
- 表面活性剂强化淋洗：表面活性剂淋洗液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（每天实施 10 h~12 h）；注入与抽出应同时进行，注入量与抽出量的比例应不大于 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。
- 地下水及含水层介质监测：淋洗前、后应检测各抽出井和注入井中的氯代烃浓度及不同深度含水层介质的氯代烃含量；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。
- 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，应对淋洗效果较差的区域采用调整井场布置的方法进行补强处理。

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 废水处理操作应符合下列规定：

- 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。

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，定期检测抽出液的关注氯代烃及表面活性剂淋洗液组分的浓度。

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，监测频率宜为每 1~3 月 1 次，直至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 4.2.6.2 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 4.2.6.3 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），可采用水力剖面探测仪结合直推钻探快速测定地层垂直向渗透系数分布，利用中试优化调整针对特定目标修复区域的技术方案的关键参数，验证技术可行性。

7.3.3.3 规模实施/运行/监测阶段：以 4.2.6.4 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；结合规模实施的阶段性进展、成果持续优化调整原位淋洗的后续实施操作参数、步骤，决策终止淋洗的节点；根据抽出液浓度的变化优化调整混凝剂配方及废水处理方案。

8 基于过硫酸盐的原位化学氧化

8.1 技术可行性评估

8.1.1 决策路线

基于过硫酸盐的原位化学氧化技术（也称为活化过硫酸盐高级氧化技术）的决策过程应包括回顾/更新场地概念模型、技术适宜性评估、小试和中试，决策路线如图 7 所示。

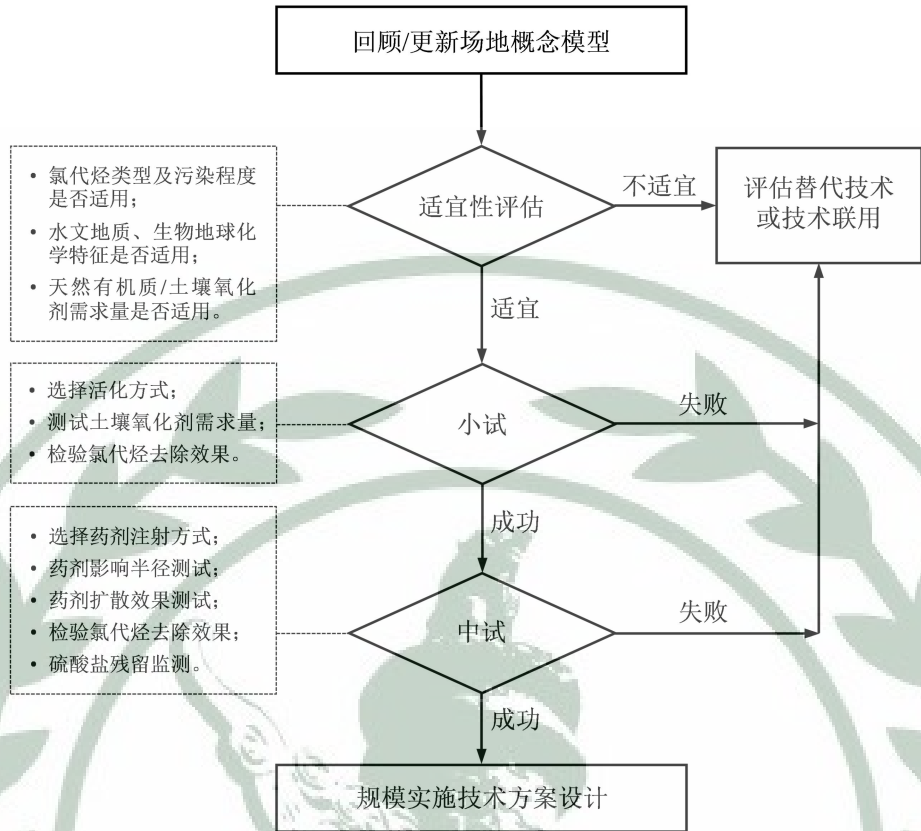


图 7 原位化学氧化技术决策路线

8.1.2 技术适宜性评估

应用活化过硫酸盐的原位化学氧化技术概述见附录 B.4。应用此技术前，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：热、碱、双氧水及螯合亚铁活化过硫酸盐对四氯乙烯、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 氯代芳香烃：热、碱、双氧水及螯合亚铁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

过硫酸盐氧化可适用于中、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。

下列地球化学条件不宜采用过硫酸盐原位化学氧化：

- a) 地层碳酸氢盐或碳酸盐过高，碳酸氢盐浓度大于 550 mg/L；
- b) 地下水氯离子浓度大于 700 mg/L；
- c) 地下环境中有机质含量过高。

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根据污染物含量和土壤氧化剂需求量确定。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 实验室小试应采用批试验或柱试验，确定氧化剂和活化方式、优化药剂用量，评估关注污染物降解性、修复效果持久性、次生环境影响。

8.1.3.2 小试应按下列流程执行：

- 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 500 g~1000 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 倍理论计算值之间设置多个试验，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、液相中的氯代烃和剩余氧化剂含量。

8.1.4 中试

8.1.4.1 中试应在目标修复区域内选择约 50 m² 的代表性区域开展，药剂注射点位采用错列方式全覆盖，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，中试区域内至少设置 1 口地下水监测井。

8.1.4.2 根据小试结果确定最优投加比和活化方式，按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应在现场分别配制，注射时首选按设计比例利用静态混合器快速混合并随即注入地下，次选先后注入活化剂与氧化剂。药剂应间隔注射，避免返涌。

8.1.4.4 中试启动前及药剂注入结束后 3~6 个月，应持续监测地下水中的氯代烃、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，确定工艺参数。

8.2 技术方案设计

8.2.1 修复材料

8.2.1.1 活化过硫酸盐高级氧化技术所用氧化剂为过硫酸钠、过硫酸钾；常用的活化剂包括氢氧化钠、生石灰、熟石灰、柠檬酸亚铁、乙二胺四乙酸亚铁、零价铁、双氧水等。

8.2.1.2 成熟应用的活化方式：

- a) 碱活化：建议采用 32%或 25%氢氧化钠溶液活化，每次实施的氢氧化钠投加量（纯物质）=土壤的碱缓冲容量+过硫酸盐质量×1/3，其中，土壤的碱缓冲容量按照调节土壤 pH 至 10.5~11.5，并保持 7 天所需的碱量执行。
- b) 螯合亚铁活化：采用柠檬酸亚铁或乙二胺四乙酸亚铁为活化剂，目标修复区域投加量分别宜为 0.5 kg/m³ 和 1 kg/m³。
- c) 双氧水活化：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。
- d) 热活化：保持目标修复区域的温度在 30℃~60℃。

8.2.2 投加量

8.2.2.1 氧化剂投加量

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

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——覆盖不确定性，增加成功概率。安全系数范围 0~4 不等，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应小于目标修复区域内土壤质量的 0.5%，确保孔隙水中氧化剂初始浓度不小于 25 g/L。理论投加量小于 0.5%，应取 0.5% 为小试中的最低投加比。

8.2.2.1.3 理论投加量只用于指导小试，工程应用的氧化剂投加量应根据小试、中试结论确定。

8.2.2.1.4 氧化剂不宜一次性使用 5% 以上高投加比，应以适宜投加比分次实施，根据监测效果动态调整。

8.2.2.2 注射介质投加量

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

8.2.2.3 过硫酸盐效率值

过硫酸盐效率值 PEN 计算公式如下：

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

式中：

污染物去除率 $= (\text{污染物初始浓度} - \text{污染物最终浓度}) / \text{污染物初始浓度}$ ；

氧化剂消耗率 $= (\text{过硫酸盐初始浓度} - \text{过硫酸盐残留浓度}) / \text{过硫酸盐初始浓度}$ 。

PEN 大于 1 为氧化剂投加量适宜，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。

8.2.3 施工工艺

8.2.3.1 注入井/直推注射

8.2.3.1.1 适用于污染深度不超过 30 m、无地上建/构筑物 and 地下管道/线的场景。

8.2.3.1.2 中低渗透地层应采用直推注射，注射压力不宜超过 2 MPa。

8.2.3.1.3 低渗透地层应采用水力压裂、气动压裂及雾化喷射等先进注射工艺（按照 T/ACEF150—2024 的要求执行），或采用耦合以上功能的直推一喷/注一体化装备，影响半径宜大于 1.5 m。

8.2.3.1.4 注入井方式适宜需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、基岩等场景；丛井式方式适宜目标修复区域污染厚度大于 10 m 的场景，每支筛管长度不宜大于 5 m，确保覆盖不同深度区间。

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 地下管线，无维持地层承载力的要求的场景；适用于低渗透性地层、地下结构复杂或流体注入不可行的场景。

8.2.3.2.2 浅层搅拌可使用搅拌头，搅拌深度 7 m~8 m，搅拌头应同时具备注射功能，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，搅拌深度 0 m~25 m，搅拌半径 0.2 m~0.5 m，确保所有点位之间无搅拌盲区。

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/工业园区的场界处、水源地等敏感受体上游等场景，

（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》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 沟槽的建设宜使用反铲挖掘机或链式挖沟机等连续式一次成型挖沟机，深度一般局限于地面下 11 m 以内。沟槽宜向下嵌入隔水层或弱透水层顶板，或向下延伸至超过污染羽的最深处。

8.2.3.3.3 直推注射方式适用于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景。

8.2.3.4 地下水循环系统

8.2.3.4.1 适用于地下水流速慢的场景，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 应在目标修复区域上游布设注入井群，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，实施水力控制，确保污染羽下游区域污染物完全捕获；中部布设监测井群，监测循环过程及污染物浓度变化。

8.2.4 修复布局

8.2.4.1 污染源区修复

污染源区宜采用注入井或直推注射等全覆盖布局方式，关键设计参数同 5.2.4.2.1。

8.2.4.2 污染羽修复

8.2.4.2.1 污染羽修复宜采用全覆盖布局或屏障式布局，具体规定同 5.2.4.2.2；

8.2.4.2.2 采用屏障式布局时，反应墙或反应带应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，反应墙长度、宽度和深度等关键参数，应根据地下水流场设计，详细设计要点可参考《地下水污染可渗透反应格栅技术指南（试行）》。

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

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。配制方法见附录 E.2。

8.3.1.2 药剂注射

8.3.1.2.1 注射装备

注射装备应选择耐腐蚀材料、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，注射泵的注射速率应不小于 20 L/min、注射压力应不小于 3.5 MPa。

8.3.1.2.2 注射顺序

注射应从目标修复区域外围开始，由外向内注射。

8.3.2 基线监测

8.3.2.1 中试或规模化实施前，应对初始场地条件进行监测（2 次更佳），监测参数应包括下列内容：

- a) 污染物参数：氯代烃及其他共污染物；
- b) 地球化学参数：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。

8.3.2.2 有人居住的建筑物，实施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应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量，每日监测 pH、氧化还原电位、氯离子、过硫酸盐浓度。建筑物覆盖场地等敏感环境，应监测室内氯代烃等挥发性有机物浓度、温度等关键参数。



8.3.3.2 氯代烃监测

化学氧化实施结束后，应对氯代烃监测至少 1 年，污染物浓度如连续两个季度增加，应考虑补充注射。

8.3.3.3 关键参数监测

原位化学氧化反应周期内，应每月至少监测 1 次残留过硫酸盐（需维持在 g/L 水平以上）、pH、亚铁离子、温度等活化条件参数、氧化还原电位、氯离子、硫酸盐等参数；修复结束，应监测具有场地特异性和易发生氧化还原反应的重金属，以及微生物量、群落结构等微生物参数。

8.3.4 二次污染

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

8.3.4.2 影响土著微生物。原位化学氧化会造成微生物丰度和多样性下降，氧化作用消散后，可逐渐恢复至施工前水平或有所增加。

8.3.4.3 硫酸盐浓度升高。原位化学氧化可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数千 mg/L，但随后硫酸盐浓度可通过稀释作用和厌氧微生物还原作用逐渐回落至基线水平。

8.3.5 动态优化

8.3.5.1 修复设计刻画阶段：以 4.2.6.2 为指导，应补充监测饱和层土壤氧化剂需求量、地下水碳酸盐、氯离子浓度等关键参数，应按 GB 36600、HJ 25.3 以及《地下水环境状况调查评价工作指南》的相关要求执行，支撑技术方案决策。

8.3.5.2 技术方案设计阶段：以 4.2.6.3 为指导，应在小试、中试阶段重点监测氯代烃的降解、残留过硫酸盐及过硫酸盐效率值、氧化反应副产物、碱性 pH 等活化条件，及时优化调整、修正。

8.3.5.3 施工/运行/监测阶段：以 4.2.6.4 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、碱性 pH 等活化条件的保持情况，地下水监测应按 HJ 164 执行，应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

原位化学还原技术决策过程应包括回顾/更新场地概念模型、技术适宜性评估、小试和中试，决策路线如图 8 所示。

9.1.2 技术适宜性评估

9.1.2.1 氯代烃类型

技术概述见附录 B.5，化学还原对不同氯代烃处理效果如下：

- 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：对四氯化碳、氯仿有效，对氯代乙烷、丙烷的有效性较差；
- 氯代芳香烃：降解有效性差，宜与其他技术联用。

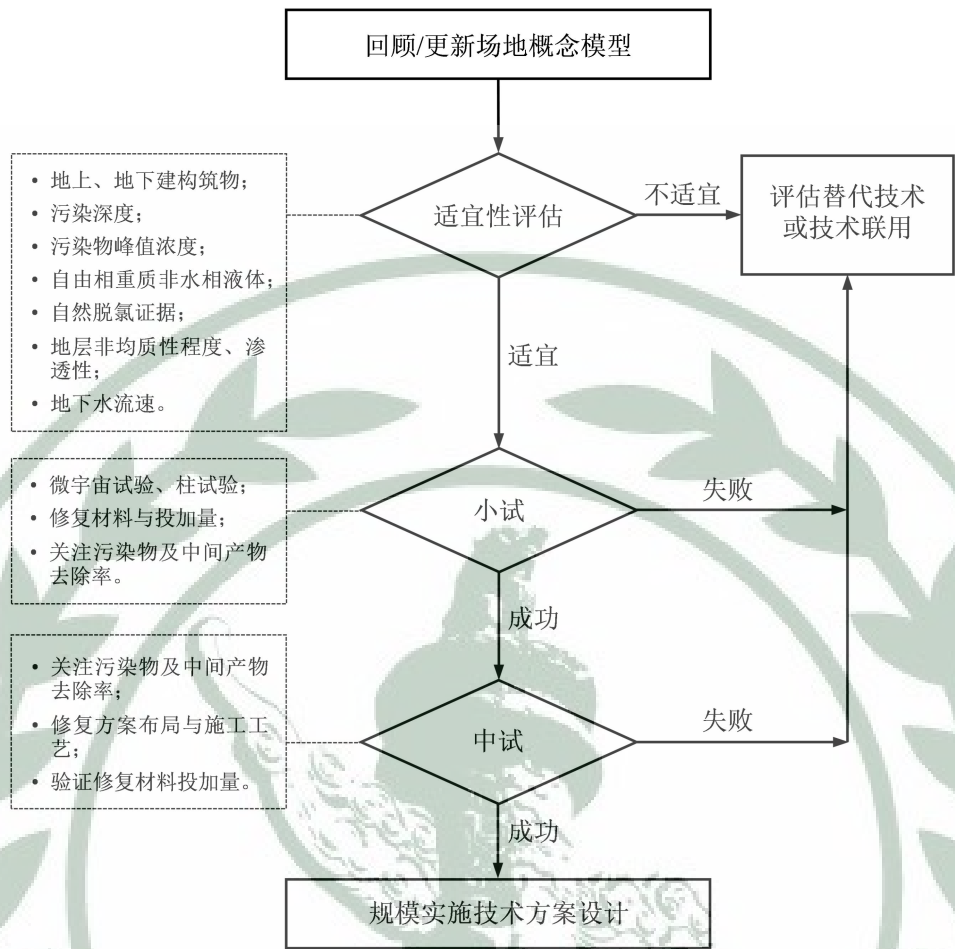


图 8 原位化学还原决策路线

9.1.2.2 适宜的场地条件

原位化学还原场地条件适宜性见表 7。

表 7 原位化学还原修复场地条件适宜性

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	≤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采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，注入深度不宜超过 30 m，且受制于场地地质条件；使用水力或气动压裂，应按 T/ACEF150—2024 执行，注入深度不宜超过 50 m。

9.1.4 小试

9.1.4.1 实验室小试应从目标修复区域采集代表性的污染土壤与地下水样本作为实验材料，验证技术有效性，确定修复材料投加量。

9.1.4.2 开展微宇宙试验或柱试验小试，每种修复材料应设置至少 2 个不同投加量试验组和至少 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 微宇宙小试应符合下列规定：

- a) 小试容器应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；
- b) 水土比 4:1，土壤质量 50 g~200 g；
- c) 试验周期以 30 天为宜，每日应颠倒容器至少 1 次；
- d) 修复材料投加前与结束后，应分别监测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 柱试验小试应符合下列规定：

- a) 试验装置由 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，衰减罐应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 砾石层或其他等效材料，柱体中部应分层分批填充约 900 mL 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，待各容器均被充满后，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采用 150 mL/d 执行试验；
- e) 试验周期 3~6 个月，每月应由填充柱柱顶开始依次从各下游衰减罐中采样，监测氯代烃及其脱氯产物浓度、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 中试应在现场条件下验证技术有效性，获取修复材料投加量、施工工艺、影响半径、修复周期等工艺参数。

9.1.5.2 中试应在场地代表性区域执行，宜采用直推注射方式实施。

9.1.5.3 中试宜选择矩形区域，面积宜为 50 m²，矩形长边应与地下水流向垂直，中试区域中心及距边缘 2 m 处上下游应各设 1 口地下水监测井，可用作抽、注水井，增强水力循环，确保地下水流经注射区的水力停留时间达 1 个月。

9.1.5.4 中试修复材料投加量应根据小试结果，结合理论值与工程经验值确定。

9.1.5.5 中试周期应为 3~6 个月，监测参数应包括地下水位、流速、流向、氯代烃及脱氯产物浓度、pH、氧化还原电位和溶解氧等，监测频率宜为中试启动前、启动后第 14、30 天及后续每月一次。

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 投加量

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，根据小试与中试结果确定，不同场景，投加量的工程经验取值（修复材料与目标修复区域干土的质量比）应符合下列要求：

- a) 应用于污染羽，质量投加比不宜低于 0.15%；
- b) 应用于重污染区，质量投加比不宜低于 0.25%；
- c) 应用于污染源区，质量投加比不宜低于 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%。

9.2.3 施工工艺

9.2.3.1 注入井

9.2.3.1.1 宜使用纳米零价铁等纳米级修复材料或可溶性修复材料，其余工艺要求同 8.2.3.1。

9.2.3.1.2 注入井间距根据数值模拟及中试确定，宜为 1.5~1.8 倍影响半径，数值模拟应按《地下水污染模拟预测评估工作指南》执行。

9.2.3.2 直推注射

9.2.3.2.1 适用于中、低渗透地层，污染深度不宜超过 30 m。低渗透地层使用水力或气动压裂时（按照 T/ACEF150 中的要求执行），注射深度不宜超过 50 m。

9.2.3.2.2 宜使用微米零价铁等微米级的修复材料，采用错列式布局注射。

9.2.3.3 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。

9.2.3.4 可渗透反应墙

反应介质的粒径应确保可渗透反应墙内部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应为颗粒状，用于注入式反应带的零价铁材料应为微米级。其余工艺要求同 8.2.3.3。

9.2.3.5 地下水循环系统

工艺要求同 8.2.3.4。

9.2.4 修复布局

9.2.4.1 污染源区修复

污染源区宜采用注入井或直推注射等全覆盖布局方式，关键设计参数同 5.2.4.2.1。

9.2.4.2 污染羽修复

污染羽修复宜采用全覆盖布局或屏障式布局，具体规定同 5.2.4.2.2。

9.3 施工、运行及监测

9.3.1 施工与运行操作

9.3.1.1 直推注射应将修复材料配制为 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，注射泵应选用隔膜泵、柱塞泵或螺杆泵，操作压力 0.5 MPa~9.0 MPa，若一个注射泵连接多个注射点，各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，相邻点位不宜同时或连续注射。

9.3.1.4 注射钻杆直径应 25 mm~50 mm，分层注射深度间隔不应超过 0.5 m。完成点位注射后，应等待压力消散后，方可拔出钻杆。

9.3.1.5 原位化学还原修复后，应监测氯代烃及其中间脱氯产物浓度至少 1 年，如污染物浓度连续两个季度增加，应考虑补充注射。

9.3.2 基线监测

中试与规模实施前，应对初始场地条件执行基线监测（2次更佳），监测参数应包括下列内容：

- a) 污染物参数：氯代烃及其降解中间产物和最终产物；
- b) 生物地球化学参数：常规指标（pH、溶解氧、氧化还原电位、温度、电导率、碱度）；碳源指标（总有机碳）；电子受体及相关指标（硝酸盐、硫酸盐、硫化物、甲烷、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、主要金属阳离子）；微生物指标（宏基因组、脱卤功能基因）。

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，可执行示踪试验确保可渗透反应墙/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

修复中及修复后，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进行监测，确定其分布情况、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 监测参数应包括但不限于 9.3.2 所列的内容，重点监测氯代烃及其中间脱氯产物、氧化还原电位、总有机碳、挥发性脂肪酸等碳源指示参数，此外宜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 应监测污染羽监测井网中氯代烃及其中间脱氯产物随时间和空间的变化趋势，以摩尔浓度作图，持续评估整体修复效果和进度。

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/带拦截污染羽和对污染物的消减效果。

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 次执行，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 修复设计阶段：以 4.2.6.2 为指导，应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^{3+} 、硫酸盐等电子受体等，支持化学还原修复材料选择和投加量设计决策。

9.3.4.2 技术方案设计阶段：以 4.2.6.3 为指导，应在小试、现场中试阶段监测下列信息：

- a) 氧化还原电位等地球化学参数，应监测硫酸盐还原环境中的硫化物、产甲烷环境中的甲烷的生成及浓度，评估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，及乙烯、乙烷等产物；
- c) 直推注射的注射压力、流量、影响半径，支持后续调整优化实施方案。

9.3.4.3 施工/运行/监测阶段：以 4.2.6.4 为指导，应使用过程监测数据（见 9.3.3），对下列内容持续调整优化：

- a) 监测污染羽沿地下水流向从上游到前端的观测井在同一时间点的卤代烃及降解产物的浓度空间分布，以及同一观测井随修复运行的变化趋势；脱氯效率下降、出现非完全脱氯中间产物积累、脱氯进程停滞等场景，应取可渗透反应墙/带内的固体介质样品检测零价铁、 FeS 等活性反应物质的形态，及时进行诊断；
- b) 应用分子生物学技术监测脱氯菌的富集情况，评估其是否持续有利于还原脱氯反应；
- c) 活性反应物质接近耗尽时，应根据修复或管控目标的达成进展设计实施新鲜修复材料的补充注射/添加。
- d) 评估原位化学还原达到技术极限时与后续耦合技术的衔接，如衔接监测自然衰减技术对下游低浓度污染羽进行修复。

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，首先应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，具体筛选标准见表 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	基于过硫酸盐的原位化学氧化	原位生物地球化学转化	原位化学还原
污染源区 (含汇集重质非水相液体)	+++				
重污染区 (含残留重质非水相液体)	+++	++	+++	++	+++
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，+++表示适用度的最高级，空白表示不适用。

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，其他 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，具体筛选标准见表 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	基于过硫酸盐的原位化学氧化	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，应用前需实验验证。

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，应开展综合评估，具体标准见表 10。

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	基于过硫酸盐的原位化学氧化	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）	$< 1\%$	无关	良	优	良	优
	$> 1\%$	无关	优	良/中	优	优
pH	强酸性（ < 5 ）	无关	差	优/良	差	良—？（ < 4 ）
	近中性（ $5 \sim 9$ ）	无关	优	优/良	优（ $7 \sim 9$ ）	优/良
	强碱性（ > 9 ）	无关	差	优	良	？
溶解氧/氧化还原电位	好氧环境	无关	良	优	良	良
	厌氧环境	无关	优	优/良	优	优
含水层生物可利用Fe(III)	低（ $< 0.1\%$ w/w）	无关	优	优	中/差	优
	高（ $> 1\%$ w/w）	无关	优/良	优	优	优
硫酸盐	低（ < 50 mg/L）	无关	优	优	中/差	优
	高（ > 500 mg/L）	无关	良	优	优	优/良
营养（氨氮、磷）	低	无关	良	无关	良	无关
	高	无关	优	无关	优	无关
溶解有机碳	< 20 mg/L	无关	差	优	中/差	优
	> 200 mg/L	无关	优	良-差	优	优
温度	适宜（ $10 \sim 35$ °C）	无关	优	优	优	优
	极端（ $< 10, > 35$ °C）	无关	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）
土著脱卤菌/脱卤酶	有	无关	优	无关	优	优
	无（或含量极低）	无关	良/中	无关	优	优
注：各参数条件对各项技术的影响分为无关或优良中差；影响不明确、未知的标记为“？”。						

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

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：

- 整体降低人体健康及生态环境风险；
- 符合国家、地方的相关法律法规；
- 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）；
- 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）；
- 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 K），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三个，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/工业园区的场界），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。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，可衔接其他化学、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) 强化原位厌氧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厌氧生物修复、原位生物地球化学转化治理中一高浓度区域时局部效果欠佳，或时效不满足工程要求时的衔接技术；
- 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，以及强化原位厌氧生物修复这四项技术在将氯代烃污染降低至较低水平后，皆可评估衔接监测自然衰减的可行性。

10.3.2 需谨慎评估的联用顺序：

- a) 强化原位厌氧生物修复或原位生物地球化学转化与原位化学氧化顺序联用：强化原位厌氧生物修复或原位生物地球化学转化均包括大量碳源的注入，如果残留的碳源含量仍较高，则将大幅提升氧化剂耗量，阻碍原位化学氧化对氯代烃的降解；
- b) 原位化学还原与原位化学氧化顺序联用：如原位化学还原材料包含碳源，衔接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，则可衔接原位化学氧化。

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。

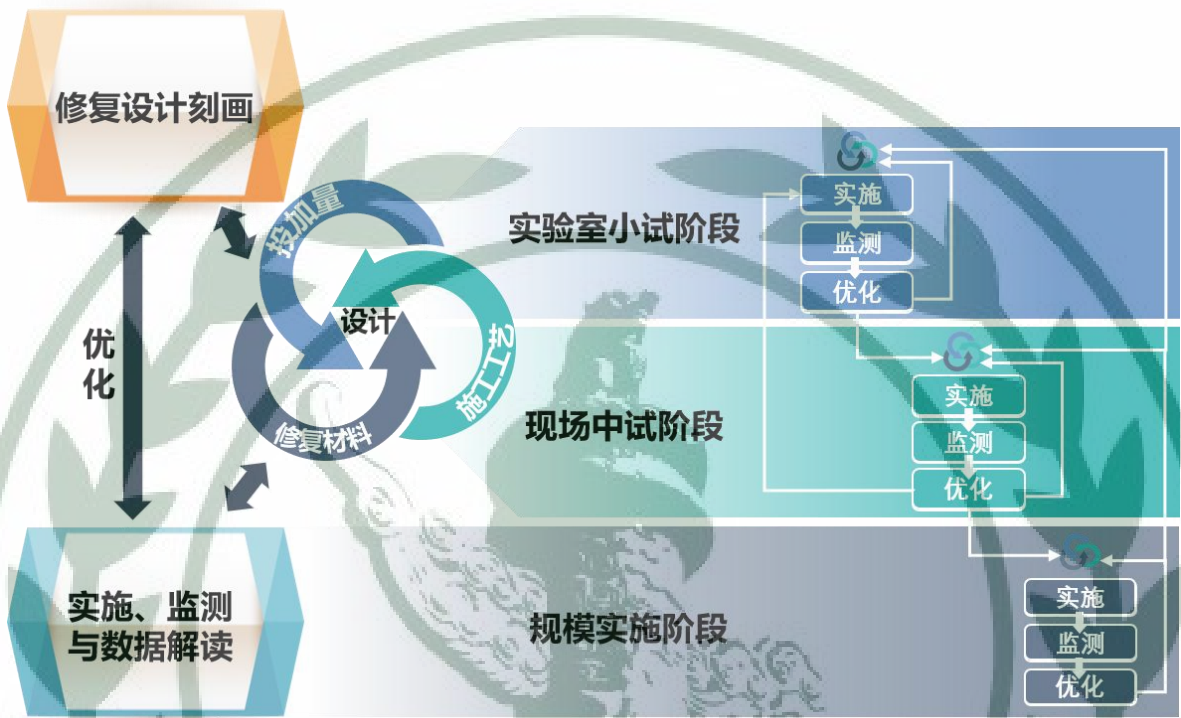


图 A.1 动态优化工作流程

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。厌氧还原脱氯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，也可与其他修复技术联用	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（Fe²⁺）可与硫化氢反应快速生成 FeS；ii. 针铁矿（[α-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）。

第一步 (生物)	第二步 (沉淀)	第三步 (非生物)
$\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- = 8\text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$	$\text{HS}^- + \text{Fe}^{2+} = \text{FeS} + \text{H}^+$ $2\text{FeOOH} + 3\text{HS}^- = 2\text{FeS} + \text{S} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$	$\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{FeS} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2$ $+ \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{Cl}^- + 6\text{H}^+$
数天	瞬时	30±15天

图 B.1 原位生物地球化学转化原位生成 FeS 及其降解氯代烃机理

原位生物地球化学转化降解氯代烃以非生物的路径为主，以氯代烯烃为例，β-消除反应（从两个相邻碳原子上分别消除一个氯离子，多生成一个碳键的反应）为主要脱氯路径，PCE、TCE、*cis*-DCE 分别生成二氯乙烯、一氯乙烯、乙炔。乙炔因很快被微生物利用所以在场地上难以被监测到（图 B.2）。非生物脱氯路径将氯代烯烃直接完全脱氯至乙烯，与微生物脱氯路径（氢解作用）相比显著减少了非完全脱氯中间产物的生成和积累，从而更高效和环境友好。

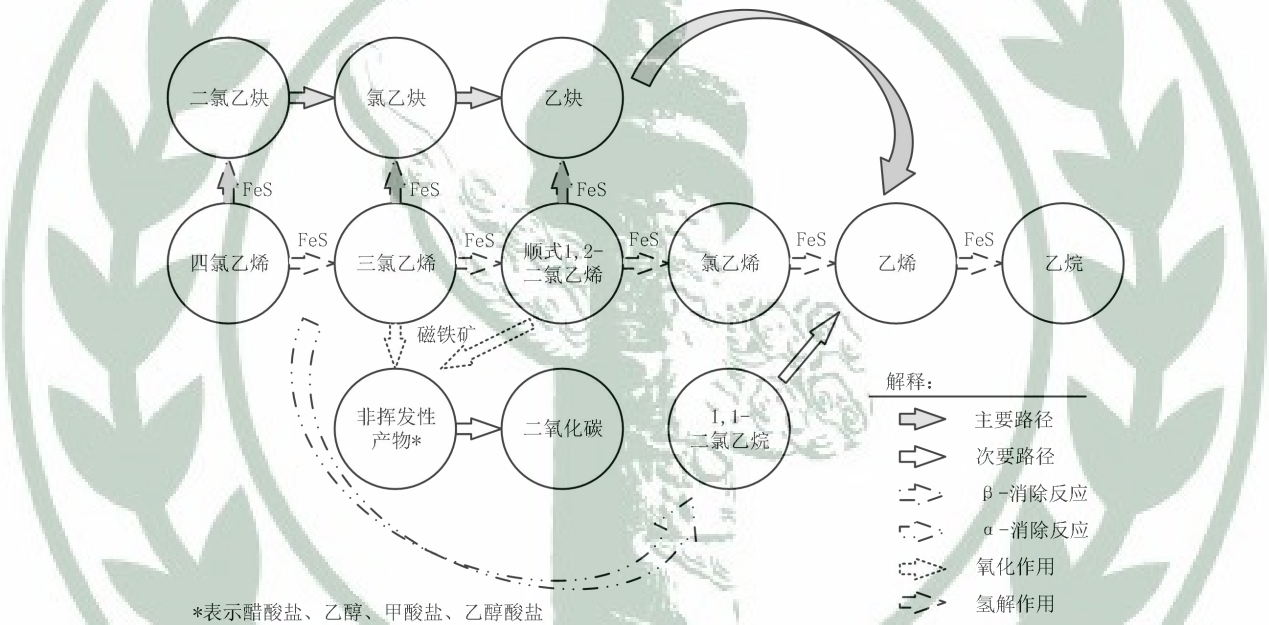


图 B.2 不同矿物对氯代烯烃的主要、次要降解产物

B.3 表面活性剂强化原位淋洗技术概述

B.3.1 技术原理

针对地下水氯代烃污染，表面活性剂强化原位淋洗是将表面活性剂溶液注入目标污染地层，使地层介质中的氯代烃 DNAPL 形成微乳液，通过增溶和增流将氯代烃 DNAPL 从自由相或残留相转入地下水中的过程。通过抽出井将含氯代烃和表面活性剂的地下水抽出，在地上处置达标后合规排放或回用。与传统的地下水抽出一处理修复相比，表面活性剂强化原位淋洗可显著增强对孔隙中氯代烃 DNAPL 的冲洗效果。

B.3.2 技术优缺点

B.3.2.1 表面活性剂强化原位淋洗技术的优点：

- a) 可快速强化去除地下汇集或残留的 DNAPL；
- b) 占地面积较小，易施工，可用于不易到达的污染源区（如：建筑物下方）；

- c) 各种氯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（未证实其在黏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，或迁移的氯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 基于过硫酸盐的原位化学氧化技术概述

B.4.1 技术原理

基于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（ $\text{OH}^{\cdot}$ ）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（ $\text{HO}_2^{\cdot}$ ）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 倍孔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 20 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的间接电子传递。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。

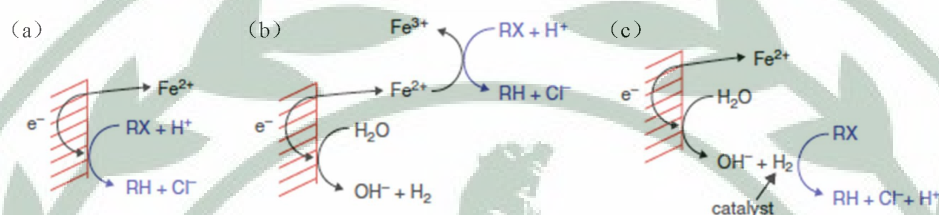


图 B.3 零价铁还原降解氯代烃电子传递原理

(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（还原脱氯）、消除反应、加成反应（氢化）以及脱氯化氢反应：

- 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；
- 脱氯化氢反应，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

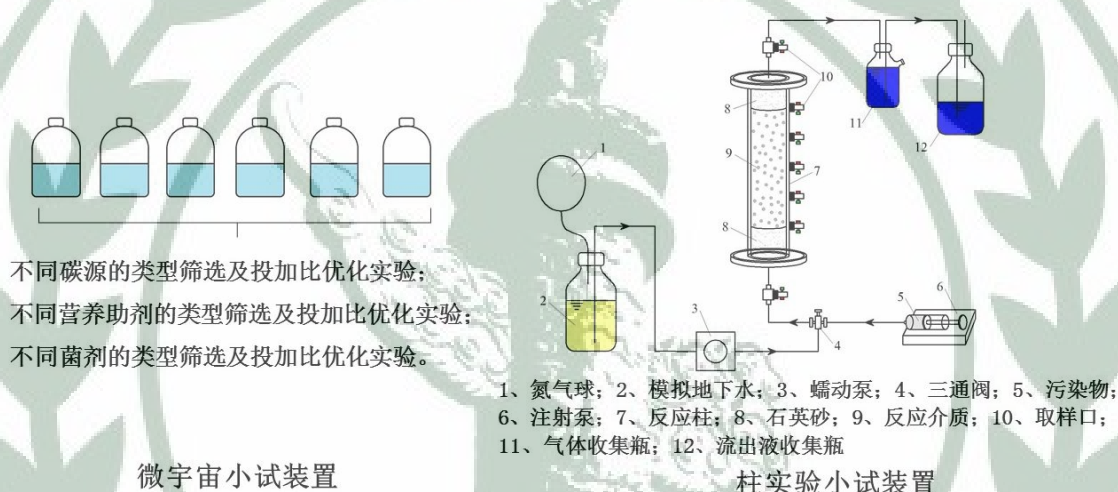
(资料性附录)

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。



微宇宙小试装置

柱实验小试装置

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黏度应调整至小于 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。

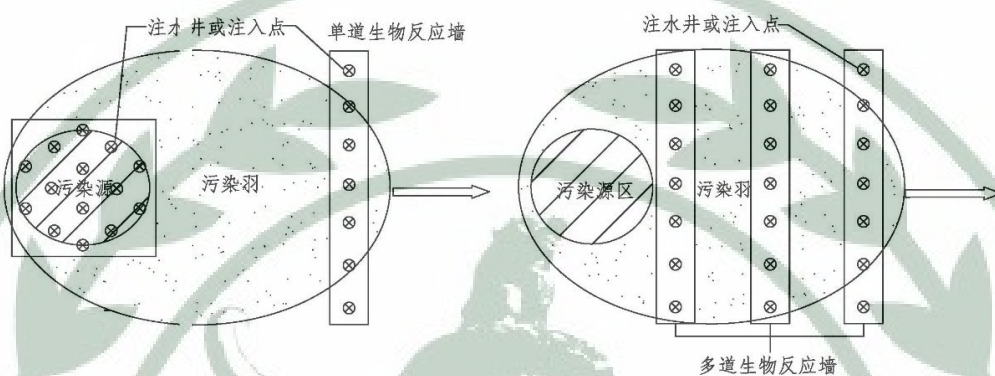


图 D.1 强化原位厌氧生物修复典型布局

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他原位修复技术实施中。

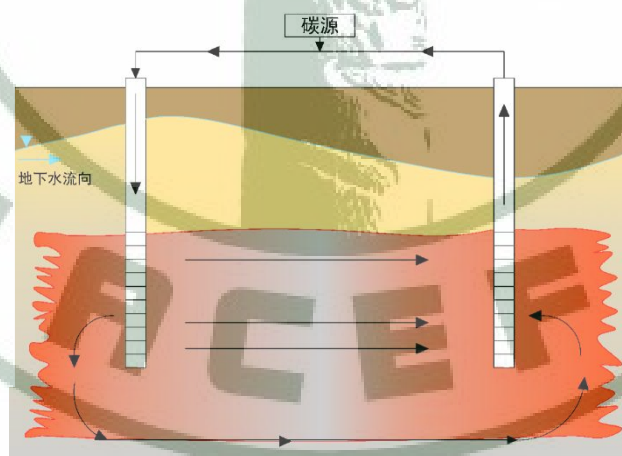


图 D.2 地下水循环示意图

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。

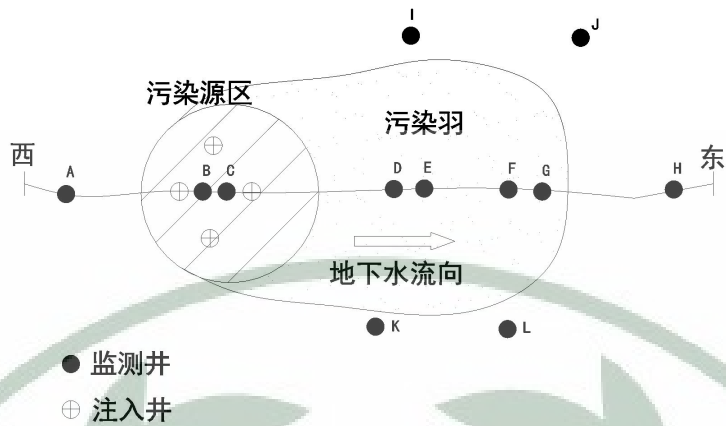


图 D.3 强化原位厌氧生物修复典型监测井网平面图

D.2 表面活性剂强化原位淋洗中试布局

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

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，低黏滞性	水溶性碳源的高溶解度和低黏度使其易于混合、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，修复阶段可能只需要 1 次碳源注入，后期维护需求低	1000~2000 mg/L	≥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>	氯代乙烯，氯代乙烷，氯代甲烷，氯代丙烷，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>	氯代乙烯、氯代乙烷
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>	氯乙烯
	BCI-a 菌剂		三氯乙烷，二氯乙烷（1,1- DCA），氯代乙烯
	BCI-t 菌剂		三氯苯，二氯苯
6	TSI DC 菌剂	<i>Dehalococcoides mccartyi</i>	氯代乙烯，乙烷，1,1,1-三氯乙烷，1,1-二氯乙烷，氯乙烷，四氯化碳和氯仿
	TSI DC-TCA 菌剂	<i>Dehalobacter</i>	氯代乙烯，1,1,1-三氯乙烷，1,1,2-三氯乙烷，二氯乙烷（1,2- DCA），二氯乙烷（1,1- DCA）
7	RTB-1 菌剂	<i>Dehalococcoides</i>	氯代乙烯
8	BS-1 菌剂	<i>Dehalococcoides</i> <i>Dehalobacter</i> <i>Desulfotobacterium</i> <i>Dehalogenimonas</i>	氯代烯烃，氯代烷烃

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 0.25~2 mm 之间，可用于污染源和污染羽修复，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 75~150 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 0.1~1 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方向、墙体充填材料、反应带厚度、墙体反应材料设计寿命,具体如下:

- a) 墙体应垂直于地下水流向设置,墙体或反应带的宽度和深度应不小于污染羽横截面的宽度和深度,且宜嵌入低渗透地层;
- b) 墙体充填材料:对于沟槽式生物反应墙,通常由粗砂或砾石等惰性介质及固体型/粘性流体型碳源组成,反应墙充填材料的渗透系数宜大于含水层的 5 倍,避免地下水污染羽绕流;对于注入式生物反应带,通常添加水溶性或粘性流体型碳源。反应介质应确保厌氧脱卤菌的生长,且能完全脱氯还原氯代烃;
- c) 反应带厚度:宜先根据中小试确定氯代烃的降解半衰期,再根据氯代烃达标的水力停留时间和地下水实际流速确定,常见厚度为 0.5~2.0 m;
- d) 反应材料设计寿命,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，可有效地集中修复
	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	增加碳源投加量和注入次数、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，未观察到关注污染物减少	对电子供体的需求大于水溶性碳源的实际供给量，宜采用水溶性碳源和粘性流体型碳源的组合，并提高投加量；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	可能存在优先通道，或者注入的修复介质体积不足，或者实际的注射影响半径显著低于设计值，目标修复区域未实现全覆盖；根据分布关系优化调整注入体积，缩小注入点间距
	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 ($\text{CH}_4 > 100 \text{ mg/L}$)	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。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赋存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：

- a) 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）。
- b) 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%，导致无法被检测到，则需考虑样品的预处理、提浓步骤。
- c) 磁化率：适用于反应活性矿物是磁铁矿（Fe₃O₄）的情形。
- d) 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。

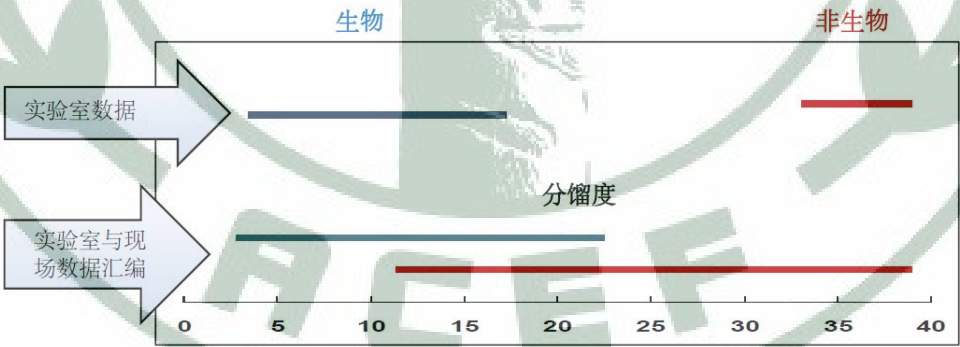


图 H.1 非生物脱氯对比生物脱氯的富集因子对比（单位：‰）

附录 I

(资料性附录)

土壤氧化剂需求量测算方法

I.1 过硫酸盐土壤氧化剂需求量测定试验

I.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）；

I.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；

I.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；充分振荡离心管以混匀，常温下静置；其间每天至少再振荡 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；

I.1.4 向各离心管中滴加 4 mol/L 的稀硫酸 200 μ L，强力振荡，使土壤从离心管顶部脱离，离心分离（ ≈ 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，重复上述振荡、离心流程，测量每支离心管的上清液的总质量。

I.2 残留的未反应的过硫酸盐氧化剂量的测定流程

I.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；

I.2.2 向收集的上清液中加入 4 mol/L 的稀硫酸约 25 mL；

I.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；

I.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)；

I.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。

I.3 土壤含水率的测定

I.3.1 使用 3 个铝制称重盘，并记录它们的空重；

I.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；

I.3.3 将样品放置于 104 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 24 小时；

I.3.4 称每个称重托盘与干土的总重；

I.3.5 计算含水率，并确定每个 SOD 测定离心管中的干土量。

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

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

I.4 计算

I.4.1 残留的过硫酸盐氧化剂 = $[V_{\text{空白}}(\text{mL}) - V_{\text{样品}}(\text{mL})] \times \text{KMnO}_4$ 或硫酸铈的当量浓度 $\times 0.119$

I.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)

I.4.3 残留过硫酸盐量 = 残留的过硫酸盐/上清液回收率

I.4.4 计算土壤氧化剂需求量，(过硫酸盐耗量/千克土壤) = $[(\text{过硫酸盐初始量} - \text{过硫酸盐残留量}) \times 1000] / \text{干土(g)}$

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)
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 L
(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 M
(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. Siegrist, 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.

- 
- A large, faint watermark of the ACEF logo is centered on the page. It features a circular emblem with a stylized figure holding a torch, surrounded by the letters 'ACEF' at the bottom.
- [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.