

ICS 13.020.40

CCS

团^{Z05}

体

标

准

T/CSES XXXX—XXXX

有机污染场地土壤生物修复技术规范 生物 助剂使用

Technical specifications for soil bioremediation at organic contaminated sites-
Application of auxiliaries

征求意见稿

Draft for Soliciting Comments

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国环境科学学会 发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 总体要求	3
5 助剂的分类与选择	3
6 助剂施用设计	4
7 助剂的实施过程	6
8 二次污染防治	6
9 施用后监测	7

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。

本文件由华南理工大学提出。

本文件由中国环境科学学会归口。

本文件起草单位：华南理工大学、珠海元育生物科技有限公司、南开大学、德源生物工程科技（吉林）有限公司、宝利恒（天津）生物科技有限公司、北京建筑大学。

本文件主要起草人：任源、肖奕博、夏文杰、陈国涛、袁梦、杨大春、付春辉、崔堂兵、罗立新、武利园。

有机污染场地土壤生物修复技术规范 生物助剂使用

1 范围

本文件规定了有机污染场地土壤生物修复中生物助剂使用的总体要求、助剂分类与选择、助剂施用设计、助剂实施过程、二次污染防治、施用后监测。

本文件适用于有机污染场地土壤生物修复过程中生物助剂的使用。

2 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 8978 污水综合排放标准
- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB 36600 土壤环境质量-建设用地土壤污染风险管控标准
- 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 25.4 污染场地土壤修复技术导则
- 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 1283 污染土壤修复工程技术规范 生物堆
- HG/T 20719 微生物法修复化工污染土壤技术规范
- DB11/T 783 污染场地修复验收技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

关注污染物 contaminant of concern

根据地块污染特征、相关标准规范要求和地块利益相关方意见，确定需要进行土壤污染状况调查和土壤污染风险评估的污染物。

[来源：HJ 682-2019，2.2.1]

3.2

土壤修复 soil remediation

采用物理、化学或生物的方法固定、转移、吸收、降解或转化地块土壤中的污染物，使其含量降低到可接受水平，或将有毒有害的污染物转化为无害物质的过程。

[来源：HJ 25.4-2019，2.5.2]

3.3

修复目标 target for remediation

由土壤污染状况调查和风险评估确定的关注污染物对人体健康和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, 2.5.5]

3.4

生物修复 bioremediation

通过微生物的作用清除土壤、地下水和固体废弃物中的污染物,或是使污染物无害化的过程。微生物将污染物作为碳源和能源,或者通过共代谢将其降解。

[来源: HJ 682-2019, 2.5.17, 有修改]

3.5

原位修复 in situ remediation

对目标修复区域实施不开挖,而是将物理、化学或生物修复技术措施用于土壤或地下水中的污染物的降解、去除或固化稳定化。

[来源: HJ 682-2019, 2.5.3, 有修改]

3.6

异位修复 ex situ remediation

将受污染的土壤或地下水从地块发生污染的原来位置挖掘或抽提出来,在原场地的地面上或转移至其他场所或位置进行治理修复。

[来源: HJ 682-2019, 2.5.4, 有修改]

3.7

生物堆 biopiles

将污染土壤挖出并堆积于建设了渗滤液收集系统的防渗区域,提供适量的水分和养分,并采用强制通风系统补充氧气,利用土壤中好氧微生物的呼吸作用将有机污染物转化为CO₂和水,从而去除污染物的技术。

[来源: HJ 1283-2023, 3.2]

3.8

土地耕作 landfarming

将受污染的土壤运输到耕地,混合到土壤表面并定期翻转(耕作)以使混合物通气,能培育并增强有害化合物的微生物降解。

3.9

生物反应器 bioreactor

通过附着或悬浮的微生物的生化反应降解有机污染物的装备和技术。

[来源: HJ 682-2019, 2.5.38, 有修改]

3.10

生物修复助剂 bioremediation auxiliaries

在土壤修复过程中,能促进修复效果的绿色环保试剂。在本文件中,在指能够促进有机污染物从土壤颗粒表面或内部解吸的生物表面活性剂,和能够提升土著微生物降解有机物能力的生物刺激剂。

3.11

生物表面活性剂 biosurfactant

在一定培养条件下,微生物或植物代谢过程中分泌出的具有一定表面活性的代谢产物,如糖脂、多糖脂、脂肽或中性类脂衍生物等,具有降低表面张力、稳定乳化液、增溶、无毒、能生物降解的特征。

3.12

生物刺激剂 biostimulation reagents

含有能够加强或有益于土壤微生物的生长、生理机能、污染物的去除、营养吸收、非生物胁迫抵抗力的单一或组合成分物质，其来源包括海洋来源、矿物源、微生物源和植物源等。

4 总体要求

4.1 助剂的选择与施用应遵循绿色低碳、环境友好、安全长效、因地制宜与可行性原则。

4.2 应根据土壤修复方式、污染物种类、生物降解反应和传质过程等选择适宜的助剂种类与施用方式。

4.3 当微生物修复方式与其他土壤修复方式联合使用时，助剂的选择与施用还应考虑对其他修复方式的影响。

4.4 选择的助剂种类、配比以及使用方式应经过小试、中试验证。

4.5 助剂的配制与施用过程应采取必要的二次污染防治措施。

5 助剂的分类与选择

5.1 助剂类型

助剂包括生物表面活性剂和生物刺激剂。

5.2 助剂类型选择

5.2.1 助剂类型的选择应根据场地土壤污染物种类、浓度、场地水文、土壤理化特征来确定。

5.2.2 首先进行助剂的初选，然后通过针对性的小试、中试试验验证，并考虑场地建设条件，确定最终使用的助剂的类型。

5.2.3 助剂宜具有解吸、刺激的广谱性，对于复合污染场地，可以采用复配助剂混合投加。

5.3 助剂的性能要求

5.3.1 助剂的通用要求宜符合以下规定：

- a) 溶解度： ≥ 1 g/100 mL 水（20 °C）
- b) 适用温度（°C）： 10 °C- 45 °C；
- c) 毒性： $LD_{50} \geq 2000$ mg/kg；
- d) 生物降解率：7 天内降解率 100%；
- e) 外观不分层、不析出、不冻结、无变质怪味。

5.3.2 除符合 5.3.1 的规定外，生物表面活性剂宜符合以下规定：

- a) 主要成分及其有效浓度：糖脂 $\geq 1\%$ ；
- b) 临界胶束浓度（mg/L）： ≤ 100 ；
- c) 表面张力（mN/m）： ≤ 35 ；
- d) 接触角： $\leq 80^\circ$ ；
- e) 增溶/乳化能力： $\geq 20\%/85\%$ ；
- f) 解吸能力：24 小时内 $\geq 85\%$ 。

5.3.3 除符合 5.3.1 的规定外，生物刺激剂宜符合以下规定：

- a) 产品类型：生物刺激剂；
- b) 主要成分及其有效浓度：根据其功能，生物刺激剂可能含有以下一种或多种成分：

- 1) 有机酸类 $\geq 5\%$;
- 2) 氨基酸 $\geq 5\%$;
- 3) 多糖 $\geq 2\%$;
- 4) 腐殖酸 $\geq 0.5\%$;
- 5) 大量元素氮+磷+钾 $\geq 50\%$;
- 6) 中量元素钙镁 $\geq 10\%$;
- 7) 微量元素（指铁铜锰锌）0.02-0.5%。

5.3.4 助剂的贮存和保质期应符合以下规定：

- a) 助剂产品宜采用聚乙烯塑料桶包装，每桶净含量（25+0.25）kg 或（200+0.25）kg。
- b) 自生产之日起，助剂产品可在冷藏条件下储存 12 个月，如经灭菌可贮存于室内通风阴凉处。若超过保存期限，应对其进行重新检验，确认合格的可继续使用。

6 助剂施用设计

6.1 一般规定

- 6.1.1 助剂投加浓度、助剂投加量、投加方式应根据场地水文地质、土壤理化性质、注入设备、地下基础设施等关键技术参数确定。
- 6.1.2 宜根据经验首先对这些初始设计参数进行选择后，再进行实验室小试和中试试验。
- 6.1.3 宜根据污染物的种类、浓度和修复周期，确定是否需要额外添加微生物菌剂或酶制剂。

6.2 实验室小试

- 6.2.1 实验室小试宜评估在饱和土壤或溶解相中助剂对关注污染物的解吸效果和对微生物降解性能的刺激效果，测定土壤的助剂需求量。
- 6.2.2 实验室小试的测试数据及分析结果宜满足可直接或间接设计中试试验的需要。
- 6.2.3 小试的土壤样品量宜取 10-100 g。
- 6.2.4 宜检测的指标包括但不限于关注污染物的残留浓度、有机碳、碱解氮、有效磷、pH、土壤酶活、降解菌的数量等。
- 6.2.5 生物表面活性剂的实验室小试应符合以下规定：
 - a) 污染土壤与按一定比例稀释后的生物表面活性剂混合后，土壤中的生物表面活性剂的浓度应大于临界胶束浓度；
 - b) 混合后的样本，应在黑暗处振荡 24 h，取样分析关注污染物的浓度；
 - c) 试验过程中污染物因挥发、光解等原因的损失应该小于 2 %；
 - d) 应进行空白对比试验，以不添加生物表面活性剂的土壤样品作为空白。
- 6.2.6 生物刺激剂的实验室小试应符合以下规定：
 - a) 将生物刺激剂溶解或稀释后以一定比例添加至污染土壤；
 - b) 充分混匀后在第 15 和 30 天测试关注污染物的浓度；
 - c) 期间保持土壤含水率为最大持水率的 80-90%，pH 为 5.0-8.0；
 - d) 应进行空白对比试验，以不添加生物刺激剂的土壤样品作为空白。

6.3 现场中试

- 6.3.1 中试试验宜为生物修复技术中的助剂使用提供实际土壤环境中现场实施的修复效果，估算实际修复时的成本。
- 6.3.2 中试试验宜得到注入助剂浓度、注入速率、注入流量、井（孔）间距、注入压力、助剂影响半径等操作参数。

- 6.3.3 中试土壤的土方量宜取 10-50 立方。
- 6.3.4 修复助剂采用一次性加入的方式。
- 6.3.5 中试过程宜检测的指标包括但不限于关注污染物的残留浓度、有机碳、碱解氮、有效磷、pH、土壤酶活、降解菌的数量等。
- 6.3.5 生物表面活性剂的现场中试应符合以下规定：
 - a) 按小试结果和中试土方量设计和制备淋洗灌，将破碎和筛分好的污染土壤转运到淋洗灌；
 - b) 从淋洗罐顶部补水和生物表面活性剂，达到试验要求的最佳土水比和浓度；
 - c) 淋洗时间 20-60 分钟，每隔 5 分钟取样一次。
- 6.3.6 生物刺激剂的现场中试应符合以下规定：
 - a) 以实验室小试的最佳刺激剂加量和反应条件进行中试；
 - b) 原位修复的注入井宜按 1*1 米的间距设置，由注入泵以 1 L/h 的流速注入生物刺激剂；
 - c) 异位修复时生物刺激剂按比例加入土壤混匀后，补充水分和营养液、调节 pH。
 - d) 每 5 天取样一次。

6.4 助剂施用的技术要求

6.4.1 助剂投加量

生物修复助剂的用量由污染物浓度和土壤中助剂的消耗量决定，采用一次性加入方式注入。

6.4.2 助剂的投加方式

- 6.4.2.1 原位修复时，生物表面活性剂和生物刺激剂宜在稀释后以液态形式加入；
- 6.4.2.2 若助剂配方中含固体刺激剂，宜先溶解然后与液态刺激剂于现场混合后加入；
- 6.4.2.3 异位修复时，应先将固态刺激剂污染土充分混合，再与液态刺激剂混合投加；
- 6.4.2.4 修复时土壤温度宜保持于 10 - 45℃ 之间。

6.4.3 修复系统设计

- 6.4.3.1 原位生物修复系统宜包括助剂制备/储存系统、助剂注入井（孔）、助剂注入系统（注入井注入或直推）、助剂流量计、压力表、监测系统。
- 6.4.3.2 生物堆修复系统宜包括土壤堆体、抽气系统、营养水分调配系统、渗滤液收集处理系统、监测系统。生物堆系统设计应符合 HJ 1283 的规定。
- 6.4.3.3 生物耕作系统宜包括翻耕系统、定植系统、营养水分调配系统、助剂施用系统、监测系统等。
- 6.4.3.4 生物反应器系统宜包括输入泵、营养成分和助剂储罐、酸碱液储罐、搅拌器、通气系统、监测系统、流量计等。
- 6.4.3.5 对于需厌氧降解的有机物，则无需额外建设新鲜空气的送风系统，只需建设土壤气排气系统
- 6.4.3.6 对于需氧降解的微生物，需要用风机调节氧气浓度在 10% 左右。

6.4.4 助剂注入系统设计

- 6.4.4.1 原位生物助剂注入修复系统设计应根据污染分布情况和污染程度确定注入点布置的间距和深度、助剂注入量等参数。
- 6.4.4.2 生物助剂和营养液对注入总量和流速宜保证在 7d 内分散至污染区最远范围。
- 6.4.4.3 生物助剂的迁移时间和反应速率可以根据中试结果和泵试验估算。
- 6.4.4.4 生物助剂通的注入量、注入速率以及注入压力等相关参数通过相关资料、小试和中试实验获得。
- 6.4.4.5 异位修复等注入系统包括将液体助剂通过泵送系统及土壤修复一体机尾部喷淋装置。

6.4.5 监测井/点布设

- 6.4.5.1 在修复过程，需要对污染区的污染物及助剂的分布和运移进行修复过程中及修复后的效果监测。
- 6.4.5.2 原位生物修复时，监测井宜设置于注入井（孔）的周边及污染区的外围；如有地势差，则可设置在低地势处，充分利用重力作用促进助剂的分散，减少能耗。
- 6.4.5.3 异位生物修复时，监测取样点宜设置在底部、垂向中间以及相邻抽气支管距离中心等修复薄弱区域。

7 助剂的实施过程

7.1 施用准备

- 7.1.1 使用前，需通过实验室研究确定生物助剂的处理效果和投加量。
- 7.1.2 由中试试验确定注入点的水平和垂向有效影响半径、土壤结构分布、关注污染物去除率、反应产物等。
- 7.1.3 宜通过建立场地概念模型、反应传质模型等方式指导系统设计和运行。

7.2 助剂的投加顺序

- 7.2.1 原位修复时，宜先投加生物表面活性剂，作用 24h 后再注入生物刺激剂。
- 7.2.2 在原位修复过程中，如需投加菌剂，则建议投加生物表面活性剂作用 24h 后，再同时投加菌剂和生物刺激剂。
- 7.2.3 异位修复时，若有充分搅拌，宜在生物表面活性剂加入 2-4h 后，再投加其他助剂。

7.3 助剂的传输及注入设备

- 7.3.1 原位生物修复助剂传输有钻井、成井等不同注入方式。
- 7.3.2 根据场地水文地质条件，可采用水平注入井或垂直注入井，亦可采用分层注入方式。
- 7.3.3 生物助剂注入前需通过助剂搅拌系统进行充分混合。
- 7.3.4 渗透性较高的土壤，宜采用直接注入或自然渗透工艺。
- 7.3.5 渗透性较差的土壤，宜采用水力或气动压裂的工艺，或补充助剂用量。
- 7.3.6 生物助剂注入过程要实时监测流量和压力变化。
- 7.3.7 异位生物修复前，需先对污染土壤进行破碎筛分。
- 7.3.8 生物堆或生物耕作修复时，宜使用土壤修复一体机将土壤与助剂充分混合，无需额外进行传输和注入设备设计。
- 7.3.9 生物堆建堆时，需在不同高度预埋抽气管，并在堆体顶部安装喷洒系统，补充水分至最大持水量的 80-90%。
- 7.3.10 生物反应器的生物助剂由进料泵输入。

8 二次污染防治

8.1 建立污染防治体系

在生物修复的助剂实施过程中，需要建立污染防治体系，责任到人。同时，要制定水环境、大气及固体废物的二次污染防治措施。

8.2 地下水

- 8.2.1 原位生物修复中，助剂及污染物可能从场地土壤中渗透进入地下水，要防止由于助剂的渗流作用带来关注污染物向地下水的转移。
- 8.2.2 生物堆、生物耕作或生物反应器修复过程中，需集中收集渗滤或反应液，通过营养水分调配系统进行回灌利用。
- 8.2.3 生物表面活性剂和生物刺激剂绿色安全，若流入或渗入地下水无需特别处理。

8.3 大气

修复过程中的有害气体挥发控制以及整个过程中的尾气及扬尘应满足 GB16297 要求。

8.4 固体废弃物

8.4.1 生物助剂包装等废弃物的运输应确保不遗洒、不混放，做到安全妥善处置。

8.4.2 现场产生的施工人员所产生活垃圾经分类收集后，由当地环卫部门统一外运作进一步处置。

9 施用后监测

修复过程需在采样井/点监测生物助剂的扩散范围和关注污染物的浓度。

9.1 采样节点与方法

9.1.1 土壤的采样频率宜设置为：第 1 个月为 1 次/周，第 2 至 3 个月为 1 次/2 周，第 4 个月后一次/月，直至修复结束。

9.1.2 采样频率可根据土壤气监测过程关注污染物的浓度变化规律实时调整。

9.2 监测指标

9.2.1 监测指标宜包括但不限于土壤中关注污染物浓度、土质类型、粒径、孔隙率、pH 值、含水率、阳离子交换容量、有机碳、总氮、总磷、速效钾、总细菌数、土壤脱氢酶、脲酶、磷酸酶、关注污染物降解酶、地下水中关注污染物的浓度。

9.2.2 若各样本点的检测结果显著低于修复目标值或与修复目标差异不显著，则认为达到修复效果。

9.2.3 若某样本点的检测结果显著高于修复目标值，则认为未达到修复效果。未达标地块应在二次治理修复后再次进行效果评估。

