

# 团 体 标 准

T/CSES XXXX—XXXX

## 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

Technical specifications for in-situ biological remediation of organic contaminated groundwater-Recombined of slow-releasing biostimulant

征求意见稿

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.....	3
2 规范性引用文件.....	3
3 术语和定义.....	3
4 总体要求.....	4
5 营养基质与缓释材料的选择.....	4
6 制备方法选择与优化.....	6
7 材料规格和装备选型.....	6
8 性能检验.....	6
9 包装、贮存与运输.....	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。

本文件由吉林大学提出。

本文件由中国环境科学学会归口。

本文件起草单位：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。

本文件主要起草人：张玉玲、张晓然、高大文、吕聪、苏小四、胡佳晨、王金生、黄岁樑、于福荣、焦文涛、单晖峰、李隋、王吉利、李栋。

# 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

## 1 范围

本文件规定了有机污染场地地下水原位生物修复中使用生物刺激缓释药剂的调配总体要求、营养基质与缓释材料的选择、制备方法选择与优化、药剂制备和设备选型、性能检测及包装、贮存与运输要求。

本文件适用于石油烃、多环芳烃、氯代烃等有机污染场地地下水原位生物修复过程中生物刺激缓释药剂的调配。

## 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 25.6	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/T 415	环保用微生物菌剂环境安全评价导则
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 <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> ）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
T/GIA 003	污染地下水原位注入修复技术指南

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**地下水生境条件** groundwater habitat conditions

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。

### 3.2

**原位生物修复** in-situ bioremediation

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]

### 3.3

**营养基质** nutrient matrix

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。

### 3.4

#### 生物刺激剂 biostimulant

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。

### 3.5

#### 缓释药剂 sustained-release agent

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。

### 3.6

#### 生物刺激缓释药剂 sustained-release biostimulant

具有缓释功能的生物刺激剂，生物刺激剂和缓释功能含义，见本文件的“3.4”和“3.5”。

### 3.7

#### 药剂调配 recombined of agent

根据药剂施用要求，在药剂配制或合成过程中进行成分、结构或制备方法等的合理选择和调整。

## 4 总体要求

4.1 生物刺激缓释药剂的营养基质成分，应有利于被土著微生物或外来微生物吸收或代谢，能够有效刺激微生物降解石油烃、多环芳烃和氯代烃，缓释材料成分应具有环境友好、无二次污染、可降解性。

4.2 宜制定调配方案，调配方案应满足环境友好性、经济性、操作程序简单、能耗低等原则。

4.3 调配方案宜根据有机污染场地地下水生境条件（为关键因素）、污染物种类和含量、施用方法和修复周期等制定，具有可行性，应至少包括营养基质与缓释材料选择、制备方法、性能检验等内容。

4.4 原材料与设备选型等级宜根据生物刺激缓释药剂的施用规模、调配方法、生产量等进行科学合理的选择与优化。

4.5 调配后的药剂，应检测的指标包括缓释生物刺激效果、营养基质指示物缓释效率、生物量状况及降解产物等。

4.6 根据生物刺激缓释药剂施用特定需求，可与微生物菌剂进行药剂调配，微生物菌剂环境安全评价应符合 HJ/T415 的规定。

## 5 营养基质与缓释材料的选择

### 5.1 营养基质的选择

5.1.1 应根据有机污染场地地下水生境条件、污染物种类和含量、施用方法和修复周期等进行含有不同类型营养基质生物刺激缓释药剂的选择，可参考 HJ164、HJ 25.2、HJ 25.6、T/GIA003。

5.1.2 营养基质宜分为无机营养基质、有机营养基质和通用营养基质。

5.1.3 无机营养基质与有机营养基质的选择应根据生物刺激效率统筹考虑，选择最佳营养基质比例。

#### 5.1.4 无机营养基质的选择应符合以下规定：

a) 当地下水中无机盐种类和含量缺少或不足时，宜首先选择无机盐营养基质，检测刺激效果后再考虑选择加入其他类型营养基质成分进行配比。

b) 电子受体宜选择硫酸根、硝酸根、三价铁离子等，电子供体宜选择铵根、亚铁离子、硫离子等，磷源宜选择磷酸氢盐和磷酸二氢盐。

c) 根据不同种类有机污染物降解反应发生需要，可以选择不影响地下水水质的其他无机离子。

5.1.5 当无机盐营养基质难以刺激地下水中微生物降解目标污染物或达不到刺激效果时，可以选择微生物易于吸收利用的有机营养基质，提升地下水中功能微生物量和降解效率。

#### 5.1.6 有机营养基质的选择应符合以下规定：

a) 有机碳源宜选择糖、有机酸（醇、脂）或有机盐类等一种或多种。

b) 有机氮磷源宜选择小分子肽（小麦肽，玉米肽，豌豆肽等）、卵磷脂、甘油磷酸二钠和磷酸三乙脂等。

c) 生长因子宜选择维生素族物质，如：VB族的B2、B6、B12和VH等，通过添加微量的维生素，达到协助提升前述营养物质刺激微生物降解有机污染物的效果。

5.1.7 在以上营养基质成分选取的基础上，还可添加植物浆液、微生物发酵液、微量元素、生物表面活性剂等通用营养基质。

5.1.8 注意地下水高盐、酸性或碱性较强等极端环境条件，营养基质配方的选择需根据实际地下水生境条件进行配方成分调整和优化。

5.1.9 购置的营养基质药剂，应对其成分说明进行梳理，当生物刺激效果达不到目的要求时，根据药剂自身性能和以上营养基质选择注意事项进行优化。

### 5.2 缓释材料类型的选择

5.2.1 在本文件“5.1”基础上，应结合经济、安全、缓释可控的原则和缓释药剂的施用要求，科学合理的选择缓释药剂。

5.2.2 缓释材料在缓释药剂中的结构形式宜采用包覆型和负载型，根据缓释营养基质有效成分和缓释周期需求，选择单一种类的缓释材料或复合缓释材料。

#### 5.2.3 单一缓释材料的选择应符合以下规定：

a) 包覆型缓释材料宜选择海藻酸钠、壳聚糖、淀粉、乳化油、玉米发酵液等。

b) 负载型缓释材料宜选择秸秆、糟料（醋糟、酒糟、酶渣等）及其它农林可降解废弃物等。

5.2.4 当单一缓释材料制备的生物刺激缓释药剂达不到施用效果和降低成本时，宜选择复合缓释材料。

#### 5.2.5 复合缓释材料的选择应符合以下规定：

a) 缓释材料种类根据复合缓释药剂调配目的，可以采用同一类型不同缓释材料或不同类型缓释材料进行复配与合成。

b) 材料复配形式根据生物刺激缓释采用应用要求灵活进行选择，如：不同包覆型缓释材料混合复配或多层合成叠加，与负载型缓释材料混合复配或合成，不同负载型缓释材料复配或合成等多种方式。

c) 复合缓释材料选择，以满足生物刺激缓释药剂施用要求，如：增加缓释周期、调节不同阶段微生物降解有机污染物需要的物质成分、增加微生物量等为宜。

5.2.6 缓释药剂粒径类型的选择，根据水文地质条件和工程应用技术模式，选择不同粒径生物刺激缓释

药剂，如纳米、微米、毫米级别及以上粒径。

## 6 制备方法选择与优化

### 6.1 制备方法选择

6.1.1 根据本文件“4”和“5”要求，包覆型缓释药剂的制备方法，宜选用超声波辅助沉降法、油相相分离法、乳化交联法等；负载型缓释药剂制备方法宜选用浸渍法、碾磨法、液相分离法等。

6.1.2 制备方法压力和温度条件应满足在常压下进行，除部分乳化方法需要温度条件控制在 50~100℃，均需在常温条件合成或复配。

6.1.3 需要的交联剂和相转变溶剂，根据药剂制定需求，进行选择，药剂可以是液态，也可以固态，或者固液态混合形态，根据生物刺激缓释药剂制备需求，进行单一制备方法或多种合成方法的选择与优化。

### 6.2 制备条件优化

6.2.1 在制备过程中，根据缓释药剂施用时对缓释药剂结构、形态、粒径和作用周期等需求，进行制备方法条件，如：温度、搅拌速度、交联剂、离心速率、造粒等制备工艺参数的优化。

6.2.2 通过生物刺激缓释性能检验要求，优化制备条件。

## 7 材料规格和装备选型

### 7.1 材料规格

7.1.1 当生物刺激缓释药剂用量在 1~10 kg 以内时，药剂制备材料宜选用分析纯、优级纯、生物制药等级别的化学试剂或原材料。

7.1.2 在 10~100 kg 以内时，可以采用化学纯或工业级别、农业植物或加工后原材料等，降低药剂原材料成本。

7.1.3 在 1 吨以上时，根据实际需求，选择低成本原材料和批量购置模式，降低大宗原材料成本。

### 7.2 装备选型

7.2.1 当生物刺激缓释药剂用量在 1~10 kg 以内时，制药过程装备宜选择小容量的相对精密器皿和仪器装备。

7.2.2 在 10~100 kg 以内时，器皿和装备宜选择选择常量的器皿和仪器装备。

7.2.3 用药量在 1 吨以上时，根据实际需求，选择生产线模式的组合装备，达到操作简单、低能耗、节约成本的目的。

## 8 性能检验

### 8.1 药剂粒径

以有利于药剂在地下水中分散和迁移时与目标污染物分布情况一致来衡量药剂制备的粒径大小，药剂的粒径由粒度仪进行测定。

### 8.2 药剂形貌

以有利于药剂结构稳定和在地下水中赋存与迁移为主的微观样貌为主，由显微镜进行测定。

### 8.3 药剂分散性



药剂分散程度与水体中污染物的分散程度相一致，有利于药剂与污染物的接触和反应，投入水中目测观察和采用分光光度计进行测试。

#### 8.4 生物刺激降解效率

检测药剂对功能微生物降解有机污染物能力的提升效率，以检测有机污染物含量削减情况来衡量，石油类的检测方法参考HJ 970，石油烃（C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>）的检测方法参考HJ894，多环芳烃的检测方法参考HJ 478，氯代烃的检测方法参考HJ 620，目标污染物限值可参照GB 5749-2022、GB/T 14848和地方标准及行业指导文件等。

#### 8.5 优势菌含量

药剂刺激生物降解过程中，通过检测地下水中微生物的生长密度吸光度值或DNA含量来衡量。

#### 8.6 药剂缓释时间

测试缓释药剂在地下水中的缓释速率和缓释周期，以7~30 d区间检测缓释药剂缓释营养基质指示指标的控释效率，指示指标的检测方法参照GB/T 14848，通过缓释控释方程进行拟合推算缓释周期，有条件时在室内试验时进行长周期监测或在场地进行示范应用确定。

#### 8.7 缓释迁移通量计算与缓释范围预测

参照环办土壤函[2019]770号文件中地下水污染模拟预测评估工作指南，根据生物刺激缓释药剂施用前对缓释药剂通量和缓释范围预测需求，宜采用柱实验或槽试验，结合原位注入工艺，进行缓释药剂迁移影响速率和范围、生物刺激降解效率、缓释周期等监测，采用缓释迁移生物刺激模拟软件，进行缓释作用范围、缓释通量和缓释生物刺激作用趋势预测。

### 9 包装、贮存与运输

#### 9.1 包装

选择适当的包装材料、容器、形式和方法，以满足缓释药剂产品包装的基本要求，包装应完整、安全、牢固、适合储存。产品包装中应有产品合格证和使用说明书，在使用说明书中标明使用范围、方法、用量及注意事项等内容。

#### 9.2 贮存

药剂应贮存在阴凉干燥条件下，如有条件可在4℃冰箱中贮存。严禁与有毒、有害、具有腐蚀性物质共同贮存。

#### 9.3 运输

运输过程中应有遮盖物，防止暴晒、雨淋、高温以及冻冰，远离火源与强氧化剂并做好相应防护措施。运输过程中宜轻装轻卸，维持缓释药剂存储容器的密闭与完整。