《有机污染场地土壤生物修复技术规范 微生物固定化生物炭载体》 (征求意见稿)

编制说明

目次

1	工作概况	1
	1.1 任务来源	1
	1.2 目的、意义及必要性	2
	1.3 编制单位及人员	3
	1.4 主要编制过程	3
	1.4.1 起草阶段	3
	1.4.2 讨论阶段	3
	1.4.3 立项阶段	4
2	制定原则	4
3	编制依据	5
	3.1 技术依据	5
	3.2 法律法规依据	5
	3.3 标准文件依据	5
	3.4 组内前期研究依据	6
	3.5 同领域其他研究依据	
4	标准主要内容	10
	4.1 标准适用范围的说明	11
	4.2 规范性引用文件	11
	4.3 术语和定义	11
	4.4 产品要求	11
	4.5 检测方法	16
	4.6 检验规则	17
	4.7 包装、标志、运输和贮存	
5	国内外标准情况	
	5.1 国内标准	17
	5.2 国外标准	
6	与有关现行法律、法规、强制性国家标准的关系	
7	标准实施的预期效益	18
8	标准实施建议	19
参	考文献	19

1 工作概况

1.1 任务来源

伴随着工业发展,石油等天然有机物化工成为社会经济发展的重要基础,但 天然有机物产品在开采、冶炼、运输和使用过程中往往产生大量有机污染物,如 多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)、多溴联苯醚(PBDEs)并排放到周边环境中,造成土壤、水体、空气严重污染。当下土壤有机物污染问题日益严重,不 仅破坏了生态平衡,还长期、持续地威胁着人类健康及动植物的生长繁殖。我国 的土壤污染主要集中于农业发展及工业建设领域,主要表现在经济发展较优的区域,但呈现出由城市向农村、局部向整体的扩散趋势,对人民的安全构成潜在的 威胁,对国民经济造成直接或间接的影响。为加强土壤污染防治,2016年5月 28日,国务院于印发《土壤污染防治行动计划》,将治理土壤污染确定为向污染 宣战的三大行动计划之一。2021年11月2日,《中共中央、国务院关于深入打 好污染防治攻坚战的意见》明确要求以更高标准"打好净土保卫战"。污染土壤 修复是当今环境保护领域技术发展的热点领域,也是最具挑战的研究方向之一。

目前,土壤有机污染修复技术发展快速,微生物修复技术因其高效、低成本、 无二次污染的优点得到广泛应用,已成为主要的有机污染修复技术之一。其中固 定化微生物技术是推进微生物修复的一种重要方法,该技术将游离的微生物限定 在载体材料内,在保持生物活性的条件下使其高度密集,为其提供适宜的生存环 境条件,能够让固定化微生物迅速增殖。与传统未进行固定化的游离、悬浮微生 物,处理技术相比,微生物固定化技术能够保持微生物的生物活性,增加微生物 的数量,并且载体材料提供的微环境能够使固定的微生物具有很好的重复利用性。 因此,微生物固定化技术在污染土壤修复领域具有极大的发展潜力和应用前景。

微生物固定化技术的研发,将有效遏制土壤中有机污染物的污染情况,如何 推进技术研发与相关体系建设,既是当前土地生态保护的核心问题,也是区域可 持续发展的重大战略问题。

2020年国家重点研发计划"场地土壤污染成因与治理技术"专项中"中低浓度典型有机污染场地生物修复关键材料与技术"项目的"长效广谱生物修复载体

与固定化菌剂制备技术"(2020YFC1808802)课题,针对有机污染土壤场地修复过程中生物载体材料存在的时效短、效率低及国外同类产品成本高等共性问题,课题旨在瞄准典型有机污染场地近自然、低成本与高效修复的研究前沿,提出应用于有机污染土壤微生物修复的配套工艺与技术规范。

在上述现状和背景下,本文件作为课题指标之一,由华南理工大学牵头,针对微生物固定化技术和污染场地修复行业现状,结合国家相关法律法规、标准和规范的要求,本文件规定了用于有机污染土壤生物修复的微生物固定化生物炭载体的适用范围、术语和定义、产品要求、检测方法、检验规则、包装、标识、运输和贮存等相关要求。

1.2 目的、意义及必要性

微生物固定化生物炭载体与微生物固定化技术结合在一起,用于制备生物炭固定化菌剂,该技术能克服投加到修复现场中的游离高效降解微生物与土著菌的恶性竞争或难以适应环境的问题,并延长微生物的存活时间且保持一定的活性,达到长效广谱的效果。因此,在有机污染土壤修复领域具有广阔应用前景。理想的微生物固定化生物炭载体的主要作用是提供微生物生存的微环境,载体材料的比表面积、孔道结构、机械强度等因素均会显著影响微生物的固定化过程,品质良好的微生物固定化生物炭载体与优势降解菌制备成的菌剂才能获得良好的土壤修复效果。

目前国内没有明确的关于微生物固定化生物炭载体的标准,在相关领域中,主要有关于菌剂本身的标准,例如: GB 20287 农用微生物菌剂,一些载体材料方面的标准适用范围并非针对微生物固定化方面;国外标准中对于微生物固定化方面较多的为海藻酸钠凝胶、藻酸盐凝胶体等固定或封装活细胞或组织的标准指南,例如: ASTM F2315 系列标准,同样并非针对微生物固定化载体方面。

为了推动微生物固定化生物炭载体产品及有机污染土壤生物修复的规范化,本文件编制以现有研究现状和技术水平为基础,以相关法规标准为指导,制定微生物固定化生物炭载体产品要求。标准的制定使微生物固定化生物炭载体产品的技术要求和检测方法有章可循,形成统一、规范、有效的工作流程,为相关专家部门对产品的应用提供科学的管理依据,还有望对提高有机污染土壤修复效果起

到推进作用,具有绿色、环境友好的特点。

1.3 编制单位及人员

本文件起草单位:华南理工大学、上海应用技术大学、北京建筑大学、浙江 科峰生物技术有限公司、北京宝树农业科技集团有限公司、内蒙古自治区农牧业 技术推广中心、贵州英冠农业生态科技有限公司、湖南大三湘茶油股份有限公司、 广州市绿风生物技术有限公司、新疆维吾尔自治区霍尔果斯市农业农村局。

本文件主要起草人:浦跃武、李法云、高大文、章亭洲、陈肖晓、许盼、李 凯、张宝河、胡树文、陶树明、程文红、蒙嵘、周乘风、高正、田华、杨友志、 刘新鲁、阮燕珠、代镇、娜地叶•库尔班。

1.4 主要编制过程

1.4.1 起草阶段

2022年6月-11月:华南理工大学等起草单位成立了本文件编制工作起草小组,组织标准编制工作。标准起草工作组制定了标准编制工作计划、编写大纲、任务分工及各阶段进度时间。同时,标准起草工作组成员认真学习了 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分:标准的结构和编写规则》,结合标准制定工作程序的各个环节,进行了探讨和研究。

标准起草工作组经过技术调研、咨询,收集、消化有关资料,对当前国外先进标准的情况以及国内微生物固定化生物炭载体的生产使用现状进行讨论,确定标准起草的总体框架和主要内容,结合微生物固定化生物炭载体的研制技术、应用现状及技术发展趋势,以微生物固定化生物炭载体的生产及应用为主要参考依据,于2022年10月编写完成团体标准《中低有机污染土壤微生物修复技术规范微生物固定化生物炭载体》初版草案稿。

1.4.2 讨论阶段

2022 年 11 月 4 日:参加"长效广谱生物修复载体与固定化菌剂制备技术"技术规范指南立项申请指导会议,会后形成修改稿:

2023 年 1 月 13 日-18 日:参加"长效广谱生物修复载体与固定化菌剂制备技术"技术规范指南专家咨询会和课题组内讨论会议,会后形成第二版修改稿;

2023年6月30日:收到中国环境科学学会反馈技术指南专家修改意见,根据专家意见对草案进行修改;

2023年7月17日:参加课题组内技术规范指南修改讨论会,会后对草案进行进一步修改;

2023 年 8 月 16 日-19 日:参加课题技术规范指南立项准备会议及修改讨论会,会后形成第三版修改草案稿。

1.4.3 立项阶段

2023年8月26日:参加中国环境科学学会召开的团体标准立项论证会,经专家审批后同意立项,并根据会议专家给出意见在会后对草案进行详细修改。

2023年9月16日:参加课题技术规范指南推进修改讨论会,会后对草案进行修改,形成征求意见稿。

2023 年 12 月 29 日:参加中国环境科学学会召开的团体标准征求意见稿技术审查会,经专家审批后同意修改完善后公开征求意见,并根据会议专家给出意见在会后对征求意见稿进行进一步修改。

2 制定原则

本文件的制定工作遵循"统一性、协调性、适用性、一致性、规范性"的原则,本着先进性、科学性、合理性和可操作性的原则,按照 GB/T 1.1—2020 给出的规定起草。

本文件的编制充分考虑了现有法规政策及相关国家标准、行业标准要求,规 定的采集标准定义清晰,并结合微生物固定化生物炭载体的研制技术、应用现状 及技术发展趋势,借鉴了实际生产应用过程中的相关技术指标,使标准内容符合 实际应用。

3 编制依据

3.1 技术依据

生物炭是一种碳质固体材料,在限氧条件下生物质的高温裂解过程中产生,原料中木质素、纤维素和半纤维素由于温度升高引起热解,大分子裂解成小分子,从而产生生物质油、生物炭和可燃性气体。高温裂解有助于提高原料的比表面积和孔隙率,形成多孔结构,从而改变生物炭的性质。

生物炭结构疏松多孔,比表面积大,富含活性官能团,电荷密度高,能够吸持大量水分与养分,既对微生物有良好的固定作用,又对土壤中的优势降解菌形成保护环境,更好发挥降解作用,还可改变土壤的理化性质,显著提高土壤养分保持力和有效性、土壤阳离子交换能力、土壤保水能力及结构稳定性。

对于应用于固定化菌剂制备的微生物固定化生物炭载体,其指标如碳含量、机械强度、比表面积、pH 等均可能影响载体自身的固定化性能,有效固菌容量则是产品的核心指标,直接反映了载体的固定化能力。此外,载体体现的长效广谱的效果为载体保质期大于 180 天、能固定 2 种或 2 种以上用于土壤修复的优势微生物。

3.2 法律法规依据

本文件依据的法律法规及政策主要有:《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》、《土壤污染防治行动计划》、《污染地块土壤环境管理办法》、《农用地土壤环境管理办法(试行)》等。

3.3 标准文件依据

本文件引用下列标准成为本文件的条款,所涉及内容符合国家对微生物固定 化生物炭载体等产品的要求,与相关法律法规、标准、规范无冲突:

GB 4789.2 食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定

GB/T 7702.20 煤质颗粒活性炭试验方法 孔容积和比表面积的测定

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 12496.2 木质活性炭试验方法 粒度分布的测定

GB/T 12496.3 木质活性炭试验方法 灰分含量的测定

GB/T 12496.4 木质活性炭试验方法 水分含量的测定

GB/T 12496.6 木质活性炭试验方法 强度的测定

GB/T 12496.7 木质活性炭试验方法 pH 值的测定

GB/T 23349 肥料中砷、镉、铬、铅、汞含量的测定

NY/T 883 农用微生物菌剂生产技术规程

SN/T 3005 有机化学品中碳、氢、氮、硫含量的元素分析仪测定方法

3.4 组内前期研究依据

3.4.1 生物炭固定化微生物对石油烃污染土壤的修复研究

本研究选取辽河油田采油区场地石油烃污染土壤为研究对象,土壤总石油烃含量为 9.62 g/kg, pH 值为 8.92, 有机碳含量为 22.43 g/kg。

生物炭原料为玉米秸秆、芦苇秸秆、松针,依次制得三种不同生物炭:灰分含量分别为8.12%、6.7%、12.4%,碳含量均高于60%、其中芦苇生物炭的碳含量为80.14%,比表面积分别为75.66、93.47、10.27m²/g,pH值分别为8.41、7.95、9.37,粒径为60目。

用芦苇生物炭固定化石油烃降解混合菌剂(组成:放线菌 47.30%,绿弯菌 19.83%,变形菌 14.67%,酸杆菌 7.83%)投入两个石油烃土壤修复试验,实验一:制备接种量 2%(以石油烃降解菌/生物炭的比值表示)的生物炭固定化菌剂,实验为期 40 d,分为 3 组:对照组(Ta)、添加芦苇生物炭组(Tb)、添加芦苇生物炭固定化菌剂组(Tc);实验二:分别用粒径 1.5、10、60 目的芦苇生物炭制备接种量 1%、2%、3%的生物炭固定化菌剂,实验为期 60 d。

实验一中,40 d 后总石油烃去除率由高到底为: Tc(55.01%)>Tb(45.82%)>Ta (24.83%)。生物炭对污染土壤中石油烃类污染物质具有明显去除效果,生物炭固定化微生物可以有效强化石油烃污染土壤修复效率。实验二中,在微生物接种量均为 3%的情况下,1.5 目芦苇生物炭组在 60 d 后的修复效果最好,总石油烃去除率为 62.59%,10 目芦苇生物炭组的总石油烃去除率为 50.03%,40 目芦苇生物炭组的总石油烃去除率为 54.35%;在生物炭粒径均为 1.5 目的情况下,接种量由 1%增加至 2%时,总石油烃的去除率从 46.70%显著提高至 55.68%。当微生物接种量为 3% 时,总石油烃的去除率提升为 62.59%。

3.4.2 高效菌群共代谢及生物炭促进多环芳物烃降解研究

生物炭原料为橡胶枝、花生壳、烟杆、小麦秸秆,经 500 °C 热裂解制得四种不同生物炭: 碳含量依次为 83.54%、71.53%、74.92%、64.38%,比表面积依次为 2.433、6.023、8.692、26.746 m²/g,孔容依次为 0.004、0.014、0.016、0.032 m³/g,平均孔径依次为 6.549、3.057、3.410、5.620nm,pH 值依次为 8.08、9.37、9.39、9.78,粒径为 40 目。

用上述四种生物炭固定化高效菲降解混合菌群(主要由 *Pseudomonas、exiguobacterium、brevundimonas* 组成),投入芘降解实验:以 1g/L 生物炭和 10% (v/v) 重悬菌液(OD₆₀₀=1)比例制备生物炭固定化菌剂,对 MSM 培养基中 10mg/L 芘进行为期 6 d 的降解实验,分为 6 组:空白组(T1)、添加混合菌群组(T2)、分别添加橡胶枝、花生壳、烟杆、小麦秸秆生物炭固定化菌剂组(T3、T4、T5、T6)。

实验中,6d 后芘去除率由高到底为:T6(57.68%)>T5(37.55%)>T4(27.63%)>T3(20.91%)>T2(12.43%),小麦秸秆生物炭固定化菌剂对芘的降解率提升最高,在各实验样本中有着最丰富的微生物种类和最高的微生物丰度。

3.4.3 其他实验

- (1) 玉米秸秆碎屑经热裂解得到玉米秸秆生物炭,与营养物质联合处理组 (生物炭添加比例为 5%) 在营养物为 NH4NO₃ 和 K₂HPO₄、调节土壤碳氮磷比 为 100: 10: 1 的条件下进行石油烃污染土壤修复,90 d 后总石油烃去除率达到 50.53%,且土壤微生物数量达到 7.24×10⁷ CFU/g,说明生物炭能为土壤中优势微生物的生存和繁殖提供有利环境。
- (2) 农业废弃物向日葵秸秆在 300、500、700 ℃分别热裂解得到不同种类向日葵秸秆生物炭 BC300、BC500、BC700,同时在 500 ℃条件下制备 KOH 改性生物炭 A-BC500,四种生物炭的灰分依次为 23.1%、29.18%、31.88%、35.79%,pH 值依次为 9.88、10.16、10.62、11.05,碳含量依次为 45.27%、51.69%、55.30%、42.71%,比表面积依次为 19.72、93.26、523.57、529.14 m²/g,元素组成中 C、H、N 含量降低,O 含量增加,表面结构的粗糙程度增加并形成明显的孔洞结构,

可为微生物固定化提供良好环境,同时生物炭对菲有明显的吸附效果,有利于固定化微生物对污染物的降解。

(3) 玉米秸秆经 550℃热裂解得到玉米秸秆生物炭,粒径为 60 目,碳含量为 76.86%,比表面积为 145.18 m²/g,孔容为 0.02cm³/g,该生物炭与 P 掺杂的 g-C₃N₄粉末混合吸附并重新煅烧后可制成玉米秸秆生物炭负载 P 掺杂的 g-C₃N₄ 复合光催化剂,对石油烃等有机污染物的降解起到促进作用。

3.5 同领域其他研究依据

3.5.1 生物炭固定化多环芳烃高效降解菌剂制备及土壤修复

土壤采自天津某石化场地污染土壤及上海某郊区土壤,后者进行人工染毒, 土壤污染物均主要为 PAHs 中的菲和蒽。

生物炭原料选用稻壳和棉杆,制得的稻壳生物炭和棉杆生物炭粒径分布在 30~80 目,比表面积分别为 51.34、25.22m²/g,孔容积分别为 0.032、0.018m³/g,孔径分别为 3.92、4.16nm,pH 值分别为 8.08、7.25,Zeta 电位分别为-19.2、-36mV。

任静等在该研究中用稻壳生物炭和棉杆生物炭固定一株中度嗜盐菌 Martelella sp. AD-3,以 3% LB 为固定化培养基、接种量为 2.9×10⁸ CFU/mL、固定化 2 d 制备的生物炭固定化菌剂的固定化效果和去除效果最好,其中棉杆生物炭固定化菌剂对溶液体系中 PAHs 降解率可达到 95.85%。将生物炭固定化菌剂投入到实验中,各自分为四组:空白对照组、仅添加生物炭组、仅添加游离菌、添加生物炭固定化菌剂组,对土壤中 PAHs 进行 42d 降解实验。

在人工染毒土壤的 PAHs 降解实验中,游离菌组前 14d 对菲降解率为 10%、对蒽降解率为 4.7%,14d 后基本不再降解;棉杆固定化菌剂组对菲降解率为 39.94%、对蒽降解率为 29.47%;稻壳生物炭固定化菌剂对菲降解率为 29.11%、对蒽降解率为 23.54%。在石化场地污染土壤的 PAHs 降解实验中,游离菌组前 14d 对菲降解率为 13.48%、对蒽降解率为 8.96%,14d 后基本不再降解;棉杆固定化菌剂组对菲降解率为 41.54%、对蒽降解率为 18.33%;稻壳生物炭固定化菌剂对菲降解率为 31.59%、对蒽降解率为 17.59%。

3.5.2 焦化厂周边污染土壤的微生物修复研究

焦化厂是以煤作为主要原料生产冶金焦炭和其他化工副产品的工厂,生产的化工产品达 40 余种,其周边土壤主要受到菲、苊、苯并荧蒽、砷、铜、吡啶等物质的污染,这些污染物主要来自于焦化厂炼焦和熄焦阶段产生的废气、烟尘和烟雾。该焦化厂周边土壤中吡啶含量最大值比荷兰《土壤修复通令》中的干预值高 54.55%,确定吡啶为目标污染物。

生物炭原料为椰壳炭(立泽环保科技处),经高温碳化及水蒸气活化制得椰壳生物炭,pH值为9.83,比表面积为888.3314m²/g,孔容积为0.4742m³/g,平均孔径为2.1492nm,对微生物的吸附效果远大于实验中制备的其他生物炭。

张圳等在该研究中用椰壳生物炭固定两株吡啶降解功能菌的混合菌(均为红球菌属: *Rhodococcus aetherivorans* 和 *Rhodococcus pyridinivorans*,从污染土壤中筛出),最佳固定化时间为 36 h。

在800 mg/L 吡啶去除实验中,相较于游离菌24h时达去除63.42%,固定化微生物对吡啶的去除效果更优于游离菌,30h时对吡啶的去除率达到96.83%,48h时去除率达到100%。向200 mg/kg的吡啶模拟污染土壤中投加椰壳生物炭固定化微生物,7d时对土壤中吡啶的去除率在47.66%以上,同时土壤中有机质、速效钾和有效磷含量分别至少提高了40.89 g/kg、13.00 mg/kg和2.13 mg/kg。

3.5.3 污泥生物炭固定化微生物强化石油污染土壤修复

生物炭原料为取自某污泥处理厂经好氧堆肥处理后的污泥,制备的污泥生物炭产率为 61.35%、灰分为 38.40%,比表面积为 17.7504m²/g,孔容积为 0.065316m³/g,平均孔径为18.76nm,pH值为7.37,对菌群的固定率最高可达到 65.29%,远高于污泥对菌群的固定率。

张秀霞等在该研究中用污泥生物炭固定化一个由实验室构建的石油烃高效降解菌群(CH,由产碱菌菌株(Alcaligenes aquatilis strain 05-101)和芽孢杆菌(KP728957.1:4-1425 Bacillus sp. FJAT-22505)按体积比 1:1 复配发酵而得)并投入实验,以总石油烃为目标污染物进行 4 组花盆土壤修复实验:空白对照组(CK)、仅添加污泥生物炭组(BC)、污泥生物炭+游离菌组(BCB)和污泥生物炭固定

化微生物组 (BCIB),为期 90 d,期间通过添加尿素和 KH_2PO_4 调节土壤 C、N、P 的质量比为 100:5: 1,修复过程中调节含水率保持在 15%左右,每隔 7 d 翻土一次。

石油污染土壤经 90 d 的修复后, CK、BC、BCB 和 BCIB 修复土壤中总石油 烃降解率分别为 3.02%、45.14%、25.07%和 58.80%, 其中 BCIB 总石油烃降解率 最高。

3.5.4 改性海带渣生物炭固载降解菌在 PAHs 污染土壤修复中的应用

土壤采集自辽宁省大连市甘井子区某建筑工地的表层土壤,为受 PAHs 污染的工业土壤,其中苯并[a]芘的浓度为 4.96 mg/kg。

生物炭原料为海带渣粉末(来自青岛海兴源生物科技有限公司),制得氯化铁溶液改性海带渣生物炭。改性与未改性海带渣生物炭比表面积分别为 11.7279、4.9476m²/g,孔容积分别为 0.048768、0.021081m³/g,平均孔径分别为 14.5915、36.1854nm,粒径为 80 目,Zeta 电位分别为 29.77(±2.04)、-28.97(±1.15) mV;其中改性海带渣生物炭对菌群固定化最高可达 7.0×1011 cfu/g。

李明旭等在该研究中用未改性和改性海带渣生物炭分别固定化苯并[a]芘降解菌群(来源为土壤,鉴定为黄单胞菌属、芽孢杆菌属和苍白杆菌属的混合降解菌)投入土壤修复实验,共4组实验处理:空白对照组(CK)、只添加游离菌组(B)、添加未改性海带渣生物炭固定化菌群组(KBC)、添加改性海带渣生物炭固定化菌群组(KBMC),为期14d。

各实验组中 KBMC 的土壤苯并[a]芘降解率达到 86.98%, 高于 KBC 苯并[a] 芘降解率 76.07%, 比游离菌组更高出 27.98%, 可见改性生物炭对苯并[a]芘降解率有较大幅度提高。此外, KBC 和 KBMC 固定化降解菌施入后的 PAHs 污染的土壤中细菌群落多样性指数较低,说明土壤微生物结构变得简单,多样性降低,但与去除土壤中苯并[a]芘相关的优势菌种比例增加。

4 标准主要内容

本文件编制依据行业相关标准,编写格式严格参照 GB/T 1.1 2020 标准规范标准化工作导则的规定进行编制。

4.1 标准适用范围的说明

本文件规定了微生物固定化生物炭载体的术语和定义、产品要求、检测方法、检验规则、包装、标识、运输和贮存。

本文件适用于我国有机污染土壤微生物修复的微生物固定化生物炭载体,所制成的微生物固定化生物炭载体主要应用于相关固定化菌剂的制备。

本文件主要适用于微生物固定化生物炭载体生产商。

4.2 规范性引用文件

共引用标准文件 11 项, 见 3.3。

4.3 术语和定义

对"微生物固定化"、"生物炭"、"生物炭载体"这三个本文件核心术语进行了定义。"微生物固定化"指为是将特选的微生物固定在特定的载体上,使其高度密集并保持生物活性,在适宜条件下能够快速、大量增殖的一种生物技术。"生物炭"是生物质在缺氧或者无氧的条件下发生热化学转化而产生的富碳固体物质。"生物炭载体"指将生物炭用作微生物固定化过程中为微生物提供附着及增殖空间的材料。

4.4 产品要求

对微生物固定化生物炭载体的原料选择、感官特征、技术指标作出规范。 原料通常为农林废弃物、农林生物质,来源广泛,种类繁多,获取成本低廉, 对于农林废弃物的再利用可减少就地燃烧秸秆等方式带来的环境污染。

感官特征应用于对产品做出第一判断,感官特征不符合规定的产品可直接判定为不合格。

技术指标包括碳含量、灰分含量、机械强度、比表面积、孔容、粒度、水分含量、pH值、有效固菌容量、重金属含量,这些质量指标是为了检测微生物固定化生物炭载体的物理化学性质、生物相容性和可持续性,合格的载体材料才可以提高对制备的固定化菌剂的稳定性和活性。在实际生产中应根据具体情况进行调整和优化,以确保最佳的固定化效果和产品性能。

产品保质期为180天,可体现其长效性。通常非必要情况下可不对保质期进

行检测。

4.4.1 碳含量

生物炭的碳含量可反映出其碳、氮、氧等元素之间的比例及其烷基结构和芳香结构的占比,从而反映出生物炭的稳定性,尤其是生物炭中不易分解的碳含量越高,其寿命越长。生物炭的总碳含量包括固定碳含量和灰分含量。

根据标准 DB21/T—3321《生物炭分级与检测技术规范》第 4 章节规定的生物炭分级标准指标和 DB21/T 3318—2020《设施果蔬(樱桃番茄、薄皮甜瓜)生物炭与微生物菌剂协同应用技术规程》第 4 章节规定的生物炭技术指标要求,I级和 II 级生物炭总碳含量分别为≥60%和≥30%;参考实验文献及综述文献,以《生物炭主要类型、理化性质及其研究展望》和《不同原料及热解条件下农业废弃物生物炭的特性》等为代表,农林废弃物等生物质为原料制备的生物炭碳含量平均在 40%以上。故选取微生物固定化生物炭载体的碳含量指标为>40%。

4.4.2 灰分

生物炭灰分指的是生物质燃烧后剩余的无机盐、矿物组分、有机物等,其存在影响生物炭中极性官能团的空间分布,有助于极性官能团在生物炭表面的向外暴露;一般灰分越低,生物炭的芳香性会增强,表面积、微孔、介孔及大孔数目也会增加,以提供更多的吸附位点。

根据标准 DB21/T—3321《生物炭分级与检测技术规范》第 4 章节规定的生物炭分级标准指标和 DB21/T 3318—2020《设施果蔬(樱桃番茄、薄皮甜瓜)生物炭与微生物菌剂协同应用技术规程》第 4 章节规定的生物炭技术指标要求,I级和 II 级生物炭固定碳含量分别为≥50%和≥25%,可得 I 级和 II 级生物炭灰分含量分别为<10%和<5%,选取微生物固定化生物炭载体的灰分含量指标为<10%。

4.4.3 机械强度

生物炭的机械强度(即硬度)直接反应出其在压缩、磨损和摩擦等力的作用下的抗破坏能力,直接影响其使用寿命和吸附能力。

根据标准 GB/T 7701.2—2008《煤质颗粒活性炭净化水用煤质颗粒活性炭》 4.2.2 章节规定的技术指标和 GB/T 13803.2—1999《木质净水用活性炭》3.3 章节 规定的质量指标,活性炭强度应≥85%,选取该指标作为微生物固定化生物炭载体的机械强度。

4.4.4 比表面积、孔容

生物炭的表面积大小、孔容指标与载体的吸附能力、固定化效果密切相关, 尤其是表面积这一指标,比表面积越大,吸附能力就越强。而在平均孔径较小的 情况下,孔容较大的生物炭固定化载体,其比表面积越大,越有利于微生物的固 定化。

根据标准 DB12/T 1144—2022《旱田土壤 4 种长残效除草剂污染生物炭原位钝化修复技术规程》4.1 章节规定用于土壤修复的生物炭比表面积 \geq 20 m²/g,平均孔隙体积 \geq 0.02 cm³/g;同时参考众多研究文献中的用于固定化的生物炭载体比表面积参数(部分见表 1)。选取微生物固定化生物炭载体的比表面积指标为 \geq 150 m²/g、孔容指标为 \geq 0.02 cm³/g。

表 1 生物炭载体比表面积参数

来源研究(文献)	比表面积参数(m²/g)
混合白腐真菌的固定化及其在治理铅污染废水中的应用	332.89±4.23
物炭固定化菌复合材料在环境修复中的应用研究进展	51.34
菌糠炭与微生物协同吸附-降解石油烃类 污染物	109.2691
微生物固定化生物炭对水体铵态氮去除效 果的研究	186.16
生物炭基好氧反硝化细菌固定及去除水中硝态氮	191.3
化学老化对 Mg 改性生物炭矿物结构及 Pb2+吸附的影响	169.00、104.00
生物炭固定化微生物技术对镉污染土壤的稳定化效果及其影响因素研究	358.817、243.211

(续)表1生物炭载体比表面积参数

来源研究 (文献)	比表面积参数(m²/g)	
生物炭固定耐镉菌群对水体中镉的吸附性	71.02	
能研究	/1.02	
生物炭基固定化微生物及对石油污染土壤	157.11、256.03、312.30、208.65	
的修复研究	137.11\ 230.03\ 312.30\ 200.03	
高温裂解生物炭固定化微生物去除水中全	388.383、473.833、568.514	
氟丁磺酸研究		
Enhanced remediation of phenanthrene in		
water and soil by novel biochar-immobilized	407	
bacterial microspheres		
Removal of chlortetracycline from water by		
immobilized Bacillus subtilis on honeysuckle	132.110、95.423	
residue-derived biochar		
Effects of biochar addition on anaerobic co-		
digestion of sewage sludge and swine manure:	765.2	
copper immobilization and digestion		
performance		
Nitrate sorption and desorption in biochars	513±21、456±15、582±23	
from fast pyrolysis		

4.4.5 粒度

生物炭粒度的大小除了也能与上述比表面积等指标共同影响载体的吸附和固定化效果外,还与其使用效果有关。粒径较大的生物炭容易在使用过程中造成流通阻力,影响了传质和传热效果,进而影响有机污染场地的修复效果。

根据标准 DB21/T 2398—2015《生物炭基肥料》4.2 章节规定的生物炭基肥料成分,主要分布范围均为1.0~4.8 mm 和3.35~5.6 mm,该范围的粒度为90%;标准 NY/T 3041—2016《生物炭基肥料》4.2 章节规定的生物炭基肥料产品技术指标要求,主要分布范围均为1.0~4.75 mm 和3.35~5.6 mm,该范围的粒度为80%。

根据微生物固定化载体的需求,选取粒度指标见表 2。

粒度范围 指标 (%)
<100 nm ≤5

100~560 nm ≥90

>560 nm ≤5

表 2 微生物固定化生物炭载体粒度指标

4.4.6 水分含量

生物炭的水分含量会影响其吸附其他物质的能力,水含量越多,其吸附能力就越弱,进而影响载体对微生物的固定化效果和应用于有机污染场地修复时对污染物的吸附效果。

根据标准 DB21/T 2398—2015《生物炭基肥料》4.2 章节规定的生物炭基肥料成分,其水分质量分数为 2.0%~5.0%,选取微生物固定化生物炭载体的水分含量指标为<5%。

4.4.7 pH 值

生物炭的 pH 值应限制在弱酸性到弱碱性的范围内,其一是为了避免对多数 非耐强酸、强碱性的微生物细胞造成破坏,其二是为了避免在后续投入有机污染 场地时进一步加剧场地自身的酸性或碱性而影响修复效果及对环境可能造成的 负面影响。

根据标准 GB 202875—2006《农用微生物菌剂》5.3.1 章节规定的农用微生物产品技术指标和 NY/T 798—2015《复合微生物肥料》4.3 章节规定的复合微生物肥料产品,两文件规定的颗粒剂型 pH 值均为 5.5~8.5,选取该指标作为微生物固定化生物炭载体的 pH 值。

4.4.8 有效固菌容量

微生物固定化生物炭载体用于制备复合固定化菌剂,载体的有效固菌容量即 为制备出菌剂的有效活菌数,该指标直接反映了载体的固定化能力,是产品的核 心指标,直接决定了载体能否投入有机污染场地生物修复的应用。此外,微生物 固定化生物炭载体能固定2种或2种以上优势菌种可体现其广谱性。

根据标准 GB 202875—2006《农用微生物菌剂》5.3.1 章节规定的农用微生物产品技术指标,颗粒剂型有效活菌数≥1.0 亿/g,选取该指标并记作 1.0×10⁸ CFU/g 作为微生物固定化生物炭载体的有效固菌容量。

4.4.9 重金属含量

重金属含量指标包括砷、隔、铅、铬、汞的含量,为了确保后续制成的固定 化菌剂产品在使用过程中不会对环境造成进一步的污染,有助于保证产品符合无 害化要求,并最大限度地降低对土壤和环境的潜在风险。

根据标准 NY 525—2021《有机肥料》中 4.2.3 章节规定的限量指标和 NY/T 798—2015《复合微生物肥料》4.4 章节规定的复合微生物肥料产品无害化指标要求,选取其中重金属含量指标(见表 3)作为微生物固定化生物炭载体的重金属含量指标参数,制备出的生物炭应用于土壤修复后,被修复土壤的重金属含量符合我国农业行业标准,被修复土壤后续可用作农业土壤用地及该标准以下的土壤用地。

重金属种类 指标 (mg/kg)

砷 (As) ≤15

镉 (Cd) ≤3

铅 (Pb) ≤50

铬 (Cr) ≤150

汞 (Hg) ≤2

表 3 重金属含量指标

4.5 检测方法

主要对 4.4 中载体各技术指标的检测方法进行规定,所涉及的指标检测方与对应的标准或规范文件如下:

碳含量: SN/T 3005

灰分含量: GB/T 12496.3

机械强度: GB/T 12496.6

比表面积、孔容: GB/T 7702.20

粒度: GBT 12496.2

水分含量: GB/T 12496.4

pH 值检测: GB/T 12496.7

有效固菌容量: NY/T 883、GB 4789.2

重金属含量: GB/T 23349

4.6 检验规则

为遵循微生物固定化生物炭载体的科学系统的评价原则,首先在样品的选择 和取样规则上应具有代表性,在样品检验的程序设计上应合理,在判定规则的要 求上应适应微生物固定化生物炭载体的特点。因此,在标准中设立了抽样规则、 检验分类和判定规则等方面的内容,对上述指标的测定相应执行。

4.7 包装、标志、运输和贮存

为落实微生物固定化生物炭载体的应用性原则,对微生物固定化生物炭载体的包装、贮存和运输的相关内容做出了规定。

5 国内外标准情况

目前国内外均没有针对生物炭在微生物固定化载体方面的本文件,本文件的制定过程中,为达到行业市场需求与技术指标合理性、先进性,填补国内应用于有机污染场地生物修复的微生物固定化生物炭载体的相关标准的空白,本文件对如下国内外与生物炭产品、相关领域相近类型产品及应用的相关现行标准进行参考:

5.1 国内标准

GB/T 7701.2—2008 煤质颗粒活性炭净化水用煤质颗粒活性炭

GB/T 13803.2—1999 木质净水用活性炭

GB 202875—2006 农用微生物菌剂

DB12/T 1144—2022 旱田土壤 4 种长残效除草剂污染生物炭原位钝化修复

技术规程

DB21/T 2398-2015 生物炭基肥料

DB21/T 3321—2020 生物炭分级与检测技术规范

DB21/T 3318—2020 设施果蔬(樱桃番茄、薄皮甜瓜)生物炭与微生物菌剂协同应用技术规程

NY 525-2021 有机肥料

NY/T 798-2015 复合微生物肥料

NY/T 3041-2016 生物炭基肥料

NY/T 4159—2022 生物炭

5.2 国外标准

CRC KE21710-2013 Biochar and Soil Biota (生物炭与土壤生物)(美国)

CRC KE26367-2015 Biochar: Production Characterization and Applications (生物炭: 生产、表征和应用)(美国)

OENORM S 2211-2016 Pflanzenkohle - Ausgangsmaterialien,

Qualitatsanforderungen und Untersuchungsmethoden(植物生物炭.原料、质量要求和试验方法)(奥地利)

6 与有关现行法律、法规、强制性国家标准的关系

本文件在行业内属于首次制定,与本行业现有其他标准配套协调。本文件引用 3.2 和 3.3 所述的国家法律法规及规范标准,所涉及内容完全符合国家对固定 化载体等产品的要求,与相关法律法规、标准、规范无冲突,积极符合国家对碳中和及可持续发展战略的要求。

7 标准实施的预期效益

本文件明确了微生物固定化生物炭载体的产品要求,有利于微生物固定化生物炭载体生产过程中的标准化和规范化,有利于微生物固定化生物炭载体及复合固定化菌剂在有机污染土壤生物修复和治理中的推广应用。

本文件的发布,有利于土壤环境污染治理,有利于提高自然资源利用率,有

利于进一步推进有机污染土壤的修复,有利于突破土壤修复后再利用的困难制约, 有利于促进社会与生态和谐发展。同时,生物炭原料来源广泛、价格低廉,相较 其他治理方式进一步降低了有机污染土壤修复的成本。

8 标准实施建议

本文件与《有机污染场地生物修复技术规范 复合固定化菌剂制备》为同系 列标准,推荐配套使用。

参考文献

- [1] Wu C, Zhi D, Yao B, et al. Immobilization of microbes on biochar for water and soil remediation: A review[J]. Environmental Research. 2022, 212: 113226.
- [2] Guo J, Yang S, He Q, et al. Improving benzo(a)pyrene biodegradation in soil with wheat strawderived biochar amendment: Performance, microbial quantity, CO2 emission, and soil properties[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2021, 156: 105132.
- [3] Song L, Niu X, Zhou B, et al. Application of biochar-immobilized Bacillus sp. KSB7 to enhance the phytoremediation of PAHs and heavy metals in a coking plant[J]. Chemosphere. 2022, 307(Pt 4): 136084.
- [4] Guo J, Wen X, Yang J, et al. Removal of benzo(a)pyrene in polluted aqueous solution and soil using persulfate activated by corn straw biochar[J]. Journal of Environmental Management. 2020, 272: 111058.
- [5] Qiao K, Tian W, Bai J, et al. Removal of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by a microbial consortium immobilized in magnetic floating biochar gel beads[J]. Marine Pollution Bulletin. 2020, 159: 111489.
- [6] Yang Q, Sun Y, Sun W, et al. Cellulose derived biochar: Preparation, characterization and Benzo[a]pyrene adsorption capacity[J]. Grain & Oil Science and Technology. 2021, 4(4): 182-190.
- [7] 杜兆林,陈洪安,姚彦坡,等. 生物炭固定化微生物修复污染土壤研究进展[J]. 农业环境科学学报. 2022, 41(12): 2584-2592.

- [8] 罗唯叶,朱靖宜,陈涛,等.生物炭修复与改良矿区重金属污染土壤的研究进展[J].环境监测管理与技术.2021,33(04):8-12.
- [9] 孙漱玉,黄梦鑫,孔强,等. 生物炭固定化菌复合材料在环境修复中的应用研究进展[J]. 环境科学. 2023: 1-23.
- [10] 朱晓丽, 张婵娟, 张星, 等. 生物炭固定化硫酸盐还原菌对镉污染土壤的钝化修复[J]. 环境科学学报. 2023, 43(05): 421-429.
- [11] 化艳旭. 硅藻土/蛭石改性生物炭的制备及其对土壤镉铅污染的钝化效应[D]. 河南大学, 2021.
- [12] 李焕敏, 高峰涛, 李伟忠, 等. 天然生物质材料作为固定化载体的研究应用进展[J]. 生物技术通报. 2023, 39(07): 105-112.
- [13] 任静, 沈佳敏, 张磊, 等. 生物炭固定化多环芳烃高效降解菌剂的制备及稳定性[J]. 环境科学学报. 2020, 40(12): 4517-4523.
- [14] 黄江. 生物炭固定化菌剂的制备及其对水体和土壤中铜的去除和稳定化研究[D]. 吉林农业大学, 2021.
- [15] 石丽芳, 吝美霞, 李法云, 等. 生物炭固定化微生物对石油烃污染土壤酶活性与修复效果的影响[J]. 应用技术学报. 2021, 21(04): 382-388.
- [16] 程文远,李法云,吕建华,等. 碱改性向日葵秸秆生物炭对多环芳烃菲吸附特性研究[J]. 生态环境学报. 2022, 31(04): 824-834.
- [17] 赵晶玉, 刘永德, 杜志敏, 等. 生物炭联合微生物修复重金属污染土壤研究进展[J]. 河南科学. 2023, 41(07): 985-993.
- [18] 韩杰,蔡元奇,李欣,等. 碳质材料载体对微生物的固定化作用及其在环境污染控制中的应用[J]. 沈阳农业大学学报. 2023, 54(01): 121-128.
- [19] 李明旭. 海带渣生物炭固载降解菌在 PAHs 污染土壤修复中的应用[D]. 大连理工大学, 2022.
- [20] 任静. 生物炭固定化菌剂强化修复多环芳烃污染土壤的机理研究[D]. 华东理工大学, 2020.
- [21] 王艳杰,李法云,荣湘民,等. 生物质材料与营养物配施对石油污染土壤的修复[J]. 农业环境科学学报. 2018, 37(02): 232-238.
- [22] 唐玉兰,马悦,何亚婷,等. 改性生物炭固定枯草芽孢杆菌对黑臭水体中污染物的处理

- 效果研究[J]. 安全与环境学报. 2023, 23(04): 1250-1260.
- [23] 张畅,陈颢明,张丽彬,等. 利用生物炭负载微生物修复某搬迁制药厂污染土壤的研究 [J]. 应用化工. 2023, 52(04): 1051-1056.
- [24] 张圳. 焦化厂周边污染土壤的微生物修复研究[D]. 华北理工大学, 2022.
- [25] 张杰. 生物炭固定化高效解磷菌对铅污染土壤的修复研究[D]. 西北大学, 2019.
- [26] 石丽芳,李法云,王艳杰,等.不同生物质炭对辽河油田石油污染土壤总烃及各组分修复效果研究[J]. 生态环境学报. 2019, 28(01): 199-206.
- [27] 石丽芳. 生物炭固定化微生物对石油烃污染土壤的生物修复研究[D]. 辽宁石油化工大学, 2019.
- [28] 左粟. 生物炭固定化微生物强化修复 DMP 污染土壤的研究[D]. 天津理工大学, 2020.
- [29] 张秀霞,任文海,丁明山,等. 污泥生物炭固定化微生物强化石油污染土壤修复[J]. 石油学报(石油加工). 2023, 39(04): 892-899.