

《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

《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》编制组

二〇二四年一月

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.....	8
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.....	17
5	国内外标准情况.....	17
5.1	国内标准.....	17
5.2	国外标准.....	18
6	与有关现行法律、法规、强制性国家标准的关系.....	18
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，能够吸附大量水分与养分，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℃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、0.032m³/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 °C 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 °C 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、萘、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 24 h 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%，48 h 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

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/005211140112011103>