



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104611250 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201410681388. 6

(22) 申请日 2014. 11. 24

(71) 申请人 苏州嘉禧萝生物科技有限公司

地址 215011 江苏省苏州市高新技术产业开发区金山路6号

(72) 发明人 金京勋

(51) Int. Cl.

C12N 1/20(2006. 01)

B09C 1/10(2006. 01)

B09C 1/08(2006. 01)

C12R 1/465(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

铬污染土壤复合微生物修复剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种铬污染土壤复合微生物修复剂,至少包括一种化学还原剂和一种活性菌,所述活性菌至少包含一种嗜热-氧化碳链霉菌。本发明还提供该铬污染土壤复合微生物修复剂的制备方法,包括将化学还原剂、活性菌、可选的载体和可选的营养物质按比例混合均匀而得。本发明铬污染土壤复合微生物修复剂,可迅速还原土壤中的六价铬,降低六价铬浓度,利于细菌定植生长,添加剂的氧化产物为细菌提供丰富的营养,促进细菌生长,还原作用和营养作用协同促进六价铬还原为无毒的三价铬,以达到修复目标,该技术修复成本便宜,工程方便,提供了土壤微生物修复的新方法,有很好的推广应用价值。

1. 一种铬污染土壤复合微生物修复剂,其特征在于,至少包括一种化学还原剂和一种活性菌,所述活性菌至少包含一种嗜热-氧化碳链霉菌。

2. 如权利要求 1 所述的铬污染土壤复合微生物修复剂,其特征在于,所述化学还原剂选自 Fe(II) 盐、铵盐、氨基化合物、醛基化合物。

3. 如权利要求 2 所述的铬污染土壤复合微生物修复剂,其特征在于,所述 Fe(II) 盐选自硝酸亚铁、氯化亚铁、硫化亚铁、磷酸亚铁和硫酸亚铁;所述铵盐选自氯化铵、硝酸铵、硫酸铵、磷酸铵和磷酸铵;所述氨基化合物选自氨基酸;所述醛基化合物选自葡萄糖或麦芽糖。

4. 如权利要求 1 所述的铬污染土壤复合微生物修复剂,其特征在于,所述化学还原剂由上述至少一种无机还原剂和至少一种有机还原剂组成。

5. 如权利要求 4 所述的铬污染土壤复合微生物修复剂,其特征在于,所述无机还原剂为硝酸盐或磷酸盐。

6. 如权利要求 1 所述的铬污染土壤复合微生物修复剂,其特征在于,所述化学还原剂和活性菌的质量比为 0.001-1 :1。

7. 如权利要求 1 所述的铬污染土壤复合微生物修复剂,其特征在于,还包含至少一种载体,所述载体选自膨润土、碳酸钙或海泡石。

8. 如权利要求 1 所述的铬污染土壤复合微生物修复剂,其特征在于,至少一种营养物质。

9. 制备如权利要求 1-8 任一项所述铬污染土壤复合微生物修复剂的方法,其是将化学还原剂、活性菌、可选的载体和可选的营养物质按比例混合均匀而得。

10. 一种如权利要求 1-8 任一项所述铬污染土壤复合微生物修复剂在铬污染土壤修复中的应用。

铬污染土壤复合微生物修复剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于修复被铬(VI)污染的土壤的微生物添加剂,以及该种修复剂的制备方法,还涉及这种复合微生物修复剂在土壤修复中的应用。

背景技术

[0002] 随着电镀、制革、燃料等行业迅速发展,铬及其化合物作为这些行业的主要原料而被广泛使用。在生产过程中产生大量的含铬废水、废气、废渣排放到环境中,导致了环境特别是土壤环境的污染,土壤中铬的污染迅速蔓延,污染程度也逐渐加深。具有残留时间长、隐蔽性强、毒性大等特点,可通过食物链发生传递和迁移,直接或间接对动植物和人体健康造成了极大的危害。

[0003] 铬在环境中的迁移转化十分活跃,铬在环境中的迁移转化主要由氧化还原反应、沉淀、溶解、吸附和解吸等物理、化学过程决定。铬在土壤中的迁移、转化,主要是因土壤运移及重金属与土粒间的各种物理、化学吸附引起,因此土壤的类型、孔隙率、含水率等对铬的迁移转化有很大的影响。被水携带渗入土壤中的Cr(VI)和Cr(III),在土壤中的吸附特性不同,迁移速度也不同。土壤粘土矿物吸附Cr(III)的能力约为吸附Cr(VI)能力的30-300倍,游离态的Cr(III)很少,其活性较低,对植物毒性相对较小。

[0004] 目前传统的土壤铬污染修复方法包括固定化/稳定化技术,采用该方法修复铬污染土壤,需将土壤挖掘出来,成本较高;化学还原技术,其原理是利用化学还原剂将六价铬还原为三价铬氢氧化物或铁、铬氢氧化沉淀后,再周围环境中可转变成固定态,从而降低铬在环境中的迁移性和生物可利用性,从而减轻铬污染的危害,但当六价铬存在于土壤颗粒内部时,则难以与还原剂接触并发生还原反应;化学淋洗技术,指借助能促进土壤环境中污染物溶解或迁移作用的溶剂,利用水力压头推动清洗液通过污染土壤而将铬从土壤中清洗出去,然后把包含有污染物的液体从土层中抽提出来,再对含有铬的清洗液进行处理该方法容易产生二次污染问题;植物修复技术,是利用植物本身特有的利用污染物、转化污染物,通过氧化-还原或水解作用,使污染物得以降解和脱毒,该方法具有物理、化学修复无法比拟的优势,但是植物修复对污染物的耐性是有限的,适合于修复污染不是很严重的,只是浅层受到污染的土壤,并且植物生长需要适宜的环境条件,生长周期一般也较长。

[0005] 上述传统土壤修复技术都有其相应的缺点,没有得到广泛应用,而微生物修复技术逐步成为具有潜力的土壤修复技术。生物处理技术最主要的特点是利用微生物将土壤中污染物分解并最终去除。与传统处理技术相比,具有快速、安全、费用低廉等优点,因此被称为是一种新兴的环境友好替代技术。

发明内容

[0006] 本发明提供一种铬污染土壤复合微生物修复剂,以及该种修复剂的制备方法,以及这种复合微生物修复剂在土壤修复中的应用,以克服现有技术存在的上述缺陷。

[0007] 本发明首先提供一种铬污染土壤复合微生物修复剂,其至少包括一种化学还原剂

和一种活性菌,所述活性菌至少包含一种嗜热-氧化碳链霉菌。

[0008] 所述化学还原剂是本领域化学还原技术中常用的各类无机、有机还原剂,包括但不限于:Fe(II)盐、铵(NH₄)盐、氨基化合物、醛基化合物等;

[0009] 其中Fe(II)盐可以是硝酸亚铁、氯化亚铁、硫化亚铁、磷酸亚铁、硫酸亚铁等,优选硝酸亚铁、磷酸亚铁。

[0010] 其中铵(NH₄)盐可以是氯化铵、硝酸铵、硫化铵、硫酸铵、磷酸铵等,优选硝酸铵、磷酸铵。

[0011] 其中氨基化合物是指含有氨基基团的各类短链、长链、环状等有机化合物,例如含氨基的C₂-C₂₀的直链或带支链的烷烃及其衍生物,各种氨基酸及其衍生物、只要该化合物本身对土壤、水质及植物不具有毒害性。优选的氨基化合物是氨基酸,例如丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、脯氨酸、苯丙氨酸、色氨酸、蛋氨酸、甘氨酸、丝氨酸、苏氨酸、半胱氨酸、酪氨酸、天冬酰胺、谷氨酰胺、赖氨酸、精氨酸、组氨酸、天冬氨酸、谷氨酸,更优选的是半胱氨酸或蛋氨酸。

[0012] 其中醛基化合物是指分子中含有醛基的各类有机化合物,包括但不限于烷基醛,葡萄糖、麦芽糖等,优选葡萄糖或麦芽糖。

[0013] 作为一种优选实施方案,所述化学还原剂由上述至少一种无机还原剂和至少一种有机还原剂组成,其中无机还原剂优选硝酸盐或磷酸盐。

[0014] 所述嗜热-氧化碳链霉菌可以采用保藏编号为CGMCC6873,或CCTCC M2010026的菌株。

[0015] 作为一种优选实施方案,所述化学还原剂和活性菌的质量比为0.001-1:1,更佳的质量配比为0.01-0.5:1,最佳的质量配比为0.05-0.2:1。

[0016] 作为另一种实施方案,本发明复合微生物修复剂中,还包含至少一种载体,所述载体为本领域常用的用于负载活性菌的载体,优选为膨润土、碳酸钙、海泡石,本领域技术人员可以熟练的找到并替换其他可适用的载体,只要该载体不对土壤、水体或植被造成负面影响。载体的通常添加量为活性菌质量的1-200倍,优选5-100倍,更佳的是10-50倍。

[0017] 作为另一种实施方案,本发明复合微生物修复剂中还可以包含至少一种营养物质,尤其是当其中使用的化学还原剂中不含有氮、磷等营养元素。所述营养物质中含有氮元素或磷元素的至少一种,优选含有多种元素的营养物质,只要适宜微生物菌种的生长即可,本领域技术人员可以熟练的选择和使用。营养物质的添加量根据不同的土壤需要可以进行调整,通常的添加量为活性菌质量的20-500%。

[0018] 本发明的另一个目的是提供一种制备上述铬污染土壤复合微生物修复剂的方法,其是将化学还原剂、活性菌、可选的载体和可选的营养物质按比例混合均匀而得。

[0019] 本发明还有一个目的,是提供一种上述复合微生物修复剂在铬污染土壤修复中的应用,该铬污染土壤复合微生物修复剂为粉状或颗粒状剂型,在土地翻耕时拌细黄土或掺入基肥中均匀撒施,平整土地,一般用量为10-80kg/m²。

[0020] 本发明铬污染土壤复合微生物修复剂,可迅速还原土壤中的六价铬,降低六价铬浓度,利于细菌定植生长,添加剂的氧化产物为细菌提供丰富的营养,促进细菌生长,还原作用和营养作用协同促进六价铬还原为无毒的三价铬,以达到修复目标,该技术修复成本便宜,工程方便,提供了土壤微生物修复的新方法,有很好的推广应用价值。

具体实施方式

[0021] 下面给出本发明较佳实施例,以详细说明本发明的技术方案。

[0022] 本发明铬污染土壤复合微生物修复剂,以活性菌用量为 1g 计,各实施例的其他各组分及用量见表 1。

[0023] 表 1 各实施例组成与用量

[0024]

	化学还原剂/g	载体/g	营养物质/g
实施例 1	硝酸亚铁/0.005	/	/
实施例 2	硝酸亚铁/0.005	膨润土/5	/
实施例 3	磷酸亚铁/0.005 硝酸铵/0.005	/	/
实施例 4	磷酸亚铁/0.005 硝酸铵/0.005	膨润土/10	/
实施例 5	半胱氨酸/0.5	/	/
实施例 6	半胱氨酸/0.5	海泡石/15	/
实施例 7	硝酸亚铁/0.002 半胱氨酸/0.5	/	/
实施例 8	硝酸亚铁/0.002 半胱氨酸/0.5	海泡石/15	/
实施例 9	磷酸铵/0.01 蛋氨酸/0.2	/	/
实施例 10	磷酸铵/0.01 蛋氨酸/0.2	碳酸钙/50	/
实施例 11	磷酸铵/0.01 葡萄糖/0.1	/	/
实施例 12	磷酸铵/0.01 葡萄糖/0.1	碳酸钙/20	/
实施例 13	硫酸亚铁/0.05	/	5
实施例 14	硫酸亚铁/0.05	膨润土/15	5

[0025] 制备上述各实施例铬污染土壤复合微生物修复剂：将化学还原剂、活性菌、载体（如有）和营养物质（如有）按比例混合均匀而得。

[0026] 实验例

[0027] 将过 3mm 筛的风干土壤制备成 500mg/kg 的铬污染土壤，充分混匀后，装入直径 10cm、高 10cm 的塑料花盆中，每盆装土 500g，加入去离子水使含水量为田间持水量的 60%，分别将实施例 1-14 的复合微生物修复剂均匀播撒于土壤中，用量为 20kg/m²。置植物箱内培养，设定条件为：白天温度为 25℃，全光照；晚上温度为 18℃，黑暗；全天湿度为 75%。30 天后分别采集表面、中部和底部土壤样品，按照土壤环境质量标准（GB15618-2008）检测土壤中六价铬的含量。

[0028] 表 2 各样品土壤中六价铬含量（mg/kg）

[0029]

	表面土壤	中部土壤	底部土壤
实施例 1	56	60	73
实施例 2	55	66	72
实施例 3	47	55	59
实施例 4	52	61	78
实施例 5	65	72	99
实施例 6	53	63	81
实施例 7	35	42	66
实施例 8	30	38	58
实施例 9	55	57	96
实施例 10	16	29	31
实施例 11	45	51	69
实施例 12	56	64	71
实施例 13	85	97	113
实施例 14	77	83	90

[0030] 从实验结果可以看出，本发明复合微生物修复剂可大幅降低土壤中六价铬含量，远低于国标，并且效力可直达土壤内部，优于单纯使用化学还原法。