

一株高效原油降解菌的分离鉴定和降解特性研究

乔悦,常世辉,李晓涵,王舒岚,李大卉,黄磊*

(天津理工大学化学化工学院,天津 300384)

摘要:原油泄漏及盐渍化土壤的原油污染问题日益严重,高浓度原油及高盐条件下微生物活性受到抑制,生物修复技术难以广泛应用。由辽河油田原油污染土壤中分离得到 1 株高效原油降解菌 TG-1,经鉴定为红球菌属(*Rhodococcus*);菌株在无机盐培养基中对 6% 质量分数的原油 7 d 降解率高达 95.6%,对直链烷烃、姥鲛烷及植烷的降解率均在 90% 以上;在 1%~6% (10~60 g/L) 盐浓度下,原油降解率均在 65% 以上;对盐质量分数为 3% 及 5% 的原油污染土壤 15 d 原油降解率分别为 79.3% 及 60.7%。结果表明,菌株 TG-1 表现出较好的耐盐性及高效原油降解效率,具有修复原油污染盐渍化土壤的应用潜力。

关键词:原油降解;红球菌;耐盐性;土壤修复

中图分类号:Q89

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)03-0120-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.03.024

Isolation, identification and degradation characteristics of an efficient crude oil degrading bacterium

QIAO Yue, CHANG Shi-hui, LI Xiao-han, WANG Shu-lan, LI Da-hui, HUANG Lei*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract:Crude oil leakage and crude oil polluted saline soil problems are becoming more and more serious. Microbial activity is inhibited under high-concentration crude oil and high-salt conditions, resulting in inapplicability of bioremediation technology. A high-efficiency crude oil degrading bacterium TG-1 is isolated from crude oil contaminated soil in Liaohe Oilfield, China, which is identified as *Rhodococcus* sp. Degradation rate of the strain to crude oil with a concentration of 6% by mass in the inorganic salt medium is as high as 95.6%. Degradation rates of linear alkanes, pristane and phytane by it all exceed 90%. Degradation rate of crude oil exceeds 65% at a salt concentration of 1%~6% (10~60 g·L⁻¹). For the soil containing 3% and 5% of crude oil, degradation rates of crude oil by TG-1 strain can reach 79.3% and 60.7%, respectively within 15 days. It is shown that TG-1 strain exhibits good salt tolerance and high degradation efficiency to crude oil, and has the potential to repair crude oil contaminated saline soil.

Key words: crude oil degradation; *Rhodococcus*; salt tolerance; soil remediation

原油污染是当今世界面临的环境难题,原油中的有毒化合物危害生物体的健康并且破坏生态平衡,造成巨大的经济损失^[1]。生物修复技术是有效、环保、成本低、效益高的方法^[2]。但生物修复受诸多因素影响,提高效率是生物修复研究的重点^[3-4]。

菌株对不同环境条件的耐受性越高,降解效率所受影响越低^[6-9]。高盐、高浓度原油双重胁迫造成生物修复效率低下^[10-11],筛选耐受高盐、高浓度原油的高效降解菌株是解决盐渍化土壤原油污染的重要方法^[12]。

从辽河油田原油污染土壤样品中筛选得到了一株高效原油降解菌红球菌 TG-1,并进行了降解特性及土壤模拟实验,展现了 TG-1 在高盐及高浓度

原油的复杂条件下的原油降解能力。

1 材料与方法

1.1 样品

所用原油组分为:饱和烃质量分数为 41.91%,芳香烃质量分数为 25.58%,非烃类物质质量分数为 11.50%,沥青质质量分数为 21.00%。

1.2 培养基

无机盐培养基:KH₂PO₄ 3.48 g/L、Na₂HPO₄·12H₂O 1.5 g/L、(NH₄)₂SO₄ 3.96 g/L、MgSO₄ 0.7 g/L、pH 为 7.2。1×10⁵ Pa 灭菌 30 min。种子液培养基为加入质量分数 2% 乙醇的无机盐培养基,降解培养基为加入质量分数 6% 原油的无机盐培养基。

收稿日期:2020-05-11;修回日期:2021-01-04

基金项目:国家自然科学基金(21771113);天津市应用基础及前沿技术计划(15JCQNJC08800)

作者简介:乔悦(1995-),男,硕士研究生,研究方向为原油污染的生物修复,739602699@qq.com;黄磊(1980-),男,博士,副教授,研究方向为环境降解污染物的生物治理,通讯联系人,huanglei@tjut.edu.cn。

固体 LB 培养基:酵母粉 5 g/L、蛋白胨 10 g/L、NaCl 10 g/L、琼脂 20 g/L、pH 为 7.0。1×10⁵ Pa 灭菌 30 min。

1.3 原油降解菌株的筛选与鉴定

1.3.1 菌株筛选

在降解培养基中加入适量原油污染土壤样品,振荡培养 5 d,连续富集 5 次,菌液稀释涂布于固体 LB 平板上,将所有单菌落接种于降解培养基中培养 5 d,选取生长速度最快的菌株作为研究菌株。

1.3.2 菌株鉴定

16S rRNA 序列分析使用通用引物 27F (5'-AGAGTTTGTATCCTGGCTCAG-3') 和 1492R (5'-GGTTACCTTGTACGACTT-3') 扩增菌体 DNA^[14],PCR 产物送天津金唯智公司进行测序,将得到的序列用 GenBank 中的 BLAST 进行数据比对,用 MEGA7.0 计算出序列系统进化距离,采用邻位相连法构建系统进化树^[15]。

1.4 菌株原油降解特性

1.4.1 菌株原油降解率及组分分析

将分离纯化得到的菌株命名为 TG-1,接种至种子培养基中培养至对数期,离心弃上清用生理盐水洗涤菌体并调节菌悬液 OD₆₀₀=1.0,按 2% 接种于原油降解培养基中(所有接种方式均按上述方法进行),25℃、200 r/min 培养,选取培养 1、3、5、7、9 d 的菌株进行降解率测定,每组 3 个平行并做空白对照,加入 2 倍体积正己烷,振荡萃取 2 min,静置分层;移去水相,再加入无水硫酸钠吸取残留水分,油相经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后用 GC-MS 进行分析,毛细管柱为 Agilent HP-5 (30 m×320 μm×0.25 μm),载气为 He,流速为 1 mL/min,进样口温度为 280℃,进样量为 5 μL,分流比为 5:1,初始温度为 110℃,保持 1 min,以 3℃/min 的速率上升到 290℃保持 8 min,总运行时间为 69 min^[16]。通过 GC-MS 检测原油中烃组分的峰面积并计算原油的生物降解率:

$$H = [(A_1 - A_2)/A_1] \times 100\% \quad (1)$$

式中:H 为原油降解率,%;A₁ 为空白对照中原油各组分峰面积;A₂ 为菌株降解后培养基中残留原油各组分峰面积。

1.4.2 菌株底物谱探究

将菌株按 2% 接种于 30 mL 无机盐培养基中,分别加入正十六烷、环己烷、2,2,4,6,6-五甲基庚烷、甲苯、二甲苯、苯酚、萘、菲,加入量为 1 g/L 或 1 mL/L,培养 60 h,离心丢弃上清液并用生理盐水

洗涤菌体,用 30 mL 生理盐水重悬菌体测定 OD₆₀₀。鉴于甲苯及二甲苯的挥发性,相应的锥形瓶用翻口胶塞密封处理。

1.5 环境条件对菌株降解原油的影响

探究菌株在温度(15~35℃)、pH(4~11)、原油加入量(6%~14%)及 NaCl(质量分数 0%~8%)等不同环境条件对菌株降解原油的影响,接种量均为 2%,每组进行 3 个平行实验并选择不接菌作为空白对照,培养 7 d 后测定原油降解率。

1.6 盐渍化土壤的原油降解

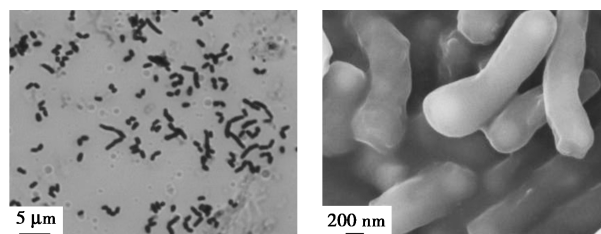
从天津理工大学花坛中收集土壤样品(理化性质:pH 为 7.2~7.4,含水质量分数为 12.35%~15.28%,有机质质量分数为 102~122 g/kg,总氮质量分数为 12~20 g/kg,有效磷质量分数为 10.0~19.6 g/kg),高温灭菌后风干并用 2 mm 筛网过筛。将原油均匀加入得到原油质量分数为 6% 的土壤,分别向土壤中加入饱和 NaCl 溶液使土壤盐质量分数达到 3% 及 5%。以 10% 的菌悬液接种于上述土壤中,控制环境温度为 25~30℃,相对湿度为 60%~90%,土壤水分质量分数保持在 10%~15%。土壤中残留原油的提取:微波萃取采用 MCR-3 微波化学反应器,设置条件为 700 W,5×360 s 进行萃取^[17];气相色谱条件与步骤 1.4.1 相同,每隔 2 d 测定原油降解率,每组进行 3 个平行样实验并做空白对照。

2 结果与分析

2.1 菌种鉴定

2.1.1 菌株形态学分析

菌株为革兰氏阳性菌,菌株 TG-1 形态特征如图 1 所示。由图 1(a)中可以看出,菌株呈短杆状,无芽孢,八字形排列。由图 1(b)中可以看出,该菌成杆状,长度约为 1~2 μm,宽度约为 0.3~0.5 μm。



(a) 革兰氏染色结果 (b) 菌株扫描电镜图

图 1 菌株 TG-1 形态特征

2.1.2 菌株系统发育分析

将 16S rRNA 基因序列上传至 GenBank 进行比对,综合菌株形态学分析确定菌株 TG-1 为红球菌

(*Rhodococcus* sp.), GenBank 登录号为 MN922941。菌株 TG-1 系统发育进化树如图 2 所示。

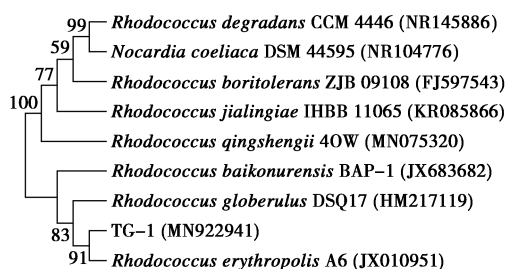


图 2 基于 16S rRNA 基因序列构建菌株 TG-1 系统发育树

2.2 菌株降解特性

2.2.1 菌株对原油的降解测定

菌株对原油降解率的影响如图 3 所示。由图 3 中可以看出,经过 7 d 的培养, TG-1 对原油的降解率为 95.6%, 9 d 的降解率为 96.1%, 从经济、效率等因素考虑后续实验培养时间选择 7 d。

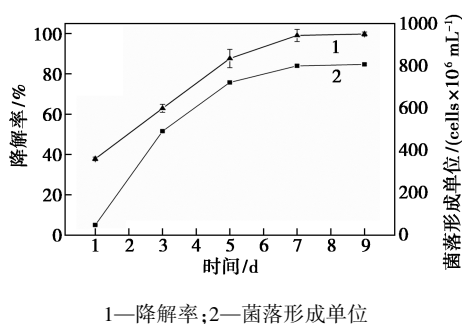
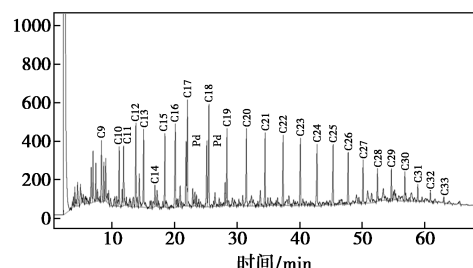


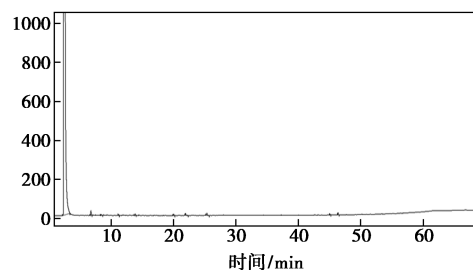
图 3 时间-降解曲线

原油空白样品及原油降解 7 d 后气相色谱图如图 4 所示。原油降解组分分析如表 1 所示。由图 4、表 1 中可以看出, *Rhodococcus* sp. HX-2 对 4% 质量分数的柴油经过 3 d 的降解率为 83.9%^[18], *Rhodococcus* sp. JZX-01 对 5% 质量分数的原油的 9 d 降解率为 65.3%^[19], 菌株 TG-1 降解效率更高。菌株 TG-1 对原油的总降解率为 95.6%, 短链烷烃 (C₉~C₁₈) 的降解率为 98.6%, 长链烷烃 (C₁₉~C₃₀) 降解率为 97.4%, 重链烷烃 (C₃₁~C₃₃) 降解率为 95.1%。姥鲛烷和植烷均是高度支链化的碳氢化合物, 微生物对支链烷烃的降解普遍偏弱^[20], *Mycobacterium neoaurum* SBUG 109 和 *Rhodococcus ruber* SBUG 82 对姥鲛烷的降解率分别为 51% 和 59%^[21], *Rhodococcus* sp. JZX-01 对 2 种化合物的降解率分别为 66.7%、43.8%^[22], 菌株 TG-1 对姥鲛烷及植烷的降解率分别为 91.4% 和 93.5%, 证明菌株 TG-1 具有更强降解支链烷烃的能力。菌株 TG-

1 对甲苯、乙苯降解率均在 60% 以上, 对于多环芳烃如萘、菲、芘等降解率均在 10% 以下。 *Microbacterium esteraromaticum* IITR47 对萘、芴、菲等多环芳香烃的有效降解时间为 45 d^[23], 表明多环芳香烃的降解难度大于直链烷烃和支链烷烃。



(a) 原油空白样品



(b) 原油降解 7 d 后

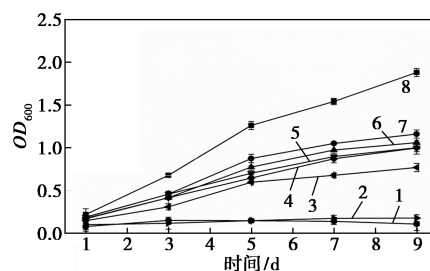
图 4 原油空白样品及原油降解 7 d 后气相色谱图

表 1 原油降解组分分析

原油组分	降解率/%	原油组分	降解率/%
C ₉ ~C ₁₈	98.6	乙苯	68.7
C ₁₉ ~C ₃₀	97.4	二甲苯	42.8
C ₃₁ ~C ₃₃	95.1	萘	9.4
姥鲛烷	91.4	菲	5.47
植烷	93.5	芘	3.2
甲苯	76.5		

2.2.2 菌株底物谱探究

菌株 TG-1 利用不同种化合物的生长情况如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 菌株可在正十六烷、环己烷、2,2,4,6,6-五甲基庚烷、甲苯、苯酚及二甲



1—菲; 2—萘; 3—二甲苯; 4—苯酚; 5—甲苯; 6—2,2,4,6,6-五甲基庚烷; 7—环己烷; 8—正十六烷

图 5 菌株利用不同底物的生长能力

苯中生长,但是在萘和非中几乎不生长。微生物对石油组分的降解难易程度顺序为:直链烷烃>支链烷烃>小分子芳香烃>大分子芳香烃和环烷烃^[24-25],菌株 TG-1 对各组分的利用能力为:直链烷烃>环烷烃>支链烷烃>小分子芳香烃>大分子芳香烃。

2.3 环境条件对菌株原油降解的影响

菌株 TG-1 在不同环境条件下的降解情况如图 6 所示。由如图 6(a)中可以看出,菌株 TG-1 在 pH 7~10 的降解率为 61.5%~95.3%;在 pH 11 时降解率为 34.4%,最佳降解条件为 pH=7。由图 6(b)中可以看出,菌株 TG-1 在 15~35℃ 的范围内降

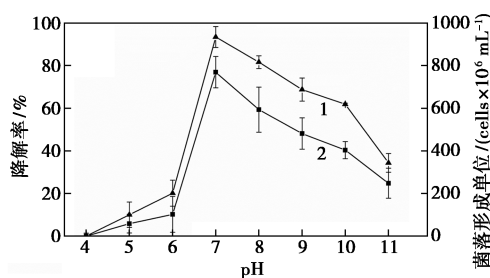
解率为 50.2%~95.4%,证明菌株对温度具有一定的耐受能力。由图 6(c)中可以看出,原油降解率随原油质量分数的增加而呈现递减的趋势,原油质量分数为 6%~10%时,降解率仍然保持在 50%以上,而当原油质量分数高于 10%时降解率则降到 40%以下。从图 6(d)中可以看出,菌株 TG-1 在 0%~6%(0~60 g/L) 盐质量分数下,降解率为 67.1%~95.4%,7%~8%(70~80 g/L) 的盐质量分数对应的降解率为 40.0%和 19.1%。

2.4 菌株土壤实验

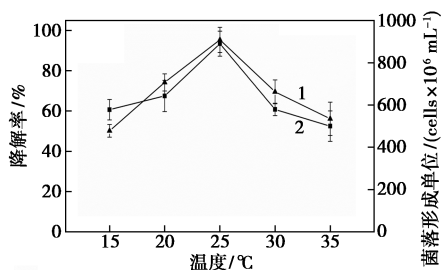
根据菌株 TG-1 对高盐环境的耐受能力,设计了实验室土壤模拟修复实验,探究菌株在高浓度原油及盐渍化土壤双重胁迫下的原油降解能力,结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,菌株 TG-1 经过 15 d 的降解,对土壤中 6% 质量分数的原油的降解率为 89.7%,与无机盐培养基中降解率 95.6% 相比有所下降,主要是由于原油中的疏水性物质与土壤中的有机质相互作用吸附于土壤颗粒之上,降低了生物利用度导致降解效果下降,因此导致 TG-1 在土壤中降解时间延长、降解率下降^[26]。当盐质量分数为 3% 和 5% 时,降解率分别为 79.3% 和 60.7%,菌株 TG-1 在高质量分数原油及盐渍化土壤的双重胁迫下依旧表现出对原油的高效降解能力。

表 2 土壤降解模拟实验

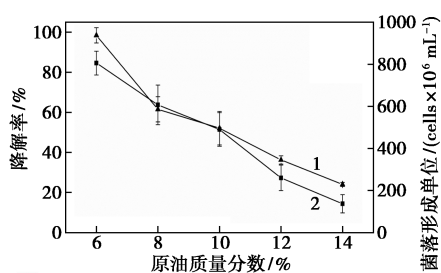
土壤中盐质量分数/%	0	3	5
原油降解率/%	89.7	79.3	60.7



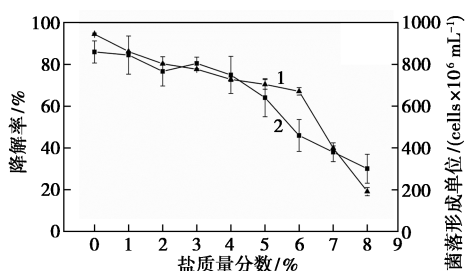
(a) pH 的影响



(b) 温度的影响



(c) 原油质量分数的影响



(d) 盐质量分数的影响

1—降解率;2—菌落形成单位

图 6 菌株 TG-1 在不同环境条件下的降解情况

3 结果与讨论

Rhodococcus Zopfii N3-2P 对 3% 质量分数的原油经过 30 d 降解率为 70.7%^[27]; *Bacillus pumilus* CQ6 对 4% 质量分数的原油经过 7 d 降解率为 80.2%^[28]; 菌株 TG-1 对 6% 质量分数的原油 7 d 降解率为 95.6%, 与上述报道菌株相比具有更好的降解效率。 *Dietzia* sp.P4 对 C11~C33 的烷烃表现出较高的降解率 52.4%~88.1%^[29], 但对姥鲛烷的降解率只有 45.4%; *Deitzia* sp.CN-3 对原油的降解率为 91.6%^[30], 对姥鲛烷的降解率为 74%, 菌株 TG-1 对直链烷烃、支链烷烃的降解率均在 90% 以上, 尤其对姥鲛烷及植烷等特征化合物降解率也达到 90% 以上。这与上述报道的菌株相比, 具有降解底物范围更广、降解效率更高的优势。菌株 TG-1 在中性和弱碱性 (pH 7~10) 环境下的降解率均高于

60%, 在 15~35℃ 范围内也保持较好的降解能力。

盐渍化土壤的原油污染治理是生物修复的难点^[31]。*Pseudomonas aeruginosa* WB2 及 *Pseudomonas aeruginosa* SA1 混合后经过 60 d 对土壤中 0.8% 质量分数的原油降解率为 85.3%^[32]; *Pseudomonas* sp. SC-6 经过 42 d 对土壤中 0.42% 质量分数的原油降解率为 57.6%^[33]。菌株 TG-1 在 15 d 的降解过程中对土壤中 6% 质量分数原油的降解率为 89.7%, 当盐质量分数为 3% 和 5% 时, 降解率分别为 79.3% 和 60.7%, 与已报道菌株相比具有更好的降解效果。正因为菌株 TG-1 在盐渍化高原油浓度污染土壤中的高效降解能力, 将为解决盐渍化土壤原油污染的生物修复提供了新的选择。

参考文献

- [1] Ali N, Dashti N, Khanafer M, *et al.* Bioremediation of soils saturated with spilled crude oil [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 1-9.
- [2] Fatima K, Imran A, Amin I, *et al.* Plant species affect colonization patterns and metabolic activity of associated endophytes during phytoremediation of crude oil-contaminated soil [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(7): 6188-6196.
- [3] Kuiper I, Lagendijk E L, Bloemberg G V, *et al.* Rhizoremediation: A beneficial plant-microbe interaction [J]. *Molecular Plant-microbe Interactions*, 2004, 17(1): 6-15.
- [4] Huang L, Xie J, Lv B, *et al.* Optimization of nutrient component for diesel oil degradation by *Acinetobacter beijerinckii* ZRS [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 76(1-2): 325-332.
- [5] Chaillan F, Le F A, Bury E, *et al.* Identification and biodegradation potential of tropical aerobic hydrocarbon-degrading microorganisms [J]. *Research in Microbiology*, 2004(7): 587-595.
- [6] Zhang Z, Gai L, Hou Z, *et al.* Characterization and biotechnological potential of petroleum-degrading bacteria isolated from oil-contaminated soils [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(21): 8452-8456.
- [7] Khamehchiyan M, Charkhabi A H, Tajik M. Effects of crude oil contamination on geotechnical properties of clayey and sandy soils [J]. *Engineering Geology*, 2007, 89(3-4): 220-229.
- [8] Li P, Sun T, Stagnitti F, *et al.* Field-scale bioremediation of soil contaminated with crude oil [J]. *Environmental Engineering Science*, 2002, 19(5): 277-289.
- [9] Oren A, Gurevich P, Azachi M, *et al.* Microbial degradation of pollutants at high salt concentrations [J]. *Biodegradation*, 1992, 3(2-3): 387-398.
- [10] Gao Y, Wang J, Guo S, *et al.* Effects of salinization and crude oil contamination on soil bacterial community structure in the Yellow River Delta region, China [J]. *Applied Soil Ecology*, 2015, 86: 165-173.
- [11] Onwurah I N E, Ogugua V N, Onyike N B, *et al.* Crude oil spills in the environment, effects and some innovative clean-up biotechnologies [J]. *International Journal of Environmental Research*, 2007, 1(4): 307-320.
- [12] Hua X, Wang J, Wu Z, *et al.* A salt tolerant *Enterobacter cloacae* mutant for bioaugmentation of petroleum-and salt-contaminated soil [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2010, 49(2): 201-206.
- [13] 东秀珠, 蔡妙英. 常见细菌系统鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [14] Weisburg W G, Barns S M, Pelletier D A, *et al.* 16S ribosomal DNA amplification for phylogenetic study [J]. *Journal of Bacteriology*, 1991, 173(2): 697-703.
- [15] 黄磊, 谢晶, 王方梅, 等. 烃降解菌 HL-6 的分类鉴定、降解性能及应用研究 [J]. 南开大学学报: 自然科学版, 2013, 46(3): 41-47.
- [16] Roy A S, Baruah R, Borah M, *et al.* Bioremediation potential of native hydrocarbon degrading bacterial strains in crude oil contaminated soil under microcosm study [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, 94: 79-89.
- [17] Huang L, Liu X, Hu X, *et al.* Biodegradation of phenanthrene and heavy metal removal by acid-tolerant *Burkholderia fungorum* FM-2 [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2019, 10: 408.
- [18] 胡鑫, 李大卉, 黄锦玉, 等. 一株烃降解菌的分离鉴定及耐盐机制 [J]. 科学技术与工程, 2019, 19(25): 364-373.
- [19] Li C, Zhou Z X, Jia X Q, *et al.* Biodegradation of crude oil by a newly isolated strain *Rhodococcus* sp. JZX-01 [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2013, 171(7): 1715-1725.
- [20] Dellagnezze B M, Sousa G V, Martins L L, *et al.* Bioremediation potential of microorganisms derived from petroleum reservoirs [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 89(1-2): 191-200.
- [21] Mikolasch A, Klenk H P, Schauer F, *et al.* Degradation of the multiple branched alkane 2, 6, 10, 14-tetramethyl-pentadecane (pristane) in *Rhodococcus ruber* and *Mycobacterium neoaurum* [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2009, 63(2): 201-207.
- [22] Kumari S, Regar R K, Manickam N, *et al.* Improved polycyclic aromatic hydrocarbon degradation in a crude oil by individual and a consortium of bacteria [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 254: 174-179.
- [23] Wang Z D, Fingas M F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 47(9-12): 423-452.
- [24] 李国丽, 曾小英, 翟立翔, 等. 一株石油降解菌 *Lysinibacillus fusiformis* 23-1 的筛选鉴定及原油降解特性 [J]. 浙江农业学报, 2018, 30(7): 1229-1236.
- [25] Wang Z, Fingas M F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 47(9): 423-452.
- [26] Pi Y R, Chen B, Bao M T, *et al.* Microbial degradation of four crude oil by biosurfactant producing strain *Rhodococcus* sp [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 232: 263-269.
- [27] 付瑞敏, 杨雪, 谷亚楠, 等. 石油烃降解菌 CQ6 产生物表面活性剂发酵条件的优化 [J]. 湖北农业科学, 2015, 54(11): 2710-2714.

(下转第 129 页)

由图5中可以看出,由于丙烷的还原性,发现通入丙烷反应5 min后Cr(VI)的还原峰急剧减少。铬基催化剂在PDH反应后,Cr(VI)迅速还原成配位不饱和的 Cr^{3+} 、 Cr^{2+} [17]。结合具体Cr物种的表征可以确定为单体的Cr(VI)的还原,因此,单体的Cr(VI)作为活性位点前体,在与丙烷反应后迅速还原成PDH反应所需要的配位不饱和的 Cr^{3+} 、 Cr^{2+} 。

3 结论

(1)通过催化评价条件和表征结果发现,Cr-MCM41($\text{H}_8\text{CrN}_2\text{O}_4$)在焙烧过程中形成了更多的Cr(VI)以及更少影响活性的 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$,并且通过表征证明是单体Cr(VI)增多和聚合态Cr(VI)减少,所以表现出的PDH性能明显优于其他2种前驱体负载的催化剂。

(2)通过UV-Vis吸收光谱的峰面积建立单体Cr(VI)与PDH性能之间的构效关系,确定了单体Cr(VI)是促进PDH的活性位点,最后通过In situ H_2 -TPR发现了单体Cr(VI)在通过丙烷5 min后迅速被还原,形成反应过程中需要的配位不饱和的 Cr^{3+} 、 Cr^{2+} ,进一步证明了单体的Cr(VI)是PDH反应中活性位点的前体。

参考文献

- [1] 李思瀚,张惠民,夏蕾,等.丙烷脱氢制丙烯催化剂研究进展[J].现代化工,2018,38(2):4-19,21.
 - [2] He Y, Song Y, Cullen D A, et al. Selective and stable non-noble-metal intermetallic compound catalyst for the direct dehydrogenation of propane to propylene[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(43): 14010-14014.
 - [3] 张亚柳,杨双,师勉,等.Cr/MCM-41催化剂的制备及其用于丙烷非氧化脱氢反应[J].分子催化,2018,32(5):425-433.
 - [4] 许鑫培,王德龙,姚月.丙烷脱氢制丙烯铬系催化剂研究进展[J].天然气化工,2017,42(5):107-113.
 - [5] 林少波,单玉领,隋志军,等.氧对丙烷脱氢反应体系影响的热力学分析[J].化工进展,2015,34(4):970-975.
 - [6] 谭晓林,马波,张喜文,等.Cr系丙烷脱氢催化剂研究进展[J].化工进展,2010,(1):51-57.
 - [7] Deren Fang, Jinbo Zhao, Wanjun Li, et al. Investigation of the characteristics and deactivation of catalytic active center of Cr-Al₂O₃ catalysts for isobutane dehydrogenation [J]. Journal of Energy Chemistry, 2015, 24(1): 101-107.
 - [8] Michorczyk Piotr, Jan Ogonowski, Marta Niemczyk. Investigation of catalytic activity of CrSBA-1 materials obtained by direct method in the dehydrogenation of propane with CO₂ [J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 374(1-2): 142-149.
 - [9] Takehira, Katsuomi, et al. Behavior of active sites on Cr-MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO₂ [J]. Journal of Catalysis, 2004, 224(2): 404-416.
 - [10] Xie Zean, Yu Ren, Jianmei Li, et al. Facile in situ synthesis of highly dispersed chromium oxide incorporated into mesoporous ZrO₂ for the dehydrogenation of propane with CO₂ [J]. Journal of Catalysis, 2019, 372: 206-216.
 - [11] Baek Jayeon, Hyeong Jin Yun, Danim Yun, et al. Preparation of highly dispersed chromium oxide catalysts supported on mesoporous silica for the oxidative dehydrogenation of propane using CO₂: Insight into the nature of catalytically active chromium sites [J]. ACS Catalysis, 2012, 2(9): 1893-1903.
 - [12] Karamullaoglu, Gulsun, Timur Dogu. Oxidative dehydrogenation of ethane over chromium-vanadium mixed oxide and chromium oxide catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(22): 7079-7086.
 - [13] Zapata Pablo M Cuesta, Mónica L Parentis, Elio E Gonzo, et al. Acid sites development on Cr³⁺/SiO₂ catalysts obtained by the sol-gel method and hydrothermal treatment: Effect of calcination temperature [J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 457: 26-33.
 - [14] Michorczyk Piotr, Piotr Pietrzyk, Jan Ogonowski. Preparation and characterization of SBA-1-supported chromium oxide catalysts for CO₂ assisted dehydrogenation of propane [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 161: 56-66.
 - [15] Kumar M Santhosh, Nina Hammer, Magnus Rønning, et al. The nature of active chromium species in Cr-catalysts for dehydrogenation of propane: New insights by a comprehensive spectroscopic study [J]. Journal of Catalysis, 2009, 261(1): 116-128.
 - [16] Sattler Jesper J H B, Javier Ruiz-Martinez, Eduardo Santillan-Jimenez, et al. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(20): 10613-10653.
 - [17] Inturi Siva Nagi Reddy, Thirupathi Boningari A, Makram Suidan, et al. Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO₂ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 144: 333-342. ■
- (上接第124页)
- [28] Irene W, Marques J M, Cunha C D, et al. Identification and biodegradation potential of a novel strain of Dietzia cinnamea isolated from a petroleum-contaminated tropical soil [J]. Systematic and Applied Microbiology, 2007, 30(4): 331-339.
 - [29] Chen W W, Li J D, Sun X N, et al. High efficiency degradation of alkanes and crude oil by a salt-tolerant bacterium Dietzia species CN-3 [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017, 118: 110-118.
 - [30] Wang K K, Hamzah A. Comparative degradation between heavy and light crude oil mediated by nitrogen-induced cell-surface hydrophobicity [J]. Remediation Journal, 2018, 28(4): 37-43.
 - [31] Zhao L, Deng J H, Hou H J, et al. Investigation of PAH and oil degradation along with electricity generation in soil using an enhanced plant-microbial fuel cell [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 221: 678-683.
 - [32] 黄磊,赵婷婷,贺赞,等.两株绿脓杆菌对石油污染土壤的修复作用[J].生物工程学报,2017,33(6):957-967.
 - [33] 宜慧,常波,杨玲引,等.高效石油烃降解菌的筛选及其对原油污染土壤的修复[J].化工环保,2018,38(4):461-465. ■