六价铬的生物还原过程中的 Cr 同位素特征

秦礼萍¹⁾, HAN Ruyang²⁾, John N. CHRISTENSEN²⁾, Harry R. BELLER²⁾

1) 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥, 230026;

2) 美国劳伦斯伯克利国家实验室, Berkeley 94720, USA

由于铬在制革、电镀等工业领域的广泛应用, 六价铬污染是一个在世界范围内存在的问题。六价铬具有强毒性和致癌性。六价铬可以通过两种途径被还原成毒性相对较小且不易溶于水的三价铬。一种是被土壤和沉积物中的 Fe(II) 和硫化物还原(非生物还原), 一种是被微生物以共代谢的方式还原(生物还原)。之前的一些研究表明 Cr 同位素在六价铬的还原过程会发生分馏。铬属于过渡金属, 有 ⁵⁰Cr (4.35%), ⁵²Cr (83.79%), ⁵³Cr (9.50%) 和 ⁵⁴Cr (2.36%) 四个同位素。还原过程倾向利用轻的 Cr 同位素, 从而使重 Cr 同位素在剩余的六价铬中富集。对还原造成的 Cr 同位素分馏的研究大多集中在非生物还原过程, 而对生物还原造成的分馏机制的研究比较有限 (e.g. Ellis et al., 2002)。本文旨在对后者进行进一步的了解。

本文主要对 *Desulfovibrio vulgaris* (脱硫弧菌) RCH1 在不同的条件下对六价铬的还原过程中的 Cr 同位素特征进行分析和比较。目前对 Cr 同位素组成最精确的测量手段是通过在样品中加入双稀释剂并结合多接收质谱仪 (ICP-MS 和 TIMS) 来实现。常用的双稀释剂是 ⁵⁰Cr-⁵⁴Cr。在化学提纯方面, 由于六价铬主要以 Cr₂O₇²⁻ 负离子的形式存在, 我们利用阴离子交换树脂来分离 Cr₂O₇²⁻ 和所有阳离子。铬同位素分析采用的是 Triton TIMS。我们实验发现 *Desulfovibrio vulgaris* (脱硫弧菌) RCH1 在大量的乳糖(电子供体)加入的情况下对 Cr(VI) 的还原作用比较大, 不管体系中是否有硫酸根加

入(电子受体)。这表明与我们之前研究的施氏假单胞菌 RCH2 不同, RCH1 可以利用 Cr(VI) 作为电子受体。我们对这两种情况下的 Cr 同位素特征进行了研究和对比。我们发现在这两种情况下 Cr 同位素分馏都基本遵守瑞利分馏模型, 对应的分馏系数都为 0.99806。这个值比文献中的非生物还原和低电子供体浓度下的生物还原引起的分馏都要小 (Sikora et al., 2008), 可是和我们之前得到的在高电子供体浓度和脱氮条件下施氏假单胞菌 RCH2 造成的 Cr 的分馏很接近 (Han et al., 2012)。此外, 考虑到实验条件下硫化物和 Fe(II) 对 Cr 的非生物还原也可能存在, 我们研究了分别以这两种还原剂来还原 Cr(VI) 的过程中的 Cr 同位素分馏。我们发现这两种非生物还原造成的 Cr 同位素分馏系数与上述两个有 RCH1 参与的情况下的数值很不同。这暗示在有 RCH1 参与的情况下 Cr 的还原以生物还原为主。

脱硫弧菌 RCH1 可以利用 Cr(VI) 作为电子受体。在电子供体浓度高的情况下, 由 Cr(VI) 的生物还原造成的 Cr 分馏系数可能比电子供体浓度低的情况下要小。Cr 同位素组成可以用来指示区分不同的 Cr(VI) 的还原途径。

参考文献

- Ellis et al. (2002) *Science* **295**, 260-262.
Han et al. (2012) *Appl. Environ. Microbiol.* **78**, 2462-2464.
Sikora et al. (2008), *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 3631-3641.