

硒的微生物地球化学研究进展

雷磊^{1,2}, 朱建明^{1*}, 秦海波^{1,2}, 苏惠³, 冯新斌¹

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 湖北省恩施自治州疾病预防控制中心, 湖北省恩施市 445000)

摘要: 硒是人体和动物所必需的微量元素, 在自然界中以 Se^{2-} 、 Se^0 、 Se^{4+} 和 Se^{6+} 的无机和有机形态存在。微生物在硒的形态转化中发挥着重要的作用, 影响着地质环境中硒的地球化学循环。本文重点综述了与硒相关的微生物类群、微生物在硒形态转化过程中的作用机理及其与硒相关微生物的最新研究方法, 并就其应用前景和存在的问题与展望也给予了简要介绍, 以了解和深化认识硒的微生物地球化学。

关键词: 硒; 微生物; 地球化学

中图分类号: P593 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2011)01-0097-08

硒是人体和动物必需的一种微量元素, 环境中过高或过低的硒分布均会产生不同的生态效应, 如中国湖北恩施的硒中毒、陕西安康地区的硒缺乏性反应症等。硒是一种多变价的元素, 在自然界中硒主要以 4 种形态存在: 还原态的硒化物(Se^{2-})、零价的单质硒(Se^0)、氧化态的亚硒酸盐(SeO_3^{2-})和硒酸盐(SeO_4^{2-}) (本文中统称为硒氧离子)。其中, 硒酸盐、亚硒酸盐均可溶于水, 硒酸盐较易发生迁移, 容易被生物利用; 亚硒酸盐较其它形态硒具有更强的毒性。研究发现硒氧离子的还原主要是通过微生物的异化还原作用^[1], 许多种微生物均可在硒的形态转化中发挥重要作用。微生物可以将较高毒性的氧化态亚硒酸盐、硒酸盐异化还原为毒性较低的元素态硒, 或同化还原合成硒蛋白、含硒蛋白, 甲基化为具有高挥发性的二甲基硒(DMSe)等。一些微生物又可将元素态硒氧化而获得能量。因此, 微生物在硒的地球化学循环中发挥着重要的作用。本文对与硒相关的微生物类群及其在硒元素赋存形态转换中的作用、作用机理以及应用前景和存在问题等方面的研究进展进行了综述。

1 与硒有关的微生物类群

1.1 硒还原的微生物种群

在原核微生物中, 通过还原硒的氧化物产生能量是很普遍的, 其代表微生物有: 嗜泉古菌界 *Crenarchaeota*、嗜热细菌 *Thermophilic bacteria*、高和低 G+C 菌 low and high G+C、革兰氏阳性菌 *Gram-positive bacteria*、变形菌 *Proteobacteria*、*Thauera selenatis*、*Sulfurospirillum barnesii*、*Bacillus arsenicoselenatis* 及光养型的微生物—紫细菌 *purple bacteria* 等。如图 1 所示, 可以进行硒异化还原作用的微生物是遍及整个菌物界的, 而不仅仅是原核生物中的特定类群。

这些微生物的生理学特性有很大差异, 呈现多样性。根据微生物对硒氧离子异化还原作用的能力将其划分为不同的类群。目前研究较多的有 *Thauera selenatis*、*S. barnesii* 和 *Bacillus arsenicoselenatis*。它们都可以进行硒酸盐的异化还原, 而 *Bacillus selenitireducens* 可以异化还原亚硒酸盐。

1.2 硒氧化的微生物种群

还原态硒的氧化作用存在于不同的地质环境及

收稿日期: 2010-03-25; 改回日期: 2011-01-13

基金项目: 国家自然科学基金创新群体项目(40721002); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-JC101), 国家自然科学基金项目(40973085); 中科院地化所矿床地球化学国家重点实验室开放项目资助(200912)。

第一作者简介: 雷磊(1982—), 男, 博士研究生, 主要从事地质微生物学研究。E-mail: leilei04@mails.gucas.ac.cn.

* 通讯作者: 朱建明, 博士, 研究员。Email: zhujianming@vip.gyg.ac.cn.

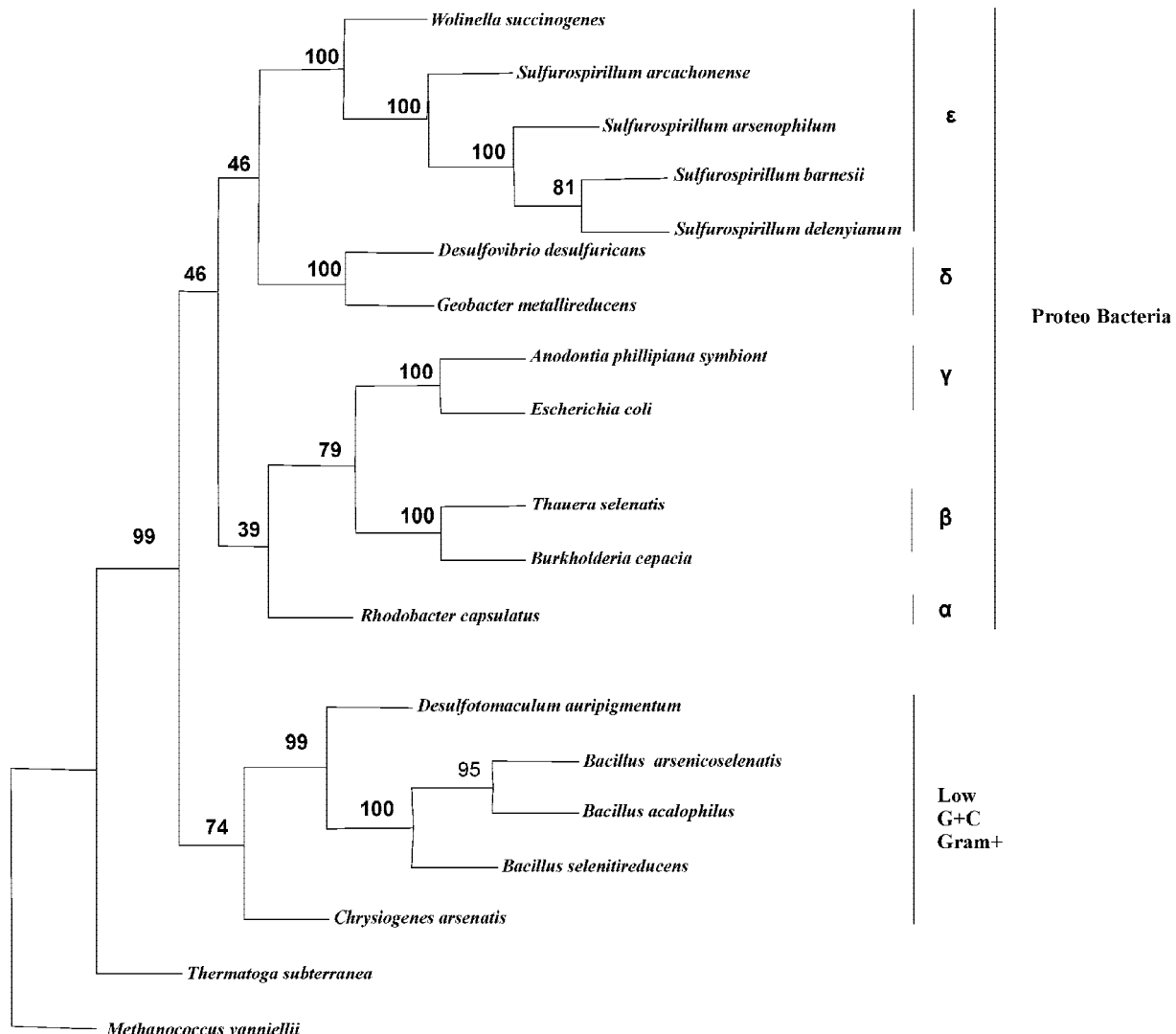


图1 硒还原微生物种群(摘自文献[1])

Fig. 1 The major bacterial consortia of respiring selenate(After Ref. [1])

土壤中,但目前尚缺乏有关环境中还原态硒微生物氧化作用的系统报道。由于硒具有与硫类似的外部电子层结构,因此,在特定的环境条件下微生物体可能通过类似还原态硫氧化的途径获得能量,借助不同的硫氧化菌来完成,如 *thiobacillus* 等。迄今为止,研究者们对于可以将元素硒氧化为硒氧离子的微生物了解甚少。Lipman 等于 1923 年首次报道了可以将元素硒氧化为四价硒以获得能量的细菌。此后, Torma 等于 1972 年描述了可以将铜硒化物中硒氧化转化为元素硒的 *T. ferrooxidans* 菌。1989 年 Bacon 等发现 *T. ferrooxidans* 菌能够将元素硒氧化为硒的氧化物^[2]。Sarathchandra 等于 1981 年报道了以葡萄糖为碳源将红色元素硒氧化为四价硒的异养微生物 *Bacillus megaterium*^[3]。然而,至今还缺乏硒微生物氧化机制的系统研究。有关这方面

的工作还需要进一步的深入研究,以理解元素硒微生物氧化的机理及其过程中的诸多影响因素。

2 硒形态转化中的微生物作用机理

2.1 硒的微生物还原机理

研究已发现许多细菌种群^[4-8]中存在亚硒酸盐的生物异化还原作用,尽管这种还原机制尚未得到清晰的阐明。其中有些微生物类群可以在厌氧条件下以硒酸盐作为电子受体产生能量,这类微生物在硒污染的环境中数目较多,但在缺乏硒酸盐压力的环境中它们依然可以生存。

微生物可以将亚硒酸盐还原为硒单质颗粒。这些元素硒的颗粒均可以在细胞质、周质空间和细胞外积累,硒的这一生物异化还原作用可能存在多个途径。然而对于细胞外发现的元素硒是通过细胞裂

解而逸出, 还是通过细胞膜上整合的还原酶及膜上的转运通道将其排出细胞外还尚无定论。此外, 积累在细菌细胞内或细胞外的元素硒多呈现球形、椭圆形、纤维状、粒状, 它们是否具有一定的晶体结构还是无定形集合体目前也未明确。

2.1.1 微生物对 Se 与 N、S、As 等元素的共还原

研究发现一些酶系统可以催化亚硒酸盐在与微生物作用过程中的还原行为。DeMoll-Decker 等在 *Thauera selenatis* 中发现一种外周亚硝酸盐异化还原酶可以催化这种反应^[9], 缺乏这种外周亚硝酸盐异化还原酶活性的突变体既不能还原亚硝酸盐也不能还原亚硒酸盐, 但对于这种突变体的突变位点并未确定。Schwintner 报道了在 *Rhodopseudomonas palustris*^[10], *Rhodobacter sphaeroides*^[11] 和 *Rb. Capsulatus* 的一些菌株中都含有铜型亚硝酸盐还原酶, 这种酶有可能在紫色非硫细菌中普遍存在^[12]。然而, 研究发现有一类存在亚硝酸盐还原酶基因 (*nirK*) 的 *Rb. sphaeroides* 并不表达亚硝酸盐还原酶活性, 这说明这种酶的活性在标准的实验室培养条件下会被抑制。Richardson 对菌株 *Rb. capsulatus* (BK5) 在 1 mmol/L 硝酸盐和还原性碳源丁酸存在下, 经重复的传代培养后可表达亚硝酸盐还原酶活性^[12], 证实了 *Rb. Capsulatus* 可以将亚硝酸盐还原。这些研究表明硒氧离子有可能通过亚硝酸还原酶进行还原作用, 但在不同的菌株和培养条件下会显示出不同的结果。

Harrison 报道在 *Clostridium pasteurianum* 中亚硒酸盐可干扰亚硫酸盐的代谢, 来自这种微生物的一种可诱导的亚硫酸盐异化还原酶^[13] 可以以 40% 的活性还原亚硒酸盐^[14]。这说明硒可以替代硫元素竞争性的通过亚硫酸盐异化还原酶进行还原。

此外, Ganther 报道了在哺乳动物组织中谷胱甘肽 (GSH) 涉及亚硒酸盐的还原^[15-17]。研究发现当亚硒酸与谷胱甘肽反应 ($\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{GSH} \rightarrow \text{GSSG} + \text{GS-Se-SG} + 3\text{H}_2\text{O}$) 可形成 selenodiglutathione (GS-Se-SG)。Rabenstein 等通过对添加了亚硒酸盐的 *Escherichia coli* 培养物的原位核磁共振光谱分析, 证实了 GS-Se-SG 可被谷胱甘肽还原酶还原为硒单质^[18], 说明微生物体内也存在这一反应。而 Newton 等发现谷胱甘肽在蓝细菌和 α 、 β 、 γ 变形杆菌中也可以以毫摩尔水平存在^[19]。Kessi 等发现了谷胱甘肽与亚硒酸盐的高反应性, 并证实了

谷胱甘肽参加了合成 selenodiglutathione 的亚硒酸盐异化还原作用^[20]。Bebien 发现谷胱甘肽还原酶的合成可以在添加有亚硒酸盐的 *Rb sphaeroides* 和 *E. coli* 培养物中被诱导^[21,22], 这一发现支持了微生物体内亚硒酸盐的还原与谷胱甘肽的相互关联性。由于 GS-Se-SG 已被 Bjornstedt 证实是一种还原型细菌硫氧还蛋白的高效氧化剂, 硫氧还蛋白和硫氧还蛋白还原酶可能也参与能够合成谷胱甘肽细菌的亚硒酸盐还原作用^[23]。Bebien 报道了在添加亚硒酸盐的条件下, 可强烈诱导 *E. coli* 合成硫氧还蛋白和硫氧还蛋白还原酶^[22]。上述研究结果支持了谷胱甘肽/谷胱甘肽还原酶和硫氧还蛋白/硫氧还蛋白还原酶, 有可能参与含有高水平谷胱甘肽的微生物的亚硒酸盐异化还原作用。Kessi 也发现了亚硒酸盐与谷胱甘肽的非生物还原^[20] 和由 *E. coli* 介导的还原作用^[22], 这些细菌的还原作用都可以生成超氧化物阴离子和同样大小结构的橙红色球体颗粒。这些发现进一步支持了谷胱甘肽在亚硒酸盐还原中的作用^[20]。

John 等发现, 当异养硒酸盐还原菌 *Geospirillum barnesii* SeS_3 菌株与硫代硫酸盐、硝酸盐、硒酸盐或延胡索酸盐共培养时, 可以作为它们的最终电子受体。菌株蛋白质组成、细胞色素成分和还原酶的活性呈现出多样性。Ronald 等报道, 当 *Sulfurospirillum barnesii* 的悬浮细胞与硝酸盐、硫代硫酸盐、砷酸盐或延胡索酸盐共培养时, 可以作为细胞生长的电子供体而将硒酸盐还原^[24]。当电子供体浓度受限时, 在硒酸盐生长细胞中 Se(VI) 的还原作用约是硝酸盐生长细胞的 4 倍, 相应的在硝酸盐生长细胞中硝酸盐的还原作用约是硒酸盐生长细胞的 11 倍, 然而在两者的细胞中均发现了硝酸盐与 Se(VI) 的共还原作用。在不限制电子供体浓度的条件下, 硝酸盐生长细胞与等摩尔的硝酸盐和硒酸盐共培养, 通过对硝酸盐和硒酸盐的还原作用会将氮和硒的氧化物完全除去, 并且氯霉素不会抑制这些还原作用。进行 Se(VI) 呼吸的 *Bacillus arsenicoselenatis* 有着相同的结果, 但其硒酸盐还原酶在硝酸盐生长细胞中没有发现。进行亚硒酸盐呼吸的 *Bacillus selenitireducens* 不可以还原硒酸盐。S. *barnesii* 的细胞膜动力学实验显示了硒酸盐和硝酸盐的共还原作用, 在硝酸盐生长细胞中发现了可诱导的、高亲和硝酸盐还原酶, 这种酶对硒酸盐有较低的亲和力。毫摩尔浓度的硝酸盐可与微摩尔浓度硒

酸盐的共同还原现象提示我们,这些微生物有可能在生物修复富硝酸盐的含硒农业废水中发挥重要作用。而以 ^{75}Se 硒酸盐为示踪剂的实验也表明这些微生物可以将高浓度的硒酸盐降低到与释放到环境中硒氧离子相应的稳定浓度水平^[25]。

上述研究表明,微生物对硒氧离子的还原作用可经由氮、硫、砷元素的代谢途径完成,这些途径对硒氧离子的代谢能力并不相同,是一种底物非特异性的还原作用。

2.1.2 硒的微生物特异性还原酶

目前研究较为清楚的是从 *Thauera selenatis* 中得到的硒酸盐还原酶,它是一个周质三聚体酶,复合体的表观分子量为 180 kDa,包含 96 kDa α 亚基, 40 kDa β 亚基和 23 kDa γ 亚基。还原酶中含有钼、铁、硫元素,其中钼辅酶是至关重要的。 γ 亚基是一个有不同光谱的细胞色素 b,最高吸收在 588、528 和 424 nm。硒酸盐还原酶是底物专一性的,只可将硒酸盐还原为亚硒酸盐^[26],还原作用可以和许多有机物的氧化作用相偶联,如醋酸、乳酸和芳香族化合物。

Oremland 等利用三种系统发育和生理学上不同的 *Sulfurospirillum barnesii*, *Bacillus selenitireducens*, *Selenihalanaerobacter shriftii* 细菌,对硒酸盐和亚硒酸盐进行了细菌还原硒氧离子的毒性实验,并对胞外元素硒的特征进行了研究^[27]。发现当这三种细菌与硒氧离子共培养时可以其作为电子受体,在胞外形成稳定、均一的具有单斜晶系结构的纳米硒颗粒,同时也发现了胞外硒单质的包裹体。三种不同细菌种类的细胞残片经收集清洗后获得的纯化胞外纳米颗粒在光学性质上有着很大的不同。微生物合成的单质硒纳米颗粒有着独特的硒原子排列结构。其排列的差异有可能反映了细菌异养还原作用中酶类的多样性,以及不同微生物间存在的细微差异。显然,这些纳米硒的产物是不能通过目前化学合成的方法达到的。

在 *Escherichia coli* 中发现的硒酸盐异化还原作用是通过限制性末端还原酶来实现的,这种还原作用通常与细胞色素相偶联,元素硒单质颗粒在细胞质和周质空间中都存在。

2.2 硒的微生物氧化

Losi 等利用 X 射线精细结构谱 (XANES)、氢化物原子吸收仪 (HGAAS) 等技术研究了 4 个加州 San Joaquin 谷的土壤样品,评估了微生物对还原态

硒的生物氧化进程及其贡献^[28]。研究表明,125 天中单质硒的氧化量从 1% 达到了 10%,土壤硒单质含量从 250 mg/kg 降低到 100 mg/kg。土壤的硒单质氧化速率符合一级动力学反应方程,其速率常数分别是 0.05 到 0.32 a^{-1} 和 0.04 到 0.39 a^{-1} 。氧化后土壤的硒单质含量与原始土壤中硒的暴露大致相关。氧化产物包括亚硒酸盐或亚硒酸盐和硒酸盐。微生物的氧化作用发挥了重要的作用。自养和异养条件下均存在微生物的氧化作用,且无机碳源比葡萄糖作为碳源时氧化作用更明显,这也从另一个方面反映出有机质有可能抑制硒的氧化。上述研究证实了土壤环境中硒单质的氧化大多是由自然界中的微生物引发的,并以相对较慢的速率发生,产物包括硒酸盐和亚硒酸盐。但这一研究结果并不排斥自然硒非生物氧化作用的存在。

3 硒的微生物地球化学循环

Shift^[29] 于 1964 年在《Nature》杂志首先提出了“微生物能够独立完成硒的地球化学循环”这一学术猜想,并绘制了首张硒的微生物循环示意图,指出微生物在硒的氧化和还原过程中具有重要的作用。后继者在拓展和完善 Shift 有关微生物作用调控硒的地球化学循环的同时,也提出了微生物对硒的解毒途径和可能机制。其中,最具有代表性的是 Oremland 及其合作者的工作。Dowdle 和 Oremland^[30] 于 1998 年对“Shift 硒循环图”进行了补充,不仅列出了现今已发现参与硒氧化、还原(同化和异化)途径的几株重要菌株,而且指出了硒的还原($\text{Se}^{6+}/\text{Se}^{4+} \rightarrow \text{Se}^0$)速率要比 Se^0 的氧化速率高 3~4 个数量级(图 2 中粗体线),首次强调了微生物参与硒循环的重要地球化学意义。然而,硒循环图均忽略了 Se^{6+} 和 Se^{4+} 能被微生物同化还原为 Se^{2-} (有机硒或挥发性甲基硒)^[30,31] 的这一现象,同时 Herbel 等于 2003 年的工作也证实了微生物产生的 HSe^- 能够与 Fe^{2+} 形成 FeSe 的矿化,上述工作进一步完善了硒的微生物地球化学循环。不过,值得指出的是,由于甲基硒的毒性比无机硒(Se^{6+} 和 Se^{4+}) 低 500~700 倍^[31],以及 Se^0 的稳定性和生物不可利用性,利用微生物将硒转化为低毒性和低生物可利用的甲基硒或元素硒已成为修复硒过量生态系统的有效手段。但微生物以何种途径和机制参与调控硒的地球化学循环,以及相伴随的生物矿化作用的机制,在过去的 40 多年间仍未得到清晰的阐明。

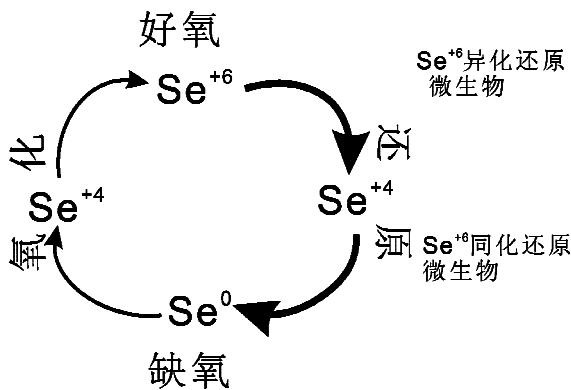


图 2 硒的微生物氧化还原循环(修改自[30])
Fig. 2 The redox cycle of selenium driven by microbes(Modified from Ref. [30])

4 与硒有关的微生物多样性研究方法

环境中微生物的多样性在生物与地史演化过程中起着重要的作用。微生物的群落组成及其生命活动能够显示一个相对独立的生态系统是如何有效地发挥它的功能。但是,该生态系统中的微生物群落对污染物和环境压力的响应十分敏感,并由此产生了环境中微生物群落及其结构的许多研究方法。诸多研究者均指出,仅使用传统的微生物培养方法,环境样品中只有少部分微生物能够被培养。不能获得培养的微生物主要是由于培养条件的不适合或者是微生物自身进入了不可培养状态。比如,一些革兰氏阴性细菌在环境压力条件下成为不可培养状态。传统的微生物培养技术使微生物生态学的研究得到相当大的发展,这对于微生物群落的研究必不可少,但这些方法大多低估了环境样品中庞大的微生物的多样性。对于环境中与硒相关的微生物群落及其结构的研究,可采取分子生物学与传统微生物培养技术相结合的方法进行研究,既直接提取环境中微生物的总 DNA 进行研究,作为调查环境中微生物多样性的必要补充。

现阶段,分子地质微生物学已应运而生并得到发展,它主要是利用地球化学和现代分子生物学的技术,研究微生物本身或地质体中来源于微生物有机组分的组成及其结构特征,揭示微生物的群落结构及其在地球化学过程中的作用,为寻求某些重大科学问题(如环境演变、生命起源等)的答案提供线索(图 3)。

环境样品中微生物种群的数量、丰度以及分布的调查是其后开展一系列研究的前提条件。目前调查环境中原核微生物组成最常用的方法就是构建

16S rDNA 克隆文库。大量研究表明,在众多生物大分子中,最合适于揭示各类生物亲缘关系以及生物进化关系的是 rRNA,对微生物来说就是 16S rRNA。该进化标尺是由美国学者 Woese 在 20 世纪 70 年代首次提出,并发现了生命的第三种形式—古菌。由于这一方法不需要进行环境中微生物的纯培养与分离,突破了传统微生物分离纯化方法中调查环境微生物多样性时很多微生物无法得到纯培养的限制。目前这一方法已经广泛运用于土壤、海洋、湖泊等多种生态系统中微生物多样性的调查,并且揭示了环境中前所未有的、数量庞大的微生物多样性。环境基因组总 DNA 是环境中各种微生物基因组的混合物,虽然它包括了环境当中微生物组成的信息,但由于基因组 DNA 过于复杂,不方便直接进行研究,因此,实际工作中通常以研究基因组中的“Biomarker”来研究环境中微生物的多样性的,而 16S rDNA 是目前微生物多样性调查中应用最为广泛的一种技术。

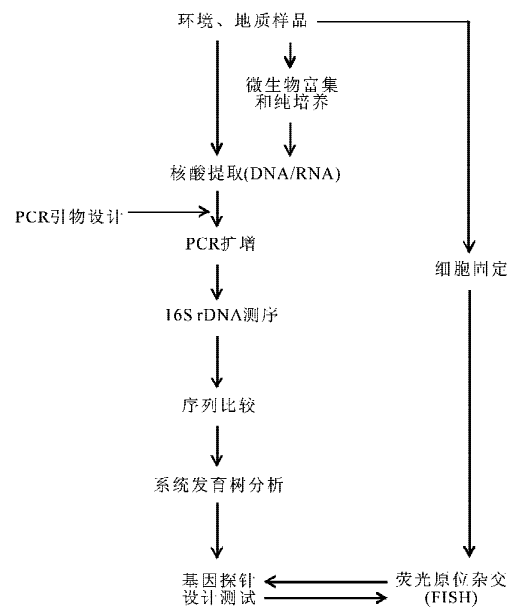


图 3 分子地质微生物核酸分析流程
Fig. 3 The DNA/RNA analytical procedure for molecular geological microbes

通过样品中总 DNA 的提取,然后使用 PCR 方法把所有的 16S rDNA 收集到一起,再利用克隆建库的方法,把每一个 16S rDNA 分子放到文库中的每一个克隆里,通过测序比对,就可以知道每一个克隆中带有 16S rDNA 分子属于哪一种微生物,整个文库测序比对得到的结果反映了环境中微生物的组成。方法的技术路线一般是提取土壤和岩石样品中总的菌体 DNA;16S rDNA PCR 扩增;DNA 测序;

测得的 DNA 序列与 GenBank 比对,按照与测得序列的相似性高低列出已知序列名单、相似性程度以及这些序列相对应的微生物种类,鉴定出环境样品中的特征微生物种群。然后进一步利用相关软件分析 GenBank 相关的已知序列,设计特异引物;扩增全长 DNA;DNA 测序,构建系统发育树。利用上述的分析结果就可以指导与硒还原或氧化有关的特征微生物种群的分离和纯化工作。

5 应用前景与存在问题

全球许多高硒地区都面临着土壤和地表或地下水体中高浓度的硒对动植物造成的健康风险^[32-34]。利用化学或物理方法对有毒重金属元素污染的区域进行脱毒处理,其成本通常比较昂贵,而且常常会导致环境的二次污染。现阶段,基于微生物对硒氧离子还原的生物修复技术已开始试点应用,而还原硒氧离子的微生物对其它有毒的重金属元素也有着显著的耐受能力和解毒性能,由此利用优化的微生物

群落组合进行有毒重金属元素复合污染区的修复便更具潜力。但是,当应用这些微生物进行有毒重金属元素污染的生物修复时,摆在研究者面前的问题是:①不同有毒重金属元素的地球化学性质差异;②微生物对有毒重金属元素解毒机制的差异;③微生物群落组合的优化和物质利用。对硒而言,由于微生物对硒的解毒机制主要表现在惰性态元素硒的形成、硒的微生物甲基化和稳定硒化物形成的三个方面,能够进行硒氧离子还原为元素硒和硒甲基化的菌株比较容易为研究者接受。砷污染的微生物修复也存在类似上述的原理。然而,对于汞、铬、镉、铅等其它重金属元素,微生物却表现出不同的地球化学行为。因此,在开发和利用微生物对有毒重金属元素的生物修复方面还有待进一步的深入研究和机理阐明。此外,需要注意的是,能够利用那些进行有毒重金属元素污染修复的微生物,也有可能为微生物成矿机制的认识以及矿石的微生物冶炼和选矿方面提供新的视野。

参 考 文 献

- [1] Stolz J F, Oremland R S. Bacterial respiration of arsenic and selenium[J]. FEMS Microbiology Review, 1999, 23: 615-627.
- [2] Bacon M, Ingledew W J. The reductive reactions of *Thiobacillus ferrooxidans* on sulphur and selenium[J]. FEMS Microbiol. Letters, 1989, 58: 189-194.
- [3] Sarathchandra S U, Watkinson J H. Oxidation of elemental selenium to selenite by *Bacillus megaterium*[J]. Science, 1981, 211: 600-601.
- [4] Gerrard T L, Telford J N, Williams H H. Detection of selenium deposits in *Escherichia coli* by electron microscopy[J]. J Bacteriol, 1974, 119: 1057-1060.
- [5] Tomei F A, Barton L L, Lemanski C L, et al. Reduction of selenate and selenite to elemental selenium by *Wolinella succinogenes*[J]. Can J Microbiol, 1992, 38: 1328-1333.
- [6] Tomei F A, Barton L L, Lemanski C L, et al. Transformation of selenate and selenite to elemental selenium by *Desulfovibrio desulfuricans*[J]. J Ind Microbiol, 1995, 14: 329-336.
- [7] Losi M E, Frankenberger W T. Reduction of selenium oxyanions by *Enterobacter cloacae* SLD1a-1: isolation and growth of the bacterium and its expulsion of selenium particles[J]. Appl Environ Microbiol, 1997, 63: 3079-3084.
- [8] Dungan R S, Yates S R, Frankenberger W T. Transformations of selenate and selenite by *Stenotrophomonas maltophilia* isolated from a seleniferous agricultural drainage pond sediment[J]. Environ Microbiol, 2003, 5: 287-295.
- [9] DeMoll-Decker H, Macy J M. The periplasmic nitrite reductase of *Thauera selenatis* may catalyze the reduction of selenite to elemental selenium[J]. Arch Microbiol, 1993, 160: 241-247.
- [10] Preuss M, Klemme J H. Purification and characterization of a dissimilatory nitrite reductase from the phototrophic bacterium *Rhodospseudomonas palustris*[J]. Z Naturforsch (C), 1983, 38: 933-938.
- [11] Richardson D J, Bell L C, Moir J W B, et al. A denitrifying strain of *Rhodobacter capsulatus*[J]. FEMS Microbiol Letters, 1994, 120: 323-328.
- [12] Schwintner C, Sabaty M, Berna B, et al. Plasmid content and localization of the genes encoding the denitrification enzymes in two strains of *Rhodobacter sphaeroides*[J]. FEMS Microbiol Letters, 1998, 165: 313-321.
- [13] Harrison G I, Laishley E J, Krouse H R. Stable isotope fractionation by *Clostridium pasteurianum*. 3. Effect of

- SeO₃⁻ on the physiology and associated sulfur isotope fractionation during SO₃²⁻ and SO₄²⁻ reductions[J]. *Can J Microbiol*, 1980, 26: 952–958.
- [14] Harrison G, Curle C, Laishley E J. Purification and characterization of an inducible dissimilatory type sulfite reductase from *Clostridium pasteurianum*[J]. *Arch Microbiol*, 1984, 138: 72–78.
- [15] Ganther H E. Enzymic synthesis of dimethylselenide from sodium selenite in mouse liver extracts[J]. *Biochemistry*, 1966, 5: 1089–1098.
- [16] Ganther H E. Selenotrisulfides. Formation by the reaction of thiols with selenious acid[J]. *Biochemistry*, 1968, 7: 2898–2905.
- [17] Ganther H E. Reduction of the selenotrisulfide derivative of glutathione to a persulfide analog by glutathione reductase [J]. *Biochemistry*, 1971, 10: 4089–4098.
- [18] Rabenstein D L, Tan K S. ⁷⁷Se NMR studies of bis(alkylthio)selenides of biological thiols[J]. *Magn Resonance Chem*, 1988, 26: 1079–1085.
- [19] Newton G L, Fahey R C. Glutathione in prokaryotes. In *Glutathione: Metabolism and Physiological Functions*[M]. 1989, CRC Press, 69–77.
- [20] Kessi J, Hanselmann K W. Similarities between the abiotic reduction of selenite with glutathione and the dissimilatory reaction mediated by *Rhodospirillum rubrum* and *Escherichia coli*[J]. *J Biol Chem*, 2004, 279: 50662–50669.
- [21] Bebien M, Chauvin J P, Adriano J M, *et al.* Effect of selenite on growth and protein synthesis in the phototrophic bacterium *Rhodobacter sphaeroides*[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2001, 67: 4440–4447.
- [22] Bebien M, Lagniel G, Garin J, *et al.* Involvement of superoxide dismutases in the response of *Escherichia coli* to selenium oxides[J]. *J Bacteriol*, 2002, 184: 1556–1564.
- [23] Bjornstedt M, Kumar S, Holmgren A. Selenodiglutathione is a highly efficient oxidant of reduced thioredoxin and a substrate for mammalian thioredoxin reductase[J]. *J Biol Chem*, 1992, 267: 8030–8034.
- [24] Oremland R S, Blum J S, Bindi A B, *et al.* Simultaneous Reduction of Nitrate and Selenate by Cell Suspensions of Selenium-Respiring Bacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65: 4385–4392.
- [25] Oremland R S, Steinberg N A, Maest A S, *et al.* Measurement of in Situ Rates of Selenate Removal by Dissimilatory Bacterial Reduction in Sediment[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 24: 1157–1164.
- [26] Schroeder I, Rech S, Krafft T, *et al.* Purification and characterization of the selenate reductase from *Thauera selenatis* [J]. *J. Biol. Chem.*, 1997, 272: 23765–23768.
- [27] Oremland R S, Herbel M J, Blum J S, *et al.* Structural and Spectral Features of Selenium Nanospheres Produced by Se-Respiring Bacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2004, 70: 52–60.
- [28] Losi M E, Frankenberger W T. Microbial Oxidation and Solubilization of Precipitated Elemental Selenium in Soil[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 24: 36–43.
- [29] Shift D A. A selenium cycle in nature? [J]. *Nature*, 1964, 201: 1304–1305.
- [30] Dowdle P R, Oremland R S. Microbial oxidation of elemental selenium in soil slurries and bacterial cultures[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 3749–3755.
- [31] Dungan R S, Frankenberger Jr W T. Microbial transformations of selenium and the bioremediation of seleniferous environments[J]. *Bioremediation Journal*, 1999, 3: 171–188.
- [32] Ohlendorf H M. Bioaccumulation and effects of selenium in wildlife. In *Selenium in Agriculture and the Environment* [M]. 1989, American Society of Agronomy: 133–177.
- [33] Frankenberger W T, Benson S. *Selenium in the environment*[M]. Marcel Dekker, Inc, New York, 1994: 1–416.
- [34] Lauchli A. Selenium in plants; uptake, functions, and environmental toxicity[J]. *Bot Acta*, 1993, 106: 455–468.

Progress in Microbial Geochemistry of Selenium in the Environment

LEI Lei^{1,2}, ZHU Jian-ming¹, QIN Hai-bo^{1,2}, SU Hui³, FENG Xin-bin¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Center for Disease Control and Prevention of Enshi Prefecture, Hebei, Enshi 445000, China)

Abstract: Selenium is an essential trace element for human beings and animals. It primarily exists as inorganic or organic selenium species such as Se^{2-} , Se^0 , Se^{4+} and Se^{6+} in the environment. Microorganisms play an important role in the transformation of selenium speciation, which predominantly drive the geochemical cycle of selenium in the geological environment. In this paper, the focus is placed on the microbes in relation to selenium, the action mechanism of microbes during the transformation of selenium speciation, and the recently developed methods for studying microbes on selenium. In addition, future microbial bioremediation application on selenium pollution, the issues involved in the study of microbes on selenium and prospects were also presented in order that readers would get a better understanding about the microbial geochemistry of selenium.

Key words: selenium; microbe; geochemistry