



环境中硒的迁移、微生物转化及纳米硒应用研究进展

范书伶¹, 王平², 张珩琳¹, 戴春晓¹, 孙璐¹, 李政¹, 杨婧¹, 李严¹, 曲媛媛^{1*}

1. 大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024;

2. 大连产品质量检验检测研究院有限公司, 大连 116024

* 联系人, E-mail: qyy@dlut.edu.cn

2020-06-24 收稿, 2020-07-28 修回, 2020-07-29 接受, 2020-08-06 网络版发表

国家自然科学基金(31800091)和哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室开放课题(QAK201943)资助

摘要 硒, 人类及动物不可或缺的微量元素之一, 在地球化学循环中扮演着重要角色. 自然界中的硒通过风化作用从磷化岩、煤矿等富硒源中释放, 经沉降、挥发、大气循环、生物作用等方式在生态系统中迁移转化. 在众多迁移转化途径中, 微生物对硒的转化尤为重要, 主要包括异化还原、同化还原、氧化、甲基化和去甲基化5种方式. 其中, 异化还原是去除环境介质中 SeO_4^{2-} 及 SeO_3^{2-} 的主要方式, 产物纳米硒(SeNPs)凭借独特的物理化学性质广泛应用于电子、医学、环境修复等领域. 然而, 关于生物源 SeNPs 合成的过程调控、机制解析, 乃至生物信息学相关研究尚处于初步探索阶段. 因此, 本文综述了硒在环境中的迁移转化过程, 着重阐述了微生物对硒的转化机理, 以及生物合成 SeNPs 在化学传感器、抗癌领域及催化领域的应用, 旨在为揭示硒元素的地球化学循环、微生物转化机制, 及拓宽生物 SeNPs 的应用领域提供必要的信息及理论参考.

关键词 硒, 生物地球化学循环, 微生物转化, 迁移, 纳米硒的应用

1817年, 瑞典化学之父Jons Jakob Berzelius首次发现硒(Se)元素的存在^[1]. 对于人体和动物来说, 硒是一种必不可少的微量元素. 研究表明, 硒缺乏或过量都会影响人体健康. 硒通过大气、海洋和陆地系统在全球范围内循环, 通常以 $\text{Se}(-\text{II})$ 、 $\text{Se}(0)$ 、 $\text{Se}(\text{IV})$ 和 $\text{Se}(\text{VI})$ 四种价态存在, 其中 $\text{Se}(\text{IV})$ 的毒性最强^[2]. 对硒通量的统计表明, 人类活动是硒释放的主要来源, 海洋循环系统是主要的自然循环途径^[3]. 硒最初从磷化岩、煤矿等富硒源释放, 通过一系列复杂的生物地球化学循环从岩石中分散到食物链中^[4]. 微生物转化对于硒在全球的循环起到至关重要的作用. 近年来, 异化还原、同化还原、氧化、甲基化和去甲基化在内的微生物转化过程逐渐成为研究热点^[5]. 其中, 异化还原能够将毒性较大的氧化态硒(SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-})还原为无毒的 Se^0 而备受关注^[6], 其还原产物纳米硒(SeNPs)由于合成方法绿色

环保, 且安全毒性小, 广泛应用于包括电化学传感以及抗癌等领域^[7].

综上, 本文对硒的生物地球化学循环、微生物介导的硒的转化过程, 以及 SeNPs 在电化学传感和抗癌方面应用进行了综述.

1 环境中的硒

1.1 硒的来源及影响

Se 是一种类金属元素, 化学性质与硫类似, 在自然界中存在6种同位素, 分别是 ^{74}Se 、 ^{76}Se 、 ^{77}Se 、 ^{78}Se 、 ^{80}Se 及 ^{82}Se ^[8]. 自然界中分布的硒主要来源于地球循环和人的生产生活. 据报道, 50%~65%的硒通过自然过程, 如风化和土壤浸出排放到大气当中^[9,10]. 大气中的硒约有37%~40%来源于人类活动^[6]. 工业方面, 硒是

引用格式: 范书伶, 王平, 张珩琳, 等. 环境中硒的迁移、微生物转化及纳米硒应用研究进展. 科学通报, 2020, 65: 2853–2862

Fan S L, Wang P, Zhang H L, et al. Advances of selenium migration and microbial transformation in the environment and the application of selenium nanoparticles (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2853–2862, doi: [10.1360/TB-2020-0764](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0764)

金属冶炼厂的主要副产品,而玻璃制造、采矿、石油等工业过程也会产生硒.农业方面,含硒杀虫剂和农药的使用会使硒释放到环境当中^[4].

对人类和大部分动物来说,硒是一种必不可少的微量元素.研究证明,绵羊和牛血液中的硒浓度不低于 $100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$,是保证免疫系统正常运行的最低标准^[11];除此之外,动物缺硒还会出现食欲减退、生长发育和繁殖能力下降、消瘦和肌肉无力等症状^[7,11].研究表明,硒缺乏还可能会导致克山病、大骨节病等疾病^[12];但当食物中的亚硒酸盐超过 6.4 mg kg^{-1} 时,会抑制人类和动物的生长;超过 8 mg kg^{-1} 时,会导致动物胰脏肿大、贫血、血清胆红素水平升高,进而死亡^[13].在自然环境中,一般生物体不会出现急性硒中毒,但在一些富硒地区,动物长期摄入富硒植物会出现一些慢性硒中毒症状,如失明、先天性畸形等^[7].硒对人体的毒性取决于其化学形态、浓度和多种复合因素,因此过量摄入硒对人体的影响相比缺乏更为复杂^[14].

1.2 环境中硒元素的迁移与转化

硒通过风化作用、岩石-水相互作用、生物活动等过程从岩石进入到食物链中,并以此开始进行复杂的生物地球化学循环,并对生物体造成一定影响.硒在环境中的完整循环如图1所示.

据统计,陆地生物源每年会向大气中排放超过 1200 t 硒,大多数城市空气中硒的含量在 $0.1\sim 10\text{ ng m}^{-3}$,但在某些特殊地区,如铜冶炼厂附近,硒的含量更高^[15].因此,大气中硒的生物地球化学循环显得尤为重要.根据硒化合物在大气中的归趋,可将大气中的硒分为3类:挥发性有机硒化合物、挥发性无机硒化合物和附着于颗粒表面的 Se^0 ^[14].

大气中的硒通过沉降作用进入到土壤和植物当中.在土壤中,硒最常见的形式是无机形态的 SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} ,二者在土壤中占比受到土壤氧化还原电位控制.当土壤处于氧化条件时, SeO_4^{2-} 占主导;当土壤处于还原条件时, SeO_3^{2-} 是土壤中主要的含硒化合物^[16],而土壤中的其他有机形态硒依赖于植物对硒的转化^[17].此外,硒在土壤中的浓度亦受地质和土壤有机质含量控制.由于硒易吸附于有机材料上,因此土壤有机质的浓度直接影响土壤中的硒含量.大部分土壤中硒的浓度在 $0.01\sim 2\text{ mg kg}^{-1}$,均值为 0.4 mg kg^{-1} ,但某些富硒地区土壤中硒浓度超过 10 mg kg^{-1} ,如美国大平原的黑色岩石、火山凝灰岩部分富硒土壤^[14].

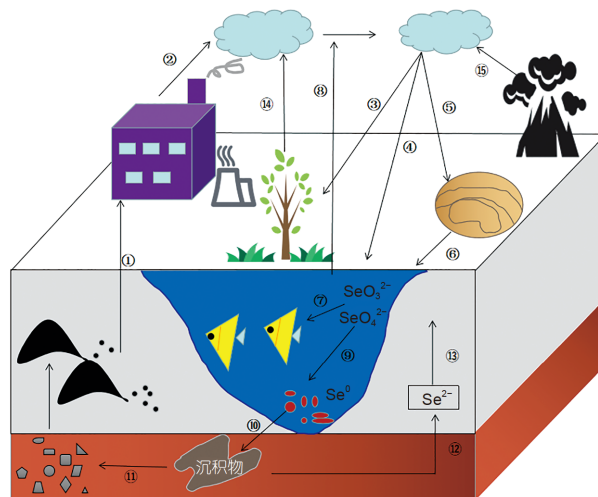


图1 硒在环境中的循环过程. ① 采矿工程开采含硒矿石; ② 矿石燃烧生成 SeO_2 排入大气; ③ 大气中的 Se(VI) 经干湿沉降被植物摄取; ④ 大气中的 Se(VI) 经干湿沉降进入海水当中,进而被微生物转化为 SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} ; ⑤ 大气中的 Se(VI) 经干湿沉降进入土壤或河流中; ⑥ 土壤中的硒经地表径流或地下水进入海洋中,进而被微生物转化为 SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} ; ⑦ SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} 被水生食物链富集; ⑧ 海水中的硒经蒸发或甲基化作用进入大气; ⑨ SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} 被还原为 Se^0 ; ⑩ Se^0 聚集进入沉积物中; ⑪ 沉积物中的 Se^0 进入矿石当中; ⑫ 沉积物中的 Se^0 经微生物还原为 Se^{2-} ; ⑬ Se^{2-} 经过光催化氧化排至大气; ⑭ 植物将体内的硒挥发; ⑮ 自然状态下,火山喷发将 H_2Se 排入大气
Figure 1 Cycle of selenium in the environment. ① Mining of ore containing selenium through mining engineering; ② the SeO_2 produced by ore combustion is discharged into the atmosphere; ③ Se(VI) in the atmosphere is absorbed by plants through dry and wet sedimentation; ④ Se(VI) in the atmosphere enters seawater through dry and wet sedimentation, which is then transformed into SeO_4^{2-} and SeO_3^{2-} by microorganisms; ⑤ Se(VI) in the atmosphere enters soil or rivers through dry and wet sedimentation; ⑥ selenium in soil enters the ocean through surface runoff or groundwater, and is then transformed into SeO_4^{2-} and SeO_3^{2-} by microorganisms; ⑦ SeO_4^{2-} and SeO_3^{2-} are enriched in the aquatic food chain; ⑧ selenium is evaporated or methylated into the atmosphere from seawater; ⑨ SeO_4^{2-} and SeO_3^{2-} are reduced to Se^0 ; ⑩ Se^0 accumulates in the sediment; ⑪ Se^0 in the sediment enters the ore; ⑫ Se^0 in sediments is reduced to Se^{2-} by microorganisms; ⑬ Se^{2-} is vented to the atmosphere by photocatalytic oxidation; ⑭ selenium evaporates from the plant; ⑮ naturally, H_2Se is released into the atmosphere through volcanic eruptions

植物对土壤中硒的吸收取决于多种因素,包括气候、土壤参数和植物自身的积累能力等.有报道表明植物更容易从土壤中积累 SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} ,吸收 SeO_4^{2-} 的能力最强^[18].此外植物可以通过硫酸盐转运蛋白介导 SeO_4^{2-} 的吸收,其对 SeO_4^{2-} 的摄取量是 SeO_3^{2-} 的10倍以上^[18].此外,植物中硒分布随季节变化,春季从根部转移到叶片,夏季从老叶转移到嫩叶和分生组织,秋季从芽转移回根部^[19].

土壤中的硒一般通过地表径流或地下水进入河

流、海洋等自然水体中。在自然水域中, 硒浓度通常小于 $10 \mu\text{g L}^{-1}$, 但在一些富硒农业排水中检测到的硒浓度高达 $140\sim 1400 \mu\text{g L}^{-1}$ [20]。水体中硒的主要形式为可溶性的 SeO_4^{2-} 、 SeO_3^{2-} 和不溶性的 Se^0 。当水体pH偏低或偏高时, 水体中的硒会转化为溶解性较高的 SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} 形式, 进而导致水体中可检测到的硒浓度增加, 毒性增大[14]。海洋中的硒挥发也是硒循环的一个重要环节, 海水中的溶解态硒会转化为气态硒排放到大气当中。

2 微生物介导的硒元素转化机制

硒在环境中主要通过微生物途径进行循环[7], 环境中的硒包括可溶性的 SeO_4^{2-} 及 SeO_3^{2-} , 难溶的 Se^0 、金属硒化物和易挥发的甲基硒等形式。微生物对硒的转化主要包括: 异化还原、同化还原、氧化、甲基化及去甲基化5种方式, 转化路径如图2所示。可溶性的 SeO_4^{2-} 及 SeO_3^{2-} 对生物体普遍具有较大毒性, 而难溶的 Se^0 具有较好的生物相容性且对生态环境毒性较小, 因此目前的研究主要集中在将 SeO_4^{2-} 及 SeO_3^{2-} 异化还原为 Se^0 [21]。此外, 甲基化及挥发是从污染的土壤和水体中去除硒的一个重要途径。

2.1 异化还原

通常, 硒的异化还原分为两个步骤, 即 SeO_4^{2-} 还原为 SeO_3^{2-} 以及 SeO_3^{2-} 还原为 Se^0 。在第一步反应中, 起主要作用的酶为膜结合型钼酶。然而, 由于革兰氏阴性菌与革兰氏阳性菌的硒酸盐还原酶复合体存在明显区别, 导致还原过程也存在显著差异[22,23], 如图3所示。对于革兰氏阳性菌, SrdBCA是一种膜结合型钼酶, SrdA中含有1个[4Fe-4S]团簇, SrdB中含有4个[4Fe-4S]团簇, SrdC含2个跨膜结构域, 表明该蛋白位于细胞膜上。 SeO_4^{2-} 还原过程与对苯二酚的氧化有关, 与SrdC结合的对苯二酚被氧化为醌类, 同时释放2个质子到膜外, 并为SrdB提供2个电子[23]。在SrdB启动子上游有1个假设的Fnr位点, 该位点是一个无氧呼吸有关的转录激活因子结合位点, 表明硒酸盐还原过程可能与厌氧呼吸有关[24]。

对于革兰氏阴性菌, SerABC是一种可溶性的周质型钼酶, 其中SerA、SerB分别含有3个[4Fe-4S]团簇和1个[3Fe-4S]团簇, 在SerC中含有血红素b[23]。SerABC接受来自细胞色素C₄的电子, 与对苯二酚结合, 在对苯二酚-细胞色素c氧化还原酶催化作用下发生还原反应[25]。

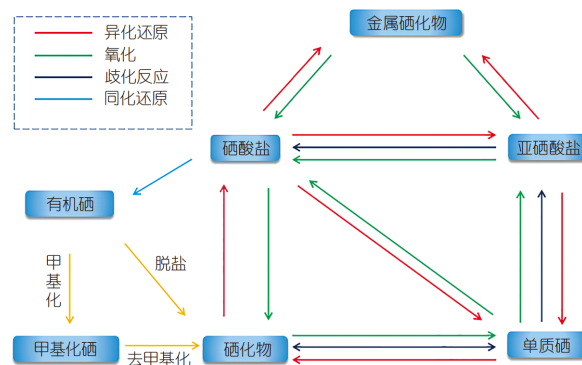


图2 不同形式硒的相互转化

Figure 2 Conversions among different forms of selenium

关于 SeO_3^{2-} 还原机制主要分为酶促和非酶促反应两大类, 目前较为认可的假说有3种, 分别为: (1) 位于周质空间中的亚硒酸盐还原酶的作用[26]; (2) 硫化物介导的亚硒酸盐还原模式(图3)[27]; (3) 谷胱甘肽介导的亚硒酸盐还原模式[28]。其中, 由于谷胱甘肽广泛存在于多种微生物中, 该过程被大多数人所认可。

Li 等人[26]在 *Shewanella oneidensis* MR-1 周质中发现了延胡索酸还原酶参与 SeO_3^{2-} 的还原, 在该过程中对苯二酚细胞色素c氧化还原酶和醌类连续提供电子, 经细胞色素c传递给延胡索酸酶, 从而催化 SeO_3^{2-} 还原为 Se^0 。Yanke等人[29]发现菌株*Clostridium pasteurianum*中氢化酶(I)可作为 SeO_3^{2-} 还原酶, 这两种酶不仅能还原 SeO_3^{2-} , 还能还原亚碲酸盐(TeO_3^{2-})。此外, 实验证明当氢化酶(I)暴露于 O_2 和 CuSO_4 时, 其活性得到明显抑制, 而此时细菌不再具有 SeO_3^{2-} 的还原能力, 证明该 SeO_3^{2-} 还原过程属于酶促反应。Kessi和Hanselmann[28]发现菌株*Rhodospirillum rubrum*和*Escherichia coli*对 SeO_3^{2-} 的还原属于一种解毒机制。DeMoll-Decker和Macy[30]发现, 当菌株*Thauera selenatis*在仅含 SeO_4^{2-} 的条件下培养时, 还原产物主要为 SeO_3^{2-} , 只有少量的 SeO_3^{2-} 进一步还原为 Se^0 。当培养基中同时存在 SeO_4^{2-} 和亚硝酸盐(NO_2^-)时, 二者同时被还原, 且最终产物主要为 Se^0 。因此推测, 对于 SeO_4^{2-} 和 NO_2^- 共存的系统, 亚硝酸盐还原酶在还原亚硝酸盐的同时也参与催化 SeO_3^{2-} 还原为 Se^0 的过程。部分 SeO_3^{2-} 会在已知的硫酸盐渗透酶的作用下或未知途径进入到细胞质当中, 并进一步还原为 Se^0 。同时, 细胞会分泌一种95-kDa的硒因子A蛋白(图3), 该蛋白能与 Se^0 结合形成硒球, 并转运到细胞外[7]。但硒球是如何从细胞质释放到培养基当中尚不清楚。如表1所示, 研究人员已经发现大量具有

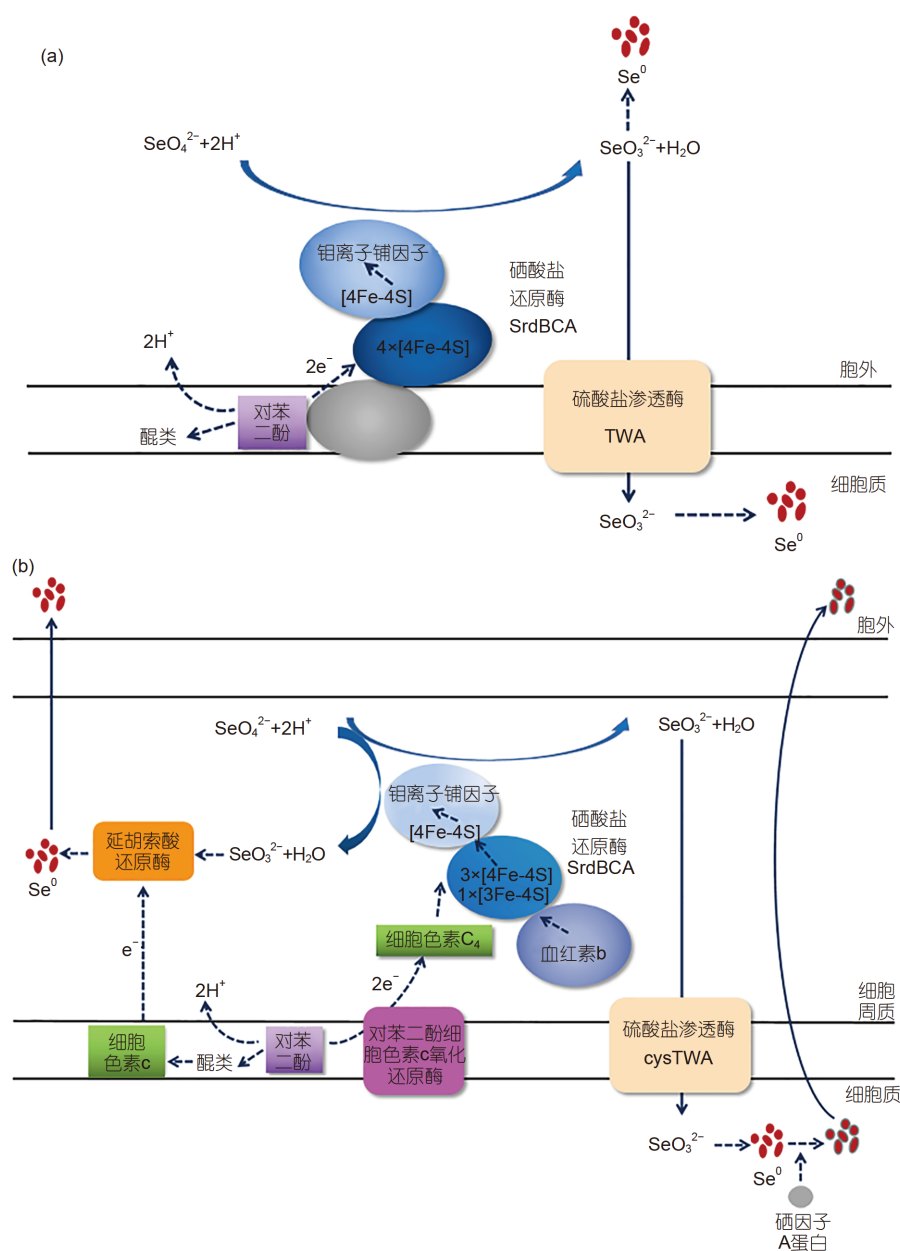


图3 细菌对 SeO_4^{2-} 及 SeO_3^{2-} 的还原模式图。(a) 革兰氏阳性菌；(b) 革兰氏阴性菌

Figure 3 Schematic diagram of reducing SeO_4^{2-} and SeO_3^{2-} by bacteria. (a) Gram-positive bacteria; (b) gram-negative bacteria

SeO_3^{2-} 还原能力的菌株。

2.2 同化还原

对于硒的同化还原而言, SeO_4^{2-} 进入细胞后可通过硫酸盐还原途径转化为 Se^{2-} , SeO_3^{2-} 进入细胞后通过与巯基化合物(如谷胱甘肽等)的相互作用转化为 Se^{2-} , 但关于上述步骤确切的转化机制尚不清楚^[39]。生成的 Se^{2-} 可进一步通过蛋白质的作用转化胞内 Se^{2-} 合成硒

代氨基酸, 该过程与含硫氨基酸的合成过程类似^[39,40]。但对于动植物来说, 当机体摄入的硒过量时, 细胞会无限利用Se代替细胞蛋白质中的S, 而硒化合物相比硫化物稳定性差, 从而破坏机体的正常功能, 甚至会导致死亡。因此还原性有机硫化物(如蛋氨酸)可以减轻硒过量产生的毒性^[41]。目前已经发现几种细菌可以产生硒代半胱氨酸, 硒代半胱氨酸可以进一步通过甲硫氨酸合成途径进一步转化为硒代蛋氨酸^[36,39]。硒代半胱

表1 硒的异化还原菌株资源

Table 1 Strain resources of selenium dissimilatory reduction

菌株名称	菌株来源	菌属	电子受体	文献
<i>Pseudomonas alcaliphila</i>	日本北海道海水	假单胞菌属	NO_3^- 、 Fe^{3+} 、 SeO_3^{2-}	[31]
<i>Bacillus</i> sp. SF-1T	玻璃制造厂污水	芽孢杆菌属	SeO_3^{2-}	[32]
<i>Citrobacter</i> Y9	乌鲁木齐市某厌氧反应器	枸橼酸杆菌属	SeO_3^{2-}	[33]
<i>Enterococcus faecalis</i>	美国菌种保藏中心	肠球菌属	SeO_3^{2-}	[34]
<i>Bacillus beveridgei</i> sp. nov.	加利福尼亚东部莫诺湖沉积物	芽孢杆菌属	SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} 、 FeO_4^{2-} 、 NO_3^-	[35]
<i>Bordetella petrii</i> sp. nov.	德国萨勒河	傅代氏杆菌属	SeO_4^{2-} 、 NO_3^-	[36]
<i>Pyrobaculum</i> sp. WIJ3	意大利某温泉	古生菌	SeO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} 、 S^0	[37]
<i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	纽约奥奈达市湖	希瓦氏菌属	NO_3^- 、 SeO_3^{2-} 、 Fe^{3+}	[27]
<i>Sulfurospirillum barneii</i> SES-3	内华达沼泽	硫磺单胞菌属	SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 Fe^{3+}	[38]

氨酸的生物合成及其特异性参入蛋白质的过程需要利用密码子UGA, 以确定硒代半胱氨酸插入序列SECIS的插入位置及其在mRNA中的二级/三级结构^[42]。对于原核生物来说, 硒代半胱氨酸的合成还需*SelA*、*SelB*、*SelC*及*SelD*的作用。*SelA*是由50 kDa亚基组成的十聚体蛋白, 是硒代半胱氨酸合成酶的产物^[43];*SelB*是N端与延长因子EF-Tu具有很高相似性的一种基因, 在参与解码过程时, 20种氨酰tRNA会与EF-Tu和GTP形成三元复合物, 但经测定EF-Tu对硒代半胱氨酸-tRNA的亲合力比标准氨酰基低约200倍, 不适合作为基底, 故选用*SelB*承担该角色^[44]。*SelC*基因可编码一段具有特殊序列和结构特性的tRNA, 形成的tRNA^{sec}由95个核苷酸组成, 是*E. coli*中最大的tRNA^[45]。*SelD*是一种催化ATP和 Se^{2-} 形成硒磷酸的硒磷酸合成酶^[42]。研究发现对于所有能合成硒蛋白的细菌, 其基因组中都具有*SelA*、*SelD*或二者的同源性基因。对于古菌而言, 其基因组中未发现与细菌中*SelA*类似的基因, 但分离出的*SelD*与细菌具有很高的相似性, 但硒代半胱氨酸在古菌中的生物合成机制尚不清楚。真核生物中硒代半胱氨酸的合成有待进一步研究^[46]。

2.3 氧化

硒的毒性与其生物利用度有关, 其氧化态是可溶的, 大量存在于农业排水中, 对野生动物最具威胁。目前, 已知能够氧化硒的细菌较少。由于Se与S化学性质类似, 因此, Se与S氧化的方式极其相似^[40]。研究表明, Se^0 氧化为 SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} 的过程主要是生物过程, 且速度相对较慢^[41]。Dowdle和Oremland^[47]以 $^{75}\text{Se}^0$ 为示踪剂, 研究了 Se^0 的微生物氧化过程。发现 SeO_3^{2-} 和

SeO_4^{2-} 的产量均受到高压灭菌法以及福尔马林、抗生素、叠氮和2,4-二硝基苯酚含量的抑制, 从而表明该氧化过程有微生物的参与。Torma和Habashi^[48]发现了一株可将CuSe氧化为 Se^0 的菌株*Thiobacillus ferrooxidans*, 该氧化过程释放的能量仅为硫化物氧化过程的25%。但硒的氧化机理尚不清晰, 有待进一步研究。

2.4 甲基化与去甲基化

研究表明, 硒的甲基化主要是菌株的解毒过程, 虽然甲基化后的硒毒性增大, 但当硒完全甲基化时, 其生物活性较低, 如三甲基亚硒离子, 很难被生物利用^[49]。土壤和沉积物中分离出的硒甲基化微生物包括真菌和细菌, 而水中硒甲基化微生物主要为细菌^[50]。无机硒的甲基化步骤包括还原和甲基化两步, 但其顺序仍具有很大争议。Challenger^[51]假设真菌是通过连续的甲基化和还原步骤形成二甲基硒, 但在后续实验过程中并没有在培养基中发现硒甲基化的中间产物。Doran^[52]发现一株土壤棒状杆菌可将 SeO_3^{2-} 还原为 Se^0 并产生二甲基硒, 其中间过程中也没有在培养基中检测到硒化物。Bird和Challenger^[53]发现有少量甲烷硒醇从甲基化的真菌培养基中释放出来。Cooke和Bruland^[54]提出了天然水体中非挥发性二甲基硒离子中间体形成二甲基硒的途径。目前虽对 SeO_4^{2-} 与 SeO_3^{2-} 形成二甲基硒和二甲基二硒的途径有一定了解, 但没有关于两种途径的切切阐述。

相比于上述4种微生物转化过程, 目前有关微生物对硒的去甲基化研究较少。据报道, 在缺氧的沉积物中及厌氧条件下, 甲基硒和二甲基硫化物在微生物的作用下可以发生去甲基化反应, 但目前分离出的去甲基

化微生物数量较少,且反应产物种类未鉴定^[55].

挥发性硒化合物大多是由二甲基硒产生,还有少量由二甲基二硒、甲烷、硒醇产生.如果挥发性硒化合物排放到大气中并被稀释,可减少硒对水体、土壤和沉积物的危害.影响硒挥发最主要因素是微生物作用,除此之外,土壤、水分、pH、温度等均对硒的挥发速率有影响^[53].对硒挥发进行深入研究,可能在治理硒超标的土壤方面有良好的应用前景,硒挥发可能成为一种有效的土壤修复技术,但富硒条件下甲基化的程度有待进一步研究.

3 纳米硒的应用

纳米硒凭借独特的物理及化学性质,在生命科学和材料科学中都有着十分广泛的应用,迄今为止在工业、农业、医学、电子、催化等诸多领域的应用都得到了长足的发展^[15].经由微生物异化还原生成的生物源纳米硒由于能耗低、环境友好等特点,备受到研究人员的青睐^[56].

3.1 纳米硒的电化学传感器应用

在电化学领域,纳米硒材料具有良好的导电性和电化学性能,可以作为制备高灵敏度和选择性化学传感器的高效电极材料.相关研究表明,利用生物源纳米硒颗粒可以很容易实现 H_2O_2 的生物传感.Wang等人^[57]利用*Bacillus subtilis*合成的硒纳米颗粒具有较高的表面积体积比、良好的黏附能力和生物相容性,可作为 H_2O_2 生物传感器的增强和固化材料.该生物传感器对 H_2O_2 具有较高的灵敏度和亲和力,检测范围可低至 $8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.Qiao等人^[58]也利用掺杂硒的石墨相氮化碳纳米片成功实现了对 H_2O_2 和黄嘌呤化合物的比色检测.

3.2 纳米硒的抗癌应用

近年来,纳米硒作为一种新型的抗癌药物逐渐走进了研究人员的视线,尤其是生物源的纳米硒颗粒在诱导癌细胞凋亡、预防癌症发生等方面具有不俗的表现^[59].纳米硒相比其他硒化物对癌细胞具有更高的选择性,其通过内吞作用选择性地进入癌细胞,而后通过阻滞DNA复制、触发凋亡信号转导通路等方式抑制癌细胞的生长并最终诱导癌细胞凋亡^[58,60].Chen等人^[61]利用菌株*U. pinnatifida*制备的纳米硒,通过诱导DNA断裂和磷脂丝氨酸易位的方式介导A375黑色素瘤细胞

凋亡.Luo等人^[62]利用光学显微镜和噻唑蓝(3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide, MTT)比色法观察纳米硒对人宫颈癌细胞HeLa和人乳腺癌细胞MDA-MB-231的体外抗增殖作用.结果表明,纳米硒浓度低至 $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ 即可导致HeLa细胞DNA合成严重受阻,使其能够高效抑制两种癌细胞的增殖.此外,使用一些物质修饰可显著增强纳米硒的抗癌功效.Yang等人^[63]利用螺旋藻多糖修饰纳米硒形成的SPS-SeNPs显著增强了纳米硒对几株癌细胞的毒性.其中,A375黑色素瘤细胞对SPS-SeNPs极度敏感,半数抑制浓度为 $7.94 \mu\text{mol L}^{-1}$,其作用机理是通过诱导细胞凋亡包括使DNA片段化、染色质聚集等过程来抑制癌细胞的生长.

3.3 纳米硒光催化降解染料应用

纳米硒在光催化降解染料方面也有着广泛应用.其降解原理为:当样品受到大于光催化剂带隙的光子能量照射时,会形成电子和空穴,这些电子可用于还原键合在光催化剂表面的氧,产生高活性的超氧阴离子,进而生成活性氧自由基(reactive oxygen species, ROS),如 $\cdot\text{OH}$ 等.同时,空穴也可使光催化剂上吸附的水氧化生成高活性的 $\cdot\text{OH}$,有利于复合物的光催化降解.纳米硒的光催化特性主要依赖于两方面.一方面,其拥有较高的还原电位有利于ROS的产生,可促进光催化降解过程.Yang等人^[64]利用纳米硒在紫外光照射下对刚果红进行脱色,结果表明,刚果红的脱色速率与纳米硒浓度呈线性关系,且随纳米硒粒子尺寸的增大而减慢.另一方面,金属氧化物中掺杂纳米硒后可以有效抑制光生电子与空穴复合的能力,从而促进光催化降解.Nenavathu等人^[65]研究了SeNPs与ZnO的纳米颗粒联合催化降解TB染料的效率,当ZnO纳米颗粒中掺入SeNPs后,其带隙随着SeNPs浓度的增加而增大,表明SeNPs的掺入可提高其光催化性能.

4 结语

目前,有关硒在环境中的循环途径研究比较透彻,微生物对硒的转化在该循环过程中扮演重要角色.微生物对 SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} 的异化还原过程是修复环境中硒污染的重要途径,其中细菌对 SeO_4^{2-} 的异化还原机理因革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌细胞结构不同而具有显著差异. SeO_4^{2-} 和 SeO_3^{2-} 经异化还原产生的SeNPs安全无毒且环境友好,今后的研究可围绕硒的转化与

SeNPs应用展开深入研究: (1) 有关 SeO_4^{2-} 还原成 SeO_3^{2-} 过程的研究比较透彻, 但关于 SeO_3^{2-} 还原为 Se^0 确切机制尚不清楚, 可借助组学技术研究其中的关键基因或活性蛋白, 进一步揭示其还原机理; (2) 具有将 Se^0 还原为 Se^{2-} 能力的菌株报道较少, 相关菌株资源及其还原机理有待进一步探究; (3) 生物合成的纳米硒环境友好, 但较容易团聚, 可考虑适当加入其他离子或改变其盐度, 使其具有更好的分散性; (4) 研究人员可更

加专注于开发合成纳米硒速度快、尺寸小、稳定性好的菌株, 不断改善生物合成纳米硒的性能, 使其更好地应用在抗癌、传感器、催化等多个领域。综上所述, 借助宏基因组学、转录组学、蛋白质组学等多组学联合, 能够进一步深入剖析并阐释微生物转化硒过程中的关键功能基因或活性蛋白, 利用基因工程或酶工程等技术批量获得高效转化硒的工程菌株, 以实现硒资源的深度开发与利用。

参考文献

- Weeks M E. The discovery of the elements. VI. Tellurium and selenium. *J Chem Educ*, 1932, 9: 474
- Dong Y, Zhang H, Hawthorn L, et al. Delineation of the molecular basis for selenium-induced growth arrest in human prostate cancer cells by oligonucleotide array. *Cancer Res*, 2003, 63: 52–59
- Haygarth P M. Global importance and cycling of selenium. *Selenium Environ*, 1994, 1: 1–28
- Nanchaiah Y V, Lens P N L. Ecology and biotechnology of selenium-respiring bacteria. *Microbiol Mol Biol Rev*, 2015, 79: 61–80
- Dungan R S, Frankenberger W T. Microbial transformations of selenium and the bioremediation of seleniferous environments. *Bioremediat J*, 1999, 3: 171–188
- Wen H, Carignan J. Reviews on atmospheric selenium: Emissions, speciation and fate. *Atmos Environ*, 2007, 41: 7151–7165
- Youcef M, Jean L H, Louis I, et al. Selenium in the environment, metabolism and involvement in body functions. *Molecules*, 2013, 18: 292–331
- Nikolay S. Selenoprotein P and its potential role in Alzheimer's disease. *Horm Cancer*, 2020, 1: 73–79
- Sharma V K, McDonald T J, Sohn M, et al. Biogeochemistry of selenium: A review. *Environ Chem Lett*, 2015, 13: 49–58
- Madejón P, Burgos P, Murillo J M, et al. Bioavailability and accumulation of trace elements in soils and plants of a highly contaminated estuary (Domingo Rubio tidal channel, SW Spain). *Environ Geochem Health*, 2009, 31: 629–642
- Mertz W, Underwood E J. Trace elements in human and animal nutrition. *Soil Sci*, 1986, 82: 287
- Margaret P R. Selenium and human health. *Lancet*, 2000, 356: 942–943
- Shamberger R J, Frost D V. Selenium in soils under climate change, implication for human health. *Environ Chem Lett*, 2015, 13: 1–19
- Fordyce F M. Selenium deficiency and toxicity in the environment. *Essen Medl Geol*, 2013, 16: 375–415
- Tan L C, Nanchaiah Y V, van Hullebusch E D, et al. Selenium: Environmental significance, pollution, and biological treatment technologies. *Biotechnol Adv*, 2016, 34: 886–907
- Jacobs L W. Selenium in agriculture and the environment. *Soil Sci*, 1990, 149: 121
- Martens D A, Suarez D L. Selenium speciation of soil/sediment determined with sequential extractions and hydride generation atomic absorption spectrophotometry. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 133–139
- De K, Luit J. Sulfur nutrition and assimilation in higher plants. *Scand J Clin Lab Inv*, 1993, 179: 43–49
- Galeas M L, Zhang L H, Freeman J L, et al. Seasonal fluctuations of selenium and sulfur accumulation in selenium hyperaccumulators and related nonaccumulators. *New Phytol*, 2007, 3: 173
- Presser T S, Barnes I. Dissolved constituents including selenium in waters in the vicinity of kesterson national wildlife refuge and the west grassland, fresno and merced counties, California. *Chem Res Toxicol*, 1985, 27: 568–575
- Li S Z, Shen W L, Deng Y, et al. Advances in understanding the mechanisms underlying microbial reduction of Se(VI) and Se(IV) to SeNPs (in Chinese). *Chin J Appl Environ Biol*, 2017, 23: 579–585 [厉舒祯, 沈文丽, 邓晔, 等. 微生物还原Se(VI)和Se(IV)合成SeNPs机理研究新进展. 应用与环境生物学报, 2017, 23: 579–585]
- Kuroda M, Yamashita M, Miwa E, et al. Molecular cloning and characterization of the *srdBCA* operon, encoding the respiratory selenate reductase complex from the selenate-reducing bacterium *Bacillus selenatarsenatis* SF-1. *J Bacteriol*, 2011, 193: 2141–2148
- Nanchaiah Y V, Lens P N L. Selenium biomineralization for biotechnological applications. *Trends Biotechnol*, 2015, 33: 323–330
- Yee N, Ma J, Dalia A, et al. Se(VI) reduction and the precipitation of Se(0) by the facultative bacterium *Enterobacter cloacae* SLD1a-1 are regulated by FNR. *Appl Environ Microbiol*, 2007, 73: 1914–1920
- Lowe E C, Bydder S, Hartshorne R S, et al. Quinol-cytochrome *c* oxidoreductase and cytochrome *c*₄ mediate electron transfer during selenate respiration in *Thauera selenatis*. *J Biol Chem*, 2010, 285: 18433–18442
- Li D B, Cheng Y Y, Wu C, et al. Selenite reduction by *Shewanella oneidensis* MR-1 is mediated by fumarate reductase in periplasm. *Sci Rep*, 2014,

- 4: 3735
- 27 Nelson D C, Casey W H, Sison J D, et al. Selenium uptake by sulfur-accumulating bacteria. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 3531–3539
- 28 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 Biol Chem*, 2004, 279: 50662–50669
- 29 Yanke L J, Bryant R D, Laishley E J. Hydrogenase I of *Clostridium pasteurianum* functions as a novel selenite reductase. *Anaerobe*, 1995, 1: 61–67
- 30 DeMoll-Decker H, Macy J M. The periplasmic nitrite reductase of *Thauera selenatis* may catalyze the reduction of selenite to elemental selenium. *Arch Microbiol*, 1993, 160: 241–247
- 31 Zhang W, Chen Z, Liu H, et al. Biosynthesis and structural characteristics of selenium nanoparticles by *Pseudomonas alcaliphila*. *Colloid Surf B-Biointerfaces*, 2011, 88: 196–201
- 32 Yamamura S, Yamashita M, Fujimoto N, et al. *Bacillus selenatarsenatis* sp. nov., a selenate- and arsenate-reducing bacterium isolated from the effluent drain of a glass-manufacturing plant. *Int J Syst Evol Microbiol*, 2007, 57: 1060–1064
- 33 Wang X, Zhang D, Pan X, et al. Aerobic and anaerobic biosynthesis of nano-selenium for remediation of mercury contaminated soil. *Chemosphere*, 2017, 170: 266–273
- 34 Sara S, Mohammad M. Biosynthesis of selenium nanoparticles using *Enterococcus faecalis* and evaluation of their antibacterial activities. *J Trace Elem Med Biol*, 2017, 35: 135–139
- 35 Baesman S M, Stolz J F, Kulp T R, et al. Enrichment and isolation of *Bacillusbeveridgei* sp. nov., a facultative anaerobic haloalkaliphile from Mono Lake, California, that respire oxyanions of tellurium, selenium, and arsenic. *Extremophiles*, 2009, 13: 695–705
- 36 von Wintzingerode F, Schattke A, Siddiqui R A, et al. *Bordetella petrii* sp. nov., isolated from an anaerobic bioreactor, and emended description of the genus *Bordetella*. *Int J Syst Evol Microbiol*, 2001, 51: 1257–1265
- 37 Narasingarao P, Haggblom M M. Identification of anaerobic selenate-respiring bacteria from aquatic sediments. *Appl Environ Microbiol*, 2007, 73: 3519–3527
- 38 Oremland R S, Blum J S, Culbertson C W, et al. Isolation, growth, and metabolism of an obligately anaerobic, selenate-respiring bacterium, Strain SES-3. *Appl Environ Microbiol*, 1994, 60: 3011–3019
- 39 Karle J A, Shrift A. Use of selenite, selenide, and selenocysteine for the synthesis of formate dehydrogenase by a cysteine-requiring mutant of *Escherichia coli* K-12. *Biol Trace Elem Res*, 1986, 11: 27–35
- 40 Blau M. Biosynthesis of [⁷⁵Se]selenomethionine and [⁷⁵Se]selenocysteine. *Biochim Biophys Acta*, 1961, 49: 389–390
- 41 Fels I G, Cheldelin V H. Methionine in selenium poisoning. *J Biol Chem*, 1948, 176: 819–828
- 42 August B, Rother M, Leibundgut M, et al. Selenium metabolism in prokaryotes. *Selenium*, 2011, 11: 457–470
- 43 Hendrickson T L. Easing selenocysteine into proteins. *Nat Struct Mol Biol*, 2007, 14: 100–101
- 44 Böck A, Forchhammer K, Heider J, et al. Selenocysteine: The 21st amino acid. *Mol Microbiol*, 1991: 515–520
- 45 Cusack S, Berthet-Colominas C, Härtlein M, et al. A second class of synthetase structure revealed by X-ray analysis of *Escherichia coli* seryl-tRNA synthetase at 2.5 Å. *Nature*, 1990, 347: 249–255
- 46 Martin T, August B. The function of SECIS RNA in translational control of gene expression in *Escherichia coli*. *EMBO J*, 2002, 21: 6925–6934
- 47 Dowdle P R, Oremland R S. Microbial oxidation of elemental selenium in soil slurries and bacterial cultures. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 3749–3755
- 48 Torma A E, Habashi F. Oxidation of copper (II) selenide by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Can J Microbiol*, 1972, 18: 1780–1781
- 49 Frankenberger Jr W T, Karlson U. Volatilization of selenium from a dewatered seleniferous sediment: A field study. *J Ind Microbiol*, 1995, 14: 226–232
- 50 Swift M C. Stream ecosystem response to, and recovery from, experimental exposure to selenium. *J Aquat Ecosyst Stress Recovery*, 2002, 9: 159–184
- 51 Challenger F. *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology*. New York: Interscience Publishers, 2006
- 52 Doran J W. Microorganisms and the biological cycling of selenium. *Adv Microbiol Ecol*, 1982, 6: 1–32
- 53 Bird M L, Challenger F. 114. Studies in biological methylation. Part IX. The action of *Scopulariopsis brevicaulis* and certain *Penicillia* on salts of aliphatic seleninic and selenonic acids. *J Chem Soc*, 1942, 114: 574
- 54 Cooke T D, Bruland K W. Aquatic chemistry of selenium: Evidence of biomethylation. *Environ Sci Technol*, 1987, 21: 1214–1219
- 55 Francis A J, Duxbury J M, Alexander M. Evolution of dimethylselenide from soils. *Appl Microbiol*, 1974, 28: 248–250
- 56 Faramarzi M A, Sadighi A. Insights into biogenic and chemical production of inorganic nanomaterials and nanostructures. *Adv Colloid Interface Sci*, 2013, 3: 189–190
- 57 Wang T, Yang L, Zhang B, et al. Extracellular biosynthesis and transformation of selenium nanoparticles and application in H₂O₂ biosensor. *Colloid Surf B-Biointerfaces*, 2010, 80: 94–102
- 58 Qiao F, Wang J, Ai S, et al. As a new peroxidase mimetics: The synthesis of selenium doped graphitic carbon nitride nanosheets and applications

- on colorimetric detection of H_2O_2 and xanthine. [Sens Actuatur B-Chem](#), 2015, 216: 418–427
- 59 Zhu B, Lin Z, Zhao M, et al. Multifunctional selenium nanoparticles as carriers of HSP₇₀ siRNA to induce apoptosis of HepG₂ cells. [Int J Nanomed](#), 2016, 11: 3065–3076
- 60 Bao P, Chen S C, Xiao K Q. Dynamic equilibrium of endogenous selenium nanoparticles in selenite-exposed cancer cells: A deep insight into the interaction between endogenous SeNPs and proteins. [Mol Biosyst](#), 2015, 12: 3355–3361
- 61 Chen T, Wong Y S, Zheng W, et al. Selenium nanoparticles fabricated in *Undariapinnatifida* polysaccharide solutions induce mitochondria-mediated apoptosis in A375 human melanoma cells. [Colloid Surf B-Biointerfaces](#), 2008, 67: 26–31
- 62 Luo H, Wang F, Bai Y, et al. Selenium nanoparticles inhibit the growth of HeLa and MDA-MB-231 cells through induction of S phase arrest. [Colloid Surf B-Biointerfaces](#), 2012, 94: 304–308
- 63 Yang F, Tang Q, Zhong X, et al. Surface decoration by *Spirulina* polysaccharide enhances the cellular uptake and anticancer efficacy of selenium nanoparticles. [Int J Nanomed](#), 2012: 835–844
- 64 Yang L B, Shen Y H, Xie A J, et al. Synthesis of Se nanoparticles by using TSA ion and its photocatalytic application for decolorization of cango red under UV irradiation. [Mater Res Bull](#), 2008, 43: 572–582
- 65 Nenavathu B P, Krishna R A V R, Goyal A, et al. Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic degradation efficiency of Se doped ZnO nanoparticles using trypan blue as a model dye. [Appl Catal A-Gen](#), 2013, 459: 106–113

Summary for “环境中硒的迁移、微生物转化及纳米硒应用研究进展”

Advances of selenium migration and microbial transformation in the environment and the application of selenium nanoparticles

Shuling Fan¹, Ping Wang², Henglin Zhang¹, Chunxiao Dai¹, Lu Sun¹, Zheng Li¹, Jing Yang¹, Yan Li¹ & Yuanyuan Qu^{1*}

¹ Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

² Dalian Product Quality Inspection and Testing Institute Co., Ltd., Dalian 116024, China

* Corresponding author, E-mail: qyy@dlut.edu.cn

As one of the indispensable trace elements for humans and animals, selenium (Se) plays an important role in the geochemical cycle. Se in nature is usually released from selenium-rich sources such as phosphorite and coal mine by weathering. Then it is migrated and transformed in ecosystems through sedimentation, volatilization, atmospheric circulation and biological action. Although Se occurs in environment naturally, about 37%–40% of Se in the atmosphere and water comes from human activities, which result in an uneven distribution of Se in environment. Studies have shown that human health can be affected easily by Se deficiency or excess, and the minimum demand of Se required by the body is $40\ \mu\text{g d}^{-1}$. When the concentration of ingested Se exceeds $400\ \mu\text{g d}^{-1}$, it will cause toxic effects on the human body. Therefore, it is necessary to study the global migration and transformation of Se.

Selenium circulates globally through the atmospheric, oceanic and terrestrial systems and generally exists in four valence states: Se(–II), Se(0), Se(IV) and Se(VI), where the Se(IV) is the most toxic. Selenium compounds in the atmosphere mainly have three kinds of transformation pathways: volatile organic selenium compounds, volatile inorganic selenium compounds and elemental selenium that attached to particle surface. Atmospheric selenium enters the soil and plants through sedimentation. In soil, the most common forms of Se are SeO_4^{2-} and SeO_3^{2-} . When the soil is under oxidizing conditions, SeO_4^{2-} is the main selenium-containing compound, while SeO_3^{2-} is dominant in reducing conditions. On the one hand, Se in the soil can be ingested by plants, which depends on various factors including climatic and soil parameters, as well as the accumulation capacity. On the other hand, a part of Se can be transferred to natural water. The concentration of Se in natural water is usually less than $10\ \text{g L}^{-1}$, but Se concentration are as high as $140\text{--}1400\ \text{g L}^{-1}$ in some selenium-rich agricultural drainages. Among various pathways, the transformation of selenium mediated by microbes is particularly important, including dissimilatory reduction, assimilatory reduction, oxidation, methylation and demethylation, wherein the dissimilatory reduction is the main way to remove toxic SeO_4^{2-} and SeO_3^{2-} from environmental media. For SeO_4^{2-} reduction mechanism, there exists significant differences in the reduction process due to the different cell structure between gram-negative and gram-positive bacteria. Additionally, the mechanism of SeO_3^{2-} dissimilation reduction could be divided into enzyme promotion and non-enzymatic reaction. SeO_4^{2-} and SeO_3^{2-} can be transformed into Se^{2-} by assimilatory reduction, and then involved in the generation of selenoprotein. The methylation process may also have great potential in soil selenium pollution control. It is generally considered that the toxicity of Se will increase after methylated, but the new substances, such as trimethylated selenium ion, usually have low bioavailability. In addition, most volatile selenium compounds are produced by dimethyl diselenium, and this process can effectively remove Se from soil. Selenium nanoparticles (SeNPs), as the main reduction products, have been widely used in many fields such as electronic, medical, catalysis and environmental remediation, due to their unique physical and chemical properties.

However, relevant studies on the synthesis of bio-SeNPs, process regulation and mechanism analysis are still in the preliminary exploration stage. Therefore, this article systematically reviewed the migration and transformation processes of selenium in the environment, focusing on the transformation mechanisms of selenium by microorganisms, and the applications of biosynthetic SeNPs in the fields of chemical sensors, anticancer and catalysis. Overall, this review aims to provide necessary information and theoretical references for revealing the geochemical cycle of selenium, mechanisms of microbial transformation and broadening the application fields of bio-SeNPs.

selenium, biogeochemical cycle, microbial transformation, migration, application of selenium nanoparticles

doi: [10.1360/TB-2020-0764](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0764)