

土壤中拟除虫菊酯微生物降解研究^①

任路路¹, 胡艳芳¹, 颜冬云^{1*}, 徐绍辉¹, 徐振²

(1. 青岛大学化学化工与环境学院, 山东青岛 266071);

(2. 青岛市土壤肥料工作站, 山东青岛 266071)

摘要: 微生物降解是拟除虫菊酯类农药从土壤中消去的主要途径。本文介绍了拟除虫菊酯降解菌的分离鉴定、降解基因的克隆以及微生物降解机理研究的近期成果, 综合介绍了拟除虫菊酯异构体选择降解的特征、原因以及可能产生的环境效应, 重点分析了农药疏水性、土壤吸附、重金属、土壤养分及长期施肥、共存农药对土壤中拟除虫菊酯微生物降解的影响, 最后对土壤微生物修复前景进行了展望。

关键词: 拟除虫菊酯; 土壤; 微生物降解

中图分类号: S154.39

拟除虫菊酯是一类高疏水性仿生杀虫剂^[1], 由天然除虫菊素衍生而得, 由于高效低毒, 在农业生产中得到广泛应用^[2]。尽管毒性相对较低, 大量使用亦会对环境及人体健康构成潜在威胁, 使人们必须更加重视其施用后的环境行为。已有研究表明高浓度的拟除虫菊酯抑制土壤中硝化细菌的活性, 使土壤中氨明显积累^[3]。最新研究则发现人体血清中的荷尔蒙浓度与拟除虫菊酯代谢产物在体内的残留量存在一定的相关性^[4]。

土壤是一个复杂的多介质多界面系统^[5], 随着农业可持续发展的提出, 土壤质量成为当前研究的热点^[6]。微生物的降解作用是促使拟除虫菊酯类农药从土壤中消去的主要因素^[7], 并且以微生物为主的生物修复技术是一种环境友好且成本低的治污方法。因此, 对拟除虫菊酯类农药在土壤中的微生物降解研究具有较强的科学价值与指导意义。

1 降解拟除虫菊酯的微生物研究

1.1 菌株的分离鉴定及其特征研究

拟除虫菊酯降解菌主要来自细菌和真菌, 其中细菌由于生理生化上表现出来的较强适应能力以及容易诱发突变菌株, 在菊酯降解中占有重要地位。随着分子生物学技术和其他学科的发展, 一些先进的技术被广泛应用于降解菌的鉴定中。

张松柏等^[8]从长期使用氯氰菊酯的土壤中分离出 3 株优势菌, 选择对氯氰菊酯降解潜力最高的菌株

LF-1 进行鉴定和降解特性研究。LF-1 初步鉴定为 *Kurthia* sp., 降解氯氰菊酯的最适 pH 为 7, 最适温度为 35℃, 此条件下基本培养基中培养 8 天, 对 100 mg/L 氯氰菊酯降解率达 80.15%。经 SDS 或 EB 消除质粒后, LF-1 降解氯氰菊酯的能力丧失, 表明该菌株降解基因可能位于质粒 DNA。张久刚等^[9]从农药厂污水处理池中分离到 1 株氯氰菊酯降解菌, 通过生理生化实验并结合 16S rDNA、*gyrB* 和 *GyrB* 的系统发育分析, 将其归为 *Gordonia* 菌属。在温度控制在 30℃, pH 为 7.0 的无机盐培养基中培养 7.5 天, 其对 100 mg/L 氯氰菊酯的降解率约为 52.3%。洪源范等^[10]从农药厂废水处理池的活性污泥中分离到 1 株能以甲氧菊酯为唯一碳源生长的细菌。生理生化特征和 16S rDNA 序列相似性分析表明该菌株为鞘氨醇单胞菌属 (*Sphingomonas* sp.)。该菌株 24 h 内对 20 mg/L 甲氧菊酯的降解率达到 99.8%。酶的定域试验表明, 降解甲氧菊酯的酶为胞内酶。

1.2 降解基因的克隆

通过重组 DNA 技术构建基因工程菌是解决环境中农药残留的有效途径之一, 此方面研究较多的是有机磷农药, 而对拟除虫菊酯类农药的研究则更多地是在近些年逐渐展开的。

①基金项目: 国家自然科学基金项目(40771095)和青岛大学引进人才科研启动基金项目(063-06300514)资助。

* 通讯作者(yandongyun666@hotmail.com)

作者简介: 任路路(1987—), 男, 山东东营人, 学士, 主要从事环境污染控制研究。E-mail: lulren@yahoo.cn

①基金项目: 国家自然科学基金项目(40771095)和青岛大学引进人才科研启动基金项目(063-06300514)资助。

* 通讯作者(yandongyun666@hotmail.com)

作者简介: 任路路(1987—), 男, 山东东营人, 学士, 主要从事环境污染控制研究。E-mail: lulren@yahoo.cn

杆菌中得到有效表达。李新月等^[12]采用聚合酶链反应(PCR)的方法扩增了 *Arthrobacter globiformis* 中酯酶

编码基因,与载体质粒连接后在大肠杆菌 BL21(DE3) 中进行表达,以包涵体形式表达的蛋白在 8 mol/L 尿素作用下溶解,经过透析复性后获得了具有活性的粗蛋白。将多种基因同时导入宿主菌中因可得到具有多种功能的复合菌种成为目前研究的热点。Li 等^[13]将绿色荧光蛋白基因和羧酸酯酶 B1 基因克隆到载体 pET-28b 后导入大肠杆菌中得到了可同时降解农药并且发光的新菌株。Lan 等^[14]通过共表达载体 pETDuet 将从致倦库蚊 (*Culex pipiens*) 中提取的羧酸酯酶 B1 基因(*b1*)和从黄杆菌 (*Flavobacterium* sp.) 中提取的有机磷水解酶基因 (*opd*) 导入大肠杆菌中,得到的新菌株可降解拟除虫菊酯、有机磷等多种农

药。

1.3 微生物降解机理研究

微生物具有降解活性主要是因为其体内存在各种酶,其中酯酶是一类很重要的酶,多数情况下属于关键酶^[15]。许育新等^[16]通过 GC-MS 证实以共代谢形式降解氯氰菊酯的 *Rhodococcus* sp.CDT3 对氯氰菊酯的降解产物是 3-苯氧基苯甲酸和二氯菊酸,通过聚丙烯酰胺凝胶电泳从 *Rhodococcus* sp.CDT3 的粗酶提取液中检测到羧酸酯酶,推测氯氰菊酯是由 *Rhodococcus* sp.CDT3 产生的羧酸酯酶降解的。Paingankar 等^[17]根据 GC-MS 检测到的 4 种主要产物和 2 种次要产物,推测丙烯菊酯在 *Acidomonas* sp.作用下水解为丙烯醇与菊酸,丙烯醇随后被氧化,菊酸脱氢后发生成环反应。Saikia 等^[18]发现 *Pseudomonas stutzeri* S1 对 β -氟氯菊酯的降解过程还包括醚键的断裂。Tallur 等^[19]则根据可以氯氰菊酯为唯一碳源生长的 *Micrococcus* sp.CPN1 对氯氰菊酯的降解产物推测了氯氰菊酯更为彻底的降解途径(图1)。

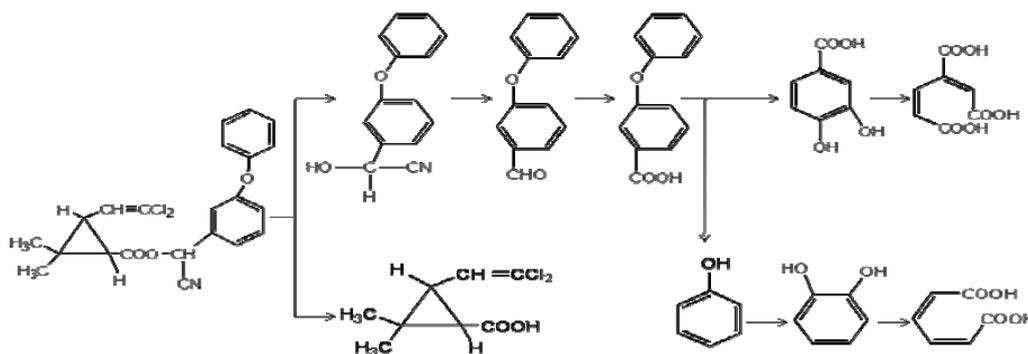


图1 *Micrococcus* sp. CPN 1 对氯氰菊酯降解的推测途径^[19]

Fig. 1 Proposed pathway of Cypermethrin degradation by *Micrococcus* sp. strain CPN 1

2 拟除虫菊酯异构体选择降解

拟除虫菊酯为手性农药^[20],有多对光学异构体,其中环丙烷羧酸系列、卤代环丙烷羧酸系列因含有三碳环结构而具有顺反异构体。拟除虫菊酯异构体在土壤中降解存在差异,反式体降解一般快于顺式体(未灭菌),这与酶作用下或在生物体内观察到的结果相同^[21-22]。对映异构体的降解选择情况与具体的菊酯及实验条件关系密切,同种化合物在不同条件下可能有截然相反的结果。李朝阳等^[23]发现土壤中高效氟氯菊

酯 4 个异构体的降解半衰期分别为 17.16 天、28.41 天、8.74 天和 12.67 天,顺式体和反式体的对映体浓度比值分别从实验开始的 0.99 和 1.03 减小为实验结束的 0.64 和 0.48,反式体对映体的选择性要高于顺式体。Qin 等^[24]的研究则进一步表明选择降解在拟除虫菊酯的水解产物中继续存在。长期施药会因较难降解的异构体在土壤中的积累而使半衰期延长^[25-26],由此产生的环境问题应引起足够重视。

拟除虫菊酯在土壤中主要的降解途径是微生物降解,灭菌实验表明其异构体降解差异也主要是微生物作用的结果^[27-28]。这是因为几乎所有与生物相关的化

学反应均需酶进行催化, 而酶的活性部位通常有特定的空间构型, 从而对不同异构体具有不同的催化效果。Liang 等^[29]从土壤中分离到的菌株 *Aspergillus niger* ZD11 可以拟除虫菊酯为唯一碳源, 从中提取的水解酶水解反式氯菊酯快于顺式。Huang 等^[30]通过模拟氯氰菊酯类似物与羧酸酯酶晶体结构的活性部位对接, 发现氯氰菊酯类似物当构型从 1S trans, α R 变为 1S cis, α R 后, 二氯乙烯基团突向氧阴离子洞的主链, 从而有效地阻断活跃的丝氨酸 221 与羰基碳结合。

3 微生物降解的影响因素

拟除虫菊酯在土壤中的微生物降解受到土壤特征、农药性质、环境条件及微生物类群等因素的影响。其中土壤特征对拟除虫菊酯微生物降解的影响已被证实是主要因素^[7,25]。本文主要分析以下 4 个因素对土壤中微生物降解的影响。

3.1 农药疏水性及土壤吸附影响

虞云龙等^[31]对 *Alcaligenes* sp. YF11 在纯培养条件下对 6 类拟除虫菊酯降解的研究表明农药的降解速率随其疏水性参数 $\log K_{ow}$ 的减小而增大。*Alcaligenes* sp. YF11 的菊酯降解酶为胞内酶^[32], 分析认为, 农药的疏水性(亲脂性)影响其对微生物细胞膜的穿透能力, 进而影响其与胞内酶的结合速率。微生物的菊酯降解酶多为胞内酶^[10,33], 故疏水性是影响其对拟除虫菊酯降解的重要因素。

上述实验毕竟是在纯培养条件下进行, 仅可反映农药疏水性对其微生物降解的单方面影响。土壤中有有机农药的微生物降解反应主要在土壤水相中进行, 有机农药与微生物之间的物理性分隔是影响其微生物降解的主要因素^[34]。吸附是农药等有机污染物在土壤-水环境中归趋的主要支配因素之一, 影响土壤中有机污染物的微生物可利用性^[34], 而且对农药在土壤中的残留性, 特别是结合残留也有较大影响。分配理论认为有机污染物主要被土壤有机质以分配方式吸附, 吸附量受到土壤有机质和有机污染物水溶性的影响。有机质含量越高, 污染物分子在水中的溶解度越低, 吸附量越大。孙扬等^[35]对氰戊菊酯在土壤中的吸附研究表明氰戊菊酯吸附主要受土壤有机质因素影响, 这与分配理论相吻合。Cooke 等^[36]的研究亦表明高有机质含量的土壤对顺式氯菊酯的吸附能力明显增强。土壤对微生物的吸附过程涉及到各种复杂的生物、物理和化学现象, 其中包括静电吸附、憎水反应及微生物排泄物的吸附作用^[37]。普遍存在的静电效应是影响土壤

矿物表面吸附微生物的关键因素^[37]。

3.2 重金属影响

近年来关于土壤中重金属污染的研究越来越多, 包括重金属对微生物群落影响、对酶作用效果和机理以及金属络合物的生物效应等。Khan 等^[38]发现重金属对土壤酶系统活性的抑制程度与重金属浓度呈正相关, 且重金属处理后不同时期的抑制程度不同, 并观察到施加重金属后土壤中细菌的群落结构发生变化。Liang 等^[29]研究表明 Hg^{2+} 、 Ag^{+} 强烈抑制拟除虫菊酯水解酶活性。Wrzesinski 等^[39]发现抗生素与 Cu 离子形成的络合物对酶的抑制作用明显强于抗生素本身。重金属影响酶活性的机理研究表明重金属可竞争酶中原有金属离子, 与酶基团配位, 引起构象变化, 破坏酶空间结构^[40-42]。

Liu 等^[43]研究 10.0 mg/kg 的 Cu 离子对土壤中氯氰菊酯和氟氯氰菊酯的降解影响, 结果表明 Cu 离子存在条件下氯氰菊酯半衰期从 8.1 天延长至 10.9 天, 异构体选择程度降低, 氟氯氰菊酯的半衰期从 6.7 天延长至 6.8 天。陈莉等^[44]研究了土壤中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 对氯氰菊酯降解的影响。结果表明重金属会对氰戊菊酯的降解产生较大的影响, 当 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度 ≥ 200 mg/kg 时, 氰戊菊酯降解速度减慢, 半衰期随离子浓度的升高而延长, 并且当浓度达到 1000 mg/kg 时氰戊菊酯降解速度与灭菌条件下的降解情况相似; 离子浓度较低时, Zn^{2+} 对其降解有轻微的促进作用, Cu^{2+} 对土壤中氰戊菊酯降解没有明显影响。上述实验表明重金属对拟除虫菊酯的微生物降解有重要影响, 但均未涉及影响的具体机制。

3.3 土壤养分及长期施肥影响

土壤中有有机物的微生物降解与土壤养分的含量及比例有很大关系。长期施肥处理可引起土壤养分的改变, 并且微生物数量及种群结构也会发生变化^[45-46]。

3.3.1 N 源含量影响 N 是生物生长与代谢所必需元素之一。Xie 等^[47]研究发现向土壤中施加适量的 N 肥 (NH_4NO_3) 可加速氯氰菊酯的降解, 而过量的 N 对其降解产生抑制。对土壤中脱氢酶活性测定的结果表明添加 N 肥可使微生物活性增强, 高剂量的 N 对土壤微生物没有不良影响。据此认为适量的 N 可有效提高微生物活性, 而过量的 N 抑制氯氰菊酯的降解是因为高浓度 N 的存在, 对微生物转化利用农药中的含 N 基团产生了抑制, 引起微生物代谢的变化^[47-48]。

3.3.2 有机质含量影响 陈莉等^[7]研究发现有机质含量高的土壤中, 氰戊菊酯降解速度加快, 认为这可能是由于有机质含量高的土壤中降解微生物的数量

更多活性更高。而谢文军等^[6]发现氯氰菊酯在长期施肥后有机质含量高的土壤中降解较慢。以氯氰菊酯为唯一碳源进行无机盐培养基试验,结果表明,各施肥处理间氯氰菊酯降解微生物数量与土壤微生物生物量碳及脱氢酶活性变化趋势一致,即基本为随土壤有机质含量升高而升高。谢文军等^[48]由此推测氯氰菊酯在有机质含量高的土壤中降解较慢是因有机质含量升高,增加了对强疏水性氯氰菊酯的吸附,降低了其在土壤溶液中的浓度。Grenni 等^[49]认为增加土壤中有机质含量除促进土壤对农药吸附,降低其生物可利用性外,还能引起微生物碳源利用的改变。上述两实验结果存在差异可能是因为后者土壤的有机质含量远高于前者土壤。

3.4 共存农药影响

农药混配是延缓害虫产生抗性的有效途径之一。两种或多种单剂混合使用后,微生物对农药的适应性发生变化,其对农药的降解也可能随之改变^[50]。因此研究共存农药对拟除虫菊酯土壤微生物降解的影响对于科学评价其环境安全性具有重要意义。

岳永德等^[51]发现厌氧条件下多菌灵、呋喃丹、丁草胺对氯氰菊酯、溴氰菊酯、氰戊菊酯在土壤中的降解有显著的抑制作用,好氧条件下抑制作用大为降低,仅呋喃丹对3种菊酯的降解抑制明显。通过对降解环境及菊酯相应半衰期分析,认为多菌灵、呋喃丹和丁草胺对3种拟除虫菊酯杀虫剂的降解抑制主要是抑制厌氧微生物活性的结果。

朱鲁生等^[50]比较了土壤中甲氰菊酯和辛硫磷单独及混合施用后的降解变化,发现混合施用的甲氰菊酯和辛硫磷在土壤中的降解速率比单独施用略高且远高于单独施用于灭菌土壤。朱鲁生等^[50]认为由于微生物能够分别降解两种药剂,说明微生物可以利用它们作为营养来源。两农药混合施用后,营养源更丰富,使微生物的数量、活性等得以提高,从而比辛硫磷和甲氰菊酯单独使用时降解更快。

4 微生物土壤修复研究

近年来,土壤修复作为一门新兴的土壤科学分支学科,已成为环境科学领域研究的热点之一。有机物污染土壤的微生物修复研究呈现两个方面的研究重点:一方面,通过添加营养元素等刺激土著降解性微生物来达到修复效果;另一方面,通过接种外源降解性微生物达到生物修复效果^[52]。前一方面有邹德勋等^[53]通过室内模拟试验,以不同碳源、通气状况和水分条件为调控因子,对多环芳烃(PAHs)长期污染土壤

的土著微生物强化修复研究。而对于拟除虫菊酯,常见的报道为通过接种外源降解性微生物对污染土壤进行修复。

洪源范等^[54]将甲氰菊酯降解菌 *Sphingomonas* sp.JQL4-5 接种于受甲氰菊酯污染的土壤中。降解菌株在灭菌土壤中的降解效果要略好于未灭菌土壤,分析认为这可能是由于外源添加的微生物在接种初期与土著微生物相互竞争,导致外源微生物的生理状况受到一定的冲击。未灭菌土壤中,在添加外源降解菌 10^6 CFU/g, 温度 $20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$, pH 为 $6.5 \sim 7.5$ 的条件下,该菌株能有效降解 $10 \sim 200$ mg/kg 的甲氰菊酯,说明可将其应用于甲氰菊酯污染土壤的生物修复。许育新等^[55]在含有氯氰菊酯的土壤中添加氯氰菊酯和 3-苯氧基苯甲酸(3-PBA)降解菌 *Rhodococcus* sp.CDT3 和 *Pseudomonas* sp.PBM11, 并测定土壤中氯氰菊酯和 3-PBA 的残留。结果表明,CDT3 和 PBM11 在土壤中协同作用能够更有效地降解氯氰菊酯及其中间产物 3-PBA, 投加降解菌可以消除农药对土壤微生物的抑制,有助于土著微生物种群的恢复,但短期内无法改变农药对土壤微生物结构的破坏。

5 结语

拟除虫菊酯类农药残留主要通过微生物降解这一途径消除。此途径受土壤性质影响明显且外源添加的营养物质及重金属、有机农药等污染物可引起降解的较大波动。拟除虫菊酯降解微生物在降解基因的定位、克隆方面已有研究,而对降解酶系的组成及影响降解的关键酶研究仍需进一步深入。目前进行的拟除虫菊酯污染土壤的微生物修复研究多在实验室中进行,如何使实验室研究成果正确有效地应用到自然环境中是一个有待探讨的复杂课题。由于微生物修复自身的局限性,发展基于微生物降解作用又结合多种修复措施的联合修复技术是研究的趋势。

参考文献:

- [1] Yang Y, Hunter W, Tao S, Gan J. Relationships between desorption intervals and availability of sediment-associated hydrophobic contaminants. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(22): 8 446-8 451
- [2] 方学智, 费学谦, 丁明, 姚小华. 玉米中氯氰菊酯、溴氰菊酯 SPE 净化及不确定度分析. *农药*, 2009, 48(2): 127-129, 149
- [3] 乔雄梧, 王静, 秦曙, 朱九生, 郝变青. 4 种农药对土壤微生物的影响 II: 氮素矿质化的变化. *应用与环境生物学报*, 1999,

- 5(Suppl): 158-161
- [4] Meeker JD, Barr DB, Hauser R. Pyrethroid insecticide metabolites are associated with serum hormone levels in adult men. *Reproductive Toxicology*, 2009, 27(2): 155-160
- [5] 戴树桂, 刘广良, 钱芸, 孙玉宝. 土壤多介质环境污染研究进展. *土壤与环境*, 2001, 10(1): 1-5
- [6] 谢文军, 周健民, 王火焰. 长期施肥对土壤中氯氰菊酯降解转化的影响. *农业工程学报*, 2007, 23(11): 234-238
- [7] 陈莉, 章钢娅, 胡锋. 氰戊菊酯在土壤中的降解及其影响因子研究. *土壤学报*, 2008, 45(1): 90-97
- [8] 张松柏, 张德咏, 罗香文, 成飞雪, 罗源华, 刘勇. 一株高效降解氯氰菊酯细菌的分离鉴定及降解特性. *中国农学通报*, 2009, 25(3): 265-270
- [9] 张久刚, 闫艳春. 一株氯氰菊酯降解菌 16S rDNA, *gyrB* 和 *GyrB* 的系统发育分析. *生物信息学*, 2008, 6(2): 55-58
- [10] 洪源范, 洪青, 武俊, 张忠辉, 李顺鹏. 甲氰菊酯降解菌 JQL4-5 的分离鉴定及降解特性研究. *环境科学*, 2006, 27(10): 2100-2104
- [11] Wu PC, Liu YH, Wang ZY, Zhang XY, Li H, Liang WQ, Luo N, Hu JM, Lu JQ, Luan TG, Cao LX. Molecular cloning, purification, and biochemical characterization of a novel pyrethroid-hydrolyzing esterase from *Klebsiella* sp. strain ZD112. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54 (3): 836-842
- [12] 李新月, 叶蕊芳, 郑黎, 郑一涛, 李晴, 薛建萍. *Arthrobacter globiformis* 酯酶基因的克隆、表达和酶活性测定. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2006, 32(8): 930-932, 979
- [13] Li Q, Chen R, Li W, Qiao CL, Wu YJ. A genetically engineered *Escherichia coli*, expressing the fusion protein of green fluorescent protein and carboxylesterase B1, can be easily detected in the environment following degradation of pesticide residues. *Biotechnology Letters*, 2007, 29(9): 1357-1362
- [14] Lan WS, Gu JD, Zhang JL, Shen BC, Jiang H, Mulchandani A, Chen W, Qiao CL. Coexpression of two detoxifying pesticide-degrading enzymes in a genetically engineered bacterium. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2006, 58(2): 70-76
- [15] 王兆守, 刘丽花, 陈小兰, 邵宗泽. 拟除虫菊酯类农药降解菌及降解酶的研究概况. *微生物学通报*, 2008, 35(5): 825-829
- [16] 许育新, 李晓慧, 张明星, 崔中利, 李顺鹏. 红球菌 CDT3 降解氯氰菊酯的特性及途径. *中国环境科学*, 2005, 25(4): 399-402
- [17] Paingankar M, Jain M, Deobagkar D. Biodegradation of allethrin, a pyrethroid insecticide, by an *Acidomonas* sp.. *Biotechnology Letters*, 2005, 27(23-24): 1909-1913
- [18] Saikia N, Das SK, Patel BKC, Niwas R, Singh A, Gopal M. Biodegradation of beta-cyfluthrin by *Pseudomonas stutzeri* strain S1. *Biodegradation*, 2005, 16(6): 581-589
- [19] Tallur PN, Megadi VB, Ninnekar HZ. Biodegradation of Cypermethrin by *Micrococcus* sp. strain CPN 1. *Biodegradation*, 2008, 19(1): 77-82
- [20] Qin SJ, Gan JY. Abiotic enantiomerization of permethrin and cypermethrin: effect of organic solvents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(14): 5734-5739
- [21] Nishi K, Huang HZ, Kamita SG, Kim IH, Morisseau C, Hammock BD. Characterization of pyrethroid hydrolysis by the human liver carboxylesterases hCE-1 and hCE-2. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2006, 445(1): 115-123
- [22] Nakamura Y, Sugihara K, Sone T, Isobe M, Ohta S, Kitamura S. The *in vitro* metabolism of a pyrethroid insecticide, permethrin, and its hydrolysis products in rats. *Toxicology*, 2007, 235(3): 176-184
- [23] 李朝阳, 张智超, 张玲, 冷连. 土壤中高效氟氯氰菊酯对映体选择性降解的研究. *农业环境科学学报*, 2006, 25(6): 1640-1643
- [24] Qin SJ, Gan J. Enantiomeric differences in permethrin degradation pathways in soil and sediment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(24): 9145-9151
- [25] 秦曙, 乔雄梧, 朱九生, 王静. 实验室条件下氯氰菊酯在土壤中的降解. *农药学报*, 2000, 2(3): 68-73
- [26] Liu WP, Gan JY, Schlenk D, Jury WA. Enantioselectivity in environmental safety of current chiral insecticides. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, 102(3): 701-706
- [27] 何华, 徐存华, 孙成, 王晓蓉, 单正军. 高效氯氰菊酯在土壤中的降解动态. *中国环境科学*, 2003, 23(5): 490-492
- [28] Qin SJ, Budd R, Bondarenko S, Liu WP, Gan JY. Enantioselective degradation and chiral stability of pyrethroids in soil and sediment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(14): 5040-5045
- [29] Liang WQ, Wang ZY, Li H, Wu PC, Hu JM, Luo N, Cao LX, Liu YH. Purification and Characterization of a Novel Pyrethroid Hydrolase from *Aspergillus niger* ZD11. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(19): 7415-7420
- [30] Huang HZ, Fleming CD, Nishi K, Redinbo MR, Hammock BD. Stereoselective hydrolysis of pyrethroid-like fluorescent substrates by human and other mammalian liver carboxylesterases. *Chemical Research in Toxicology*, 2005, 18(9): 1371-1377
- [31] 虞云龙, 陈鹤鑫, 樊德方. 农药微生物降解性与农药疏水性参数间的相关性. *环境科学学报*, 1998, 18(2): 208-211
- [32] 虞云龙, 陈鹤鑫, 樊德方, 盛国英, 傅家谟. 拟除虫菊酯类杀虫剂的酶促降解. *环境科学*, 1998, 19(3): 66-69

- [33] 林淦, 王兆守, 尤民生. 甲氰菊酯的酶促降解. 化学与生物工程, 2005, 22(3): 13-15
- [34] 许中坚, 刘广深, 刘维屏. 土壤中溶解性有机质的环境特性与行为. 环境化学, 2003, 22(5): 427-433
- [35] 孙扬, 杨挺, 皇甫伟国, 李少南. 毒死蜱和氰戊菊酯在土壤中的吸附与迁移. 农药学报, 2007, 9(4): 397-404
- [36] Cooke CM, Shaw G, Lester JN, Collins CD. Determination of solid-liquid partition coefficients (K_d) for diazinon, propetamphos and cis-permethrin: implications for sheep dip disposal. Science of the Total Environment, 2004, 329(1/-3): 197-213
- [37] 罗启仕, 张锡辉, 王慧, 钱易. 生物修复中有机污染物的生物可利用性. 生态环境, 2004, 13(1): 85-87
- [38] Khan S, Cao Q, Hesham AEL, Xia Y, He JZ. Soil enzymatic activities and microbial community structure with different application rates of Cd and Pb. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(7): 834-840
- [39] Wrzesinski J, Brzezowska M, Szczepanik W, Jeżowska-Bojczuk M, Ciesiołka J. Inhibition of the catalytic activity of trans-acting antigenomic δ ribozyme by selected antibiotics and their Cu^{2+} complexes. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2006, 349(4): 1 394-1 400
- [40] 洪法水, 王玲, 吴康, 王雪峰, 刘超, 陶冶. Pb^{2+} 对胰蛋白酶活性影响的作用机理研究. 无机化学学报, 2003, 19(2): 129-132
- [41] 徐冬梅, 刘广深, 王黎明, 刘维屏. 重金属汞对土壤酸性磷酸酶的影响及其机理. 环境科学学报, 2004, 24(5): 865-870
- [42] Deng NJ, Yan L, Singh D, Cieplak P. Molecular basis for the Cu^{2+} binding-induced destabilization of β_2 -Microglobulin revealed by molecular dynamics simulation. Biophysical Journal, 2006, 90(11): 3 865-3 879
- [43] Liu TF, Sun C, Ta N, Hong J, Yang SG, Chen CX. Effect of copper on the degradation of pesticides cypermethrin and cyhalothrin. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(10): 1 235-1 238
- [44] 陈莉, 章钢娅, 胡锋. Cu、Zn对氰戊菊酯在土壤中降解的影响. 江苏农业科学, 2006 (5): 173-176
- [45] Chu HY, Lin XG, Fujii T, Morimoto S, Yagi K, Hu JL, Zhang JB. Soil microbial biomass, dehydrogenase activity, bacterial community structure in response to long-term fertilizer management. Soil Biology and Biochemistry, 2007, 39(11): 2 971-2 976
- [46] Böhme L, Langer U, Böhme F. Microbial biomass, enzyme activities and microbial community structure in two European long-term field experiments. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2005, 109(1/2): 141-152
- [47] Xie WJ, Zhou JM, Wang HY, Chen XQ. Effect of nitrogen on the degradation of cypermethrin and its metabolite 3-phenoxybenzoic acid in soil. Pedosphere, 2008, 18(5): 638-644
- [48] 谢文军, 周健民, 王火焰, 杜昌文, 陈小琴. 不同施肥条件下氯氰菊酯对土壤酶活性的影响及其降解差异. 水土保持学报, 2006, 20(4): 127-131
- [49] Grenni P, Barra Caracciolo A, Rodríguez-Cruz MS, Sánchez-Martín MJ. Changes in the microbial activity in a soil amended with oak and pine residues and treated with linuron herbicide. Applied Soil Ecology, 2009, 41(1): 2-7
- [50] 朱鲁生, 王军, 樊德方, 张骏, 赵秉强, 张夫道. 甲氰菊酯和辛硫磷及其混剂的土壤微生物降解. 应用生态学报, 2003, 14(6): 1 023-1 025
- [51] 岳永德, 花日茂, 王豪, 束顺桃. 混合农药对拟菊酯杀虫剂土壤降解的抑制影响. 安徽农业大学学报, 1993, 20(2): 157-161
- [52] 李顺鹏, 蒋建东. 农药污染土壤的微生物修复研究进展. 土壤, 2004, 36(6): 577-583
- [53] 邹德勋, 骆永明, 滕应, 平立凤, 刘五星, 李振高. 多环芳烃长期污染土壤的微生物强化修复初步研究. 土壤, 2006, 38(5): 652-656
- [54] 洪源范, 洪青, 沈雨佳, 李顺鹏. 甲氰菊酯降解菌 *Sphingomonas* sp.JQL4-5 对污染土壤的生物修复. 环境科学, 2007, 28(5): 1 121-1 125
- [55] 许育新, 李晓慧, 滕齐辉, 陈义, 吴春艳, 李顺鹏. 氯氰菊酯污染土壤的微生物修复及对土著微生物的影响. 土壤学报, 2008, 45(4): 693-698

On Microbial Degradation of Pyrethroids in Soil

REN Lu-lu¹, HU Yan-fang¹, YAN Dong-yun¹, XU Shao-hui¹, XU Zhen²

(1-College of Chemical Engineering and Environmental Sciences, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China);

(2-Qingdao Institute of Soil and Fertilizer, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract: Microbial degradation is the main way of eliminating pyrethroid residues from soil. This paper introduced recent achievements of

isolating and identifying pyrethroid-degrading strains, cloning gene of pyrethroid-degrading enzyme and exploring the mechanism of microbial degradation, gave a general introduction of characteristic, reason and possible environmental response of stereoselective degradation of pyrethroid isomers in soil, analyzed emphatically factors like hydrophobicity of pesticide, adsorption by soil, heavy metal, soil nutrient, long-term fertilization and co-existing pesticide that affect microbial degradation of pyrethroids, and discussed the prospect for bioremediation with microbes.

Key words: Pyrethroids, Soil, Microbial degradation