

菌株 *Stenotrophomonas* sp. ZS-S-01 去除菜心中残留 高效氯氰菊酯和氰戊菊酯农药的作用

陈少华, 耿 鹏, 胡美英, 肖 盈, 刘明智

(华南农业大学, 天然农药与化学生物学教育部重点实验室, 广东 广州 510642)

摘要:通过室内盆栽和田间小区试验, 评价降解菌株 *Stenotrophomonas* sp. ZS-S-01 去除菜心中残留高效氯氰菊酯和氰戊菊酯农药的效果. 室内盆栽试验结果表明, 处理 72 h 后, 菜心中高效氯氰菊酯和氰戊菊酯的降解率分别为 71.1% 和 65.9%, 残留量分别为 0.28 和 0.35 mg/kg, 降解半衰期 ($T_{1/2}$) 分别为 26.3 和 29.2 h, 与对照相比, $T_{1/2}$ 分别缩短了 57.2 和 34.1 h. 田间小区试验结果表明, 处理 72 h 后, 菜心中高效氯氰菊酯和氰戊菊酯的降解率分别为 63.2% 和 54.0%, 残留量分别为 0.35 和 0.46 mg/kg, $T_{1/2}$ 分别为 27.7 和 32.1 h, 与对照相比, $T_{1/2}$ 分别缩短了 34.2 和 15.4 h. 可见, 降解菌株 ZS-S-01 可有效去除菜心中高效氯氰菊酯和氰戊菊酯农药残留. 处理 72 h 后, 菜心中高效氯氰菊酯和氰戊菊酯残留量均低于国家叶菜类蔬菜中最大残留限量 (MRLs), 显示该菌具有进一步开发的潜力.

关键词: *Stenotrophomonas* sp.; 高效氯氰菊酯; 氰戊菊酯; 农药残留; 生物降解; 动力学; 菜心

中图分类号: S481.8; X592

文献标志码: A

文章编号: 1001-411X(2011)04-0047-06

Effects of *Stenotrophomonas* sp. Strain ZS-S-01 on the Degradation of β -Cypermethrin and Fenvalerate Residue on Flowering Chinese Cabbage

CHEN Shao-hua, GENG Peng, HU Mei-ying, XIAO Ying, LIU Ming-zhi

(Key Laboratory of Natural Pesticide and Chemical Biology, Ministry of Education, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The effects of *Stenotrophomonas* sp. strain ZS-S-01 on the degradation of β -cypermethrin and fenvalerate residue on flowering Chinese cabbage (*Brassica campestris* L.) were investigated by pot and field plot experiments, respectively. The results from the pot experiments showed that the residue of β -cypermethrin and fenvalerate on flowering Chinese cabbage treated with strain ZS-S-01 were reduced by 71.1% and 65.9% after 72 h, leaving 0.28 and 0.35 mg/kg. Furthermore, the half lives ($T_{1/2}$) of β -cypermethrin and fenvalerate treated with strain ZS-S-01 were 26.3 and 29.2 h, reduced by 57.2 and 34.1 h compared with the control. The results from the field plot experiments showed that the residue of β -cypermethrin and fenvalerate on flowering Chinese cabbage treated with strain ZS-S-01 were reduced by 63.2% and 54.0% after 72 h, leaving 0.35 and 0.46 mg/kg. The $T_{1/2}$ of β -cypermethrin and fenvalerate were 27.7 and 32.1 h, reduced by 34.2 and 15.4 h compared with the control. The 72-hour residual values of β -cypermethrin and fenvalerate on flowering Chinese cabbage treated with strain ZS-S-01 were all lower than those of the corresponding maximum residue levels of China (MRLs). These results indicated that strain ZS-S-01 could effectively remove these pyrethroid residue from flowering Chinese cabbage. These results highlighted that strain ZS-S-01 might possess potential usage for bioremediation of pyrethroid-contaminated vegetables.

Key words: *Stenotrophomonas* sp.; β -cypermethrin; fenvalerate; pesticide residue; biodegradation; kinetics; flowering Chinese cabbage

收稿日期: 2011-01-03

作者简介: 陈少华 (1984—), 男, 博士研究生; 通信作者: 胡美英 (1954—), 女, 教授, E-mail: humy@scau.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (30871660); 广东省科技计划项目 (2009B020310005)

拟除虫菊酯(Pyrethroids)农药是20世纪70年代在农业上推广应用的一类仿生杀虫剂,它以神经钠离子通道为作用靶标,具有高效、低毒等特点,被国内外广泛应用于防治农作物害虫及家庭卫生害虫^[1].目前其品种数和使用量仅次于有机磷农药,位居杀虫剂市场的第2位,约占世界农药市场的1/4,在我国的使用面积已占杀虫剂总施用面积的1/3以上^[2].其中,高效氯氰菊酯和氰戊菊酯是最常用的菊酯农药品种,占该类农药市场的1/2以上^[3].大量研究表明,这2种菊酯农药具有神经毒性^[4]、生殖毒性^[5-6]和蓄积毒性,长期接触可诱发一些慢性疾病^[7],甚至有致癌、致畸、致突变的危险^[8].因此,联合国粮食与农业组织(FAO)和世界贸易组织(WTO)对高效氯氰菊酯和氰戊菊酯在农产品中的残留作出严格的限量规定,欧盟、美国、日本等发达地区和国家相应的要求更为严格^[9].

利用微生物降解剂处理农产品农药残留具有操作简便、经济实用、无二次污染等优点,已越来越受到人们的重视^[10].笔者从长期生产拟除虫菊酯农药的化工厂活性污泥中分离获得1株菊酯农药高效降解菌 *Stenotrophomonas* sp. ZS-S-01,该菌株不仅对高效氯氰菊酯和氰戊菊酯等菊酯农药具有较高的降解效果,对其降解中间产物3-苯氧基苯甲酸也具有明显的去除作用,具备较好的研究开发潜力^[11].本试验研究降解菌株 ZS-S-01 处理对菜心中高效氯氰菊酯和氰戊菊酯农药残留动态的影响,为今后开发菊酯农药残留生物降解菌剂提供理论基础.

1 材料与方 法

1.1 试验材料

1.1.1 菌种 供试菌种为 *Stenotrophomonas* sp. ZS-S-01(以下简称 ZS-S-01),系作者从长期生产拟除虫菊酯农药的废水排放口的活性污泥中分离获得,并已获得中国典型培养物保藏中心菌种专利保藏(保藏号为 CCTCC M 2010095).

1.1.2 蔬菜 供试蔬菜为碧绿油菜心 *Brassica campestris* L.,种子购自蔡兴利国际有限公司.室内盆栽试验和田间小区试验均为4~5叶期,生长期间不喷洒任何农药.

1.1.3 主要试剂和仪器 4.5% 高效氯氰菊酯乳油和20% 氰戊菊酯乳油,分别购自中山凯达精细化工股份有限公司和杭州庆丰农化有限公司.94.8% 高效氯氰菊酯标准品和91.2% 氰戊菊酯标准品由中山凯达精细化工股份有限公司提供.其他均为国产常规分析纯试剂.

主要仪器包括:HR-250A 生化培养箱(常州国华电器有限公司)、SHZ-82A 气浴恒温振荡器(金坛市

富华仪器有限公司)、TDL-5000B 低温冷冻多管离心机(上海安亭科学仪器厂)、KQ-500M 超声波清洗仪(东莞科桥超声波设备有限公司)、LABORTA-4001 旋转蒸发仪(Heidolph,德国)、Agilent 6890N 气相色谱仪(Agilent,美国)等.

1.2 试验方法

1.2.1 农药添加回收率的测定 将高效氯氰菊酯和氰戊菊酯标准品用丙酮分别配制成1、10和100 mg/L 3种梯度的标样,然后各标样取2.5 mL 分别加到25 g 已研磨粉碎的无污染新鲜菜心中,每个处理重复3次,设加等量清水的处理为对照(即以上2种菊酯农药在菜心中的终质量浓度为0.1、1.0和10.0 mg/kg).

拟除虫菊酯农药残留量的测定方法参照文献[12],略有改进;每个重复(25 g)分别加入丙酮和石油醚各25 mL于250 mL 具塞三角瓶中,150 r/min 振荡提取1 h,静置分层后取上清液5 mL 过净化柱(中性氧化铝小柱),用60 mL 石油醚分3次淋洗小柱,将所得滤液收集于250 mL 圆底烧瓶中,50℃减压浓缩,最后用石油醚定容,经0.45 μm 微孔滤膜过滤后,使用 Agilent 6890N 气相色谱仪检测各菊酯农药的残留量.

1.2.2 目标菌株的室内盆栽试验 试验时间为2009年10月,天气多云为主,日均温26℃左右.以4~5叶期的菜心为供试植物,2种菊酯农药按照推荐使用浓度均匀喷洒,每个处理设3个重复,并以喷洒等量清水为对照.喷洒1 d 后接种,喷菌量为每株5 mL (1.0×10^7 CFU/mL).分别在0、12、24、36、48、60和72 h 取样,按5点取样法,采集菜心样品于自封袋中,置于-20℃低温保存,待测.

1.2.3 目标菌株的田间小区试验 试验时间为2009年10月,天气多云为主,日均温26℃左右.试验地点为华南农业大学教学农场.以4~5叶期的菜心为供试植物,每个处理设3个重复小区,3个对照小区,每个小区面积为1.5 m × 1.5 m,小区间隔0.5 m × 0.5 m,处理和对照小区相间排列.喷药量、喷菌量同室内盆栽试验.试验期间无雨,否则试验视为无效.采样时间、采样方法、贮存方法及测定方法同1.2.2.

1.2.4 样品的气相色谱检测 拟除虫菊酯农药残留量的气相色谱(GC)检测参照文献[13],有改进:Agilent 6890N 气相色谱,HP-1701 毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),进样口温度:250℃;检测器(ECD)温度:320℃;柱温采用程序升温:初温160℃,保持5 min,以10℃/min 升温至200℃,保持1 min,再以10℃/min 升温至280℃,保持25 min;载气:氮气,纯度≥99.999%,流速3 mL/min,不分流进样;进样量为1 μL.

1.2.5 数据处理 显著性分析检验以 DPS7.05 (Data processing system version 7.05) 统计软件分析求取. 降解动力学分析采用一级降解动力学模型^[14]: $C_t = C_0 \times e^{-kt}$, 其中, C_t 为 t 时刻拟除虫菊酯农药的残留量 (计量单位为 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_0 为拟除虫菊酯农药的初始浓度 (计量单位为 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); k 为降解速率常数 (计量单位为 h^{-1}). 拟除虫菊酯农药降解半衰期 ($T_{1/2}$) 通过下列公式计算: $T_{1/2} = \ln 2/k$. 降解率的计算方法^[15]:

$$\text{降解率} = \frac{\text{对照样品残留量} - \text{处理样品残留量}}{\text{对照样品残留量}} \times 100\%.$$

2 结果与分析

2.1 高效氯氰菊酯和氰戊菊酯标样气相色谱测定结果

在 1.2.4 所述气相色谱测定条件下, 高效氯氰菊酯和氰戊菊酯存在顺反异构体, 故峰形由 2 个峰组成, 且峰形尖锐、稳定 (图 1). 从图 1、图 2 可见, 高效氯氰菊酯标准样品保留时间分别为 30.264 和 30.698 min, 标准曲线方程为 $y = 7.0 \times 10^7 x + 733\ 621$, 相关系数 $R^2 = 0.999\ 0$; 氰戊菊酯标准样品保留时间为 34.337 和 35.742 min, 标准曲线方程为 $y = 9.0 \times 10^7 x + 5.0 \times 10^7$, 相关系数 $R^2 = 0.995\ 1$. 从以上 2 种药剂的标准曲线方程和相关系数可以看出, 供试药剂浓度与其对应的峰面积相关性显著, 检测方法可信.

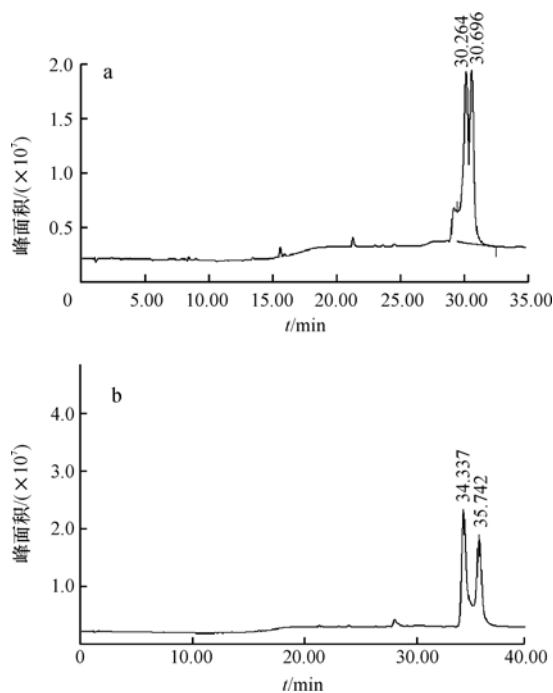


图1 高效氯氰菊酯(a)和氰戊菊酯(b)标准样品 (10 mg/L) 气相色谱图

Fig. 1 GC chromatograms of β -cypermethrin (a) and fenvalerate (b) (10 mg/L)

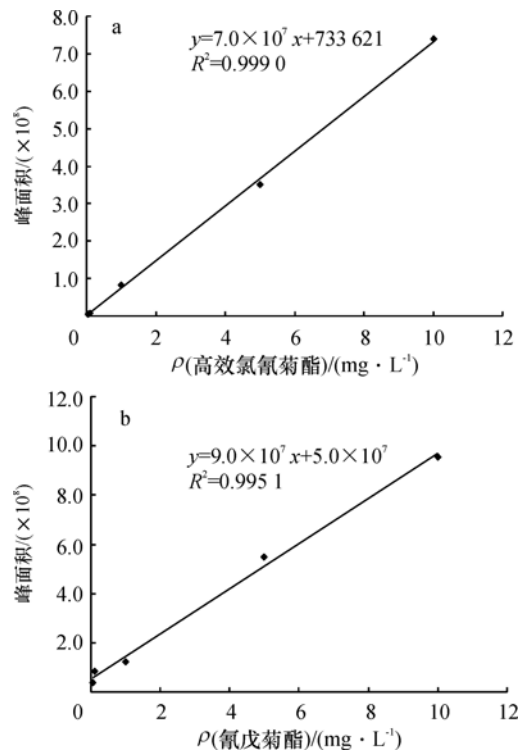


图2 高效氯氰菊酯(a)和氰戊菊酯(b)标准曲线图

Fig. 2 Standard curves of β -cypermethrin (a) and fenvalerate (b)

2.2 添加回收率测定结果

在 1.2.1 方法测定条件下, 反复测定了菜心中高效氯氰菊酯和氰戊菊酯的添加回收率. 结果表明, 当添加浓度为 0.1、1.0、10.0 mg/kg 时, 上述 2 种菊酯农药在菜心中的平均回收率为 82.75% ~ 87.31%; 标准偏差为 1.96 ~ 3.11; 变异系数为 1.31 ~ 2.67 (表 1). 添加回收率、标准偏差及变异系数均在农药残留试验准则允许的范围, 说明所选定的方法完全符合农药残留量分析与检测的技术要求^[16].

表1 菜心中高效氯氰菊酯和氰戊菊酯添加回收率试验结果

Tab. 1 Recoveries of β -cypermethrin and fenvalerate from flowering Chinese cabbage

$\rho_{\text{添加}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	高效氯氰菊酯		氰戊菊酯	
	回收率 ¹⁾ /%	变异系数(CV)	回收率 ¹⁾ /%	变异系数(CV)
0.1	84.61 $\pm$ 2.26	1.50	82.75 $\pm$ 2.63	1.96
1.0	86.58 $\pm$ 3.10	2.02	83.58 $\pm$ 2.05	1.39
10.0	87.31 $\pm$ 1.96	1.31	86.29 $\pm$ 3.31	2.67

1) 回收率数据为 3 次重复的 $\bar{x} \pm \text{SD}$.

2.3 目标菌株的室内盆栽试验结果

室内盆栽试验结果 (表 2) 表明, 菜心中 2 种菊酯农药的残留量均随处理时间的延长而降低. 其中, 高效氯氰菊酯的残留量降低较快, 在降解菌株 ZS-S-01 处理 36 h 后, 其残留量低于国家叶菜类蔬菜中高效

表 2 降解菌株 ZS-S-01 对菜心中 2 种农药残留动态的影响

Tab. 2 Effects of degradation of two insecticides on flowering Chinese cabbage by strain ZS-S-01

$t_{\text{处理}}/\text{h}$	室内盆栽试验				田间小区试验			
	高效氯氰菊酯		氰戊菊酯		高效氯氰菊酯		氰戊菊酯	
	残留量 ¹⁾ / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	降解率/ %	残留量 ¹⁾ / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	降解率/ %	残留量 ¹⁾ / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	降解率/ %	残留量 ¹⁾ / ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	降解率/ %
0	$2.37 \pm 0.05\text{a}$	0	$2.81 \pm 0.07\text{a}$	0	$2.25 \pm 0.09\text{a}$	0	$2.76 \pm 0.13\text{a}$	0
12	$1.95 \pm 0.14\text{b}$	13.3	$2.53 \pm 0.16\text{b}$	8.0	$1.82 \pm 0.10\text{b}$	6.7	$2.47 \pm 0.05\text{b}$	5.5
24	$1.43 \pm 0.08\text{c}$	30.2	$1.91 \pm 0.05\text{c}$	17.3	$1.30 \pm 0.21\text{c}$	23.9	$1.90 \pm 0.17\text{c}$	17.7
36	$0.87 \pm 0.06\text{d}$	53.2	$1.40 \pm 0.07\text{d}$	29.3	$0.92 \pm 0.13\text{d}$	38.6	$1.40 \pm 0.25\text{d}$	25.5
48	$0.68 \pm 0.12\text{e}$	60.0	$0.96 \pm 0.06\text{e}$	42.5	$0.61 \pm 0.06\text{e}$	49.2	$1.02 \pm 0.08\text{e}$	34.6
60	$0.53 \pm 0.06\text{f}$	64.7	$0.62 \pm 0.08\text{f}$	54.1	$0.55 \pm 0.15\text{f}$	57.5	$0.69 \pm 0.12\text{f}$	47.1
72	$0.28 \pm 0.07\text{g}$	71.1	$0.35 \pm 0.04\text{g}$	65.9	$0.35 \pm 0.07\text{g}$	63.2	$0.46 \pm 0.03\text{g}$	54.0

1) 残留量数据为 3 次重复的 $\bar{x} \pm \text{SD}$; 同列数据后标有相同字母者, 表示经方差分析在 5% 水平上差异不显著 (DMRT 法)。

氯氰菊酯最大残留限量 (MRLs), 即 1 mg/kg ; 氰戊菊酯的残留量降低相对较慢, 在降解菌株 ZS-S-01 处理 72 h 后其残留量低于国家叶菜类蔬菜中氰戊菊酯 MRLs, 即 0.5 mg/kg . 处理 72 h 后, 菜心中高效氯氰菊酯和氰戊菊酯的降解率分别为 71.1% 和 65.9%. 菌株 ZS-S-01 处理菜心后高效氯氰菊酯和氰戊菊酯色谱图见图 3. 对照菜心中 2 种菊酯农药残留量明显高于喷施降解菌株的菜心处理, 说明菌株 ZS-S-01 加快了菜心中高效氯氰菊酯和氰戊菊酯的降解.

采用一级动力学模型, 对 0、12、24、36、48、60 和 72 h 的农药残留量和时间进行拟合. 拟合结果如表 3 所示. 由表 3 可知, 降解菌株 ZS-S-01 对高效氯氰菊酯和氰戊菊酯的降解符合一级降解动力学模型, 决定系数 R^2 分别为 0.980 8 和 0.971 5. 通过计算得出, 降解菌株 ZS-S-01 对菜心 2 种菊酯农药的降解半衰期 ($T_{1/2}$) 分别为 26.3 和 29.2 h, 与对照相比, $T_{1/2}$ 分别缩短了 57.2 和 34.1 h. 降解动力学分析进一步证明该菌株能有效去除菜心中高效氯氰菊酯和氰戊菊酯农药残留.

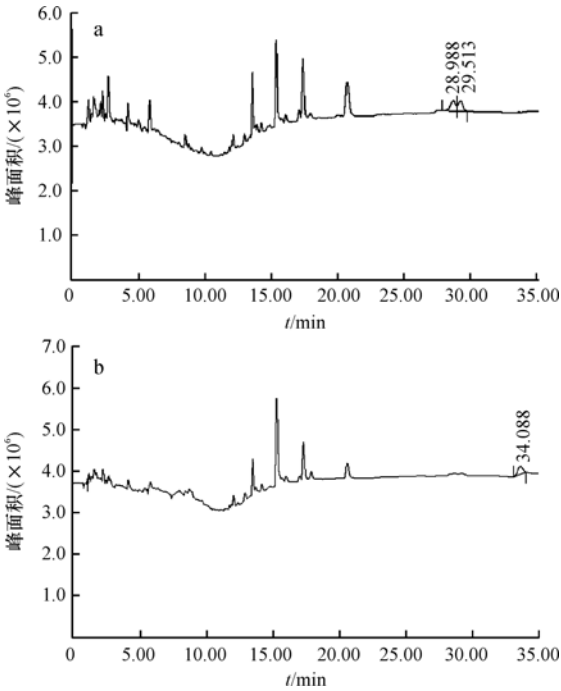


图 3 菌株 ZS-S-01 降解高效氯氰菊酯(a)和氰戊菊酯(b)的气相色谱图

Fig. 3 GC chromatograms of β -cypermethrin (a) and fenvalerate (b) treated by strain ZS-S-01

表 3 菌株 ZS-S-01 对菜心中 2 种农药残留降解的动力学参数¹⁾

Tab. 3 Kinetics parameters of degradation of two insecticides on flowering Chinese cabbage by strain ZS-S-01

处理	室内盆栽试验				田间小区试验			
	动力学方程 ²⁾	k/h^{-1}	$T_{1/2}/\text{h}$	R^2	动力学方程	k/h^{-1}	$T_{1/2}/\text{h}$	R^2
高效氯氰菊酯	$y = 2.4506 e^{-0.0083x}$	0.008 3	83.5	0.969 9	$y = 2.1551 e^{-0.0112x}$	0.011 2	61.9	0.978 9
氰戊菊酯	$y = 3.0784 e^{-0.0109x}$	0.010 9	63.3	0.980 0	$y = 3.0005 e^{-0.0146x}$	0.014 6	47.5	0.959 3
高效氯氰菊酯 + ZS-S-01	$y = 2.4798 e^{-0.0263x}$	0.026 3	26.3	0.980 8	$y = 2.3162 e^{-0.0250x}$	0.025 0	27.7	0.991 3
氰戊菊酯 + ZS-S-01	$y = 3.1253 e^{-0.0237x}$	0.027 3	29.2	0.971 5	$y = 2.9486 e^{-0.0216x}$	0.021 6	32.1	0.970 4

1) 表中数据为 3 次重复的平均值; 2) y 为农药残留量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$; x 为降解时间/h.

2.4 目标菌株的田间小区试验结果

田间小区试验结果表明,菜心中高效氯氰菊酯和氰戊菊酯的残留量随处理时间的延长而降低.在降解菌株 ZS-S-01 分别处理 36 和 72 h 后,菜心中 2 种菊酯农药残留量均低于国家叶菜类蔬菜中 MRLs. 处理 72 h 后,菜心中高效氯氰菊酯和氰戊菊酯的降解率分别为 63.2% 和 54.0% (表 2),降解效果与室内盆栽试验结果相比略低,可能是降解菌株在自然界中受到光照、温度、pH 等环境条件的影响.同样,目标菌株 ZS-S-01 对高效氯氰菊酯和氰戊菊酯的降解符合一级降解动力学模型, R^2 分别为 0.991 3 和 0.970 4, $T_{1/2}$ 分别为 27.7 和 32.1 h,与对照相比, $T_{1/2}$ 分别缩短了 34.2 和 15.4 h (表 3).

3 讨论与结论

拟除虫菊酯农药的残留问题及其危害给我国的进出口贸易带来了重大损失,同时给环境带来严重污染,甚至危害到人体健康.因此,国家相关部门及科研工作者高度重视,投入大量人力、财力来解决菊酯农药残留问题,但效果甚微.近年来,随着人们对生物修复理论 (Bioremediation) 的认识,利用微生物去除环境和农产品中的农药残留污染以其高效、廉价、安全、简便等特点被广泛研究应用,前景看好.目前,国内外对菊酯农药微生物降解菌株的筛选、特性及降解途径研究已经作了一定量工作,并已分离筛选到了若干降解菌,如芽孢杆菌属 *Bacillus* sp.^[12]、假单胞菌属 *Pseudomonas* sp.^[17]、曲霉菌属 *Aspergillus* sp.^[18]、酸单胞菌 *Acidomonas* sp.^[19]、单胞菌属 *Sphingomonas* sp.^[20]、克雷伯氏杆菌属 *Klebsiella* sp.^[21]、微球菌 *Micrococcus* sp.^[22]、假单胞菌属 *Rhodopseudomonas* sp.^[23]、肠杆菌属 *Enterobacter* sp.^[24]、鞘氨醇杆菌属 *Sphingobium* sp.^[25]、链霉菌属 *Streptomyces* sp.^[26]、苍白杆菌属 *Ochrobactrum* sp.^[27] 等,包括细菌、放线菌和真菌,并取得了一定的研究进展,但却鲜见推广应用的实例.已有研究表明,降解菌株可有效去除蔬菜中的毒死蜱农药残留^[28]. Yu 等^[28] 从土壤中分离获得 1 株毒死蜱降解菌 *Verticillium* sp. DSP,该菌株处理受毒死蜱污染的小白菜、空心菜、木耳菜、扁豆和辣椒 7 d,其残留量均低于 MRLs.本研究针对菊酯农药残留现状,对本实验课题组筛选获得的菊酯农药高效降解菌株 *Stenotrophomonas* sp. ZS-S-01 处理受污染菜心的效果进行评价.室内盆栽和田间小区试验研究结果均表明,降解菌株 ZS-S-01 可有效去除菜心中高效氯氰菊酯和氰戊菊酯农药残留,分别处理 36 和 72 h 后,其残留量均低于叶菜类蔬菜中 MRLs,且降解过程符

合一级动力学模型,与对照相比, $T_{1/2}$ 明显缩短,显示该菌进一步开发的潜力.本试验报道的降解菌株有效去除高效氯氰菊酯和氰戊菊酯农药残留的时间比丁海涛等^[12] 报道的降解菌株 *Bacillus licheniformis* qw₅ 去除温室和小区青菜中的氯氰菊酯和氰戊菊酯残留的时间 (5 d) 明显缩短.试验结果还表明,降解菌株 ZS-S-01 处理 72 h 后,室内盆栽菜心中高效氯氰菊酯和氰戊菊酯的降解率分别为 71.1% 和 65.9%,田间小区的降解率分别为 63.2% 和 54.0%,说明室内盆栽的降解效果要好于田间小区的降解效果,主要是由于室外环境条件变化较大,如光照、温度、pH、微生物群落和土壤结构等,这些因素均可以影响微生物的降解效果^[29].另外,大量研究表明,菌株 *Stenotrophomonas* sp. 在自然界广泛分布,在水、土壤、植物根系及食物 (冷冻鱼类、牛奶、禽蛋) 等都有该菌的存在^[30].本试验结果也表明,菌液对菜心无致病性.当然,应用微生物去除蔬菜中的农药残留还有许多问题有待进一步解决,例如,如何使降解菌株的实际应用效果与实验室条件下的降解效果接近;如何在生产应用上克服温度、pH、光照等外界环境因素作用于降解菌株的影响;如何评价降解菌株的安全性等问题.

参考文献:

- [1] LAFFIN B, CHAVEZ M, PINE M. The pyrethroid metabolites 3-phenoxybenzoic acid and 3-phenoxybenzyl alcohol do not exhibit estrogenic activity in the MCF-7 human breast carcinoma cell line or Sprague-Dawley rats [J]. *Toxicology*, 2010, 267: 39-44.
- [2] ZHANG Chen, JIA Le, WANG Sheng-hui, et al. Biodegradation of beta-cypermethrin by two *Serratia* spp. with different cell surface hydrophobicity [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 3423-3429.
- [3] ZHANG Lan, GAO Xi-wu, LIANG Pei. Beta-cypermethrin resistance associated with high carboxylesterase activities in a strain of house fly, *Musca domestica* (Diptera: Muscidae) [J]. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 2007, 89: 65-72.
- [4] WOLANSKY M J, HARRILL J A. Neurobehavioral toxicology of pyrethroid insecticides in adult animals: A critical review [J]. *Neurotoxicology and Teratology*, 2008, 30: 55-78.
- [5] SONG Ling, WANG Yu-bang, SUN Hong, et al. Effects of fenvalerate and cypermethrin on rat sperm motility patterns in vitro as measured by computer-assisted sperm analysis [J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 2008, 71: 325-332.

- [6] FEI Juan, QUA Jian-hua, DING Xin-liang, et al. Fenvalerate inhibits the growth of primary cultured rat preantral ovarian follicles [J]. *Toxicology*, 2010, 267: 1-6.
- [7] KOLACZINSKI J H, CURTIS C F. Chronic illness as a result of low-level exposure to synthetic pyrethroid insecticides: A review of the debate [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2004, 42(5): 697-706.
- [8] SHUKLA Y, YADAV A, ARORA A. Carcinogenic and cocarcinogenic potential of cypermethrin on mouse skin [J]. *Cancer Letters*, 2002, 182: 33-41.
- [9] ZHANG Zhi-yong, LIU Xian-jin, YU Xiang-yang, et al. Pesticide residues in the spring cabbage (*Brassica oleracea* L. var. *capitata*) grown in open field [J]. *Food Control*, 2007, 18: 723-730.
- [10] SINGH B K, WALKER A. Microbial degradation of organophosphorus compounds [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2006, 30(3): 428-471.
- [11] CHEN Shao-hua, YANG Liu, HU Mei-ying, et al. Biodegradation of fenvalerate and 3-phenoxybenzoic acid by a novel *Stenotrophomonas* sp. strain ZS-S-01 and its use in bioremediation of contaminated soils [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011, 90(2): 1-13.
- [12] 丁海涛,李顺鹏,沈标,等. 拟除虫菊酯类农药残留降解菌的筛选及其生理特性研究 [J]. *土壤学报*, 2003, 40(1): 123-129.
- [13] BELTRAN J, PERUGA A, PITARCH E, et al. Application of solid-phase microextraction for the determination of pyrethroid residues in vegetable samples by GC-MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 376: 502-511.
- [14] CYCON M, WOJCIK M, PIOTROWSKA-SEGET Z. Biodegradation of the organophosphorus insecticide diazinon by *Serratia* sp. and *Pseudomonas* sp. and their use in bioremediation of contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2009, 76: 494-501.
- [15] 乔润香,钟国华,罗建军,等. 克百威降解菌株 HQ-C-01 的筛选及培养基优化 [J]. *华南农业大学学报*, 2009, 30(3): 27-31.
- [16] 国家环境保护局. 化学农药环境安全评价试验准则 [M]. 北京: 国家环境保护局, 1989.
- [17] 王兆守,林淦,尤民生,等. 茶叶上拟除虫菊酯类农药降解菌的分离及其特性 [J]. *生态学报*, 2005, 25(7): 1824-1827.
- [18] LIANG Wei-qu, WANG Zhuo-ya, LI He, et al. Purification and characterization of a novel pyrethroid hydrolase from *Aspergillus niger* ZD11 [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(19): 7415-7420.
- [19] PAINGANKAR M, JAIN M, DEOBAGKAR D. Biodegradation of allethrin, a pyrethroid insecticide, by an *Acidomonas* sp. [J]. *Biotechnology Letters*, 2005, 27: 1909-1913.
- [20] 洪源范,洪青,武俊,等. 甲氰菊酯降解菌 JQL4-5 的分离鉴定及降解特性研究 [J]. *环境科学*, 2006, 27: 2100-2104.
- [21] WU Peng-cheng, LIU Yu-huan, WANG Zhuo-ya, et al. Molecular cloning, purification, and biochemical characterization of a novel pyrethroid-hydrolyzing esterase from *Klebsiella* sp. strain ZD112 [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(3): 836-842.
- [22] TALLUR P N, MEGADI V B, NINNEKAR H Z. Biodegradation of cypermethrin by *Micrococcus* sp. strain CPN 1 [J]. *Biodegradation*, 2008, 19: 77-82.
- [23] 张松柏,张德咏,刘勇,等. 一株菊酯类农药降解菌的分离鉴定及其降解酶基因的克隆 [J]. *微生物学报*, 2009, 49(11): 1520-1526.
- [24] 廖敏,张海军,谢晓梅. 拟除虫菊酯类农药残留降解菌产气肠杆菌的分离、鉴定及降解特性研究 [J]. *环境科学*, 2009, 30(8): 2445-2451.
- [25] GUO Peng, WANG Bao-zhang, HANG Bao-jian, et al. Pyrethroid-degrading *Sphingobium* sp. JZ-2 and the purification and characterization of a novel pyrethroid hydrolase [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2009, 63: 1107-1112.
- [26] CHEN Shao-hua, LAI Kai-ping, LI Ya-nan, et al. Biodegradation of deltamethrin and its hydrolysis product 3-phenoxybenzaldehyde by a newly isolated *Streptomyces aureus* strain HP-S-01 [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011, 90(4): 1471-1483.
- [27] CHEN Shao-hua, HU Mei-ying, LIU Jing-jing, et al. Biodegradation of beta-cypermethrin and 3-phenoxybenzoic acid by a novel *Ochrobactrum lupini* DG-S-01 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1-3): 433-440.
- [28] YU Yun-long, FANG Hua, WANG Xiao, et al. Characterization of a fungal strain capable of degrading chlorpyrifos and its use in detoxification of the insecticide on vegetables [J]. *Biodegradation*, 2006, 17: 487-494.
- [29] SINGH B K, WALKER A, DENIS J, et al. Bioremediation potential of fenamiphos and chlorpyrifos degrading isolates: Influence of different environmental conditions [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2006, 38: 2682-2693.
- [30] ESSOKAZI A A, ABOUBAKAR S O, THIERRY S, et al. *Stenotrophomonas acidaminiphila* sp. Nov. a strictly aerobic bacterium isolated from an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2002, 52(3): 559-568.