

· 研究论文 ·

## 降解菌株 DG-S-01 对菜薹和土壤中 3 种拟除虫菊酯类农药降解动力学的影响

陈少华, 李亚楠, 赖开平, 胡美英\*, 安国栋

(天然农药与化学生物学教育部重点实验室/华南农业大学 昆虫毒理研究室, 广州 510642)

**摘要:**通过室内盆栽和大田小区试验,测定了降解菌株苍白杆菌 *Ochrobactrum* sp. DG-S-01 对高效氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯和氰戊菊酯在菜薹和土壤中的降解动力学的影响。结果表明,降解菌株 DG-S-01 可有效去除菜薹和土壤中 3 种供试农药的残留,且降解过程符合一级动力学模型,降解半衰期( $t_{1/2}$ )与未经该菌株处理的对照相比缩短 1.5~53.2 h。在菜薹中,3 种农药的残留量均随降解菌处理时间的延长而降低,处理 72 h 后,高效氯氰菊酯和高效氯氟氰菊酯的残留量均小于 0.5 mg/kg 的水平。在土壤中,高效氯氰菊酯和高效氯氟氰菊酯残留量也随降解菌处理时间的延长而降低,处理 72 h 后,其残留量小于 1 mg/kg 的水平;而氰戊菊酯在土壤中的残留量则呈现先上升后下降的趋势。对照菜薹和土壤中 3 种农药的残留量均明显高于喷施降解菌株的处理。

**关键词:**降解菌;菜薹;土壤;拟除虫菊酯类农药;残留

DOI: 10.3969/j.issn.1008-7303.2011.04.09

中图分类号:X592 文献标志码:A 文章编号:1008-7303(2011)04-0381-06

## Degradation kinetics of three pyrethroid insecticides by strain DG-S-01 in flowering Chinese cabbage and soil

CHEN Shao-hua, LI Ya-nan, LAI Kai-ping, HU Mei-ying\*, AN Guo-dong

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

**Abstract:** Degradation kinetics of *beta*-cypermethrin, *lambda*-cyhalothrin and fenvalerate by *Ochrobactrum* sp. strain DG-S-01 in flowering Chinese cabbage (*Brassica campestris* L. sp.) and soil were investigated by pot and field plot experiments. The results showed that strain DG-S-01 could effectively degrade these pyrethroid residues in flowering Chinese cabbage and soil. The degradation followed first-order kinetics and the half lives ( $t_{1/2}$ ) shortened by 1.5–53.2 h compared with control. The results also indicated that the pyrethroid residues in flowering Chinese cabbage evidently decreased as increase of treatment time. The residues of *beta*-cypermethrin and *lambda*-cyhalothrin in flowering Chinese cabbage were below 0.5 mg/kg after 72 h from treatment. The residues of *beta*-cypermethrin and *lambda*-cyhalothrin in soil also decreased as increase of treatment time, and the residues were below 1 mg/kg after 72 h. But it's observed that the fenvalerate residues in soil increased first, then decreased

收稿日期:2010-12-28;修回日期:2011-02-19.

作者简介:陈少华(1984-),男,广西浦北人,博士研究生,E-mail: csh-happy@163.com; \* 通讯作者(Author for correspondence):胡美英(1954-),女,广东兴宁人,教授,博士生导师,主要从事天然源农药、农药残留与环境保护、昆虫生理毒理等研究工作,电话:020-85280308, E-mail: humy@scau.edu.cn

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

with the extension of treatment time. The pyrethroid residues in flowering Chinese cabbage and soil after treated with strain DG-S-01 were significantly lower than the control.

**Key words:** biodegradation; *Brassica campestris* L. sp.; soil; pyrethroid insecticides; residues

拟除虫菊酯类农药已广泛用于果树、蔬菜、茶树、棉花等农作物及家庭卫生害虫的防治<sup>[1-3]</sup>。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<sup>[4-6]</sup>。虽然其被认为是高效低毒的农药,但由于使用频繁甚至有不遵守良好农业规范(GAP)的滥用现象,加之第2代以后的拟除虫菊酯类农药具有对光、热稳定的特点,很难在自然条件下快速降解,因而易造成环境和食品污染。已有研究表明,某些菊酯类农药具有神经毒性<sup>[7]</sup>、蓄积毒性<sup>[8]</sup>及生殖毒性<sup>[9-10]</sup>,在高剂量下甚至有致癌、致畸、致突变的危险<sup>[11]</sup>。联合国粮食与农业组织(FAO)和世界贸易组织(WTO)对该类农药在农产品中的残留给出了严格的限量标准,欧盟、美国、日本等发达国家和地区对其的限量要求更为严格<sup>[12]</sup>。近年来,我国农产品中残留的拟除虫菊酯类农药屡屡严重超标,已成为制约我国农产品出口的重要障碍之一<sup>[13]</sup>。

近年来,随着人们对生物修复理论(bioremediation)了解的不断深入,利用微生物降低环境和农产品中农药残留污染的研究越来越受到重视<sup>[14-16]</sup>。笔者从长期生产拟除虫菊酯类农药的化工厂的活性污泥中分离获得了一株对菊酯类农药具

有高效降解作用的降解菌苍白杆菌 *Ochrobactrum* sp. DG-S-01,该菌株不仅对高效氯氟菊酯、高效氯氟菊酯和氰戊菊酯等农药具有较高的降解效果,同时对其降解中间产物3-苯氧基苯甲酸也具有明显的降解作用,具备较好的研究开发潜力<sup>[17]</sup>。本文报道该降解菌对菜薹和土壤中残留的高效氯氟菊酯、高效氯氟菊酯和氰戊菊酯降解动态的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

1.1.1 供试菌种 苍白杆菌 *Ochrobactrum* sp. DG-S-01(简称 DG-S-01)系作者从长期生产拟除虫菊酯类农药的工厂废水排放口的活性污泥中分离获得<sup>[17]</sup>,保存于华南农业大学昆虫毒理研究室。

1.1.2 供试植物 菜薹 *Brassica campestris* L. sp., 又称菜心,种子购自蔡兴利国际有限公司。室内盆栽试验和大田小区试验均为4~5叶期,生长期间不喷洒任何农药。

1.1.3 供试土壤 农田表层土(0~20 cm),取自华南农业大学教学农场试验田,超过3a未施用拟除虫菊酯类农药。土壤的部分理化性质见表1。

表1 供试土壤的部分理化性质

Table 1 Selected physicochemical properties of test soil

土壤类型 Soil texture classification	黏粒 Clay <sup>a</sup> /%	粉砂 Silt <sup>b</sup> /%	砂粒 Sand <sup>c</sup> /%	酸碱性 pH	有机质 Organic matter /(g/kg)	总氮 Total N/ (g/kg)	总磷 Total P/ (g/kg)	持水量 Water-holding capacity /%
红壤土 Laterite	8.7	73.1	18.2	5.8	10.5	0.7	0.9	38.3

注: <sup>a</sup> 粒径 ≤ 2 μm; <sup>b</sup> 粒径 2~20 μm; <sup>c</sup> 粒径 20~2 000 μm。

Note: <sup>a</sup> Soil particles with diameter of ≤2 μm; <sup>b</sup> Soil particles with diameter of 2~20 μm; <sup>c</sup> Soil particles with diameter of 20~2 000 μm.

1.1.4 药剂和仪器 4.5% 高效氯氟菊酯(*beta*-cypermethrin) 乳油,购自中山凯达精细化工股份有限公司; 2.5% 高效氯氟菊酯(*lambda*-cyhalothrin) 乳油,购自济南海启明化工有限公司; 20% 氰戊菊酯(*fenvalerate*) 乳油,购自杭州庆丰农化有限公司。94.8% 高效氯氟菊酯标准品和 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; 95% 高效氯氟菊酯标准品,由江苏扬农股份化工有限公司提供。其余试剂为国产分析纯。

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)。

### 1.2 试验方法

1.2.1 农药的提取及气相色谱测定方法 将供试3种农药标准品用丙酮配制成质量浓度分别为1、10和100 mg/L的标样,各取2.5 mL分别加到25 g已研磨粉碎的新鲜菜薹和25 g无污染的土壤中(即3种农药在菜薹和土壤中的终浓度分别为0.1、1和

10 mg/kg)。每处理重复 3 次,以加等量清水的处理为对照。

残留农药的提取参照文献方法<sup>[18-19]</sup>,但略有改进。每个重复取 25 g 样品置于 250 mL 具塞三角瓶中,分别加入丙酮和石油醚各 25 mL,150 r/min 振荡提取 1 h,静置分层后取上清液 5 mL 过中性氧化铝小柱(500 mg 6 mL),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 °C 下减压浓缩,用石油醚定容至 5 mL,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后,进气相色谱检测。

1.2.2 气相色谱检测条件 参照文献方法<sup>[20]</sup>,但有改进。HP-1701 毛细管色谱柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm),进样口温度 250 °C,检测器(ECD)温度 320 °C。柱温采用程序升温:初温 160 °C,保持 5 min;以 10 °C/min 升温至 200 °C,保持 1 min;再以 10 °C/min 升温至 280 °C,保持 25 min。载气为氮气,纯度 ≥ 99.999%,流速 3 mL/min,不分流进样,进样量为 1 μL。

1.2.3 室内盆栽试验 试验时间为 2009 年 10 月,天气以多云为主,日均温度 26 °C 左右。以 4~5 叶期的菜薹(生长过程中未喷施任何农药)为供试植物,每个处理设 3 个重复,并以喷洒等量清水处理为对照。喷施 3 种农药的剂量为该种蔬菜的推荐使用浓度,即每公顷施用高效氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯和氰戊菊酯剂量分别为 450、750 和 600 mL,对水稀释后喷施。根据使用说明,3 种农药在叶菜类蔬菜上的安全间隔期分别为 7、7 和 12 d,最多使用次数为 3~4 次。本试验施药次数为 1 次。为了尽可能降低外界环境条件对喷洒农药的影响,本试验在喷药 1 d 后即接种降解菌株 DG-S-01,喷菌量为每株 5 mL (1.0 × 10<sup>8</sup> CFU/mL)。分别在接菌后 0、12、24、36、48、60 和 72 h 按 5 点法采集菜薹和土壤样品于自封袋中,置于 -20 °C 低温保存,按 1.2.1 节方法进行前处理后,气相色谱法测定农药残留量。

1.2.4 大田小区试验 于 2009 年 10 月在华南农业大学教学农场进行,天气以多云为主,日均温度 26 °C 左右。以 4~5 叶期的菜薹为供试植物,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、贮存及测定方法同 1.2.3 节。

1.2.5 数据处理 以 DPS7.05(Data Processing System Version 7.05)统计软件进行差异显著性分

析。降解动力学分析采用一级降解动力学模型<sup>[21-22]</sup>:  $c_t = c_0 \times e^{-kt}$ ,其中  $c_t$  为  $t$  时刻农药的残留量(mg/kg), $c_0$  为农药的初始浓度(mg/kg), $k$  为降解速率常数( $h^{-1}$ )。按(1)式计算农药降解半衰期  $t_{1/2}/h$ 。

$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad (1)$$

## 2 结果与分析

### 2.1 3 种供试农药标准品的气相色谱测定结果

由于高效氯氰菊酯、氰戊菊酯均存在顺反异构体,故均出现两个峰。前者两个异构体的保留时间分别为 30.279 和 30.697 min,标准曲线方程为  $Y = 7.0 \times 10^7 X + 5.0 \times 10^6$ ,决定系数  $R^2 = 0.9999$ ;后者两个异构体的保留时间分别为 34.345 和 35.730 min,标准曲线方程为  $Y = 9.0 \times 10^7 X + 6.0 \times 10^7$ , $R^2 = 0.9980$ 。高效氯氟氰菊酯则仅有一个峰,且峰形尖锐、稳定,其保留时间为 23.726 min,标准曲线方程为  $Y = 9.0 \times 10^7 X - 6.0 \times 10^6$ , $R^2 = 0.9999$ 。可见,供试药剂的浓度与其对应的峰面积具有显著相关性,检测方法可信。

### 2.2 菜薹和土壤中 3 种农药的添加回收率

测定结果(表 2)表明:在菜薹中,当添加水平为 0.1、1 和 10 mg/kg 时,3 种农药的平均回收率在 82.8%~88.5% 之间,且随着添加水平的提高而提高;相应的土壤中的添加回收率在 85.6%~92.1% 之间。符合农药残留分析的要求<sup>[23]</sup>。

### 2.3 室内盆栽试验结果

2.3.1 菜薹中 3 种农药的残留降解动力学 室内盆栽试验结果(表 3)表明,喷施降解菌株 DG-S-01 后,菜薹中 3 种农药的残留量均随着处理时间的延长而逐渐下降。其中高效氯氰菊酯下降最快,在 DG-S-01 处理 36 h 后其残留量小于 1 mg/kg 的水平;其次是高效氯氟氰菊酯,DG-S-01 处理 72 h 后其残留量小于 0.5 mg/kg 的水平;但氰戊菊酯在处理 72 h 时的残留量为 0.9 mg/kg,高于 0.5 mg/kg;对照菜薹中 3 种农药的残留量明显高于喷施降解菌株的处理,说明 DG-S-01 可加快菜薹中 3 种农药的降解。

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( $c$ )和时间( $t$ )进行拟合,结果见表 4。从中可知,DG-S-01 对 3 种农药的降解符合一级动力学模型, $R^2$  在 0.9481~0.9650 之间。通过计算得出,该降解菌株对菜薹中 3 种农药的降解半衰期分别为 30.3、31.8 和 40.1 h,比对照分别缩短了 53.2、39.8 和 23.2 h。降解动力学分析进一步证

表 2 菜薹和土壤中 3 种农药的添加回收率  
Table 2 Recovery of three insecticides from flowering Chinese cabbage and soil

样品 Samples	添加浓度 Fortified level/ ( mg/kg)	高效氯氟菊酯 <i>beta</i> -cypermethrin		高效氯氟菊酯 <i>lambda</i> -cyhalothrin		氰戊菊酯 fenvalerate	
		回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差
		Recovery <sup>a</sup> /%	RSD /%	Recovery <sup>a</sup> /%	RSD /%	Recovery <sup>a</sup> /%	RSD /%
菜薹	0.1	84.6 ± 2.3	1.5	83.5 ± 0.7	0.4	82.8 ± 2.6	2.0
Flowing Chinese	1	86.6 ± 3.1	2.0	85.0 ± 1.6	1.2	83.6 ± 2.1	1.4
cabbage	10	87.3 ± 2.0	1.3	88.5 ± 1.5	1.1	86.3 ± 3.3	2.7
土壤	0.1	86.3 ± 3.8	2.6	85.6 ± 3.5	2.3	87.5 ± 3.3	2.2
Soil	1	88.2 ± 4.5	3.0	87.2 ± 4.4	2.6	89.4 ± 2.9	2.0
	10	90.3 ± 5.5	3.6	91.5 ± 4.3	2.6	92.1 ± 2.4	1.7

注: <sup>a</sup> 表中数据为 3 次重复的平均值( $\bar{X} \pm$  标准差 *SD*)。

Note: <sup>a</sup> The data in the table are the mean of 3 replicates with standard deviation.

表 3 降解菌株 DG-S-1 在室内盆栽和大田小区试验中对 3 种农药降解动力学的影响  
Table 3 Degradation kinetics of three insecticides by strain DG-S-01 in pot and field plot experiments

处理 Treatment	试验 Experiments	残留量 Residues/( mg/kg)													
		菜薹 Flowering Chinese cabbage							土壤 Soil						
		0 h	12 h	24 h	36 h	48 h	60 h	72 h	0 h	12 h	24 h	36 h	48 h	60 h	72 h
高效氯氟菊酯 <i>beta</i> -cypermethrin	盆栽 Pot	2.4	2.3	2.1	1.9	1.7	1.5	1.2	3.6	3.2	2.9	2.6	2.4	1.9	1.2
	大田 Field plot	2.0	1.9	1.7	1.5	1.2	1.0	0.9	3.2	3.0	2.5	1.9	1.4	1.2	1.0
高效氯氟菊酯 <i>lambda</i> -cyhalothrin	盆栽 Pot	1.9	1.8	1.6	1.5	1.2	1.1	0.8	2.4	2.2	1.9	1.5	1.2	1.1	0.9
	大田 Field plot	1.8	1.6	1.5	1.2	1.0	0.9	0.8	2.1	2.0	1.7	1.4	1.1	0.9	0.7
氰戊菊酯 fenvalerate	盆栽 Pot	2.9	2.8	2.5	2.3	2.0	1.6	1.1	4.2	4.8	4.3	3.1	2.1	1.9	1.7
	大田 Field plot	2.8	2.6	2.3	1.9	1.5	1.2	1.1	3.4	3.8	3.3	2.5	1.5	1.2	1.1
高效氯氟菊酯 + DG-S-01 ( <i>beta</i> -cypermethrin) + DG-S-01	盆栽 Pot	2.1	2.0	1.5	0.9	0.7	0.5	0.4	3.4	3.0	2.5	1.6	0.9	0.7	0.6
	大田 Field plot	2.1	1.6	1.3	0.9	0.7	0.6	0.5	3.1	2.9	2.5	1.9	1.2	0.9	0.5
高效氯氟菊酯 + DG-S-01 ( <i>lambda</i> -cyhalothrin) + DG-S-01	盆栽 Pot	1.7	1.6	1.2	0.9	0.6	0.5	0.4	2.5	2.1	1.7	1.1	0.9	0.7	0.5
	大田 Field plot	1.8	1.7	1.5	1.1	0.9	0.4	0.3	1.9	1.7	1.3	0.8	0.6	0.5	0.4
氰戊菊酯 + DG-S-01 fenvalerate + DG-S-01	盆栽 Pot	2.8	2.6	2.1	1.6	1.1	1.0	0.9	3.9	4.1	3.7	3.1	2.6	1.9	1.4
	大田 Field plot	2.9	2.7	1.6	1.4	1.2	1.1	1.0	3.4	3.7	3.3	2.4	1.6	1.1	0.9

注: 表中数据为 3 次重复的平均值。 Note: The data in the table are the mean of 3 replicates.

表 4 降解菌株 DG-S-1 在室内盆栽和大田小区试验中对 3 种农药的降解动力学参数  
Table 4 Kinetic parameters of three insecticides by strain DG-S-01 in pot and field plot experiments

处理 Treatments	试验 Experiments	菜薹 Flowering Chinese cabbage				土壤 Soil			
		动力学方程				动力学方程			
		Kinetic equation	<i>k</i> /h <sup>-1</sup>	<i>t</i> <sub>1/2</sub> /h	<i>R</i> <sup>2</sup>	Kinetic equation	<i>k</i> /h <sup>-1</sup>	<i>t</i> <sub>1/2</sub> /h	<i>R</i> <sup>2</sup>
高效氯氟菊酯 <i>beta</i> -cypermethrin	盆栽 Pot	$c_t = 2.450 6e^{-0.008 3t}$	0.008 3	83.5	0.969 9	$c_t = 3.770 9e^{-0.011 6t}$	0.011 6	59.5	0.971 7
	大田 Field plot	$c_t = 2.155 1e^{-0.011 2t}$	0.011 2	61.9	0.978 9	$c_t = 3.438 0e^{-0.016 9t}$	0.016 9	49.8	0.965 1
高效氯氟菊酯 <i>lambda</i> -cyhalothrin	盆栽 Pot	$c_t = 1.943 1e^{-0.009 7t}$	0.009 7	71.6	0.953 6	$c_t = 2.446 5e^{-0.013 4t}$	0.013 4	51.6	0.983 3
	大田 Field plot	$c_t = 2.056 3e^{-0.012 5t}$	0.012 5	55.4	0.967 4	$c_t = 2.195 7e^{-0.013 7t}$	0.013 7	50.6	0.959 5
氰戊菊酯 fenvalerate	盆栽 Pot	$c_t = 3.078 4e^{-0.010 9t}$	0.010 9	63.3	0.980 0	$c_t = 4.947 9e^{-0.013 9t}$	0.013 9	49.7	0.839 1
	大田 Field plot	$c_t = 3.000 5e^{-0.014 6t}$	0.014 6	47.5	0.959 3	$c_t = 3.951 3e^{-0.015 6t}$	0.015 6	44.3	0.826 7
高效氯氟菊酯 + DG-S-01 <i>beta</i> -cypermethrin + DG-S-01	盆栽 Pot	$c_t = 2.243 0e^{-0.022 9t}$	0.022 9	30.3	0.948 1	$c_t = 3.675 3e^{-0.023 8t}$	0.023 8	29.1	0.941 8
	大田 Field plot	$c_t = 1.920 4e^{-0.019 7t}$	0.019 7	35.2	0.976 1	$c_t = 3.338 3e^{-0.025 8t}$	0.025 8	26.9	0.915 8
高效氯氟菊酯 + DG-S-01 <i>lambda</i> -cyhalothrin + DG-S-01	盆栽 Pot	$c_t = 1.822 4e^{-0.021 8t}$	0.021 8	31.8	0.960 7	$c_t = 2.559 6e^{-0.022 5t}$	0.022 5	30.8	0.980 9
	大田 Field Plot	$c_t = 1.596 0e^{-0.018 1t}$	0.018 1	38.3	0.988 2	$c_t = 1.994 3e^{-0.023 3t}$	0.023 3	28.7	0.972 9
氰戊菊酯 + DG-S-1 fenvalerate + DG-S-1	盆栽 Pot	$c_t = 2.985 5e^{-0.017 3t}$	0.017 3	40.1	0.965 0	$c_t = 4.408 0e^{-0.012 2t}$	0.012 2	46.8	0.867 7
	大田 Field plot	$c_t = 2.562 1e^{-0.019 0t}$	0.019 0	36.3	0.930 8	$c_t = 3.972 2e^{-0.016 2t}$	0.016 2	42.8	0.844 4

注: 表中数据为 3 次重复的平均值; *c<sub>t</sub>* 为农药残留量 (mg/kg); *t* 为降解时间 (h)。

Note: Each figure in the table represents the mean of 3 replicates. *c<sub>t</sub>* residual concentration of pyrethroids (mg/kg); *t* degradation period (h).

明该菌株能有效去除菜薹中 3 种农药残留。

2.3.2 土壤中 3 种农药的残留降解动力学 室内盆栽试验结果(表 3)表明,与对照相比,降解菌处理组中 3 种农药的残留量均明显降低。且对照和处理组高效氯氰菊酯和高效氯氟氰菊酯的残留量均随时间的延长而降低,而氰戊菊酯则呈现先上升后下降的趋势,这可能是由于该药剂在土壤中的垂直移动而引起的<sup>[24]</sup>。处理 72 h 后,对照中 3 种农药的残留量分别为 1.2、0.9 和 1.7 mg/kg,而喷施 DG-S-01 处理中 3 种农药的残留量分别为 0.6、0.5 和 1.4 mg/kg,说明 DG-S-01 同样可加快土壤中 3 种农药的降解。且降解过程符合一级动力学模型, $R^2$  在 0.867 7~0.980 9 之间, $t_{1/2}$  分别比对照缩短了 30.4、20.8 和 2.9 h(表 4)。

## 2.4 大田小区试验结果

2.4.1 菜薹中 3 种农药的残留降解动力学 小区试验结果(表 3)表明,菜薹中 3 种农药的残留量均随着处理时间的延长而降低。在 DG-S-01 处理 36 h 后,菜薹中高效氯氰菊酯残留量为 0.9 mg/kg,低于 1 mg/kg 的水平;处理 60 h 后,高效氯氟氰菊酯残留量为 0.4 mg/kg,低于 0.5 mg/kg 的水平;处理 72 h 后,氰戊菊酯的残留量为 1.0 mg/kg,高于 0.5 mg/kg 的水平。对照菜薹中 3 种农药的残留量明显高于喷施降解菌株的处理,说明 DG-S-01 可加快菜薹中 3 种农药的降解。

同样,DG-S-01 对高效氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯和氰戊菊酯的降解符合一级动力学模型, $R^2$  在 0.930 8~0.988 2 之间, $t_{1/2}$  分别为 35.2、38.3 和 36.3 h,比对照分别缩短了 26.7、16.2 和 11.2 h(表 4)。与盆栽试验结果相比,DG-S-01 对大田菜薹中 3 种农药的去除效果偏低,降解半衰期延长,这可能是由于 DG-S-01 受到一定环境条件的影响所致。

2.4.2 土壤中 3 种农药的残留降解动力学 试验结果(表 3)表明,在土壤中喷施 3 种农药和 DG-S-01 处理中,3 种农药的残留量随时间变化的趋势与盆栽试验结果一致。处理 72 h 后,对照中 3 种农药的残留量分别为 1.0、0.7 和 1.1 mg/kg,而喷施 DG-S-01 处理中 3 种农药的残留量分别为 0.5、0.4 和 0.9 mg/kg,分别下降了 0.5、0.3 和 0.2 mg/kg,去除效果与室内盆栽试验结果基本一致。降解过程符合一级动力学模型, $R^2$  在 0.844 4~0.972 9 之间, $t_{1/2}$  分别为 26.9、28.7、42.8 h,比对照分别缩短了 22.9、21.9、1.5 h(表 4)。与盆栽试验结果相比,3 种农药在大田土壤中的降解半衰期分别缩短

了 3.0、2.1、4.0 h,这可能是由于自然界环境中丰富的菌群协同作用的结果<sup>[21]</sup>。

## 3 结论与讨论

拟除虫菊酯类农药在蔬菜中的降解半衰期通常为 3~7 d,在土壤中的半衰期主要取决于土壤性质,有时可能会更长<sup>[13,25]</sup>。目前使用的拟除虫菊酯类农药大多具有对光、热稳定的特点,很难在自然条件下快速降解,在农产品的质量安全检测中其残留超标问题时有发生<sup>[13]</sup>。微生物降解是拟除虫菊酯类农药残留污染修复的核心<sup>[26]</sup>。目前有关该类农药降解菌的研究主要集中在菌株的筛选、分离、鉴定及其降解特性方面<sup>[6,17,27]</sup>,鲜有应用降解菌株处理农药污染蔬菜及土壤的报道。Yu 等<sup>[14]</sup>从土壤中分离获得了一株毒死蜱降解菌轮枝菌 *Verticillium* sp. DSP,用其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 后,毒死蜱的残留量均符合最大残留限量(MRL)标准;Cycon 等<sup>[22]</sup>从土壤中分离获得 3 株二嗪磷降解菌液化沙雷菌 *Serratia liquefaciens*、沙雷杆菌 *Serratia marcescens* 和假单胞菌 *Pseudomonas* sp.,14 d 时 3 株降解菌对 50 mg/L 的二嗪磷的降解率达 80%~92%,且降解过程符合一级动力学模型。

盆栽和小区试验结果均表明,降解菌株 DG-S-01 可有效去除土壤和菜薹中高效氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯和氰戊菊酯的残留。总体而言,DG-S-01 对大田菜薹中 3 种农药的去除效果要比盆栽试验结果偏低,降解半衰期延长,这可能是由于该菌株在自然界中受到温度、光照等环境条件的影响;而在土壤中,DG-S-01 对大田试验中 3 种农药的去除效果比室内试验结果偏高,降解半衰期缩短,可能是由于该菌株能与本地微生物较快适应,协同作用的结果<sup>[21]</sup>。丁海涛等<sup>[18]</sup>报道菌株地衣芽孢杆菌 *Bacillus licheniformis* qw<sub>5</sub> 对温室青菜中氰戊菊酯的降解效果高于大田小区的降解效果。张玲玲等<sup>[19]</sup>报道从土壤中分离获得的菌株藻朊类芽孢杆菌 *Paenibacillus alginolyticus* T1 对土壤中氯氰菊酯的降解效果要明显高于对蔬菜中的效果,而从蔬菜中分离获得的菌株居瘤胃棒杆菌 *Corynebacterium vitarumen* Y3 对蔬菜中残留的氯氰菊酯的降解效果要比对土壤中的降解效果更明显。本研究结果与其基本一致。虽然微生物降解农药受到其自身性质、农药结构以及环境条件(温度、pH、底物浓度和土壤结构等)的影响,但微生物降解或生物转化仍是目

前农药污染环境修复的首选手段<sup>[25]</sup>。当然,应用微生物降解环境和农产品中的残留农药还有许多问题有待进一步解决,比如: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,如何在生产应用中使用降解菌株而不影响农药的药效,以及如何克服温度、pH、光照等外界环境因素对降解菌株的影响,如何评价降解菌株的安全性等问题。

### 参考文献:

- [1] ZHANG L, GAO X, LIANG P. Beta-cypermethrin resistance associated with high carboxylesterase activities in a strain of house fly, *Musca domestica* (Diptera: Muscidae) [J]. *Pestic Biochem Phys* 2007 89: 65 - 72.
- [2] WANG C, CHEN F, ZHANG Q, et al. Chronic toxicity and cytotoxicity of synthetic pyrethroid insecticide *cis*-bifenthrin [J]. *J Environ Sci* 2009 21: 1710 - 1715.
- [3] 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.
- [4] GEORGE N, KALYANASUNDARAM M. Chemistry of synthetic pyrethroid insecticides—some recent advances [J]. *J Sci Ind Res* 1994 53: 933 - 945.
- [5] KATSUDA Y. Development of and future prospects for pyrethroid chemistry [J]. *Pestic Sci* 1999 55: 775 - 782.
- [6] ZHANG C, JIA L, WANG S H, et al. Biodegradation of beta-cypermethrin by two *Serratia* spp. with different cell surface hydrophobicity [J]. *Bioresour Technol* 2010 101: 3423 - 3429.
- [7] WOLANSKY M J, HARRILL J A. Neurobehavioral toxicology of pyrethroid insecticides in adult animals: a critical review [J]. *Neurotoxicol Teratol* 2008 30: 55 - 78.
- [8] 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 Chem Toxicol* 2004 42(5): 697 - 706.
- [9] SONG L, WANG Y B, SUN H, et al. Effects of fenvalerate and cypermethrin on rat sperm motility patterns *in vitro* as measured by computer-assisted sperm analysis [J]. *J Toxicol Env Heal* 2008 71: 325 - 332.
- [10] FEI J, QUA J H, DING X L, et al. Fenvalerate inhibits the growth of primary cultured rat preantral ovarian follicles [J]. *Toxicology* 2010 267: 1 - 6.
- [11] SHUKLA Y, YADAV A, ARORA A. Carcinogenic and cocarcinogenic potential of cypermethrin on mouse skin [J]. *Cancer Lett* 2002 182: 33 - 41.
- [12] ZHONG Guo-hua(钟国华), HE Yue(何玥), LUO Jian-jun(罗建军) et al. 高效氯氰菊酯降解菌株 HG-P-01 培养基筛选及优化 [J]. *Microbiology(微生物学通报)* 2009 36(5): 672 - 677.
- [13] ZHANG Z Y, LIU X J, YU X Y, et al. Pesticide residues in the spring cabbage (*Brassica oleracea* L. var. *capitata*) grown in open field [J]. *Food Control* 2007 18: 723 - 730.
- [14] YU Y L, FANG H, WANG X, 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.
- [15] SINGH B K, WALKER A. Microbial degradation of organophosphorus compounds [J]. *FEMS Microbiol Rev* 2006, 30(3): 428 - 471.
- [16] GUO P, WANG B Z, HANG B J, et al. Pyrethroid-degrading *Sphingobium* sp. JZ-2 and the purification and characterization of a novel pyrethroid hydrolase [J]. *Inter Biodeterior Biodegrad* 2009 63: 1107 - 1112.
- [17] CHEN S H, HU M Y, LIU J J, et al. Biodegradation of beta-cypermethrin and 3-phenoxybenzoic acid by a novel *Ochrobactrum lupini* DG-S-01 [J]. *J Hazard Mater* 2011 187(1-3): 433 - 440.
- [18] DING Hai-tao(丁海涛), LI Shun-peng(李顺鹏), SHEN Biao(沈标) et al. 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]. *Acta Pedologica Sinica(土壤学报)* 2003 40(1): 123 - 129.
- [19] ZHANG Ling-ling(张玲玲), CUI De-jie(崔德杰), HONG Yong-cong(洪永聪). 降解菌对菠菜和土壤中氯氰菊酯残留动态的影响 [J]. *Agrochemicals(农药)* 2009 48(8): 595 - 597.
- [20] 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]. *Anal Bioanal Chem* 2003 376: 502 - 511.
- [21] LIAO Min(廖敏), ZHANG Hai-jun(张海军), MA Ai-li(马爱丽) et al. 两株拟除虫菊酯类农药高效降解菌混合降解性能研究 [J]. *Chin J Pestic Sci(农药学学报)* 2009 11(4): 472 - 479.
- [22] 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.
- [23] State Bureau of Environmental Protection(国家环境保护局). 化学农药环境安全评价试验准则 [R]. Beijing(北京): State Bureau of Environmental Protection(国家环境保护局) 1989.
- [24] SUN Yang(孙扬), YANG Ting(杨挺), HUANG FU Wei-guo(皇甫伟国) et al. 毒死蜱和氰戊菊酯在土壤中的吸附与迁移 [J]. *Chin J Pestic Sci(农药学学报)* 2007 9(4): 397 - 404.
- [25] SINGH B K, WALKER A, DENIS J, et al. Bioremediation potential of fenamiphos and chlorpyrifos degrading isolates: influence of different environmental conditions [J]. *Soil Biol Biochem* 2006, 38: 2682 - 2693.
- [26] CHEN S H, YANG L, HU M Y, 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]. *Appl Microbiol Biotechnol* 2011 90(2): 755 - 767.
- [27] CHEN S H, LAI K P, LI Y N, et al. Biodegradation of deltamethrin and its hydrolysis product 3-phenoxybenzaldehyde by a newly isolated *Streptomyces aureus* strain HP-S-01 [J]. *Appl Microbiol Biotechnol* 2011 90(4): 1471 - 1483.

(责任编辑: 金淑惠)