

微生物降解呋喃丹的研究进展

金文 吴广 姜万奎 杨战功 周义东 闫新 李顺鹏 洪青*

(农业部农业环境微生物重点实验室 南京农业大学生命科学学院 江苏 南京 210095)

摘要: 呋喃丹(2,3-二氢-2,2-二甲基-7-苯并呋喃基甲氨基甲酸酯)是一种曾被广泛应用于农业生产的氨基甲酸酯类杀虫剂。虽然呋喃丹现在是我国的限制使用农药品种,但是它的残留仍然破坏生态环境和威胁人体健康。微生物降解是消除环境中呋喃丹污染的有效手段,但是目前对微生物降解呋喃丹的分子机制还未阐明。本文从微生物菌株资源、降解途径、关键酶和基因等几个方面综合阐述了国内外对微生物降解呋喃丹的最新研究进展,为呋喃丹污染环境的生物修复提供参考。

关键词: 呋喃丹, 降解途径, 研究进展

Advances in microbiological degradation of carbofuran

JIN Wen WU Guang JIANG Wan-Kui YANG Zhan-Gong ZHOU Yi-Dong
YAN Xin LI Shun-Peng HONG Qing*

(Key Laboratory of Agricultural Environmental Microbiology, Ministry of Agriculture, College of Life Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing, Jiangsu 210095, China)

Abstract: Carbofuran, 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranol N-methylcarbamate, is a carbamate pesticide which has been used widely in agricultural production. Although the use of carbofuran is restricted now in China, its residues are still destroying the ecological environment and threatening the human health. Microbial degradation is an effective measure to eliminate the environment pollution of carbofuran, but the molecular mechanism of microbial degradation of carbofuran has not been clarified. The latest research progress on the degradation of carbofuran at home and abroad are reviewed from the aspects of microorganism resource, degradation pathway, key enzymes and genes, to provide reference for bioremediation of carbofuran-contaminated environments.

Keywords: Carbofuran, Degradation pathway, Research progress

Foundation item: Jiangsu Agriculture Science and Technology Innovation Fund (No. CX(15)1004); National Natural Science Foundation of China (No. 31670112, 31370155)

*Corresponding author: E-mail: hongqing@njau.edu.cn

Received: December 06, 2016; **Accepted:** March 14, 2017; **Published online** (www.cnki.net): March 16, 2017

基金项目: 江苏省农业科技自主创新引导资金项目[No. CX(15)1004]; 国家自然科学基金项目(No. 31670112, 31370155)

*通讯作者: E-mail: hongqing@njau.edu.cn

收稿日期: 2016-12-06; **接受日期:** 2017-03-14; **优先数字出版日期**(www.cnki.net): 2017-03-16

1 呋喃丹污染的现状与危害

呋喃丹又名克百威(2,3-二氢-2,2-二甲基-7-苯并呋喃基甲氨基甲酸酯),是一种广谱、高效、高毒性的氨基甲酸酯类杀虫剂,可用于多种作物防治土壤中及地上部的 300 多种害虫和线虫,美国在 1995 年的用量就达到了 2 000 多 t^[1]。我国自 1979 年开始从美国 FMC 公司引进呋喃丹以来,一直广泛使用至 20 世纪末。在九十年代中期的年使用量达到了万吨以上。呋喃丹在中性和偏酸性的环境中比较稳定,残留期很长,在 pH 5.0 时,它的半衰期长达十年以上^[2]。因此由呋喃丹残留所带来的环境和生态问题也逐渐引起人们的关注。一方面呋喃丹的毒性高,它不仅是乙酰胆碱酯酶(哺乳动物神经中枢系统信号传输中的一种重要的酶)的抑制剂^[3],而且它还是一种内分泌干扰物^[4]。另一方面呋喃丹的水溶性大和迁移性较强,容易进入地下水^[5],从而对非靶标生物和人类造成严重的危险^[6-12]。因此,1997 年美国环保署便把呋喃丹列为禁用农药,但是由于其高效的杀虫效果,许多发展中国家仍在继续使用。中国农业部公告第 199 号(2002-06-05)把呋喃丹列为限制使用农药,禁止其在蔬菜、果树、茶叶和中草药材上使用,而在其它作物上还在继续使用^[13]。由于呋喃丹水溶性大、内吸性强,因此,植物和水生生物都可以从环境中摄取呋喃丹残留物^[14-18]。2014 年,秦静等在中药材茯苓中也检测到呋喃丹残留^[19]。

微生物修复技术操作简单、成本低,无二次污染、处理效果好,是一种高效、经济和生态可承受的环保技术^[20-22]。关于呋喃丹微生物降解和污染环境生物修复的研究越来越多。微生物降解在去除环境中呋喃丹方面存在潜在优势^[23-28]。本文主要介绍了近年来国内外对呋喃丹的微生物降解方面取得的进展,从而为呋喃丹微生物降解和污染环境的生物修复的研究提供借鉴。

2 降解呋喃丹的微生物

到目前为止,国内外研究者已从不同环境中分离到多株能够降解呋喃丹的细菌。它们在分类学上隶属于不同的种属(表 1)。这些菌株对呋喃丹的降解

特性也不相同。1986 年, Karns 等分离到呋喃丹降解菌 *Achromobacter* sp. VW111, 能将 200 mg/L 的呋喃丹在 42 h 内降解 99%^[29]。1988 年, Chaudhry 分离了一株能矿化呋喃丹的菌株 *Pseudomonas* sp. 50432, 该菌降解速率非常快, 能在 21 h 内降解 1 000 mg/L 的呋喃丹^[30]。2003 年刘宪华等分离到一株 *Pseudomonas* sp. AE3L3 菌株, 该菌能以呋喃丹为唯一碳源和能源生长, 对于 100 mg/L 呋喃丹, 在 120 h 内降解率可以达到 96.2%^[31]。2008 年, Peng 等分离到一株能把呋喃丹降解为呋喃酚的菌株 *Paracoccus* sp. YM3, 6 d 可降解 50 mg/L 的呋喃丹^[43]。2014 年, Nguyen 等报道了一株能以呋喃丹为唯一碳、氮源生长的菌株 *Novosphingobium* sp. KN65.2, 对于 200 mg/L 呋喃丹, 24 h 内可降解 40%^[40]。2016 年 Rousidou 等分离到 4 株呋喃丹降解菌, 它们都属于 *Pseudomonas* 属, 其中菌株 OXA20 能在 7 d 内完全降解 200 mg/L 的呋喃丹^[32]。近年本课题组也分离到几株呋喃丹降解菌株, 2004 年, 武俊等分离到一株矿化呋喃丹的菌株 *Sphingomonas* sp. CDS-1, 它在 14 h 内便可降解 100 mg/L 的呋喃丹^[35]。2005 年, 徐剑宏等分离到一株呋喃丹降解菌 *Sphingomonas* sp. CFDS-1, 该菌能在 48 h 内完全降解 100 mg/L 的呋喃丹^[36]。2007 年, Yan 等分离到一株呋喃丹高效降解菌 *Novosphingobium* sp. FND-3, 该菌能够在 4 h 内完全降解 100 mg/L 呋喃丹^[41]。

3 呋喃丹微生物降解途径的研究

到目前为止, 完整的呋喃丹代谢途径还未被阐明。在已经报道的呋喃丹降解菌株中, 研究者以分析菌株降解呋喃丹的中间代谢产物的结构为基础推导出部分代谢途径。2014 年, Nguyen 等对菌株 KN65.2 降解呋喃丹的途径进行了较详细的研究^[40]。图 1 是以该菌的降解途径为主线, 同时综合了其它菌株中已经出现的可能途径^[43-46]。

从图 1 中可以看出, 从呋喃丹(Carbofuran)转化为呋喃酚(Carbofuran phenol)的起始降解步骤存在于目前发现的所有呋喃丹降解菌株中, 它由呋喃丹水解酶催化。呋喃酚转化为 3-叔丁醇基邻苯二醌

表 1 目前国内外从各种环境中分离得到的呋喃丹降解菌
Table 1 The reported carbofuran-degrading microorganisms

属 Genera	呋喃丹降解菌株 Carbofuran-degrading strains	来源 Source	参考文献 References
无色(杆)菌属 <i>Achromobacter</i>	VW111	U.S.A (Carbofuran-contaminated sludge)	[29]
产黄菌属 <i>Flavobacterium</i>	50077, 50085	Florida (Soil with repeated exposure to carbofuran)	[30]
产黄菌属 <i>Flavobacterium</i>	50117	Florida (Soil with unknown exposure to carbofuran in the past)	[30]
假单胞菌属 <i>Pseudomonas</i>	50432	Florida (Soil at abandoned pesticide waste disposal site)	[30]
假单胞菌属 <i>Pseudomonas</i>	50083	Florida (Soil with repeated exposure to carbofuran)	[30]
假单胞菌属 <i>Pseudomonas</i>	AEBL3	Hebei, China (Soil with long-term exposure to carbofuran)	[31]
假单胞菌属 <i>Pseudomonas</i>	OXA17, OXA18, OXA20, OXA25	Greece (Soil of a commercial banana plantation)	[32]
假单胞菌属 <i>Pseudomonas</i>	CRL-OK	Oklahoma City (Sewage sludge)	[33]
假单胞菌属 <i>Pseudomonas</i>	NJ-101	India (Agricultural soil)	[34]
鞘氨醇单胞菌属 <i>Sphingomonas</i>	CDS-1	Jiangsu, China (Activated sludge)	[35]
鞘氨醇单胞菌属 <i>Sphingomonas</i>	CFDS-1	Jiangsu, China (Soil with long-term exposure to carbofuran)	[36]
鞘氨醇单胞菌属 <i>Sphingomonas</i>	CF06	Washington, USA (Soil with exposure to carbofuran at least 3 years)	[37]
鞘氨醇单胞菌属 <i>Sphingomonas</i>	TA, CD	Hasting, USA (Soil with four consecutive annual applications of carbofuran)	[38]
鞘氨醇单胞菌属 <i>Sphingomonas</i>	SB5	Korea (Agricultural soil with exposure to carbofuran for at least 5 years)	[39]
新鞘脂菌属 <i>Novosphingobium</i>	KN65.2	Vietnam (Soil with long-term exposure to carbofuran)	[40]
新鞘脂菌属 <i>Novosphingobium</i>	FND-3	Jiangsu, China (Carbofuran-contaminated sludge)	[41]
金黄杆菌属 <i>Chrysobacterium</i>	UK1, GR7	UK, Greek (Soil in a field)	[42]
地杆菌属 <i>Pedobacter</i>	UK6, GR6	UK, Greek (Soil in a field)	[42]
屈挠杆菌属 <i>Flexibacter</i>	GR8	Greek (Soil in a field)	[42]
葡萄球菌属 <i>Staphylococcus</i>	UK5, UK10	UK (Soil in a field)	[42]
副球菌属 <i>Paracoccus</i>	YM3	Shandong, China (Carbofuran-contaminated sludge)	[43]

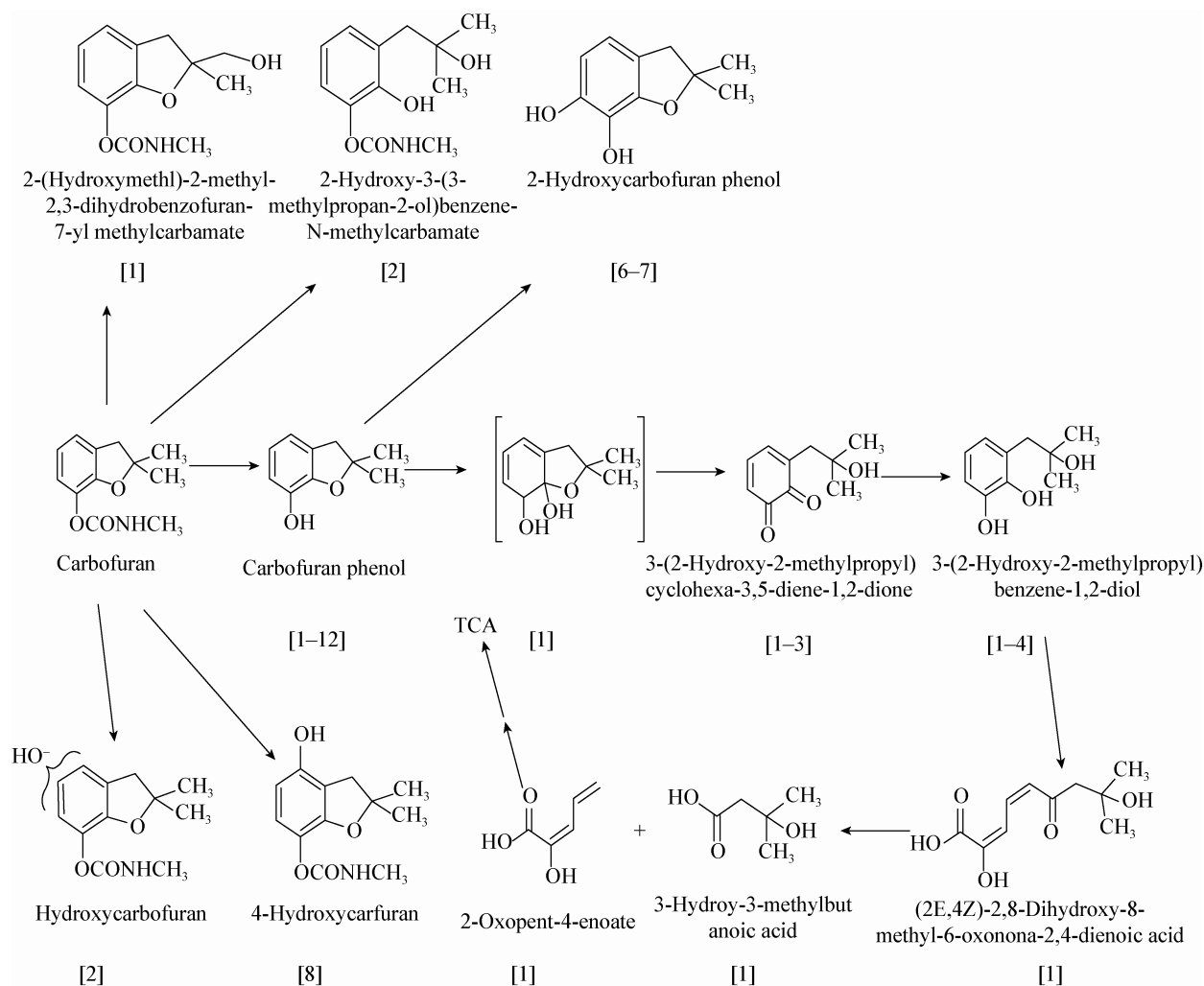


图1 基于中间代谢产物结构分析推测的呋喃丹降解途径

Figure 1 The putative carbofuran degradation pathway based on the structure analysis of the intermediate metabolites

注：化合物下方方框中的数字表示这个化合物出现在这些菌株降解呋喃丹的过程中：[1]：新鞘脂菌 KN65.2^[40]；[2]：新鞘脂菌 FND-3^[41]；[3]：鞘氨醇单胞菌 CDS-1^[35]；[4]：鞘氨醇单胞菌 SB5^[39]；[5]：鞘氨醇单胞菌 CF06^[37]；[6]：鞘氨醇单胞菌 TA^[38]；[7]：鞘氨醇单胞菌 CD^[38]；[8]：假单胞菌 50432^[30]；[9]：假单胞菌 CRL-OK^[33]；[10]：无色杆菌 VW111^[29]；[11]：副球菌 YM3^[43]；[12]：假单胞菌 AEBL3^[31]。

Note: The numbers in the [] below the compound show that this compound is to be in the process of degrading carbofuran: [1]: *Novosphingobium* sp. KN65.2^[40], [2]: *Novosphingobium* sp. FND-3^[41], [3]: *Sphingomonas* sp. CDS-1^[35], [4]: *Sphingomonas* sp. SB5^[39], [5]: *Sphingomonas* sp. CF06^[37], [6]: *Sphingomonas* sp. TA^[38], [7]: *Sphingomonas* sp. CD^[38], [8]: *Pseudomonas* sp. 50432^[30], [9]: *Pseudomonas* sp. CRL-OK^[33], [10]: *Achromobacter* sp. VW111^[29], [11]: *Paracoccus* sp. YM3^[43], [12]: *Pseudomonas* sp. AEBL3^[31].

[3-(2-Hydroxy-2-methylpropyl)cyclohexa-3,5-diene-1,2-dione]再转化为 3-叔丁醇基邻苯二酚[3-(2-Hydroxy-2-methylpropyl)benzene-1,2-diol]的步骤同时存在于菌株 KN65.2^[40]、菌株 CDS-1^[35]和菌株 FND-3^[41]中。我们把这三个产物构成的连续步骤称为典型呋喃丹降解途径的上游途径，把从 3-叔丁醇基邻苯二酚向下的途径称为下游途径。因为 3-叔丁醇基邻苯二

酚的结构类似于邻苯二酚，只是在侧链上多了取代基团，它的开环机制可能类似于邻苯二酚，而邻苯二酚的降解途径在大多数能够代谢芳香族化合物的菌株中存在。但目前关于从 3-叔丁醇基邻苯二酚向下的途径只在菌株 KN65.2^[40]中报道过。3-叔丁醇基邻苯二酚开环生成的(2E,4Z)-2,8-二羟基-8-甲基-6-羧基-2,4-二烯酸[(2E,4Z)-2,8-Dihydroxy-8-methyl-

6-oxonona-2,4-dienoic acid]被降解生成 2-氧戊-4-烯酸 (2-Oxopent-4-enoate) 和 3-羟基-3-甲基丁酸 (3-Hydroxy-3-methyl butanoic acid)。这两种简单的化合物再进一步被降解, 最终进入 TCA 循环。此外, 呋喃丹的起始降解步骤也存在多样性, 除了在所有菌株中都存在的从呋喃丹到呋喃酚步骤外, 在菌株 KN65.2^[40]中, 呋喃丹呋喃环上的侧链还可以通过羟基化生成 2-(羟甲基)-2-甲基-2,3-二氢苯并呋喃-7-氨基甲酸酯类[2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-2,3-dihydrobenzofuran-7-ylmethylcarbamate]; 在 FND-3^[41]菌株中还存在呋喃丹的苯环被羟基化生成羟基呋喃丹(Hydroxycarbofuran), 以及呋喃丹呋喃环开环生成 2-羟基-3-(3-甲基丙烷-2-苯-醇)氨基甲酸酯[2-Hydroxy-3-(3-methylpropan-2-ol)benzene-N-methylcarbamate]的起始降解步骤; 在菌株 50432^[30]中还存在呋喃丹苯环被羟化生成 4-羟基呋喃丹(4-Hydroxycarbofuran)的过程。

4 呋喃丹微生物降解相关酶的研究

对呋喃丹降解相关酶的报道集中在催化呋喃丹降解第一步的酶, 它负责将呋喃丹水解为呋喃酚。1989年, Tomasek 等从 *Achromobacter* sp. VW111 克隆到了氨基甲酸酯降解基因(*mcd*), 由于该基因在大肠杆菌中表达很差, 因此只是把它在 *Pseudomonas putita* 中进行异源表达并初步纯化了该基因编码的呋喃丹水解酶, 单体分子量大于 70 kD^[47]。1991年, Mulbry 等分离纯化了菌株 *Pseudomonas* sp. strain CRL-OK 中的氨基甲酸酯水解酶, 它是分子量大约为 187 kD 的同源二聚体, 单体大小约为 85 kD。它能水解包括呋喃丹在内的几种氨基甲酸酯类农药^[33]。2002年 Chaudhry 等从 *Pseudomonas* sp. 50432 菌株中分离纯化了能水解氨基甲酸酯键的水解酶, 它是一个分子量为 88 kD 的单体酶, 它的最适反应 pH 和温度分别为 8.5 和 37 °C, 该酶能水解呋喃丹、西维因等多种氨基甲酸酯类农药^[48]。2004年, 刘宪华等从 *Pseudomonas* sp. AEBL3 中纯化了呋喃丹水解酶, 它的大小约为 85 kD, 最适反应 pH 和温度分别为 6.5 和 40 °C^[49]。总体来看, 已报道的呋喃丹

水解酶虽然不多, 但是它们都具有分子量较大这一特点。

5 呋喃丹微生物降解相关基因的研究

在呋喃丹降解相关基因方面的研究进展一直不大, 仅有 Tomasek 等早在 1989 年从 *Achromobacter* sp. VW111 中克隆到一个完整的氨基甲酸酯降解酶基因(*mcd*) (GenBank 登录号 AF160188)。该基因大小为 1 986 bp, 位于质粒 pPDL11 上^[47], 它编码的酶负责呋喃丹降解的起始步骤, 即将呋喃丹水解为呋喃酚。1995 年, Parekh 分离出 55 株能够水解呋喃丹生成呋喃酚的菌株, 通过 Southern 杂交发现其中有 22 株菌含有与 *mcd* 序列相似性较高的序列, 而这些序列一般存在于 100 多 kb 的质粒上^[50]。2003 年, Desaint 等还报道了 *mcd* 基因的水平转移现象^[51]。由于 *mcd* 基因在大肠杆菌中的异源表达效果很差, Naqvi 等在 2009 年优化了该基因的密码子并合成了新的基因, 最终实现了在大肠杆菌中的表达^[52]。2016 年 Gong 等将 *mcd* 基因插入到 KT2440 的染色体上进行转录表达, 构建了能降解呋喃丹的工程菌株^[53]。最近在呋喃丹降解相关基因研究方面有了一些突破。2014 年, Nguyen 等^[40]根据菌株 KN65.2 基因组草图, 通过转座子插入突变, 转录组和蛋白组的研究方法, 同时结合呋喃丹的降解途径(图 1), 预测了一个和呋喃丹降解相关的基因簇 *cfdABCDEFGH* 以及 *cftA*、*cfDI* 两个基因, 并对其中几个基因进行了功能推测, 其中 *cfDC* 可能编码单加氧酶, 负责将呋喃酚转化为 3-叔丁醇基邻苯二醌; *cfDE* 可能编码双加氧酶, 负责对 3-叔丁醇基邻苯二醌进行开环, *cfDA* 是一个调控基因, 编码调控蛋白。*cftA* 编码一个底物运输相关蛋白, 但是这些基因的功能还未被鉴定。

6 呋喃丹污染环境的微生物修复研究

研究者在呋喃丹污染环境的微生物修复方面也进行了积极的研究与尝试。张明星等^[24]用菌株 *Sphingomonas* sp. CDS-1 对呋喃丹污染土壤进行了原位生物修复, 对于呋喃丹土壤残留量达

11.74 mg/kg 的实验区, 以 667 m² 土壤 6 kg CDS-1 发酵液使用量进行处理, 7 d 农药降解率可达 98.1%。冯炘等^[54]利用假单胞菌 AEBL3 在实验室模拟条件下对受呋喃丹污染的土壤进行了微生物修复。在含 50 mg/Kg 呋喃丹的土壤表层施原菌液时, 由于 AEBL3 在土壤中有一定的移动性, 因此对 1–7 cm 深的土层中的呋喃丹污染都有较好的降解效果, 降解率达 96.4%。Duquenne 等^[55]也研究了不同的接种量、接种方式和营养物质对修复土壤中呋喃丹污染的影响。以上这些模拟微生物修复的研究都取得了很好的效应, 对菌剂田间的大规模应用奠定了基础。

7 存在的问题及展望

虽然呋喃丹是我国的限制使用农药, 但是它的残留和危害依然存在。在一些发展中国家, 呋喃丹仍在继续使用, 对环境造成的污染和危害仍在继续。微生物降解是消除环境中呋喃丹残留的主要因素, 通过微生物降解的方法来解决农药残留的问题已成为主要趋势。但是, 现有的呋喃丹降解菌株资源依然有限, 能矿化呋喃丹的菌株更少, 远不能满足相关研究及污染环境修复的需要, 而且已有的生物修复方面的研究仍主要局限于实验室模拟条件下, 田间大规模修复很少, 缺乏修复用菌剂产品和相应的操作规程。

此外, 国内外对微生物降解呋喃丹的机理研究还很不充分。目前主要集中在将呋喃丹转变为呋喃酚的起始降解步骤及其相关的水解酶基因上, 而呋喃酚进一步被降解的途径及其相关基因仍不清楚。这对指导呋喃丹污染环境的修复存在很大的局限性。因此还需要环境微生物研究者们继续努力, 分离更多高效稳定的呋喃丹降解菌, 清晰完整的阐明微生物降解呋喃丹的途径及相关的酶和基因; 同时通过基因工程的手段构建更多高效可用的呋喃丹降解工程菌; 最终, 将这些菌株应用到呋喃丹污染的环境中去, 有效地解决环境中呋喃丹残留的问题。

参考文献

- [1] Gianessi LP, Anderson JE. Pesticide use in U.S. crop production: National summary report[Z]. National Center for Food & Agricultural Policy, 1995
- [2] Chapan RA, Cole CM. Observation on the influence of water and soil pH on the persistence of insecticides[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 1982, 17(5): 487-504
- [3] Chapalamadugu S, Chaudhry GR. Microbiological and biotechnological aspects of metabolism of carbamates and organophosphates[J]. Critical Reviews in Biotechnology, 1992, 12(5/6): 357-389
- [4] Goad RT, Goad JT, Atieh BH, et al. Carbofuran-induced endocrine disruption in adult male rats[J]. Toxicology Mechanisms and Methods, 2004, 14(4): 233-239
- [5] Sukop M, Cogger CG. Adsorption of carbofuran, metalaxyl, and simazine: Koc evaluation and relation to soil transport[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 1992, 27(5): 565-590
- [6] Wang QQ, Lemley AT. Competitive degradation and detoxification of carbamate insecticides by membrane anodic fenton treatment[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(18): 5382-5390
- [7] Sun CH, He ZG, Jin ZJ. Treatment of duck carbofuran poisoning[J]. Technical Advisor for Animal Husbandry, 2005(9): 28-29 (in Chinese)
孙长海, 何振国, 靳兆江. 樱桃谷鸭发生呋喃丹中毒的救治[J]. 养殖技术顾问, 2005(9): 28-29
- [8] Zhang XF, Tsang AM, Okino MS, et al. A physiologically based pharmacokinetic/pharmacodynamic model for carbofuran in sprague-dawley rats using the exposure-related dose estimating model[J]. Toxicological Sciences, 2007, 100(2): 345-359
- [9] Sancewicz-Pach K, Groszek B, Pach D, et al. Acute pesticides poisonings in pregnant women[J]. Przegląd Lekarski, 1997, 54(10): 741-744
- [10] Baban NK, Nunley DL, Borges AS Jr, et al. Human sequelae of severe carbamate poisoning[J]. Tennessee Medicine: Journal of the Tennessee Medical Association, 1998, 91(3): 103-106
- [11] Yang GL, Yang S, Zhang F. Medical Journal of Chinese People's Health, 2007, 19(22): 929 (in Chinese)
杨国林, 杨苏, 张芳. 急性呋喃丹农药中毒 6 例临床分析[J]. 中国民康医学, 2007, 19(22): 929
- [12] Zhang XC, Shi Y, Yu H. Analysis of 43 cases of carbofuran poisoning[J]. China Journal of Emergency Resuscitation and Disaster Medicine, 2008, 3(2): 115-116 (in Chinese)
张星灿, 时颖, 于虹. 急性克百威中毒 43 例分析[J]. 中国急救复苏与灾害医学杂志, 2008, 3(2): 115-116
- [13] Announcement No. 199th of the Ministry of agriculture of People's Republic of China[R]. Pesticide Registration Public Announcement, 2002(6) (in Chinese)
中华人民共和国农业部公告第 199 号[R]. 农药登记公告, 2002(6)
- [14] Li SJ, Deng B, Li QH, et al. Study on the present situation of pesticide residues in different ruminant feed[J]. Chinese Feed, 2012(17): 41-42 (in Chinese)

- 李世俊, 邓斌, 李绮华, 等. 不同奶牛饲料中农药残留现状研究[J]. 中国饲料, 2012(17): 41-42
- [15] Liu QR, Huang L, Li YL, et al. Rice-field aquatic product safety investigation and analysis of pesticide residual[J]. Chinese Fishery Quality and Standards, 2013, 3(3): 8-13 (in Chinese)
刘巧荣, 黄磊, 黎玉林, 等. 稻田养殖水产品农残安全性调查与分析[J]. 中国渔业质量与标准, 2013, 3(3): 8-13
- [16] Campbell S, David MD, Woodward LA, et al. Persistence of carbofuran in marine sand and water[J]. Chemosphere, 2004, 54(8): 1155-1161
- [17] Cao RL, Jia XK, Huang YC, et al. Effects of carbofuran and carbendazim added in soils on growth of Chinese Cabbage (*Brassica Pekinensis*)[J]. Journal of Agro-Environmental Science, 2003, 22(1): 93-96 (in Chinese)
曹仁林, 贾晓葵, 黄永春, 等. 土壤添加不同浓度的呋喃丹 多菌灵对小白菜生长与残留的影响[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(1): 93-96
- [18] Safi JM, Abou-Foul NS, el-Nahhal YZ, et al. Monitoring of pesticide residues on cucumber, tomatoes and strawberries in Gaza Governorates, Palestine[J]. Nahrung, 2002, 46(1): 34-39
- [19] Qin J, Xiao B, Li N, et al. Content determination of furadan in traditional Chinese medicine poria cocos[J]. Research and Practice on Chinese Medicines, 2014(2): 58-59 (in Chinese)
秦静, 肖波, 李娜, 等. 中药材茯苓中呋喃丹含量的测定研究[J]. 现代中药研究与实践, 2014(2): 58-59
- [20] Teng Y, Luo YM, Li ZG. Principles and techniques of microbial remediation of polluted soils[J]. Soils, 2007, 39(4): 497-502 (in Chinese)
滕应, 骆永明, 李振高. 污染土壤的微生物修复原理与技术进展[J]. 土壤, 2007, 39(4): 497-502
- [21] Tao XQ, Dang Z, Lu GN, et al. Biodegradation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in soil: a review[J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 2003, 22(4): 356-360 (in Chinese)
陶雪琴, 党志, 卢桂宁, 等. 污染土壤中多环芳烃的微生物降解及其机理研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(4): 356-360
- [22] Wen XL, Yang YN. Application and prospect of biological remediation technology in organic contaminated soils[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(7): 62-67 (in Chinese)
温小乐, 杨燕娜. 有机污染土壤的生物修复实践及其发展前景[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(7): 62-67
- [23] Wang ZS, Li SP. Study on microbial degradation of synthetic pyrethroid insecticides[J]. Soils, 2005, 37(6): 577-580 (in Chinese)
王兆守, 李顺鹏. 拟除虫菊酯类农药微生物降解研究进展[J]. 土壤, 2005, 37(6): 577-580
- [24] Zhang MX, Hong Q, He J, et al. In-situ bioremediation of carbonfuran and HCH contaminated soil using degrading bacteria BHC-A and CDS-1[J]. Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(4): 693-696 (in Chinese)
张明星, 洪青, 何健, 等. BHC-A 与 CDS-1 降解菌对六六六、呋喃丹污染土壤的原位生物修复[J]. 土壤学报, 2006, 43(4): 693-696
- [25] Dai QH, Zhang RF, Jiang JD, et al. Isolation, identification and characterization of triazophos degrading bacterium mp-4[J]. Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(1): 111-115 (in Chinese)
戴青华, 张瑞福, 蒋建东, 等. 一株三唑磷降解菌 mp-4 的分离鉴定及降解特性的研究[J]. 土壤学报, 2005, 42(1): 111-115
- [26] Wu YC, Luo YM, Teng Y, et al. Aromatic hydrocarbons degraders in oil-contaminated soils and cloning of catechol 2,3-dioxygenase gene[J]. Soils, 2006, 38(5): 640-644 (in Chinese)
吴宇澄, 骆永明, 滕应, 等. 石油污染土壤中芳烃降解菌及邻苯二酚 2,3-双加氧酶的克隆[J]. 土壤, 2006, 38(5): 640-644
- [27] Liu WX, Luo YM, Teng Y, et al. Advances in bioremediation of petroleum contaminated soil[J]. Soils, 2006, 38(5): 634-639 (in Chinese)
刘五星, 骆永明, 滕应, 等. 石油污染土壤的生物修复研究进展[J]. 土壤, 2006, 38(5): 634-639
- [28] Zhang XH, Zhang GS, Zhang ZH, et al. Isolation and characterization of a dichlorovs-degrading strain DDV-1 of *Ochrobactrum* sp.[J]. Pedosphere, 2006, 16(1): 64-71
- [29] Karns JS, Mulbry WW, Nelson JO, et al. Metabolism of carbofuran by a pure bacterial culture[J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 1986, 25(2): 211-217
- [30] Chaudhry GR, Ali AN. Bacterial metabolism of carbofuran[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1988, 54(6): 1414-1419
- [31] Liu XH, Song WH, Dai SG. Study on screening and characteristics of superior strain AEBL3 for degrading carbamate pesticides[J]. Shanghai Environmental Science, 2003, 22(11): 743-745 (in Chinese)
刘宪华, 宋文华, 戴树桂. 呋喃丹降解菌 AEBL3 的筛选及特性研究[J]. 上海环境科学, 2003, 22(11): 743-745
- [32] Rousidou K, Chanika E, Georgiadou D, et al. Isolation of oxamyl-degrading bacteria and identification of *cehA* as a novel oxamyl hydrolase gene[J]. Frontiers in Microbiology, 2016, 7: 616
- [33] Mulbry WW, Eaton RW. Purification and characterization of the N-methylcarbamate hydrolase from *Pseudomonas* sp. strain CRL-OK[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1991, 57(12): 3679-3682
- [34] Bano N, Musarrat J. Characterization of a novel carbofuran degrading *Pseudomonas* sp. with collateral biocontrol and plant growth promoting potential[J]. FEMS Microbiology Letters, 2004, 231(1): 13-17
- [35] Wu J, Xu JH, Hong Q, et al. Isolation of a carbofuran degrading bacterium (CDS-1) and its characterization[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2004, 24(2): 338-342 (in Chinese)
武俊, 徐剑宏, 洪青, 等. 一株呋喃丹降解菌(CDS-1)的分离和性状研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(2): 338-342
- [36] Xu JH, Hong Q, Wang T, et al. Screening of mutants of carbofuran degrading bacterium CFDS-1 by transposon tagging[J]. Microbiology China, 2005, 32(2): 34-38 (in Chinese)
徐剑宏, 洪青, 汪婷, 等. 转座子标签法突变呋喃丹降解菌

- CFDS-1[J]. 微生物学通报, 2005, 32(2): 34-38
- [37] Feng XH, Ou LT, Ogram A. Plasmid-mediated mineralization of carbofuran by *Sphingomonas* sp. strain CF06[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1997, 63(4): 1332-1337
- [38] Ogram AV, Duan YP, Trabue SL, et al. Carbofuran degradation mediated by three related plasmid systems[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2000, 32(3): 197-203
- [39] Kim IS, Ryu JY, Shim JH, et al. *Sphingomonas* sp. strain SB5 degrades carbofuran to a new metabolite by hydrolysis at the furanyl ring[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(8): 2309-2314
- [40] Nguyen TPO, Helbling DE, Bers K, et al. Genetic and metabolic analysis of the carbofuran catabolic pathway in *Novosphingobium* sp. KN65.2[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2014, 98(19): 8235-8252
- [41] Yan QX, Hong Q, Han P, et al. Isolation and characterization of a carbofuran-degrading strain *Novosphingobium* sp. FND-3[J]. FEMS Microbiology Letters, 2007, 271(2): 207-213
- [42] Karpouzias DG, Morgan JAW, Walker A. Isolation and characterization of 23 carbofuran-degrading bacteria from soils from distant geographical areas[J]. Letters in Applied Microbiology, 2000, 31(5): 353-358
- [43] Peng X, Zhang JS, Yan YC, et al. Biodegradation of insecticide carbofuran by *Paracoccus* sp. YM3[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2008, 43(7): 588-594
- [44] Chaudhry GR, Mateen A, Kaskar B, et al. Induction of carbofuran oxidation to 4-hydroxycarbofuran by *Pseudomonas* sp. 50432[J]. FEMS Microbiology Letters, 2002, 214(2): 171-176
- [45] Park MR, Lee S, Han TH, et al. A new intermediate in the degradation of carbofuran by *Sphingomonas* sp. strain SB5[J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2006, 16(8): 1306-1310
- [46] Wu J, Hong Q, Chen YN, et al. Analysis of the degrading products of carbofuran by *Sphingomonas* sp. with GC/MS and GC/FTIR[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(9): 1716-1719
- [47] Tomasek PH, Karns JS. Cloning of a carbofuran hydrolase gene from *Achromobacter* sp. Strain WM111 and its expression in gram-negative bacteria[J]. Journal of Bacteriology, 1989, 171(7): 4038-4044
- [48] Chaudhry GR, Mateen A, Kaskar B, et al. Purification and biochemical characterization of the carbamate hydrolase from *Pseudomonas* sp. 50432[J]. Biotechnology and Applied Biochemistry, 2002, 36(1): 63-70
- [49] Liu XH, Song WH, Dai SG. Purification and characterization of carbofuran hydrolase[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 2004, 38(5): 834-837 (in Chinese)
刘宪华, 宋文华, 戴树桂. 呋喃丹水解酶的分离纯化及性质[J]. 上海交通大学学报, 2004, 38(5): 834-837
- [50] Parekh NR, Hartmann A, Charnay MP, et al. Diversity of carbofuran-degrading soil bacteria and detection of plasmid-encoded sequences homologous to the *mcd* gene[J]. FEMS Microbiology Ecology, 1995, 17(3): 149-160
- [51] Desaint S, Arrault S, Siblot S, et al. Genetic transfer of the *mcd* gene in soil[J]. Journal of Applied Microbiology, 2003, 95(1): 102-108
- [52] Naqvi T, Cheesman MJ, Williams MR, et al. Heterologous expression of the methyl carbamate-degrading hydrolase MCD[J]. Journal of Biotechnology, 2009, 144(2): 89-95
- [53] Gong T, Liu RH, Che Y, et al. Engineering *Pseudomonas putida* KT2440 for simultaneous degradation of carbofuran and chlorpyrifos[J]. Microbial Biotechnology, 2016, 9(6): 792-800
- [54] Feng X, Liu XH, Dai SG. Characterization of superior strain AEBL3 of degrading carbamate pesticides[J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2003, 16(6): 144-146 (in Chinese)
冯焱, 刘宪华, 戴树桂. 假单胞菌 AEBL3 对土壤中呋喃丹的生物降解[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(6): 144-146
- [55] Duquenne P, Parekh NR, Catroux G, et al. Effect of inoculant density, formulation, dispersion and soil nutrient amendment on the removal of carbofuran residues from contaminated soil[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1996, 28(12): 1805-1811