

微生物学报 *Acta Microbiologica Sinica*
55 (9) :1081 – 1088; 4 September 2015
ISSN 0001 – 6209; CN 11 – 1995/Q
http://journals.im.ac.cn/actamicrocn
doi:10.13343/j.cnki.wsxb.20140566

微生物降解 3-苯氧基苯甲酸的研究进展

邓维琴¹, 刘书亮^{1*}, 姚开²

¹ 四川农业大学食品学院, 四川 雅安 625014

² 四川大学轻纺与食品学院, 四川 成都 610065

摘要: 3-苯氧基苯甲酸 (3-phenoxybenzoic acid, 3-PBA) 作为大多数拟除虫菊酯类农药的降解产物之一, 在自然环境中难以降解, 具有雌激素毒性, 严重威胁到食品安全及人体健康。微生物对拟除虫菊酯及其中间产物 (3-PBA) 的降解已成为近年来的研究热点。本文从降解 3-PBA 的微生物种类、降解酶及降解基因、降解途径等方面进行了综述, 对 3-PBA 生物降解机理、3-PBA 降解酶基因工程菌构建的研究方向进行了展望, 以期对微生物降解 3-PBA 的研究提供参考。

关键词: 3-苯氧基苯甲酸 (3-PBA), 微生物, 降解

中图分类号: X172 **文章编号:** 0001-6209 (2015) 09-1081-08

3-苯氧基苯甲酸 (3-phenoxybenzoic acid, 3-PBA) 是大多数拟除虫菊酯类农药降解的主要中间产物之一^[1]。3-PBA 不仅是对真菌具有较大毒性的潜在环境污染物, 也是一种雌激素类物质, 具有一定的生殖毒性^[2]。与拟除虫菊酯类农药相比, 3-PBA 结构更为稳定, 自然条件下难以降解, 其半衰期远超过拟除虫菊酯类农药^[3]。20 世纪 80 年代, 随着高毒品种农药被禁用, 拟除虫菊酯类农药以其低毒、触杀作用强等特点被广泛应用, 因此其中间产物——3-PBA 也越来越多的残留于土壤^[4]和农畜产品^[5]中, 在人体尿液中被检出残留的 3-PBA 达 0.30 – 26.10 $\mu\text{g}/\text{L}$ ^[6]。3-PBA 在造成农产品二次污染^[7]的同时, 也导致拟除虫菊酯类农药生物矿化作用受阻, 从而阻断了该类农药彻底转化为无毒小分子物质的生物降解途径^[8], 间接地使农产品或食品中农药残留问题更加严峻, 严重制约了我国现代农业的可持

续发展。3-PBA 的降解是消除拟除虫菊酯农药污染的关键^[9], 如何降低或消除环境和农产品中 3-PBA 的污染, 已受到广泛关注, 而生物及其酶降解被认为是治理农药污染环境和减少或消除农产品中农药残留的有效途径^[10]。

3-PBA 降解菌的筛选是研究微生物降解 3-PBA 的关键, 目前国内外有较多筛选 3-PBA 降解菌的研究。针对所筛选菌株的产酶情况及相关酶对 3-PBA 作用的机理、酶的特性、菌株降解 3-PBA 的途径等方面有一些报道, 但还不全面。对 3-PBA 生物降解机理及 3-PBA 降解酶基因工程菌构建等方面的研究较少。为了探明微生物降解 3-PBA 的机制, 为拟除虫菊酯类农药的生物降解提供参考, 开展 3-PBA 生物降解的机理、3-PBA 降解酶的特性、3-PBA 降解酶基因工程菌构建的研究具有重要的理论和现实意义。本文聚焦了微生物降解 3-PBA 的研究概况。

基金项目: 国家自然科学基金 (31371775, 21072137)

* 通信作者。Tel/Fax: +86-835-2882311; E-mail: lsliang999@163.com

作者简介: 邓维琴 (1990 –), 女, 四川省江安县人, 硕士研究生, 研究方向食品微生物与发酵工程。E-mail: dengweiqin77@163.com

收稿日期: 2014-11-29; 修回日期: 2015-01-28

1 3-PBA 降解菌的降解特性及其应用

1.1 3-PBA 降解菌及其降解特性

与拟除虫菊酯类农药的微生物降解研究相比,目前已报道的 3-PBA 的微生物降解还较少。表 1 列出近年来国内外已经分离得到的 3-PBA 降解菌。3-PBA 降解菌的菌源主要是土壤和污泥,其种类尤以假单胞菌属为主,能降解 3-PBA 的真菌及放线菌相对较少。现阶段对生物降解 3-PBA 的研究还停

留在降解菌筛选及降解特性等方面。作者所在项目组前期研究获得了多株具有 3-PBA 降解能力的菌株,如源于农药厂污泥的鞘氨醇单胞菌 (*Sphingomonas* sp.) SC-1^[11]、砖茶的黑曲霉 (*Aspergillus niger*) YAT1^[12]、茯砖茶的冠突散囊菌 (*Eurotium cristatum*) ET1^[13]、酱油曲的米曲霉 (*Aspergillus oryzae*) M4^[14] 及本实验室保藏的几株丝状真菌^[15],其中菌株 SC-1 在 24 h 内可完全降解 300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 3-PBA,这是目前报道中能以 3-PBA 为唯一碳源矿化降解 3-PBA 能力较强的菌株^[11]。

表 1. 部分降解 3-PBA 的微生物

Table 1. Some 3-PBA degrading microorganisms

Types of strains	Strain genus	Strains	Incubation time (h) –		Degradation manners	Strains sources	References
			3-PBA concentration (mg/L)	–degradation rate (%)			
Bacteria		POB310	—	—	sole carbon sources (mineralization)	soil	Engesser ^[16]
	<i>Pseudomonas</i>	ET1	(2.6 ± 0.9) × 10 ⁻¹³ /g cell ⁻¹ h ⁻¹	—	co-metabolism	soil	Topp ^[17]
		PBM11	24–200–100	—	sole carbon sources (mineralization)	pesticide plant sludge	Xu ^[18]
	<i>Sphingobium</i>	BA3	60–100–99	—	sole carbon sources (mineralization)	petroleum-contaminated soil	Duan ^[19]
	<i>Ochrobactrum</i>	DG-S-01	216–100–84.7	—	sole carbon sources (mineralization)	activated sludge	Chen ^[20]
	<i>Bacillus cereus</i>	SM3	—	—	sole carbon sources (mineralization)	soil	Maloney ^[21]
	<i>Bacillus</i>	DG-02	72–50–95.6	—	sole carbon sources (mineralization)	soil	Chen ^[22]
	<i>Sphingomonas</i>	SC-1	24–300–100	—	sole carbon sources (mineralization)	pesticide plant sludge	Tang ^[11]
Fungi	<i>Aspergillus oryzae</i>	M4	72–100–80.1	—	co-metabolism	soy sauce koji	Zhao ^[14]
	<i>Aspergillus niger</i>	YAT1	22–100–100	—	co-metabolism	brick tea	Yuan ^[23]
	<i>Eurotium cristatum</i>	ET1	168–100–100	—	co-metabolism	brick tea	Li ^[13]
Actinomycetes	<i>Streptomyces</i>	HP-S-01	240–50–73.1	—	sole carbon sources (mineralization)	activated sludge	Chen ^[24]

— means not mentioned in the article.

除了表 1 所描述的菌株外, *Sphingobium* sp. JZ-2^[25], *Micrococcus* sp. CPN 1^[26] 等菌株也能利用 3-PBA 为唯一碳源生长良好且有效降解 3-PBA。此外,喻志强等^[27]研究了 3-PBA 降解菌 M4 产 3-PBA 降解酶的优化条件,通过优化发酵液中营养物质、初始 pH、菌株接种量、发酵液中 3-PBA 含量,培养环境等条件,3-PBA 降解酶的酶活得到明显提高。

1.2 3-PBA 降解菌的协同作用

微生物协同作用是微生物降解有机污染物的一

种重要方式^[28],可有效提高对拟除虫菊酯农药的降解率^[29]。许育新等^[30]将 3-PBA 降解菌 PBM11 与氯氰菊酯降解菌 CDT3 共同培养,在 CDT3 降解氯氰菊酯的同时菌株 PBM11 迅速将氯氰菊酯代谢产生的 3-PBA 降解,解除了 3-PBA 对菌株 CDT3 的抑制作用,加快了氯氰菊酯的降解速率,消除了 3-PBA 的残留。Liu 等^[31]将氯氰菊酯降解菌 *Bacillus licheniformis* B-1 和 3-PBA 降解菌 *Sphingomonas* sp. SC-1 协同作用于氯氰菊酯及其中间产物 3-PBA,两

菌种以 3.3:6.7 的比例接种于含 100 mg/L 氯氰菊酯的 LB 培养基中 (B-1 接种 24 h 后接种 SC-1), 氯氰菊酯的半衰期从 71.90 h (只接种 B-1) 降低到 35.71 h, 在土壤环境中, 氯氰菊酯半衰期从 19.86 d (只接种 B-1) 降低到 11.34 d。协同降解模式是消除难降解有机物的一种有效方法, 可以弥补共代谢作用的不足, 对拟除虫菊酯及其中间产物 3-PBA 的生物降解具有重要意义。

1.3 3-PBA 降解菌的应用

目前, 关于微生物修复被拟除虫菊酯及其中间产物 3-PBA 污染环境的研究较少, 仅见 Liu 等^[31] 将氯氰菊酯降解菌 *Bacillus licheniformis* B-1 和 3-PBA 降解菌 *Sphingomonas* sp. SC-1 协同作用于被氯氰菊酯污染的土壤, 虽然菌株对氯氰菊酯的降解率得到了提高, 但土壤中氯氰菊酯的半衰期 (11.34 d) 较培养基中半衰期 (35.71 h) 更长; Chen 等^[22] 将 3-PBA 降解菌 DG-02 作用于被 3-PBA 污染的土壤 (50 mg/L), 15 d 内 3-PBA 降解率达 95.2%, 但是在基础盐培养基中相同浓度的 3-PBA 在 72 h 内即可被降解 95.6%。被 3-PBA 污染的环境 (如土壤, 水体) 中的组成成分、土著微生物及影响因素更加复杂, 且难以控制, 所以可能导致 3-PBA 的降解菌株应用于被 3-PBA 污染的环境时, 由于一些不可抗力导致对 3-PBA 降解率降低。不同的菌株应用特性及应用范围可能不同, 根据降解菌株的来源, 对 3-PBA 的降解特性, 将适宜的 3-PBA 降解菌株应用于被氯氰菊酯及其中间产物 3-PBA 污染的环境或农产品的修复中, 对微生物降解 3-PBA 的研究具有重要意义。

2 3-PBA 的微生物降解途径

目前, 对微生物降解 3-PBA 机理的研究还不够清晰, 根据已有研究可推测其主要通过氧化、碳氧键断裂、脱烃、环裂解等一系列反应完成。Schmidt 等^[32] 通过对 *Sphingobacterium* sp. SS3 降解 3-甲基二苯醚的研究认为该物质中的二苯醚键在双加氧酶的催化作用下, 发生氧化反应, 最终生成苯酚和一些酚类物质 (邻苯二酚、3-甲基-苯酚、4-甲基-邻苯二酚、3-甲基-邻苯二酚等)。Topp 等^[17] 和 Dehmel 等^[33] 分别通过研究菌株 *Pseudomonas* ET1 和 *Pseudomonas pseudoalcaligenes* POB310 对 3-PBA 的

降解作用, 初步推测 3-PBA 被降解生成苯酚或/和原儿茶酸。Tallur 等^[26] 从土壤中分离得到通过矿化途径降解氯氰菊酯的微生物 CPN1, 该菌不仅能以氯氰菊酯为唯一碳源和能源, 也能分别以氰戊菊酯、溴氰菊酯、二氯苯醚菊酯、3-苯氧基苯甲酸盐、苯酚、原儿茶酸和儿茶酚作为其唯一的碳源与能源物质。Tallur 等^[26] 进一步通过薄层色谱、高效液相色谱 (HPLC) 及质谱方法鉴定氯氰菊酯的中间代谢产物, 并测定降解途径中所需酶的酶活, 推导了该菌株降解氯氰菊酯的途径。氯氰菊酯在酯酶的作用下生成了二氯菊酸和 α -氰基-3-苯氧基苄醇, 后者转化为 3-苯氧基苯甲醛, 在 3-苯氧基苯甲醛脱氢酶的作用下进一步生成 3-PBA。3-PBA 在双加氧酶作用下断裂醚键, 最终分解为苯酚和原儿茶酸, 两者再由氧化酶催化分解开环为顺顺-己二烯二酸。Chen 等^[22] 检测菌株 *Bacillus* sp. DG-02 降解 3-PBA 的产物时发现, 3-PBA 在加氧酶作用下生成 3-(2-甲氧基苯) 苯甲酸, 之后经过二芳基醚键的断裂, 得到原儿茶酸、苯酚和 3,4-二甲氧基苯酚等产物。图 1 综述了微生物降解氯氰菊酯 (拟除虫菊酯的代表) 降解为 3-PBA, 3-PBA 再进一步降解的可能途径。作者所在项目组 Tang 等^[11] 对鞘氨醇单胞菌 SC-1 降解 3-PBA 的产物分析认为, 3-PBA 首先加羟基脱羧反应生成羟基二苯醚, 然后其醚键断裂生成苯酚和邻苯二酚 (图 2), 这与上述的研究结果存在一定差异。

从以上的研究中可以看出, 目前对 3-PBA 降解途径的研究还未清晰, 且通过微生物的代谢仍然会产生一些对环境有害的中间产物, 而尤为引人注目的代谢产物是苯酚。苯酚是炼油、造纸等工业废水中的主要污染物, 已被美国环保署列入 65 种有毒污染物名单, 因此对其生物降解方面的研究^[34] 也很重要。另外, 不同微生物对 3-PBA 的降解途径存在差异, 通过对 3-PBA 降解的代谢产物进行分析, 仅能初步推断 3-PBA 降解生成单苯环化合物 (如苯酚) 的途径, 尚未有拟除虫菊酯类农药降解菌中可降解其水解中间产物——单苯环化合物 (如苯酚) 的具体研究报道。

3 3-PBA 降解酶及基因工程菌

酶法降解是治理农药环境污染和消除食品中农药残留相对直接有效的方法^[10]。与降解菌相比, 酶

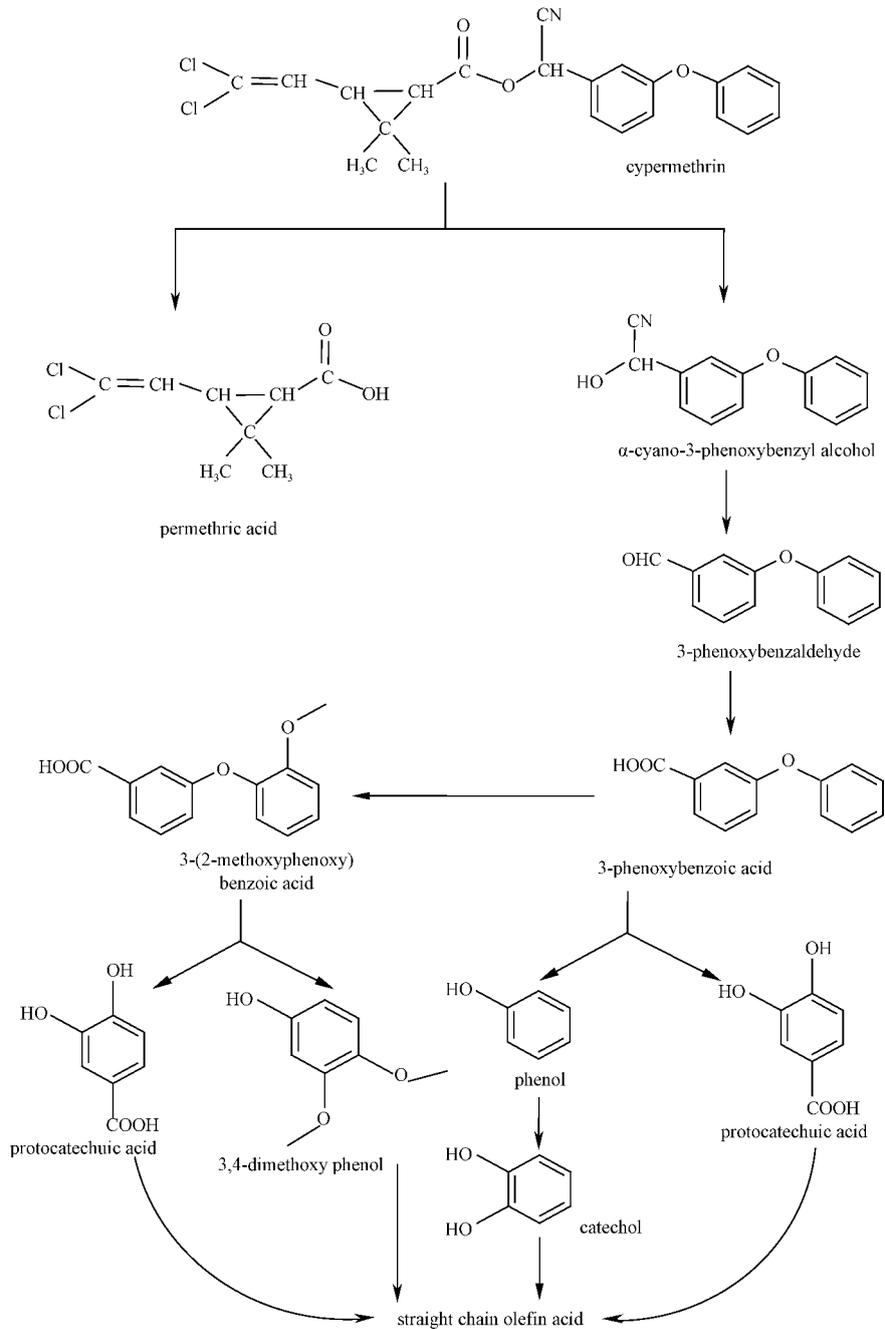


图 1. 氯氰菊酯降解为 3-PBA 及 3-PBA 降解的可能途径^[22,26]

Figure 1. The proposed pathway for cypermethrin break into 3-PBA and the degrading pathway of 3-PBA^[22,26].

的专一性强,催化效率高,降解酶受微生物吞食者和毒素的影响小^[35];使用时较菌株更受控,需考虑的因素较少,副产物较少,应用更简单。3-PBA 作为一种具有二苯醚键结构的化合物,根据其化学结构,推测其降解方式为氧化降解,此反应需要加氧酶的催化^[3,16]。关于 3-PBA 降解酶的研究较少,仅见 Topp 等^[17]以全细胞的方式对 3-PBA 降解酶的性质进行

报道;White 等^[8]认为,二苯醚键断裂与 P450 氧化酶系有关,该酶系位于光滑内质网上,也有部分承载于线粒体、质膜等细胞器的膜结构上;李建龙等^[36]通过对鞘氨醇单胞菌 SC-1 产 3-PBA 降解酶的细胞定位及其分子量初步分析,得出该降解酶是一种膜蛋白,其分子量约为 50 - 90 kDa。

利用降解基因构建比天然菌株具有更高降解率

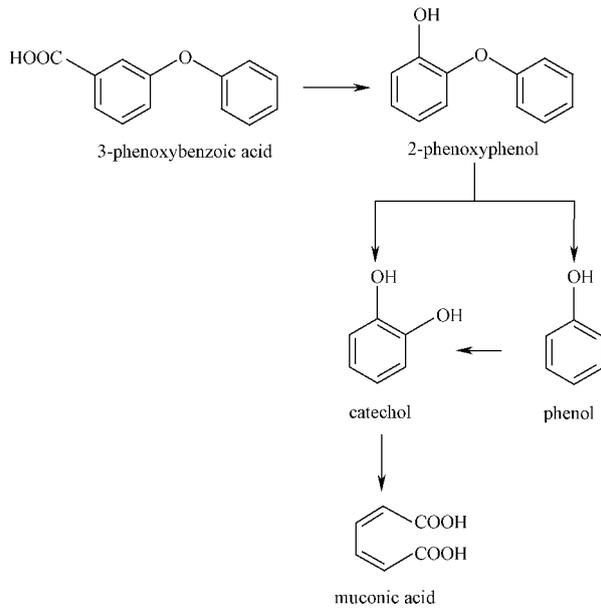


图 2. *Sphingomonas* sp. SC-1 降解 3-PBA 的途径^[11]

Figure 2. Pathway of degrading 3-PBA by *Sphingomonas* sp. SC-1^[11].

的基因工程菌,在降解拟除虫菊酯类农药和 3-PBA 残留方面具有较大的应用潜力,同时降解酶的高效表达与纯化可为酶降解机理研究以及酶制剂开发与利用提供理论依据。目前克隆所得到的 3-PBA 基因工程菌较少,Dehmel 等^[33]在 3-PBA 降解菌 POB310 的质粒上克隆了编码双加氧酶的基因,并由该基因序列中含有两个开放的阅读框推断出该双加氧酶的分子量约为 33.6 - 46.3 kDa;Halden 等^[3]将菌株 *Pseudomonas pseudoalcaligenes* POB310 中编码降解 3-PBA 的双加氧酶的基因转移到能在各种环境条件下生长、且能产生与 3-PBA 亲和力较强的酶的菌株 *Pseudomonas* sp. B13-D5 (pD30.9) 和 B13-ST1 中,所修饰的菌株能在被 3-PBA 污染的土壤中良好生长且能有效降解 3-PBA。张隽等^[37]验证了菌株 JZ-2 (*Sphingobium wenxiniae*) 降解 3-PBA 的过程中由于 3-羟基苯甲酸 (3-HBA) 累积,阻碍了 3-PBA 的降解,将 3-羟基苯甲酸降解基因 *mbhDHIM* 整合到 JZ-2 染色体上,构建了遗传稳定、不带入外源抗性基因能够矿化 3-PBA 的工程菌株 JZ-2-*mbhDHIM*。段晓芹等^[38]筛选到一株可高效降解 3-PBA 的菌株 BA3 (*Sphingobium* sp.),作者将菊酯水解酶基因 *pytH* 导入菌株 BA3 中,成功构建了一株能快速降解菊酯类杀虫剂及其中间产物 3-PBA 的工程菌 BA3-*pytH*。

4 结语和展望

3-PBA 的大量残留不仅造成农产品二次污染,更导致拟除虫菊酯类农药生物矿化作用受阻,间接地使农产品中农药残留问题更加严峻化,严重威胁到食品安全和人体健康。生物降解作为消除异生化化合物污染的有效手段之一,已在实际生产中得到应用。目前对 3-PBA 降解菌的筛选及菌株的降解特性、3-PBA 降解酶及生物降解 3-PBA 的途径已有相关研究,但菌株降解 3-PBA 的具体途径及酶的作用机理,特别是 3-PBA 降解生成单苯环化合物(如苯酚)降解途径及相关催化酶、催化机制、酶学特性等方面的深入研究尚属空白。

利用基因工程手段构建多功能、对环境适应能力更强的基因工程菌株,是降解 3-PBA 的有效手段。3-PBA 降解酶基因工程菌的研究鲜有报道,且研究不够深入,这可能与 3-PBA 降解酶多为膜蛋白酶,深入研究其酶学特性较胞内酶或胞外酶难度更大有关,尚需开展和加强 3-PBA 降解酶系统的深入研究。对于 3-PBA 降解酶及其基因工程菌的研究方法可借鉴研究较多的关于苯酚降解中苯酚羟化酶、儿茶酚 1,2-双加氧酶、儿茶酚 2,3-双加氧酶等研究成果^[39-40],可通过构建 3-PBA 降解菌的基因组文库,对 3-PBA 降解菌进行基因组测序或通过纯化 3-PBA 降解酶及分析其 N 端氨基酸序列等方法,通过分子生物学手段获得含有 3-PBA 降解基因的基因工程菌。

目前,关于微生物修复食品中拟除虫菊酯及其中间产物 3-PBA 的研究尚为鲜见。对于食品中的异生化化合物残留污染修复,保证菌株本身及异生化化合物降解产物无害是目前较难解决的问题。因此,从食品原料中筛选安全无毒的降解菌株,揭示菌株的降解途径和降解机理,判断菌株对农药的降解是否完全、降解产物是否无毒,对食品中拟除虫菊酯类农药的降解及消除具有重要意义。

参考文献

- [1] McCoy MR, Yang Z, Fu X, Ahn KC, Gee SJ, Bom DC, Zhong P, Chang D, Hammock BD. Monitoring of total type II pyrethroid pesticides in citrus oils and water by converting to a common product 3-phenoxybenzoic acid.

- Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60 (20): 5065-5070.
- [2] Sun H, Chen W, Xu X, Ding Z, Chen X, Wang X. Pyrethroid and their metabolite, 3-phenoxybenzoic acid showed similar (anti) estrogenic activity in human and rat estrogen receptor α -mediated reporter gene assays. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2014, 37 (1): 371-377.
- [3] Halden RU, Tepp SM, Halden BG, Dwyer DF. Degradation of 3-phenoxybenzoic acid in soil by *Pseudomonas Pseudoalcaligenes* POB310 (pPOB) and two modified *Pseudomonas* strains. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65 (8): 3354-3359.
- [4] Jin H, Webster GRB. GC-ECD determination of cypermethrin and its major metabolites in soil, elm bark, and litter. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1998, 360 (5): 573-579.
- [5] Akhtar MH, Mahadevan S, Paquet A. Comparative metabolism of deltamethrin and 3-phenoxybenzoic acid in chickens 1. *Journal of Environmental Science & Health Part B*, 1994, 29 (3): 369-394.
- [6] Han Y, Zhou JP, Xia YK, Qiao SL, Zhao RZ, Jin NZ, Wang XR. A chromatography-mass spectrometry gas method to detect 3-phenoxy benzoic acid in human urine. *Chinese Journal of Industrial Hygiene and Occupational Diseases*, 2007, 25 (5): 299-301. (in Chinese)
韩燕, 周靖平, 夏彦恺, 乔善磊, 赵人琤, 金念祖, 王心如. 人尿中的 3-苯氧基苯甲酸的气相色谱-质谱联用测定法. *中华劳动卫生职业病杂志*, 2007, 25 (5): 299-301.
- [7] Martínez Vidal JL, Plaza-Bolaños P, Romero-González R, Garrido Frenich A. Determination of pesticide transformation products: a review of extraction and detection methods. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216 (40): 6767-6788.
- [8] White GF, Russell NJ, Tidswell EC. Bacterial scission of ether bonds. *Microbiological Reviews*, 1996, 60 (1): 216.
- [9] 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.
- [10] Chen SH, Luo JJ, Lin QS, Hun MY. Advancements on methods of pesticide residues degradation. *Journal of Anhui Agricultura Science*, 2009, 37 (1): 343-345. (in Chinese)
陈少华, 罗建军, 林庆胜, 胡美英. 农药残留降解方法研究进展. *安徽农业科学*, 2009, 37 (1): 343-345.
- [11] Tang J, Yao K, Liu S, Jia D, Chi Y, Zeng C, Wu S. Biodegradation of 3-phenoxybenzoic acid by a novel *Sphingomonas* sp. SC-1 [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2013, 22 (5): 8256-8262.
- [12] Wang ZL, Liu SL, Yao K, Yuan HY, Lai W, Zhan N. Isolation and identification of a cypermethrin degrading fungus and its degradation characteristics. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33 (6): 1561-1569. (in Chinese)
王志龙, 刘书亮, 姚开, 袁怀瑜, 赖文, 赵楠. 一株氯氟菊酯降解真菌的筛选鉴定及其降解特性研究. *环境科学学报*, 2013, 33 (6): 1561-1569.
- [13] Li JY, Liu SL, Yao K, Li JL. Screening and identification of 3-phenoxybenzoate acid degrading "golden flower fungi" from fuzhuan tea and its degradation characteristic. *Food and Fermentation Industries*, 2013, 39 (10): 45-51. (in Chinese)
李金永, 刘书亮, 姚开, 李建龙. 茯砖茶中降解 3-苯氧基苯甲酸的"金花菌"筛选及其降解特性. *食品与发酵工业*, 2013, 39 (10): 45-51.
- [14] 赵楠. 3-苯氧基苯甲酸降解菌 M4 的分离及降解特性、降解途径的初步研究. 四川农业大学硕士学位论文, 2011.
- [15] Li JY, Liu SL, Yao K, Li JL. Study on the characteristics and ability of degradation effect of 3-phenoxybenzoic acid by filamentous fungi. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35 (6): 161-165. (in Chinese)
李金永, 刘书亮, 姚开, 李建龙. 丝状真菌对 3-苯氧基苯甲酸降解能力及特性的研究. *食品工业科技*, 2014, 35 (6): 161-165.
- [16] Engesser KH, Fietz W, Fischer P, Schulte P, Knackmuss HJ. Dioxygenolytic cleavage of aryl ether bonds: 1, 2-dihydro-1, 2-dihydroxy-4-carboxybenzophenone as evidence for initial 1, 2-dioxygenation in 3- and 4-carboxy biphenyl ether degradation. *FEMS Microbiology Letters*, 1990, 69 (3): 317-321.
- [17] Topp E, Akhtar MH. Identification and characterization of a *Pseudomonas* strain capable of metabolizing phenoxybenzoates. *Applied and Environmental Microbiology*, 1991, 57 (5): 1294-1300.
- [18] Xu YX, Li XH, Qin H, Li SP. Isolation and characteristics of a 3-phenoxybenzoic acid degrading-bacterium. *Microbiology*, 2005, 32 (5): 62-66. (in Chinese)

- 许育新, 李晓慧, 秦华, 李顺鹏. 3-苯氧基苯甲酸降解菌的分离及降解特性研究. *微生物学通报*, 2005, 32 (5): 62-66.
- [19] 段晓芹. 3-苯氧基苯甲酸降解菌 *Sphingobium* sp. BA3 的分离鉴定、生物学特性及基因工程菌的构建. 南京农业大学硕士学位论文, 2010.
- [20] Chen S, Hu M, Liu J, Zhong G, Yang L, Rizwan-ul-Haq M, Han H. Biodegradation of beta-cypermethrin and 3-phenoxybenzoic acid by a novel *Ochrobactrum lupini* DG-S-01. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187 (1): 433-440.
- [21] Maloney SE, Maule A, Smith A. Transformation of synthetic pyrethroid insecticides by a thermophilic *Bacillus* sp. . *Archives of Microbiology*, 1992, 158 (4): 282-286.
- [22] Chen S, Hu W, Xiao Y, Deng Y, Jia J, Hu M. Degradation of 3-phenoxybenzoic acid by a *Bacillus* sp. . *PLoS One*, 2012, 7 (11): 1-12.
- [23] Yuan HY, Liu SL, Wang ZL, Zhao N, Lai W. Isolation and identification of a 3-phenoxybenzoic acid-degrading fungus and its degradation characteristics. *Food Science*, 2013, 34 (7): 152-156. (in Chinese)
袁怀瑜, 刘书亮, 王志龙, 赵楠, 赖文. 3-苯氧基苯甲酸降解真菌的筛选及其降解特性. *食品科学*, 2013, 34 (7): 152-156.
- [24] Chen S, Geng P, Xiao Y, Hu M. Bioremediation of β -cypermethrin and 3-phenoxybenzaldehyde contaminated soils using *Streptomyces aureus* HP-S-01. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 94 (2): 505-515.
- [25] Guo P, Wang B, Hang B, Li L, Ali WS, He J, Li SP. Pyrethroid-degrading *Sphingobium* sp. JZ-2 and the purification and characterization of a novel pyrethroid hydrolase. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2009, 63 (8): 1107-1112.
- [26] Tallur P, Megadi V, Ninnekar H. Biodegradation of cypermethrin by *Micrococcus* sp. strain CPN 1. *Biodegradation*, 2008, 19 (1): 77-82.
- [27] Yu ZQ, Chi YL, Gao H, Yao K. Condition of 3-phenylboronic acid degradation enzyme produced *Aspergillus oryzae* and character of the enzyme. *Food Science and Technology*, 2014, 39 (6): 17-21. (in Chinese)
喻志强, 迟原龙, 高涵, 姚开. 米曲霉产 3-苯氧基苯甲酸降解酶条件及酶性质的研究. *食品科技*, 2014, 39 (6): 17-21.
- [28] Kumar M, Leon V, De Sisto Materano A, Ilzins OA. Enhancement of oil degradation by co-culture of hydrocarbon degrading and biosurfactant producing bacteria. *Polish Journal of Microbiology*, 2006, 55 (2): 139-146.
- [29] Luo JJ, Chen SH, Hu MY, Chen HT, Zhang F. Studies on degradation characteristics of pyrethroid insecticides by one mixed strain and its synergistic effect. *Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition)*, 2012, 40 (6): 125-132. (in Chinese)
罗建军, 陈少华, 胡美英, 陈慧婷, 张芳. 2 株菌混合降解拟除虫菊酯类农药条件的优化及其协同作用. *西北农林科技大学学报 (自然科学版)*, 2012, 40 (6): 125-132.
- [30] Xu YX, Sun JQ, Li XH, Li SP, Chen Y, Wu CY. Study on cooperating degradation of cypermethrin and 3-phenoxybenzoic acid by two bacteria strains. *Acta Microbiologica Sinica*, 2007, 47 (5): 834-837. (in Chinese)
许育新, 孙纪全, 李晓慧, 李顺鹏, 陈义, 吴春艳. 两株菌对氯氰菊酯及其降解产物 3-PBA 的协同代谢研究. *微生物学报*, 2007, 47 (5): 834-837.
- [31] Liu FF, Chi Y, Wu S, Jia DY, Yao K. Simultaneous degradation of cypermethrin and its metabolite, 3-phenoxybenzoic acid, by the cooperation of *Bacillus licheniformis* B-1 and *Sphingomonas* sp. SC-1. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62 (33): 8256-8262.
- [32] Schmidt S, Wittich RM, Fortnagel P, Erdmann D, Francke W. Metabolism of 3-methyldiphenyl ether by *Sphingomonas* sp. SS31. *FEMS Microbiology Letters*, 1992, 96 (2/3): 253-258.
- [33] Dehmel U, Engesser K, Timmis KN, Dwyer DF. Cloning, nucleotide sequence, and expression of the gene encoding a novel dioxygenase involved in metabolism of carboxydiphenyl ethers in *Pseudomonas pseudoalcaligenes* POB310. *Archives of Microbiology*, 1995, 163 (1): 35-41.
- [34] Li HJ, Zhao C, Wang L, Cao ZK, Shao XX. Identification of degradative bacterium of phenol and its degradation characterization. *Microbiology*, 2012, 39 (10): 1396-1406. (in Chinese)
李慧娟, 赵从, 王力, 曹智琨, 邵先祥. 一株苯酚降解菌的鉴定及其降解特性. *微生物学通报*, 2012, 39 (10): 1396-1406.
- [35] Xiao Y, Chen SH, Hu W, Hu MY. New progress and prospect for the microbial degradation of pyrethroid pesticides. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2012,

- 28 (27) : 218-224. (in Chinese)
- 肖盈, 陈少华, 胡威, 胡美英. 微生物降解拟除虫菊酯类农药的最新研究进展. 中国农学通报, 2012, 28 (27) : 218-224.
- [36] Li JL, Wang ZL, Liu SL, Yao K, Deng WQ, Huang DM, Lai HM. Positioning and determined molecular weight of 3-phenoxyzoic acid degrading-enzyme by *Sphingomonas* sp.. *Food and Fermentation Industries*, 2014, 40 (1) : 24-29. (in Chinese)
- 李建龙, 王志龙, 刘书亮, 姚开, 邓维琴, 黄道梅, 赖海梅. 鞘氨醇单胞菌的 3-苯氧基苯甲酸降解酶定位及分子质量确定. 食品与发酵工业, 2014, 40 (1) : 24-29.
- [37] 张隽. 氯氰菊酯降解菌株的筛选、鉴定、降解机制及应用研究. 南京农业大学硕士学位论文, 2011.
- [38] Duan XQ, Zheng JW, Zhang J, Hang BJ, He J, Li SP. Characteristics of a 3-phenoxybenzoic acid degrading-
- dacterium and the construction of a engineering bacterium. *Environmental Science*, 2011, 32 (1) : 240-246. (in Chinese)
- 段晓芹, 郑金伟, 张隽, 张隽, 杭宝建, 何健, 李顺鹏. 3-PBA 降解菌 BA3 的降解特性及基因工程菌构建. 环境科学, 2011, 32 (1) : 240-246.
- [39] 孙海波. 多环芳烃降解菌的筛选, 鉴定, 降解特性及邻苯二酚-2, 3-双加氧酶的初步研究. 山东大学硕士学位论文, 2009.
- [40] Duan PL, Wang ZY, Dang YJ, Hou Y, Wang YF, Liu GS. Characteristics and pathway of phenol decomposing for a strain of diaphorobacter. *Environmental Science and Technology*, 2010, 33 (8) : 33-36. (in Chinese)
- 段佩玲, 王振宇, 党玉姣, 侯瑛, 王艳芬, 刘国生. 一株 *Diaphorobacter* 属细菌对苯酚的降解特性和代谢途径环境科学与技术, 2010, 33 (8) : 33-36.

Microbial degradation of 3-phenoxybenzoic acid – A review

Weiqin Deng¹, Shuliang Liu^{1*}, Kai Yao²

¹ College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, Sichuan Province, China

² College of Light Industry and Food, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan Province, China

Abstract: 3-phenoxybenzoic acid (3-PBA) with estrogen toxicity is one of the intermediate products of most pyrethroid pesticides. 3-PBA is difficult to degrade in the natural environment, and threatens food safety and human health. Microbial degradation of pyrethroids and their intermediate product (3-PBA) has become a hot topic in recent years. Here, we reviewed microbial species, degrading enzymes and degradation genes, degradation pathways of 3-PBA degrading and the application of 3-PBA degradation strains. This article provides references for the study of 3-PBA degradation by microorganisms.

Keywords: 3-phenoxybenzoic acid (3-PBA), microorganism, degradation

(本文责编: 张晓丽)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (31371775, 21072137)

* Corresponding author. Tel/Fax: +86-835-2882311; E-mail: lsliang999@163.com

Received: 29 November 2014/Revised: 28 January 2015