

土壤中滴滴涕的来源·风险与修复

赵起越, 夏夜, 邹本东 (北京市生态环境监测中心, 北京 100048)

摘要 DDT 禁用几十年后, 土壤中 DDT 的历史残留依然存在, 同时新兴污染源使土壤中 DDT 污染状况有所改变。有关 DDT 的毒理学、健康风险评估研究也有了新的进展。综述了近年土壤中 DDT 的来源、毒性及健康风险最新研究成果, 在此基础上介绍了较成熟的被 DDT 污染土壤的修复技术, 为土壤中 DDT 的管控工作提供技术支持。

关键词 土壤; 滴滴涕; 来源; 健康风险; 修复

中图分类号 X53 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2022)03-0012-04

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2022.03.003



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Source, Risks and Remediation of DDT in Soil

ZHAO Qi-yue, XIA Ye, ZOU Ben-dong (Beijing Municipal Ecological and Environmental Monitoring Center, Beijing 100048)

Abstract Decades after DDT was banned, the historical residues of DDT in the soil still exist, while emerging sources of pollution have changed the status of DDT pollution in the soil. Progress has been made in toxicology and health risk assessment of DDT recently. In this paper, source, toxicity and health risk of DDT in soil in the past few years have been reviewed. Moreover, practical remediation technologies of DDT contaminated soil were proposed to provide technical support for the management and control of DDT in soil.

Key words Soil; DDT; Source; Ecological risks; Remediation

1874年,二氯二苯三氯乙烷(俗称滴滴涕, DDT)首次合成成功, 1938年化学家发现了 DDT 的杀虫性质。20世纪40年代至70年代, 各国争相生产 DDT。据统计, 1950—1972年, 全球使用 DDT 达 450 万 t, 其中中国累计使用 40 万 t^[1-3]。除了防治传染病外, DDT 主要用于农业杀灭病虫害, 在使用过程中, 80%~90% 的 DDT 直接或间接进入土壤, 残留在表层及深层的土壤中^[4-6]。DDT 的化学性质稳定, 难以降解, 极易吸附在土壤颗粒中, 造成残留, 通过生物富集作用进入生物体内, 并随着食物链最终进入人体^[7-9]。发达国家于 20 世纪 70 年代初全面禁止使用 DDT, 而一些发展中国家由于传染病防治等原因, 一直在使用。我国于 1983 年禁止使用 DDT 农药, 但以 DDT 为主成分的三氯杀螨醇仍在使用。DDT 因生物和生态毒性^[10-11], 被列入《斯德哥尔摩公约》首批禁用的持久性有机化合物(POPs)名录, 我国也因此加强了对 DDT 的管控^[12]。然而, 20 世纪 40 年代至 70 年代使用过的 DDT 还存留在环境中, 对土壤生态、人体健康的威胁依然存在。同时, 以三氯杀螨醇为代表的 DDT 新配方农药正源源不断地将 DDT 持续输入环境, 造成更大的危害^[13-14]。

1 土壤中滴滴涕的来源

土壤中 DDT 主要源于农药的施用, 喷洒农药时, 很大一部分农药直接落到地面或者附着在作物上, 经风吹雨淋进入土壤^[4-6], 在一定条件下降解生成 DDE 及 DDD, 它们同样是内分泌干扰物质, 具有慢性毒性^[15]。另外, DDT 具有一定的挥发性, 农药生产或喷洒地区的 DDT 会分散到大气中, 有些可以吸附在大气颗粒物上, 以颗粒态或气态形式随大气迁徙, 通过干沉降, 或随雨雪落入土壤中^[16], 如极地及西藏高

原土壤中的 DDT 就是大气长距离输送的结果^[17]。

污水或含有 DDT 的地表水灌溉也是土壤中 DDT 的来源之一, 有些绿地或农田采用污水或再生水灌溉, 水中的 DDT 随灌溉进入土壤, 在土壤中形成结合态残留, 土壤与水体内的 DDT 经粮食作物的根系吸收和转移, 最终通过生物富集和食物链对人体健康产生威胁。席北斗等^[18]对石家庄汪洋沟灌区土壤、作物中 DDT 残留进行分析, 在灌溉水、土壤及玉米籽中均检出了 DDT。除此以外, DDT 还会以拌种和浸种等形式施入土壤, 体内含有 DDT 的死亡动植物残体遗留在土壤中也会引起土壤 DDT 的二次污染^[19]。

DDT 的生产与包装垃圾的随意堆放是土壤 DDT 污染的另一大来源。20 世纪 60 年代, 人们对 DDT 的危害没有清晰的认识, 农药厂营运期间的生产活动及原料、产品堆放等对土壤造成了极大污染。DDT 使用后的空瓶和药袋随意丢弃, 其中残留的 DDT 原药经雨水淋洗会进入土壤, 造成污染。DDT 被禁用后, 农药厂搬迁或废弃, 包装 DDT 的材料没有专业部门进行收集, 散落在土地上, 对后续的土地变更使用产生很大的负面影响, 其危害远远大于农田中 DDT 农药的施用^[20-21]。

近几年, 出现了土壤 DDT 新的污染源——三氯杀螨醇等新配方农药。三氯杀螨醇是 DDT 禁用后的一种替代杀虫剂, 它的原料及代谢产物都含有 DDT^[22]。2017 年, 三氯杀螨醇已被权威机构认定为致癌物, 发达国家已经禁用, 但许多发展中国家仍在使用。我国 1988—2002 年每年用于制造三氯杀螨醇的 DDT 达 4 800 t。三氯杀螨醇等新配方农药已成为土壤中 DDT 的新输入源^[13-14, 23]。

2 土壤中滴滴涕的毒性研究

土壤中 DDT 的毒性研究集中在土壤动物——蚯蚓上, Shi 等^[24]研究了蚯蚓在 DDT 污染土壤和对照土壤中的存活、生长、生物转化系统 II 相酶谷胱甘肽硫转移酶(GST)和氧化防御酶过氧化氢酶(CAT)的活性, 并与实验室模拟污染土壤

基金项目 中央生态环境资金项目; 北京市土壤环境质量监测(2021)项目(BJMEMC-2021051)。

作者简介 赵起越(1968—), 女, 北京人, 教授级高级工程师, 硕士, 从事土壤污染物的监测分析与评价研究。

收稿日期 2021-03-31; **修回日期** 2021-05-24

对应加入 DDT 的量进行比较,结果表明,蚯蚓在污染土壤中的死亡率、生长抑制率、GST 和 CAT 活性均显著高于对照土壤。在土壤中添加高于 200 mg/kg 的 DDT,显著刺激蚯蚓体内的 GST 和 CAT 活性,对蚯蚓的生存和生长都有显著的毒性;在含 100 mg/kg DDT 的土壤中慢性暴露(42 d)后,也能刺激蚯蚓体内的 GST 和 CAT 活性。研究证明,DDT 对蚯蚓体内 GST 和 CAT 活性有明显的诱导作用,并认为蚯蚓的存活、生长和细胞防御反应可作为评估土壤中历史 DDT 残留风险的潜在生物标志物,可通过实验室模拟推算实地污染土壤的健康风险^[24]。史雅娟等^[25]使用人工养殖的赤子爱胜蚯蚓研究了 DDT 和三氯杀螨醇对蚯蚓的毒性作用。结果表明,DDT 在急性暴露期对蚯蚓具有一定毒性,14 d 半致死剂量(LC₅₀)为 484.76 mg/kg,而三氯杀螨醇没有太多影响;在亚急性及急性暴露期 DDT 对蚯蚓的生长有明显抑制作用;DDT 与三氯杀螨醇对蚯蚓的生育系统影响明显,二者显著抑制蚯蚓的繁殖能力^[25]。

DDT 细胞毒性机理的研究始于 20 世纪末,至今已有了很大突破。美国 Santini 等^[26-32]考察了代表性的 DDT 细胞毒性的研究报告,通过使用金标抗体和各种荧光膜标记物进行免疫细胞化学试验,揭示出 DDT 暴露与囊泡细胞器(如微泡和/或细胞外小体)的细胞外释放有关。他们提出一个假说,即某些影响甲状腺自身免疫性的疾病,如 Graves 病,可能是由抗体对促甲状腺素(TSH)受体亚单位的反应产生的,这些亚单位以微泡形式而不是可溶性形式脱落。DDT 的持久、显著作用导致在甲状腺细胞外迅速形成微泡,触发对 TSH 受体的自身免疫,从而导致 Graves 病的发生^[33]。郎朗等^[34]选取乳腺癌 MCF-7 细胞作为研究对象,对残留剂量的六氯苯(HCB)、β-六六六(β-BHC)和 p,p'-滴滴涕(p,p'-DDT)联合后的雌激素效应机制进行了研究。研究表明,在残留剂量下,HCB、β-BHC 和 p,p'-DDT 这 3 种农药单一作用于乳腺癌 MCF-7 细胞时,由于剂量较低未能促进细胞增殖。β-BHC + p,p'-DDT 组与 HCB+β-BHC + p,p'-DDT 组因存在着交互作用使增殖作用更显著,且 HCB+β-BHC + p,p'-DDT 组增殖作用强于 β-BHC + p,p'-DDT 组。残留剂量下,β-BHC + p,p'-DDT 组和 HCB+β-BHC + p,p'-DDT 组作用于乳腺癌 MCF-7 细胞,使 S 期细胞比例明显高于对照组,细胞呈明显的增殖状态^[34]。

3 土壤中滴滴涕的健康风险评估

根据美国环保署(USEPA)规定的方法,土壤中 DDT 的人体健康风险以平均每日剂量估算,分为致癌风险与非致癌风险^[35-36]。非致癌风险包括土壤摄入、食品摄入及皮肤接触,以皮肤接触为主。致癌风险在非致癌风险的基础上添加呼吸吸入,致癌风险以食物摄入为主。近几年,该方面的研究报道极少,澳大利亚 Juhasz 等^[37]对人类通过偶然摄入与土壤接触 DDT 的生物可利用性展开研究,结果显示,DDT 的生物可利用性与胃肠道中土壤基质 DDT 的解吸能力和肠上皮吸收 DDT 的能力有关。他们使用小鼠体内模型对土壤中 DDT 的污染进行评估。DDT 相对生物利用度(RBA)测试结

果表明,大部分土壤结合的 DDT 不会在摄入后被吸收。研究还进行了体内外试验比较,在评估体内和体外数据之间的关系时,发现小鼠的生物活体测定结果与胃肠液吸收池 org-PBET 结果有很强的相关性。Juhasz 等^[37]认定 DDT RBA 可以用 org-PBET 体外方法测定;体外方法更加快速、有效且经济,为风险暴露评估提供了新的途径。

土壤中 DDT 的风险评估应用报道较多——即根据土壤中 DDT 的含量估算环境中人体健康的风险。如潘丽丽等^[38]研究了长江三角洲地区农田土壤及种植蔬菜中 DDT 对人体的健康风险,结果显示 DDT 对儿童和成人非致癌风险的样品比例分别为 1.1% 和 0.7%,所有样品的致癌风险级别非常低;Ma 等^[39]采集陕西襄汾县的 128 个表层土壤样品,进行其中 DDT 残留测试,发现主要污染物为 p,p'-DDT,风险评价表明,该地区土壤中的 DDT 对成人和孩子都没有长期、严重的健康影响。墨西哥的东南地区为防止疟疾的传播,1957—2000 年间每隔半年喷洒一次 DDT 以杀死成熟蚊子。有研究者选取墨西哥 Tabasco 从事农业、渔业的 9 个社区进行室内外土壤检测,抽取相应区域的成人和孩子血液进行分析。研究表明,香蕉种植地土壤中 DDT 含量最高,渔业其次;室内尘土 DDT 含量比室外高 1 000 倍,同龄孩子的血液调查显示,墨西哥东南区域比美国孩子血液中 DDT 含量高 25 倍,说明历史防治疟疾造成的土壤中 DDT 残留对孩子存在很高的健康风险^[40]。我国荣素英等^[41]选取 2006 年 4 月—2007 年 6 月在唐山市 3 家医院就诊的经病理学确诊的新发女性乳腺癌患者及同期住院的非肿瘤、非生殖内分泌系统疾病的女性患者,进行 1:1 配比的病例对照研究,同时测定血清中有机氯农药 DDT 和 HCH 的含量。研究结果表明,调整其他乳腺癌危险因素后,血清中 p,p'-DDE 和 p,p'-DDT 含量高会增加乳腺癌的患病危险,表明 DDT 与乳腺癌的发病有一定的关联性,依此推测,唐山震后农药的高暴露可能会增加当地乳腺癌的发病风险^[41]。

4 滴滴涕污染土壤的修复技术

在使用的几十年中,DDT 对土壤造成了很大污染。土壤中含量较高的 DDT 会通过土—气、土—水及土—作物等圈层的循环对人体健康产生威胁。因此,对 DDT 污染土壤的修复工作势在必行。

DDT 土壤的修复技术主要有物理修复、化学修复、生物修复等。按照修复地点不同,也可分为原位修复及异位修复。

4.1 物理修复 主要是采用物理手段进行污染土壤的修复,包括翻土、换土、填土、热脱附、淋洗洗脱及等离子体修复等。其中,翻土、换土、填土结合其他修复手段使用较多。淋洗洗脱法是经典修复方法之一,主要是使用 DDT 溶解度高的表面活性剂、醇类等洗脱剂与土壤充分混合,被吸附的 DDT 通过多次溶解、乳化等作用从土壤中转移到洗脱剂中,之后,对含有污染物的淋洗液进行处理、回收再利用。加拿大的 Rios 等^[42]采用间歇和连续流动 2 种方式研究了表面活性剂增溶去除土壤中 DDT 的方法,研究表明,阴离子表面活

性剂十二烷基苯磺酸钠可以提高 DDT 的去除率,但浓度超过 0.1% 会产生不良影响,使用活性炭吸附 DDT 及其代谢产物对该方法的应用具有重要的意义^[42]。印度的 Husain 等^[43]使用聚乙二醇辛苯基醚与 DDT 污染的土浆混合,辅以酸化的铁粉,经 8 周微生物培养,降解了 90% 的 DDT。聚乙二醇辛苯基醚增加了水相中 DDT 的浓度,使之更易被铁剂氧化。Ahmed 等^[44]研究了土壤中 DDT 在沸石表面的吸附,结果表明 DDT 在沸石表面的吸附量为 30%,随着沸石量的增加,DDT 吸附率显著提高;pH 对处理效果有很大影响,pH 为 3 时,DDT 的吸附效果最好。德国的 Neitsch 等^[45]监测了 DDT 在低污染农业土壤中的迁移情况,使用有机聚合物表面活性剂处理方法与传统方案进行了比较。结果表明,配比适当的有机聚合物对低浓度 DDT 的处理效率很高,短期和长期的处理效果都很好^[45]。陈海红等^[46]采用介质阻挡放电产生的低温等离子体对重度 DDT 污染土壤进行了修复处理,研究了土壤性质参数对 DDT 去除效果的影响,发现采用介质阻挡放电产生的低温等离子体对土壤中的 DDT 去除作用很强,去除率随着处理时间的增加而升高;当处理时间增加至 20 min 时,DDT 的去除率可达 95.3% ~ 99.9%。

4.2 化学修复 化学修复是向污染土壤中投入氧化剂,降解土壤中的 DDT,以达到修复土壤的目的,传统的氧化剂有 Fenton 试剂、二氧化钛(TiO_2)、臭氧等。Fenton 试剂是 H_2O_2 与 Fe^{2+} 组成的混合溶液,能迅速氧化土壤中的 DDT,通常结合光照,效果更好^[47]。近期研究表明,臭氧对土壤中 DDT 的修复效果不甚理想,而其产生的羟基自由基可对土壤进行很好的修复。波兰 Balawejder 等^[48]的研究表明,通入臭氧的生物修复法适用于紫外-二氧化钛(UV- TiO_2)系统,几个小时就能完全消除土壤中的 DDT,且产物只有土壤及氧气,不需要进行进一步处理。Balawejder 等^[49]还提出了一种使用流化床,利用水气溶胶和臭氧产生的羟基自由基的土壤 DDT 修复方法,其将实验室规模的初步试验结果扩大到中试规模,可将土壤 DDT 污染水平降低 80%。最近,纳米零价铁(NZVI)修复土壤中 DDT 的报道较多,NZVI 可防止土壤中 DDT 与土壤颗粒的凝结,并增加其在多孔媒介中的流动性,对 NZVI 的表面进行改进,如涂布聚合物,效果会更好。印度的 Singh 等^[50]用改性 NZVI 将土壤中的疏水型 DDT 很快转变成 DDD,减少了 DDT 与土壤的吸附,首次添加 NZVI 便可去除土壤中 40% 的 DDT,连续 4 次添加后可降解土壤中 64% 的 DDT。挪威的 Ei-Temsah 等^[51]使用一个渗透柱试验考察 NZVI 去除土壤中 DDT 的效果,物料平衡表明,NZVI 可去除土壤中 45% 的 DDT,经水过滤后 NZVI 可循环使用,并能加强处理效果。

机械化学修复是通过摩擦、剪切等不同的机械力作用方式使受力物体的化学性质和物理结构发生改变从而激发化学反应。国外 21 世纪初使用该方法成功修复了高浓度 DDT 污染土壤,我国开始较晚,相关研究主要集中在球磨试剂筛选、影响降解效率的球磨参数、机械化学降解机理等方面。隋红等^[52]使用行星式球磨机,以高浓度污染土壤为研究对

象,对球磨主剂、助剂及双金属机械化学法进行筛选,发现氧化钙(CaO)为最佳球磨主剂,球磨 4 h 后,DDTs 去除率达到 99.16%;球磨 8 h 后 DDTs 去除率可达 99.81%;铁锌双金属体系(Fe-Zn 混合物)对土壤中 DDT 的降解效果最佳,加入球磨助剂氧化硅(SiO_2)或氧化铝(Al_2O_3)球磨 4 h 后,DDTs 的去除率超过 99.45%。

4.3 生物修复 生物修复包括植物、动物及微生物修复等。发达国家大规模开展了植物修复,利用植物提取、降解、过滤、固定土壤中的 DDT^[53-54]。动物修复是利用土壤动物,如蚯蚓和昆虫吸收和富集土壤中的 DDT,并通过自身代谢降解 DDT 的毒性。微生物修复是将污染土壤与稻草、麦秸等有机物混合,利用土壤中降解 DDT 的微生物对土壤进行修复的方法,该方法成本较低,适用范围广,对环境影响较小。哥伦比亚的 Diaz-Fuenmayor 等^[55]设计试验研究了褐煤(LRC)和溶煤细菌(CSB)对低有机质土壤中 DDT 生物有效性的影响。试验表明,使用 LRC 作为土壤有机质来源处理受 DDT 污染的低有机质土壤具有很大的应用潜力。Liang 等^[56]在污染土壤中添加污泥,通过间歇曝气,形成厌氧-好氧循环,提高了 DDT 的生物修复效果。污泥不仅增加了土壤中有有机碳的含量,还向土壤中引入高效降解微生物,包括假单胞菌属、芽孢杆菌属和鞘氨醇单胞菌属,DDT 的矿化量分别为 1.01%、1.30%、1.41%,而好氧方法处理累积矿化率仅 0.12%。通常传统的生物修复很难保证土壤中的 DDT 完全代谢成无毒化合物,而且对污染严重的土壤修复效果不好。最近,出现了一种新兴生物强化修复技术,向土壤环境中投放经过筛选的、对 DDT 及其降解产物具有高效降解能力的细菌、真菌或其他菌群,增强土壤环境体系对 DDT 及其降解产物的代谢潜力^[57-58],从而高效降解土壤中 DDT,提高处理负荷。潘淑颖等^[59]通过试验比较了对 DDT 具高耐受性的 *Sphingobacterium* sp. 和白腐真菌,它们在不加入有机质时,21 d 后对 DDT 的降解率均达到 83%。而向土壤中加入有机质后,白腐真菌对 DDT 的降解效果显著提高,并表现出较好的环境适应性。生物强化修复技术改进了传统生物修复技术的不足,是一种很有应用价值的土壤原位修复技术,与其他修复方法相结合,可以大大提高受 DDT 污染土壤的修复效率^[60-62]。

5 结语

DDT 作为农药对农业生产和流行病防控发挥过巨大作用。由于生态毒性及人体健康风险,《斯德哥尔摩公约》将其列在首批禁用的化合物名单中,20 世纪末 DDT 在世界范围内被禁用。然而,一些发展中国家因经济的原因,或者流行病控制的需要,还在继续使用。DDT 可以随大气环流在全球迁徙,同时,也可作为三氯杀螨醇等新配方农药生产过程的原料、中间体,成为新的土壤 DDT 的输送源。另外,由于城市化进程的加快,一些搬迁的农药化工厂和农药废弃包装堆放处的土地,在二次利用过程中会面临 DDT 土壤污染问题。我国 1983 年禁用 DDT 农药后,对土壤 DDT 的管控工作有所放松,研究工作进展缓慢,2016 年,“土十条”颁布,相应管控标准更新,现有的 DDT 污染土壤的监管工作已不能适应生

态环境保护的需求,亟待完善与加强。首先,要对 DDT 的来源进行重新梳理,其次,结合最新的毒性学研究成果,对 DDT 的残留与危害进行重新认识与评估。此外,对受 DDT 污染的土壤必须先进行修复,才能进行二次利用,根据实际情况选择较为经济有效的修复方法是消除土壤 DDT 污染的重要手段。

参考文献

- [1] 赵玲,滕应,骆永明. 我国有机氯农药场地污染现状与修复技术研究进展[J]. 土壤,2018,50(3):435-445.
- [2] 崔琰琪,邹红艳,王中良. 中国沉积物中有机氯农药滴滴涕和六六六的分布特征[J]. 中国环境科学,2020,40(8):3595-3604.
- [3] MA Y, YUN X T, RUAN Z Y, et al. Review of hexachlorocyclohexane (HCH) and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) contamination in Chinese soils[J/OL]. Sci Total Environ, 2020, 749 [2020-11-07]. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141212.
- [4] 赵志杰,曾祥飞,赵靛,等. 密云水库水源保护区土壤六六六和滴滴涕的残留特征研究[J]. 应用基础与工程科学学报,2020,28(4):805-816.
- [5] 仲维科,郝骥,孙梅心,等. 我国食品的农药污染问题[J]. 农药,2000,39(7):1-4.
- [6] 刘静,孙金城,孔令紫,等. 土壤对滴滴涕的吸附行为及影响因素研究[J]. 山东建筑大学学报,2010,25(5):533-538.
- [7] HELOU K, HARMOCHE-KARAKI M, KARAKE S, et al. A review of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Lebanon: Environmental and human contaminants[J]. Chemosphere, 2019, 231:357-368.
- [8] SILVA V, MOL H G J, ZOMER P, et al. Pesticide residues in European agricultural soils—A hidden reality unfolded[J]. Sci Total Environ, 2019, 653:1532-1545.
- [9] 谭华东,赵淑巧,吴东明,等. 微量 QuEChERS/气相色谱质谱法快速测定土壤中 15 种农药残留[J]. 化学试剂,2020,42(2):147-153.
- [10] TANG X Y, ZHU B, KATOU H. A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: Processes and mitigation strategies[J]. J Environ Sci, 2012, 24(3):351-361.
- [11] IBHAZEHEBO K, KOIBUCHI N. Impact of endocrine-disrupting chemicals on thyroid function and brain development[J]. Expert Rev Endocrinol Metab, 2014, 9(6):579-591.
- [12] 南淑清,周培疆,戎征,等. 典型农业生产功能区土壤中六六六、滴滴涕类农药残留及其异构体分布[J]. 中国环境监测,2009,25(6):81-85.
- [13] UKALSKA-JARUGA A, LEWINSKA K, MAMMADOV E, et al. Residues of persistent organic pollutants (POPs) in agricultural soils adjacent to historical sources of their storage and distribution—The case study of Azerbaijan[J]. Molecules, 2020, 25(8):1-15.
- [14] ZENG F M, YANG D, XING X L, et al. Evaluation of Bayesian approaches to identify DDT source contributions to soils in Southeast China[J]. Chemosphere, 2017, 176:32-38.
- [15] BRODSKIY E S, SHELEPCHIKOV A A, FESHIN D B, et al. Content and distribution pattern of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) in soils of Moscow[J]. Mosc Univ Soil Sci Bull, 2016, 71(1):27-34.
- [16] YADAV I C, DEVI N L, SYED J H, et al. Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India[J]. Sci Total Environ, 2015, 511:123-137.
- [17] WANG X P, WANG C F, ZHU T T, et al. Persistent organic pollutants in the polar regions and the Tibetan Plateau: A review of current knowledge and future prospects[J]. Environ Pollut, 2019, 248:191-208.
- [18] 席北斗,虞敏达,张媛,等. 华北典型灌区有机氯农药残留特征及健康风险评估[J]. 生态毒理学报,2016,11(2):453-464.
- [19] 孟庆洋. 药剂处理土壤及药剂拌种的治虫意义[J]. 宁夏农业科学通讯,1963(2):25-27.
- [20] 李国华,叶茂,王利,等. 高污染土壤中多组分滴滴涕提取及污染土壤修复终点的研究[J]. 分析化学,2015,43(4):604-608.
- [21] RODRIGUES A O, DE SOUZA L C, DA SILVA ROCHA C C, et al. Assessment of DDT and metabolites in soil and sediment of potentially contaminated areas of Belém, Amazon region, Brazil[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2017, 99(1):125-130.
- [22] QIU X H, ZHU T, YAO B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(12):4385-4390.
- [23] AGAPKINA G I, BRODSKIY E S, SHELEPCHIKOV A A, et al. Transformation and form of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) applied to moscow soils[J]. Mosc Univ Soil Sci Bull, 2017, 72(3):125-131.
- [24] SHI Y J, ZHANG Q B, HUANG D Q, et al. Survival, growth, detoxifying and antioxidative responses of earthworms (*Eisenia fetida*) exposed to soils with industrial DDT contamination[J]. Pestic Biochem and Physiol, 2016, 128:22-29.
- [25] 史雅娟,王昕,吕永龙,等. DDT 和三氯杀螨醇对蚯蚓的急性和亚急性毒性影响[J]. 环境科学学报,2006,26(5):851-857.
- [26] SANTINI F, VITTI P, CECCARINI G, et al. *In vitro* assay of thyroid disruptors affecting TSH-stimulated adenylate cyclase activity[J]. J Endocrinol Invest, 2003, 26(10):950-955.
- [27] ROSSI M, DIMIDA A, DELL'ANNO M T, et al. The thyroid disruptor 1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis (p-chlorophenyl)-ethane appears to be an uncompetitive inverse agonist for the thyrotropin receptor[J]. J Pharmacol Exp Ther, 2007, 320(1):465-474.
- [28] ROSSI M, DIMIDA A, FERRARINI E, et al. Presence of a putative steroidal allosteric site on glycoprotein hormone receptors[J]. Eur J Pharmacol, 2009, 623(1/2/3):155-159.
- [29] DE GIORGIO F, PELLEGRINO M, PICCHIETTI S, et al. The insecticide 1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis (p-chlorophenyl) ethane (DDT) alters the membrane raft location of the TSH receptor stably expressed in Chinese hamster ovary cells[J]. Toxicol Appl Pharmacol, 2011, 253(2):121-129.
- [30] CALEBIRO D. Thyroid-stimulating hormone receptor activity after internalization[J]. Ann d' Endocrinologie, 2011, 72(2):64-67.
- [31] GIORGI F, AULETTA G. Semiotic tools for multilevel cell communication[J]. Biosemiotics, 2016, 9(3):365-382.
- [32] DAVIES T F, LATIF R. Targeting the thyroid-stimulating hormone receptor with small molecule ligands and antibodies[J]. Expert Opin Ther Targets, 2015, 19(6):835-847.
- [33] ROSSI M, TADDEI A R, FASCIANI I, et al. The cell biology of the thyroid-disrupting mechanism of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) [J]. J Endocrinol Invest, 2018, 41(1):67-73.
- [34] 郎朗,董晓琪,狄静波. 有机氯类农药在残留剂量下联合诱导乳腺瘤 MCF-7 细胞增殖的机制研究[J]. 生态毒理学报,2019,14(3):196-202.
- [35] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Exposure Factors Handbook[S]. Washington DC: Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, 1997.
- [36] NIU L L, XU C, YAO Y J, et al. Status, influences and risk assessment of hexachlorocyclohexanes in agricultural soils across China[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(21):12140-12147.
- [37] JUHASZ A L, HERDE P, SMITH E. Oral relative bioavailability of Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) in contaminated soil and its prediction using *in vitro* strategies for exposure refinement[J]. Environ Res, 2016, 150:482-488.
- [38] 潘丽丽,孙建腾,詹宇,等. 长三角农田土壤中滴滴涕的污染特征与生态风险[J]. 生态毒理学报,2016,11(2):509-517.
- [39] MA J, PAN L B, YANG X Y, et al. DDT, DDD, and DDE in soil of Xiangfen County, China: Residues, sources, spatial distribution, and health risks[J]. Chemosphere, 2016, 163:578-583.
- [40] TORRES-DOSAL A, MARTINEZ-SALINAS R I, HERNANDEZ-BENAVIDES D, et al. Assessment of the levels of DDT and DDE in soil and blood samples from Tabasco, Mexico[J]. Environ Monit Assess, 2012, 184(12):7551-7559.
- [41] 荣素英,王茜,李君,等. 唐山震后有机氯农药暴露与乳腺癌关系的病例对照研究[J]. 环境与健康杂志,2010,27(2):131-134.
- [42] RIOS L E, DAVID M, VAZQUEZ-ARENAS J, et al. Use of surfactants and blends to remove DDT from contaminated soils[J]. Can J Chem Eng, 2013, 91(2):238-244.
- [43] HUSAIN A, SINGH M, KHAN K, et al. Remediation of DDT contaminated soil by biological and physicochemical process[J]. International journal of advance research, ideas and innovations in technology, 2017, 3(6):546-549.
- [44] AHMED S M, TAHA M R, TAHA O M E. Kinetics and isotherms of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) adsorption using soil-zeolite mixture[J]. Nanotechnol Environ Eng, 2018, 3(1):1-20.
- [45] NEITSCH J, SCHWACK W, WELLER P. How do modern pesticide treatments influence the mobility of old incurred DDT contaminations in agricultural soils? [J]. J Agric Food Chem, 2016, 64(40):7445-7451.

- [22] BEKEDAM E K, LOOTS M J, SCHOLS H A, et al. Roasting effects on formation mechanisms of coffee brew melanoidins[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2008, 56(16): 7138–7145.
- [23] MOON J K, SHIBAMOTO T. Role of roasting conditions in the profile of volatile flavor chemicals formed from coffee beans[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2009, 57(13): 5823–5831.
- [24] 张梦娇, 王蓓, 李妍, 等. 咖啡中的特征风味组分研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(16): 213–219.
- [25] 李妙清, 张富县, 许淼鑫, 等. 不同焙炒程度下哥伦比亚咖啡豆香气成分分析[J]. *食品工业*, 2017, 38(8): 83–86.
- [26] 周斌, 任洪涛. 烘焙程度对云南小粒咖啡香气品质的影响[J]. *食品研究与开发*, 2014, 35(22): 68–73.
- [27] 何余勤. 基于电子鼻与 GC-MS 研究咖啡香气变化规律及其调控[D]. 海口: 海南大学, 2017.
- [28] 何余勤, 胡荣锁, 张海德, 等. 基于电子鼻技术检测不同焙烤程度咖啡的特征性香气[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(18): 247–255.
- [29] 周斌, 任洪涛, 秦太峰. 两种前处理方法在云南小粒咖啡香气成分分析中的对比[J]. *现代食品科技*, 2013, 29(7): 1716–1720.
- [30] 王莹. 不同烘焙度兴隆咖啡成分分析及烘焙工艺对品质的影响[D]. 哈尔滨: 黑龙江东方学院, 2018.
- [31] YERETZIAN C, PASCUAL E C, GOODMAN B A. Effect of roasting conditions and grinding on free radical contents of coffee beans stored in air[J]. *Food chemistry*, 2012, 131(3): 811–816.
- [32] BHUMIRATANA N, ADHIKARI K, CHAMBERS E I V. Evolution of sensory aroma attributes from coffee beans to brewed coffee[J]. *LWT-food science and technology*, 2011, 44(10): 2185–2192.
- [33] SCHIEBER A, WEBER F. Food research international special issue phytochemical profiles[J]. *Food research international*, 2017, 100(3): 325.
- [34] DORFNER R, FERGE T, KETTRUP A, et al. Real-time monitoring of 4-vinylguaiacol, couaiacol, and phenol during coffee roasting by resonant laser ionization time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2003, 51(19): 5768–5773.
- [35] SCHRAMM E, HÖLZER J, PÜTZ M, et al. Real-time trace detection of security-relevant compounds in complex sample matrices by thermal desorption-single photon ionization-ion trap mass spectrometry (TD-SPI-IT-MS) Spectrometry (TD-SPI-ITMS) [J]. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2009, 395(6): 1795–1807.
- [36] BAGGENSTOSS J, POISSON L, KAEGI R, et al. Coffee roasting and aroma formation: Application of different time-temperature conditions [J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2008, 56(14): 5836–5846.
- [37] WEI F F, FURIHATA K, KODA M, et al. Roasting process of coffee beans as studied by nuclear magnetic resonance: Time course of changes in composition[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2012, 60(4): 1005–1012.
- [38] OKAMOTO A, SUGI E, KOIZUMI Y, et al. Polyamine content of ordinary foodstuffs and various fermented foods[J]. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 1997, 61(9): 1582–1584.
- [39] CIRILO M P G, COELHO A F S, ARAÚJO C M, et al. Profile and levels of bioactive amines in green and roasted coffee[J]. *Food chemistry*, 2003, 82(3): 397–402.
- [40] 吕文佳, 刘云, 杨凯舟, 等. 咖啡主要烘焙风味物质的形成及变化规律[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(3): 394–400.
- [41] 蔡瑞玲, 韩英素, 赵晋府, 等. 焙炒条件对咖啡风味影响的研究[J]. *饮料工业*, 2003, 6(6): 32–37.
- [42] 张丰, 董文江, 王凯丽, 等. 云南不同地区烘焙咖啡豆挥发性成分的 HS-SPME/GC-MS 分析[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(11): 273–280.
- [43] 刘亚玲, 谭超, 龚加顺. 云南不同地区烘焙咖啡豆主要成分分析及类黑精组成成分[J]. *食品科学*, 2017, 38(2): 176–183.
- [44] 张付杰, 王璐, 杨薇, 等. 小粒咖啡微波烘焙工艺优化及破裂力分析[J]. *食品与机械*, 2019, 35(6): 182–187, 221.
- [45] 陈健凯, 林河通, 林芝芬, 等. 基于品质和能耗的杏鲍菇微波真空干燥工艺参数优化[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(3): 277–284.
- [46] 邵静娜, 孙威江, 葛国平, 等. 微波-远红外技术烘焙乌龙茶的工艺研究[J]. *中国食品学报*, 2017, 17(8): 156–164.
- [47] 王顺民, 胡志超, 韩永斌, 等. 微波干燥均匀性研究进展[J]. *食品科学*, 2014, 35(17): 297–300.

(上接第 15 页)

- [46] 陈海红, 骆永明, 滕应, 等. 重度滴滴涕污染土壤低温等离子体修复条件优化研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(1): 302–307.
- [47] VILLA R D, TROVÓ A G, NOGUEIRA R F P. Soil remediation using a coupled process; Soil washing with surfactant followed by photo-Fenton oxidation[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 174(1/2/3): 770–775.
- [48] BALAWJEDER M, ANTOS P, CZYJT-KURYŁO S, et al. A novel method for degradation of DDT in contaminated soil[J]. *Ozone: Sci Eng*, 2014, 36(2): 166–173.
- [49] BALAWJEDER M, JÓZEFczyk R, ANTOS P, et al. Pilot-scale installation for remediation of DDT-contaminated soil[J]. *Ozone: Sci Eng*, 2016, 38(4): 272–278.
- [50] SINGH S P, BOSE P. Degradation of soil-adsorbed DDT and its residues by NZVI addition[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(114): 94418–94425.
- [51] EI-TEMSAH Y S, OUGHTON D H, JONER E J. Effects of nano-sized zero-valent iron on DDT degradation and residual toxicity in soil: A column experiment[J]. *Plant Soil*, 2013, 368(1/2): 189–200.
- [52] 隋红, 李海波, 宋静, 等. 高浓度 DDTs 污染土壤机械化学球磨试剂筛选[J]. *环境科学研究*, 2015, 28(8): 1227–1233.
- [53] MO C H, CAI Q Y, LI H Q, et al. Potential of different species for use in removal of DDT from the contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(1): 120–125.
- [54] GURSKA J, WANG W X, GERHARDT K E, et al. Three year field test of a plant growth promoting rhizobacteria enhanced phytoremediation system at a land farm for treatment of hydrocarbon waste[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(12): 4472–4479.
- [55] DÍAZ-FUENMAYOR K J, PANTOJA-GUERRA M, TORRES-PALMA R A, et al. Changes on the bioavailability of DDT in soil by addition of lignite and coal solubilizing bacteria[J]. *Rev Int Contam Ambie*, 2017, 33(2): 259–268.
- [56] LIANG Q, LEI M, CHEN T B, et al. Application of sewage sludge and intermittent aeration strategy to the bioremediation of DDT-and HCH-contaminated soil[J]. *J Environ Sci*, 2014, 26(8): 1673–1680.
- [57] JIN X, KENGARA F O, YUE X H, et al. Shorter interval and multiple flooding-drying cycling enhanced the mineralization of ¹⁴C-DDT in a paddy soil[J]. *Sci Total Environ*, 2019, 676: 420–428.
- [58] TUOMELA M, VIKKANEN M, HATAKKA A, et al. Biodegradation of lignin in a compost environment: A review[J]. *Bioresour Technol*, 2000, 72(2): 169–183.
- [59] 潘淑颖, 马光辉, 常勇, 等. 土壤中 DDT 的微生物修复研究[J]. *安徽农业科学*, 2013, 41(3): 1058–1060.
- [60] GAO C M, JIN X X, REN J B, et al. Bioaugmentation of DDT-contaminated soil by dissemination of the catabolic plasmid pDOD[J]. *J Environ Sci*, 2015, 27: 42–50.
- [61] 吕良禾, 张鸿龄, 陈宗聪, 等. 表面活性剂强化油菜-微生物联合修复滴滴涕污染农田土壤研究[J]. *生态与农村环境学报*, 2017, 33(8): 755–761.
- [62] 高寒, 陈娟, 王沛芳, 等. 农药污染土壤的生物强化修复技术研究进展[J]. *土壤*, 2019, 51(3): 425–433.