

六氯苯在土壤中的主要迁移转化过程^①

刘翠英^{1,2}, 王艳玲¹, 蒋 新²

(1 南京信息工程大学应用气象学院, 江苏省农业气象重点实验室, 南京 210044;

2 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要: 六氯苯(HCB)是环境中典型的持久性有机污染物(POPs)。土壤是 HCB 的主要贮存场所, 研究土壤中 HCB 的迁移转化规律对揭示其环境效应有重要意义。本文从以下几方面综述了土壤中 HCB 的主要迁移转化过程: 土壤中累积的 HCB 不断向大气挥发而造成空气污染; 土壤对 HCB 的吸附影响其在环境中的迁移转化速率; HCB 通过多种化学键与土壤形成结合残留, 暂时降低其生物有效性; 厌氧条件下, HCB 可发生还原脱氯降解, 使其毒性和持久性大大降低。本文最后展望了关于土壤中 HCB 迁移转化的下一步研究方向。

关键词: 土壤; 六氯苯; 迁移; 降解

中图分类号: S154.3; X5

六氯苯(hexachlorobenzene, HCB), 是最高的氯代苯类有机污染物, 也是环境中典型的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs), 其具有高毒性、和潜在的致癌性, 且被美国国家环保署列为内分泌干扰物^[1]。HCB 主要用作谷类作物种子防治真菌危害的拌种剂农药, 还可用作烟火着色剂, 生产五氯酚及五氯酚钠的原料, 生产合成橡胶、聚氯乙烯塑料、烟火、军火、木材防腐剂和染料中作为中间体或添加剂^[2-3]。环境中 HCB 的来源主要是农业生产、HCB 原料生产工厂、五氯酚和五氯酚钠的生产工厂等^[4-5]。尽管全世界范围内 HCB 的商业化生产已被禁止, 但其作为化学中间体仍在一些国家生产使用。由于 HCB 具有“憎水亲脂”性, 使其主要贮存在土壤中, 所以土壤是 HCB 的“汇”。累积在土壤中的 HCB 可通过挥发作用污染大气; 在土壤-作物系统中迁移, 影响农产品安全, 危及生态系统和人类健康^[6-7]; 或被土壤吸附固定暂时失去生物活性, 但在环境条件改变后, 可导致其再次释放, 像“化学定时炸弹”一样对生物圈造成潜在威胁^[8-9]。因此, 研究 HCB 在土壤中的迁移转化规律能够为氯代 POPs 污染的预防、控制和治理提供科学依据。

1 土壤中六氯苯的污染状况

1933 年, HCB 开始作为农作物种子的杀菌剂生产使用。20 世纪 50 到 60 年代, HCB 主要用于农

业生产, 70 年代末到 80 年代初, HCB 的产量达到峰值, 每年大约生产 1 万 t。截至 1997 年, 全世界共生产 HCB 超过 10 万 t^[2]。由于 HCB 是典型的亲脂疏水性化合物, 绝大部分分配在固相特别是有机质中。由于人类活动增加了土壤有机质的含量, 从而使土壤中 HCB 浓度高于水体和大气^[10]。HCB 一旦进入土壤, 就会被土壤特别是其中的有机组分吸持, 然后慢慢释放, 对环境造成持续性污染。因此, 土壤是 HCB 重要的“源”和“汇”。

近年来, 国内外环境工作者对残留在土壤中的 HCB 含量和分布特征开展了大量的研究。据报道, 芬兰一个化工厂附近的 Paijanne 湖边土壤中 HCB 平均浓度高达 640 ng/g^[11]。罗马尼亚生产有机氯化合物工厂附近的土壤中 HCB 浓度(340 ng/g)显著高于其他地区土壤(0.3~1.9 ng/g)^[12]。在远离污染源的地区也能够检测到 HCB, 但其浓度较低, 如在 Tenerife 岛的高山上, HCB 平均浓度小于 0.5 ng/g, 在南极洲和北冰洋均有 HCB 存在^[4]。Meijer 等^[13]研究表明, 1998 年全世界 191 个地区土壤表层(0~5 cm)HCB 背景浓度平均为 0.68 ng/g, 其中最低值在挪威的 Bear 岛(0.01 ng/g), 最高值在挪威北部和俄罗斯, 分别为 5.2 和 4.83 ng/g, 而且 HCB 含量与土壤有机质含量显著正相关。我国近年来的调查表明, 土壤中 HCB 平均含量在北京地区为 0.849 ng/g^[14], 安徽省为 8.01 ng/g^[15], 湖南省土壤中 HCB 含量平均为 1.43 ng/g^[16], 洞庭湖流域为

基金项目: 国家自然科学基金项目(41201314, 41001134)和土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放课题项目(0812201227)资助。

作者简介: 刘翠英(1982—), 女, 安徽太湖人, 博士, 讲师, 主要从事土壤化学与污染控制研究。E-mail: 002263@nuist.edu.cn

1.42 ng/g^[17]，太湖周边土壤中 HCB 平均含量为 0.409 ng/g^[18]。和近年来国外土壤中 HCB 含量相比，

我国除安徽省 HCB 残留量较高外，其他几个地区 HCB 平均含量均处于较低水平，具体见表 1。

表 1 近年来我国不同地区及世界其他国家土壤中 HCB 残留量

Table 1 Soil HCB contents in different Chinese regions and other countries of the world in recent years

地区	含量范围(ng/g)	平均(ng/g)	采样时间	参考文献
北京地区	nd ~ 6.12	0.85	2004	[14]
安徽省	0.053 ~ 894	8.01	2004	[15]
湖南省	0.05 ~ 41.6	1.43	2004	[16]
洞庭湖流域	0.05 ~ 41.6	1.42	2004	[17]
太湖周边	nd ~ 1.49	0.409	2008	[18]
比利时	0.1 ~ 1.4	0.3	2001	[13]
意大利	0.1 ~ 5.2	1.3	2001	[13]
罗马尼亚	0.1 ~ 5.5	0.6	2001	[13]

注：nd 表示未检出。

2 土壤中六氯苯的主要迁移转化过程

土壤既是污染物的载体，又是污染物自然净化的场所。HCB 在土壤中主要发生以下迁移转化过程：挥发进入大气、与土壤颗粒的吸附结合、微生物降解等。

2.1 挥发

半挥发性是 POPs 的典型特征之一。常温条件下，HCB 的蒸汽压(1.45×10^{-3} kPa)显著高于DDT (2.53×10^{-8} kPa)、二噁英(1.33×10^{-8} kPa)、六六六 ($3.7 \times 10^{-7} \sim 2.1 \times 10^{-5}$ kPa)等氯代 POPs，表明 HCB 相对较易从土壤中挥发而导致大气污染。并且由于 HCB 在气相中很难发生降解，所以会在大气环境中不断挥发、沉降、再挥发，进行远距离迁移后沉积。这一特性使 HCB 遍及全球范围，表现出所谓的“全球蒸馏效应”和“蚱蜢跳效应”。由于温度的差异，地球就像一个蒸馏装置，在低、中纬度地区，由于温度相对高，具有半挥发性的 HCB 挥发速率大于沉积速率，使其不断进入大气，并随着大气运动不断迁移，当温度较低时，沉积速率大于挥发速率，HCB 最终在较冷的极地地区积累。科学家们也发现 HCB 在极地的污染水平比地球上其他地区高^[2]。

研究表明，气温和土壤有机质含量是影响土壤 HCB 挥发的重要因素，在气温低和土壤有机质含量高的地区，HCB 的土/气分配比较高^[2]。气温主要控制 HCB 的土-气界面过程，气温越高，HCB 越容易从土壤进入大气。土壤有机质主要通过增溶和吸附结合而减弱 HCB 在土壤中的移动性，进而减少其向大气中挥发^[19]。如外加小分子有机碳能够减少乌棚土和红壤性水稻土中 HCB 的挥发，而且 HCB 在乌棚土(有机碳含量为 34 g/kg)中的挥发性强于红壤

性水稻土(有机碳含量为 14 g/kg)，表明有机质是控制 HCB 土/气分配的重要因子^[20]。土壤水分也是影响 HCB 挥发的重要因素，一般土壤含水量越高，HCB 的挥发性越弱^[21-23]。另外，土壤温度也是影响 HCB 挥发的重要因子，土壤温度越高，HCB 的挥发性越强，在热温带地区 HCB 以较高的平均速率挥发，而在气候凉爽和多雨的地区则从大气向颗粒物中分离并沉积于地面^[24]。对于随污泥进入土壤中的氯苯的挥发行研究结果表明，氯苯的挥发过程存在两步一级动力学，即随污泥施入土壤中的氯苯被土壤吸附需要一段时间，开始时存在着大量游离的氯苯，因而挥发速率较快，随后氯苯逐渐由游离态变为吸附态，挥发速率趋于平衡^[25]。

研究 HCB 从土壤的挥发作用，对于了解污染物在土壤中的残留量和停留时间，判断该污染物在大气中的含量和生态毒理效应，以及掌握污染物的环境归趋等都具有重要的理论和实际意义。

2.2 吸附

土壤对有机污染物的吸附实际上是由土壤矿物和有机质共同作用的结果。由于矿物质表面具有极性，在水环境中发生偶极作用，极性水分子与矿物质表面结合，占据矿物质表层的吸附位，非极性的有机物较难与矿物质结合而易分配到非水相中。因此，对于水溶解性弱和正辛醇-水分配系数高的 HCB 而言，土壤矿物组分的吸附是次要的，对其吸附起作用的主要是土壤有机质^[26]。

土壤有机质可分为可溶性有机质(DOM)和非可溶性有机质两大类。DOM 泛指能够溶解于水、酸或碱溶液的有机质，尽管土壤中 DOM 含量相对非可溶性有机质很少，但大量研究表明，DOM 对 POPs 有明显的增溶作用，POPs 可通过其在溶解性有机质上的

吸附作用增加其在环境中的迁移性^[26]。而非可溶性有机质则主要通过其表面大量的吸附位点吸持 POPs ,使其在土壤中的移动性降低 ,甚至被牢牢锁定^[23]。

关于有机污染物在土壤中的吸附 ,目前主要存在两种理论 :分配理论和表面吸附理论。前者认为吸附是有机污染物在土壤有机质和土壤溶液之间的分配过程 ,吸附等温线呈线性 ,与土壤胶体表面的吸附位无关 ,且不同有机物之间不存在竞争吸附 ;后者认为土壤对有机污染物的吸附是一个涉及多种化学键作用的表面吸附过程 ,其吸附等温线呈非线性 ,受土壤表面吸附位的制约 ,不同有机物之间存在竞争吸附^[27]。郜红建等^[28]研究表明 ,HCB 在土壤表面的吸附开始增加速率较快 ,而后逐渐减缓 ,表现出明显的快反应和慢反应两个阶段的特征 ,表明 HCB 在土壤中的吸附是由线性分配和非线性表面吸附两部分组成。HCB 在红壤和黄泥土上吸附的 K_F^{ads} 值均小于其解吸的 K_F^{ads} 值 ,说明 HCB 在这两种土壤表面的解吸表现为一定的滞后效应 ,且随着初始浓度的升高 ,其滞后效应增强^[29]。

吸附是 HCB 和土壤之间相互作用的主要过程 ,HCB 在土壤中的吸附行为影响其在环境中的滞留、挥发、生物降解和生物有效性。研究 HCB 在土壤中的吸附特征有助于准确了解其环境归趋和生态毒性 ,为 HCB 污染控制和农产品安全评估提供科学依据。

2.3 结合残留

POPs 可通过多种化学键与土壤组分发生吸附、络合或固定及物理镶嵌等作用 ,形成结合态残留。结合残留态 POPs 是只有用能显著改变其化学性质的方法才能提取出来的组分^[30]。研究表明 ,结合残留主要存在于具有多种官能团的网状结构组分中(例如土壤腐殖质和植物木质素)^[31]。结合残留形成的作用力类型主要包括氢键作用、范德华力、配位体交换、电荷转移复合体、疏水隔离作用、共价键合作用、螯合作用等 ,其中 ,一般仅 1~2 个机制起主导作用 ,而非所有机制同时存在^[32]。

土壤中结合残留态 POPs 的形成 ,主要取决于土壤的理化性质(如有机质含量、黏土矿物含量等) ,环境条件(如 pH、微生物活性、水分和氧化还原条件等) ,以及土壤中微生物的种类和数量^[31]。另外 ,土壤中施用有机肥料也能够促进土壤中有机化合物的扩散和结合残留物的形成。如 Brahushi 等^[21]研究表明 ,淹水培养 20 周后 ,对照土壤中结合态 HCB 占总量的 5% ;添加 1% 小麦秸秆的土壤中结合态 HCB 占总量的 7% ;而在添加 1% 小麦秸秆和 1% 紫花苜蓿

秸秆的土壤中结合态 HCB 占总量的 10%。结合态的 HCB 暂时失去生物活性 ,不能被作物吸收和微生物降解^[21]。

过去的研究认为 ,POPs 结合残留物牢固的键合或镶嵌于土壤物理结构或植物体的网状组织结构中 ,其毒性低 ,生物可利用性差 ,稳定性强 ,对环境不构成危害^[33]。事实上 ,这类残留只是暂时失去生物有效性 ,却像化学定时炸弹一样 ,对生物圈构成潜在威胁^[34]。根据化合物与土壤结合的特性 ,结合态残留可以通过物理化学机制、生物化学过程释放 ,微生物的活性在结合残留的释放过程中起着十分重要的作用 ,且微生物作用导致结合残留的释放是十分缓慢的过程^[31]。可能影响土壤中结合残留释放的因素还有农业生产过程以及引入某种能够改变土壤理化性质的物质等^[31]。这一释放作用使得污染物再度对环境造成威胁^[35~36]。如 Brahushi 等^[21]研究表明 ,淹水培养 4 周后 ,对照土壤中结合态 HCB 占 HCB 初始总量的 24% ,而培养 20 周后 ,结合态 HCB 由于重新释放而仅占 5% ;在添加 1% 小麦秸秆的土壤中 ,培养 16 周后 ,结合态 HCB 占初始总量的 25% ,20 周后 ,结合态 HCB 仅 7% ;在添加 1% 小麦秸秆和 1% 紫花苜蓿的土壤中 ,培养 12 周后 ,结合态 HCB 占初始总量的 47% ,20 周后 ,结合态 HCB 仅占 10%。表明结合残留的 HCB 能够再次释放 ,重新具有生物活性。

2.4 微生物降解

由于 HCB 的持久性 ,其在自然条件下很难发生纯化学降解 ,而土壤中大量的微生物能够通过各种生物化学作用参与分解土壤中的有机污染物。因此 ,微生物降解是土壤中 HCB 降解的最主要和最彻底的方式。

由于 HCB 含有较多的氯取代基 ,氯原子强烈的吸电子性使苯环上电子云密度降低 ,同时影响碳碳键的极性 ,并抑制苯环裂解酶的活性 ,因此 HCB 很难被氧化降解 ,相反较易受到还原剂的亲核攻击 ,氯原子被取代而转化为低氯代苯^[37]。正是由于氯取代基的存在而使 HCB 的持久性大大增强 ,HCB 经过脱氯反应脱除了氯取代基后 ,其毒性和持久性均大大降低 ,同时其脱氯产物更易被好氧微生物进一步降解 ,直至完全矿化^[38]。

还原脱氯是一个得到电子的过程并需要消耗能量 ,首先要有还原剂提供电子 ,然后通过微生物将电子转移至最终的电子受体氯代有机化合物上(图 1)。因此 ,有无电子供体以及脱氯微生物的活性在一定程度上决定该反应能否进行。

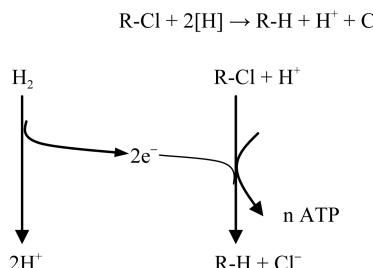


图 1 氯代有机化合物的还原脱氯过程示意图
Fig. 1 Sketch map of reductive dechlorination process of chlorinated organic compounds

厌氧条件下 , HCB 能够逐渐脱去氯取代基转化为低氯代苯 , 其中 , HCB 的主要脱氯途径为 :HCB → 五氯苯 → 1,2,3,5-四氯苯 → 1,3,5-三氯苯^[21-22]。这是因为苯环上的氯原子被取代的难易程度为 : 邻位 > 对位 > 间位 , 即邻位最难脱氯 , 间位最易脱氯 , 根本原因是氯原子置换在不同位置的自由能 G^0 不同 , 其大小顺序为 : 邻位 > 对位 > 间位 , 即置换在间位的氯最不稳定 , 最易被取代^[39-40]。由此可见 , HCB 脱氯转化为低氯代苯后很难再继续脱氯 , 苯环上氯取代基越多 , 还原脱氯越容易 , 而相对的氧化降解越困难。因此 , 厌氧还原脱氯是实现 HCB 降解的关键一步 , 在进行第一步的还原脱氯之后 , 再进行好氧降解可以实现 HCB 的彻底矿化 , 这也是 HCB 有效降解的最理想步骤。

影响土壤中 HCB 厌氧脱氯降解的因素主要有微生物群落结构、土壤性质以及电子供体和电子受体的种类和数量。研究表明 , 土壤中主要厌氧微生物对 HCB 的还原脱氯能力为 : 产甲烷菌 > 硫酸盐还原菌 > 硝酸盐还原菌^[41] , 但也有研究表明 , 产甲烷过程与 HCB 还原脱氯都需要消耗电子 , 它们之间存在竞争^[21-23,42]。有关脱氯降解究竟是何种微生物起主导作用的报道仍存在很大分歧 , 有待进一步研究。一般来说 , 土壤 pH 为弱碱性时有利于 HCB 的厌氧脱氯降解^[22,43]。温度对厌氧脱氯也有很大影响 , 它不仅影响脱氯速率和程度 , 还影响脱氯方式^[41,44]。理论上土壤的氧化还原电位越低越利于还原脱氯的发生^[45]。HCB 还原脱氯是在厌氧环境下由还原性物质作为电子供体 , 通过微生物将电子转移至最终的电子受体 HCB 上。因此 , 没有电子供体就不存在 HCB 的还原脱氯过程 , 在此过程中其他电子受体的存在对 HCB 的还原脱氯有很大影响。如硝态氮作为电子受体显著抑制 HCB 脱氯降解^[22,46] , 而铵态氮可作为电子供体促进 HCB 还原脱氯^[22]。零价金属如 Fe^0 作为电子供体可以加速还原脱氯作用 , 而高价的金属化合物 , 如 MnO_2 和 FeCl_3 作为电子受体抑制还原脱氯^[37]。另

外 , 有机物能够在微生物作用下发酵生成 H_2 , H_2 是有效的电子供体 , 因此 , 通常使用有机物 , 如脂肪酸、醇类和糖类等 , 作为氯代 POPs 还原脱氯的电子供体基质^[47]。

3 研究展望

综上所述 , 土壤作为 HCB 重要的源和库 , 其中的 HCB 可缓慢释放 , 进而造成全球范围的持续污染。而且 HCB 作为模式的氯代 POPs , 其结构规整 , 脱氯降解产物种类明确。因此 , 研究 HCB 的迁移转化规律 , 能够为揭示氯代 POPs 的环境归趋和生态风险提供理论依据。

至今 , 不乏对于土壤中 HCB 迁移转化规律的研究 , 但似乎难以形成定论 , 而且许多解释尚处于猜测阶段。对此今后应重点开展以下几方面的研究 : 掌握目前土壤中 HCB 的污染状况 , 为确定相应的控制对策提供依据 ; 采用同位素示踪技术 , 准确跟踪土壤 HCB 的老化过程 , 阐明土壤中结合态 HCB 的环境意义 ; 探寻有效降解土壤中 HCB 的农艺措施 , 提高污染土壤中 HCB 的原位修复效率。

参考文献 :

- [1] Bailey RE. Global hexachlorobenzene emissions[J]. Chemosphere, 2001, 43: 167-182
- [2] Barber JL, Sweetman AJ, van Wijk D, Jones KC. Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes[J]. Science of the Total Environment, 2005, 349: 1-44
- [3] Ecker S, Horak O. Pathways of HCB-contamination to oil pumpkin seeds[J]. Chemosphere, 1994, 29: 2 135-2 145
- [4] Ribes A, Grimalt JO, Garcia CJT, Cuevas E. Temperature and organic matter dependence of the distribution of organochlorine compounds in mountain soils from the subtropical Atlantic (Teide, Tenerife Island)[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 1 879-1 885
- [5] Grimalt JO, van Drooge BL, Ribes A, Vilanova RM, Fernandez P, Appleby P. Persistent organochlorine compounds in soils and sediments of European high altitude mountain lakes[J]. Chemosphere, 2004, 54: 1 549-1 561
- [6] Walsh M. A perspective of pesticide residue variability and acute dietary risk assessment[J]. Food Additives and Contaminants, 2000, 17: 637-639
- [7] Fismes J, Perrin-Ganier C, Empereur-Bissonet P, Morel JL. Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soil[J]. Journal of Environment Quality, 2002, 31: 1 649-1 656
- [8] Laor Y, Strom PF, Farmer WJ. Bioavailability of phenanthrene sorbed to mineral-associated humic acid[J]. Water Research, 1999, 33: 1 719-1 729

- [9] Talley JW, Ghosh U, Tucke SG, Furey JS, Luthy RG. Particle-scale understanding of the bioavailability of PAHs in sediment[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 477–483
- [10] 刘翠英. 典型水稻土中六氯苯脱氯降解动态及其作物可利用性研究[D]. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2010
- [11] Rantalaisten AL, Paasivirta J, Herve S. Uptake of chlorohydrocarbons from soil by lipid-containing semipermeable membrane devices(SPMDS) [J]. Chemosphere, 1998, 36: 1 415–1 427
- [12] Covaci A, Hura C, Schepens P. Selected organochlorinated pollutants in Romania[J]. Science of the Total Environment, 2001, 280: 143–152
- [13] Meijer SN, Ockenden WA, Sweetman A, Breivik K, Grimalt JO, Jones KC. Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications for sources and environmental processes[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37: 667–672
- [14] 史双昕, 周丽, 邵丁丁, 黄业茹. 北京地区土壤中有机氯农药类 POPs 残留状况研究[J]. 环境科学研究, 2007, 20(1): 24–79
- [15] 史双昕, 邵丁丁, 周丽, 黄业茹. 安徽省土壤中有机氯杀虫剂的残留状况研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(9): 1 534–1 540
- [16] 李倦生, 陈一清, 吴小平, 胡军, 黄懿. 湖南省土壤中有机氯农药的残留规律研究[J]. 环境科学研究, 2008, 21(5): 85–90
- [17] 李倦生, 陈一清, 吴小平, 胡军, 黄懿. 洞庭湖流域土壤中有机氯杀虫剂的残留规律研究[J]. 中国环境监测, 2008, 24(3): 74–78
- [18] 张霞, 史双昕. 太湖周边土壤中 8 种有机氯杀虫剂残留状况研究[J]. 青岛大学学报, 2009, 22(3): 87–92
- [19] 凌婉婷, 徐建民, 高彦征, 汪海珍. 溶解性有机质对土壤中有机污染物环境行为的影响[J]. 应用生态学报, 2004, 15(2): 326–330
- [20] 刘翠英, 余贵芬, 蒋新, 王涛. 小分子有机碳对土壤中六氯苯厌氧降解及挥发的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(5): 1 418–1 424
- [21] Brauhuis F, Dorfler U, Schroll R, Munch JC. Stimulation of reductive dechlorination of hexachlorobenzene in soil by inducing the native microbial activity[J]. Chemosphere, 2004, 55: 1 477–1 484
- [22] Liu CY, Jiang X, Wang F, Yang XL, Wang T. Hexachlorobenzene dechlorination as affected by nitrogen application in acidic paddy soil[J]. Journal of Hazardous materials, 2010, 179: 709–714
- [23] Liu CY, Jiang X, Yang XL, Song Y. Hexachlorobenzene dechlorination as affected by organic fertilizer and urea applications in two rice planted paddy soils in a pot experiment[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408: 958–964
- [24] Wania F, Mackay D. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions[J]. Ambio, 1993, 22: 10–18
- [25] 赵志强, 赵慧敏, 全燮. 土壤中氯代有机化合物的环境行为[J]. 土壤, 2000, 32(5): 231–235
- [26] 罗雪梅, 杨志峰, 何孟常, 刘昌明. 土壤/沉积物中天然有机质对疏水性有机污染物的吸附作用[J]. 土壤, 2005, 37(1): 25–40
- [27] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995
- [28] 鄢红建, 蒋新, 常江, 张自立, 章力干. 六氯苯在黄泥土表面吸附的动力学特征[J]. 安徽农业大学学报, 2007, 34(1): 30–33
- [29] 鄢红建, 蒋新, 魏俊岭, 常江, 张自立. 红壤和黄泥土对不同浓度六氯苯的吸附与解吸特征[J]. 环境化学, 2007, 2(26): 130–134
- [30] Roberts TR. Non-extractable pesticides residues in soils and plants[J]. Pure and Applied Chemistry, 1984, 56: 945–956
- [31] 鄢红建, 蒋新. 土壤中结合残留态农药的生态环境效应[J]. 生态环境, 2004, 13(3): 399–402, 413
- [32] 陆贻通, 朱江, 周培. 影响土壤中农药结合残留的因素及其环境效应[J]. 科技通报, 2005, 3(21): 287–291, 301
- [33] Kearney PC, Plimmer JR, Wheeler WB, Kontson A. Persistence and metabolism of dinitroaniline herbicides in soils[J]. Pesticide Biochemistry and Physiology, 1976, 6: 229–238
- [34] Jeffrey WT, Upal G. Particle-scale understanding of the bioavailability of PAHs in sediment[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36: 477–483
- [35] Sojo LE, Gamble DS, Gutaman DW. Sorption and bound residue formation of linuron, methylparathion, and metolachlor by carrot tissues: kinetics by on-line HPLC microextraction[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45: 3 634–3 641
- [36] 苏允兰, 莫汉宏, 杨克武, 安凤春. 土壤中结合态农药环境毒理研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 1999, 7(3): 45–51
- [37] 刘翠英, 余贵芬, 蒋新. 土壤和沉积物中多氯代有机化合物厌氧降解研究进展[J]. 生态学报, 2007, 27(8): 3 482–3 488
- [38] 左剑恶, 肖晶华, 陈莉莉. 氯代有机污染物在厌氧条件下还原脱氯的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(6): 43–48
- [39] Beurskens JEM, Dekker CGC, Jonkhoff J, Pompstra L. Microbial dechlorination of hexachlorobenzene in a sedimentation area of Rhine River[J]. Biogeochemistry, 1993, 19: 61–81
- [40] Pavlostathis SG, Prytula MT. Kinetics of the sequential microbial reductive dechlorination of hexachlorobenzene[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34: 4 001–4 009
- [41] Chang BV, Su CJ, Yuan SY. Microbial hexachlorobenzene dechlorination under three reducing conditions[J]. Chemosphere, 1998, 36: 2 721–2 730
- [42] Liou RM, Huang SN, Lin CW. Methane emission from fields with differences in nitrogen fertilizers and rice varieties in Taiwan paddy soils[J]. Chemosphere, 2003, 50: 237–246

- [43] 赵慧敏, 全燮, 杨凤林, 安凤春. 小分子有机碳源对滴滴涕污染沉积物生物修复作用的基础研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(1): 51–54
- [44] Wu Q, Bedard DL, Wiegel J. Temperature determine the pattern of anaerobic microbial dechlorination of aroclor1260 primed by Woods Pood sediment[J]. Applied and Environment Microbiology, 1997, 63: 4 818–4 825
- [45] Rysavy JP, Yan T, Novak PJ. Enrichment of anaerobic polychlorinated biphenyl dechlorinators from sediment with iron as a hydrogen source[J]. Water Research, 2005, 39: 569–578
- [46] Chen IM, Chang BV, Yuan SY, Wang YS. Reductive dechlorination of hexachlorobenzene under various additions[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 139: 61–74
- [47] 胡海珠, 毛晓敏. 地下水高浓度三氯乙烯厌氧生物降解的进展[J]. 科技导报, 2010, 28(21): 112–117

Main Transfer and Transformation Processes of Hexachlorobenzene in Soils

LIU Cui-ying^{1,2}, WANG Yan-ling¹, JIANG Xin²

(1 Jiangsu Key Laboratory of Agricultural Meteorology, College of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China)

Abstract: Hexachlorobenzene (HCB) is one of the persistent organic pollutants (POPs). Soil is the mainly storage location for HCB, thus studying the transfer and transformation of HCB is meaningful for elucidating its environmental effect. This article reviewed the mainly transfer and transformation processes of HCB in soils from the following aspects: the accumulative HCB in soils could volatilize into air continuously, and then lead to air pollution; the adsorption of HCB by soil had significant effect on its transfer and transformation rates; the bound residue of HCB formed by diverse chemical bonds with soils could decrease the bioavailability of HCB temporarily. HCB could be dechlorinated in anaerobic conditions and its toxicity and persistence could be hence highly decreased. Finally, the further study areas about the transfer and transformation of HCB were prospected.

Key words: Soils, Hexachlorobenzene, Transfer, Degradation