

农业环境保护科普丛书

中国农学会科普部 主编
中国农业环境保护协会

三氯乙醛污染 与农业

蔡思义 编著



科学普及出版社

农业环境保护科普丛书

三氯乙醛污染与农业

蔡思义 编著

科学普及出版社

内 容 提 要

本书是根据作者多年研究,以及有关科研单位和生产部门多年的实验而编写。除重点介绍三氯乙醛的性质、对农作物的毒性、危害特征外,还介绍了如何防治三氯乙醛的污染和监测方法。

本书内容全面、通俗易懂,将会对农业、环保和工矿企业有实际应用价值。可供农业、工矿环境保护工作者、农村基层干部和广大农民参考。

农业环境保护科普丛书

三氯乙醛污染与农业

蔡思义 编著

责任编辑:张春荣

封面设计:范惠民

科学普及出版社出版 (北京海淀区白石桥路32号)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
北京燕山印刷厂印刷

开本: 787×1092 毫米 1/32 印张: 2 字数: 42千字

1989年2月第1版 1989年2月第1次印刷

印数: 1—2000册 定价: 0.80元

ISBN 7-110-00766-9/X·5

目 录

一、三氯乙醛对农业危害的严重性	1
二、三氯乙醛的性质	3
三、三氯乙醛对农作物的危害	7
四、三氯乙醛对农作物毒害的机理及其毒性	18
五、防治三氯乙醛(酸)对农作物的毒害	32
六、三氯乙醛的监测及分析方法	37

一、三氯乙醛对农业危害的严重性

三氯乙醛严重危害农业，给农业生产造成重大损失已有十多年的历史。自1969年以来，河南省郑州市东郊多次发生三氯乙醛对小麦等农作物的危害，危害面积少则几千亩，多则万余亩，轻者引起不同程度减产，严重的颗粒无收。1979年某农药厂将含有三氯乙醛的废水排入河道，使郑州市东郊3500亩小麦受害，减产100多万斤。北京、山东、河北、陕西和山西等地都相继发生过此类事故，严重影响工农业生产的发展。

三氯乙醛对农作物的危害途径主要有两条。

第一，利用含三氯乙醛超标的污水灌溉农田引起的危害。1974年天津市汉沽区蓟运河沿岸的小麦因灌溉水受三氯乙醛污染而使6万多亩小麦受害，其中有2.9万多亩小麦严重受害，造成严重减产。类似这种污染事故在全国各地多次连续发生。

第二，施用含过量三氯乙醛的磷肥而使小麦、玉米、花生、水稻等造成严重损失。

1980年某农药厂将有毒废硫酸出售给一些磷肥厂作原料，生产出含有大量三氯乙醛的磷肥，致使河南、山东两省30多个县的十几万亩小麦造成绝收，给农民的生产和生活造成严重困难。特别是山东文登县施用某磷肥厂生产的磷肥，由于含有大量的三氯乙醛，致使全县248个村受害，受害面积453万亩，其中玉米11385亩，平均每亩减产168公斤；花

生30 500亩，平均每亩减产216.8公斤(果)；其他作物包括甘薯、大豆共减少收入42.33万元。粮、油作物共减少收入830.73万元。其它间接经济损失119.2万元。类似这种事故，如浙江、安徽、辽宁等地均有发生。

目前已知受受害的粮食作物有：小麦、大麦、水稻、玉米、高粱、甘薯等；经济作物有：花生、大豆和棉花；蔬菜有：甜瓜、土豆、黄瓜、大蒜和莲菜；果木有：苹果、葡萄和桑等。

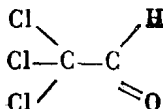
根据我国目前农药生产和化肥生产的品种和质量以及生产管理水平来看，三氯乙醛的危害远没有消除。它对农业的严重危害依然存在，所以对这个问题必须给予高度的重视。

二、三氯乙醛的性质

1. 理化特性

三氯乙醛(chloral = trichloroacetaldehyde)

结构式:

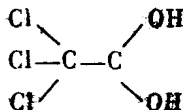


俗名: 氯醛, 分子量 147.40, 比重 1.512 (20°/4℃) 熔点 -57.5℃, 沸点 97.7℃, 20℃时蒸气压 35 毫米汞柱。三氯乙醛是无色液体, 有特殊的刺激性气味, 毒性强、溶于醇、醚及氯仿。三氯乙醛分子结构的特点是三氯甲基的电子诱导效应, 使其具有许多特殊的反应性能。它溶解在水中时, 与水反应生成无色结晶水合三氯乙醛, 俗名水合氯醛。

水合三氯乙醛 $\begin{array}{l} \text{chloral hydrate} \\ \text{chloraldurat} \end{array}$

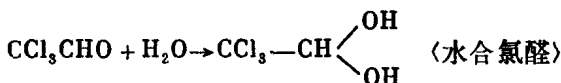
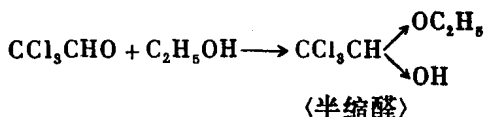
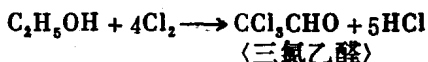
分子式: $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$

结构式:



分子量 165.42, 熔点 51.7℃, 沸点 98℃, 比重 1.91。

三氯乙醛主要用于制农业杀虫剂，如滴滴涕，敌百虫和敌敌畏等，也用于医药及其他有机合成工业。三氯乙醛由乙醇或乙醛与氯作用而制得。

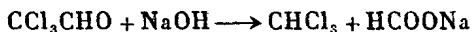


三氯乙醛是人工合成化合物。它在自然界中不存在本底值，但自来水中有时检出。这主要是当漂白粉处理水体时，由于水体中存在乙醇等杂质经氧化而生成。美国纽约洲六个城市饮用水中三氯乙醛含量范围约为0.01—5.00PPb。我国昆明市发生过由于三氯乙醛污染饮用水源而危害人体健康的事故。印度班加罗尔市 300 多人因饮了含有水合氯醛的混合液而全部死亡。

三氯乙醛还是某些化工合成物的中间体，如二氯乙酸及其衍生物，香草醛，靛红等都由它合成。此外，它在棉织工业，木材保管，罐头工业、塑料改性等方面也有重要用途。由于它的原料(主要是电石或石油和氯气)易得，制造过程简单，又可平衡氯气，所以在化学工业上属于吨位较大的化学物质。正因为这样，它的影响面就更大，特别是在农业方面，问题更为突出。

三氯乙醛在水和稀酸中比较稳定，在空气中和日光下 C—C 键易断裂而发生氧化分解。在碱性介质环境中，它分解

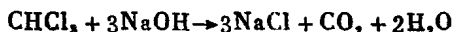
为氯仿和甲酸盐，其反应如下：



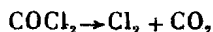
氯仿是一种相当不稳定的物质，其中的氯原子易被其他原子置换，在稀碱溶液中与碱反应后可得甲酸钠：



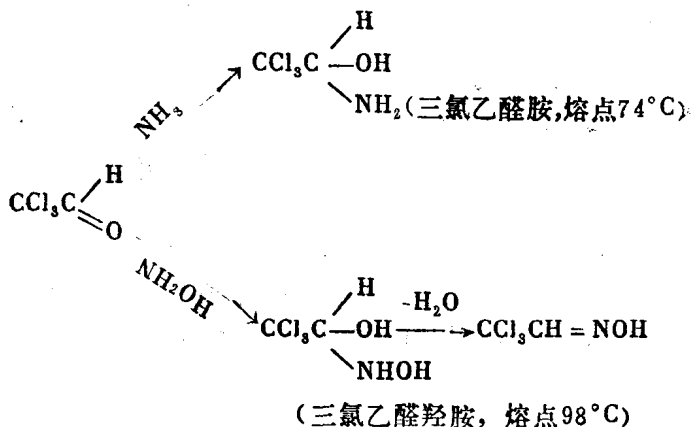
在浓碱溶液中与碱反应生成二氧化碳：



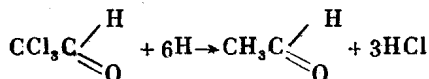
氯仿在光的作用下，与空气中的氧作用生成氯化氢和有毒的光气(COCl_2)反应如下：



光气继续分解产生氯气和二氧化碳。研究表明：有微量乙醇存在时会抑制氯仿的分解，因此，以乙醇为原料生产出来的三氯乙醛含有一定数量的乙醇，使氯仿分解受到抑制。甲酸钠(HCOONa)对植物也有一定的毒性，但它对植物的毒害性以重量计仅为三氯乙醛的1/3。

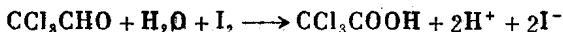


在稀硫酸中用锌粉还原三氯乙醛时，生成乙醛。



乙醛与硝酸钠(一亚硝基五氰铁酸钠)和六氢吡啶作用时呈蓝色。人们往往利用此原理对三氯乙醛进行定性鉴别。

在碱液中以碘氧化三氯乙醛生成三氯乙酸



2. 生物学特性

三氯乙醛在动、植物体内和土壤中，由于微生物，主要是细菌的生物氧化作用，三氯乙醛很快转化成三氯乙酸。三氯乙酸在土壤中有一定持留期，残留于土壤中污染土壤危害作物。

三氯乙醛是一种有毒物质。水合三氯乙醛低剂量可作为医学上的麻醉和镇静剂。高浓度可刺激皮肤，粘膜。它对大鼠经口其半致死量(LD₅₀)为500毫克/公斤。由于三氯乙醛为无色液体，所以溶解在水中仍为无色。室温条件下嗅阈浓度为31.25毫克/升，60℃时嗅阈浓度为15.63毫克/升，其味觉阈浓度与嗅阈浓度相近。

试验表明，三氯乙醛在浓度为250毫克/升以下时，对水体的自净过程无抑制作用，浓度为250毫克/升会使水的耗氧量增加，溶解氧含量降低，生化需氧量增加。

据感官，一般卫生、毒性实验结果比较，卫生部门建议三氯乙醛在地面水中的最大容许浓度为2毫克/升。

三、三氯乙醛对农作物的危害

1. 三氯乙醛对小麦的危害

三氯乙醛对小麦种子的萌发和幼苗生长具有明显的抑制作用。试验资料表明：灌溉水中三氯乙醛浓度在 1ppm 以下发芽率和清水对照相比无显著差异，即基本正常；到 5ppm 时，有明显的抑制作用，发芽率仅达到对照的 54%（土培），随浓度的增加，发芽率迅速下降；到 32ppm 时，发芽全部受到抑制。受抑制的幼苗，在心叶外壁形成一坚固的叶鞘，鞘尖与真叶之间有较长一段（1 厘米左右）白色空间，阻止心叶吐出，如图 1，表 1（南开大学生物系也做了近似的试验）。

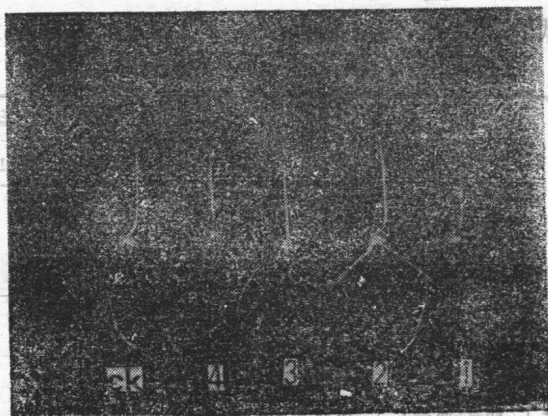


图 1 三氯乙醛对小麦幼苗的抑制

1. 100.0ppm, 2. 10.0ppm, 3. 1.0ppm, 4. 0.1ppm CK 对照

三氯乙醛试剂对小麦幼苗的抑制

表 1

处 理	三氯乙醛浓度 ppm	胚 芽 鞘 长 度		胚芽鞘长度抑制 率 %
		平均值($\bar{X}$)	标准值(S)	
1	100.0	29.7	3.8	58.4
2	10.0	39.1	9.0	45.2
3	1.0	72.2	8.5	-1.1
4	0.1	75.2	6.4	-5.3
对 照	0	71.4	7.6	-

盆栽试验表明：灌溉水中三氯乙醛浓度在 0.5ppm 时，千粒重和产量与对照相比无差异，灌溉水中浓度在 1 ppm 时，千粒重开始下降，与清水对照相比，产量约降低 3.2%，随浓度增高，产量迅速下降，到 15ppm 以上就绝收。但是大田小区试验却表明，三氯乙醛浓度在 1 ppm，对产量无影响，

三氯乙醛对小麦幼苗生长和产量的影响

表 2

处 理		对 照	三氯乙醛浓度 毫克/升				
			1	3以下	5	8—15	20以上
小 区 试 验	株高(厘米)	32.1	33.9		26.2		9.7
	产量(公斤/亩)	176.9	182.8		160.9		63.2
大 田 生 产	株高(厘米)	37.4			33.7		
	产量(公斤/亩)	250.2			249.4		
	株高(厘米)	16.4		17.3	15.0	11.4	7.8
	产量(公斤/亩)	289.5		314.1	208	84.4	46.5

到5ppm时，小麦产量跟对照相比下降9%(表2、表3)。

三氯乙醛对小麦发芽率、幼苗生长和种子

产量的影响(盆栽试验)

表 3

处 理 项 目	(对照) 清水	三氯乙醛浓度(毫克/升)						备 注
		0.5	1	1.5	3	5	10	
株高(厘米)	9.4° 23.2° 23.8	9.1° 24.6°* 23.4°	8.6° 24.6°* 23.7	23.5	5.9°	3.4° 17.5° 22.3°	2.2°	注有* 的为 秋季 盆 栽 实 验
发芽率%	95°	95°	90°		85°	75°	65°	注有* 的为 秋季 盆 栽 实 验
真叶抽出率%	76°	79°	70.9°		37.9°	21.1°	5.0°	
叶宽(厘米)	0.69**	0.73**	0.72**			0.47**		
千粒重(克)	45	44.9	43.6	37.7		24.9		
产量克(盆)	44.0	46.8	42.6	40.7		19.6		

根据大田观察和盆栽试验表明，三氯乙醛对小麦的毒害，其特征是：受害植株主茎生长点死亡，茎基部，叶柄和根短粗而脆，呈褐色。次生根和根毛少，主要生长点死亡逐渐腐烂。叶片呈暗绿色，增厚，背面蜡质增多，硬脆易断，叶面皱折不平，分蘖增多，植株短化纵生，生长缓慢或停止，生存下来的植株生长期长，晚熟，小麦籽粒呈绿色。

在小麦的整个生育期中，不同的生长发育阶段对三氯乙醛危害的敏感程度也不同。以苗期、分蘖期最敏感，拔节以后抗性明显提高。所以在生产条件下，三氯乙醛的危害一般发生在小麦苗期和分蘖期。

1978年10月江苏省泰县某磷肥厂利用外地农药厂的废硫酸生产磷肥，用作当地及附近乡小麦田的基肥和面肥，施用量约每亩25—35公斤。播后，发现大部分田块麦苗枯死，仅

少数田块的边角沟边有零星麦苗成活，但生长畸形，植株矮小，分蘖纵生，叶片卷曲增厚并呈浓绿色（图2）。受害半个月后，在受害田块上重新播种大麦，仍然受害，改种油菜也生长不好。受害面积达数百亩，损失粮食数万公斤。经试验证明是三氯乙醚和三氯乙酸的危害，两者对小麦的毒害症状相似，其危害程度与加入的起始浓度呈正相关（图3、4、5）。



图 2 受害植株和正常植株的对比
(左：正常植株；右：受害植株)



图 3 不同浓度三氯乙
醛对小麦生长的影响



图 4 土壤中三氯乙醛浓度 0.5
毫克/公斤时麦苗受害症状

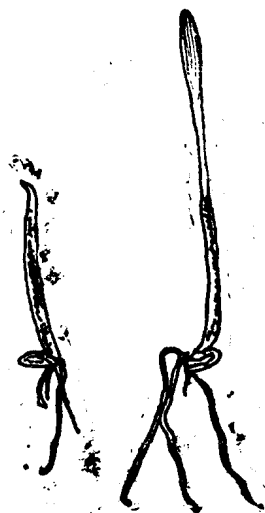


图 5 土壤中三氯乙醛浓度 5 毫克/公斤时麦苗受害症状

小麦受害以后，一般都无法恢复，常导致严重减产或绝收。小麦是对三氯乙醛最敏感的作物。三氯乙醛对玉米和水稻的致害浓度比小麦高数倍和数十倍。



图 6 某厂磷肥对小麦幼苗的抑制
对照：无毒磷肥(1克溶于100毫升水)
1. 某厂磷肥(1克溶于100毫升水)
2. 某厂磷肥(10克溶于100毫升水)

2. 三氯乙醛对水稻的危害

三氯乙醛对水稻的危害和其他作物一样，一般表现为内吸急性中毒。其主要的危害特征是：水稻心叶卷缩发白枯死，老叶的叶片和叶鞘均出现褐色的坏死条斑，先由叶尖和叶缘开始，逐渐向叶子中央和基部发展，最后整个叶片枯死。三氯乙醛中毒受害轻的，分蘖丛生，即使能分蘖，其中大部分为无效分蘖，瘪壳率增加，产量显著下降；受害严重的，植株生长发育受到严重抑制，分蘖减少甚至停止，且分蘖均为无效分蘖，根系短粗，易腐烂发黑，甚至全株枯死。即使少数植株残存下来，产量也很低，甚至绝产。

试验证明：灌溉水中三氯乙醛的浓度直接影响水稻的分蘖。当灌溉水中含三氯乙醛浓度为5 ppm时，则对水稻分蘖具有的促进作用，无论有效分蘖或无效分蘖均较对照增多，有效分蘖占分蘖总数的56%；当灌溉水中含三氯乙醛浓度增至25 ppm时，水稻有效分蘖减少，无效分蘖增多，有效分蘖占无效分蘖33%；当浓度增至50 ppm时，有效分蘖数仅占5.6%；当浓度增至100—150 ppm时，水稻分蘖完全停止，植株的生长受到抑制和破坏，比对照减产90%以上，几乎颗粒无收。

3. 三氯乙醛对玉米的危害

三氯乙醛危害玉米，严重的可使幼苗干枯，死亡，残存下来的植株生长畸形，中下部叶片小，叶色暗绿，叶片伸展角度紊乱，不规则，叶片基部与茎秆成锐角，竖立生长，有的顺茎秆扭长，顶叶紧缩，卷曲，雄穗抽不出来，植株矮小，成“马鞭状”或顶部卷曲成“球状”。受害严重的不结果穗，受害较轻的植株，虽能抽雄结穗，但穗较小，且不