

## 三氯乙醛的土壤污染及其降解研究\*

徐瑞薇 钱文恒 孙汉中 赵家骅

(中国科学院南京土壤研究所)

三氯乙醛(Chloral)是一种重要的有机合成原料,在农药工业中用量较大,有关工厂分布全国各地,由于三废排放不妥,常使环境受到污染。1974年天津汉沽区6万多亩小麦受害,2万余亩绝收的严重事故,就是含三氯乙醛废水污染蓟运河灌溉水源所致<sup>1)</sup>,北京、西安、郑州等地亦有类似事件发生<sup>2,3)</sup>。江苏、浙江、云南等地不少社办工厂利用含三氯乙醛的废硫酸生产过磷酸钙肥料,曾造成农田受害事故<sup>4)</sup>。昆明还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。这是我国农药化工行业中危害较大的一类污染。

三氯乙醛的化学性质是不稳定的,在农田污染调查中发现,污染土壤中的三氯乙醛消失较快。但是即使土壤中的三氯乙醛已全部消失,在相当一段时间内,其上补种的作物仍然会出现毒害症状。可见,阐明三氯乙醛在土壤中的转化规律,具有明显的实际意义。近年来,国内对三氯乙醛的毒害症状、监测方法、水质标准等已进行了一些研究<sup>1-3)</sup>;国外在氯醛化学、分析测定技术、植物生理学和水质污染等方面研究<sup>5,6)</sup>已较多,但关于三氯乙醛的土壤污染尚甚少报道,本文研究了三氯乙醛在土壤中的动态,鉴定了主要转化产物,查明了三氯乙醛消失后继续危害作物的原因,并对三氯乙醛在土壤中的降解机理进行了讨论。

### 一、试验材料与方法

土壤样品:供试土壤包括盐化草甸土(天津汉沽区),水稻土(广州)和红壤(江西进贤),其主要性状见表1。

#### (一) 降解试验

1. 实验室培养试验:称50克风干土(过20目筛),置100毫升三角瓶内,加入一定量的三氯乙醛水溶液,使达到试验规定的浓度(25和800毫克/公斤土),并使土样湿度保持在相当于田间水分含量。在恒温暗室内培养(20℃和32℃),定期取样(每次重复三个),测定不同时间内三氯乙醛及其主要降解产物的含量。用灭菌土壤进行了平行比较试验,

\* 戎捷、李德平、靳伟、安琼参加了试验工作。

- 1) 南开大学小麦受害研究组,1975:汉沽区1974年小麦受害原因调查。
- 2) 北京市农业科学院农业环境保护室,1975:凉水河污灌小麦受害问题的试验研究初报。
- 3) 中国农业科学院农田灌溉研究所,1976:三氯乙醛对小麦危害的试验结果。
- 4) 徐瑞薇、杨学义、孙汉中等,1979:三氯乙醛危害小麦的事故必须引起严重注意,江苏泰县小麦受害事故调查报告。
- 5) 中国农业科学院农田灌溉研究所,1975:甲醛、三氯乙醛等灌溉水质标准问题。

土壤灭菌操作在 15 磅/吋<sup>2</sup> 的蒸汽灭菌锅内进行,每天灭菌一次,每次 1 小时,连续三天。

表 1 供试土壤的主要性状  
Table 1 Characteristics of soils

采样地区和土壤类型 Soil type	pH	有机质 (%) Organic matter	粘粒(<0.001mm)(%) Clay	全氮 (%) Total nitrogen
天津汉沽区盐化草甸土 Salinized meadow soil, Tianjin	8.85	1.73	27.1	0.09
广州石牌水稻土 Paddy soil, Guangzhou	7.02	1.02	34.2	0.04
江西进贤红壤 Red earth, Jiangxi	4.74	0.70	40.1	0.03

2. 温室盆钵培养与小麦盆栽试验: 每盆装土 1.5 公斤, 加入三氯乙醛溶液使达到规定浓度, 在不同降解时期 (第 1、5、20、50、70 和 100 天) 播种小麦, 测定播种时土壤中三氯乙醛及其主要降解产物的含量, 同时记录小麦生长状况。

## (二) 分析方法

1. 土壤中三氯乙醛的气相色谱法测定<sup>[1]</sup>。提取操作过程: 取土样 50 克, 用水按 1:1 比例振荡提取。取 10 毫升水相, 用 15 毫升石油醚: 乙醚 = 2:1 的混合溶剂萃取三次, 合并萃取液, 用无水硫酸钠 5 克脱水, 定容, 备色谱测定。

色谱条件: SP 2305 型气相色谱仪, 装有氦-钨电子捕获检测器, 10% 硅油 I 号/酸洗 101 白色担体; 内径为 4 毫米, 长 2 米的玻璃柱; 进样温度 160℃, 柱温 100℃, 检测器温度 160℃。本法的最低检出浓度为 0.01 毫克/公斤土。

2. 土壤中三氯乙酸的液相色谱 (head space chromatography) 法测定<sup>[1]</sup>。土壤样品用水按 1:1 比例振荡提取, 吸 1 毫升水样放入 25 毫升细口瓶内, 加 1 毫升浓硫酸, 用硅橡胶塞塞紧, 通氮气驱走瓶内空气, 然后用注射器从硅橡胶塞加入 0.1 毫升甲醇, 置 60℃ 水浴, 恒温 3 小时进行酯化。用注射器在细口瓶中液面上空抽 0.25 毫升蒸汽。色谱进样、色谱条件和仪器同测定三氯乙醛方法。本法最低检出浓度为 0.01 毫克/公斤土。

3. 三氯乙醛降解产物——三氯乙酸的色谱—质谱联用分析。在 MS 50 型色谱—质谱联用仪上进行。取加有三氯乙醛 800 毫克/公斤土、并在盆钵中培养 10 天后的土样 50 克, 用 50 毫升蒸馏水提取。取水样按三氯乙酸液上色谱分析方法进行酯化等处理, 然后用注射器吸 1 毫升液面上空蒸汽样品, 进行色谱—质谱联用测定。

1) 钱文炬, 徐瑞薇等, 1979: 土壤中三氯乙酸液上分析法。

## 二、试验结果与讨论

### (一) 土壤中三氯乙醛的动态

三种供试土壤中三氯乙醛含量随时间的变化见图 1。三氯乙醛在不同土壤中均能较快地消失,在天津盐化草甸土中消失最快,2 天内几乎消失殆尽;其次为广州水稻土;再次为江西红壤。后两者 10 天的消失率分别为 99% 和 80%。

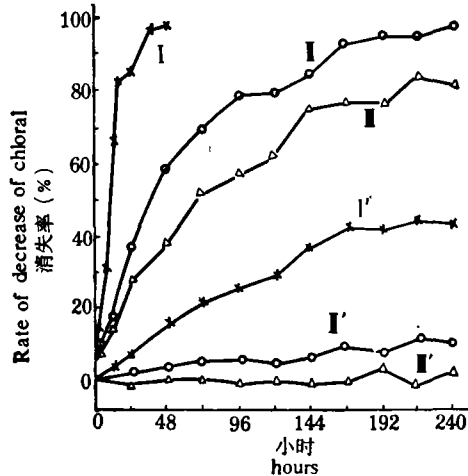


图 1 三种供试土壤中三氯乙醛随时间的变化

(培养温度 20°C, 三氯乙醛起始浓度 25 毫克/公斤土)

Fig. 1 % rate of decrease of chloral in non-sterilized and sterilized soils  
(Incubation temp.: 20°C; initial concentration of chloral: 25 mg/kg)

I 和 I' 分别为不灭菌和灭菌的天津盐化草甸土

Curve I and I' indicating respectively non-sterilized and sterilized salinized meadow soil in Tianjin area

II 和 II' 为不灭菌和灭菌的广州水稻土

Curve II and II' indicating respectively non-sterilized and sterilized paddy soil in Guangzhou area

III 和 III' 为不灭菌和灭菌的江西红壤

Curve III and III' indicating respectively non-sterilized and sterilized red earth in Jiangxi province

图 1 中 I' II' III' 表示上述三种供试土壤灭菌后,三氯乙醛含量随时间的变化。其中 I' 2 天内仅消失 17%, II' 10 天内消失 10%, III' 几乎未消失。与灭菌土壤相比较,不灭菌土壤中三氯乙醛的消失速度明显地要快得多,这说明微生物在三氯乙醛的消失中起着巨大的作用。

三种供试土壤中三氯乙醛浓度  $C$  (毫克/公斤)的对数值  $\ln C$  与时间  $t$  的关系(图2),近似遵循一级反应方程:  $\ln C = \ln C_0 - kt$  (或  $C = C_0 e^{-kt}$ ) 其中  $k$  为反应速度常数,可以从  $\ln C-t$  直线斜率求得。天津盐化草甸土的  $k$  值最大,比广州水稻土和江西红壤分别大 10 和 5.5 倍(表 2),说明不同性质的土壤对污染物的消失速度有明显的差别。

其它的土壤环境因素对三氯乙醛的消失速度也有影响。土壤温度升高时,消失速度

加快,天津盐化草甸土中三氯乙醛的持留期(99%消失所需时间),32℃时为 24 小时,20℃时为 48 小时。土壤中三氯乙醛起始浓度增加到 800 毫克/公斤土时,先是消失较缓慢,48 小时后消失过程才加快。

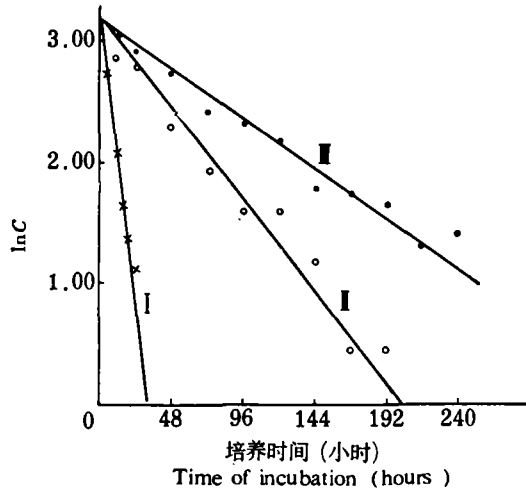


图 2 三种供试土壤中三氯乙醛浓度  $C$  的对数值 ( $\ln C$ ) 和时间 ( $t$ ) 的关系  
(培养条件同图 1)

Fig. 2 Log concentration of chloral in soil ( $\ln C$ ) in relation to time of incubation ( $t$ )  
(non-sterilized)

- I. 天津盐化草甸土  
Salinized meadow soil, Tianjin
- II. 广州水稻土  
Paddy soil, Guangzhou
- III. 江西红壤  
Red earth, Jiangxi

表 2 土壤中三氯乙醛消失速度常数 ( $k$ )

Table 2 Degradation constant ( $k$ ) of chloral in soils

土 壤 Soil type	$k \times 10^{-2} \cdot \text{小时}^{-1}$ $k \times 10^{-2}/\text{hr.}$
天津盐化草甸土 Salinized meadow soil, Tianjin	8.8
广州水稻土 Paddy soil, Guangzhou	1.6
江西红壤 Red earth, Jiangxi	0.88

## (二) 土壤中三氯乙醛的主要转化产物

1. 转化产物的鉴定。用色谱法定量观察土壤中三氯乙醛的消失动态时,发现加有三

氯乙醛的土壤,培养后,其色谱图上,在保留时间 2'07" 处出现了一个原来土壤中没的峰(图 3),随着培养时间的增加,1'05" 处三氯乙醛峰降低,而 2'07" 峰增大,两者消长有着密切关系。用色谱保留时间法初步测出该峰与三氯乙酸(trichloroacetic acid, 简写 TCA)标样相同。根据三氯乙酸易生成酯化物的特点,采用衍生物色谱保留时间法作验证,将污染土壤的水提液用甲醇做酯化处理,用液上色谱法进行鉴定。试验结果表明,污染土壤经酯化处理后出现的色谱峰保留时间与三氯乙酸标样酯化物的峰完全相同(图 4)。采用气相色谱—质谱联用分析,对污染土壤中生成的未知峰作更进一步的分析测定<sup>1)</sup>,结果表明,

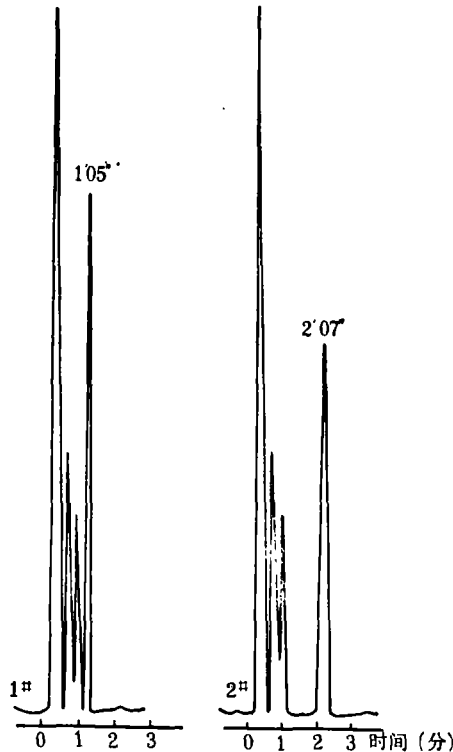


图 3 土壤中三氯乙醛在不同降解时间的色谱图

(天津盐化草甸土中加入三氯乙醛 25 毫克/公斤土,在 20°C 暗室内培养)

Fig. 3 Gas-chromatograms of extracts of salinized meadow soil treated with chloral at times of 0 hr. and 96 hr. from the start of incubation

1\* 为 0 时图谱

1\*—Chromatogram at 0 hr.

2\* 为第 96 小时图谱

2\*—Chromatogram at 96th hour after incubation

保留时间: 1'05" 为三氯乙醛峰 2'07" 为三氯乙酸峰

Retention time: 1'05"—Chloral 2'07"—TCA

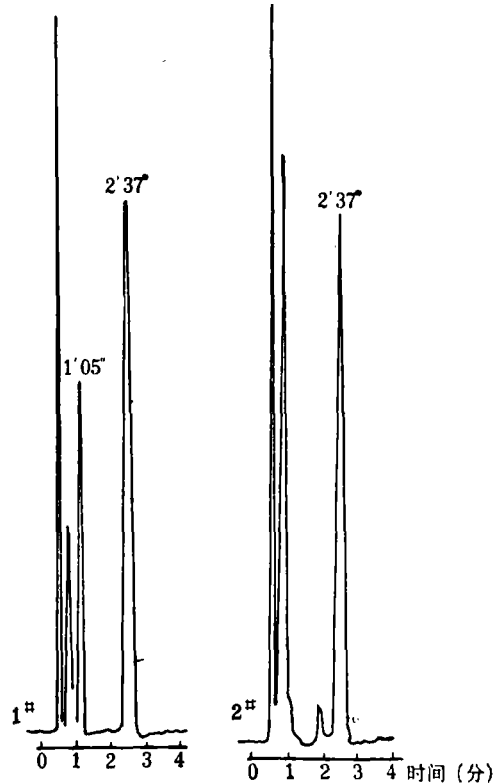


图 4 土壤中三氯乙醛及其转化产物三氯乙酸(经甲醇酯化处理)液上色谱图

Fig. 4 Gas-chromatograms of chloral and TCA after esterification

1\* 为三氯乙醛和三氯乙酸混合标样

1\*—Chromatogram of standard solution containing chloral and TCA.

2\* 加三氯乙醛培养 10 天后的土样

2\*—Chromatogram of extract of soil amended with chloral and incubated for 10 days.

保留时间: 1'05"—三氯乙醛

2'37"—三氯乙酸甲酯

Retention time: 1'05"—Chloral 2'37"—Methyl-trichloroacetate.

1) 在中国科学院化学研究所质谱组协助下测定,谨表谢意。

污染土壤中经气相色谱分离出来的待测组分，其酯化衍生物的质谱图(图5)与三氯乙酸标样图谱以及文献上标准图谱<sup>[6]</sup>的特征是一致的。由此可确认，土壤中三氯乙醛在降解过程中能转化成三氯乙酸。

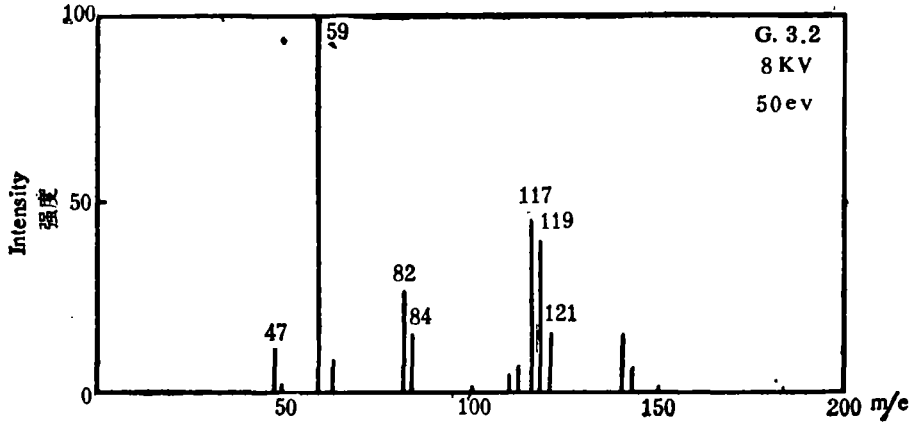


图5 土壤中三氯乙醛转化产物——三氯乙酸(经甲酯化处理)的质谱图

Fig. 5 Mass-spectrogram showing the conversion product of chloral (after esterification) in soil

2. 转化产物——三氯乙酸在土壤中的动态。天津盐化草甸土和江西进贤红壤土是两个物理、化学和微生物特性差异较大的土壤。观察了三氯乙醛在这两个土壤样品中转化生成三氯乙酸的动态过程。随着土壤中三氯乙醛的减少，天津盐化草甸土在第4小时即检出三氯乙酸 0.62 毫克/公斤土，在第4天时达到最大值(约占三氯乙醛初始浓度的76%)，之后逐渐减少(图6)，70天左右消失。江西红壤土在第4小时未检出三氯乙酸，但在第12小时检出三氯乙酸 0.12 毫克/公斤土，9天时达到最高值(占三氯乙醛初始浓度的56%)，100天左右消失。由此可见，不同类型土壤中，三氯乙醛均能转化成三氯乙酸，其消失趋势相似，但消失速度和转化率有明显差异。

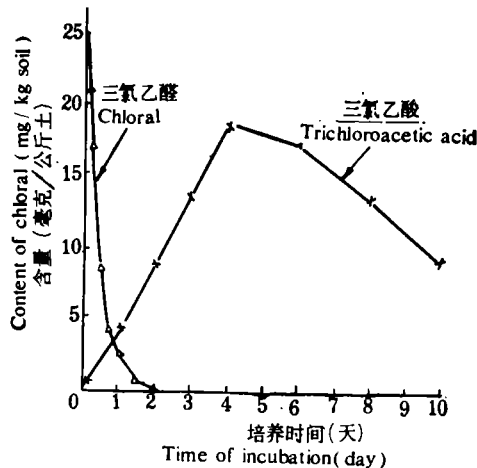


图6 天津盐化草甸土中三氯乙醛和三氯乙酸的消长曲线

Fig. 6 Change of chloral and trichloroacetic acid in Salinized meadow soil

### (三) 三氯乙醛及其转化产物——三氯乙酸对作物生长的影响

三氯乙醛在植物生理学上被称作生长紊乱剂, 它能破坏植物细胞原生质的极性结构和分化作用, 使细胞和核的分裂紊乱, 形成病态组织, 阻碍正常发育<sup>[1]</sup>。盆栽试验结果表明, 小麦对三氯乙醛十分敏感, 当浓度 0.5 毫克/公斤土以上时, 小麦即出现植株矮化、叶片卷曲等明显症状; 1.5 毫克/公斤土以上时, 则对产量有明显影响; 5 毫克/公斤土以上, 麦苗出土后叶鞘增厚, 多数植株心叶(第 1 片真叶)迟迟不能抽出, 逐渐枯萎。灌溉水中浓度 5 毫克/升以上, 对水稻有明显的危害。盆栽试验结果表明, 三氯乙酸对小麦的致害浓度和毒害症状与三氯乙醛相似<sup>[1,2]</sup>。

培养与盆栽试验证明, 在不同降解时期(三氯乙醛加入土壤后的培养天数)播种的小麦, 由于土壤中三氯乙醛与三氯乙酸的含量不同, 生长状况有显著差异(表 3)。

降解开始后第 1 和第 5 天播种的小麦受害最严重, 但两者受害的直接原因并不相同。第 1 天播种的土壤中, 三氯乙醛浓度很高, 主要是三氯乙醛造成的毒害; 第 5 天播种时土壤中三氯乙醛已全部消失, 但小麦受害仍很严重, 土壤中三氯乙酸含量相当高(11.0 毫克/公斤土)。第 20 和 50 天播种的小麦, 受害程度依次减轻, 播种时土壤中三氯乙酸含量分别为 4.5 和 1.5 毫克/公斤。第 70 天和 100 天播种的小麦能正常生长, 当时土壤中三氯乙酸的浓度已降至 0.5 毫克/公斤以下。这表明, 土壤中三氯乙醛消失后, 小麦受害程度与三氯乙酸含量有密切关系, 三氯乙酸含量高者, 受害加重。只有当土壤中既不含三氯乙醛亦不含三氯乙酸时(或浓度低于 0.5 毫克/公斤以下), 种植作物才能正常生长。在江苏泰县一起污染事故调查中, 我们也测出土壤中含有转化产物三氯乙酸, 凡是在含有三氯乙酸的田块中补种作物将继续出现毒害。可见, 由于三氯乙酸对作物有强烈毒害, 在土壤中有一定持留期, 它是污染土壤中三氯乙醛消失后相当一段时间内继续危害作物的主要原因。

### (四) 关于土壤中三氯乙醛降解机理的探讨

1. 三氯乙醛的降解过程。三氯乙醛由于分子中三氯甲基电子诱导效应的影响, 其分子中 C—C 键容易断裂, 在空气中和日光下能氧化分解为 HCl、Cl<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 等, 在碱性溶液中分解为氯仿和甲酸。三氯乙醛分子中醛基上的 C—H 键电子云密度较低, 氧化能力比乙醛弱, 后者在空气中能自动氧化, 而三氯乙醛需在特定试剂(如硝酸、次氯酸钠等)作用下, 才能氧化为三氯乙酸<sup>[7]</sup>。但是我们所得试验结果证明, 土壤环境与之不同, 三氯乙醛在土壤中降解时, 首先生成的是三氯乙酸而不是 C—C 键直接断裂或脱氯反应的产物。

灭菌试验证明, 三氯乙醛在土壤环境中降解过程的特殊性与微生物密切相关, 当土壤经过灭菌处理后, 加入三氯乙醛, 只要操作过程严格保证灭菌, 培养过程中任何时候都没有生成三氯乙酸, 但是如将未灭菌土壤溶液接种于灭菌土壤, 则又能生成三氯乙酸, 这说明三氯乙酸是微生物作用下生成的, 是生物氧化作用的产物。

2. 土壤微生物组成特性与降解作用。三种不同类型土壤中三氯乙醛都能转化为三氯

1) 孙汉中, 赵家骅、徐瑞薇, 1977: 水合氯醛对水稻及其后作小麦的影响。(工作报告)

2) 徐瑞薇、李德平等, 1979: 三氯乙醛及其在土壤中降解产物对小麦生长的影响。(工作报告)

表 3 土壤中三氯乙醛和三氯乙酸含量对小麦生长的影响 (温室钵钵试验)\*

Table 3 The dynamics of chloral and TCA in soil in relation to wheat growth (Pot experiment)

培 养 天 数 Days of incubation before sowing since chloral had been added*	1	5	20	50	70	100
土壤中三氯乙醛含量 (毫克/公斤土) Chloral content (mg/kg. soil)	15	未 检 出 Not detectable	未 检 出 Not detectable	未 检 出 Not detectable	未 检 出 Not detectable	未 检 出 Not detectable
土壤中三氯乙酸含量 (毫克/公斤土) TCA content (mg/kg. soil)	少 量 Trace	11	4.5	1.5	<0.5	未 检 出 Not detectable
小麦受害状况 Wheat growth	麦苗出土后, 很快 枯萎, 受害最严重。 Blight soon after emergence of seedlings	麦苗出土后, 很快 枯萎, 受害最严重。 Blight soon after emergence of seedlings	麦苗出土后, 心叶很 迟抽出, 逐渐枯萎, 受 害较严重。 No awarding after emergence and then blight gradually	麦苗生长缓慢, 植株 矮化, 分蘖多, 叶卷曲。 Growth retarded, leaves crumpled	小麦生长基本正常 Nearly normal	小麦生长正常 Normal

\* 三氯乙醛的起始浓度 15 毫克/公斤土。 Initial chloral conc. in Soil: 15mg/kg.soil.



乙酸, 说明对此反应过程起作用的微生物普遍存在于各类土壤中。天津盐化草甸土中细菌数量比江西红壤高出二个数量级(表 4), 与表 2 相对照, 前者消失速度常数明显地高于后者, 看来这两者有密切关系, 说明微生物组成中细菌更有利于这种氧化作用。

表 4 土壤中主要微生物的含量\* ( $\times 10^4$ /克干土)  
Table 4 Microbial numbers in soils studied ( $\times 10^4$ /g. soil)

土 壤 Soil type	细 菌 Bacteria	真 菌 Fungi	放 线 菌 Actinomycetes
天津盐化草甸土 Salinized meadow soil, Tianjin	201	0.393	1.86
江 西 红 壤 Red earth, Jiangxi	1.20	0.856	1.37

\* 本所微生物室许月蓉同志协助测定, 谨表谢意。

三种供试土壤的 pH 值(表 1) 相差较大, pH 值较高的, 消失速度常数亦高, 从生物降解机理来考虑, 恰当的解释可能是由于 pH 值影响了微生物区系特性, 后者又决定了消失速度常数。

3. 土壤中三氯乙醛消失反应的表观活化能。根据阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程式, 从二个不同温度 ( $T_1$  和  $T_2$ ) 的速度常数  $k_1$  和  $k_2$ , 可以计算活化能  $E$ , 公式为:  $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_1 \times T_2}$ 。将天津盐化草甸土经灭菌处理和未经灭菌处理的两个土样, 分别在两种温度 (20°C 和 32°C) 条件下培养, 从  $\ln C-t$  曲线所得  $k$  值, 按上式计算的表观活化能, 灭菌土壤中为 23 千卡/克分子, 未经灭菌土壤为 5.8 千卡/克分子。活化能相差甚大, 说明二种条件下三氯乙醛消失反应历程是不相同的。灭菌土壤中消失速度常数随温度的变化大, 表观活化能较高, 是化学降解的表证。未经灭菌的土壤中, 速度常数随温度的变化相对较小, 表观活化能较低, 反映了生物降解的特点, 因为生物酶的参与能改变化学反应的速度, 降低活化能, 使土壤中三氯乙醛容易氧化为三氯乙酸。降解试验中三氯乙酸的生成率较高 (56 和 76%), 说明这种生物氧化反应是土壤中三氯乙醛消失的主要反应。从三氯乙醛与它的转化产物三氯乙酸的消长曲线 (图 6) 中看到, 当土壤中三氯乙醛全部或大部消失后, 三氯乙酸稍迟达到最大值, 说明两者转化过程中可能存在着过渡类型产物, 设想先形成某种复合物, 然后再生成三氯乙酸。由于后一反应速度比前者慢, 故出现三氯乙醛先消失和三氯乙酸滞后生成的现象。这与酶化学中假设作用物和酶先形成复合物, 然后复合物发生反应而获得生成物的假说是一致的。

### (五) 污染土壤的治理

关于三氯乙酸在土壤中进一步消失途径, 在有关三氯乙酸作除草剂的研究中已有不少报道, 其主要过程是微生物降解和淋溶<sup>[9-10]</sup>。根据三氯乙醛和三氯乙酸的理化性质和生物降解特性, 采用增强土壤微生物活性 (如增施有机肥料和适当提高水分), 灌水淋洗和翻

表 5 不同处理措施对土壤中三氯乙醛和三氯乙酸残留的影响\*

Table 5 The residue ratio of sum of chloral and TCA in soil as affected by different treatments for 15 days\*

土壤处理方式 Treatment	土壤含水量 Soil water content			淋洗(水:土=1:1) Leaching with water**		曝晒于阳光下 Exposure under sunshine (F)
	28% (A)	36% (B)	42% (C)	一 次 Once (D)	二 次 Twice (E)	
残留比值** Residual ratio	1.00	0.83	0.40	0.30	0.071	0.59

\* 三氯乙醛起始浓度 800 毫克/公斤土,培养 15 天后测定,除曝晒于阳光处理外,其余均在 20℃ 条件下培养。

\* Initial chloral conc. in soil: 800mg/kg.soil

\*\* 残留比值 =  $\frac{\text{各处理三氯乙醛和三氯乙酸残留量}}{\text{处理 A 中三氯乙醛和三氯乙酸残留量}}$

\*\* Soil:Water = 1:1

$$\text{Residual ratio} = \frac{\% \text{ of sum of chloral and TCA remained in each Treatment}}{\% \text{ of sum of chloral and TCA remained in treatment A}}$$

耕晒垡等措施,将有利于土壤恢复。某些实验室处理试验结果列于表 5, 残留比值愈小, 说明措施愈有效。

试验结果表明: 上述措施对加速土壤中三氯乙醛和三氯乙酸的降解, 效果均很显著。根据污染地区的具体条件, 可适当采取某种或多种措施以加速土壤恢复, 减少农业损失。

## 参 考 文 献

- [1] 坂村嫩等著(藤源译), 1963: 植物生理学。下册, 167 页, 科学出版社。
- [2] 徐瑞薇、孙汉中、靳伟、李德平、钱文恒, 1980: 含三氯乙醛磷肥对农作物的危害。土壤通报, 第 1 期, 11—13 页。
- [3] 徐瑞薇、孙汉中、赵家骅、戎捷, 1979: 土壤中三氯乙醛(水合氯醛)的气相色谱测定方法。土壤, 第 5 期, 187—191 页。
- [4] Anderson, R. J., Anderson, C. A., and Olson, T. J., 1966: A gas-liquid chromatographic method for the determination of trichlorfon in plant and animal tissues. *J. Agr. Food Chem.*, 14:(5), 508—512.
- [5] Breimer, D. D., and Ketelaars, H. C. J., 1974: Gas-chromatographic determination by chloral hydrate, trichloroethanol and trichloroacetic acid in blood and in urine employing head-space analysis. *J. Chromat.*, 88:(1), 55—63.
- [6] Keith, L. H., et al., 1976: Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water, 351—354, Ann Arbor Science, Michigan.
- [7] Luknitskii, F. L., 1975: The chemistry of chloral. *Chem. Rev.*, 75:(3), 259—289.
- [8] Mass-spectra Data Centre, 1974. Eight peak index of mass spectra second edition Volume III Table 3 (part one) 1641 AWRE Aldermaston.
- [9] Smith, A. E., 1974: Degradation of trichloroacetic acid and in saskatchewan soils. *Boil and Biochem.*, 6: 201—202.
- [10] Каволуонайте, И. А., Мелатед, Б. В., и Шпокаускас, А. К., 1977: Накопление трихлорацетата натрия в растениях и пахотном слое почвы. *Химия в Сельском Хозяйстве*, 15:(4), 65—70.

## CHLORAL POLLUTION AND ITS DEGRADATION IN SOIL

Xu Rui-wei, Qian Wen-heng, Sun Han-zhong and Zhao Jia-hua

(*Nanjing Institute of Soil Science, Academia Sinica*)

### Summary

The rate of degradation of chloral in soils is in the following order: Quickest in salinized meadow soil, next in paddy soil and slow in red soil. In general, when chloral exposed to the air and light, or in contact with an alkaline solution, it is liable to rupture at C—C bond and decompose into  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{Cl}_2$  etc. However, the transformation of chloral in soil proceeds chiefly to the formation of TCA instead of C—C bond rupture. The oxidation products have been identified by the derivative chromatography and by gas chromatography and mass-spectrography. The conversion rate of TCA from chloral was about 56%—76% with a persistent period of 70—100 days.

Experiments showed that microbiological activities played an important role in the degradation process. In non-sterized soils, chloral oxidized to TCA quickly with low activation energy (5.8 Kcal/mol.), while in sterized soil, the oxidation of chloral was much slower, the activation energy was comparatively high (23 Kcal/mol.) and no TCA appeared. In the former case, it was largely due to the microbiological mechanism and in the later case being chemical mechanism.

The effect of chloral and its degradation products on wheat was tested in pot experiment. Chloral and TCA were strongly poisonous to wheat. After the complete disappearance of chloral, the persistence of TCA had positive correlation with soil pollution.