

# 三氯乙酸在土壤及小麦、玉米植株 中的残留动态研究\*

安琼 钱文恒 靳伟 徐瑞薇

(中国科学院南京土壤研究所)

## 摘 要

本研究通过大量的田间试验和盆栽试验,对不同时期土壤和植株中三氯乙酸残留动态进行了观察,发现在试验条件下三氯乙酸在田间土壤中最长可持留7个月;在作物的整个生长期中,以三叶期植株中三氯乙酸检出量最高,随生长期的延长,植株中三氯乙酸检出量迅速减少,但最终仍可从成熟的籽实中检出微量三氯乙酸。本文阐述了影响作物对三氯乙酸吸收的若干因素,并对土壤中三氯乙酸残留量与植株中三氯乙酸检出量的关系进行了简单的数学处理,可供有关人员在研究土壤中农药及其它有机污染物对农作物毒害问题时参考。

含三氯乙醛、三氯乙酸的废酸磷肥在我国农田上的大面积使用,曾使数百万亩的多种农作物遭受不同程度的危害,尤为严重的是旱田禾本科作物,如小麦、玉米常遭毁种之灾。由于三氯乙醛在土壤中能迅速转化为三氯乙酸<sup>[1]</sup>,故三氯乙酸可视为引起作物受害的直接原因。有关三氯乙酸在土壤中的降解、淋溶、迁移等方面的研究已有众多的报道<sup>[2]</sup>,但都很少涉及三氯乙酸在土壤-作物系统中的残留动态研究。本研究旨在通过田间试验观察不同时期的土壤和作物植株中三氯乙酸残留动态,并找出影响作物吸收三氯乙酸的因子,进而探讨三氯乙酸造成食物污染的可能性;再通过温室盆栽试验详细观察三叶期小麦植株对三氯乙酸的吸收情况,以便确定土壤中三氯乙酸残留量与植株中检出量的关系。

## 一、试验材料和方法

### (一) 试验材料及试验设计

田间试验小区分别位于陕西省临潼县,南京江宁县,四川省江北县,郑州市郊。供试土壤的基本性质列于表1。

田间小区处理:以含三氯乙酸的磷肥为底肥施入0—10 cm深的土层之中,磷肥用量为50公斤/亩。施肥方式为条(穴)施和撒施,磷肥中配入三氯乙酸的浓度分别为0, 200, 400, 600, 800, 1000 ppm和0, 800, 1600, 2400, 4800 ppm二个系列。

温室盆栽试验:供试土壤(表1)经风干磨碎再过5 mm筛,三氯乙酸的水溶液加至土中并混匀,装盆后置于温室中,土样中三氯乙酸的浓度分别为0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 ppm,各重复4次。小麦种子经催芽后播入。生长1个月后取土样和植株样,然后分别测定其三氯乙酸含量。

\* 本工作得到张水铭、李德平等同志的帮助,谨致谢意。

表 1 供试土壤的理化性质  
Table 1 Properties of soils used in the experiment

地 点 Locality	质 地 Texture	有机质(%) O. M. (%)	pH	粘粒(%) Clay (%)	粉粒(%) Silt (%)
临 潼	壤质粘土	1.182	7.9	36.1	42.2
江 宁	壤质粘土	2.822	6.8	—	—
江 北	壤质粘土	1.250	5.5	—	—
郑 州	砂质粘土	1.310	7.6	11.2	26.2
盆栽土	粘质壤土	2.90	5.7	18.3	61.7

### (二) 样品的前处理和测定方法

在作物生长的不同时期多点采集田间生长的全株标本, 60℃ 烘制 6—8 小时后磨碎, 籽实收获后可直接磨碎, 磨碎后的样品收集于广口瓶中低温保存, 待测。

准确称取样品 0.10—2.00 克, 置于具塞试管中, 加入 2N 盐酸 10 ml, 于 90℃ 水浴浸提 2.5 小时, 且需摇动试管, 使样品浸泡均匀提取完全。然后趁热抽滤, 滤液收集于小试管中, 若滤液颜色较深, 需加入 2 ml 正己烷或石油醚上塞摇动试管, 待分层后吸取下层水相进行液上 (head-space) 气相色谱分析, 具体操作和色谱条件参照有关文献[2]。

土壤中三氯乙酸残留量的测定方法参照有关文献[3]。

## 二、结果与讨论

### (一) 田间试验结果

临潼、江宁两地小麦试验中, 不同生长期植株中三氯乙酸检出量的结果列于表 2。从表可以看出: 两地相比, 小麦植株对三氯乙酸的吸收, 临潼小区普遍高于江宁小区; 同一地区小麦植株中三氯乙酸吸收含量以苗期为最高, 随作物生长期的延长, 植株中三氯乙酸检出量迅速减少, 例如江宁小区播种 16 天后, 各种浓度处理的土壤生长的小麦植株中三氯乙酸检出量均为最高水平。因小麦从破土发芽直至三叶期生长较快, 需从土壤中吸

表 2 不同生长期小麦植株中三氯乙酸检出量 (μg/g)

Table 2 Detected amount of TCA in wheat plant at different growing periods (μg/g)

地 点 Locality	采 样 日 期 Sampling date	磷肥中三氯乙酸含量 (ppm) TCA concent. in P fertilizer (ppm)			
		800	2400	1800	9600
临 潼	1985 年 3 月 7 日	6	19	36.5	
	1985 年 4 月 7 日	4.4	12	25.7	
	1985 年 6 月 6 日	未检测	未检测	0.25	
江 宁	1984 年 11 月 24 日	1.43		26.30	71.40
	1985 年 1 月 17 日	0.90		2.60	未检测
	1985 年 4 月 8 日	0.40		0.30	4.15
	1985 年 5 月 5 日	0.17		0.16	0.18

收大量水分和养分, 且三氯乙酸为一水溶性极高的化学物质, 当作物根系从土壤中吸收水分和养分时大量的三氯乙酸亦随之进入植株, 并在其中累积起来。在此期间, 三氯乙酸在

土壤-作物系统中的残留动态是以作物对有害物质的大量吸收累积为主要特征。鉴于幼苗对有害物的抵抗力较弱,故在作物整个生育期中以苗期受害症状最为严重。苗期之后,植株中三氯乙酸检出量基本呈减少趋势;所以一般苗期小麦不因受害致死的话,随生长期延长,因施入土壤中的有害物质逐步减少受害程度逐渐减轻,最终趋于对作物生长无害,即使是一些受害较严重的麦苗到后期仍可得到很大程度的恢复。

图 1 所示为临潼、江宁两地撒施 4800 ppm 三氯乙酸磷肥试验小区中三氯乙酸残留在土壤-作物系统中动态分布状况。比较两个小区的结果不难发现:江宁土壤中三氯乙酸消失速率相当快,江宁地处长江以南,初冬气温偏高,降雨量和土壤水分含量均大于临潼,上述条件不仅有利于土壤微生物对三氯乙酸的降解,也有利于三氯乙酸随淋溶或径流而消失,从而使耕层土壤中有害残留物浓度迅速降低。例如,三氯乙酸进入土壤的最初 1 个月后,残留浓度便由起始值 5.5  $\mu\text{g/g}$  骤降为 0.2  $\mu\text{g/g}$ 。据我们的经验,如此低的浓度对作物一般是无害的。临潼小区的情况则与之有明显的不同,三氯乙酸进入土壤 5 个月后,残留浓度仍维持在使作物致害的水平 ( $>0.5 \mu\text{g/g}$ ) 之上。此外,由于临潼冬季气候干燥土壤水分蒸发,易使已进入土壤耕层以下的三氯乙酸随水分蒸发再度返回到耕层,作物则长期处于对高浓度三氯乙酸吸收的状态,加之作物越冬时生长缓慢,这二种因素的综合影响使作物对三氯乙酸的吸收累积远大于植株内的生物稀释作用。从表 2 可看到,到次年 3 月份临潼各处理小区的小麦植株中三氯乙酸的检出量均大于江宁小区相应的结果。

综合上述研究,我们认为土壤的性质和地理环境条件,如地形、气温和降水量等因素直接影响着有害物质在土壤中的持留和作物对它的吸收累积。在作物的整个生长过程中,都同时存在着生物累积和生物稀释这两个相反的作用,显然,植株中有害物质的残留动态反映了这两个作用相对强弱的变化,而这种变化又取决于土壤中有物质的浓度和作物的生长速度(或净生长量)。若作物不断地从土壤中摄取大量的有害物质并使之在植株中浓缩,则生物累积占优势;一旦土壤中污染物浓度明显降低而且作物生长很快,即作物从土壤中摄取的有害物质有限时,则生物稀释占主导,表现为植株中有害物质的检出量降低。

籽实中有害物质的残留量与作物生长前期对有害物的吸收累积程度直接有关。据上

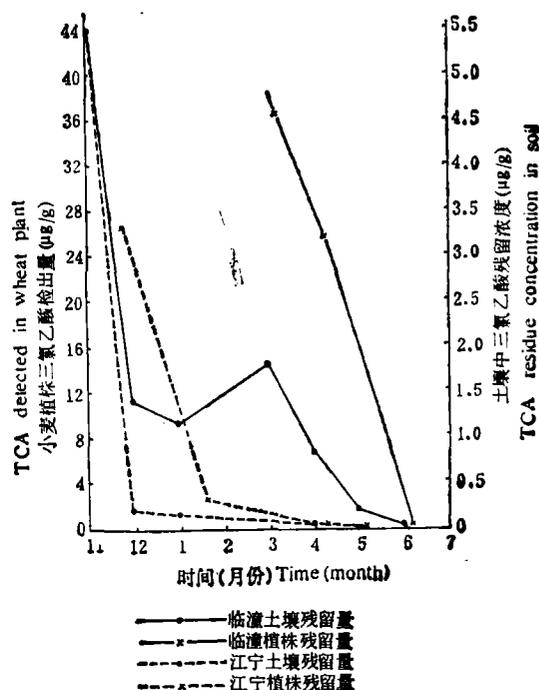


图 1 三氯乙酸在土壤-作物系统中的残留动态分布 (TCA 4800 ppm)

Fig. 1 Dynamic distribution of residue in soil-plant system

述结果可知临潼试验小区中作物对三氯乙酸的吸收量较大,故在小麦、玉米籽实中的残留量均高于其它地区相应的试验结果(表 3)。经回归分析发现临潼小区中土壤处理浓度与作物籽实中残留量之间的关系可用指数方程  $y = ae^{bx}$  来表示 ( $r \geq 0.950$ ),而郑州和江北的试验结果不能用此方程描述。

表 3 小麦、玉米籽实中三氯乙酸残留量 ( $\mu\text{g/g}$ )  
Table 3 Residue of TCA in wheat and corn seeds ( $\mu\text{g/g}$ )

作物 Crop	地 点 Locality	磷肥中三氯乙酸含量 (ppm) TCA concent. in P fertilizer (ppm)									回归分析 Regression analysis
		200	400	600	800	1000	1600	2400	3200	4800	
小麦	临潼 (撒施)				0.06		0.18	0.28	0.23	0.34	$y = 0.1115 e^{0.147x}$
	郑州 (撒施)				0.05		0.06	0.05	0.02	0.07	
玉米	临潼 (条施)	0.02	0.04	0.09	0.12	0.13					$y = 0.185 e^{0.074x}$
	江 北 (穴施)	0.01	0.01	0.08	0.08	0.08					

由于三氯乙酸是一种高水溶性、迁移性大的化学性质,进入土壤后便随土壤水分运动而高度扩散,因此,在田间条件下施肥方式的不同不会长期引起三氯乙酸在作物根际分布差异,不足影响籽实中有害物质残留浓度的高低。例如玉米试验中,尽管江北以穴施法施入含三氯乙酸的磷肥,有毒物质高度集中于作物根区,但与临潼条施的结果相比玉米籽实中三氯乙酸的残留量明显的低,其原因是江北位于低丘陵区,玉米生长前期降雨量大,加上其它环境因素的作用,使土壤中三氯乙酸在土壤中的残留量迅速减少,故作物对有害物质的摄取累积自然要低些。所以,在本研究所涉及条件下,籽实中有害物质的残留量受施肥方式的影响远小于其它环境因素的作用。

从表 3 各地试验结果中可以看到三氯乙酸进入土壤后,均可在供试作物籽实中检出三氯乙酸的残留,小麦籽实中检出范围为 0.05—0.34  $\mu\text{g/g}$ ,玉米籽实中检出范围为 0.01—0.13  $\mu\text{g/g}$ 。目前国内外尚未见有农副产品中三氯乙酸的卫生质量标准,但根据有关报道其动物毒性数据是,三氯乙酸的大白兔急性中毒半致死量 ( $\text{LD}_{50}$ ) 为 4000  $\text{mg/kg}$ ,鸡为 4280  $\text{mg/kg}$ <sup>[6]</sup>,可以推断籽实中如此之低的残留量,一般不会对人或动物产生急性毒害作用。

表 4 三氯乙酸在收获期小麦植株中的分布 ( $\mu\text{g/g}$ )\*  
Table 4 Distribution of TCA residue in different part of wheat plant  
at reaping stage ( $\mu\text{g/g}$ )\*

地 点 Locality	项 目 Item		
	根 Root	茎 Stem	叶 Leaf
临 潼	0.53	0.24	0.16
郑 州	0.11	0.06	0.04

\* 撒施含三氯乙酸 4800 ppm 的磷肥。

成熟期小麦植株中三氯乙酸的分布以根部最高, 籽实中最低(表 4), 这种现象与作物对有害物质吸收的一般规律相吻合。

### (二) 温室盆栽试验结果

表 5 列出小麦苗期盆栽试验结果。由于盆钵中三氯乙酸的消失完全取决于土壤微生物的降解和作物的吸收, 和田间试验结果比较, 其消失率要低得多。例如田间撒施含 4800 ppm 三氯乙酸的磷肥, 土壤中的起始浓度(1—10 cm)为 5.5  $\mu\text{g/g}$ , 1 个月后临潼和江宁小区土壤中残留浓度迅速下降, 分别为 1.3 和 0.4  $\mu\text{g/g}$ , 而盆栽试验中, 处理浓度为 4.0  $\mu\text{g/g}$  的土壤经一个月培养后, 土壤中残留的三氯乙酸仍高达 2.64  $\mu\text{g/g}$ , 可见在二种试验条件下, 三氯乙酸的持留性表现出极显著的不一致性。处理浓度为 0.25, 0.5 和 1.0  $\mu\text{g/g}$  的三

表 5 小麦盆栽试验结果 ( $\mu\text{g/g}$ )

Table 5 Result of wheat pot experiment (30 days,  $\mu\text{g/g}$ )

项 目 Item		土壤处理浓度 ( $C_0$ ) Treat. concentr. in soil ( $C_0$ )					
		0	0.25	0.5	1.0	2.0	4.0
土 壤 Soil	残留量	0	0.06	0.13	0.27	1.12	2.64
	消除率*		74.8	73.6	72.9	44.1	33.9
植 株 Plant	检出量	0	12.0	21.9	41.9	75.7	85.7
	吸收率*		19050	16590	15490	6770	3240

\* 消除率( $E$ ) =  $\frac{\text{土壤处理浓度} - \text{残留量}}{\text{土壤处理浓度}} \times 100\%$ 。

吸收率( $A$ ) =  $\frac{\text{植株检出量}}{\text{土壤处理浓度}} \times 100\%$ 。

种处理中, 30 天内三氯乙酸的消除率接近, 但随土壤处理浓度增至 2.0 和 4.0  $\mu\text{g/g}$  时, 土壤中三氯乙酸的消除率和作物对它的吸收率都明显降低。三氯乙酸在土壤中的处理浓度 ( $C_0$ ) 与其在土壤中的消除率 ( $E$ ) 符合方程  $E = 81.45e^{-0.231C_0}$ , 相关系数为 -0.991;  $C_0$  与植株对三氯乙酸的吸收率 ( $A$ ) 符合关系式  $A = 214.86e^{-0.49C_0}$ , 相关系数为 -0.984; 由于盆钵土壤中三氯乙酸消除缓慢, 所以盆栽小麦植株中三氯乙酸的检出量要比田间试验结果高, 而且植株中三氯乙酸的检出量 ( $C_p$ ) 与土壤残留量 ( $C_s$ ) 之间的关系可用  $C_p = 5.6 \times 10^{29}e^{21.93C_s}$  来描述, 相关系数为 0.994。

### 三、小 结

通过室内外对受害作物生长状况的观察, 以及对三氯乙酸在土壤-作物系统中的残留动态的研究, 我们认为: 1. 在试验条件下, 作物均可从不同浓度三氯乙酸处理过的土壤中吸收有害物质, 并以作物苗期的吸收最为强烈, 其吸收量(检出量)随土壤中三氯乙酸的起始浓度增加而增加, 而吸收率则随之减少。所以影响作物对三氯乙酸吸收的主要因素是

土壤中三氯乙酸的浓度。2. 三氯乙酸在小麦成熟期的植株中的分布状况以根部最高, 籽实最低。植株中三氯乙酸的累积量是影响籽实中三氯乙酸残留量的主要因素。3. 试验结果可表明, 在田间条件下, 土壤中三氯乙酸持留期最长可达7个月左右; 温室钵钵土壤中三氯乙酸的消除速率低于田间土壤。凡能促进三氯乙酸从土壤耕层中消除的因素, 都可大大减少其在作物中的累积和籽实中的残留。

### 参 考 文 献

- [1] 徐瑞薇等, 1983: 三氯乙醛对土壤-作物系统的污染研究。环境科学学报, 第3卷, 1—12页。
- [2] 安琼, 1986: 用液上色谱法测定磷肥中三氯乙酸和三氯乙醛。土壤, 第18卷5期, 158—160页。
- [3] 钱文恒等, 1984: 液上色谱三氯乙酸残留分析。环境科学, 第5卷2期, 71—72页。
- [4] 姚建仁等, 1984: 几种作物对六六六的吸收。生态学报, 第5卷3期, 223—230页。
- [5] Torstensson, L. Weeds & Weed Control, 1981: A Method to Indicate Leaching of TCA During Field Conditions. 22nd Swedish Weed Conference, Uppsala 28—30 January, P129—132.
- [6] WSSA, 1974: Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America, P382—387.

## STUDY ON TCA RESIDUE BEHAVIOUES IN SOIL, WHEAT AND CORN

An Qiong, Qian Wenheng Jin Wei and Xu Ruwei

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

### Summary

TCA residue in soil, wheat and corn plants in different periods was studied by field and pot experiment. Result obtained showed that TCA could be kept in the soil under field condition for seven months; the highest TCA content was detected in seedling (trifoliolate) stage of the plant, TCA content decreased rapidly with the plant growing, and a very small amount of TCA was detected in seed. Discussion is made on the factors affecting absorption of TCA by crops and the relationship between TCA residue in soil and TCA content in plant.