

H₂O₂ 介导的 Fenton 反应对砷镉污染下水稻生物量的影响

黎俏文^{1,2}, 秦俊豪^{1,2}, 陈桂葵^{1,2}, 黎华寿^{1,2*}

(1.华南农业大学 农业部华南热带农业环境重点实验室, 广州 510642; 2.广东省高等学校农业生态与农村环境重点实验室, 广州 510642)

摘要:采用土壤-石英砂根袋法,研究了淹水和干湿交替两种水分条件下,模拟天然降雨中微摩尔级浓度 H₂O₂ 介导 Fenton 反应对砷镉污染土壤上水稻生长的影响。结果表明,添加砷浓度 30 mg·kg⁻¹ 处理组在有 Fenton 反应的情况下显著提高了水稻在分蘖期的干重和鲜重,在添加砷浓度 30 mg·kg⁻¹ 和镉浓度 0.3 mg·kg⁻¹ 的复合污染处理组 Fenton 反应也提高了水稻在成熟期的干重和鲜重,同时 Fenton 反应增加了添加镉浓度为 0.3、3 mg·kg⁻¹ 处理组的稻谷产量。模拟研究证明,H₂O₂ 介导的 Fenton 反应可以缓解砷、镉污染对水稻的胁迫作用,提高水稻的生物量和产量。

关键词: Fenton 反应; 砷; 镉; 淹水; 干湿交替

中图分类号: X503.231 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2015)07-1233-06 **doi:**10.11654/jaes.2015.07.002

Effect of Hydrogen Peroxide Induced Fenton Reaction on Biomass of Rice in Soil Contaminated by Cd and As

LI Qiao-wen^{1,2}, QIN Jun-hao^{1,2}, CHEN Gui-kui^{1,2}, LI Hua-shou^{1,2*}

(1.Key Laboratory of South China Tropical Agro-Environment, Ministry of Agriculture, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2.Key Laboratory of Agroecology and Rural Environment of Guangdong Higher Education Institutions, Guangzhou 510642, China)

Abstract: A pot experiment using a rhizo-bag system filled with soil and sand was conducted to investigate if rice growth was influenced by Fenton Reaction induced by hydrogen peroxide at micro molar level from simulated rain water in arsenic and/or cadmium contaminated paddy soil under all-time flooding and partial flooding. Results show that the Fenton Reaction significantly improved the dry weight and fresh weight of rice at tillering stage in the treatment with 30 mg As·kg⁻¹ soil, and at maturing stage in the treatment with both 30 mg As·kg⁻¹ soil and 0.3 mg Cd·kg⁻¹ soil. Fenton Reaction also improved the weight of rice grain in treatments with 0.3 mg Cd·kg⁻¹ soil and 3 mg Cd·kg⁻¹ soil. These findings prove that Fenton Reaction could reduce the negative impacts of arsenic and cadmium contamination on rice growth and increase rice biomass and yield.

Keywords: Fenton Reaction; arsenic; cadmium; continuous flood; interval flood

稻米重金属污染及其健康风险是公众广为关注的问题^[1-2],砷和镉同为五毒金属(砷、汞、铬、铅、镉)中的元素,研究证明许多受到矿业污染的土地中同时存在砷和镉等重金属的复合污染^[3-5],导致稻米重金属超标,从而威胁人类的健康^[6-7]。

土壤重金属的环境化学行为直接影响其生物有效性和生态毒理,外源化学调理剂被认为是钝化和改变重金属化学形态进而缓解重金属污染的一类有效措施。Fenton 反应是指 H₂O₂ 在 Fe²⁺催化作用下产生强氧化能力活性氧自由基的化学反应,研究表明 Fenton 反应可直接和间接作用于许多有机和无机污染物,该反应下 Fe²⁺和 H₂O₂ 结合产生的活性氧自由基对于许多物质都具有很强的氧化性,且反应中会产生基于 Fe 离子形成的氢氧化铁胶体为主体的对 As(V)的吸附及各种其他金属离子的协同吸附和共沉淀等作用^[8]。天然降雨中存在微摩尔级浓度的 H₂O₂,其浓度多在 5~200 μmol·L⁻¹ 之间^[9],而水稻根际

收稿日期:2015-01-26

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)项目(2011CB100400);
国家高技术研究发展计划(863)项目(2013AA102402);
国家自然科学基金项目(41271469);广东省科技计划项目
(2012A020100003)

作者简介:黎俏文(1989—),女,硕士研究生,从事环境生态学研究。

E-mail:li20087269@126.com

***通信作者:**黎华寿 E-mail:lihuashou@scau.edu.cn

可富集环境中的铁元素形成铁膜^[10],研究表明 H_2O_2 和铁的共同作用很有可能促使亚砷酸盐形成 FeAsO_4 沉淀,从而降低砷在环境中的移动性^[11-12],至于这是否可能缓解其对植物的毒害,正是本研究要验证的假设。

1 材料与方法

1.1 试验材料

采用土壤-石英砂根袋法^[13],研究模拟天然降雨中 H_2O_2 介导的 Fenton 反应对水稻砷镉污染的影响。选取南方生产上推广的水稻品种天优 122,每盆移栽 4 株长势一致的水稻秧苗,置于温室大棚,采用田间施肥管理,移栽一周后施用 $1.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 复合肥,孕穗期追肥一次,每盆加入 5 g 尿素。土壤样品为采自广州市华南农业大学跃进北农场的赤红壤,基本理化性质如表 1 所示。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of experimental soil

项目 Item	含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	项目 Item	含量/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
全氮	866	速效钾	227.5
全磷	963	总砷	37.344 0
全钾	28 260	总镉	1.328 0
有机质	15 060	有效铁	60.80
碱解氮	114.3	Fe^{2+}	51.49
有效磷	57.5	pH	6.22

1.2 试验设计

参考土壤环境质量标准,实验设计为:单一添加砷低或高浓度为 30 、 $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,单一添加镉低或高浓度为 0.3 、 $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,添加砷镉复合污染低或高浓度分别为砷 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 与镉 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,砷 $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 与镉 $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。污染物均提前加入土壤老化一个月。为模拟不同氧化还原状态下的反应,水稻栽培设两种水分处理,即干湿交替(IF,灌水至土表上水层 2 cm,至自然落干后再补水至水层 2 cm)和淹水处理(CF,全生育期保持 2 cm 的水层)。无 Fenton 反应的对照组为加入相同体积不含 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的纯净水;处理组则模拟天然降雨中微摩尔浓度级 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 与 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 构建 Fenton 反应。以此明确淹水和干湿交替两种水分条件以及砷镉胁迫下,新鲜灌溉水中 H_2O_2 介导 Fenton 反应是否对水稻的生长产生影响。实验共设 28 个处理,每个处理 3 个重复,分别于水稻分蘖期和成熟期

取样。

1.3 数据分析

采用 SPSS17.0 统计分析软件对实验数据进行差异显著性检验,采用 SigmaPlot12.0 进行数据分析和绘图。

2 结果与分析

2.1 Fenton 反应对水稻不同生长期各部分生物量的影响

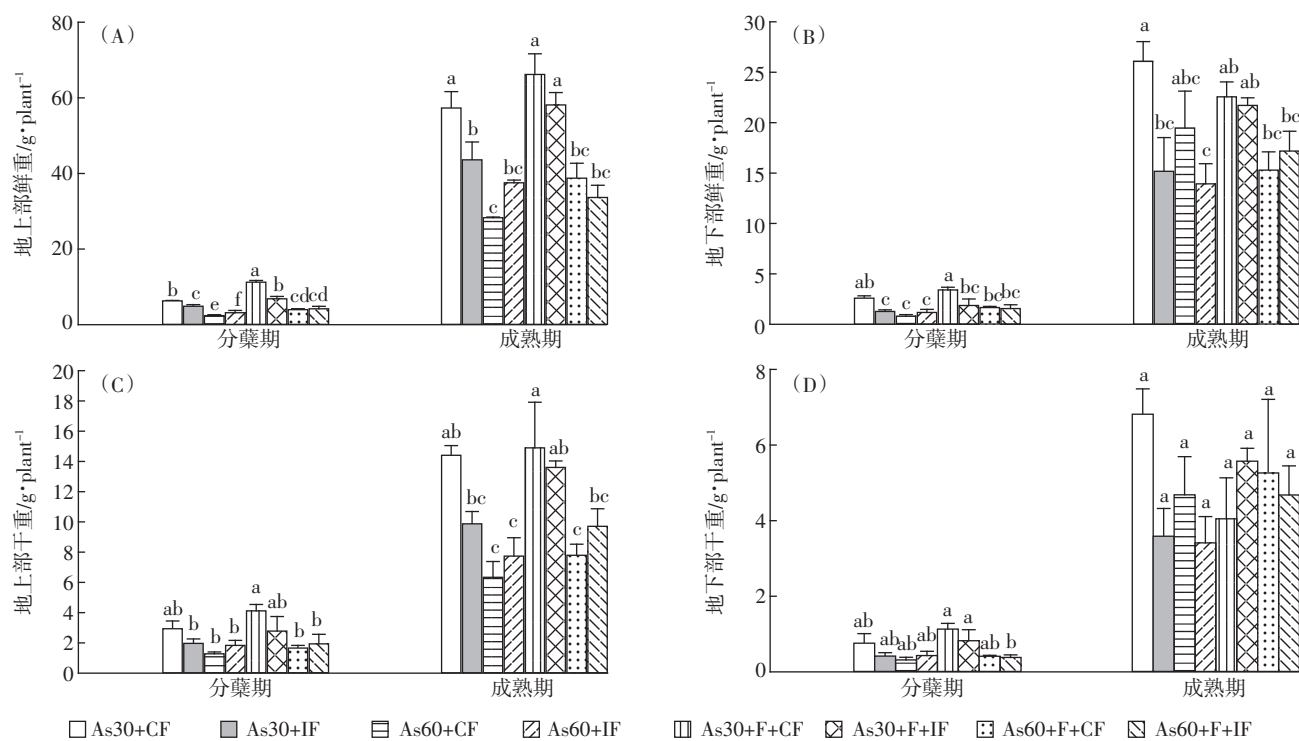
植物的生物量直接反映了生态系统生产者的物质生产累积量,能表征植物对污染物等逆境条件下的综合响应,是形成作物产量的基础,是作物长势监测的一个重要指标,也是重要的农学参数。

在水稻分蘖期对于砷浓度为 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的污染土壤处理,加入了 Fenton 反应处理后,水稻地上部分和地下部分的干重和鲜重显著高于相同水分条件下未加入 Fenton 反应的处理,其中淹水条件下地上部鲜重达到了 $(11.23 \pm 0.45) \text{ g}$ (图 1A),远高于淹水条件下同浓度处理的 $(6.29 \pm 0.11) \text{ g}$ 和淹水对照的 $(5.67 \pm 0.70) \text{ g}$ (图 2A),而地下部的干重则达 $(1.13 \pm 0.15) \text{ g}$ (图 1D),高于淹水条件下同浓度处理的 $(0.76 \pm 0.25) \text{ g}$ 和淹水对照的 $(1.01 \pm 0.34) \text{ g}$ (图 2D)。Fenton 反应对加镉处理水稻不同部位生物量的影响见图 3。

在水稻成熟期,Fenton 反应对缓解砷、镉低浓度复合污染处理土壤上水稻生长的效果则更为明显。在加入砷浓度 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和镉浓度 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的复合污染处理下,加入 Fenton 反应处理后水稻地上部分和地下部分的干重和鲜重也显著高于相同水分条件下未加入 Fenton 反应的处理,其中淹水条件下地上部干重达到了 $(21.10 \pm 3.30) \text{ g}$ (图 4C),远高于淹水条件下同浓度处理的 $(12.39 \pm 0.43) \text{ g}$ 和淹水对照的 $(18.16 \pm 1.75) \text{ g}$ (图 2C),而地下部的干重则达 $(9.62 \pm 1.38) \text{ g}$ (图 4D),高于淹水条件下同浓度处理的 $(5.18 \pm 0.26) \text{ g}$ 和淹水对照的 $(7.23 \pm 1.0) \text{ g}$ (图 2D)。而干湿交替条件下地上部干重为 $(17.58 \pm 1.11) \text{ g}$ (图 4C),高于干湿交替条件下同浓度处理的 $(11.10 \pm 1.41) \text{ g}$ 和干湿交替的对照的 $(16.18 \pm 2.56) \text{ g}$ (图 2C),而地下部的干重则达 $(8.52 \pm 0.80) \text{ g}$ (图 4D),高于干湿交替条件下同浓度处理的 $(5.35 \pm 0.26) \text{ g}$ 和干湿交替对照的 $(5.75 \pm 2.01) \text{ g}$ (图 2D)。

2.2 Fenton 反应对水稻成熟期粒重的影响

由图 5 可见,淹水处理协同 Fenton 反应的情况下,加入镉浓度为 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的水稻每



F-添加 Fenton 试剂, IF-干湿交替, CF-淹水处理。不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下图同
F-Fenton Reaction, IF-Alternate drying-wetting, CF-Flooding treatment. Different lowercase letters indicate significant difference at 5% level.
The same below

图 1 Fenton 反应对加砷处理水稻不同部位生物量的影响

Figure 1 Effect of Fenton reaction on biomass of different parts of rice in soil treated with As

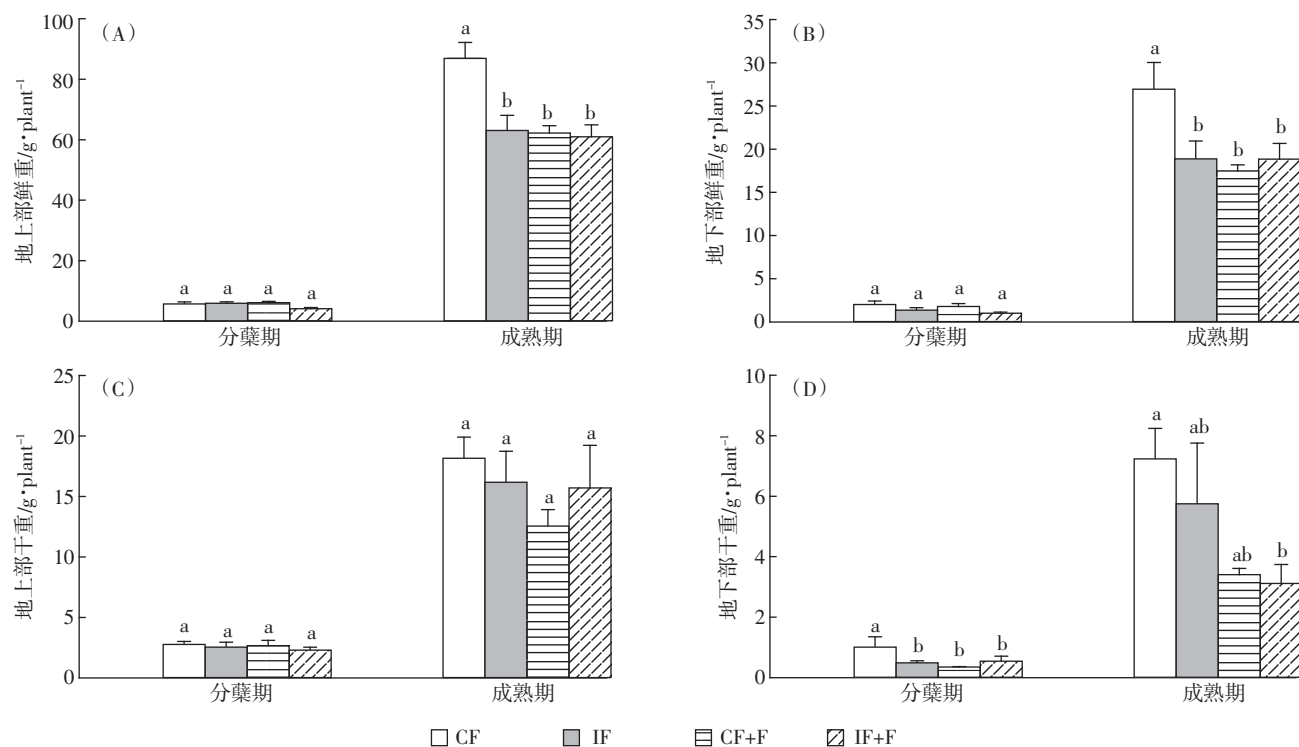


图 2 Fenton 反应对对照处理水稻不同部位生物量的影响

Figure 2 Effect of Fenton reaction on biomass of different parts of rice in control soil

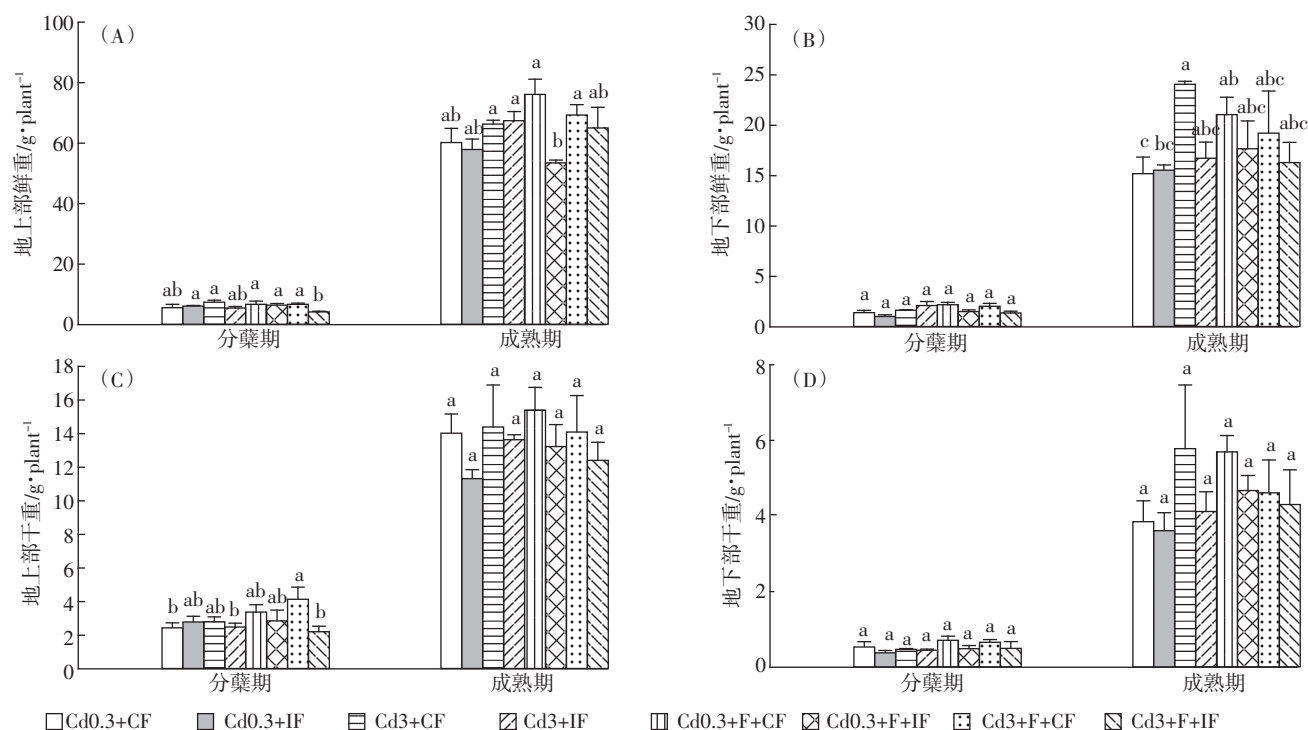


图3 Fenton 反应对加镉处理水稻不同部位生物量的影响

Figure 3 Effect of Fenton reaction on biomass of different parts of rice in soil treated with Cd

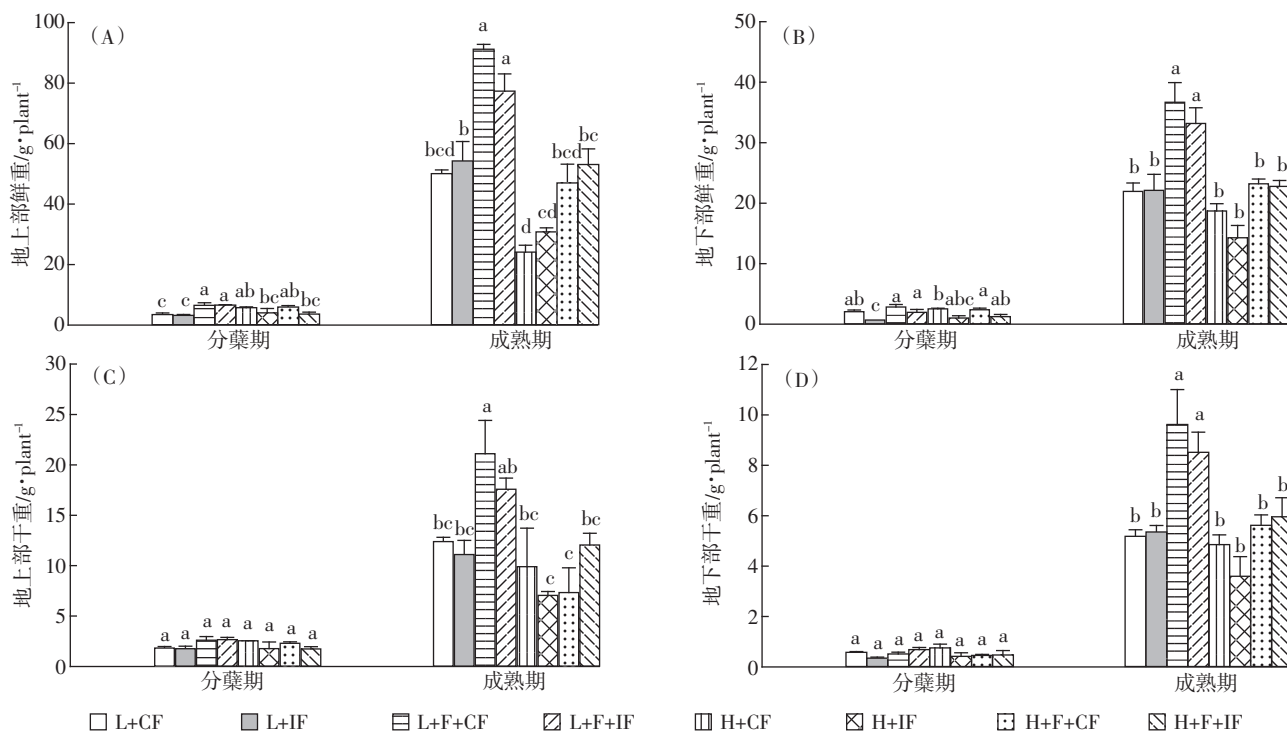
L-添加低浓度砷和镉处理 $30 \text{ mg As} \cdot \text{kg}^{-1} + 0.3 \text{ mg Cd} \cdot \text{kg}^{-1}$, H-添加高浓度砷和镉处理 $60 \text{ mg As} \cdot \text{kg}^{-1} + 3 \text{ mg Cd} \cdot \text{kg}^{-1}$.L-Low As/Cd treatment with $30 \text{ mg As} \cdot \text{kg}^{-1} + 0.3 \text{ mg Cd} \cdot \text{kg}^{-1}$; H-High As/Cd treatment with $60 \text{ mg As} \cdot \text{kg}^{-1} + 3 \text{ mg Cd} \cdot \text{kg}^{-1}$.

图4 Fenton 反应对加砷、镉复合处理水稻不同部位生物量的影响

Figure 4 Effect of Fenton reaction on biomass of different parts of rice in soil treated with Cd-As combination

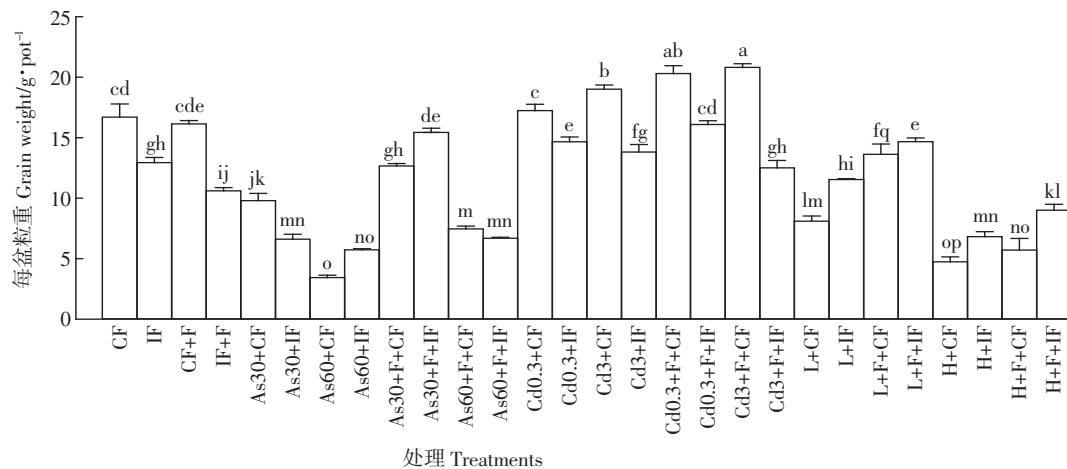


图5 Fenton 反应对加砷、镉处理水稻每盆粒重的影响

Figure 5 Effect of Fenton reaction on weight of rice grains in soil treated with As/Cd

盆籽粒干重分别为 (20.30 ± 0.65) g 和 (20.81 ± 0.30) g, 显著高于淹水对照的 (16.70 ± 1.09) g。

3 讨论

Fenton 反应的产物包括具有高反应活性的羟自由基和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体^[11], 羟自由基可降解多种有机污染物, 被广泛应用于污染处理^[14-16]。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体作为砷的一种解毒剂, 可通过吸附和沉淀作用减少砷的移动性^[17], 从而一定程度减少砷对水稻的毒害作用。另一方面, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体为碱性强于酸性的胶体, 可以提高土壤的 pH, 令土壤表面的负电荷下降, 从而降低镉的生物有效性^[15], 缓解镉对水稻的毒害作用。因此, 模拟天然降水中的微摩尔级浓度的双氧水介导的土壤-水稻体系中的 Fenton 反应, 对水稻植株不会造成直接的伤害, 反而有利于改善土壤的化学与生物化学特性, 进而可能影响重金属的生物有效性, 特别是对缓解重金属砷和镉对水稻毒害作用^[18-19], 促进水稻生物量生长效果显著。

研究结果表明, 可以通过外源氧化剂(如新鲜灌溉水中 H_2O_2) 介导类 Fenton 反应改善水稻生长环境的新措施减轻土壤中砷、镉这两种重金属对植物的污染效应。有关其作用的土壤生物化学与污染生态学机理等值得今后深入探究。

4 结论

微摩尔级浓度 H_2O_2 介导的 Fenton 反应明显增加了低浓度砷镉胁迫下水稻生物量具体表现为地上部和地下部的鲜重、干重均明显高于未添加 Fenton 反应的对照处理, Fenton 反应同时还提高了不同浓度

镉胁迫下水稻的每盆粒重。水分管理即淹水或干湿交替处理介导的微摩尔浓度 H_2O_2 驱动的 Fenton 反应对砷镉胁迫下水稻生长的影响作用不明显。由此可知, 持续添加天然降水中微摩尔浓度级 H_2O_2 介导的 Fenton 反应能减轻不同浓度砷镉胁迫下对水稻生长的抑制作用, 研究结果对今后采用实用栽培管理技术防控水稻砷镉污染具有重要参考价值。

参考文献:

- [1] Rintala E, Ekholm P I, Koivisto P, et al. The intake of inorganic arsenic from long grain rice and rice-based baby food in Finland—Low safety margin warrants follow up[J]. *Food Chemistry*, 2014, 150: 199–205.
- [2] Maher W, Foster S, Krikowa F, et al. Measurement of inorganic arsenic species in rice after nitric acid extraction by HPLC-ICPMS: Verification using XANES[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(11): 5821–5827.
- [3] Molina V I, Lacasaña M, Rodríguez B M, et al. Biomonitoring of arsenic, cadmium, lead, manganese and mercury in urine and hair of children living near mining and industrial areas[J]. *Chemosphere*, 2015, 94(124): 83–91.
- [4] 金昭贵, 周明忠. 遵义松林 Ni-Mo 矿区耕地土壤的镉污染及潜在生态风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(12): 2367–2373.
JIN Zhao-gui, ZHOU Ming-zhong. An assessment on contamination and potential ecological risk of cadmium and arsenic in the cultivated soils around the Ni-Mo mining area in Songlin, Zunyi, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(12): 2367–2373.
- [5] Llugany M, Miralles R, Corrales I, et al. *Cynaracardunculus* a potentially useful plant for remediation of soils polluted with cadmium or arsenic[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 123: 122–127.
- [6] Sun Y, Li Z, Guo B, et al. Arsenic mitigates cadmium toxicity in rice seedlings[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2008, 64(3): 264–270.
- [7] Zhuang P, McBride M B, Xia H, et al. Health risk from heavy metals via

- consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(5):1551-1561.
- [8] 胡立芳. 有机砷废渣的半固相 Fenton 氧化脱毒及稳定化/固化机理研究[D]. 杭州:浙江大学, 2010.
- HU Li-fang. Mechanisms of detoxication in semi-solid Fenton process and stabilization/solidification for organic arsenical industrial solid waste[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [9] Gonçalves C, Santos M A, Fornaro A, et al. Hydrogen peroxide in the rainwater of Sao Paulo megacity: Measurements and controlling factors [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2010, 21(2):331-339.
- [10] Liu W, Zhu Y, Smith F A. Effects of iron and manganese plaques on arsenic uptake by rice seedlings (*Oryza sativa* L.) grown in solution culture supplied with arsenate and arsenite[J]. *Plant and Soil*, 2005, 277(1/2):127-138.
- [11] 范拴喜, 江元汝. Fenton 法的研究现状与进展[J]. 现代化工, 2007(6):104-107.
- FAN Shuan-xi, JIANG Yuan-ru. Study status and progress in Fenton method[J]. *Modern Chemical Industry*, 2007(6):104-107.
- [12] 刘辉利, 梁美娜, 朱义年, 等. 氢氧化铁对砷的吸附与沉淀机理[J]. 环境科学学报, 2009, 29(5):1011-1020.
- LIU Hui-li, LIANG Mei-na, ZHU Yi-nian, et al. The adsorption of arsenic by ferric hydroxide and its precipitation mechanism[J]. *Acta Scientiae Circumstantias*, 2009, 29(5):1011-1020.
- [13] 薛培英, 刘文菊, 刘会玲, 等. 中轻度砷污染土壤-水稻体系中砷迁移行为研究[J]. 土壤学报, 2010, 47(5):873-878.
- XUE Pei-ying, LIU Wen-ju, LIU Hui-ling, et al. Arsenic behaviors in the system of arsenic contaminated soil-rhizosphere-riceplants[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(5):873-878.
- [14] Liu H, Yang J, Zhu N, et al. A comprehensive insight into the combined effects of Fenton's reagent and skeleton builders on sludge deep dewatering performance[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 258:144-150.
- [15] Ma Y Q, Li C X. Microbial oxidation of Fe^{2+} and pyrite exposed to flux of micromolar H_2O_2 in acidic media[R]. Scientific Reports, 2013, 3:1979. doi:10.1038/srep0197W.
- [16] Qin J H, Li H S, Lin C X, et al. Can rainwater induce Fenton-driven degradation of herbicides in natural waters?[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8):1048-1052.
- [17] Bolan N, Mahimairaja S, Kunhikrishnan A, et al. Sorption-bioavailability nexus of arsenic and cadmium in variable-charge soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261:725-732.
- [18] Jackson B P, Punshon T. Recent advances in the measurement of arsenic, cadmium, and mercury in rice and other foods[J]. *Current Environmental Health Reports*, 2015, 2(1):15-24.
- [19] Lei M, Tie B, Williams P N, et al. Arsenic, cadmium, and lead pollution and uptake by rice (*Oryza sativa* L.) grown in greenhouse[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(1):115-123.