

# 羊八井地热区典型植物对氟的吸附富集特征探究

何镇良,张乐,孙泽韧,陆宗,布多,张强英\*  
(西藏大学理学院,西藏 拉萨 850000)

**摘要:**采用水浴提取法处理羊八井地热区土壤和植物样品中可溶性氟,并用离子选择性电极法测定提取液及地热水中的氟。结果表明,地热水中氟离子最高为16.2 mg/L,土壤和植物中水溶性氟分别为3.47 mg/kg~9.37 mg/kg和1.89 mg/kg~16.4 mg/kg。氟离子在不同植物中的分布差异较大,蒿草属植物富集氟离子的能力最强,故可利用植物修复技术对高氟地热水、土壤净化处理,以降低氟污染。

**关键词:**氟;植物吸附;地热水;土壤

中图分类号:X523;X53

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2020)04-0069-03

## Adsorption and Accumulation of Fluorine by Typical Plants in Yangbajing Geothermal Zone

HE Zhen-liang, ZHANG Le, SUN Ze-ren, LU Zong, BU Duo, ZHANG Qiang-ying\*  
(College of Science, Tibet University, Lhasa, Tibet 850000, China)

**Abstract:** Soluble fluorine in the soil and plants from Yangbajing geothermal area were extracted by water bath, the extracting solution and the water samples from hot spring were determined by ion selective electrode method. Results showed that the highest concentration of fluorine ion in geothermal water was 16.2 mg/L, the soluble fluorine in soil and plants were 3.47 mg/kg~9.37 mg/kg and 1.89 mg/kg~16.4 mg/kg, respectively. The distribution of fluorine ion in different plants was quite different. *Artemisia* plants had the strongest ability in accumulating fluorine ion. So phytoremediation could be used in purifying high fluorine contaminated geothermal water and soil.

**Key words:** Fluorine; Plant adsorption; Geothermal water; Soils

西藏自治区具有丰富的地热资源,而地热水中常含有高浓度的氟<sup>[1]</sup>。氟是人体必需的微量元素之一,适量氟能促进骨骼和牙齿的生长,促进牙釉质的形成,防治龋齿<sup>[2]</sup>。然而,过量摄入氟会抑制人体钙磷的吸收,使正常生理功能发生紊乱<sup>[3]</sup>。为防止氟中毒,我国制定了标准,规定饮用水中氟化物含量不能超过1.0 mg/L<sup>[4]</sup>。高氟地热流体不仅是环境中氟的重要来源,而且对当地的水资源、土壤、植物产生巨大威胁。

植物修复技术是一种前景广阔的绿色除氟技术。通过种植对氟富集能力强的植物来改善地热水开发过程中“氟泄漏”问题,对经济发展和生态保护具有一定意义。因此,研究植物吸收、富集氟的机制差异对有效降低地热水中高浓度氟污染具有重要作用。以羊八井典型地热田为研究对象,测

定地热水、土壤、典型植物中氟的浓度,开展不同植物对氟的吸附、富集差异性研究,为植物修复技术降低高氟地热水污染提供技术参考,以期为更好地保护西藏自治区生态环境提供理论支撑。

### 1 材料与方法

#### 1.1 样品采集

羊八井地热田位于西藏自治区当雄县境内,是典型的高温热泉,该地地热最高温度记录为329.8℃<sup>[5]</sup>。现场勘查,分别选择S1、S2、S3和S4

收稿日期:2019-04-08;修订日期:2020-06-06

基金项目:西藏大学大学生创新训练基金资助项目(2018XCX004)

作者简介:何镇良(1998—),男,重庆人,本科在读,研究方向为高原生态与环境监测。

\*通信作者:张强英 E-mail: zhangqiangying@utibet.edu.cn

采样点的水样、土壤和植物样品,采样点见图1。采集的地热水冷却后用优特 PCS Testr 35 型便携式多参数测量仪测定 pH 值、电导率、总溶解固体(TDS)、盐度值,用离子选择性电极法测定氟离子。土壤样品于实验室中自然风干后研磨、过筛。

### 1.2 主要仪器与试剂

ZNCL-G190×90 型磁力加热搅拌器,上海予申仪器有限公司;BSA224S 型电子天平,赛多利斯科学仪器北京有限公司;Eutech 优特 Ion700 型氟离子计,广州易测仪器有限公司;SJ-QXJ-4 型超声波清洗仪器,昆山市超声仪器有限公司。100 mg/L 氟标准储备液,阿拉丁试剂厂。总离子强度调节缓冲液 TIASB 的配制参考文献[6]。

### 1.3 实验方法

土壤和植物样品中可溶性氟提取与测定:取样品 1 g,加入 10 mL 纯水,保持固液比为 100 g/L。超声 30 min 后,水浴温度保持 85 ℃,提取完成后固液分离,测定其上清液氟电位值,根据标准曲线计算其样品中的氟离子质量浓度,所测结果均是扣除空白后的结果。

### 1.4 标准曲线

当氟电极与浸取溶液接触时,所产生的电极电势  $E$  (mV) 与溶液中氟离子质量浓度满足能斯特方程。100 mg/L 氟标准储备液采用逐级稀释的方法配制 0.500 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 和 50.0 mg/L 的氟离子溶液,分别取 3 mL 不同质量浓度的氟离子溶液,加入 3 mL TIASB,混合后采用氟度计测定其电位值。以标准溶液氟离子质量浓度的负对数为横坐标,电位为纵坐标作图,得出回归方程  $y = 57.96x + 87.50$  ( $R^2 = 0.9995$ ),未知样品中氟离子质量浓度通过标准曲线计算。

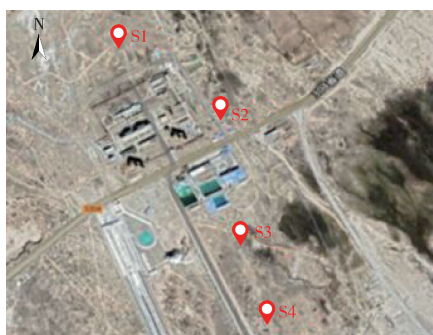


图1 采样点位置

Fig. 1 Distribution of sampling sites

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤可溶性氟提取条件优化

超声提取时间:考察不同反应时间对氟提取效率的影响。随着提取时间从 10 min 增加至 60 min,可溶性氟测定值从 5.0 mg/kg 增加到 7.14 mg/kg,提取时间在 30 min 之后,氟的测定值并没有太大差异。为缩短提取时间,确定提取时间为 30 min。

提取温度:分别考察不同水浴温度对可溶性氟提取效率的影响。土壤样品在磁力加热搅拌器中水浴提取 30 min 后,测定其可溶性氟的含量。温度从 25 ℃ 增加至 85 ℃,可溶性氟的测定值从 6.12 mg/kg 增加到 9.0 mg/kg。羊八井地热区报道的当地水沸点温度为 86 ℃<sup>[7]</sup>,故确定水浴提取温度为 85 ℃。

提取次数:将待测样品在 85 ℃ 下水浴加热 30 min 后,测定溶液中氟离子。将过滤后的滤渣加入 10 mL 纯水第 2 次提取,重复步骤,分别测定不同提取次数的电位值。结果表明,1 次提取后氟测定值为 9.50 mg/kg,随着提取次数增加,溶液中氟离子测定值较低且保持不变。在 85 ℃ 下加热 30 min 提取 1 次,即可较大程度地将土壤中的水溶性氟提取出来,为节省分析提取时间,待测样品仅提取 1 次。

### 2.2 地热水测定结果

羊八井地热水常规指标和氟离子测定结果见表 1。4 个点位水 pH 值为 9.02~9.57,水温为 58 ℃~76 ℃,由于地热水与环境发生热交换,离钻井口越远,水温逐渐降低。水质常规指标与文献中报道的羊八井地热水常规指标一致<sup>[7]</sup>。由表 1 可知,羊八井地热水中氟测定值为 14.3 mg/L~16.2 mg/L,氟离子测定值远高于西藏日多温泉(6.2 mg/L)、印度奥里萨邦 Nayagarh 热泉(12.7 mg/L)<sup>[8]</sup>,与墨西哥 Los Azufres 热田含量水平相同(17 mg/L)<sup>[9]</sup>。羊八井热泉中氟离子质量浓度达到 WHO 规定值的 16 倍,高氟地热水经人类开发利用后排入环境,不仅是土壤中氟的重要来源,而且会在生态系统中积累,对当地的生态产生一定影响。

### 2.3 土壤样品的测定

在最优条件下制备待提取液,分别测定氟离子,选取西藏大学纳金校区土壤样品作为空白对照。采样点土壤中氟离子测定值为 3.47 mg/kg~9.37 mg/kg,钻井口(S1)的氟测定值最高

表1 羊八井地热水常规指标和氟离子测定结果  
Table 1 Test results of fluorine ion and conventional targets in geothermal water

点位	电导率 $\sigma$ / ( $S \cdot m^{-1}$ )	TDS / ( $g \cdot L^{-1}$ )	盐度 $\rho$ / ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$\rho$ (氟) / ( $mg \cdot L^{-1}$ )
S1	1 430	1.02	787	16.2
S2	1 690	1.18	914	15.9
S3	1 657	1.21	938	15.9
S4	1 714	1.23	946	14.3

(9.37 mg/kg), 温泉排水口(S4)次之(9.16 mg/kg), 采样点 S3 最低(3.47 mg/kg), S2 点位为 5.60 mg/kg。由于钻井口的土壤受水体冲刷, 氟含量相对较高, 随着采样点离钻井口距离不断增加, 土壤中氟含量减少。对照组采样点中氟测定值为 0.86 mg/kg ~ 1.12 mg/kg, 远低于羊八井地热区土壤中氟离子测定值。与文献报道的矿产地区灰白土(3.3 mg/kg)、农业用地黄棕土(7.8 mg/kg)、河道沉积物棕黑土(15.2 mg/kg)样品中可溶性氟离子测定值对比<sup>[10]</sup>, 羊八井地热区土壤中可溶性氟离子测定值处于居中水平。

#### 2.4 植物样品的测定

植物样品阴干剪碎后, 在最优条件下提取。可溶性氟离子测定结果见表 2。由表 2 可知, 羊八井地区典型植物中含氟量存在明显差异, 不同植物中氟离子平均值大小符合蒿 > 锦鸡儿 > 针茅 > 独行菜。在 S1 样品中, 锦鸡儿中氟测定值最高, 达 13.7 mg/kg, 蒿次之, 最低为针茅。在 S2 样品中, 蒿草中氟测定值明显高于锦鸡儿, 为 16.4 mg/kg。在 S4 样品中, 独行菜中氟测定值略高于锦鸡儿。氟在蒿、锦鸡儿、针茅、独行菜中的测定均值分别为 8.90 mg/kg、6.06 mg/kg、3.20 mg/kg、3.02 mg/kg。同一元素在植物不同部位及同一部位不同元素的含量、转移能力、富集能力等均差异较大<sup>[11]</sup>。研究表明, 不同采样点中同一种属植物对氟离子的富集

表2 植物样品中可溶性氟的测定结果

Table 2 Test results of soluble fluorine in plant samples

样本编号	属/种	测定值 $w$ / ( $mg \cdot kg^{-1}$ )
S1 - P - 01	蒿 ( <i>Artemisia</i> )	4.62
S1 - P - 02	锦鸡儿 ( <i>Caragana</i> )	13.7
S1 - P - 03	针茅 ( <i>Stipa</i> )	3.20
S2 - P - 01	蒿 ( <i>Artemisia</i> )	5.69
S2 - P - 02	锦鸡儿 ( <i>Caragana</i> )	1.89
S2 - P - 03	蒿草 ( <i>Kobresia Willd</i> )	16.4
S4 - P - 01	锦鸡儿 ( <i>Caragana</i> )	2.60
S4 - P - 02	独行菜 ( <i>Lepidium</i> )	3.02

也具有明显差异性, 不同种属中氟离子含量也明显不同。植物富集氟的确切机制目前还不清楚, 不过其主要是植物所处的土壤周围氟含量不同, 以及植物对环境做出的适应性生长所造成的。植物对氟的富集能力与植物本身种属、生长周期、生长发育情况、所处地域密切相关。

### 3 结语

通过监测羊八井地热区地热水、土壤和植物中可溶性氟, 可知地热区典型植物对氟的富集吸收能力具有明显差异, 而蒿草属植物富集氟离子能力最强。因此, 可以种植蒿草属植物用于氟污染治理, 去除水体和土壤中氟离子, 以降低地热水氟污染。

#### [参考文献]

- [1] GUO Q H. Hydrogeochemistry of high-temperature geothermal systems in China: a review [J]. Applied Geochemistry, 2012, 27 (10): 1887 - 1898.
- [2] 孙娟, 徐荣, 乔丹丹, 等. 碱熔浸取 - 离子选择电极法测定沉积物中总氟 [J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(1): 54 - 57.
- [3] 许文静, 陈毅贞, 张绍均, 等. 硝酸镧改性聚丙烯酸对水中氟离子的吸附试验探讨 [J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29 (6): 65 - 67.
- [4] WU X, ZHANG Y, DOU X, et al. Fluoride removal performance of a novel Fe-Al-Ce trimetal oxide adsorbent [J]. Chemosphere, 2007, 69(11): 1758 - 1764.
- [5] 多吉. 典型高温地热系统——羊八井热田基本特征 [J]. 中国工程科学, 2003(1): 42 - 47.
- [6] 吴卫红, 谢正苗, 徐建明, 等. 土壤全氟含量测定方法的比较 [J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2003(1): 106 - 110.
- [7] GUO Q H, WANG Y, LIU W. Major hydrogeochemical processes in the two reservoirs of the Yangbajing geothermal field, Tibet, China [J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2007, 166(3/4): 255 - 268.
- [8] KUNDU N, PANIGRAHI M K, SHARMA S P, et al. Delineation of fluoride contaminated groundwater around a hot spring in Nayagarh, Orissa, India using geochemical and resistivity studies [J]. Environmental Geology, 2002, 43(1/2): 228 - 235.
- [9] BIRKLE P, MERKEL B. Environmental impact by spill of geothermal fluids at the geothermal field of Los Azufres, Michoacán, Mexico [J]. Water Air and Soil Pollution, 2000, 124(3/4): 371 - 410.
- [10] 张冬英, 周世厥. 离子选择电极法测定土壤中水溶性氟 [J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(4): 37 - 38.
- [11] 白永飞, 吕学斌, 吴坚扎西, 等. 拉鲁湿地芦苇不同部位金属元素富集规律研究 [J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(2): 35 - 39.