

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2013.02.022

# 湘江流域株洲段重金属水环境质量 评价及藻类吸附模型

盛颖娟, 田海龙, 张 宪, 江 力

(湖南工业大学 理学院, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 利用湘江流域株洲段各断面4种生物毒性显著的重金属Hg, Cd, As, Pb的污染监控数据, 采用综合重金属污染指数, 评价了各断面及全段地面水的重金属污染等级。评价结果表明: 湘江株洲段各断面均达到I~II类水质标准, 水质良好, 全段地表水的重金属污染程度较轻, 但镉污染略显严重。通过比较分析, 建议政府环保部门如果采用藻类植物对湘江株洲段各排污口的重金属进行生物吸附, 则宜选择三方程吸附模型对吸附效果进行分析和处理。

**关键词:** 综合重金属污染指数; 水质标准级别; 藻类; 吸附模型

中图分类号: X824

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2013)02-0105-04

## Environmental Quality Assessment on Heavy Metal Contaminated Water of Xiangjiang River in Zhuzhou City and the Algae Biosorption Model

Sheng Yingjuan, Tian Hailong, Zhang Xian, Jiang Li

(School of Science, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** Based on the contamination monitoring data of 4 kinds of biological toxicity of heavy metals Hg, Cd, As and Pb in Xiangjiang river of Zhuzhou section, assessed the heavy metal pollution levels of surface water in each section and the whole section of Zhuzhou by the comprehensive heavy metal pollution index. The assessment results showed that the surface water quality levels of Xiangjiang river in Zhuzhou city were I or II and the water was contaminated by heavy metals lightly apart from cadmium. Through the comparative analysis, suggests that the government environmental protection department adopts the three equations biosorption model to analyze the biosorption effect when using algae for biosorption of the heavy metals in sewage outlets of the main sections of Xiangjiang river in Zhuzhou city.

**Keywords:** integrated heavy metal pollution index; water quality standard level; algae; biosorption model

收稿日期: 2013-01-27

基金项目: 湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划基金资助项目(湘教通[2011]272), 湖南工业大学大学生研究性学习和创新性实验计划基金资助项目(湖工大教字[2011]12)

作者简介: 盛颖娟(1990-), 女, 湖南衡阳人, 湖南工业大学学生, 主要研究方向为数据分析与应用,

E-mail: s15173311436@163.com

通信作者: 江 力(1969-), 男, 湖南耒阳人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要研究方向为小波分析及数据分析与应用,

E-mail: Jiangli9918@163.com

## 1 研究背景

重金属污染主要来源于化工、采矿、金属冶炼及加工、电镀、轮船制造等行业,以及农用杀虫剂和生活污水<sup>[1]</sup>。重金属对水体的污染已成为全球性的环境问题,水体中重金属浓度很小时即产生毒性,具有高度危害性和难治理性。重金属对水体污染的毒性和稳定性取决于它的存在形态,随着水环境条件的改变,各种存在形态之间可相互转化,即具有形态多变性。重金属污染物进入水体通过参与复杂的水体生物地球化学循环,影响着水生生态环境,给环境和人类带来了极大的危害,限制了可持续发展<sup>[2]</sup>。已有的调查发现,中国在金沙江、湘江、蜀运河及锦州湾等地水体均有不同程度的重金属污染,严重地段的水相重金属质量浓度高达几百 $\mu\text{g/L}$ ,沉积物中重金属质量浓度甚至达到上千 $\text{mg/L}$ <sup>[3]</sup>。湖南省《十一五湘江流域水污染防治规划》中指出,随废水流入湘江的有害物质中以有色金属的污染最大,主要有Hg, Cd, As等重金属。《湘江流域重金属污染治理实施方案》于2009年3月获得国务院批准,湘江治理上升为国家层面。湖南省株洲市工业密集,主要有株洲冶炼厂、化工厂、水泥厂、氮肥厂、塑料厂等210家排污企业,其中189家被列入污染企业名单。据统计,株洲市的这些污染企业平均每日生产煤炭灰、炉渣、有色冶炼渣等工业废渣近4 000 t,其中株洲冶炼厂的废渣场堆存200多万t冶炼废渣<sup>[4]</sup>。株洲市是中国多目标区域地球调查发现的最严重的重金属污染区,其重金属污染超标的土地面积达160  $\text{km}^2$ 以上。目前,株洲市政府试图在最严重的清水塘污染区打造治污样本<sup>[5]</sup>。已有研究表明,一些微生物如藻类、细菌、真菌能在含有较高浓度有毒金属的溶液中生长,并能进行生物浓缩。低等的藻类植物由于个体小、生长速度快、代谢迅速、吸附作用快、净化效率高,对许多金属具有较强的富集能力,因此藻类植物对水体重金属污染的修复有较好的应用前景<sup>[6]</sup>。

本文根据湘江流域株洲段的重金属污染情况的资料数据,通过计算重金属水环境综合质量指数,评价各个段面的重金属污染等级,然后筛选适合株洲段的藻类对水体中重金属的吸附模型,为利用藻类对湘江流域株洲段的重金属污染治理提供参考。

## 2 湘江株洲段重金属含量监测值与评价

水环境质量评价的方法很多,作为一种合理的河流水环境质量评价方法需满足2个基本要求,一是对水质类别的判断要符合国家规定的地表水分类标

准;二是在准确判断水质类型的基础上,对水质类型相同的水体要能进行优劣比较。根据株洲市环境保护局水质监测2010—2011年年报,湘江株洲段的主要重金属污染因子监控数据见表1。

表1 各断面主要重金属污染因子监控数据

Table 1 The monitoring data of main heavy metals

断面	年度	pollution factor in each section			
		Hg	Cd	As	Pb
朱亭	2010	0.000 049	0.000 50	0.007 20	0.000 22
	2011	0.000 020	0.000 58	0.005 27	0.000 21
枫溪	2010	0.000 017	0.000 48	0.008 10	0.000 25
	2011	0.000 020	0.000 57	0.005 56	0.000 21
白石	2010	0.000 019	0.000 63	0.009 10	0.000 20
	2011	0.000 020	0.000 83	0.009 36	0.000 51
霞湾	2010	0.000 019	0.000 89	0.007 80	0.000 38
	2011	0.000 010	0.001 10	0.005 69	0.000 65

利用表1的数据,选择GB 3838—1988《地面水环境质量标准》<sup>[7]</sup>中生物毒性显著的重金属元素Hg, Cd, As, Pb作为评价参数,如果仅以GB 3838—1988中的重金属标准(见表2)这种单因子评价方法,来评价分析湘江株洲段重金属水环境质量<sup>[8]</sup>,其评价结果不能综合反应地面水的污染状况<sup>[9]</sup>。

表2 地面水环境质量标准

Table 2 Environmental quality standard of surface water

序号	元素	地面水等级				
		I	II	III	IV	V
1	Hg	0.000 05	0.000 05	0.000 1	0.001	0.001
2	Cd	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
3	As	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1
4	Pb	0.01	0.01	0.05	0.05	0.1

由于国家在制定水环境质量标准时,各种重金属对水中不同生物及环境影响已作了考虑,故当各项参数达到某一级标准时,它们对水质总体的影响分别是等价的,所以可用综合重金属污染指数评价方法来评价重金属水环境综合质量,令

$$G_{ij} = \frac{C_{ij}}{C_{j0}}, \quad (1)$$

式中:  $G_{ij}$  为第  $i$  断面第  $j$  种重金属污染指数;

$C_{ij}$  为第  $i$  断面第  $j$  种重金属离子实测质量浓度;

$C_{j0}$  为第  $j$  种重金属离子地面水最高允许标准质量浓度,这里取表2中最后一列的值。

第  $i$  断面重金属水环境综合重金属污染指数

$$G_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m G_{ij}, \quad (2)$$

式中  $m$  为参加评价的重金属种类数。

湘江株洲段重金属水环境综合重金属污染指数

$$G = \sum_{i=1}^n G_i W_i, \quad (3)$$

式中,  $W_i = L_i / \sum_{j=1}^n L_j$  为第  $i$  河段的权重,  $L_i$  为第  $i$  河段的长度 (这里取等长),  $n$  为河段数。

利用表 1 中的数据并根据式 (2) 和式 (3), 对各断面及株洲段重金属水环境进行评价, 综合重金属污染指数评价结果见表 3。

表3 重金属水环境综合重金属污染指数

Table 3 The comprehensive heavy metal pollution index in the contaminated water environment

断面	年度	单项重金属污染指数 $G_{ij}$				断面综合 重金属污 染指数 $G_i$	河流段综合重 金属污染指数 $G$	
		Hg	Cd	As	Pb		2010年	2011年
朱亭	2010	0.049	0.050	0.072	0.002	2.043	0.042	9.040
	2011	0.020	0.058	0.052	0.002	1.033		
枫溪	2010	0.017	0.048	0.081	0.002	5.037		
	2011	0.020	0.057	0.055	0.002	1.033		
白石	2010	0.019	0.063	0.091	0.002	0.043		
	2011	0.020	0.083	0.093	0.005	1.050		
霞湾	2010	0.019	0.089	0.078	0.003	8.047		
	2011	0.010	0.110	0.056	0.006	5.045		

### 3 藻类对湘江株洲段各排污口重金属的吸附模型

为了利用藻类吸附可溶性金属, 常选用长势好的藻体, 这样的藻体生命力强, 胞壁物质丰富, 吸附量大。一般在进行生物修复过程中, 还需考虑外界因素的影响, 这些外界影响因子包括: pH 值、背景离子的竞争、吸附时间、水温、氮磷比、藻类起始浓度及重金属的浓度等<sup>[10]</sup>。Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型是常用于描述藻类对重金属吸附行为的 2 个著名模型。但是当吸附试验体系里有多种条件同时存在时, 则难以用这 2 种模型对吸附行为解释清楚<sup>[11]</sup>。例如, 在同一复杂吸附体系里, 当有不同起始藻量、起始金属浓度导致的变化时, 会导致模型无法得到一个理想的拟合曲线<sup>[12]</sup>。为了解决这个问题, K. Y. H. Gin 等人<sup>[12]</sup>建立了如下的三方方程生物吸附模型:

$$C_e/C_0 = \alpha \exp(\beta M/C_0), \quad (4)$$

$$x/m = C_0 (1 - \alpha \exp(\beta M/C_0)) / M, \quad (5)$$

$$x/m = \beta (1 - C_e/C_0) / \ln(C_e/\alpha C_0), \quad (6)$$

式中:  $C_0$  是金属离子的起始质量浓度, mg/L;

$C_e$  是溶液中平衡时的金属离子质量浓度, mg/L;

$M$  是藻体质量浓度, mg/L;

$x/m$  是单位藻体所吸附的金属质量浓度, mg/L;

$\alpha, \beta$  是模型中的参数。

式 (4) 建立了在生物吸附过程中, 不同起始藻

量  $C_e/C_0$  与不同金属质量浓度  $M/C_0$  之间存在的适量关系, 解决了废水中欲修复的金属浓度与要放入多少吸附藻的问题; 式 (5) 和式 (6) 建立的是  $x/m$  和  $M/C_0$  之间以及  $x/m$  和  $C_e/C_0$  之间的关系, 这 2 组关系决定了在吸附过程中, 起始金属质量浓度、起始藻量对藻吸附能力大小的影响。这 3 个方程较好地描述了复杂吸附体系中, 多维条件下的吸附动力学行为, 并能对吸附数据进行较好的拟合。例如, 在多因素条件下 (包括不同起始藻量、重金属浓度及 pH 值等), 无论是活细胞还是死亡细胞对 As, Cd, Zn, Pb 的吸附动力学行为, 都可用此模型进行较好地描述<sup>[12]</sup>。

湘江株洲段各断面周围的主要排污企业分布不均匀, 从表 1 可知, 各个断面的重金属质量浓度并不均衡, 同一断面不同重金属离子的浓度差异显著。因此, 在这些多因素条件下, 如果采用藻类对湘江株洲段各排污口的重金属离子进行吸附, 则宜选择式 (4) ~ (6) 的三方方程吸附模型。

### 4 结果分析

如果不考虑溶解氧、高锰酸盐指数、氟化物、总氰化物、总氮、粪大肠菌群等检测指标, 仅从重金属离子浓度的角度来评价湘江株洲段重金属水环境质量, 则表 3 的评价结果表明, 湘江株洲段各断面均达到 I、II 类水质标准, 水质良好, 与文献<sup>[13]</sup>中的结果基本吻合。由于长期受有色金属冶炼厂和化工厂的污染影响, 在株洲市霞湾排污口下游形成了一个明显的高浓度镉污染带, 因此, 霞湾断面镉的单项污染指数与其它断面相比显著偏高。朱亭段 2010 年的汞污染指数显著偏高, 其原因是 2009 年以来, 朱亭段有很多挖金船沿着该段湘江河道挖金而导致汞污染, 经整顿后, 2011 年该段汞污染指数显著下降。2011 年, 株洲市政府大力实施“蓝天碧水净土静音行动”和清水塘工业区环境污染综合整治, 环境质量得到改善, 表 3 中 2010 年与 2011 年的湘江株洲段综合重金属污染指数也佐证了这一结论。综上分析, 湘江株洲段地表水的重金属污染程度较轻, 但镉的污染略显严重。

目前, 国内外利用藻类生物来修复重金属污染的水体已经取得了一定的成效, 因其有效、低廉和环保而引起了广泛重视。随着研究的不断深入, 人们还会建立各种藻类植物对水环境中重金属的吸附模型, 但在这之前, 如果政府环保部门采用藻类植物对湘江株洲段各排污口的重金属离子进行吸附, 则宜选择三方方程吸附模型对吸附效果进行分析和处理。

## 参考文献:

- [1] 刁维萍,倪吾钟,倪天华,等.水环境重金属污染的现状及其评价[J].广东微量元素科学,2004,11(3):1-5.  
Diao Weiping, Ni Wuzhong, Ni Tianhua, et al. The Existing Status and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Water Environment[J]. Guangdong Trace Elements Science, 2004, 11(3): 1-5.
- [2] 李永华,王五一,杨林生,等.汞的环境生物地球化学研究进展[J].地理科学进展,2004,23(6):33-40.  
Li Yonghua, Wang Wuyi, Yang Linsheng, et al. A Review of Mercury in Environmental Biogeochemistry[J]. Progress in Geography, 2004, 23(6): 33-40.
- [3] 李然,李嘉,赵文谦.水环境中重金属污染研究概述[J].四川环境,1997,16(1):18-22.  
Li Ran, Li Jia, Zhao Wenqian. Review of the Study on the Heavy Metal Pollution in Water Environment of China[J]. Sichuan Environment, 1997, 16(1): 18-22.
- [4] 雷鸣,秦普丰,铁柏清.湖南湘江流域重金属污染的现状与分析[J].农业环境与发展,2010(2):62-65.  
Lei Ming, Qin Pufeng, Tie Boqing. Current Situation and Analysis of Heavy Metal Pollution in Hunan Xiangjiang River Basin[J]. Agro-Environment & Development, 2010 (2): 62-65.
- [5] 谢良兵.镉污染重地株洲400亿打造治污样本[EB/OL]. [2012-10-06]. <http://www.eeo.com.cn/2011/0216/193389.shtml>.  
Xie Liangbing. The Severe Cadmium Contaminated Area Zhuzhou with ¥40 Billion for Building Anti-Pollution Samples[EB/OL]. [2012-10-06]. <http://www.eeo.com.cn/2011/0216/193389.shtml>.
- [6] 陆开形,唐建军,蒋德安.藻类富集重金属的特点及其应用展望[J].应用生态学报,2006,17(1):118-122.  
Lu Kaixing, Tang Jianjun, Jiang Dean. Characteristics of Heavy Metals Enrichment in Algae and Its Application Prospects[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2006, 17(1): 118-122.
- [7] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].3版.北京:中国环境科学出版社,1989:576-577.  
Editorial Board of *Water and Wastewater Monitoring and Analysis Method*. *Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods*[M]. 3rd ed. Beijing: China Environmental Science Press, 1989: 576-577.
- [8] 代大煜,徐铭熙,彭庆初.水质标准级别法在河流中重金属污染评价中的应用[J].重庆大学学报:自然科学版,1993,16(3):99-103.  
Dai Dayu, Xu Mingxi, Peng Qingchu. Application of Water Quality Standard Level Method in Evaluating Status Quo of Heavy-Metals Pollution in Rivers[J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 1993, 16(3): 99-103.
- [9] 陆卫军,张涛.几种河流水质评价方法的比较分析[J].环境科学与管理,2009,34(6):174-176.  
Lu Weijun, Zhang Tao. Comparison and Analysis of Several Appraisal Methods for River Water Quality[J]. Environmental Science and Management, 2009, 34(6): 174-176.
- [10] 唐建勋.藻类和水生植物对水体重金属的去除[J].金华职业技术学院学报,2009,9(3):66-68.  
Tang Jianxun. Banishment of Heavy Metals in Water Body by Algae and Hydrophyte[J]. Journal of Jinhua College of Profession and Technology, 2009, 9(3): 66-68.
- [11] 江用斌,季宏兵.藻类对重金属污染水体的生物修复[J].地理科学进展,2007,26(1):56-67.  
Jiang Yongbin, Ji Hongbing. Bioremediation of Heavy Metal Contaminated Water by Algae[J]. Progress in Geography, 2007, 26(1): 56-67.
- [12] Gin K Y H, Tang Y Z, Aziz M A. Derivation and Application of a New Model for Heavy Metal Biosorption by Algae[J]. Water Research, 2002, 36(5): 1313-1323.
- [13] 曹浪波.世界环境日株洲市发布2011年环境状况公报[EB/OL]. [2012-10-06]. <http://hn.rednet.cn/c/2012/06/05/2636816.htm>.  
Cao Langbo. In World Environment Day, Zhuzhou Municipal Government Issued a Communique About the State of the Environment of 2011[EB/OL]. [2012-10-06]. <http://hn.rednet.cn/c/2012/06/05/2636816.htm>.

(责任编辑:邓光辉)