

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.07.019

# 复合人工湿地系统对二级出水中汞的去除效果

程涵宇<sup>1,2,3</sup>, 刘汉湖<sup>2</sup>, 蒋雪阳<sup>4</sup>, 栾慧君<sup>2</sup>, 姜斌<sup>5</sup>, 陈善成<sup>1,3</sup>

(1. 安徽省煤田地质局 勘查研究院, 安徽 合肥 230088; 2. 中国矿业大学 环境与测绘学院, 江苏 徐州 221116; 3. 安徽省绿色矿山工程研究中心, 安徽 合肥 230088; 4. 连云港经济技术开发区管理委员会, 江苏 连云港 222068; 5. 枣庄市薛城区城市供排水总公司, 山东 枣庄 277000)

**摘要:** 为了分析薛城污水处理厂复合人工湿地系统(水平潜流+表面流)对二级出水中汞的去除效果,对水体中总汞、溶解态汞、颗粒态汞和水体理化性质等指标进行了测定。结果表明,薛城复合人工湿地系统对汞的去除效果受温度、溶解氧、pH的影响;5月份系统对总汞的去除率为96.47%,表面流人工湿地去除率大于水平潜流人工湿地;9月份系统对总汞的去除率为97.58%,水平潜流人工湿地去除率大于表面流人工湿地。复合人工湿地系统出水中总汞浓度为1.90~3.59 ng/L,符合《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) I类水中汞浓度不超过50 ng/L的要求。可见,薛城复合人工湿地系统能够有效去除外源汞,该系统对于保障南水北调东线水质安全具有重要生态价值。

**关键词:** 复合人工湿地; 水平潜流人工湿地; 表面流人工湿地; 汞; 二级出水

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)07-0120-06

## Performance of Hybrid Constructed Wetland for Mercury Removal in Effluent from the Secondary Biological Treatment System

CHENG Han-yu<sup>1,2,3</sup>, LIU Han-hu<sup>2</sup>, JIANG Xue-yang<sup>4</sup>, LUAN Hui-jun<sup>2</sup>, JIANG Bin<sup>5</sup>, CHEN Shan-cheng<sup>1,3</sup>

(1. Exploration Research Institute, Anhui Provincial Bureau of Geology, Hefei 230088, China; 2. School of Environment and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 3. Green Mining Engineering Research Center of Anhui Province, Hefei 230088, China; 4. Lianyungang Economic and Technological Development Area Administration Committee, Lianyungang 222068, China; 5. Supply & Drainage Corporation in Xuecheng District, Zaozhuang City, Zaozhuang 277000, China)

**Abstract:** The total mercury, dissolved mercury, particulate mercury and physicochemical indexes of effluent from the secondary biological treatment system of Xuecheng Wastewater Treatment Plant was tested to investigate the performance of hybrid constructed wetland system (horizontal subsurface flow constructed wetland and surface flow constructed wetland) for mercury removal. The mercury removal performance of the hybrid constructed wetland system was affected by temperature, dissolved oxygen and pH. The removal rate of total mercury was 96.47% in May, and the removal rate of surface flow

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774270); 安徽省博士后基金资助项目(2019B335)

通信作者: 刘汉湖 E-mail: hanhucumt@sina.com

constructed wetland was higher than that of horizontal subsurface flow constructed wetland. In September, the removal rate of total mercury was 97.58%, and the removal rate of horizontal subsurface flow constructed wetland was higher than that of surface flow constructed wetland. The total mercury concentration in effluent from the hybrid constructed wetland system was 1.90–3.59 ng/L, which met the requirement of *Environmental Quality Standards for Surface Water* (GB 3838–2002) class I limit (no more than 50 ng/L). In conclusion, the hybrid constructed wetland system in Xuecheng can effectively remove exogenous mercury, which has important ecological value for ensuring the water quality safety of the eastern route of the South-to-North Water Diversion Project.

**Key words:** hybrid constructed wetland; horizontal subsurface flow constructed wetland; surface flow constructed wetland; mercury; effluent from the secondary biological treatment system

汞是生态威胁和生物毒性较大的一种重金属,著名的“八大环境公害”中,“日本水俣病”就是由工业废水中的汞甲基化作用所致。汞污染水体后会通过食物链进行累积,水生动物体内汞浓度会超过水体中汞浓度万倍以上,进而威胁人类的食物安全<sup>[1]</sup>。按照汞在水环境中存在的化学形态,水体中的汞(THg)包括溶解态汞(DHg)和颗粒态汞(PHg)。实验室分析过程中,利用总汞与溶解态汞的差值得到颗粒态汞的浓度。活性汞(RHg)是指可以直接被SnCl<sub>2</sub>还原成0价的汞。活性汞区别于溶解态汞与颗粒态汞,其不是指水体中汞的具体赋存形态,而是一种化学形态。活性汞与总汞的比值对分析水体中汞的生物毒性、迁移特性有较高的价值<sup>[2]</sup>。

薛城位于山东省南部,微山湖畔,产业结构主要由煤炭开采和洗选业,非金属矿物制品业,电力、热力生产和供应业组成,是南水北调生态廊道上的工业重镇。薛城污水处理厂位于山东省枣庄市小沙河东岸,其二级出水经过水平潜流+表面流复合人工湿地系统处理后排入小沙河,最终进入微山湖。研究表明<sup>[1]</sup>,微山湖沉积物中汞的浓度为背景值的5倍,该湖部分区域汞污染为中等污染水平,微山湖对外源输入的汞较敏感。该复合人工湿地系统对微山湖和南水北调东线工程的生态安全具有重要的保障、缓冲功能。人工湿地是受生物、化学和物理过程控制的天然废水处理系统,通常用于低负荷废水处理领域,具有处理效果好、运行成本低、景观生态价值高等优点。目前,国内外针对人工湿地去除污染物的研究主要集中在脱氮<sup>[3–4]</sup>、除磷<sup>[5–6]</sup>、有机物去除<sup>[7]</sup>等方面,而人工湿地去除废水中重金属汞的研究相对较少,偶见自然湿地系统中重金属

赋存情况的相关报道。

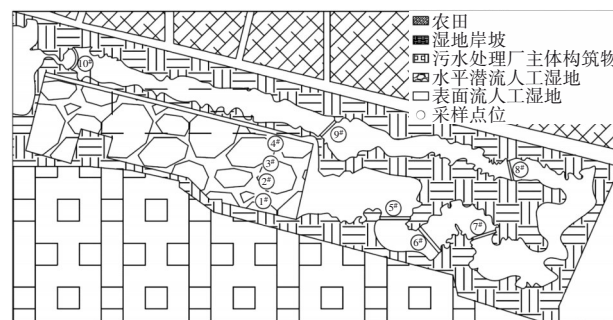
笔者主要分析复合人工湿地系统对薛城污水处理厂二级出水中汞的去除效果,初步探究水平潜流、表面流和复合人工湿地系统对二级出水中汞的去除机理,旨在为保证南水北调工程的水质和生态安全提供参考。

## 1 材料与方法

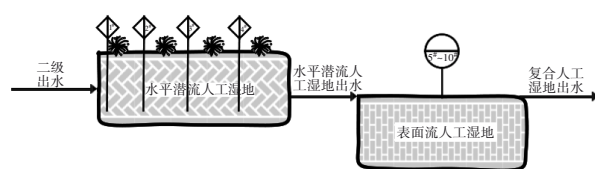
### 1.1 采样点布设

薛城污水处理厂复合人工湿地系统采用水平潜流+表面流工艺,尾水处理量为5 000 m<sup>3</sup>/d。水平潜流湿地部分分为4个并联单元,尺寸均为35 m×35 m,水力停留时间为2 d,填料为石灰岩,种植千屈菜和黄花鸢尾;表面流湿地部分位于水平潜流湿地北侧,占地面积为1.8 hm<sup>2</sup>,由6个单元串联构成,种植千屈菜、黄花鸢尾、水葱、香蒲、再力花、睡莲等植物,对水平潜流湿地出水进行深度净化,出水排入小沙河西支。

在水平潜流人工湿地其中一个单元沿水流方向等距离设置4个采样点(1#~4#),6个表面流人工湿地单元布设采样点5#~10#,采样点布设见图1。采样时间为2017年5月和9月。



a. 采样点位平面布置



b. 采样点水平剖面图

图1 采样点位置示意图

Fig.1 Schematic diagram of position arrangement of sampling points

## 1.2 样品采集与预处理

测定采样点水体的理化指标,包括温度、溶解氧(DO)、电导率( $\sigma$ )、pH、氧化还原电位(ORP)。采集未过滤水样,用少量水样洗涤玻璃瓶3次后采集。采集过滤水样,使用0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤原水样,洗涤玻璃瓶3次后采集。采集的水样冷藏于4  $^{\circ}\text{C}$ 环境中保存,并尽快带回实验室测定。

## 1.3 测定方法

汞形态的测定:取未过滤水样,使用 $\text{BrCl}_2$ 氧化后通过全自动测汞仪测定,得到水样中总汞浓度。用0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤水样,经 $\text{BrCl}_2$ 氧化后,使用全自动测汞仪测定水样中溶解态汞(DHg)浓度,两者之差为颗粒态汞(PHg)的浓度。

活性汞(RHg)的测定:使用全自动测汞仪测定未过滤水样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合人工湿地系统水体理化性质

复合人工湿地系统水体理化性质见表1。

表1 复合人工湿地系统水体理化性质

Tab.1 Basic physicochemical indexes of water body in hybrid constructed wetland system

项 目	范围	均值 $\pm$ 标准偏差
5月	温度/ $^{\circ}\text{C}$	20.00~26.30 22.83 $\pm$ 2.54
	DO/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0.04~12.01 6.07 $\pm$ 4.70
	pH	7.13~7.71 7.42 $\pm$ 0.21
	电导率/ ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	1 505~1 571 1 529.80 $\pm$ 22.63
	ORP/mV	-31.70~-1.60 -14.57 $\pm$ 11.72
9月	温度/ $^{\circ}\text{C}$	21.30~22.50 21.97 $\pm$ 0.43
	DO/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	1.88~12.70 7.10 $\pm$ 3.62
	pH	6.80~7.55 7.46 $\pm$ 0.23
	电导率/ ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	820.00~1 045.00 885.60 $\pm$ 71.63
	ORP/mV	89.70~114.90 102.94 $\pm$ 8.66

从表1可以看出,薛城污水处理厂复合人工湿地系统温度、pH较为稳定,在整个湿地系统中差异

不大,其中温度稳定在(22.40 $\pm$ 1.82)  $^{\circ}\text{C}$ ,pH稳定在7.44 $\pm$ 0.22。5月电导率稳定在(1 529.80 $\pm$ 22.63)  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,9月稳定在(885.60 $\pm$ 71.63)  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,两个季节相差较大。溶解氧和氧化还原电位的变化较大,其中溶解氧含量为(6.58 $\pm$ 4.12)  $\text{mg}/\text{L}$ ,氧化还原电位为(44.19 $\pm$ 61.11)  $\text{mV}$ 。

### 2.2 水平潜流人工湿地对汞的去除效果

5月水平潜流人工湿地对汞的去除效果见图2。

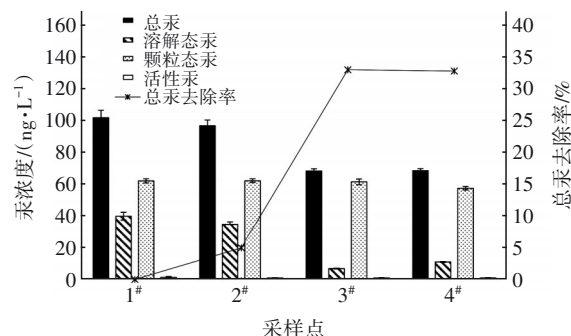


图2 5月水平潜流人工湿地对汞的去除效果

Fig.2 Removal efficiency of mercury by horizontal subsurface flow constructed wetland in May

从图2可以看出,进水总汞浓度为101.84  $\text{ng}/\text{L}$ ,出水总汞浓度为68.43  $\text{ng}/\text{L}$ ,总汞去除率为32.81%,对总汞的去除主要发生在潜流湿地后半部分。对于溶解态汞,进水端为39.78  $\text{ng}/\text{L}$ ,出水端为11.01  $\text{ng}/\text{L}$ ,去除率为72.32%,溶解态汞的去除也主要发生在后半部分。对于颗粒态汞,进水端为62.06  $\text{ng}/\text{L}$ ,出水端为57.42  $\text{ng}/\text{L}$ ,去除率为7.48%。对于活性汞,进水端为1.32  $\text{ng}/\text{L}$ ,出水端为0.96  $\text{ng}/\text{L}$ ,去除率为27.27%。经计算,溶解态汞、颗粒态汞对水体中总汞去除的贡献率分别为86.11%、13.89%,活性汞去除量占总汞去除量的1.08%。

9月水平潜流人工湿地对汞的去除效果如图3所示。进水总汞浓度为78.39  $\text{ng}/\text{L}$ ,出水总汞浓度为24.85  $\text{ng}/\text{L}$ ,总汞去除率为68.30%,对总汞的去除主要发生在潜流湿地后半部分。对于溶解态汞,进水端为36.75  $\text{ng}/\text{L}$ ,出水端为2.75  $\text{ng}/\text{L}$ ,去除率为92.52%,对溶解态汞的去除也主要发生在后半部分。对于颗粒态汞,进水端为41.64  $\text{ng}/\text{L}$ ,出水端为22.10  $\text{ng}/\text{L}$ ,去除率为46.93%。对于活性汞,进水端为2.16  $\text{ng}/\text{L}$ ,出水端为2.21  $\text{ng}/\text{L}$ ,去除率为-2.31%。经过计算,溶解态汞、颗粒态汞对水体中总汞去除的贡献率分别为63.50%、36.50%,活性汞浓度小幅度增加。5月与9月的水平潜流人工湿地



对污水处理厂二级出水中总汞的去除率差异较大,9月大于5月。该研究采用的复合人工湿地水平潜流部分对总汞的去除率略低于文献[8]中水平潜流人工湿地对铬(99.7%)、镍(97.8%)、钴(93.7%)、铁(91.6%)的去除率,略高于对铝(59.7%)的去除率。且该去除率更接近于文献[9]中无植物水平潜流人工湿地对汞的去除效果。

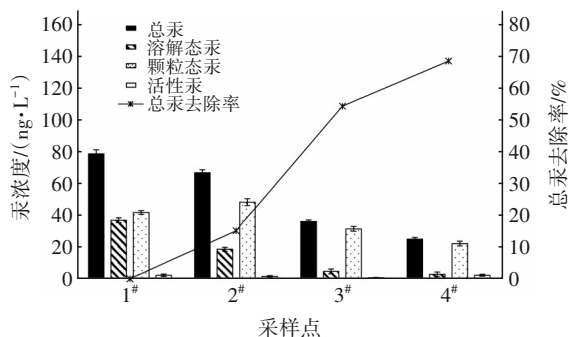


图3 9月水平潜流人工湿地对汞的去除效果

Fig.3 Removal efficiency of mercury by horizontal subsurface flow constructed wetland in September

对5月、9月水平潜流湿地中总汞去除量和各形态汞去除量进行相关性分析,发现总汞去除量与溶解态汞去除量具有弱正相关性,与颗粒态汞、活性汞的去除量无关。结合贡献率分析发现,水平潜流人工湿地对汞的去除主要是去除溶解态汞。另外,对总汞、溶解态汞的去除主要发生在水平潜流湿地后半部分,这与潜流人工湿地的结构有关<sup>[10]</sup>。薛城水平潜流湿地使用石灰石作为填料,溶解态汞在后半部分与碳酸钙发生化学吸附,溶解态汞进入填料内部,钙离子被置换出来<sup>[11]</sup>。

### 2.3 表面流人工湿地对汞的去除效果

5月表面流人工湿地对汞的去除效果如图4所示。可以发现,5月表面流人工湿地进水中总汞浓度为54.88 ng/L,出水总汞浓度为3.59 ng/L,去除率为93.46%,对总汞的去除主要发生在前半部分。对于溶解态汞,进水端为5.12 ng/L(含量偏低,这可能与取样有关),出水端为1.08 ng/L,去除率为78.91%。对于颗粒态汞,进水端为49.76 ng/L,出水端为2.51 ng/L,去除率为94.96%,对颗粒态汞的去除也主要发生在前半部分。对于活性汞,进水端为0.92 ng/L,出水端为1.37 ng/L,去除率为-48.91%。经过计算,溶解态汞、颗粒态汞对水体中总汞去除的贡献率分别为7.88%、92.12%。

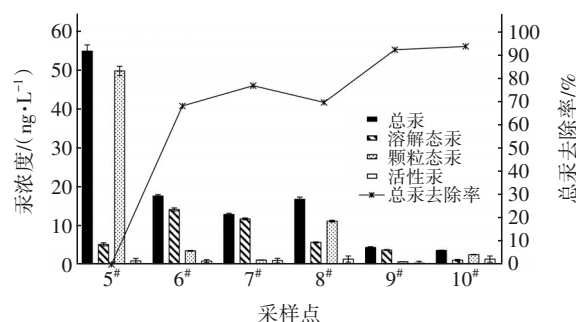


图4 5月表面流人工湿地对汞的去除效果

Fig.4 Removal efficiency of mercury by surface flow constructed wetland in May

9月表面流人工湿地对汞的去除效果如图5所示。可以看出,进水总汞浓度为25.86 ng/L,出水总汞浓度为1.90 ng/L,去除率为92.65%,对总汞的去除主要发生在表面流湿地前半部分。对于溶解态汞,进水端为15.05 ng/L,出水端为0.23 ng/L,去除率为98.47%,溶解态汞主要在前半部分被去除。对于颗粒态汞,进水端为10.81 ng/L,出水端为1.67 ng/L,去除率为84.55%,对颗粒态汞的去除也主要发生在前半部分。对于活性汞,进水端为0.88 ng/L,出水端为0.46 ng/L,去除率为47.73%。经计算,溶解态汞、颗粒态汞对去除水体中总汞的贡献率分别为61.85%、38.15%,在表面流人工湿地末端可能出现溶解态汞向颗粒态汞的转化。

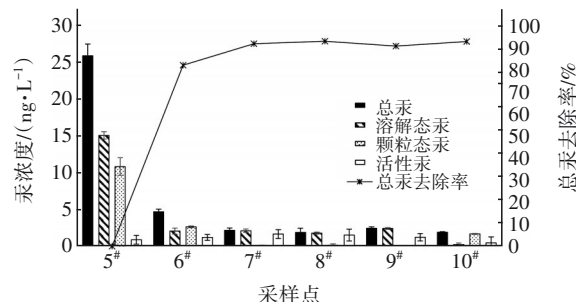


图5 9月表面流人工湿地对汞的去除效果

Fig.5 Removal efficiency of mercury by surface flow constructed wetland in September

总体来看,无论5月还是9月,表面流人工湿地系统对总汞、溶解态汞和颗粒态汞的去除率都很高,而且主要发生在第一、二个表面流人工湿地单元。这与表面流人工湿地的结构有关,表面流人工湿地中仅有千屈菜、黄花鸢尾等水生植物,进水中的汞尤其是颗粒态汞很容易发生沉降作用,转移到水体底部沉积物中。

对5月、9月表面流湿地中总汞去除量和各形态

汞去除量进行相关性分析,全年总汞去除量与溶解态汞去除量具有弱负相关性,与颗粒态汞去除量具有正相关性。

## 2.4 复合人工湿地系统对汞的去除效果

### 2.4.1 影响因素分析

对水体中各种形态汞与水体理化指标进行相关性分析,结果见表2。可以发现,水体中总汞与溶解氧、pH具有强负相关性,与温度具有弱负相关性;水体中颗粒态汞与温度、溶解氧、pH呈强负相关性;水体中溶解态汞与pH呈强负相关性,与溶解氧呈弱负相关性;水体中活性汞与水质指标无明显的相关关系,但活性汞占比与溶解氧具有弱正相关性。

表2 水体中不同汞形态的浓度与水体理化指标相关性分析

Tab.2 Correlation analysis of mercury in various forms with physicochemical indexes of water body

项 目	温度	DO	pH	电导率	ORP
THg	-0.525*	-0.771**	-0.797**	0.269	-0.218
PHg	-0.562**	-0.822**	-0.766**	0.282	-0.232
DHg	-0.312	-0.464*	-0.651**	0.171	-0.131
RHg	-0.023	-0.139	-0.395	0.395	0.365
RHg占比	0.062	0.542*	0.433	-0.376	0.430

注: \*表示置信度介于0.01~0.05之间,具有弱相关性;  
\*\*表示置信度 $\leq 0.01$ ,相关性显著。

总体来看,总汞及汞的不同形态与温度、溶解氧、pH相关性较强,这与文献[12]的研究结果相似。另外,总汞及汞的不同形态与电导率、氧化还原电位无相关性,这与太湖湖区汞的形态和分布特征类似<sup>[13]</sup>。

### 2.4.2 复合人工湿地系统对汞的去除效果

薛城复合人工湿地系统由水平潜流人工湿地和表面流人工湿地串联组成,整个系统对污水处理厂二级出水中总汞的去除率如图6所示。可以看出,5月份系统对总汞的去除率为96.47%,其中,水平潜流人工湿地去除率为32.81%,表面流人工湿地去除率为63.66%,表面流人工湿地去除率大于水平潜流人工湿地。另外,第二个表面流人工湿地单元的去除率已经达到82.72%,后续4个单元的去除率增加有限;9月份系统对总汞的去除率为97.58%,其中,水平潜流人工湿地去除率为68.30%,表面流人工湿地去除率为29.28%,水平潜流人工湿地去除率大于表面流人工湿地。另外,第

二个表面流人工湿地单元去除率已经达到94.03%,后续4个单元去除率增加有限。

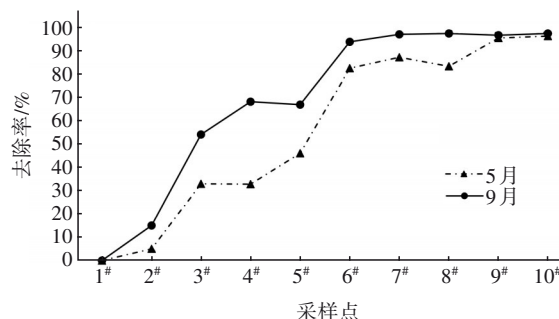


图6 复合人工湿地系统对总汞的去除效果

Fig.6 Removal efficiency of total mercury by hybrid constructed wetland system

结合图4和图5可以看出,薛城复合人工湿地系统出水(10#)总汞浓度为1.90~3.59 ng/L,符合《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) I类水中汞浓度不超过50 ng/L的要求,说明薛城复合人工湿地系统能够有效去除外源汞,对于保障南水北调东线水质安全具有重要的生态价值。

## 3 结论

① 水平潜流人工湿地系统对二级出水中总汞的去除率与季节有关,5月为32.81%,9月为68.30%。无论是5月还是9月,去除的汞主要是溶解态汞,发生在水平潜流湿地后半部分,这可能与潜流湿地结构和填料吸附作用有关。

② 表面流人工湿地串联于水平潜流湿地之后,其对水体中总汞的去除率与季节关系不大,5月为93.46%,9月为92.65%。无论是5月还是9月,去除的汞主要是颗粒态汞,而且主要发生在第一、二个表面流人工湿地单元,这与表面流人工湿地结构有关,颗粒态汞在重力作用下发生沉降作用,转移到水体底部沉积物中。

③ 薛城复合人工湿地系统对汞的去除效果受温度、溶解氧、pH的影响。5月份对总汞的去除率为96.47%,表面流人工湿地去除率大于水平潜流人工湿地;9月份系统对总汞的去除率为97.58%,水平潜流人工湿地去除率大于表面流人工湿地。

④ 薛城复合人工湿地系统出水总汞浓度为1.90~3.59 ng/L,符合《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) I类水中汞浓度不超过50 ng/L的要求,说明薛城复合人工湿地系统能够有效去除外源

汞,对于保障南水北调东线水质安全具有重要的生态价值。

#### 参考文献:

- [1] ZHANG W, CAO F F, YANG L Y, *et al.* Distribution, fractionation and risk assessment of mercury in surficial sediments of Nansi Lake, China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2018, 40(1):115-125.
- [2] BALCOM P H, SCHATUP A T, MASON R P, *et al.* Sources of water column methylmercury across multiple estuaries in the Northeast U. S. [J]. *Marine Chemistry*, 2015, 177(5):721-730.
- [3] WANG H, ZHONG H Y, BO G Z. Existing forms and changes of nitrogen inside of horizontal subsurface constructed wetlands [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(1):771-781.
- [4] STRAND J A, WEISNER S E B. Effects of wetland construction on nitrogen transport and species richness in the agricultural landscape—experiences from Sweden [J]. *Ecological Engineering*, 2013, 56:14-25.
- [5] YU G W, TAN M J, CHONG Y X, *et al.* Spatial variation of phosphorous retention capacity in subsurface flow constructed wetlands: effect of wetland type and inflow loading [J]. *PLoS One*, 2015, 11(2): e0134010.
- [6] XU R, ZHANG Y, LIU R, *et al.* Effects of different substrates on nitrogen and phosphorus removal in horizontal subsurface flow constructed wetlands [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(16):16229-16238.
- [7] JESUS J M, DANKO A S, FIUZA A, *et al.* Effect of plants in constructed wetlands for organic carbon and nutrient removal: a review of experimental factors contributing to higher impact and suggestions for future guidelines [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(5):4149-4164.
- [8] SINGH S, CHAKRABORTY S. Performance of organic substrate amended constructed wetland treating acid mine drainage (AMD) of north-eastern India [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397:122719.
- [9] PRASAD S R, WU J G, FU D F. Purification of water contaminated with Hg using horizontal subsurface constructed wetlands [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(10):9697-9706.
- [10] PRASETYA A, PRIHUTAMI P, WARISAURA A D, *et al.* Characteristic of Hg removal using zeolite adsorption and *Echinodorus palaefolius* phytoremediation in subsurface flow constructed wetland (SSF-CW) model [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(3):103781.
- [11] WALASZEK M, DEL-NERO M, BOIS P, *et al.* Sorption behavior of copper, lead and zinc by a constructed wetland treating urban stormwater [J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 19(97):167-180.
- [12] LUO H W, CHENG Q Q, PAN X L. Photochemical behaviors of mercury (Hg) species in aquatic systems: a systematic review on reaction process, mechanism, and influencing factor [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 720:137540.
- [13] 陈春霄, 郑丙辉, 王金枝, 等. 太湖不同营养水平湖区汞的形态和分布特征 [J]. *环境科学研究*, 2015, 28(6):883-889.
- CHEN Chunxiao, ZHENG Binghui, WANG Jinzhi, *et al.* Distribution and speciation of mercury in different eutrophic regions of Taihu Lake [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28(6):883-889 (in Chinese).

作者简介:程涵宇(1996-),男,安徽淮南人,硕士,工程师,主要研究方向为环境化学、环境地学、环境修复。

E-mail:707272118@qq.com

收稿日期:2020-11-10

修回日期:2020-12-14

(编辑:任莹莹)