



梯级筑坝水沙变化下汉江中下游邻苯二甲酸酯分布特征与健康风险

潘雄^{1,2,3}, 刘毓强^{1,2}, 林莉^{1,2,3*}, 许全喜^{4*}, 高煜^{1,2}, 董磊^{1,2,3}, 覃宇翔^{1,5}, 林家新^{1,2}

1. 长江科学院流域水环境研究所, 武汉 430010

2. 流域水资源与生态环境科学湖北省重点实验室, 武汉 430010

3. 长江水利委员会流域水环境保护与治理创新团队, 武汉 430010

4. 长江科学院院长办公室, 武汉 430010

5. 河海大学环境学院, 南京 210024

* E-mail: linli1229@hotmail.com; 276596742@qq.com

收稿日期: 2024-09-10; 接受日期: 2025-02-18; 网络版发表日期: 2025-05-15

湖北省自然科学基金杰出青年项目(编号: 2023AFA056)、国家自然科学基金面上项目(批准号: 52179057)、水利青年拔尖人才资助项目(编号: JHQB202218)和中央级公益性科研院所基本科研业务费项目(编号: CKSF2024287/SH)资助

摘要 河流泥沙是水体污染物邻苯二甲酸酯(PAEs)的重要附着载体, 梯级筑坝强化了河流径流、泥沙和水温等水文要素的空间异质性, 影响了河流PAEs的输移行为并引发了一系列生态环境效应. 本文选取汉江中下游梯级水库群为研究对象, 调查河道水沙变化特征, 探究汉江中下游PAEs组成与环境浓度随水体泥沙含量与颗粒级配变化的分布规律, 并评估其健康风险. 结果表明: 梯级水库群建设运行后汉江中下游水体含沙量进一步下降, 泥沙主要来自沿程补给, 但沿程梯级水库平均含沙量逐级增加、泥沙中值粒径 d_{50} 逐级减小. 水体 Σ PAEs汛期均值为0.316~0.747 $\mu\text{g/L}$, 非汛期为1.860~3.139 $\mu\text{g/L}$, 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)是其主要组分, Σ PAEs及其单体浓度较过去均有所提升, 可能是周边污染汇入、筑坝水流放缓及水体自净能力下降等的缘故. 非汛期PAEs浓度显著高于汛期, 说明PAEs污染主要来自点源. 而沿梯级水库群运行方向, 汛期水体各PAE单体浓度逐级提高, 趋势与泥沙含量、颗粒级配细化的沿程变化一致, Σ PAEs浓度与泥沙中值粒径 d_{50} 显著负相关, Spearman相关系数为 -0.657 ($p < 0.1$); 非汛期各PAE单体浓度逐级降低, 整体趋势与泥沙含量、颗粒级配细化的沿程变化相反, 但相关性不显著, 这可能与非汛期低流速条件下泥沙吸附PAEs并逐步沉降有关. 健康风险评价结果显示, 汉江中下游水体PAEs的非致癌风险指数均小于1, 不会对人体产生非致癌风险, 但局部区域风险需引起重视.

关键词 梯级水库, 水沙变化, 汉江, PAEs, 分布特征, 健康风险评价

引用格式: 潘雄, 刘毓强, 林莉, 等. 梯级筑坝水沙变化下汉江中下游邻苯二甲酸酯分布特征与健康风险. 中国科学: 技术科学, 2025, 55: 1022–1031

Pan X, Liu Y Q, Lin L, et al. Distribution characteristics and health risks of phthalates in the middle and lower reaches of the Hanjiang River under the influence of water and sediment changes during cascade dam construction (in Chinese). Sci Sin Tech, 2025, 55: 1022–1031, doi: [10.1360/SST-2024-0236](https://doi.org/10.1360/SST-2024-0236)

1 引言

水沙是河流污染物输移的主要载体, 同时也是污染物转化的重要场所^[1]. 河流中泥沙对污染物具有吸附作用, 且不同粒径的泥沙吸附能力不同, 不同含量的泥沙吸附通量也不同. 日益增多的筑坝将河流拦腰截断, 人为改变了流域内水文水沙情势, 同时也强化了主要离子、营养盐、泥沙及污染物的时空异质性^[2]. 在水利工程建设运行作用下, 污染物的输送格局将有所改变, 河湖水环境质量也将受到影响^[3].

作为国家水资源保障区的汉江生态经济带, 在多年高强度的水资源开发活动下, 已成为长江流域典型的水资源短缺和水生态环境受损区, 是近年来水资源和水生态环境问题研究关注的热点^[4]. 汉江干流水能资源丰富, 2024年已建成15级梯级水库, 流域内的水文水动力特性与年内分配正在不断发生变化. 在梯级水电开发模式下, 同一河流水库空间布局往往更为密集, 理论上梯级水库群中单个水库对环境的影响会以一定的形式叠加, 形成累积效应^[5]. 这种累积效应主要来源于河流径流、泥沙和水温等水文要素空间异质性的叠加放大, 而现有研究较少涉及汉江梯级水电开发的环境影响, 对于关键水环境因子随梯级水电运行而变化的认识也较为不足.

邻苯二甲酸酯(phthalic esters, PAEs)是工业生产中最重要且应用最广泛的增塑剂, 属于新污染物中的一类内分泌干扰物, 在土壤、水体、大气等环境介质中被广泛检出, 可随食物链传递, 对不同营养级生物群体产生毒害, 威胁人类健康与安全^[6,7]. 河湖、水库等陆地淡水系统是PAEs输移的主要通道与汇集地, 长江、汉江、黄河、珠江等水系均有检出^[8]. 本研究团队前期对汉江流域新污染物污染现状进行了调查, 发现其PAEs污染浓度在国内属于中等水平, 部分断面污染的生态风险较高, 是该地区需要关注的一个新兴环境问题^[8]. PAEs在天然水体中的环境行为与水沙输移关系密切, 容易与水中的悬浮颗粒物发生吸附、络合、絮凝、沉淀等作用, 最终以泥沙的形式积累^[9,10]. 随着汉江水资源的开发, 尤其近5年汉江中下游梯级水利枢纽的陆续建成, 汉江水文情势变化加剧, 汉江水环境中PAEs的输移与赋存特征如何演变需要重新认识, 而且在国家水网建设大背景下, 揭示梯级水库群建设运行对PAEs等新污染物水环境行为的影响规律,

对掌握梯级水电开发的生态环境效应、提出流域水环境保护与治理对策具有重要意义.

本文拟通过文献调研与野外调查, 掌握汉江中下游河道水沙情势变化, 选取典型新污染物PAEs为对象, 研究梯级筑坝运行下污染物的输移行为, 揭示汉江中下游PAEs随水体泥沙含量与颗粒级配变化的赋存特征, 评估其人体健康风险, 以期加深对梯级水电开发区水环境质量演变的理解和认识, 为汉江流域水环境保护与治理提供科学依据.

2 材料与方法

2.1 主要试剂与仪器

化学试剂: PAEs化学标准品主要包括邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)和邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)六种, 由德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司提供. 固相萃取膜(ENVI-18 DSK)购自美国Sigma-Aldrich试剂公司. 试验溶剂包括正己烷、二氯甲烷、丙酮、甲醇和乙酸乙酯均为HPLC级, 购自美国Tedia试剂公司. 无水硫酸钠(AR, 中国国药集团化学试剂有限公司) 550℃烘烤5 h冷却后使用.

仪器设备: GC-MS联用仪(7890B-5977B, 美国Agilent科技有限公司), 配置DB-1701MS气相色谱柱、自动进样器和EI源; EYELA SB-1100旋转蒸发器(日本东京理化器械株式会社); 马尔文3000激光粒度仪(英国Malvern仪器有限公司)等.

2.2 研究区概况与样品采集

汉江中下游以丹江口水库为起点, 以汉口龙王庙为终点, 全长652 km, 流域面积6.4万km², 属东亚副热带季风气候区, 降雨丰沛, 但年内分配不均, 夏秋两季洪水是流域最显著的水文特征之一^[11]. 截至2024年, 汉江干流已建成15级梯级水库, 汉江中下游已建成王甫洲、新集、崔家营、雅口、碾盘山、兴隆6个水利枢纽. 研究选定汉江中下游整体干流河段为对象, 在王甫洲、新集、崔家营、雅口以及碾盘山5个首尾相连的枢纽之间的江段上游(上一个梯级枢纽的坝下, 设置1个断面)、中游(设置2个断面)、下游(下一个梯级枢纽的坝前, 设置1个断面)共设置24个采样断面(图1), 分别

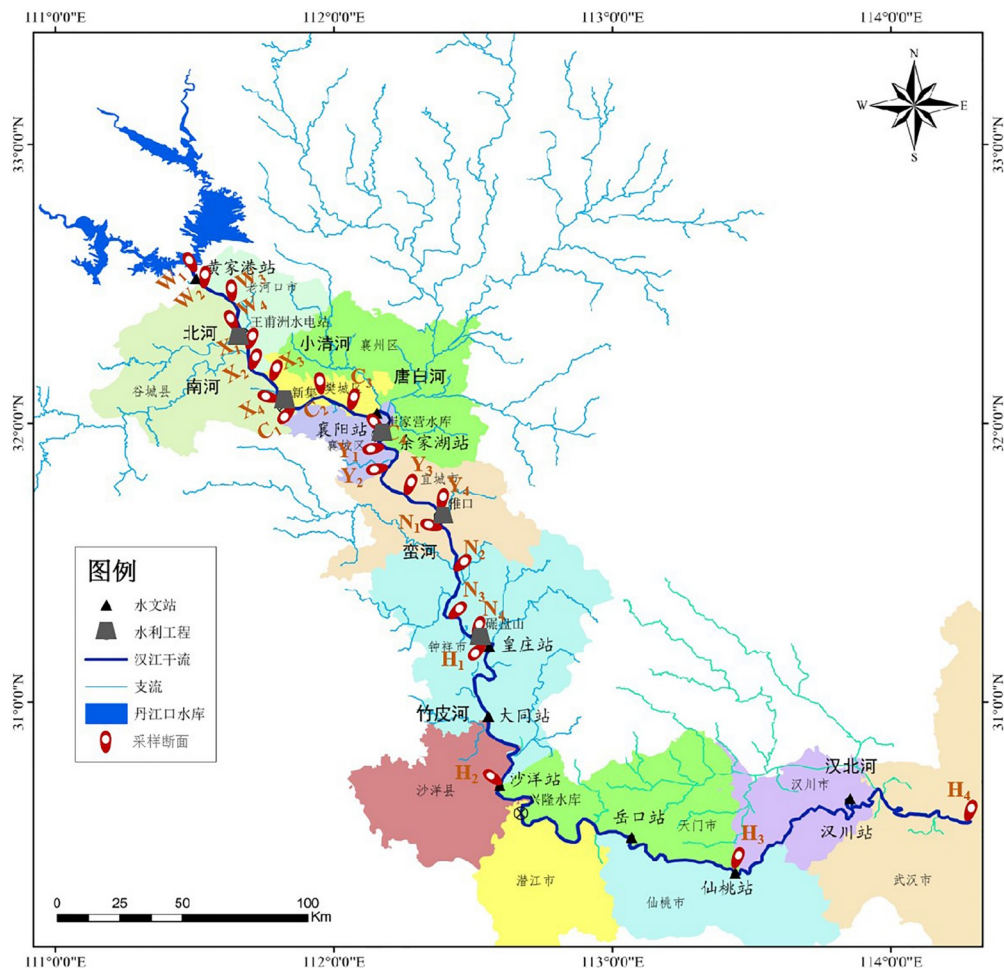


图 1 汉江中下游梯级水库群分布与采样布点图. 图中字母代号: W, 王甫洲库段; X, 新集库段; C, 崔家营库段; Y, 雅口库段; N, 碾盘山库段; H, 河口至碾盘山枢纽区间

Figure 1 Distribution of cascade reservoir groups in the middle and lower reaches of Hanjiang River and sampling points placement. W, Wangfuzhou Reservoir; X, Xinji Reservoir; C, Cuijiaying Reservoir; Y, Yakou Reservoir; N, Nianpanshan Reservoir; H, section from the estuary of Hanjiang River to Nianpanshan Hub.

于2023年10月汛期以及2024年4月非汛期使用不锈钢采水器采集表层水体4 L, 水体现场过0.22 μm 玻璃纤维滤膜后经甲醇活化的 C_{18} 固相萃取膜萃取, 过滤完成后将固相萃取膜片用锡箔纸包裹, 置于 $0^{\circ}\text{C}\sim 4^{\circ}\text{C}$ 环境中避光保存. 同步采集表层水体2 L, 带回实验室后测定水质、泥沙含量以及颗粒级配.

2.3 样品预处理与检测

根据相关分析方法对 C_{18} 固相萃取膜活化. 首先加入甲醇10 mL, 打开真空泵, 待甲醇流出体积约1 mL后, 关闭真空泵, 用剩余甲醇浸没固相萃取膜30 s, 抽真空至残留少量甲醇时加入10 mL超纯水活化, 在不抽干

的情况下上样. 上样样品即现场采集经0.22 μm 玻璃纤维滤膜后, 准确量取4 L的水样. 样品过滤速度为20~35 mL/min, 弃掉滤液. 将处理后的 C_{18} 固相萃取膜转移至50 mL离心管中, 并加入20 mL二氯甲烷, 超声提取2 min, 将提取液转移并浓缩至近干, 用正己烷准确定容至1 mL, 经0.22 μm 针孔有机相过滤器后, 采用GC-MS联用仪对样品进行定量分析^[8].

2.4 质量保证与控制

为提升检测数据的可信度, 样品处理与分析过程均避免塑料制品的使用, 以防外源PAEs的混入. 试验设置溶剂空白、全程空白、加标回收和平行样品对

分析过程进行质量控制. 全程空白的测定值小于方法检出限. 在5~500 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内, 上述6种PAEs线性回归方程的 R^2 值均超过0.998, 线性关系良好. 样品方法检出限在9.6~15.2 ng/L , 加标回收率为73.1%~110.7%.

2.5 健康风险评价

本文研究对象为河流水体, 采用美国环境保护署(USEPA)建议的标准模型, 包括致癌风险与非致癌风险评价两方面内容, 评价汉江中下游水体PAEs暴露可能导致的人体健康风险, 具体公式如下.

非致癌风险(HI)是长期暴露的日摄入量(CDI)与参考剂量(RfD)的比值, 用式(1)计算:

$$HI = CDI / RfD. \quad (1)$$

致癌风险(R)是长期暴露的日摄入量(CDI)与致癌斜率因子(SF)的乘积, 用式(2)计算:

$$R = CDI \times SF. \quad (2)$$

当致癌风险(R)计算值大于0.01时, 换用式(3)计算:

$$R = 1 - \exp(-CDI \times SF). \quad (3)$$

长期暴露的日摄入量(CDI)采用USEPA建议公式:

$$CDI_{\text{饮用途径暴露}} = \frac{C \times U \times EF \times ED}{BW \times AT}, \quad (4)$$

$$CDI_{\text{皮肤途径暴露}} = \frac{I \times A_{sd} \times FE \times EF \times ED}{BW \times AT \times f}, \quad (5)$$

$$I = 2 \times 10^{-3} kC \times (6\tau \times TE / \pi)^{1/2}. \quad (6)$$

以上公式中参数取值参考文献[12,13]中的报道.

2.6 数据处理

采用ArcGis 10.5软件制作采样点分布图; 采用SPSS 27.0软件单因素方差分析进行差异显著性检验, 采用Spearman分析法进行相关性分析; 采用Origin 12.0软件制作相关图表.

3 结果与讨论

3.1 水沙变化特征

2023~2024年汉江中下游干流梯级水库群水体泥沙含量与颗粒级配沿程变化如图2所示. 分析比较显示

两次调查(汛期与非汛期)水体含沙量差异明显, 表现为汛期含沙量高于非汛期, 且非汛期含沙量变异系数更大, 这可能与汛期开闸泄洪, 水流剧烈扰动有关. 由图2可知, 以不同梯级水利枢纽库段划分, 汉江中下游干流各河段水体含沙量平均值汛期在19.45~59.68 mg/L 之间, 非汛期则在12.35~105.22 mg/L 之间, 平均含沙量沿水流方向均呈现逐级增加的趋势, 说明当前汉江中下游水体泥沙主要来自沿程补给. 由采样布点图1可见, 汉江中下游支流汇入较多, 比较大的支流有唐白河、南河、蛮河等, 随着梯级筑坝建设运行, 水库下泄流量减小, 支流汇入对汉江中下游的影响增大^[14]. 雅口库段承接唐白河、南河、蛮河来水, 这可能是汛期与非汛期该库段水体含沙量较上游王甫洲、新集、崔家营库段有明显下降的原因. 前期长时间序列的观测显示南水北调中线工程通水后, 黄家港、皇庄、仙桃站多年平均含沙量分别为1, 76和128 mg/L , 汛期最大含沙量为16, 697和1060 mg/L , 非汛期最小含沙量为0, 9和17 mg/L ^[15]. 相比较而言, 本次调查汉江中下游梯级水库群开发建成后水体含沙量进一步下降, 且各库段整体含沙量的年际变幅也大幅下降.

另外, 汛期汉江中下游各梯级水库水体泥沙中值粒径(d_{50})自上而下整体呈逐级细化的趋势, 平均值在65.42~185.70 μm 范围内波动. 非汛期水体泥沙 d_{50} 整体则小于汛期, 平均值波动范围为81.45~139.62 μm , 其中丹江口水库坝下至雅口水库段 d_{50} 逐级细化, 此后碾

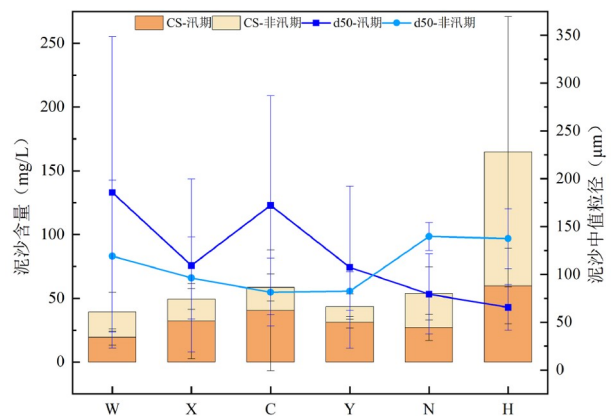


图2 汉江中下游梯级水库群不同水期水沙变化特征. CS, 泥沙含量; d_{50} , 中值粒径

Figure 2 Characteristics of suspended sediment in the water of different periods within the cascade reservoir group in the middle and lower reaches of the Hanjiang River. Note: CS, the content of suspended sediment; d_{50} , median particle size of suspended sediment.

盘山水库至汉江入长江河口水体泥沙粒径有所加粗. 这一变化与非汛期碾盘山水库至汉江入长江河口河段水体泥沙含量变化趋势一致, 推测与支流水体沿程补给泥沙有关. 不过整体来看, 随着梯级水库群陆续开发建成, 汉江中下游水流进一步减缓, 径流总量下降, 水流坦化, 河道中泥沙逐级落淤, 预计在梯级水库群运行线路上泥沙的沿程细化趋势还将进一步加深. 这与2011~2023年《长江泥沙公报》中报道的汉江皇庄水文站泥沙中值粒径变化趋势一致^[16].

本研究同步监测了水体总磷(TP)、溶解性磷酸盐(SRP)以及总有机碳(TOC)含量, 以期反向验证水沙变化特征调查结果的可靠性. 结果如图3所示, 无论是汛期还是非汛期, 汉江中下游梯级水库群各库段水体TP、SRP以及TOC浓度整体呈现自上而下逐级提高的趋势. 这与各库段水体泥沙含量变化趋势一致, 其中非汛期TP、SRP以及TOC经过Spearman相关性进行检验分析, 相关系数分别达到0.657, 0.829和0.886 ($p < 0.05$). 泥沙是河流生源要素的重要载体, 一般认为泥沙颗粒越小, 其比表面积越大, 泥沙表层的吸附点位也越多, 单位质量的泥沙对磷和有机质的吸附能力也越强^[17]. 汉江中下游干流泥沙颗粒级配调查显示其中值粒径沿程降低, 其对磷和有机质的吸附能力逐级增强, 这一结果也与汉江中下游TP、SRP以及TOC浓度变化规律较为吻合. 经过Spearman相关性进行检验分析, 其非汛期相关系数分别达到0.657, 0.943和0.771 ($p < 0.05$).

3.2 PAEs赋存特征及其水沙变化影响

本次调查结果显示, 6种PAEs单体仅BBP和DNOP

未检出, 其他4种单体, 包括DBP, DEHP, DMP, DEP等无论是汛期还是非汛期均有不同程度的检出(图4). 在汛期, DBP的水体检出浓度最高, 各库段均值在0.153~0.309 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 其次依次为DEHP (0.072~0.269 $\mu\text{g/L}$), DMP (0.061~0.166 $\mu\text{g/L}$)以及DEP (0.006~0.015 $\mu\text{g/L}$), ΣPAEs 均值在0.316~0.747 $\mu\text{g/L}$ 范围内. 非汛期水体除DMP外, 其他3种单体(DBP, DEHP和DEP)质量浓度相比于汛期均有不同程度的升高. 浓度最高的检出单体仍然是DBP, 各库段均值在1.426~2.291 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 含量是汛期水体DBP均值的8倍以上, 其次依次为DEHP (0.355~1.186 $\mu\text{g/L}$), DMP (0.051~0.112 $\mu\text{g/L}$)以及DEP (0.007~0.014 $\mu\text{g/L}$), ΣPAEs 均值在1.860~3.139 $\mu\text{g/L}$ 范围内. 原因可能是汛期降水充沛稀释了PAEs污染物, 并提高了河流的自净作用^[18]. 从检出率和检出质量浓度来看, DBP和DEHP为汉江中下游水体中主要的PAEs组分, 二者在汛期与非汛期对 ΣPAEs 的平均贡献分别高达76.2%与96.5%, 这一结果与长江干流及其主要湖泊PAEs污染特征一致, 但浓度水平均未超过国家地表水环境质量标准(GB 3838-2002)中的标准限值3.00和8.00 $\mu\text{g/L}$ ^[18~20].

对比本研究团队2019~2020年对汉江中下游梯级水库群整体建设完工前的调查结果, 本次调查中表层水 ΣPAEs 浓度汛期下降了54%, 非汛期增加了36%^[8]. 考虑到不同年份汛期汉江径流总量的差异, 仅就非汛期而言, 汉江中下游PAEs污染水平有所提升, 但是否与梯级筑坝建设水流放缓, 水体自净能力下降有关仍需要进一步的研究论证. 与国内外其他河流相比, 本研究汉江中下游 ΣPAEs 两个水期平均浓度较三峡水

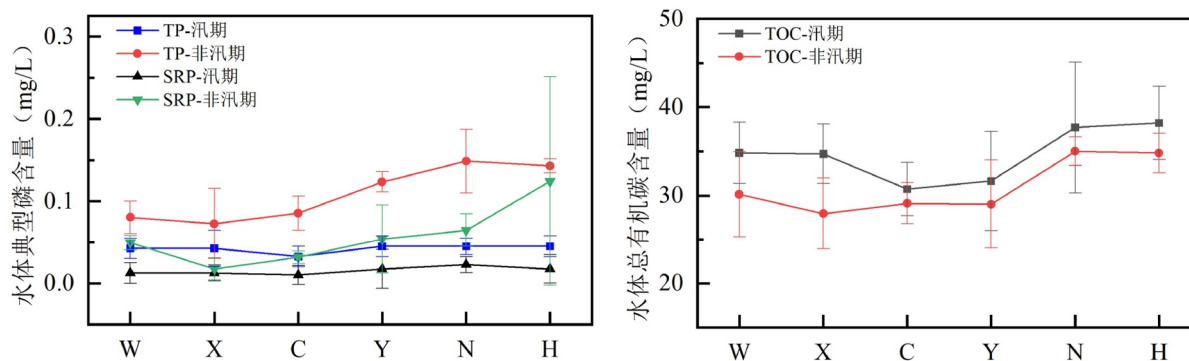


图3 汉江中下游梯级水库群不同水期TP、SRP及TOC含量变化特征

Figure 3 Variations in the contents of TP, SRP, and TOC in the cascade reservoir group in the middle and lower reaches of the Hanjiang River during different water periods.

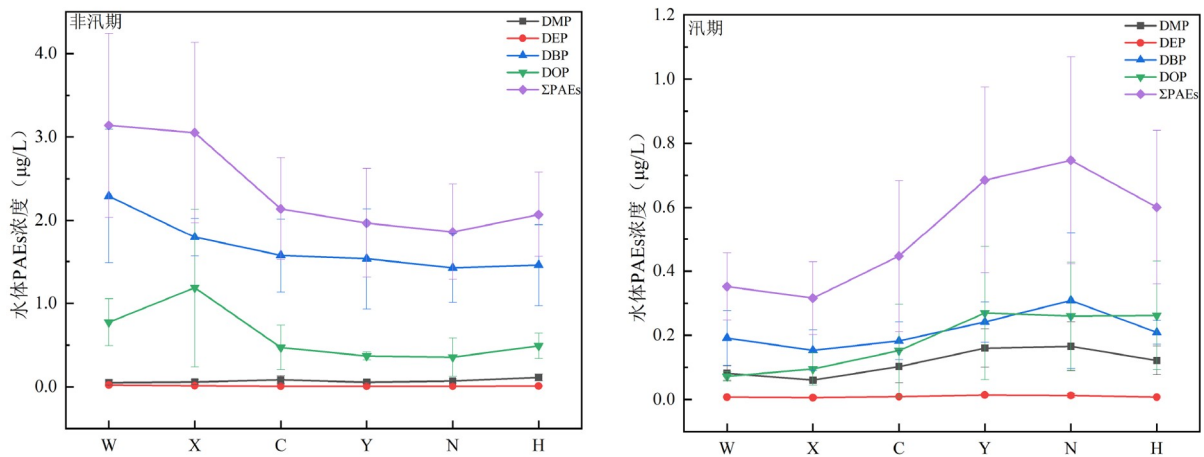


图4 汉江中下游梯级水库群不同水期不同PAEs含量变化特征

Figure 4 Characteristics of variations in concentrations of different PAEs types in different water periods in the cascade reservoir group of the middle and lower reaches of the Hanjiang River.

库、长江入河口高约1.6~3.9倍^[21,22], 约为法国罗尼河的2.4倍、俄罗斯莫斯科河的23.7倍^[23,24], 但远低于中国珠江流域、松辽河流域以及墨西哥国内河流的报道^[25~27].

从空间分布来看(如图4所示), 汛期汉江中下游水体DBP, DEHP, DMP以及DEP浓度沿王甫洲-新集-崔家营-雅口-碾盘山梯级水库呈现逐级提高的趋势, 在汇入长江前DBP与DMP浓度有所下降. 其中以新集-崔家营-雅口段PAEs浓度增加最快, 这与该江段接受汉江主要汇入支流唐白河、南河、蛮河等污染输入关系密切, 说明支流汇入可能是汉江中下游干流PAEs污染物输入的重要渠道. 结合汛期水体泥沙含量和颗粒级配沿程变化规律来看, 不难发现PAEs浓度与二者之间的变化趋势具有一致性, 大体表现为: 随着梯级水库群的运行, 水体泥沙含量逐级增加, 泥沙粒径逐级细化, 泥沙吸附能力增强, 水体ΣPAEs浓度逐级增加. 经过Spearman相关性进行检验分析, ΣPAEs浓度与泥沙含量相关性不强, 但与 d_{50} 相关系数为 -0.657 ($p < 0.1$).

进入非汛期, 汉江中下游水体中DBP, DEHP, DMP以及DEP浓度沿王甫洲-新集-崔家营-雅口-碾盘山梯级水库呈现逐级降低的趋势, 在汇入长江前DBP与DMP浓度略有抬升, 整体表现与汛期相反. 结合非汛期水体泥沙含量与颗粒级配沿程变化, 不难发现二者的趋势具有相反性, 大体表现为: 随着梯级水库群的运行, 水体泥沙含量逐级增加, 泥沙粒径逐级细化, 泥

沙吸附能力增强, 水体PAEs浓度逐级下降. 然而, 经过Spearman相关性进行检验分析, 非汛期ΣPAEs浓度与汉江中下游泥沙含量、 d_{50} 相关性并不强. 造成非汛期PAEs污染空间分布差异的原因可能是非汛期各库区水体流速缓慢, 吸附了PAEs的泥沙更容易沉降所致. 汛期高强度的降雨径流与冲刷将PAEs带入汉江水体并随着梯级水库群输移, 浓度逐级增加; 而非汛期流域外源输入减少, 梯级水库群随着各库段水体PAEs的降解, 浓度逐级下降. 另外观察到非汛期新集-崔家营-雅口段的PAEs污染物浓度下降最为缓慢, 说明唐白河、南河、蛮河等支流仍然有不少的PAEs污染物在非汛期进入了汉江干流.

3.3 PAEs污染健康风险评价

对汉江中下游梯级水库群水体中检出的4种PAEs单体污染物进行健康风险评价, 根据国际癌症研究机构对化学物质致癌性的划分标准, DBP, DEHP, DMP以及DEP均具有非致癌风险, 仅DEHP具有致癌性^[20], 因此本研究对汉江中下游ΣPAEs作非致癌风险评价, 对DEHP作致癌风险评价, 评价结果如图5所示. 本次调查研究汉江中下游汛期24个采样断面ΣPAEs对成年男性、成年女性和儿童的非致癌风险指数HI分别为 $1.2 \times 10^{-4} \sim 7.7 \times 10^{-4}$, $1.0 \times 10^{-4} \sim 6.7 \times 10^{-4}$ 和 $1.6 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$, 非汛期则分别为 $5.8 \times 10^{-4} \sim 3.6 \times 10^{-3}$, $5.1 \times 10^{-4} \sim 3.1 \times 10^{-3}$ 和 $7.7 \times 10^{-4} \sim 4.7 \times 10^{-3}$. 非致癌风险均

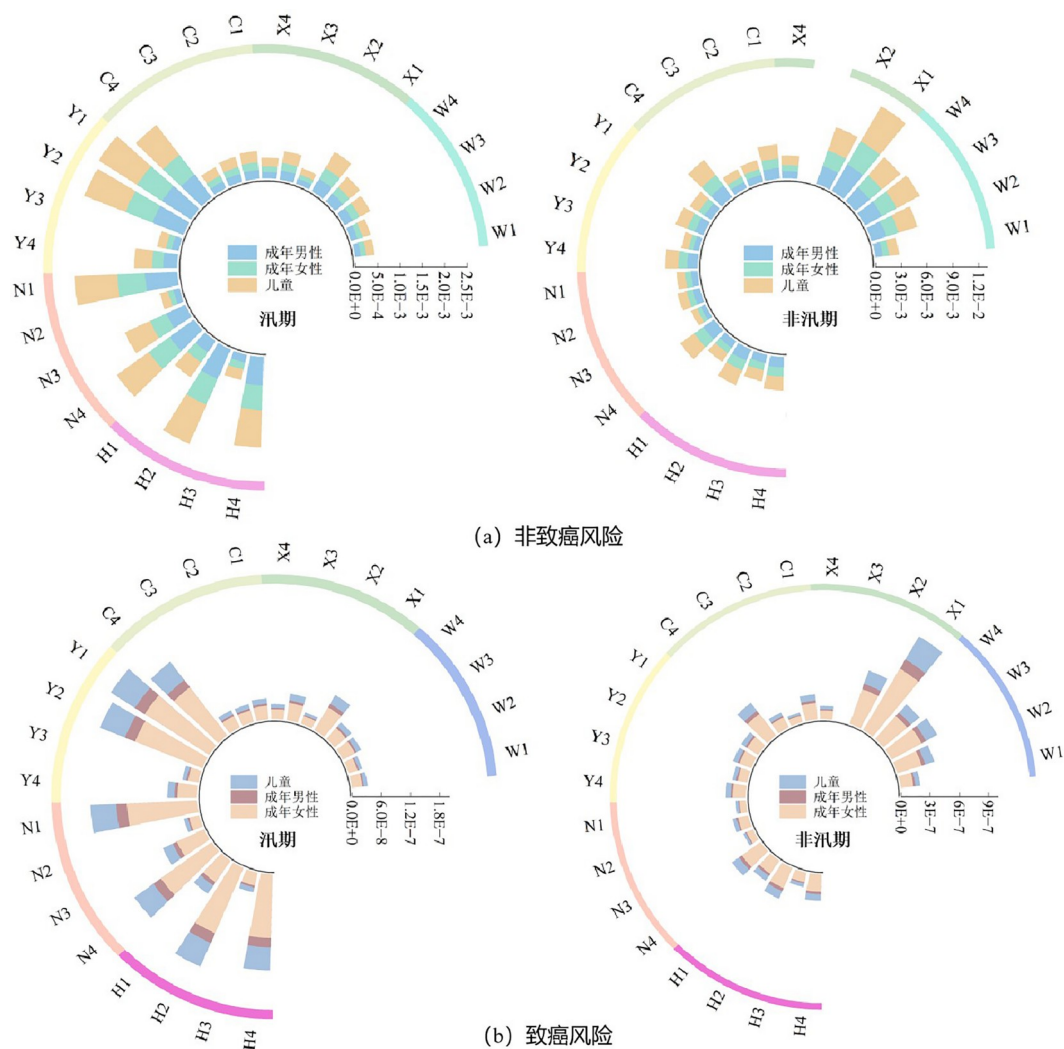


图 5 汉江中下游梯级水库群不同水期PAEs非致癌(a)与致癌(b)健康风险变化
Figure 5 Variations in non-carcinogenic (a) and carcinogenic (b) health risks associated with PAEs exposure among the cascade reservoir group in the middle and lower reaches of the Hanjiang River during different water periods.

表现为儿童最高, 其次分别为成年男性与成年女性. 美国环保局相关评价办法认为非致癌风险HI小于1, 风险可接受; 当HI大于1, 风险不可接受. 汉江中下游水体不同水期的HI值均远小于1, 表明该地区水体PAEs污染不会对人体产生明显的非致癌风险.

本次调查研究汉江中下游汛期24个采样断面 Σ PAEs对成年男性、成年女性和儿童的致癌风险指数R分别为 $2.0 \times 10^{-8} \sim 1.8 \times 10^{-7}$, $1.7 \times 10^{-8} \sim 1.6 \times 10^{-7}$ 和 $2.6 \times 10^{-8} \sim 2.4 \times 10^{-7}$, 非汛期则分别为 $8.0 \times 10^{-8} \sim 8.5 \times 10^{-7}$, $7.0 \times 10^{-8} \sim 7.4 \times 10^{-7}$ 和 $1.1 \times 10^{-7} \sim 1.1 \times 10^{-6}$, 同样表现为儿童最高, 成年男性与女性次之. 其中DEHP

污染浓度较大的断面为非汛期王甫洲大坝坝下断面, 该断面DEHP对儿童的致癌风险值R超过 10^{-6} , 存在潜在的致癌风险, 其余采样断面对成年男性、女性和儿童的致癌风险值R均小于 10^{-6} , 致癌风险可忽略. 虽然模型评估结果如此, 但在汉江中下游PAEs的暴露水平下, 儿童的非致癌风险值HI和致癌风险值R均高于成年人. 未来针对诸如儿童、老人之类的特定亚群体, 由于其健康风险抵御能力偏弱, 有必要对其面临的风险进行更加细致的评估. 同时, 由于健康风险评价每个过程都存在着不确定性因素, 不同国家和地区人民生理指标与生活习惯使其健康风险评价参数标准体系

不同^[27]. 本研究采用的风险表征标准值参考了美国环保局提供的人体最大可接受风险值, 并不完全符合我国国情, 未来也需要研究提出一套适合我国的健康风险评价参数标准体系. 最后, 针对本研究的健康风险评价结果, 建议在汉江中下游饮用水源地管理中注重加强取水口周边水域PAEs的日常监测, 同时针对PAEs的来源加强塑料污染治理, 考虑到汉江中下游沿程日益活跃的城市经济生产活动, 也有必要及时升级城市污水处理厂关于微塑料污染控制的水处理工艺.

4 结论

(1) 梯级水库群建设运行后, 汉江中下游水体含沙量进一步下降, 泥沙主要来自沿程补给, 整体水沙变化规律明显. 不管是汛期还是非汛期, 各梯级库段平均含沙量自上而下均呈现逐级增加的趋势, 泥沙中值粒径 d_{50} 则自上而下整体呈逐级细化的趋势.

(2) 汉江中下游水体共检出DBP, DEHP, DMP, DEP四种PAEs单体. 各梯级库段 Σ PAEs均值汛期在

0.316~0.747 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 非汛期在1.860~3.139 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 其中DBP和DEHP为PAEs的主要组分, 二者在汛期与非汛期对 Σ PAEs的平均贡献分别高达76.2%和96.5%. Σ PAEs较过去有所提升, 可能与周边污染汇入、梯级筑坝建设水流放缓及水体自净能力下降有关.

(3) 汛期汉江中下游水体各PAE单体浓度沿着梯级库段逐渐提高, 趋势与水体泥沙含量和颗粒级配细化沿程变化一致, Σ PAEs浓度与泥沙含量相关性不强, 但与泥沙中值粒径 d_{50} 显著负相关, 相关系数为 -0.657 ($p < 0.1$). 进入非汛期, 水体各PAE单体浓度沿着梯级库段逐级降低, 整体趋势与水体泥沙含量和颗粒级配细化沿程变化相反, 但 Σ PAEs浓度与泥沙含量、泥沙中值粒径 d_{50} 相关性并不高.

(4) 汉江中下游水体PAEs的非致癌风险HI值在可接受的范围内, 致癌风险R值除王甫洲坝下对儿童的影响不可忽略外, 其余均在可接受范围. HI与R值总体表现为: 儿童>成年男性>成年女性, 建议在汉江中下游饮用水源地管理中注重加强取水口周边水域PAEs的日常监测.

参考文献

- Xia X H, Zhang Y D. Impact of river water-sediment conditions on water-quality assessment (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2023, 53: 1807–1814 [夏星辉, 张祎迪. 河流水沙条件对水质评价的影响. 中国科学: 技术科学, 2023, 53: 1807–1814]
- Lin L, Dong L, Pan X, et al. Water and sediment changes and the eco-environment response characteristics in Three Gorges Reservoir after the impoundment (in Chinese). *J Lake Sci*, 2023, 35: 411–422 [林莉, 董磊, 潘雄, 等. 三峡水库蓄水后库区水沙变化及其生态环境响应特征. 湖泊科学, 2023, 35: 411–422]
- Zhang W, Li R, Wang D Y, et al. The transport impact and control strategy recommendations of total phosphorus of the Yangtze River under the establishment and operation of upstream cascade reservoirs (in Chinese). *J Lake Sci*, 2024, 36: 1720–1731 [张为, 黎睿, 王丹阳, 等. 上游梯级水库建成运行对长江总磷输移影响分析及管控对策建议. 湖泊科学, 2024, 36: 1720–1731]
- Lu J Y, Lin L. Ecological economic belt problems and countermeasures on water eco-environment in Hanjiang River (in Chinese). *Res Environ Sci*, 2020, 33: 11–18 [卢金友, 林莉. 汉江生态经济带水生态环境问题及对策. 环境科学研究, 2020, 33: 11–18]
- Que Z Y, Wang X F, Yuan X Z, et al. Spatial-temporal distribution of carbon, nitrogen and phosphorus concentrations and eutrophication evaluation of mountainous small river in a cascaded damming (in Chinese). *J Lake Sci*, 2022, 34: 1949–1967 [阙子亿, 王晓锋, 袁兴中, 等. 梯级筑坝下小型山区河流水体碳氮磷的时空特征及富营养化风险. 湖泊科学, 2022, 34: 1949–1967]
- Liang J, Ji X, Feng X, et al. Phthalate acid esters: A review of aquatic environmental occurrence and their interactions with plants. *J Hazard Mater*, 2024, 470: 134187
- Koelmans A A, Redondo-Hasselerharm P E, Nor N H M, et al. Risk assessment of microplastic particles. *Nat Rev Mater*, 2022, 7: 138–152
- Dong L, Lin L, Pan X, et al. Distribution dynamics of phthalate esters in surface water and sediment of the middle-lower Hanjiang River, China. *Int J Environ Res Public Health*, 2022, 19: 2702
- Liang X, Junaid M, Wang Z, et al. Spatiotemporal distribution, source apportionment and ecological risk assessment of PBDEs and PAHs in the Guanlan River from rapidly urbanizing areas of Shenzhen, China. *Environ Pollut*, 2019, 250: 695–707
- Zhang Z M, Zhang J, Zhang H H, et al. Pollution characteristics, spatial variation, and potential risks of phthalate esters in the water-sediment

- system of the Yangtze River estuary and its adjacent East China Sea. *Environ Pollut*, 2020, 265: 114913
- 11 Zeng L, Chen J F, Liu X L. Analysis on the evolution of hydrological situation in the Hanjiang mid-lower reaches river since the application of the middle-route South-to-North Water Diversion Project (in Chinese). *J China Hydrol*, 2022, 42: 13–18, 30 [曾凌, 陈金凤, 刘秀林. 南水北调中线工程运行以来汉江中下游水文情势演变分析. *水文*, 2022, 42: 13–18, 30]
 - 12 He X M, Shi M F. Distribution characteristics and ecological and health risk assessment of phthalic acid esters in surface water and sediment of Liangzi Lake, China (in Chinese). *Environ Monitor China*, 2021, 37: 13 [贺小敏, 施敏芳. 梁子湖水体和沉积物中邻苯二甲酸酯分布特征及生态健康风险评价. *中国环境监测*, 2021, 37: 13]
 - 13 Ministry of Environmental Protection. Exposure Factors Handbooks of Chinese Population, Adults (in Chinese). Beijing: China Environ Sci Press, 2013 [环境保护部. 中国人群暴露参数手册, 成人卷. 北京: 中国环境出版社, 2013]
 - 14 Zhang J Y, Chen L, Zhang C Y, et al. Influence of inflow of anabranches on middle to lower reaches of the Hanjiang River (in Chinese). *Eng J Wuhan Univ*, 2005, 1: 53–57 [张俊勇, 陈立, 张春燕, 等. 支流入汇对汉江中下游的影响. *武汉大学学报(工学版)*, 2005, 1: 53–57]
 - 15 Bai L, Xu Q X, Dong B J. Study on riverbed erosion and deposition change in middle and lower reaches of Hanjiang River since impoundment operation of Danjiangkou Reservoir (in Chinese). *Yangtze River*, 2021, 52: 6 [白亮, 许全喜, 董炳江. 丹江口水库蓄水以来汉江中下游河床冲淤变化研究. *人民长江*, 2021, 52: 6]
 - 16 Changjiang River Conservancy Commission of the Ministry of Water Resources. Changjiang River sediment bulletin: 2023 (in Chinese). Wuhan: Changjiang River Conservancy Commission of the Ministry of Water Resources, 2023 [水利部长江水利委员会. 长江泥沙公报: 2023. 武汉: 水利部长江水利委员会, 2023]
 - 17 Yao Y P, Xu C Y, Chen Y P, et al. Experimental study on the effect of sediment gradation and component on phosphorus adsorption (in Chinese). *J Sed Res*, 2023, 48: 1–8 [尧印鹏, 许春阳, 陈永平, 等. 泥沙级配与成分对磷吸附作用影响试验研究. *泥沙研究*, 2023, 48: 1–8]
 - 18 Gao D W, Wen Z D. Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes. *Sci Total Environ*, 2016, 541: 986–1001
 - 19 Ai S, Gao X, Wang X, et al. Exposure and tiered ecological risk assessment of phthalate esters in the surface water of Poyang Lake, China. *Chemosphere*, 2021, 262: 127864
 - 20 Mi Q X, Guo X C, Lu S Y, et al. Distribution characteristics and ecological and health risk assessment of phthalic acid esters in surface water of Qiandao Lake, China (in Chinese). *Environ Sci*, 2022, 43: 1966–1975 [弥启欣, 国晓春, 卢少勇, 等. 千岛湖水体中邻苯二甲酸酯(PAEs)的分布特征及健康风险评价. *环境科学*, 2022, 43: 1966–1975]
 - 21 Lin L, Dong L, Meng X, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in water and surface sediment from the Three Gorges Reservoir. *J Environ Sci*, 2018, 69: 271–280
 - 22 Zhang Z M, Zhang H H, Zhang J, et al. Occurrence, distribution, and ecological risks of phthalate esters in the seawater and sediment of Changjiang River Estuary and its adjacent area. *Sci Total Environ*, 2018, 619–620: 93–102
 - 23 Eremina N, Paschke A, Mazlova E A, et al. Distribution of polychlorinated biphenyls, phthalic acid esters, polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine substances in the Moscow River, Russia. *Environ Pollut*, 2016, 210: 409–418
 - 24 Paluselli A, Aminot Y, Galgani F, et al. Occurrence of phthalate acid esters (PAEs) in the northwestern Mediterranean Sea and the Rhone River. *Prog Oceanogr*, 2018, 163: 221–231
 - 25 Li R, Liang J, Gong Z, et al. Occurrence, spatial distribution, historical trend and ecological risk of phthalate esters in the Jiulong River, Southeast China. *Sci Total Environ*, 2017, 580: 388–397
 - 26 Wen Z, Huang X, Gao D, et al. Phthalate esters in surface water of Songhua River watershed associated with land use types, northeast China. *Environ Sci Pollut Res*, 2018, 25: 7688–7698
 - 27 Dueñas-Moreno J, Vázquez-Tapia I, Mora A, et al. Occurrence, ecological and health risk assessment of phthalates in a polluted urban river used for agricultural land irrigation in central Mexico. *Environ Res*, 2024, 240: 117454

Distribution characteristics and health risks of phthalates in the middle and lower reaches of the Hanjiang River under the influence of water and sediment changes during cascade dam construction

PAN Xiong^{1,2,3}, LIU YuQiang^{1,2}, LIN Li^{1,2,3}, XU QuanXi⁴, GAO Yu^{1,2}, DONG Lei^{1,2,3}, QIN YuXiang^{1,5} & LIN JiaXing^{1,2}

¹ Basin Water Environmental Research Department, Changjiang River Scientific Research Institute, Wuhan 430010, China

² Hubei Provincial Key Lab of Basin Water Resource and Eco-Environmental Science, Wuhan 430010, China

³ Innovation Team for Basin Water Environmental Protection and Governance of Changjiang Water Resources Commission, Wuhan 430010, China

⁴ Administration Office, Changjiang River Scientific Research Institute, Wuhan 430010, China

⁵ College of Environment, Hohai University, Nanjing 210024, China

River sediment is an important adhesion carrier of phthalates (PAEs). The superposition of cascade dams has changed the spatial heterogeneity of river runoff, sediment dynamics, and water temperature, thereby influencing the transport behavior of PAEs and leading to a series of ecological and environmental impacts. In this paper, cascade reservoirs in the middle and lower reaches of the Hanjiang River were selected to investigate the changes in water and sediment characteristics, explore variations in PAE composition and concentration with changes in sediment concentration and particle size distribution, and assess their associated health risks. The results showed that after the construction and operation of the cascade reservoirs, sediment concentration in the middle and lower reaches of the Hanjiang River decreased. The sediment mainly originated from the recharge along the river, leading to a further decline in sediment content. The average sediment concentration progressively increased from one dam to another, whereas the median particle size of sediments (d_{50}) decreased step by step through the reservoirs. The average Σ PAE concentration in each reservoir was between 0.316 and 0.747 $\mu\text{g/L}$ during the flood season and between 1.860 and 3.139 $\mu\text{g/L}$ during the non-flood season. Dibutyl phthalate and bis(2-ethylhexyl) phthalate were the main components. Compared with previous concentration levels, Σ PAEs and their monomer concentrations have increased, likely owing to pollutant inflow from the surrounding areas, reduced water flow, and a decline in water self-purification ability. The concentration of PAEs during the nonflood season was considerably higher than that during the flood season, indicating that PAE pollution mainly originated from point sources. Along the flow direction of the cascade reservoirs, the concentration of PAEs in the water increased from one dam to another, following a trend consistent with changes in sediment content and particle size refinement during the flood season. The Σ PAE concentration showed a significant negative correlation with the d_{50} of sediment, with a Spearman correlation coefficient of -0.657 ($p < 0.1$). During the nonflood season, the monomer concentration of PAEs gradually decreased from one reservoir to another, indicating an overall trend opposite to the changes in sediment content and particle size along the way. However, the correlation between sediment content and particle size was not significant, possibly owing to the gradual settlement of PAEs with sediment under the condition of low flow velocity in nonflood season. The results of the health risk assessment showed that the noncarcinogenic risk index of PAEs in the middle and lower reaches of the Hanjiang River was less than 1, indicating no substantial noncarcinogenic risk to human health. However, potential risks in certain local areas should be given attention.

cascade reservoir, water and sediment change, Hanjiang River, PAEs, distribution characteristics, health risk assessment

doi: [10.1360/SST-2024-0236](https://doi.org/10.1360/SST-2024-0236)