

# 三江源地区土壤和牧草中的有机氯污染物：分布、来源和生态风险

闫兴蕊<sup>1,2</sup>, 龚平<sup>2\*</sup>, 王小萍<sup>2,4</sup>, 商立海<sup>3</sup>, 李一农<sup>2</sup>, 毛飞剑<sup>2</sup>,  
牛学锐<sup>2,4</sup>, 张勃<sup>1</sup>

1. 西北师范大学地理与环境科学学院, 甘肃 兰州 730070;

2. 中国科学院青藏高原研究所/青藏高原地球系统与资源环境全国重点实验室, 北京 100101;

3. 中国科学院地球化学研究所/环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 4. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要:** 三江源地区是“亚洲水塔”的重要组成部分。该地区复杂的大气环流可能为持久性有机污染物 (POPs) 的输入提供动力。在采集三江源地区土壤和牧草的基础上, 获得该地区有机氯类污染物 (OCPs, POPs 的一类) 的污染水平并进行来源解析, 以期对 POPs 的潜在生态风险进行评估。结果表明, 1) 三江源地区土壤和牧草中滴滴涕 (DDTs) 的含量分别为低于检出限 (BDL)  $-2.32 \times 10^4 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$  (平均  $3\ 003 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和  $\text{BDL} - 2.44 \times 10^4 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$  (平均  $3\ 539 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 高于全球其他高海拔草地地区; 而土壤和牧草中六氯苯 (HCB)、六六六 (HCHs) 和多氯联苯 (PCBs) 的含量则与全球背景水平相当。2) 三江源地区的 OCPs 整体呈现东高西低的空间分布特征。反向气团轨迹显示高含量的 OCPs 主要来自于三江源以东的地区。此外, 人口密集的城镇地区具有相对高的 OCPs 含量, 表明当地的零星地区可能存在 OCPs 使用/排放史。3) 三江源地区土壤和牧草中的 OCPs 含量与年降水量显著正相关 ( $P$  值分别小于 0.05 和 0.1), 而土壤 DDTs 与热力学温度的倒数 ( $1/T$ ) 线性关系的斜率可达  $-9 \times 10^7$ 。降水冲刷和地气交换很可能是大气中 OCPs 向三江源地区地表介质输入的关键过程。4) 三江源地区有机氯污染物在土壤-牧草间的平均生物浓缩系数为 11, 表明有机氯污染物在牧草中发生了富集。基于定性评价的效应区间低/中值法和危害商法的生态风险评估显示, 三江源地区 OCPs 对生态系统的总体风险较小, 但后续研究中仍需关注该地区东部城镇的 DDTs 生态风险。研究结果可为青藏高原生态环境保护和三江源国家公园建设提供数据支撑。

**关键词:** 大气传输; 生物富集; 生态风险; 青藏高原; 三江源国家公园

**DOI:** 10.16258/j.cnki.1674-5906.2024.03.011

中图分类号: X132; X171.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2024) 03-0428-11

**引用格式:** 闫兴蕊, 龚平, 王小萍, 商立海, 李一农, 毛飞剑, 牛学锐, 张勃, 2024. 三江源地区土壤和牧草中的有机氯污染物: 分布、来源和生态风险[J]. 生态环境学报, 33(3): 428-438.

YAN Xingrui, GONG Ping, WANG Xiaoping, SHANG Lihai, LI Yinong, MAO Feijian, NIU Xuerui, ZHANG Bo, 2024. Organochlorine pollutants in soils and grasses in the Three-River Headwater Region: Distributions, sources, and ecological risks [J]. Ecology and Environmental Sciences, 33(3): 428-438.

三江源地区位于青藏高原腹地, 其平均海拔超过 4 500 m。作为长江、黄河、澜沧江的发源地, 三江源地区为东亚和东南亚近 20 亿人口提供水源(贺福全等, 2020)。同时, 三江源地区还是重要的生物多样性热点区和高寒生物自然种质资源库, 涵养着包括藏羚羊 (*Pantholops hodgsoni*)、野牦牛 (*Bos mutus*) 在内的多种国家级重点保护动植物(刘敏超等, 2005)。鉴于其在水资源和生态保护方面的重要价值, 三江源地区被认为是我国主要的生态屏障地区之一, 并因此于 2021 年获批组建了三江源国

家公园(国家首批试点的国家公园之一)。

环境污染是影响生态环境质量的关键因素, 评估污染物的风险并控制污染物在环境中的残留和迁移是国家公园建设的重要任务。青藏高原是中国人口密度最低的地区, 而地处青藏高原腹地的三江源地区又因其极高的海拔而几乎是“无人区”, 故人类活动排放的污染物极其有限。但是, 长距离大气传输已被公认成为青藏高原地区环境污染物的主要来源(Wang et al., 2010)。南亚、中亚和我国低海拔地区(如四川盆地)排放的大气颗粒物、汞、

基金项目: 第二次青藏高原综合科学考察研究 (2019QZKK0605); 中国科学院青年创新促进会 (CAS2017098); “万人计划”青年拔尖人才项目

作者简介: 闫兴蕊 (2000 年生), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境污染与生态风险评估。E-mail: yanxingrui2000@163.com

\*通讯作者: 龚平。E-mail: gongping@itpcas.ac.cn

收稿日期: 2023-11-20

重金属和有机化合物都可以在大气环流和地形的推动下抬升到高层大气，翻越高原边缘喜马拉雅山、横断山等分界线而进入青藏高原（Wang et al., 2016a; Kang et al., 2019），并进一步影响高原的生态环境和人体健康。

持久性有机污染物（persistent organic pollutants, POPs）是青藏高原最受关注的污染物之一（Wang et al., 2016a）。这类污染物具有环境持久性、半挥发性、生物富集性和长期毒性，能够在极地和高山等寒冷地区的生态系统中富集和放大（Braune et al., 2005; Becker et al., 2012; Wang et al., 2016a）。在 POPs 当中，有机氯类污染物（organochlorine pollutants, OCPs）曾在青藏高原周边地区大量使用，每年仅从南亚经大气输入到青藏高原南部的 OCPs 就可达 50 t（Gong et al., 2019）。此外，有零星的文献记载，青藏高原也曾有包括滴滴涕（DDTs）等 OCPs 的短暂使用史（张伟玲等，2003）。

目前的观测发现，从高原边缘到高原腹地，环境中 POPs 的浓度呈现递减的趋势。在青藏高原腹地的纳木措，OCPs 单体化合物的大气质量浓度甚至低于  $5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ （Ren et al., 2017a）。但是，在三江源东缘的玉树和北缘的格尔木，多种 OCPs 的大气浓度均高于青藏高原平均值（龚平等，2013）。Wang et al.（2016b）依据 OCPs 的分子组成将青藏高原划分为季风区、西风区和西风-季风过渡区。三

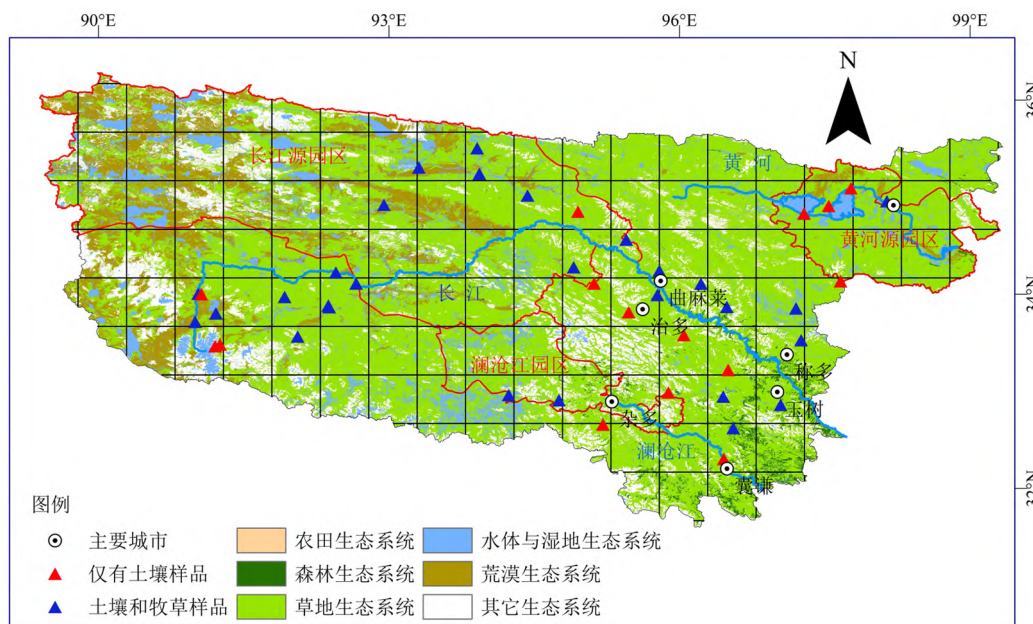
江源地区位于西风-季风过渡区，其可能交替接收来印度季风和西风带来的污染物；同时，东亚季风亦可到达三江源地区的东缘（Pan et al., 2014）。复杂的大气环流可能为三江源地区带来许多不同来源的污染物，为三江源地区生态环境带来潜在风险。但到目前为止，尚未见三江源地区 OCPs 的系统研究。三江源地区 OCPs 类污染物含量水平如何？其输入来源是什么？会对三江源国家公园的生态环境产生什么样的影响？这些科学问题都亟待解答。

鉴于此，本研究开展了三江源地区土壤和牧草 OCPs 分布状况调查，在明确 OCPs 污染水平和空间分布的基础上，解析了三江源地区 OCPs 的来源，探讨了影响 OCPs 分布的因素，并对三江源地区 OCPs 的潜在生态风险进行了评估。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

将三江源地区划分为若干个  $50 \text{ km}\times 50 \text{ km}$  的网格，每个网格内设置至少 1 个采样点。采样时间为 2018 年 5 月，共采集表层土壤（0—5 cm）样品 39 个、土壤剖面 3 个和牧草样品 28 个（采样点见图 1）。其中，牧草样品选择了当地优势种莎草科的嵩草属（*Kobresia* sp.）。表层土壤和牧草样品采集遵循十字五点采样法，即在  $10 \text{ m}\times 10 \text{ m}$  采样区域的中心和四角各设置 1 个采样点，将 5 个点的样品混合均



底图来自于中国科学院资源环境科学与数据中心（DOI 号：10.12078/2018062201）；三江源边界来自于国家基础地理信息中心（审图号：GS(2016)2556 号）；三江源国家公园界线来自于《三江源国家公园整体规划》（国家发展改革委员会，<https://www.ndrc.gov.cn/xxgk/zcfb/ghwb/201801/W020190905497947574114.pdf>）

图 1 主要采样点空间分布图  
Figure 1 Geographic location of sampling sites

匀后采用四分法获得综合样品。牧草样品只采集地上组织(即茎和叶),采集时去除紧贴地面和沾有土壤的部分。为避免污染,采集样品时均佩戴一次性手套;所有样品都用铝箔纸包裹,置于自封袋中。样品分析前,所有样品均储存在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中。

## 1.2 材料与试剂

本研究所用的试剂二氯甲烷和正己烷均为色谱纯(HPLC级, J. T. Baker)。用于样品除杂的硅胶(Silica gel grade, 0.180–0.250 mm)、中性氧化铝(柱层析用, 0.075–0.150 mm)、无水硫酸钠(分析纯)和生物凝胶树脂(Biobeads SX-3, 0.0374–0.0750 mm)分别产自 Supelco 公司、北京恒业中远化工有限公司、天津市密欧化学试剂有限公司和 Bio-Rad 公司。用于酸化的 98%硫酸(分析纯)由北京化工厂生产。目标化合物和标志物的标准品均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司。

## 1.3 样品前处理

样品前处理和测试工作均在中国科学院青藏高原研究所环境变化与地表过程重点实验室进行。土壤和植被样品的有机氯污染物前处理流程在多篇文献中均有报道(Ren et al., 2017b; Gong et al., 2019; Ren et al., 2019; Gong et al., 2023)。简述之,称取 10 g 土壤或牧草样品与无水硫酸钠混合,加入回收率标志物 PCB-30 和 Mirex,使用 180 mL 二氯甲烷索氏抽提 16 h。抽提所得溶液经溶剂置换和浓缩后在硅胶/氧化铝柱(顺序自下而上为硅胶 9 g、中性氧化铝 10 g、无水硫酸钠 2 g)上进行净化,淋洗液为体积比 1:1 的二氯甲烷-正己烷混合液。向浓缩定容后的淋洗溶液中加入硫酸反复进行酸解,至溶液透明。最后,使用凝胶色谱柱(GPC 柱)去除样品中的大分子物质,加入内标 PCB-209 和 PCNB,定容到 100  $\mu\text{L}$ 。

另取 2 g 土壤或牧草样品,在  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘箱中烘至质量不变,使用称量法测定土壤和牧草的含水率。使用 TOC 分析仪(岛津 5000-A)对土壤的总有机碳含量(TOC)进行了分析。

## 1.4 仪器分析

定性及定量检测。气相色谱-质谱联用仪(美国 Thermo Scientific 公司的 Finnigan Trace GC/PolarisQ)所使用的色谱柱为  $50\text{ m}\times 250\text{ }\mu\text{m}$  的 CP-Sil 8 CB 柱(安捷伦公司);所用载气为氦气,流量  $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;采用不分流的方式进样。进样口温度设置为  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,传输线温度为  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。升温程序如下: $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,然后以  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度升温至  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,以  $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度从  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  升温至  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后保持 10 min,再以  $4\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度升温至  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后保持 2 min,最后以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度升温至  $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,并保持 5 min。质谱采用  $70\text{ eV}$  的电子轰击模式。质量检测器为 Trace-PolarisQ 型离子阱,使用串联的 MS-MS 模式提高检测灵敏度。

本研究的目标化合物为:六氯苯(HCB)、六六六类化合物(HCHs,包括  $\alpha$ -HCH、 $\beta$ -HCH 和  $\gamma$ -HCH)、滴滴涕类化合物(DDTs,含  $o,p'$ -DDE、 $p,p'$ -DDE、 $o,p'$ -DDD、 $p,p'$ -DDD、 $o,p'$ -DDT 和  $p,p'$ -DDT)和多氯联苯类化合物(PCBs,含 PCB-28、PCB-52、PCB-101、PCB-138 和 PCB-153)。在下面的讨论中,六六六类、滴滴涕类和多氯联苯类化合物的总质量分别用  $\Sigma\text{HCHs}$ 、 $\Sigma\text{DDTs}$  和  $\Sigma\text{PCBs}$  表示。目标污染物的理化性质见表 1。

表 1 目标污染物的主要理化参数

Table 1 The physicochemical properties of the target OCPs in this study

化合物	亨利系数 ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ , 298 K)	蒸汽压/ Pa	水中溶 解度 ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 298 K)	辛醇-空气 分配系数 ( $\log K_{\text{oa}}$ , 298 K)	辛醇-水分 分配系数 ( $\log K_{\text{ow}}$ , 298 K)
$\alpha$ -HCH	0.55	$3\times 10^{-3}$	1.51	7.46	3.81
$\beta$ -HCH	0.036	$4\times 10^{-5}$	0.102	8.64	3.8
$\gamma$ -HCH	0.24	$7.1\times 10^{-3}$	7.27	7.75	3.78
$p,p'$ -DDE	4.2	$3.4\times 10^{-3}$	0.251	9.7	5.95
$o,p'$ -DDT	5.6	$3.1\times 10^{-3}$	$8.51\times 10^{-2}$	9.45	—
$p,p'$ -DDT	1.1	$4.8\times 10^{-4}$	0.149	9.73	6.16
HCB	65	$9.4\times 10^{-2}$	$4\times 10^{-5}$	7.38	—

## 1.5 质量控制

实验室前处理过程在严格的质量保证和控制措施下进行。样品在提取前都加入了回收率标志物。土壤和牧草样品均为每 6 个样品设置 1 个实验室空白样品(只用无水硫酸钠进行实验)。空白的前处理流程与样品完全一致。方法检出限为实验室空白样品中所检出的目标化合物含量+3 倍标准偏差。以 10 g 样品进行计算,PCBs 的检出限为  $0.04\text{--}0.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,其他化合物的检出限为  $1.5\text{--}2.9\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。土壤样品的回收率为 31%–84%(PCB-30)和 55%–98%(Mirex);牧草样品的回收率为 48%–77%(PCB-30)和 38%–72%(Mirex)。

## 1.6 气象数据和反向气团轨迹分析

本研究所使用的气象数据来自于国家地球系统科学数据中心(<http://www.geodata.cn>)。气温数据 DOI 号为 10.12041/geodata.164304785536614.ver1.db,降水数据的 DOI 号为 10.12041/geodata.192891852410344.ver1.db。数据精度为  $1\text{ km}\times 1\text{ km}$ 。

使用美国国家海洋和大气管理局(NOAA)提供的 HYSPLIT4 模型计算了研究区东、中、西部季风期(6–9月)和非季风期(11月至次年3月)的

反向气团轨迹。气团轨迹起始点的离地高度分别为 500、1 000、1 500 m，追溯时间为 72 h。不同高度的气团轨迹具有较为一致的趋势，故仅对离地高度 500 m 气团的轨迹方向进行了聚类分析。

### 1.7 生态风险评估

本文采用定性评价的效应区间低/中值法 (Effects Range-Low and Effects Range-Median, ERL/ERM) 和危害商法 (Hazard Quotient, HQ) 对三江源地区的 OCPs 生态风险进行了评估。

ERL/ERM 法由 Long et al. (1995) 首先提出。其根据实验室的毒理实验结果设定污染物低风险和中风险的毒性效应标准值 (ERL 和 ERM)，通过比较实测含量与标准值的大小判断污染物在环境中的风险。

危害商法在水生生态系统安全评价中使用较多 (Micheletti et al., 2007)。本研究将该方法用于土壤生态系统评估，其计算公式为：

$$I_{hq} = \frac{w_i}{w_{inec}} \quad (1)$$

式中：

$I_{hq}$ ——污染物的危害商；

$w_i$ —— $i$  个采样点污染物的实测质量分数 ( $ng \cdot g^{-1}$ )；

$w_{inec}$ ——污染物的无效应质量分数 ( $ng \cdot g^{-1}$ )；

污染物的无效应含量计算公式为：

$$w_{inec} = w_{aqc} \times B \quad (2)$$

$w_{aqc}$ ——污染物的环境质量标准 ( $ng \cdot g^{-1}$ )；

$B$ ——污染物的生物浓缩系数，即牧草和土壤中污染物含量的比值。

## 2 结果与分析

### 2.1 土壤和牧草中 OCPs 的污染水平

土壤和牧草中污染物均采用干质量含量如表 2 所示。表层土壤和牧草中  $\Sigma DDTs$  的含量为低于检出限 (BDL)  $-2.32 \times 10^4 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$  (平均  $3 \times 10^3 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和  $BDL - 2.442 \times 10^4 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$  (平均  $3.54 \times 10^3 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ )，比全球主要高海拔草地地区高 1—2 个数量级 (表 2)。但是，在三江源地区周边的纳木措地区和若尔盖草原，其土壤  $\Sigma DDTs$  含量整体与三江源地区含量基本处于同一水平。此外，三江源牧草中的 DDTs 含量略高于若尔盖，但比纳木措地区的含量高 1 个数量级。本研究的样品采集于 5 月，期间所采集到的样品为前一年的干草；而纳木措和若尔盖的样品均采集于牧草生长季。干草表面的蜡质依然可以吸收大气中的 DDTs，故经过一年的积累，三江源地区牧草中的 DDTs 含量可能相对偏高。

表层土和牧草中 DDTs 类污染物主要组分为  $p, p'$ -DDT，占全部 DDTs 类污染物的 90% 以上；降解产物的含量很低。而在纳木措和若尔盖， $p, p'$ -DDT 仅占 DDTs 总含量的 25%—75%，其他主要组分包括  $p, p'$ -DDT 的降解产物  $p, p'$ -DDE 和  $p, p'$ -DDT 的替代产品  $o, p'$ -DDT。三江源地区相对单一的 DDTs 组成表明，该地区可能距离 DDTs 的新鲜排放源更近，或在该地区  $p, p'$ -DDT 更不易发生降解。

三江源地区土壤和牧草中  $\Sigma HCHs$  的含量分别

表 2 本研究及其他高山地区土壤和牧草中 OCPs 的含量  
Table 2 Levels of OCPs in soils and grass in this study and other alpine regions

$pg \cdot g^{-1}$

样品类型	研究区	海拔/m	采样时间	$w/(pg \cdot g^{-1})$				参考文献
				DDTs	HCHs	HCB	PCBs	
土壤	三江源	3 556–5 296	2018	3 003±4 981 (BDL–2.32×10 <sup>4</sup> )	7.05±21.3 (BDL–132)	88.2±62.8 (8.79–307)	1.89±4.13 (BDL–24.6)	本研究
	纳木措	1 920–5 226	2013	13–7.7×10 <sup>3</sup>	64–847	24–564	64–847	Wang et al., 2015
	若尔盖草原	1 740–3 552	2011	290–5.72×10 <sup>3</sup>	430–1.06×10 <sup>4</sup>	230–2.6×10 <sup>3</sup>	220–2.31×10 <sup>3</sup>	Gai et al., 2014
	珠峰地区	4 700–5 600	2005	385–6.1×10 <sup>3</sup>				Wang et al., 2007
	意大利阿尔卑斯山	245–2 600	2003	2 200±3 100 (180–1.1×10 <sup>4</sup> )	510±620 (<10–1.88×10 <sup>3</sup> )	240±240 (<20–930)	1 380±450 (610–8.9×10 <sup>3</sup> )	Tremolada et al., 2008
秘鲁安第斯山	3 710–4 790	2004	510±510 (20–1.65×10 <sup>3</sup> )	<10	20±30 (<20–70)	80±140 (<10–440)	Tremolada et al., 2008	
牧草	三江源	3 556–5 296	2018	3 539±6 437 (BDL–2.44×10 <sup>4</sup> )	42.4±147 (BDL–776)	545±437 (20.9–1.6×10 <sup>3</sup> )	41.9±75.3 (BDL–356)	本研究
	纳木措	1 920–5 226	2013	233±150 (BDL–684)	114±83 (10–409)	95±50 (4–227)	25±24 (BDL–172)	Wang et al., 2015
	若尔盖草原	3 200–3 600	2011	2 860±1 010 (1.6×10 <sup>3</sup> –6×10 <sup>3</sup> )	1 380±450 (820–2.45×10 <sup>3</sup> )	720±220 (400–1.01×10 <sup>3</sup> )	1 180±360 (710–2.04×10 <sup>3</sup> )	Pan et al., 2014
	珠峰地区	4 700–5 600	2005	1.08×10 <sup>3</sup> –7×10 <sup>3</sup>	386–8.03×10 <sup>3</sup>	16–1.25×10 <sup>3</sup>		Wang et al., 2007
	加拿大北部		2015–2016	5.8–13.1	57–218	BDL–515	277–680	Cabrerizo et al., 2018

$n=102$

为  $BDL-132 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$  (平均  $7.05 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和  $BDL-776 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$  (平均  $42.4 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ )。其不仅普遍低于全球其他高海拔草原地区(表2),而且比青藏高原边缘的若尔盖草原低至少一个数量级(表2)。这表明三江源地区的HCHs可能主要来自于长距离大气传输,且其来源区可能位于青藏高原以外的地区。三江源地区HCHs类污染物的主要组分为 $\beta$ -HCH,占HCHs类污染物的76%–95%。与表层土壤相比,牧草中 $\beta$ -HCH占比增加,这可能与叶片表面的叶蜡更容易富集 $\beta$ -HCH有关(Wang et al., 2007)。此外,受光化学反应的影响,还可能由 $\alpha$ -HCH和 $\gamma$ -HCH可以向 $\beta$ -HCH进行转化(Xiao et al., 2012)。

三江源地区表层土和牧草中的HCB含量分别为  $8.79-307 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$  (平均  $88.2 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和  $20.9-1.62\times 10^3 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$  (平均  $545 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),与全球其他背景地区相当(表2)。HCB具有极强的挥发能力和持久性,故而在全球范围内分布最均匀(Barber et al., 2005)。这可能是三江源地区HCB含量与其他地区差距不大的主要原因。此外,牧草中HCB含量约为土壤中的5倍,说明牧草比土壤更容易富集HCB。

表层土中 $\Sigma\text{PCBs}$ 的含量为  $BDL-24.6 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$  (平均  $1.89 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),远低于纳木措、若尔盖草原等地区土壤含量。牧草中的含量为  $BDL-356 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$  (平均  $41.9 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),远低于若尔盖草原牧草含量,与纳木措牧草含量相当。三江源地区土壤和牧草PCBs主要由PCB-101组成(占 $\Sigma\text{PCBs}$ 的51%–77%)。如Wang et al. (2012)所述,因其具有较强的挥发性,小分子PCBs(如PCB-28、PCB-52)在青藏高原气土界面基本呈现平衡或挥发的状态,不易在高原土壤中保存;同时,尽管呈现出自大气向土壤沉降的趋势,青藏高原大气中大分子PCBs(如PCB-180等)的含量极低,故沉降通量过低。因此,中分子量的PCB-101成为三江源地区土壤和牧草中主要的PCBs品种。

综上所述,DDTs类污染物是三江源地区的主要OCPs污染物,其含量比其他污染物高1–3个数量级。HCB含量次之,HCHs和PCBs的含量则相对偏低,处于背景水平。污染物的大气长距离传输及其地气界面交换很可能是三江源地区土壤和植被吸收OCPs的主要途径;同时,较高的DDTs含量也指示在三江源及周边地区可能存在少量新鲜的排放源。

## 2.2 土壤和牧草中OCPs的空间分布特征

空间分布可以进一步提供污染物来源方向或类型的信息。三江源地区OCPs空间分布情况如图2所示,不论是土壤还是牧草,其高含量的点都出

现在研究区域的东部或中部。其中,DDTs和HCB的高含量均出现在县城附近(如玉树、治多、曲麻莱、囊谦,图2)。HCB是不完全燃烧的副产物,而三江源属于高海拔缺氧地区,易发生不完全燃烧。因此,城镇各类生活和生产燃烧均可产生HCB,这是HCB在三江源地区东部县城附近含量偏高的主要原因。DDTs在三江源地区东部县城的含量也最高,这表明三江源地区可能同样存在DDTs的零星排放源。但与HCB略有不同,即便在三江源东部的非城镇地区,我们均检测到相对较高含量的DDTs。例如,在人口稀少的澜沧江和黄河源头地区,土壤和牧草中的DDTs均保持在较高含量水平(图2a和图2e)。这从侧面说明,除本地的零星排放外,大气传输可能是三江源地区东部DDTs的重要来源。

相比于DDTs和HCB,三江源地区HCHs和PCBs的空间分布更均匀。除东部个别采样点含量略高外,土壤和牧草中HCHs和PCBs的含量大体在一个数量级内变化。这表明,HCHs和PCBs可能几乎不存在本地排放源或临近区域的排放源,三江源地区是HCHs和PCBs的区域背景区。

综上所述,三江源地区土壤和牧草中的OCPs整体呈现了东高西低的空间特征。其分布特征可能与大气长距离传输及零星的本地排放源有关。

## 2.3 三江源地区OCPs的来源

污染物质的分子组成和气团轨迹反演是诊断偏远地区OCPs来源的有效工具。

如前所述,DDTs是三江源地区的主要OCPs类污染物,其可能存在本地污染源。从分子组成看,三江源地区东部的DDTs类污染物主要为 $p, p'$ -DDT,且其含量比降解产物 $p, p'$ -DDE含量高至少一个数量级。这表明该区域存在新鲜的DDTs输入源(Qiu et al., 2004; Munoz-Arnanz et al., 2011)。从历史上看,DDTs类物质是青藏高原重要的传染病预防药剂(张伟玲等, 2003; Li et al., 2008),曾在高原牧区、城镇和矿山中进行喷洒。考虑到三江源地区人类活动较为稀少,且与发达地区之间的物质和人员交流频率都很低,不排除在当地仍存有含DDTs的农药产品并持续使用的可能性。

同时,土壤DDTs含量与经度显著正相关,而土壤DDTs含量与纬度显著负相关(表3),即土壤DDTs含量基本呈现从东南方向西北方向递减的趋势。这表明DDTs很可能呈现从东部向西部传输的特征。反向气团轨迹结果也显示,季风期三江源地区东部的的气团主要来自于本地或四川省区域(约50%,图3a),这可能与东亚季风的入侵有关。已有的研究显示,四川盆地是DDTs的重要源区(Chen

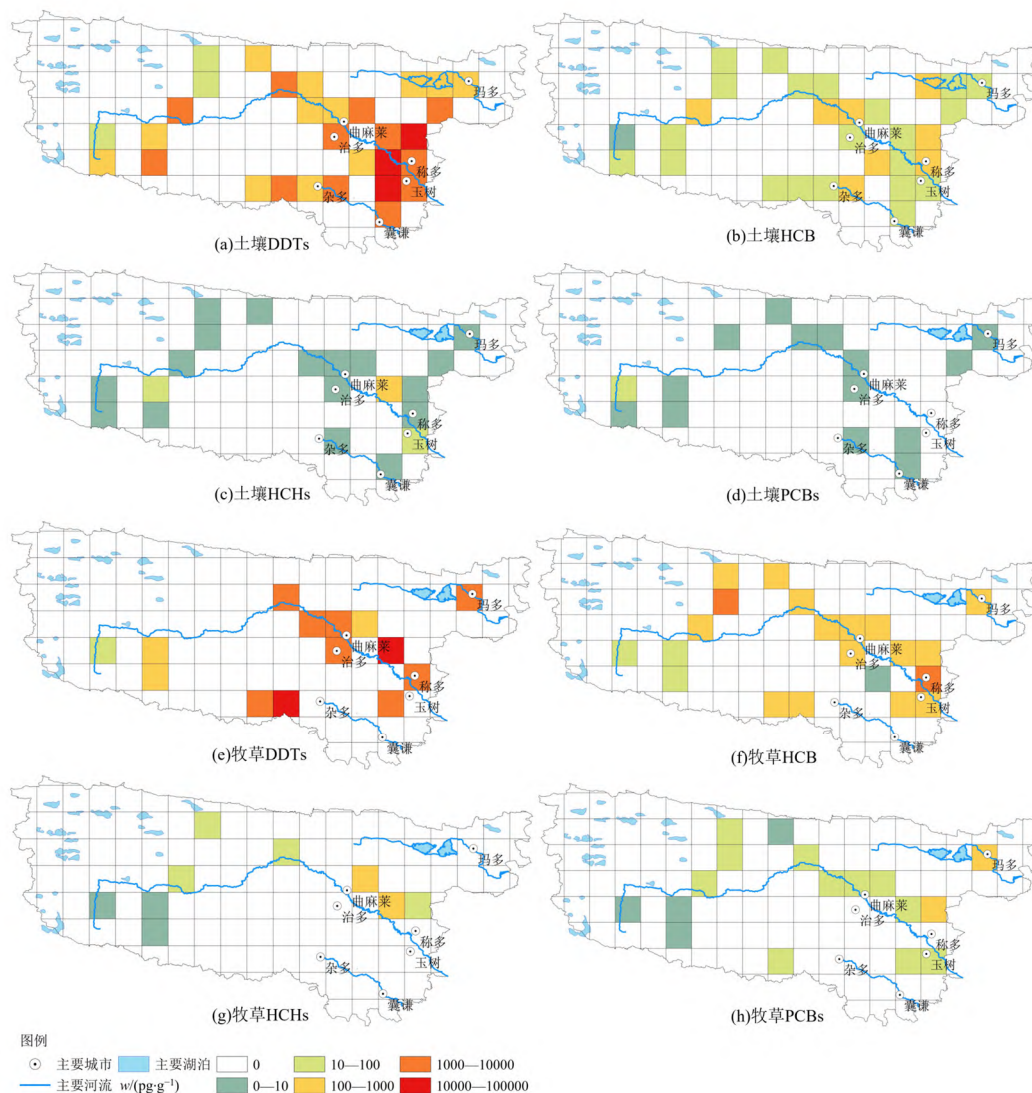


图2 土壤和牧草中 OCPs 的空间分布

Figure 2 Spatial distribution of OCPs in soil and grass

表3 土壤和牧草中 OCPs 含量与环境因素的相关关系

Table 3 Linear relationships between OCP concentrations in soil/grass and environmental factors

变量组合	参数	DDTs	HCHs	HCB	PCBs
土壤含量×经度	$r^2$	0.12* <sup>2)</sup>			
	斜率	861			
土壤含量×纬度	$r^2$	0.11**			
	斜率	-2104			
牧草含量×经度	$r^2$		0.31**	0.12*	0.2**
	斜率		56.5	75.6	16.8
土壤含量×土壤 TOC	$r^2$	0.27**			
	斜率	12.1			
土壤含量×1/T	$r^2$	0.24**			
	斜率	$-9 \times 10^7$			
土壤含量×降水量	$r^2$	0.14**			
	斜率	7.66			
牧草含量×降水量	$r^2$	0.19* <sup>1)</sup>	0.39**		
	斜率	12.5	0.472		
土壤含量×海拔	$r^2$	0.07*			
	斜率	-3.97			
牧草含量×海拔	$r^2$		0.55**		
	斜率		-0.632		

1) \*:  $P < 0.1$ ; 2) \*\*:  $P < 0.05$

et al., 2008)。而且，在 DDTs 向高海拔传输的过程中，大气  $p, p'$ -DDT 的含量衰减速率低于其他 DDTs 类污染物的衰减速度 (Chen et al., 2008; Gong et al., 2014)。这可能也是三江源东部  $p, p'$ -DDT 占优势的原因之一。与 DDTs 相类似，牧草中 HCHs、HCB 和 PCBs 含量均与经度呈正相关关系 (表 3)。虽然这些化合物的斜率 (16.8—75.6) 远低于 DDTs 的斜率 (861)，但显著的正相关关系表明这些污染物同样来自于东部地区。

在季风期，三江源地区中部的主要气团 (约 50%) 亦来自于东部方向 (图 3a)，即四川省范围内。但相比于三江源地区东部，中部地区距离四川省更远，即可能的传输距离更长。这可能是中部地区 DDTs 含量略低于东部的主要原因。而三江源西部的气团可能主要受到印度季风的控制，其气团在进入高原前主要经过了巴基斯坦北部和印度西北部 (图 3a)。巴基斯坦北部和印度西北部可以在季

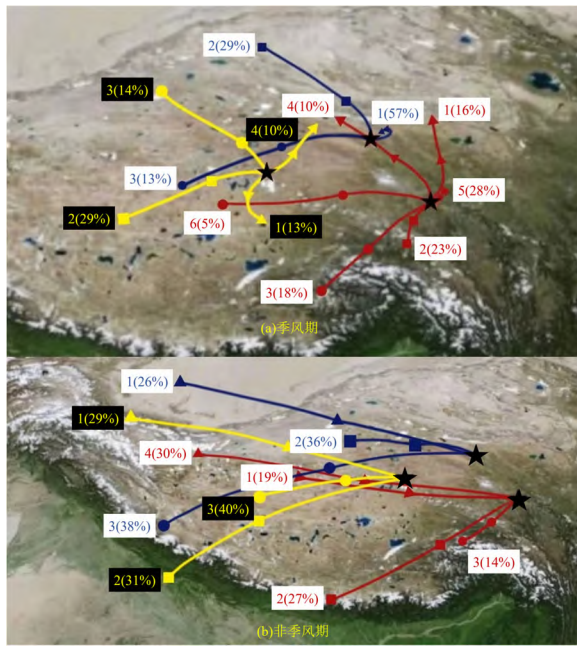


图3 三江源东部、中部和西部的反向气团轨迹聚类图  
Figure 3 Clusters of backward air-mass trajectories of the eastern, central, and western parts in the TRHR

风的驱动下向高原青藏高原西部地区输入高含量的OCPs (Gong et al., 2015), 但在穿越羌塘高原到达三江源地区西部(即长江源区)时, 大气OCPs很可能发生衰减。此外, 在非季风期, 三江源地区几乎全部由西风控制, 其气团主要来自于巴基斯坦北部和印度西北部(图3b)。但三江源地区OCPs并未呈现自西向东逐渐递减的规律, 这说明, 来自于西部气团不是三江源地区OCPs的主要输入途径。这从侧面映证了大气OCPs在穿越羌塘高原时发生了大量衰减的观点。

当然, 不同于大气含量可以直接反映传输过程, 土壤和牧草中的OCPs分布格局的形成还受到地气交换过程和地表各类因素的影响。因此, 还应对土壤和牧草OCPs空间分布的影响因素进行探讨。

## 2.4 影响土壤和牧草中OCPs分布的因素

气候因素(气温、降水)和土壤有机碳(TOC)通常被认为是影响地表POP分布的重要因素。此外, 考虑到POP类污染物易在高海拔地区富集, 海拔也可能是影响三江源土壤和牧草中OCPs分布的重要因素。因此, 本研究将这些因素与OCPs含量之间进行了单独的线性回归分析。

### 2.4.1 土壤和牧草DDTs分布的影响因素和输入过程

土壤DDTs与TOC、热力学温度的倒数( $1/T$ )和降水量都存在显著的相关关系( $P<0.05$ )。其中, 土壤DDTs含量与TOC呈现显著相关性, 这表明

土壤中的有机质是吸附有机污染物的重要介质。TOC与DDTs含量都呈现从东到西递减的趋势, 这可能是造成东部DDTs含量偏高的原因(Wang et al., 2012)。同时, 土壤DDTs含量与 $1/T$ 显著负相关。根据克劳修斯-克拉贝隆方程(Wania et al., 1998), 当污染物含量与热力学温度的倒数呈现显著的负相关关系且斜率的绝对值较大时, 地气交换是控制污染物环境分布的重要因素。如表3所示, 土壤DDTs与 $1/T$ 的斜率可达 $-9 \times 10^7$ , 其绝对值远高于青藏高原其他地区斜率的绝对值(Gong et al., 2010; Sheng et al., 2013)。由此可见, 地气交换(尤其是大气沉降, 即气态干沉降)很可能是DDTs向三江源地区土壤输入的最关键因素。

土壤和牧草DDTs均与降水量呈现相关关系(表3)。相比于牧草, 土壤DDTs含量与降水量的相关关系更显著( $P<0.05$ )。牧草相对较弱的相关关系( $P<0.1$ )可能与降水对叶片吸收的双重效应有关。一方面, 降水可以促进大气DDTs的沉降, 使更多的污染物沉降到地表(Tremolada et al., 2008); 另一方面, 叶片表面水分可以阻止DDTs向叶片内部渗透, 并可能将叶片表面的污染物冲刷到地表(Gong et al., 2023)。正负效应的此消彼长可能降低了牧草DDTs含量与降水量的相关性。但DDTs与降水量的显著相关关系都表明降水冲刷(即湿沉降)是大气DDTs沉降到地表的重要因素。根据高山冷捕集理论, 高海拔的低温环境可以提高降水对大气POP的冲刷效率(Chen et al., 2008)。相比于HCHs和HCB, DDTs的挥发性和水溶性较弱(表1), 在传输过程中更易被降雪吸附并向地表沉降。综上, DDTs与 $1/T$ 和降水的显著相关关系, 表明三江源地区的高海拔可以通过降水冲刷和低温截留的方式将DDTs“囚禁”在地表。这是DDTs向三江源地区地表输入的主要过程。

### 2.4.2 其他OCPs分布的影响因素

除了DDTs, 其他污染物含量与相关影响因素的关系均较弱。仅牧草HCHs含量与海拔和降水量存在显著相关关系( $P<0.01$ , 表3)。其中牧草HCHs含量和海拔负相关, 表明在高海拔的牧草吸收HCHs的能力更弱; 而牧草HCHs与降水量正相关, 说明降水可以促进牧草对HCHs的吸收。而对于土壤HCHs, 所有的指标均无显著相关关系, 即便是土壤TOC也并非控制HCHs分布的因素。这表明, 其他因素影响了三江源地区的HCHs分布。同样, HCB和PCBs也与环境因素无显著相关关系(表3), 这更说明还有其他因素/过程影响了三江源地区OCPs的分布。

除了表层土壤和牧草样品, 本研究还在三江源

地区东部、中部和西部各采集了一个土壤剖面。从图 4 可以看出，三江源地区东部和中部的 HCHs、HCB 和 PCBs 主要富集在土壤表层，但是，深部土壤中，依然存在个别深度的含量高值（如中部土壤 50—60 cm 中的 HCB，图 4）。同时，三江源地区西部土壤剖面中的有机污染物分布更为均匀，从表层到 120 cm 处各类污染物的含量差别不大。通常情况下，若仅有大气沉降和向深层土壤的淋溶，污染物含量应呈现从表层向深部土壤递减的分布特征。而东中部深部偶尔出现的高值和西部相对均匀的分布特征则说明可能存在其他过程干扰土壤中 OCPs 的分布。例如，地下水位的变化和壤中流可能改变 OCPs 在土壤中的分布；而三江源地区是中国冻土的主要分布区之一，土壤季节性的冻融过程也会影响污染物的环境行为。由于本研究中仅采集了 3 个土壤剖面，并未进行重复性实验，其分布结果可能存在一定的不确定性。相关工作还有待进一步深入。

### 3 生物富集与生态风险

#### 3.1 OCPs 在牧草中的富集

生物浓缩系数（Bio-Concentration Factor）值可用于表征化合物在生物体内积累的强度。本研究生物浓缩系数是由牧草中 OCPs 含量与土壤中 OCPs 含量的比值计算得出。经过一年对 OCPs 的积累，牧草样品中 OCPs 含量平均为土壤中 OCPs 含量的 11 倍，且 DDTs、HCHs、HCB 和 PCBs 的生物浓缩系数最大值分别为 47、95、35 和 56（图 5）。这表明 OCPs 具有较大的牧草积累潜力。

自三江源东部到西部，生物浓缩系数呈现缓慢

下降的状态（图 5）。尽管三江源地区西部具有更高的海拔，但较低的 OCPs 含量和较缓慢的生物生长可能限制了其在牧草中的富集。与青藏高原其他地区进行比较，可以发现青藏高原草地生态系统中土壤-牧草的生物浓缩系数整体处于相似的水平，其生态安全风险应当受到关注。

#### 3.2 OCPs 的生态风险评估

陆地生态系统的 OCPs 生态风险评估尚缺乏统一的标准。故此，本文选用当前较为常用的效应区间低/中值法（Effects Range-Low and Effects Range-Median, ERL/ERM）和危害商法（Hazard Quotient, HQ）对三江源地区的 OCPs 生态风险进行评估。通过两种评估方法的交叉比较，综合确定污染物的生态风险。

ERL/ERM 方法设定了低风险（ERL）和中等风险（ERM）两个阈值。当污染物含量小于 ERL 时，风险发生概率小于 10%，对生物毒副作用不显著；当污染物含量高于 ERM 时，风险发生概率高于 50%，可能对生物产生一定的负面生态效应。在 ERM 与 ERL 之间时，偶尔会产生负面生态效应。由表 4 可以看出，三江源土壤中 *p*, *p'*-DDE 生态风险均低于 10%，生态风险很低。三江源东部土壤仅 33% 采样点 DDTs 的生态风险低于 10%，中部和西部土壤分别有 77% 和 88% 的采样点 DDTs 的生态风险低于 10%。三江源东部土壤的生态风险相比于中部和西部偏高，城镇附近区域的 OCPs 可能存在一定的生态风险。

在危害商法的应用中，污染物的无效应含量（ $w_{incc}$ ）是评估的关键，其数值通常由毒理实验直接测得。鉴于三江源地区脆弱的生态环境，本研究使

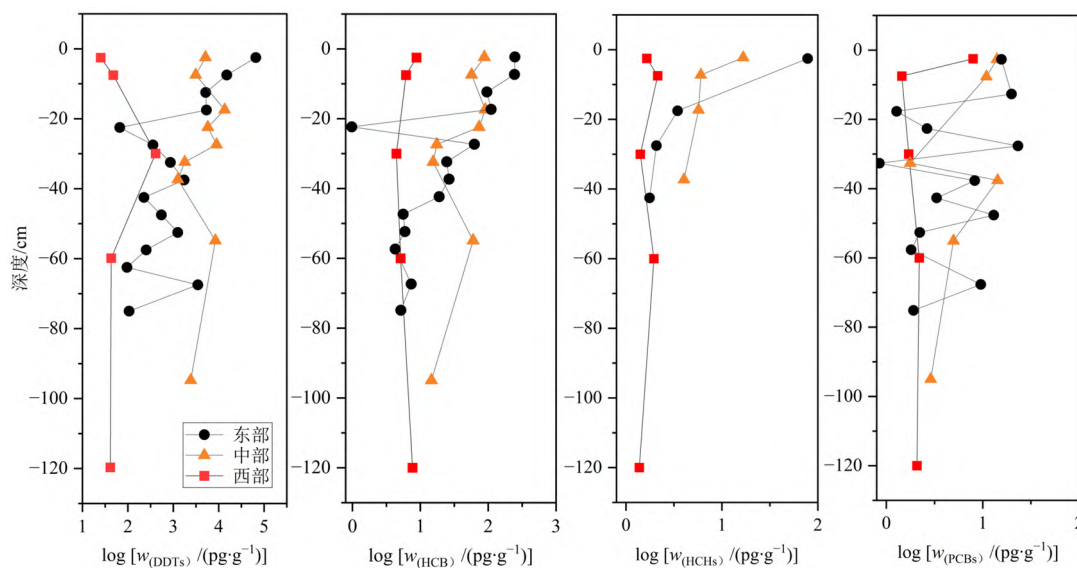
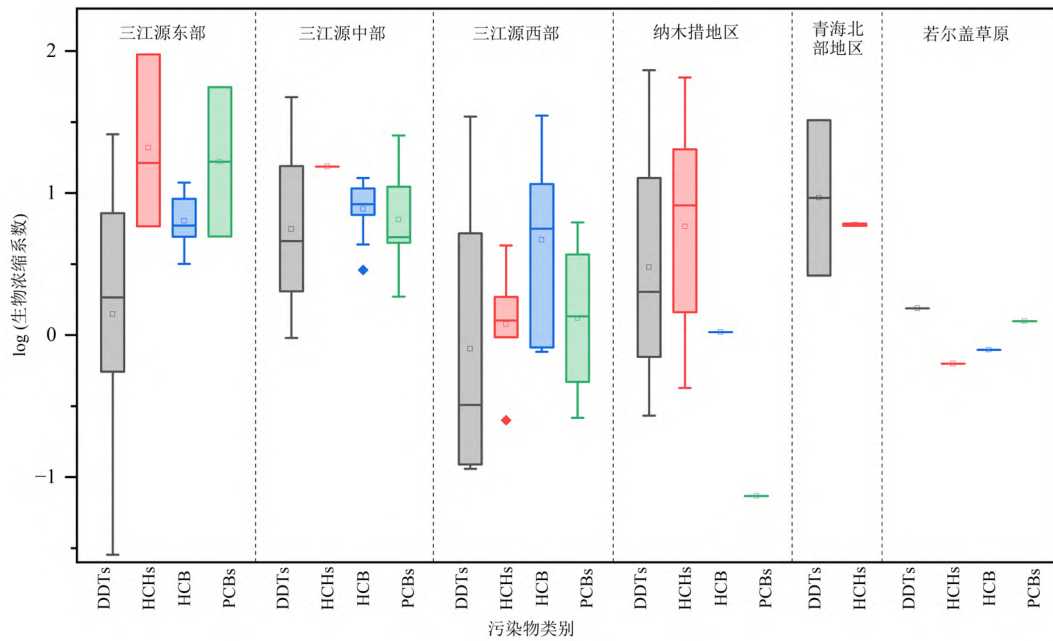


图 4 土壤剖面中 OCPs 的含量分布  
Figure 4 Vertical distribution of OCPs in soil





图中纳木措地区的生物浓缩系数来自于 (Wang et al., 2015; 谢婷等, 2014); 青海北部生物浓缩系数来自于 (谢婷等, 2014); 若尔盖草原的生物浓缩系数来自于 (Pan et al., 2014; Gai et al., 2014)

图5 三江源与青藏高原其他地区土壤-牧草的生物浓缩系数值

Figure 5 The bio-concentration factor values from soil to grass in the TRHR and other regions in the TP

表4 三江源地区 OCPs 的生态风险评估

Table 4 Ecological risk assessment of OCPs in the TRHR

污染物	标准值/(ng·g <sup>-1</sup> )		三江源东部			三江源中部			三江源西部		
	ERL	ERM	I类* <sup>1)</sup>	II类	III类	I类	II类	III类	I类	II类	III类
<i>p, p'</i> -DDE	2.2	27	100	0	0	100	0	0	100	0	0
DDTs	1.58	46.1	33	67	0	77	23	0	88	12	0
污染物	环境质量标准/(ng·g <sup>-1</sup> )		<i>I</i> <sub>hq</sub>			<i>I</i> <sub>hq</sub>			<i>I</i> <sub>hq</sub>		
DDTs	100		0.002-0.23			ND** <sup>2)</sup> -0.13			ND-0.02		
HCHs	100		ND-2.7×10 <sup>-4</sup>			ND-4.2×10 <sup>-5</sup>			1.3×10 <sup>-5</sup> -1.8×10 <sup>-4</sup>		
PCBs	131-2.79×10 <sup>4</sup>		ND-2.8×10 <sup>-6</sup>			ND-6.3×10 <sup>-6</sup>			ND-5.3×10 <sup>-5</sup>		

1) \* I、II和III类分别为土壤含量<ERL、ERL-ERM和>ERM的采样点的比例(%)；2) \*\* ND: 无数值

用了更严苛的环境质量标准值作为  $w_{incc}$  值。对于, 在我国《土壤环境质量—农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中, DDTs 和 HCHs 的污染风险筛选值均为  $100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (中国国家环境保护总局, 2018)。但我国的标准未涉及 PCBs, 故本研究使用加拿大保护环境和人类健康土壤质量准则 (ISBN 1-896997-34-1) 中 PCBs 的环境质量标准 ( $w_{aqc}$ ) 和生物浓缩因子 (B) 计算  $w_{incc}$  值 (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999)。

在危害商法中, 当  $I_{hq} > 1$  时, 可能会发生不良反应; 而且, 潜在风险随着  $I_{hq}$  的增加而增加。三江源地区的  $I_{hq}$  均小于 1 (表 4), 表明三江源地区的 OCPs 对当地生态系统造成的风险可忽略。这与 ERL/ERM 法得到的结果相一致。但是, 三江源地区东部和中部 DDTs 的  $I_{hq}$  最高可达 0.23, 相对于西部地区更接近风险阈值。三江源东部地区的 OCPs

应加强管理和污染防治。

## 4 结论

1) 三江源地区土壤和牧草中 OCPs 的含量相比于其他偏远地区整体处于较低水平。相比于土壤, 三江源地区的牧草更易富集 OCPs。

2) DDTs 是三江源地区主要的 OCPs, 其分子组成以 *p, p'*-DDT 为主。这表明该区域可能存在新鲜的 DDTs 输入源。青藏高原东部和四川省可能是三江源 OCPs 的主要源区。

3) 三江源地区 OCPs 含量在空间上均呈现东多西少、南多北少的分布特征。除大气传输外, 降水的冲刷和气-地交换过程是三江源地区 OCPs 分布的主要控制因素。此外, 沉降后迁移过程亟待进一步观测。

4) 总体而言, 三江源地区 OCPs 对生态系统的

可能风险较小。但三江源地区东部县城附近的生态风险仍需在后继研究中得到关注。

**致谢:** 感谢中国科学院青藏高原研究所张强弓研究员、中国科学院生态环境研究中心傅建捷研究员、中国科学院地球化学研究所尹润生研究员、中国科学院大学杭州高等研究院符杰博士和山西大学孙学军博士在三江源野外采样工作中的帮助。

### 参考文献:

- BARBER J L, SWEETMAN A J, WIJK D V, et al., 2005. Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes [J]. *Science of The Total Environment*, 349(1-3): 1-44.
- BECKER S, HALSALL C J, TYCH W, et al., 2012. Changing sources and environmental factors reduce the rates of decline of organochlorine pesticides in the Arctic atmosphere [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(9): 4033-4044.
- BRAUNE B M, OUTRIDGE P M, FISK A T, et al., 2005. Persistent organic pollutants and mercury in marine biota of the Canadian Arctic: An overview of spatial and temporal trends [J]. *Science of the Total Environment*, 351-352: 4-56.
- CABRERIZO A, MUIR D C G, SILVA A O D, et al., 2018. Legacy and emerging persistent organic pollutants (POPs) in terrestrial compartments in the High Arctic: sorption and secondary sources [J]. *Environmental science & technology*, 52(24): 14187-14197.
- Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: ISBN 1-896997-34-1 [S].
- CHEN D Z, LIU W J, LIU X D, et al., 2008. Cold-trapping of persistent organic pollutants in mountain soils of Western Sichuan, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(24): 9086-9091.
- GAI N, PAN J, TANG H, et al., 2014. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface soils from Ruergai high altitude prairie, east edge of Qinghai-Tibet Plateau [J]. *Science of the Total Environment*, 478: 90-97.
- GONG P, WANG X P, LI S H, et al., 2014. Atmospheric transport and accumulation of organochlorine compounds on the southern slopes of the Himalayas, Nepal [J]. *Environmental Pollution*, 192: 44-51.
- GONG P, WANG X P, POKHREL B, et al., 2019. Trans-Himalayan transport of organochlorine compounds: three-year observations and model-based flux estimation [J]. *Environmental Science & Technology*, 53(12): 6773-6783.
- GONG P, WANG X P, SHENG J J, et al., 2010. Variations of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in atmosphere of the Tibetan Plateau: role of the monsoon system [J]. *Atmospheric Environment*, 44(21-22): 2518-2523.
- GONG P, WANG X P, XUE Y G, et al., 2023. Foliar uptake of persistent organic pollutants at alpine treeline [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 453: 131388.
- GONG P, WANG X P, XUE Y G, et al., 2015. Influence of atmospheric circulation on the long-range transport of organochlorine pesticides to the western Tibetan Plateau [J]. *Atmospheric Research*, 166: 157-164.
- KANG S C, ZHANG Q G, QIAN Y, et al., 2019. Linking atmospheric pollution to cryospheric change in the Third Pole region: current progress and future prospects [J]. *National Science Review*, 6(4): 796-809.
- LI J, LIN T, QI S H, et al., 2008. Evidence of local emission of organochlorine pesticides in the Tibetan plateau [J]. *Atmospheric Environment*, 42(32): 7397-7404.
- LONG E R, MACDONALD D D, SMITH S L, et al., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. *Environmental Manage*, 19(1): 81-97.
- MICHELETTI C, CRITTO A, MARCOMINI A, 2007. Assessment of ecological risk from bioaccumulation of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in a coastal lagoon [J]. *Environment International*, 33(1): 45-55.
- MUNOZ-ARNANZ J, JIMENEZ B, 2011. New DDT inputs after 30 years of prohibition in Spain. A case study in agricultural soils from south-western Spain [J]. *Environmental Pollution*, 159(12): 3640-3646.
- PAN J, GAI N, TANG H, et al., 2014. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in grass, yak muscle, liver, and milk in Ruergai high altitude prairie, the eastern edge of Qinghai-Tibet Plateau [J]. *Science of the Total Environment*, 491-492: 131-137.
- QIU X H, ZHU T, JING L, et al., 2004. Organochlorine pesticides in the air around the Taihu Lake, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 38(5): 1368-1374.
- REN J, WANG X P, GONG P, et al., 2019. Characterization of Tibetan soil as a source or sink of atmospheric persistent organic pollutants: seasonal shift and impact of global warming [J]. *Environmental Science & Technology*, 53(7): 3589-3598.
- REN J, WANG X P, WANG C F, et al., 2017a. Biomagnification of persistent organic pollutants along a high-altitude aquatic food chain in the Tibetan Plateau: Processes and mechanisms [J]. *Environmental Pollution*, 220(Part A): 636-643.
- REN J, WANG X P, WANG C F, et al., 2017b. Atmospheric processes of organic pollutants over a remote lake on the central Tibetan Plateau: implications for regional cycling [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(2): 1401-1415.
- SHENG J J, WANG X P, GONG P, et al., 2013. Monsoon-driven transport of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls to the Tibetan Plateau: Three year atmospheric monitoring study [J]. *Environmental Science & Technology*, 47(7): 3199-3208.
- TREMOLADA P, VILLA S, BAZZARIN P, et al., 2008. POPs in mountain soils from the Alps and Andes: suggestions for a 'Precipitation Effect' on altitudinal gradients [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 188(1-4): 93-109.
- WANG C F, WANG X P, YUAN X H, et al., 2015. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in air, grass and yak butter from Namco in the central Tibetan Plateau [J]. *Environmental Pollution*, 201: 50-57.
- WANG X P, GONG P, WANG C F, et al., 2016a. A review of current knowledge and future respects regarding persistent organic pollutants over the Tibetan Plateau [J]. *Science of The Total Environment*, 573: 139-154.
- WANG X P, GONG P, YAO T D, et al., 2010. Passive air sampling of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers across the Tibetan Plateau [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(8): 2988-2993.
- WANG X P, REN J, GONG P, et al., 2016b. Spatial distribution of the persistent organic pollutants across the Tibetan Plateau and its linkage with the climate systems: a 5-year air monitoring study [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 16(11): 6901-6911.
- WANG X P, SHENG J J, GONG P, et al., 2012. Persistent organic pollutants in the Tibetan surface soil: Spatial distribution, air-soil exchange and implications for global cycling [J]. *Environmental Pollution*, 170: 145-151.
- WANG X P, YAO T D, CONG Z Y, et al., 2007. Distribution of persistent organic pollutants in soil and grasses around Mt. Qomolangma, China [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 52(2): 153-162.
- WANIA F, HAUGEN G E, YING D, et al., 1998. Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds [J]. *Environmental Science and Technology*, 32(8): 1013-1021.
- XIAO H, SHEN L, SU Y S, et al., 2012. Atmospheric concentrations of halogenated flame retardants at two remote locations: the Canadian high

- Arctic and the Tibetan Plateau [J]. *Environmental Pollution*, 161: 154-161.
- 龚平, 王小萍, 盛久江, 等, 2013. 运用相对组成探针技术研究青藏高原 POPs 大气传输与来源[J]. *环境科学研究*, 26(4): 350-356.
- GONG P, WANG X P, SHENG J J, et al., 2013. Sources and atmospheric transport of POPs in the Tibetan Plateau using relative composition probe [J]. *Research of Environmental Sciences*, 26(4): 350-356.
- 贺福全, 陈懂懂, 李奇, 等, 2020. 三江源高寒草地牧草营养时空分布 [J]. *生态学报*, 40(18): 6304-6313.
- HE F Q, CHEN D D, LI Q, et al., 2020. Temporal and spatial distribution of herbage nutrition in alpine grassland of Sanjiangyuan [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 40(18): 6304-6313.
- 刘敏超, 李迪强, 温琰茂, 2005. 论三江源自然保护区生物多样性保护 [J]. *干旱区资源与环境*, 19(4): 49-53.
- LIU M C, LI D Q, WEN Y M, 2005. The protection of biological diversity in the Sanjiangyuan nature reserve [J]. *Journal of Arid Land Resources and Environment*, 19(4): 49-53.
- 谢婷, 张淑娟, 杨瑞强, 2014. 青藏高原湖泊流域土壤与牧草中多环芳烃和有机氯农药的污染特征与来源解析[J]. *环境科学*, 35(7): 2680-2690.
- XIE T, ZHANG S J, YANG R Q, 2014. Contamination levels and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in soils and grasses from lake catchments in the Tibetan Plateau [J]. *Environmental Science*, 35(7): 2680-2690.
- 张伟玲, 张干, 祁士华, 等, 2003. 西藏错鄂湖和羊卓雍湖水体及沉积物中有机氯农药的初步研究[J]. *地球化学*, 32(4): 363-367.
- ZHANG W L, ZHANG G, QI S H, et al., 2003. A preliminary study of organochlorine pesticides in water and sediments from two Tibetan lakes [J]. *Geochimica*, 32(4): 363-367.
- 中国环境保护总局, 2018. 土壤环境质量—农用地土壤污染风险管控标准 (试行): GB 15618—2018 [S]. 北京: 中国环境出版集团.
- PRC State Environmental Protection Administration, 2018. Soil environmental quality-Risk control standard for soil contamination of agricultural land (Trial): GB 15618—2018 [S]. Beijing: China Environmental Publishing Group.

## Organochlorine Pollutants in Soils and Grasses in the Three-River Headwater Region: Distributions, Sources, and Ecological Risks

YAN Xingrui<sup>1,2</sup>, GONG Ping<sup>2\*</sup>, WANG Xiaoping<sup>2,4</sup>, SHANG Lihai<sup>3</sup>, LI Yinong<sup>2</sup>, MAO Feijian<sup>2</sup>,  
NIU Xuerui<sup>2,4</sup>, ZHANG Bo<sup>1</sup>

1. College of Geography and Environmental Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, P. R. China;

2. State Key Laboratory of Tibetan Plateau Earth System, Resources and Environment (TPESRE)/Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, P. R. China;

3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry/Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, P. R. China;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China

**Abstract:** The Three-River Headwater Region (TRHR) is a crucial part of the “Asian Water Tower”. Complex atmospheric circulation potentially transports persistent organic pollutants (POPs) into this area. To evaluate the possible ecological risks of POPs in this region, soil and grass samples were collected from the TRHR to assess the levels of organochlorine pollutants (OCPs, a class of POPs) and identify their sources. The results were as follows: 1) the concentrations of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDTs) in the soil and grasses within the TRHR ranged from BDL (below detection limits) to  $2.32 \times 10^4$   $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$  (average  $3\ 003$   $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) and from BDL to  $2.44 \times 10^4$   $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$  (average  $3\ 539$   $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), which was relatively higher than the levels in most high-altitude grassland regions worldwide. In contrast, the concentrations of hexachlorobenzene (HCB), hexachlorocyclohexane (HCHs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) in the soil and grasses were comparable to global background levels. 2) OCP levels in the TRHR decreased from east to west. Analyzed by the backward trajectories of air masses, the DDTs in the eastern TRHR primarily originated from the eastern parts of the TP. In addition, scattered local usage may be attributed to the high levels of DDTs in the eastern TRHR. 3) Significant positive relationships were observed between OCPs concentrations and precipitation ( $P < 0.1$ ), and the slope of the relationship between DDT concentrations in soil and  $1/T$  was quite steep ( $-9 \times 10^7$ ). The results indicated that both wet deposition and air-soil exchange are key processes of DDT input into the surface ground of the TRHR. The low temperature was because the high altitude “trapped” the POPs in the ground of the TRHR. 4) The bioconcentration factors of OCPs in the TRHR were up to 95, indicating that bioaccumulation of OCPs occurred in grasses. Using the effects range-low and effects range-median (ERL/ERM) methods and the hazard quotient method, the ecological risks of OCPs in the TRHR were assessed as low, whereas the relatively high risks in towns in the eastern TRHR should be studied further. These findings provide valuable insights into eco-environmental protection efforts in the Tibetan Plateau and management strategies for the Three-River Headwater National Park.

**Keywords:** atmospheric transport; bioaccumulation; ecological risk; Tibetan Plateau; Three-River Headwater National Park