

应用部分排序技术比较评价 水体环境中的残留农药

吴斌, 李义久, 倪亚明

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 介绍了环境比较评价中“部分排序”的概念, 并将其引入 14 种残留农药对水体环境的影响比较评价中, 评价的结果用 Hasse 图表示。和普遍排序相比, 部分排序技术不仅评价工具简单、评价结果简明直观, 而且它还通过确定对象之间的可比性和不可比性, 以及对评价参数进行定向, 使得对象之间的内组织关系得到准确而完整的表达。

关键词: 比较评价; 农药; 部分排序; Hasse 图

中图分类号: X820.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0267(2001)06-0413-04

Application of Partial Order in Comparative Evaluation of Residuary Pesticides in the Water Environment

WU Bin, LI Yi-Jiu, NI Ya-Ming

(State Key Laboratory Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092 China)

Abstract: In this paper, the concept of partial order is introduced for application in the comparative evaluation of effects of 14 pesticide residues on water environment, and an Hasse diagram, the schematic result of such comparative evaluation, is obtained. Compared to generalized order, the mathematical tool of partial order is very simple; what's more, through the determination of comparability and incomparability, and the orientation of evaluative parameters, the internal organization of the objects was clearly and perfectly exhibited.

Keywords: comparative evaluation; pesticide; partial order; Hasse diagram

几十年来, 农药在工业化和发展中国家的农业集约化中起到了重要作用。与此同时, 农药的使用在世界范围内也造成了重大的环境与健康的影响。它不仅表现为直接接触后引起的急性影响, 而且由于其施加过程中在土壤、水体中的残留, 更多的为不确定的长期或慢性影响。不同的残留农药对水体环境的影响取决于多种因素: 其物理化学性质, 如水中的溶解度、蒸气压、半衰期和累积效应等, 以及它的使用量和容纳的水体环境^[1]。一般地要对水体环境中的残留农药进行准确的影响比较评价, 必须综合各个相关因素(评价参数)以及它们在评价模型中的权重, 并根据评价价值进行排序^[2]。但通常这些评价模型中权值的确定受主观因素的影响, 因而也就难以进行客观、准确地

比较评价。本文介绍了一种新的环境影响比较评价的方法——部分排序技术, 并以水体环境中常见的 14 种残留农药为例, 应用其进行水体环境中残留农药的影响评价。其评价的数学工具简单, 评价结果简明直观、合理、可靠; 更重要的是, 部分排序技术充分考虑了所要评价的各个方面, 避免了在普遍排序过程中由于确定评价模型中的权值而带来的主观因素的影响。

1 “部分排序”的概念

1.1 比较评价和排序

一般对环境中的化学污染物进行比较评价的先决条件^[3]: 一是有一组需要评价的对象 P ; 二是有一组相应于评价的标准体系、可用来进行比较评价的参数信息。这样, 化学污染物对环境的影响进行排序就应包括以下两个主要步骤:

(1) 确定参数, 即对应于某一评价标准的信息

收稿日期: 2000-12-31

基金项目: 中科院“九五”重大项目

作者简介: 吴斌(1975—), 男, 同济大学环境工程专业 99 级博士研究生。

元。

应当注意,参数必须是可定向的,即评价参数必须用矢量来表征^[4]。例如,通常一种化学物的高累积效应比低累积效应更具危险性,因而参数“化学污染物在某一基体中的累积”是可定向的;而致死浓度值(LC)具有与它相反的方向:低的LC值表明化学污染物的毒性较大。用它乘以-1就得到与累积参数相同的方向。因此,根据这两个标准——累积效应和毒性,高的累积效应值和毒性参数($= -1 \cdot LC$)都代表着化学污染物可能对环境产生相当危险性的影响。

(2)多个参数组合成评价模型,进行排序。

评价模型通常用一个参数($P_i, i = 1, 2, \dots, n$)的集合函数来表示:

$$\Gamma = f(P_1, P_2, \dots, P_n) \quad (1)$$

Γ 为排序指数,根据 Γ 的大小就可以对环境中的化学污染物进行排序和比较评价。

函数 f 通常应用一些相对简单的数学结构,如 f 可以是一加权和;或者使用一些简单的权函数组合。应当说,除了线性假设之外,在这些权值的确定中都有很大一部分主观因素在内,因此应用这些集合函数常常推出误导性的结果或者隐藏了许多有价值的信息^[5]。

1.2 普遍排序

一般的排序过程可表示如下:

A 、 B 为对象组 P 中的两种化学污染物, $P(A)$ 、 $P(B)$ 分别是表征 A 和 B 的可评价的性质的数组。 $P_i(A)$ 表示 $P(A)$ 的第 i 个组分,即 A 的一特定参数的值。则 A 和 B 之间

$$\text{当且仅当 } P(A) \leq P(B) \text{ 时, } A \leq B \quad (2)$$

而对于实际上所选的评价参数的所有 P_i

$$\text{当且仅当 } P_i(A) \leq P_i(B) \text{ 时, } P(A) \leq P(B) \quad (3)$$

式(2)和(3)是排序技术的主要框架。式(3)中的针对“所有的 P_i ”,这个条件被称为“普遍性”,据此进行的排序称为“普遍排序”。

1.3 “部分排序”概念的引出

对于表1中的4种化学污染物,以其产量和毒性作为评价参数,进行普遍排序。表1中对毒性的文字表述可以转换为数值格式,即假定:毒性很大—2,有毒性—1,无毒性—0。从而这两个参数都是可以评价和定向的,大的数值都表示污染物具有较高的对环境产生危害的倾向。

则应用式(2)和式(3)就可以得出以下结果:

污染物3>污染物1, 污染物3>污染物2, 污

表1 4个假定的化学污染物及其评价参数——产量和毒性
(任意单位)

Table 1 Four fictitious chemicals (chemical 1, 2, 3, 4) and evaluative parameters——production and toxicity

项目	产量	毒性
污染物1	10	毒性很大
污染物2	100	有毒性
污染物3	200	毒性很大
污染物4	5	无毒性

物3>污染物4, 污染物2>污染物4, 污染物1>污染物4。

乍看起来,污染物2和污染物1之间没有可比性,因而也就没有任何关系。其实,这一不可比性非常重要,因为它表明存在着不同的对环境产生危害影响的模式:污染物2的主要危害在于其高的产量,而污染物1的主要危害则是由于其具有很强的毒性。这一情况可用符号“ \parallel ”来进行数学表达:

污染物2 \parallel 污染物1

一般地,如果 m 个对象之间相互比较,会有 $m(m-1)/2$ 个比较结果,但并非全部可比。如对表1中的污染物进行的全部比较中,就得到4个对象之间的5个可比性和1个不可比性。由此得出的一个结论是:全部的排序是不可能的。因而产生了“部分排序”的概念^[6]。

1.4 部分排序的图示——Hasse图

一般地,部分排序用图示表示,其规则较为统一^[7-9]:每一个对象以一小圆圈表示,圆圈内标上用以标识的缩略词。若对象 A 大于对象 B ,两圆圈之间以直线相连,且在几何平面上 A 要高于 B 。线和圆圈最终排列成一简明的图示,即部分排序的线图,又称为Hasse图^[7,10,11]。表1中讨论的例子,其Hasse图示见图1。

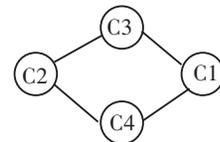


图1 由表1得出的排序关系(Hasse)图

(符号C1、C2、C3、C4分别代表污染物1、2、3、4)

Figure 1 Diagram of order relations according to Table 1

(The acronyms C1, C2, C3 and C4 stand for chemical 1, 2, 3, 4)

图1除提供了数值的细节外,还显示了4个化学污染物对环境影响的比较结果。首先,它表明这4种化学污染物对环境的影响处在三个不同的水平上。另外,评价结果为:①污染物3在两个评价性质(参数)

方面均最大,即对环境的危害最大;②污染物 2 和污染物 1 之间无法相互比较,其原因即为上述的对环境产生危害的两种不同模式;③对于两个评价参数,污染物 4 对环境的危害性影响最小。这个结果和由式(3)推出的普遍排序的结果相一致。

应当说,Hasse 图技术本身并不是进行数据分析的工具,它可以使评价结果图形化;或者说,比较评价的结果就是由评价参数组成的信息基础的图示。但同一些纯图示方法不同的是,Hasse 图技术更注重所要评价的方面:由于对象之间的可比性和不可比性,以及对评价参数定向的要求,对象的内组织关系就比数值信息的表达更为重要。例如,不可比性可以说明生态、环境系统可被影响的多个方面;而可比性则告诉我们,相对于所有的研究对象,这些对环境的不利影响被施加的程度。

2 水体环境中残留农药的影响比较评价

我们选取了 14 种农药,应用部分排序技术对它们进行水体环境影响的比较评价。为简便起见,每一种农药都用两个字母的缩略词表示,其名称和数据信息^[12]见表 2。以其 4 个特征性质作为评价参数:

T ——在土壤中降解的半衰期,d;

W ——在水中的溶解度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

表 2 14 种农药的名称、标识符和数据信息^[14]

Table 2 Names, acronyms and data of 14 pesticides (T : half - lives in day, W : aqueous solubility in $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, V : vapor pressure in mPa multiplied with -1 , U : use in $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$)

农药	标识符	T/d	$W/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	V/mPa	$U/\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$
Bentazone	B1	20	2 300 000	-0.2	95
Diclofopmethyl	D1	30	0.8	-0.47	52
Dimethoate	D2	7	39 800	-3.33	446
Dinocap	D3	5	4	-0.005 3	432
Diquat	D4	1 000	718 000	0	52
EPTC	E1	6	344	-4 533	90
Ethofumesate	E2	30	50	-0.65	50
Metamitron	M1	28	1.8	-13	226
Metham - Na	M2	7	963 000	-0.000 002 7	5 075
Methylparathion	M3	5	60	-2	212
Metolachlor	M4	90	530	-4.18	544
Parathion	P1	14	24	-5	257
Propanil	P2	1	200	-5.3	694
Thiocarbazil	T1	3	2.5	-93	97

注:由于要求对参数定向,蒸气压要乘以 -1 ;鉴于地下水和地表水为所研究的残留农药的受纳环境,高的蒸气压有利于该物质从水体中的去除,因而也就减少了其在水体中的含量(如果保护的对象为整个地球,那么蒸气压就要乘以 $+1$,因为在这种情况下,高的蒸气压就意味着该物质的全球性分布)。

V ——蒸气压,mPa;

U ——使用量, $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

利用 4 个评价参数对上述的 14 种农药进行全评价,即得到了一个完整的部分排序的 Hasse 图(图 2)。

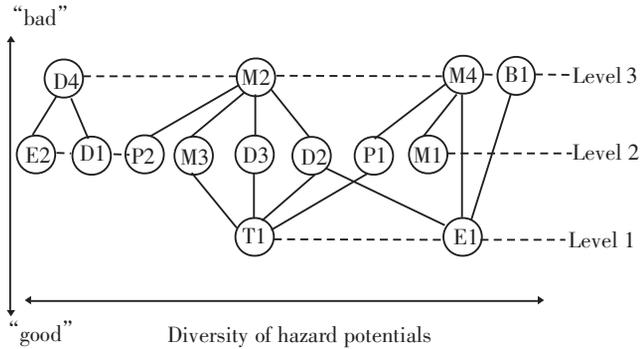


图 2 14 种农药(见表 2)对水体环境影响的 Hasse 图

Figure 2 Hasse diagram of 14 pesticides (see Table 2) according to their influence on water environment under the evaluative parameters persistence(T), aqueous solubility(W), vapor pressure(V), and use(U)

由图 2 可得到以下结论:

(1)在最高等级(级别 3)上 4 种农药:D4, M2, M4 和 B1(即 Diquat, Metham - Na, Metolachlor 和 Bentazone),在对水体环境的保护中,它们将是考虑的重点。

(2)有 3 种残留农药 D4, E2, D1(Diquat, Ethofumesate, Diclofopmethyl),同其它农药不同,它们对水体环境具有特定的影响。图 2 由两个层级组成,这 3 种农药即单独组成其中的一个层级。

(3)有 4 个“三成员链”,其成员的 4 个评价参数均同步上升。由式(2)和(3)知,只有当所有参数均同时增大时(其中一些参数也可能为常数),才有这种可能。因此,这些链中的农药对水体环境的影响可以很准确地进行排序。

(4)这 14 种残留农药样品的分散度相当高。这意味着有许多参数的构型。根据这些构型,对象互相之间不可比;而且在层级图中,该对象没有或很少有与之相连的更高等级。所研究的 14 种残留农药中的 4 种具有不同的参数构型,且只有低层次的可比较等级。即在这个有 14 种农药的组中,它们以 4 种不同的方式对水体环境产生影响。

(5)每一不可比性,如 $M3 \parallel D3$,意味着要通过操作集合函数(1)对 $M3$ 和 $D3$ 任意排序($D3 < M3$ 或 $M3 < D3$),这取决于函数的形式,而不能由数据推出。

3 结论

应用部分排序技术进行水体环境中 14 种残留农药的环境影响比较评价,其数学工具简单,评价结果简明直观、合理、可靠;更重要的是,部分排序(Hasse 图)技术充分考虑了所要评价的各个方面,避免了在普遍排序过程中由于确定评价模型中的权值而带来的主观因素的影响。通过确定对象之间的可比性和不可比性,以及对评价参数定向的要求,对象的内组织关系就得到全面而客观的表达。部分排序技术除应用于环境中化学物的影响比较评价研究外,还可用于诸如环境数据库的质量分析、废物排放点分析、生命周期评价(LCA)以及环境比较区域分析等方面。

参考文献:

- [1] 陆雍森. 环境评价[M]. 上海:同济大学出版社,1999.
- [2] Van Leeuwen C J, Hermens J L M. Risk Assessment of Chemicals: An Introduction[C]. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1995.
- [3] Brueggemann R, Schwaiger J, Negele R D. Applying Hasse diagram technique for the evaluation of toxicological fish tests [J]. *Chemosphere*, 1995, 30: 1 767 – 1 780.

(上接第 412 页)

产物 MDA 含量和组织自氧化速率均随苯噻草胺浓度升高而升高,表明高浓度的苯噻草胺对水稻幼苗的毒害作用是通过产生大量的活性氧所致。

(4) 水稻根和叶中解毒系统可能不同,在叶片中 CAT 酶对苯噻草胺的浓度变化比较敏感,而根中 SOD 和 POD 酶比较敏感。叶片中 SOD 与 MDA 含量呈显著正相关,提示了抗氧化酶清除活性氧自由基的作用滞后于活性氧自由基对膜脂过氧化的诱导作用。

参考文献:

- [1] 苏少泉. 稻田高活性杀稗剂苯噻草胺的开发和使用[J]. *农药*, 1999, **38**(3): 1 – 6.
- [2] 曾庆平,等. 植物的逆境应答与系统抗性诱导[J]. *生命的化学*, 1997, **17**(3): 31 – 33.
- [3] Salin M L, et al. Toxic oxygen species and protective systems of the chloroplast[J]. *Physiol Plant*, 1988, 72: 681 – 689.
- [4] 严重玲,等. Cd、Pb 胁迫对烟草叶片中活性氧清除系统的影响[J]. *生态学报*, 1997, **17**(5): 488 – 492.
- [5] 朱广廉,等. 植物生理学实验[M]. 北京:北京大学出版社,1990. 251 – 254.
- [6] 张志良,等. 植物生理学实验指导[M]. 北京:高教出版社,1990. 60 – 63.
- [7] 王爱国,等. 植物的超氧物自由基与羟胺反应的定量关系[J]. *植*

- [4] Halfon E, Reggiani M G. On ranking chemicals for environmental hazard [J]. *Environ Sci Technol*, 1986, 20: 1 173 – 1 179.
- [5] Newman A. Ranking pesticides by environmental impact[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 324 – 326.
- [6] Brueggemann R, Oberemm A, Steinberg C. Ranking of aquatic effect tests using Hasse diagrams[J]. *Toxicol Environ Chem*, 1997, 63: 125 – 139.
- [7] Klein J, Brueggemann R, Voigt K, Steinberg C. Advances in comparative analysis of adverse effects in aquatic ecosystems with emphasis on studies with hunic substances and on progress in mathematical analysis technique [J]. *Water Res*, 1995, 29: 2 261 – 2 268.
- [8] Davey B A, Priestley H A. Introduction to lattices and order [C]. Cambridge University Press: Cambridge, 1990. 1 – 24.
- [9] Brueggemann R, Halfon E. Comparative analysis of near – shore contaminated sites in Lake Ontario: ranking for environmental hazard[J]. *J Environ Sci Health*, 1997, **A32**(1): 277 – 292.
- [10] Brueggemann R, Halfon E. Theoretical base of the program “Hasse” [D]. GSF – Bericht: Muechen – Neuherberg, 1995.
- [11] Brueggemann R, Kaune A, Klein J, Zellner R. Anwendung der Hasse – Diagrammtechnik zur Bewertung oekologischer Schutzziele[J]. *UWSF – Z Umeltchem Oekotox*, 1996, 8: 89 – 96.
- [12] Halfon E, Glalassi S, Brueggemann R, Provini A. Selection of priority properties to assess environmental hazard of pesticides[J]. *Chemosphere*, 1996, 33: 1 543 – 1 562.

物生理学通讯, 1990, 6: 55 – 57.

- [8] 林植芳,等. 衰老叶片和叶绿体中 H₂O₂ 累积与膜脂过氧化的关系 [J]. *植物生理学报*, 1988, **14**(1): 16 – 22.
- [9] 李伯林,等. 燕麦叶片衰老与活性氧代谢的关系[J]. *植物生理学报*, 1989, **15**(1): 6 – 12.
- [10] 张承圭,等. 生物化学仪器分析与技术[M]. 北京:高等教育出版社, 1994. 96 – 97.
- [11] 邹国林,等. 一种 SOD 的测活方法[J]. *生物化学与生物物理进展*, 1986, 4: 71 – 73.
- [12] Siberstein L, et al. Comparative studies on xantharia parietina, a pollution – resistant lichen and ramaln duriae a sens species – Evaluation of possible air pollution – protection mechanism[J]. *Lichenologist*, 1996, 2: 367 – 383.
- [13] 徐镜波,等. 过氧化氢酶活性及活性抑制的紫外分光光度测定 [J]. *环境化学*, 1997, **16**(1): 73 – 76.
- [14] 陈文峻,等. 植物的滞绿突变[J]. *植物生理学通讯*, 1999, **35**(4): 321 – 324.
- [15] Jita Petra, et al. A comparison of biochemical response to oxidative and metal stress in seedling of barley, *Hordeum Vulgare* L[J]. *Environmental Pollution*, 1998, 101: 99 – 105.
- [16] Julia Koricheva, et al. Antioxidant responses to stimulated acid rain and heavy metal deposition in birch seedlings[J]. *Environmental Pollution*, 1997, **95**(2): 249 – 258.
- [17] 蒋明义. 植物生理学报, 1991, **17**(1): 80.