

应用 Hasse 图解法筛选优先污染物¹⁾

刘 存 韩 寒 周 雯 韩朔睽²⁾

(污染控制与资源化国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210093)

摘 要 本文着重分析了 Hasse 图解法的原理及指标选择等问题, 并根据南京北河口水源地枯水期定量检出的有机污染物, 利用自编的计算机应用程序, 初步尝试了通过 Hasse 图解法预测丰水期中最有可能被检测出的有机污染物。

关键词 Hasse 图, 优先污染物, 危害性排序。

如何从进入环境的大量污染物中筛选出重点监测的优先对象, 一直是环境保护领域的研究课题。从 70 年代起, 筛选工作主要依靠标量法——评分排序法。该法采用暴露势和毒性势两大类指标描述污染物对环境的危害, 通过对各项指标评价赋分, 加权并求和, 然后按所得的总分进行排序, 进而筛选出优先监控的污染物^[1]。在美国环保局 1997 年公布的化学品毒性评分排序法^[2]中已对各项指标、计算公式研究得非常细化了。评分排序法简单易行, 但是不同污染物某些指标间存在矛盾的情况在总分值上得不到反映, 或被忽略掩盖了。Halfon 和 Bruggemann 首先提出了基于图论中的 Hasse 图解法, 采用向量描述化合物的危害性, 以图形方式显示化合物危害性的相对大小以及它们之间的逻辑关系, 是另一种筛选优先污染物的方法^[3-5]。十多年来, Hasse 图解法的应用已成功地扩展到水体农药残留预测^[4]、生态系统比较^[6, 7]以及环境数据库评价^[8]等领域。

本文以化合物危害性排序为例, 对 Hasse 图解法作一初步介绍。

1 Hasse 图解法的原理

1.1 化合物危害性的向量表征

在应用 Hasse 图解法时, 化合物的危害性用向量表征。向量中的诸元素是化合物的各种表征暴露和毒性大小的理化指标与生物学指标的测量值, 如某化合物的危害性用向量 $[20, 0.8, 3.5]$ 表征, 该向量中的 3 个元素是 3 个不同指标的测量值。

1.2 Hasse 图的比较规则

化合物之间相对危害性的大小是通过一对一比较向量中相应元素的数值来确定的。以化合物 1 和化合物 2 为例, 比较其危害性有 4 种可能的结果: (1) 化合物 1 的每一元素都与化合物 2 的相应元素相等, 在 Hasse 图上化合物 1 和 2 的位置重合。(2) 化合物 1 的每一元素都大于或等于化合物 2 的相应元素, 在 Hasse 图上化合物 1 和 2 之间用带箭头的直线连接, 箭头的方向由 1 指向 2。(3) 化合物 2 的每一元素都大于或等于化合物 1 的相应元素, 在 Hasse 图上化合物 1 和 2 之间的连线方向由 2 指向 1。(4) 化合物 2 的

1) 江苏省环境保护厅环保科技项目 (项目编号: 2000—3)。2) 通讯联系人。

某个元素大于化合物 1 的相应元素, 而化合物 1 的另一元素又大于化合物 2 的相应元素, 表明指标间存在矛盾, 在 Hasse 图上化合物 1 和 2 之间没有连线。

1.3 Hasse 图的绘制和简化

在 Hasse 图上, 化合物用带数字编号的圆圈表示, 按以上规则排列在直线交错的网络中, 危害性最大的化合物置于图的顶部, 危害性最小的置于底部。在实现对化合物危害性排序的同时, 也将化合物之间因指标大小不能直接比较的矛盾——展现在图中。

在对多个化合物进行排序时, 初始的排序图往往需经过简化才能得到最终 Hasse 图。简化须遵循向量的可递性和以最少水平层数存放不可比化合物的原则^[3]。例如, 依次将甲苯、苯甲酸、联苯、二氯代联苯、五氯代联苯、六氯苯编号为 ①, ②, ③, ④, ⑤和⑥, 以文献 [3] 所列的 7 项有关生物积累和降解速率指标作为表征这 6 个化合物危害性的向量中的元素。根据比较规则, 须将每一化合物向量中的 7 个元素逐一与其它 5 个化合物的元素进行比较, 得到危害性的初始排序, 如图 1 所示。

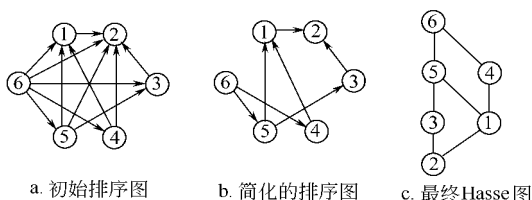


图 1 Hasse 图的简化过程

Fig. 1 The simplification of Hasse diagram

对图 1a 进行简化。由于化合物 ⑥和 ⑤、⑤和 ③之间已有连线, 根据向量的可递性, ⑥和 ③的连线显然多余, 将此线删去。以此类推, 得到图 1b。按照以最少水平层数存放不可比化合物的原则, 再对图 1b 进行调整, 得到危害性排序的最终 Hasse 图, 即图 1c。由于化合物均按危害性大的指向危害性小的方式排序, 故调整图形时, 按箭头指向下方的方向, 顺排化合物的位置, 这样在图 1c 中的箭头可略去。

从图 1c 可清楚看到: 化合物 ⑥与其余 5 个化合物均有直线相连, 并置于最上方, 故危害性最大; 置于最下方的化合物 ②危害性最小。根据化合物间连线显示的关系, 化合物 ⑤的危害性小于 ⑥, 而大于 ③, ①和 ②, 其余化合物间的关系依次类推。图 1c 既显示了 6 个化合物之间的可比关系, 又展现了不可比的矛盾: 置于同一水平层的 ⑤和 ④之间、以及 ③和 ①之间无直线相连; 置于不同水平层的化合物 ④和 ③无直线相连, 这些化合物之间危害性是不可比的。以上分析表明, 在 Hasse 图上, 水平层愈多, 可以相互比较的化合物愈多; 同一水平层上放置的化合物愈多, 不可比较的化合物就愈多。

2 指标的选择

比较化合物在图 1c 和图 2 中的排序, 可以发现采用 7 个指标与采用其中 5 个指标的排序结果基本一致, 只是原本在图 1c 中不可比的一对化合物 ③和 ①, 在图 2 中成了可比的一对。由此可知, 化合物在 Hasse 图上的排序与选用的指标有关, 在实际排序时可略去个别使大多数化合物都不能比较的指标, 或数值相同的指标, 以提高化合物间的可比性。还可以进一步通过分析矩阵 W , 判断指标的重要性并对它们进行取舍^[4]。

3 排序的两种方式

实现Hasse图解法排序可有两种不同形式^[4]: 一种是基于潜在危害最小化考虑, 一种是基于潜在危害最大化考虑. 为了便于说明, 在上述 7 项指标中选用 5 项指标作为向量的元素, 对 6 个化合物重新排序, 结果见图 2. 化合物 ④在图中显然可有 2 种排序位置: 图 2-a 的排序结果是基于潜在危害最小化考虑, 而图 2-b 的排序结果则是基于潜在危害最大化考虑. 无论采用哪一种排序方式, 每个化合物在图中的位置都是确定的, 所获得的 Hasse 图的结构也是唯一的. 但是, 这两种排序得到的 Hasse 图不一定会相同.

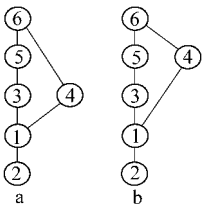


图 2 Hasse 图的 2 种排序方式

Fig. 2 Two ranking methods of Hasse diagram

4 原始数据、缺失数据和定性数据的处理

Hasse 图解法约定元素的数值愈小, 其相对毒害愈低. 不符合约定的指标数据需要进行转化, 一般可采用取倒数或取负数的方法来保证与约定的一致. 对于缺失数据可用合适的定量结构-活性相关 (QSAR) 模型预测. 而对无法预测的缺失数据, 可取中间值^[9], 这基本不改变 Hasse 图的总体结构. 对于一些无法直接利用的数据, 如同类指标存在不同的表现形式、用符号表示的定性数据等可尝试用量化方法解决^[9].

5 实践与应用

Hasse图解法除用于筛选优先污染物外, 在环境监测中还可用于其它目的. 例如, Halfon 等人根据农药在土壤中滞留、淋溶、挥发等性质选择指标, 利用 Hasse 图解法对意大利使用的 50 种农药进行排序, 预测其中 16 种农药最有可能残留在水体中^[4]. 对照在意大利波河的实际监测结果, 预测准确率达 87.5%. 我们根据 Hasse 图解法原理, 编制了具有两种排序方式的程序, 经验证, 所获得的 Hasse 图与文献 [4] 所示 50 种农药的排序图完全相同, 见图 3.

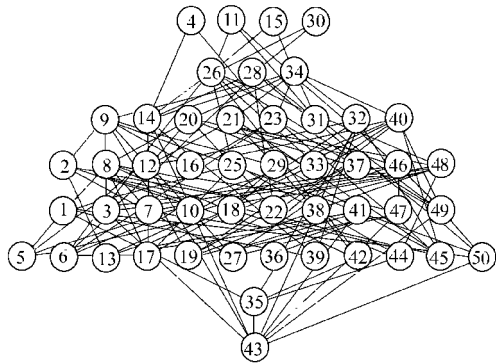


图 3 50 种农药的 Hasse 图

Fig. 3 Hasse diagram of 50 pesticides

在此基础上, 我们以南京北河口水源地枯水期定量检出的 56 个有机污染物的水溶解度、蒸气压和正辛醇/水分配系数为指标(对正辛醇/水分配系数进行了浓度加权处理), 初步尝试通过 Hasse 图解法预测丰水期最有可能检测出的有机污染物. 由于水样中的有机污染物是经吹扫捕集进入气相色谱/质谱联用仪分析的, 故水溶解度愈小, 蒸气压和正辛醇/水分配系数愈大的有机物应愈有可能被检出, 并排在 Hasse 图的上方.

排序结果与丰水期实际检测的结果相比较, 最上层所排列的 23 个化合物中有 12 个被检出.

6 结论

Hasse 图解法最大的优点在于直观地表示出了各种化合物相对危害性的大小, 最大限度地展示不同指标之间的矛盾, 使得危害性最高和最低的化合物处于最显著的位置, 便于作出重点监测的决策. Hasse 图解法与评分排序法结合起来, 相互取长补短, 可使优先污染物的筛选研究更进一步.

参 考 文 献

- [1] Bjorn G Hansen, Anniek G van Haelst, Kees van Leeuwen et al., Priority Setting for Existing Chemicals: European Union Risk Ranking Method. *Environ. Toxicology & Chemistry*, 1999, **18** (4): 772—779
- [2] Mary B Swanson, Gary A Davis, Lori E Kincaid et al., A Screening Method for Ranking and Scoring Chemicals by Potential Human Health and Environment Impact. *Environ. Toxicology & Chemistry*, 1997, **16** (2): 372—383
- [3] Efraim Halfon, Reggiani M G, On Ranking Chemicals for Environmental Hazard. *Environ. Sci. Technol.*, 1986, **20** 1173—1179
- [4] Efraim Halfon, Galassi S, Bruggemann R et al., Selection of Priority Properties to Assess Environment Hazard of Pesticides. *Chemosphere*, 1996, **33** (8): 1543—1562
- [5] Efraim Halfon, Comparison of an Index Function and a Vectorial Approach Method for Ranking Waste Disposal Sites. *Environ. Sci. Technol.*, 1989, **23** (5): 600—609
- [6] Bruggemann R, Munzer B, Halfon E, An Algebraic/ Graphical Tool to Compare Ecosystems with Respect to Their Pollution, The German River “ELBE” as an Example. *Chemosphere*, 1994, **28** (5): 863—872
- [7] Pudenz S et al., An Algebraic/ Graphical Tool to Compare Ecosystems with Respect to Their Pollution V: Cluster Analysis and Hasse Diagrams. *Chemosphere*, 2000, **40** 1373—1382
- [8] Bruggemann R, Voigt K, An Evaluation of Online Database by Methods of Lattice Theory. *Chemosphere*, 1995, **31** (7): 3585—3594
- [9] Friedrichs M, Franze O, Salski A, Fuzzy Clustering of Existing Chemicals According to Their Ecotoxicological Properties. *Ecological Modelling*, 1996, **85** 27—40

APPLYING HASSE DIAGRAMS TO SELECT PRIORITY POLLUTANTS

LIU Cun HAN Han ZHOU Wen HAN Shuo-kui

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210093)

ABSTRACT

This paper mainly studied and discussed the principles and criteria selection of Hasse diagrams. With the computer program designed by ourselves, the chemicals which could occur most possibly in the Beihekou drinking water source in wet season were predicted by Hasse diagrams.

Keywords: Hasse diagrams, priority pollutants, ranking for hazard.