

DOI:10.7524/AJE.1673-5897.20180606001

任幸, 于洋, 郑玉婷, 等. 基于风险的 Football 组合法在筛选农用地优先控制酞酸酯类污染物的应用[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(2): 195-205

Ren X, Yu Y, Zheng Y T, et al. Risk-based Football combination method for screening priority control phthalates in agricultural land [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(2): 195-205 (in Chinese)

基于风险的 Football 组合法在筛选农用地优先控制酞酸酯类污染物的应用

任幸^{1,2}, 于洋^{1,*}, 郑玉婷¹, 李仓敏¹, 朱晓晶¹, 林军¹, 纪明山²

1. 生态环境部固体废物与化学品管理技术中心, 北京 100029

2. 沈阳农业大学, 沈阳 110866

收稿日期: 2018-06-06 录用日期: 2018-09-13

摘要: 为探索建立农用地优先管控酞酸酯类有毒有害化学物质的筛选方法, 基于 Football 组合法开展了相关研究。结果表明, 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)和邻苯二甲酸二乙酯(DEP)等5种酞酸酯类内源污染物潜在风险较高, 将筛选结果与国内外管控化学物质名单进行比较分析, 表明 Football 组合法可用于筛选农用地优先控制酞酸酯类有毒有害物质。

关键词: 酞酸酯; 风险评估; Football 组合法

文章编号: 1673-5897(2019)2-195-11 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Risk-based Football Combination Method for Screening Priority Control Phthalates in Agricultural Land

Ren Xing^{1,2}, Yu Yang^{1,*}, Zheng Yuting¹, Li Cangmin¹, Zhu Xiaojing¹, Lin Jun¹, Ji Mingshan²

1. Technical Center of Solid Waste and Chemicals Management, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100029, China

2. Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China

Received 6 June 2018 accepted 13 September 2018

Abstract: In order to explore the establishment of a priority method for the control of phytate-like, toxic and hazardous chemicals in agricultural land, a screening study was carried out on the precedent-controlled phthalate esters in agricultural land with the Football combination method. The results show that five kinds of phthalate endogenous pollutants including dibutyl phthalate (DBP), di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), diisobutyl phthalate (DIBP), benzylbutyl phthalate (BBP) and diethyl phthalate (DEP) have high potential risk. The screening results indicate that the Football combination method can be used to screen the precedent-controlled phthalate esters in the agricultural land through comparing with the list of domestic and international controlled chemical substances.

Keywords: phthalate ester; risk assessment; Football combination method

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFD0800701)

作者简介: 任幸(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为化学品风险评估和计算毒理学, E-mail: renxing@mepscc.cn

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: yuyang@mepscc.cn

随着我国人口数量不断增多,粮食需求量也相应的增加,因过度施肥、滥用农药等掠夺式农药生产方式造成农用地环境质量下降,农用地污染面积急剧扩大,在农用地中富集了大量的有毒有害物质,产生了严重的农用地面源污染。据2010年国家三部委联合发布的第一次全国污染源普查公报,农业生产排放的污染物已经远超过工业和生活源,成为污染源之首。

目前我国农用地内源污染物主要包括农药、抗生素、激素、酞酸酯和病原微生物等物质,其中农用地内源污染物酞酸酯主要来自农膜的大量使用。截止到2014年,全国农用塑料薄膜使用量已经超过258万吨^[1],且有继续增长的趋势,农用塑料薄膜制作过程中添加40%~60%的酞酸酯类物质作为塑化剂^[2],以提高地膜的性能,但酞酸酯与塑料基质之间仅靠氢键和范德华力相结合,农膜中的酞酸酯类塑化剂在光照和高温条件下很容易从农膜中游离出进入农用地中,对农用地形成持久性污染^[3]。Du等^[4]的研究表明土壤中酞酸酯污染暴露将会损伤土壤中蚯蚓的细胞DNA。尹睿等^[5]的研究表明,游离到土壤中酞酸酯大部分被土壤颗粒吸附,严重影响作物根系吸收土壤中的营养物质,作物通过生长代谢,会将土壤中的酞酸酯类化学物质转运到作物的根、茎叶和果实,作物体内酞酸酯类化学物质浓度会增加,作物的品质明显下降。目前国外对于酞酸酯类化学物质对人体健康危害研究较多,Wormuth等^[6]的研究表明人体对于酞酸酯类化学物质的最主要暴露途径是通过受污染的食物,Yan等^[7]研究发现邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)具有生殖毒性和内分泌干扰性,Caldwell^[8]研究发现DEHP及其代谢产物具有潜在的基因毒性和致癌性。Whang-suk等^[9]的研究表明邻苯二甲酸二丁酯(DBP)具有内分泌干扰特性,可能对人体健康造成严重威胁。

优先控制酞酸酯类有毒有害物质的筛选是农用地环境管理的关键。国外对有毒有害污染物筛选方法的研究较早,欧盟基于风险理论建立了“综合监测和模型的优先集设置方法COMMPS”动态评估工具^[10],该方法是综合评分法的一种,可用于有毒有害化学物质风险评估,欧盟委员运用COMMPS方法筛选出32种(类)化学物质的水环境优先污染物名单。澳大利亚的国家污染物清单(The National Pollutant Inventory, NPI)技术咨询小组(TAP)利用综合评分方法对420多种化学物质进行了评分和排序,依据管理需求,最终筛选出93种物质列入了国家污

染物名录^[11]。李成东等^[12]利用Copeland计分排序法开展了61种环境优先污染物的生态危害评价,许秋瑾等^[13]采用综合评分法对农村饮用水中的59种污染物进行打分排序,最终确定了9种需要优先管控的污染物质,杨雪梅^[14]在因子分析法、Copeland法和基于熵权的Topsis综合评价排序的基础上利用Football法构建了新化学物质生态危害评价排序模型。

目前国内学者尚未开展农用地优先管控酞酸酯类有毒有害物质筛选方法的研究,现有的筛选方法中综合评分法需要人为设置权重和指标分类等级,从而确定污染物评价指标对风险评估结果的贡献度,即污染物评价指标的重要程度,主要从主观方面对污染物进行评价。Copeland法避免了人为设置权重和指标分类等级,降低了人为主观因素的影响程度,却忽略了评价指标在污染物风险评估过程中的重要程度,主要从客观方面进行评价。Football法虽然可以进一步区分“优”和“劣”的程度,但和Copeland法原则上相同,都是遵循少数服从多数的原则,也是从客观方面进行评价。本文则借鉴综合评分法、Copeland法和Football法构建一种Football组合评价法,针对农用地内源酞酸酯类污染物开展暴露评估和危害识别,以期为农用地优先控制酞酸酯类有毒有害污染物筛选提供参考。

1 研究方法 (Research methods)

1.1 指标及数据的选择

目前我国尚未发布农用地中酞酸酯类污染物清单。采用文献调研法,结合生态环境部化学品生产使用调查数据,确定将邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯等15种酞酸酯类化学物质列入农用地优先管控酞酸酯类污染物初筛名单^[15-18]。

在危害指标筛选方面,农用地酞酸酯类污染物可能会对人体健康和生态环境带来潜在危害。在人体健康方面,酞酸酯类污染物造成的污染具有潜伏性,可能被作物吸收,并通过膳食暴露途径进入人体,短时间内可能无法发现其人体健康危害,但长时间积累,随着积累量的增加便会出现危害特征,因此将致癌性、致突变性、生殖毒性、特异性靶器官一次接触毒性、特异性靶器官反复接触毒性作为健康危害指标。在生态环境危害方面,由于土壤中存在的酞酸酯类污染物可能通过地表径流对周边水生态环境造成危害,因此将水生生物急慢性毒性作为生态环境危害筛选指标。在污染物环境归趋特征方面,

选择土壤降解性和生物蓄积性作为筛选指标。

在暴露指标筛选方面,由于我国长期缺乏农用地酞酸酯类污染物监测数据,参考发达国家经验,即有生产使用就有暴露的可能性,因此将酞酸酯类污染物生产使用企业数量、涉及生产使用省份数量、生产使用量作为主要暴露筛查指标。

污染物的危害信息来自国际权威数据库,主要参考了美国 HSDB(Hazardous Substance Data Bank)数据库^[19]和国际经济合作和发展组织 eChemPortal 数据库^[20],致癌性数据参考了国际癌症机构的分类结果^[21],部分污染物环境归趋数据由 EPI Suite 等国际权威计算毒理学模型预测得到^[22-23]。暴露信息来自生态环境部化学品生产使用调查数据。

1.2 赋分标准

参考澳大利亚有毒有害污染物筛选方法^[24],在

污染物危害赋分方面,根据污染物危害程度不同,按照从高到低进行分级赋分,由于本文选取的不同的评价指标类别不同,无法使用统一量纲进行定量分析。因此本研究对采用文献调研法和检索 HSDB 数据库、eChemPortal 数据库获得的持久性、生物蓄积性数据按照《持久性、生物累积性和毒性物质及高持久性和高生物累积性物质的判定方法》(GB/T 24782—2009)进行分级量化赋分,致癌性数据按照国际癌症研究机构(IARC)分类标准进行分级量化赋分,其他危害指标数据按照我国《化学品分类和标签规范》(GB 30000)系列标准进行分级量化赋分,具体赋分标准见表1。

在污染物暴露赋分方面,根据污染物潜在暴露程度不同,按照从高到低进行分级赋分,具体赋分标准见表2。

表1 酞酸酯类化学物质危害指标分级赋分表

Table 1 Graded score table of phthalate ester chemical hazard indicators

筛选指标 Screening index	指标分级 Index classification		分值 Score
	分级依据 Grading basis	分级 Grading	
持久性 Persistence	《持久性、生物累积性和毒性物质及高持久性和高生物累积性物质的判定方法》(GB/T 24782—2009) Decision Method of Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances and Very Persistent and Very Bioaccumulative Substances (GB/T 24782-2009)	土壤降解半衰期>180 d Soil degradation half-life>180 d	3
		土壤降解半衰期>120 d Soil degradation half-life>120 d	2
		土壤降解半衰期≤120d Soil degradation half-life≤120 d	1
生物蓄积性 Bioaccumulation	《持久性、生物累积性和毒性物质及高持久性和高生物累积性物质的判定方法》(GB/T 24782—2009) Decision Method of Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances and Very Persistent and Very Bioaccumulative Substances (GB/T 24782-2009)	BCF>5 000	3
		BCF>2 000	2
		BCF≤2 000	1
危害水生环境(长期) Harm the aquatic environment (long-time)	《化学品分类和标签规范》(GB 30000.28—2013) 第28部分:对水生环境的危害 Rules for Classification and Labelling of Chemicals (GB 30000.28-2013) Part 28: Hazardous to aquatic environment	第1类 Class 1	3
		第2类 Class 2	2
		第3类 Class 3	1
		第4类 Class 4	0
		无分类 No classification	0
危害水生环境(急性) Harm the aquatic environment (acute)	《化学品分类和标签规范》(GB 30000.28—2013) 第28部分:对水生环境的危害 Rules for Classification and Labelling of Chemicals (GB 30000.28-2013) Part 28: Hazardous to aquatic environment	第1类 Class 1	3
		第2类 Class 2	2
		第3类 Class 3	1
		无分类 No classification	0
		1类 Class 1	3
致癌性 Carcinogenicity	国际癌症研究机构(IARC)分类标准 ^[25] International Agency for Research on Cancer Classification Standard ^[25]	2A类 Class 2A	2
		2B类 Class 2B	2
		3类 Class 3	1
		4类 Class 4	0
		无分类 No classification	0

续表1

筛选指标 Screening index	指标分级 Index classification		分值 Score
	分级依据 Grading basis	分级 Grading	
生殖细胞致突变性 Germ cell mutagenicity	《化学品分类和标签规范》(GB 30000.22—2013) 第22部分:生殖细胞致突变性 Rules for Classification and Labelling of Chemicals (GB 30000.22-2013) Part 22: Germ cell mutagenicity	第1A类 Class 1A	3
		第1B类 Class 1B	2
		第2类 Class 2	1
		无分类 No classification	0
生殖毒性 Reproductive toxicity	《化学品分类和标签规范》(GB 30000.24—2013) 第24部分:生殖毒性 Rules for Classification and Labelling of Chemicals (GB 30000.24-2013) Part 24: Reproductive toxicity	第1A类 Class 1A	3
		第1B类 Class 1B	2
		第2类 Class 2	1
		无分类 No classification	0
特异性靶器官毒性 (一次接触) Specific target organ toxicity (Single exposure)	《化学品分类和标签规范》(GB 30000.25—2013) 第25部分:特异性靶器官毒性一次接触 Rules for Classification and Labelling of Chemicals (GB 30000.25-2013) Part 25: Specific target organ toxicity-Single exposure	第1类 Class 1	3
		第2类 Class 2	2
		第3类 Class 3	1
		无分类 No classification	0
特异性靶器官毒 (反复接触) Specific target organ toxicity (Repeated exposure)	《化学品分类和标签规范》(GB 30000.26—2013) 第26部分:特异性靶器官毒性反复接触 Rules for Classification and Labelling of Chemicals (GB 30000.26-2013) Part 26: Specific target organ toxicity- Repeated exposure	第1类 Class 1	3
		第2类 Class 2	1
		无分类 No classification	0
		无分类 No classification	0

表2 酞酸酯类化学物质暴露危害指标分级赋分表

Table 2 Graded score table of phthalate ester chemical exposure hazard indicators

筛选指标 Screening index	指标分级 Index classification		分值 Score
	分级依据 Grading basis	分级 Grading	
生产使用企业数量 The number of enterprises producing and using phthalate ester chemicals	—	≥100	5
		<100	4
		<75	3
		<50	2
		<25	1
生产使用涉及省份数量 The number of provinces producing and using phthalate ester chemicals	—	<1	0
		≥20	5
		<20	4
		<15	3
		<10	2
生产量/(t·y ⁻¹) Production volume/(t·y ⁻¹)	《新化学物质危害评估导则》(HJ/T 154—2004) The Guidelines for the Hazard Evaluation of New Chemical Substances (HJ/T 154-2004)	<5	1
		<1	0
		≥10 000	5
		<10 000	4
		<1 000	3
使用量/(t·y ⁻¹) Usage volume/(t·y ⁻¹)	《新化学物质危害评估导则》(HJ/T 154—2004) The Guidelines for the Hazard Evaluation of New Chemical Substances (HJ/T 154-2004)	<100	2
		<10	1
		<1	0
		≥10 000	5
		<10 000	4
		<1 000	3
		<100	2
		<10	1
		<1	0
		<1	0

1.3 筛选方法

本文通过 Football 组合法开展农用地中优先控制酞酸酯类有毒有害物质筛选, Football 组合法是将综合评分法和 Copeland 法的排序结果利用 Football 法进行统一整合排序, 确定农用地中酞酸酯类污染物的潜在风险排列顺序。

Football 法是采用“少数服从多数”的原则, 对所有评价指标进行逐一比较, 从而明确评价对象“优”、“次优”、“等同”、“次劣”、“劣”的程度^[26-28]。

Football 法的具体计算方法如式(1)所示:

$$f_{ij} = \begin{cases} \lfloor \frac{n+1}{2} \rfloor & \text{count}\{R_{ij} | R_{ij} < R_{ij}, j=1, 2, 3, \dots, n\} = n \\ \lfloor \frac{n-1}{2} \rfloor & \text{count}\{R_{ij} | R_{ij} < R_{ij}, j=1, 2, 3, \dots, n\} = n-1 \\ \dots & \dots \\ 2 & \text{count}\{R_{ij} | R_{ij} < R_{ij}, j=1, 2, 3, \dots, n\} = [n/2]+2 \\ 1 & \text{count}\{R_{ij} | R_{ij} < R_{ij}, j=1, 2, 3, \dots, n\} = [n/2]+1 \\ 0 & \text{count}\{R_{ij} | R_{ij} < R_{ij}, j=1, 2, 3, \dots, n\} = n/2 \\ -1 & \text{count}\{R_{ij} | R_{ij} < R_{ij}, j=1, 2, 3, \dots, n\} = [n/2] \\ -2 & \text{count}\{R_{ij} | R_{ij} < R_{ij}, j=1, 2, 3, \dots, n\} = [n/2]-1 \\ \dots & \dots \\ \lfloor \frac{n-1}{2} \rfloor & \text{count}\{R_{ij} | R_{ij} < R_{ij}, j=1, 2, 3, \dots, n\} = 1 \\ \lfloor \frac{n+1}{2} \rfloor & \text{count}\{R_{ij} | R_{ij} < R_{ij}, j=1, 2, 3, \dots, n\} = 0 \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中设有 m 个化学物质($X_1, X_2, X_3, \dots, X_m$), n 种评价方法, 第 j 种评价方法对 i 个评价对象的排序结果为 $R_{ij}, i=1, 2, 3, \dots, m, j=1, 2, 3, \dots, n$, 其中 1 为最优, 2 为次优, 依次排序, 无并列排序, count 为计数函数, $[]$ 为取整函数, 最后以 $f_i = \sum_{j=1}^n f_{ij}$ 为化学物质的评价最终得分, 根据 f_i 的大小对 X_i 进行重新排序, 最终排序结果就是 Football 组合法评价结果。

本文以通过文献调研获得的 15 种农用地酞酸酯类有毒有害物质作为评价对象, 因此 m 值为 15; 通过比较国内外有毒有害化学物质的筛选方法^[10-14], 发

现综合评分法和 Copeland 法是目前筛选有毒有害化学物质的主要方法, 本研究则选择综合评分法和 Copeland 法对酞酸酯类有毒有害物质进行筛选, 即构建了基于综合评分法和 Copeland 法的筛选结果 Football 再评价组合法, 因此 n 值为 2。

1.3.1 Football 组合法中的综合评分法

综合评分法是采用对筛选指标按照不同评价标准进行分级赋分, 然后通过基本评分公式计算, 最终获得每个物质的综合风险分值, 通过风险分值大小排序确定优先控制物质。对于评分公式采用公认的风险模式 $Risk = Hazard \times Exposure$, 具体的综合评分法风险评估分值计算公式如(2)所示^[24]:

$$\text{综合风险值} = EXS \times (EHS + HHS) \quad (2)$$

式(2)中: EXS 为环境暴露分值; EHS 为环境危害分值; HHS 为人体健康危害分值。

环境暴露分值计算公式如式(3)所示:

$$EXS = \frac{PU + PUP + P + U}{4} \quad (3)$$

式(3)中: PU 为生产使用企业数量分值; PUP 为生产使用企业涉及省份数量分值; P 为生产量分值; U 为使用量分值。

环境危害分值计算公式如式(4)所示:

$$EHS = \frac{\frac{T_{慢} + P + B}{3} + T_{急}}{2} \quad (4)$$

式(4)中: $T_{慢}$ 为水生环境长期毒性分值; P 为持久性分值; B 为生物蓄积性分值; $T_{急}$ 为水生环境急性毒性分值。

人体健康危害分值计算公式如式(5)所示:

$$HHS = \frac{C + M + R + \frac{SSE + SRE}{2}}{4} \quad (5)$$

式(5)中: C 为致癌性分值; M 为致突变性分值; R 为生殖毒性分值; SSE 为特异性靶器官一次接触毒性; SRE 为特异性靶器官反复接触毒性。

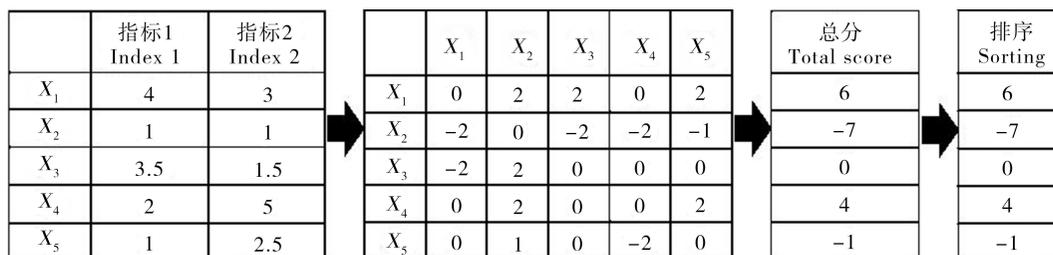


图 1 Copeland 法示意图

Fig. 1 Copeland method schematic diagram

1.3.2 Football 组合法中 Copeland 法

Copeland 法是一种简单的非参数计分排序方法,即“少数服从多数”,是数学在社会学上的重要应用。详细规则如下:设有 m 种评价对象($X_1, X_2, X_3, \dots, X_m$), n 个评价指标,且指标 n 的数值大小与评价对象的危害成正相关关系,对每一种评价对象的指标值分别与同一指标下其他评价对象指标值相比较,指标值大者计+1分,指标值相等计0分,指标值小者计-1分,最后以比对完的指标值的和进行排序,以图1进行举例说明^[29]。

本文以文献调研的15种农用地酞酸酯类有毒有害物质为评价对象,因此 m 值为15;对环境暴露、环境危害、人体健康危害共13个指标进行评价,因此 n 值为13。

2 结果与分析 (Results and analysis)

2.1 综合评分法筛选结果

以15种农用地酞酸酯类有毒有害物质为评价对象,采用基于风险的综合评分法进行赋分求和,确定了优先排序,具体排序结果见表3。

表3 综合评分法评价排序汇总表

Table 3 Evaluation sort summary table of comprehensive scoring method

CAS号 CAS Number	化学名称 Chemical name	简称 Abbreviation	环境危害分值 Environmental hazard score	人体健康危害分值 Human health hazard score	暴露分值 Exposure score	总分 Total score	排序 Sorting
131-11-3	邻苯二甲酸二甲酯 Dimethyl phthalate	DMP	0.833	0.125	3	2.875	7
84-66-2	邻苯二甲酸二乙酯 Diethyl phthalate	DEP	1.333	0.125	2.25	3.281	5
131-16-8	邻苯二甲酸二丙酯 Dipropyl phthalate	DPRP	0.333	0	0	0	10
84-74-2	邻苯二甲酸二丁酯 Di-n-butyl phthalate	DBP	1.833	0.75	4.75	12.271	1
84-69-5	邻苯二甲酸二异丁酯 Di-iso-butyl phthalate	DIBP	2.333	0.625	3	8.875	3
131-18-0	邻苯二甲酸二戊酯 Di-n-pentyl phthalate	DPP	0.333	0	0	0	10
84-75-3	邻苯二甲酸二己酯 Dihexyl phthalate	DHP	0.333	0.5	0	0	10
84-61-7	邻苯二甲酸二环己酯 Dicyclohexyl phthalate	DCHP	0.667	0.25	0	0	10
117-81-7	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	2.333	1.25	3.25	11.646	2
117-84-0	邻苯二甲酸二正辛酯 Di-n-octyl phthalate	DOP	0.333	0.375	4.5	3.188	6
27554-26-3	邻苯二甲酸二异辛酯 Di-iso-octyl phthalate	DIOP	0.333	0	1.25	0.417	9
84-76-4	邻苯二甲酸二壬酯 Di-n-nonyl phthalate	DNP	0.333	0	2.75	0.917	8
28553-12-0	邻苯二甲酸二异壬酯 Di-iso-nonyl phthalate	DINP	0.333	0	0	0	10
26761-40-0	邻苯二甲酸二异癸酯 Di-iso-decyl phthalate	DIDP	0.500	0	0	0	10
85-68-7	邻苯二甲酸丁基苯基酯 Benzylbutyl phthalate	BBP	2.333	1.25	1.25	4.479	4

由表 3 可知邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯和邻苯二甲酸二乙酯对环境和人体健康风险较高,通过比较邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的环境暴露分值、环境危害分值和人体健康危害分值发现,邻苯二甲酸二丁酯的环境危害分值和人体健康危害分值均低于邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯相对应的分值,但由于邻苯二甲酸二丁酯环境暴露分值大于邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯环境暴露分值,最终邻苯二甲酸二丁酯综合风险值高于邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯综合风险值,由此可见酞酸酯类污染物的潜在风险大小由暴露和危害两方面共同决定。

2.2 Copeland 方法筛选结果

以 15 种农用地酞酸酯类有毒有害物质为评价对象,采用 Copeland 法进行等权重筛选,确定了优先排序,具体排序结果见表 4。

由表 4 可知邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二异丁酯和邻苯二甲酸丁基苄基酯对环境和人体健康风险较高,但这 5 种物质与通过综合评分法筛选的前 5 种物质仅有 4 种物质相同,排序也不同,这导致使用 2 种方法筛选的最后结果无法统一,因此将通过 Football 组合法对综合评分法和 Copeland 法的结果进行再评价,确定农用地中酞酸酯类污染物最终风险高低。

表 4 Copeland 法评价排序汇总表

Table 4 Evaluation sort summary table of Copeland method

CAS 号 CAS Number	化学名称 Chemical name	简称 Abbreviation	总分 Total score	排序 Sorting
131-11-3	邻苯二甲酸二甲酯 Dimethyl phthalate	DMP	8	6
84-66-2	邻苯二甲酸二乙酯 Diethyl phthalate	DEP	-3	7
131-16-8	邻苯二甲酸二丙酯 Dipropyl phthalate	DPRP	-73	14
84-74-2	邻苯二甲酸二丁酯 Di-n-butyl phthalate	DBP	73	2
84-69-5	邻苯二甲酸二异丁酯 Di-iso-butyl phthalate	DIBP	71	3
131-18-0	邻苯二甲酸二戊酯 Di-n-pentyl phthalate	DPP	-80	15
84-75-3	邻苯二甲酸二己酯 Dihexyl phthalate	DHP	-51	10
84-61-7	邻苯二甲酸二环己酯 Dicyclohexyl phthalate	DCHP	-28	11
117-81-7	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	111	1
117-84-0	邻苯二甲酸二正辛酯 Di-n-octyl phthalate	DOP	71	3
27554-26-3	邻苯二甲酸二异辛酯 Di-iso-octyl phthalate	DIOP	-18	8
84-76-4	邻苯二甲酸二壬酯 Di-n-nonyl phthalate	DNP	-18	8
28553-12-0	邻苯二甲酸二异壬酯 Di-iso-nonyl phthalate	DINP	-54	12
26761-40-0	邻苯二甲酸二异癸酯 Di-iso-decyl phthalate	DIDP	-56	13
85-68-7	邻苯二甲酸丁基苄基酯 Benzylbutyl phthalate	BBP	59	5

2.3 Football 组合法筛选结果

以15种农用地酞酸酯类有毒有害物质为评价对象,采用Football组合法对综合评分法和Copeland法筛选结果进行再评价,从而确定风险高低排序,具体排序结果见表5。

由表5可知通过综合评分法和Copeland法对15种酞酸酯类污染物进行的风险评价结果均有并列项,其中15种污染物中共有8种污染物排序结果相同,但前5种污染物的排序结果并不完全一致,因此通过Football组合法再评价确定了15种酞酸酯

类污染物的最终排序,并对污染物的风险“高”和“低”的程度进一步区分,更好地规避了同时使用这2种评价方法结果不统一的弊端。同时对综合评分法、Copeland法和Football组合法的结果进行相关性分析,分析结果见表6。

由表6可知,Football组合法评价结果与综合评分法和Copeland法评价排序结果相关系数分别可达到0.949342和0.984654,更好将综合评分法和Copeland法的结果整合在一起,使得最终筛选结果更具有说服力。

表5 Football组合法评价排序汇总表

Table 5 Evaluation sort summary table of Football combination method

CAS号 CAS Number	化学名称 Chemical name	简称 Abbreviation	J1	J2	Football组合法 Football combination method
131-11-3	邻苯二甲酸二甲酯 Dimethyl phthalate	DMP	7	6	7
84-66-2	邻苯二甲酸二乙酯 Diethyl phthalate	DEP	5	7	5
131-16-8	邻苯二甲酸二丙酯 Dipropyl phthalate	DPRP	10	14	10
84-74-2	邻苯二甲酸二丁酯 Di-n-butyl phthalate	DBP	1	2	1
84-69-5	邻苯二甲酸二异丁酯 Di-iso-butyl phthalate	DIBP	3	3	3
131-18-0	邻苯二甲酸二戊酯 Di-n-pentyl phthalate	DPP	10	15	10
84-75-3	邻苯二甲酸二己酯 Dihexyl phthalate	DHP	10	10	10
84-61-7	邻苯二甲酸二环己酯 Dicyclohexyl phthalate	DCHP	10	11	10
117-81-7	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	2	1	2
117-84-0	邻苯二甲酸二辛酯 Di-n-octyl phthalate	DOP	6	3	6
27554-26-3	邻苯二甲酸二异辛酯 Di-iso-octyl phthalate	DIOP	9	8	9
84-76-4	邻苯二甲酸二壬酯 Di-n-nonyl phthalate	DNP	8	8	8
28553-12-0	邻苯二甲酸二异壬酯 Di-iso-nonyl phthalate	DINP	10	12	10
26761-40-0	邻苯二甲酸二异癸酯 Di-iso-decyl phthalate	DIDP	10	13	10
85-68-7	邻苯二甲酸丁基苯基酯 Benzylbutyl phthalate	BBP	4	5	4

注:J1为综合评分法筛选排序结果,J2为Copeland法筛选排序结果。

Note: J1 screens the ranking results for the Comprehensive scoring method and J2 filters the ranking results for the Copeland method.

表6 综合评分法、Copeland法及Football组合法评价排序结果相关性分析
Table 6 The correlation analysis of sorting results among Comprehensive scoring method, Copeland method and Football combination method

	综合评分法 Comprehensive scoring method	Copeland法 Copeland method	Football组合法 Football combination method
综合评分法 Comprehensive scoring method	1		
Copeland法 Copeland method	0.904934	1	
Football组合法 Football combination method	0.949342	0.984654	1

3 结论与讨论 (Conclusion and discussion)

综合评分法从主观上对酞酸酯类污染物的潜在风险进行了评估,根据科研经验和专家意见对污染物评估指标的重要性进行衡量,虽然此方法最终结果受到人为主观因素的影响,但此方法仍然被国内外研究学者所采用。而 Copeland 法从客观上对酞酸酯类污染物的潜在风险进行了评估,对各个评价指标值进行等权重比较,虽然忽略各个评价指标的重要程度大小,但可以较为客观地反映酞酸酯类污染物理论上的潜在风险大小。这2种评价方法各有优缺点,因此本研究构建了基于综合评分法和 Copeland 法筛选结果的 Football 组合法,利用综合评分法和 Copeland 法同时对酞酸酯类污染物进行评价,并通过 Football 法解决了同时使用综合评分法和 Copeland 法评价结果的不一致性问题,确定了15种酞酸酯类污染物的风险程度,使最终的评价筛选结果更加合理可靠。

本研究利用基于风险的 Football 组合法对15种农用地酞酸酯类内源污染物进行筛选,结果表明排名靠前的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)这5种酞酸酯类污染物可能会对生态环境和人体健康造成风险,其中 DBP 属于我国第二类水污染物^[30], DEHP、DBP、BBP 均在美国清洁水法管控化学物质名单中^[10], DEHP、DBP、BBP 和 DIBP 均被列入欧盟高关注物质清单^[31], DEHP、BBP 和 DBP 均被列入欧盟内分泌干扰物候选物质清单^[10], DEHP、DBP、BBP 均在丹麦 LOUS(不受欢迎化学物质)清单中^[10],可见,应用本研究构建的 Football 组合法可以用于筛选优先控制酞酸酯类有毒有

害物质。

通讯作者简介:于洋(1982-),男,博士,高级工程师,主要研究方向为化学品环境管理,发表学术论文30余篇。

参考文献 (References):

- [1] 王静,林春野,陈瑜琦,等. 中国村镇耕地污染现状、原因及对策分析[J]. 中国土地科学, 2012, 26(2): 25-30, 43
Wang J, Lin C Y, Chen Y Q, et al. Cultivated land pollution at township level in China: Situation, factors and measures [J]. China Land Science, 2012, 26(2): 25-30, 43 (in Chinese)
- [2] 于立河,王鹏,于立红. 地膜中酞酸酯类化合物对土壤-大豆污染的研究[J]. 土壤与作物, 2012, 1(2): 79-83
Yu L H, Wang P, Yu L H. Study on soil-soybean pollution by phthalate esters in plastic film [J]. Soil and Crops, 2012, 1(2): 79-83 (in Chinese)
- [3] 刘文军. 山东省典型设施栽培土壤中主要酞酸酯的污染特征分析[D]. 泰安: 山东农业大学, 2017: 8-14
Liu W J. Characteristics of main phthalate ester pollution in soils with typical facilities in Shandong Province [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2017: 8-14 (in Chinese)
- [4] Du L, Li G D, Liu M M, et al. Evaluation of DNA damage and antioxidant system induced by di-n-butyl phthalates exposure in earthworms (*Eisenia fetida*) [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 115: 75-82
- [5] 尹睿,林先贵,王曙光,等. 土壤中 DBP/DEHP 污染对几种蔬菜品质的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004(1): 1-5
Yin R, Lin X G, Wang S G, et al. Effects of DBP/DEHP pollution on the quality of several vegetables in soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2004(1): 1-5 (in Chinese)
- [6] Wormuth M, Scheringer M, Vollenweider M, et al. What

- are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans? [J]. *Risk Analysis*, 2006, 26(3): 803-824
- [7] Yan X, Knipp G T, Cook T J. Effects of di-(2-ethylhexyl)-phthalate and its metabolites on the lipid profiling in rat HRP-1 trophoblast cells [J]. *Archives of Toxicology*, 2006, 80(5): 293-298
- [8] Caldwell J C. DEHP: Genotoxicity and potential carcinogenic mechanisms—A review [J]. *Mutation Research-Reviews in Mutation Research*, 2012, 751(2): 82-157
- [9] Whangsuk W, Sungkeeree P, Nakasiri M, et al. Two endocrine disrupting dibutyl phthalate degrading esterases and their compensatory gene expression in *Sphingobium* sp. SM42 [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2015, 99: 45-54
- [10] 赵英民, 刘志全, 禹军, 等. 国外重点环境管理化学品及其筛选技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011: 103-247
- [11] Australian Government Department of the Environment and Energy. National Pollutant Inventory [EB/OL]. [2018-07-03]. <http://www.npi.gov.au/substances/substance-list-and-thresholds>
- [12] 李成东, 金青, 黄颖, 等. Copeland 计分排序法在化学物质生态危害评价中的应用[J]. *环境科学研究*, 2011, 24(10): 1161-1165
- Li C D, Jin Q, Huang Y, et al. Application of Copeland scoring sort method in the evaluation of ecological hazards of chemical substances [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(10): 1161-1165 (in Chinese)
- [13] 许秋瑾, 李丽, 梁存珍, 等. 淮安某县农村饮用水源中优控污染物的筛选研究[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(4): 631-638
- Xu Q J, Li L, Liang C Z, et al. Study on the selection of excellent control pollutants in rural drinking water sources in a county in Huai'an [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(4): 631-638 (in Chinese)
- [14] 杨雪梅. 新化学物质生态危害评价模型研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012: 1-6
- Yang X M. Study on ecological hazard assessment model for new chemical substances [D]. Yangling: Northwest A&F University, 2012: 1-6 (in Chinese)
- [15] 于立红, 高玉梅, 吴亚铭, 等. 地膜中酞酸酯类化合物对土壤-玉米的污染及其模型模拟[J]. *水土保持研究*, 2017, 24(5): 347-351
- Yu L H, Gao Y M, Wu Y M, et al. Pollution of soil-corn by phthalate esters in plastic film and its model simulation [J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2017, 24(5): 347-351 (in Chinese)
- [16] 于晓章, 乐东明, 任燕飞. 邻苯二甲酸酯在环境中的降解机制[J]. *生态科学*, 2015, 34(4): 180-187
- Yu X Z, Le D M, Ren Y F. Degradation mechanism of phthalates in the environment [J]. *Ecology Science*, 2015, 34(4): 180-187 (in Chinese)
- [17] 屈蓉, 吴先富, 马玲云, 等. 邻苯二甲酸酯法规/测试标准及分析方法研究概述[J]. *药物分析杂志*, 2013, 33(9): 1471-1479
- Qu R, Wu X F, Ma L Y, et al. Overview of phthalate regulations, test standards and analytical methods [J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2013, 33(9): 1471-1479 (in Chinese)
- [18] 李海燕, 许小兵, Fan Chinbay Q, 等. 酞酸酯暴露及风险评价研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2013, 8(1): 7-15
- Li H Y, Xu X B, Fan Chinbay Q, et al. Research progress in phthalate ester exposure and risk assessment [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2013, 8(1): 7-15 (in Chinese)
- [19] Hazardous Substance Data Bank (HSDB). United States National Library of Medicine [DB/OL]. [2018-04-10]. <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
- [20] ChemPortal. The Global Portal to Information on Chemical Substances [DB/OL]. [2018-04-10]. <https://www.echemportal.org/echemportal/page.action?pageID=0>
- [21] International Agency for Research on Cancer (IARC). Website of International Agency for Research on Cancer [EB/OL]. [2018-04-10]. <http://www.iarc.fr/index.php>
- [22] 左平春, 于洋, 张楠, 等. 农药环境风险评估中常用的计算毒理学模型软件[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(4): 98-109
- Zuo P C, Yu Y, Zhang N, et al. Calculatory toxicology model software commonly used in pesticide environmental risk assessment [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(4): 98-109 (in Chinese)
- [23] 于洋, 左平春, 张楠, 等. 计算毒理学在农药风险评估中的应用[J]. *农药科学与管理*, 2017, 38(4): 24-30
- Yu Y, Zuo P C, Zhang N, et al. Application of computational toxicology in pesticide risk assessment [J]. *Pesticide Science and Administration*, 2017, 38(4): 24-30 (in Chinese)
- [24] The National Pollutant Inventory (NPI)-Technical Advisory Panel (TAP). Final report to National Environment Protection Council [EB/OL]. [2018-07-03]. <http://www.npi.gov.au/substances/background>
- [25] IARC. Agents Classified by the IARC Monographs Volumes 1-222 [EB/OL]. [2018-07-31]. <https://monographs.iarc.fr/agents-classified-by-the-iarc/>
- [26] 范超. 一种新的组合评价方法[J]. *技术经济与管理研究*, 2009(2): 14-16

- Fan C. A new combination evaluation method [J]. *Technology Economics and Management Research*, 2009 (2): 14-16 (in Chinese)
- [27] 张中文, 徐天和, 高永, 等. 带循环修正的组合评价方法在医院工作质量评价中的应用[J]. *中国卫生统计*, 2012, 29(6): 861-863
- Zhang Z W, Xu T H, Gao Y, et al. Application of combined evaluation method with cycle correction in evaluation of hospital work quality [J]. *Chinese Journal of Health Statistics*, 2012, 29(6): 861-863 (in Chinese)
- [28] 范超. 前沿分析的比较研究与结果组合[D]. 北京: 北京工业大学, 2009: 4-10
- Fan C. Comparative research and result combination of frontier analysis [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2009: 4-10 (in Chinese)
- [29] Klamler C. On the closeness aspect of three voting rules: Borda-copeland-maximin [J]. *Group Decision and Negotiation*, 2005, 14(3): 233-240
- [30] 国家发展计划委员会, 财政部, 国家环境保护总局, 国家经济贸易委员会. 排污费征收标准管理办法[EB/OL]. (2003-02-28) [2018-05-01]. http://www.mep.gov.cn/gzfw_13107/zcfg/gz/bmgz/gwybmyggz/201605/t20160531_352589.shtml
- [31] Official Journal of the European Union. Commission Implementing Decision (EU) [EB/OL]. (2017-12-10) [2018-08-15]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=OJ:L:2017:173:TOC> ◆