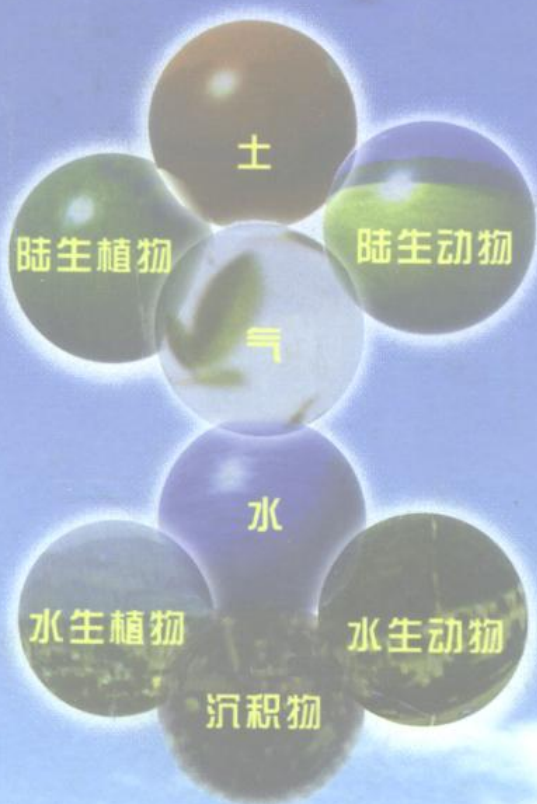




多介质环境 污染研究

叶常明 著

科学出版社

多介质环境污染研究

叶常明 著

国家自然科学基金资助项目 (批准号: 29290600)

科学出版社

1997

内 容 简 介

本书从多介质环境的基本属性与热力学、动力学、系统科学和非线性原理出发,就污染物跨介质传输、转化过程和归趋,化学污染物的多介质环境暴露分析和风险评价,以及多介质环境污染控制对策等内容进行了较为系统地阐述。

本书图文并茂,数据翔实,既有理论分析,又有研究和计算实例,具有很强的可读性和资料价值,可以作为广大环境科学研究工作者的研究和高等院校师生的教学之参考。

DW06/21

图书在版编目(CIP)数据

多介质环境污染研究/叶常明著.-北京:科学出版社,1997.8
ISBN 7-03-005982-4

I. 多… II. 叶… III. 环境污染,多介质-研究 IV. X5

中国版本图书馆CIP数据核字(97)第05126号

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1997年8月第一版 开本:787×1092 1/16

1997年8月第一次印刷 印张:14 1/2

印数:1—1,200 字数:328 000

定价:36.00元

序

50年代以来,人工制造的化学品的种类和数量迅猛增长,这对改善人类的生活质量,提高人们物质和精神文明起了不可磨灭的作用。但遗憾的是,它们中不少是有毒有害物质,这些物质可随工厂排水、商业制品、石油产物以及固体和气体排放物等进入环境,已导致多次严重的突发性事故。但更多的则可能是对生物体,甚至人体产生潜在的、慢性而延缓的有害效应。

随着时间的积累,有些效应会逐渐明晰,或由于监测仪器灵敏度的提高和研究工作的不断深入,公众会逐渐认识到,我们自觉或不自觉的正在接触空气、水体或食物中的这些有毒有害物质。然而,由于人体和环境对污染物的同化能力都存在一定的极限,因此生态系统和人体不见得总是能够自动净化它们而自身不受危害。相反,人们已经发现鱼从含 1 ng/L DDT的水中可将该化学物在鱼体内富集至 $1\text{ }\mu\text{g/g}$ 的浓度,某些地区DDT每年的蒸发量可达 100 kg 等等。这样,在环境科学中就发展了一门较新的分支学科——环境化学,它涉及化学物在环境中的迁移和转化行为等。20多年来国际上出版了许多著名的环境化学著作。近十年来,我国也相继出版了不少有关专著以及高等学校高年级学生或研究生教材《环境化学》等。不过国外较早的许多优秀著作都侧重于讨论大气、水体或土壤等单介质中化学品的行为。近十年来的研究则更多注重污染物在多介质环境中的迁移、转化和归趋的定量规律及模型等。因为现在愈来愈清楚,为了更加有效和经济地使用和管理这类化学品,必须要计算它们在大气、水体、土壤、沉积物及生物体间的浓度、持久性、反应活性以及分配的倾向。这不单对评价或实施治理已进入环境的污染物有用,而且对新生产的化学品进入环境后可能产生的效应的预测也有重要作用。

本书是目前国内出版的第一本系统阐述多介质环境问题的专著。该书从热力学和动力学等基本理论出发,结合多介质环境污染的实质和特点,研究了从污染物在多介质环境各种界面的传输行为和动力学过程,直到环境风险评价及污染控制技术对策等一系列重要内容,与已出版的同类专著相比,具有自己明显的特色。作者在国家自然科学基金委员会重大基金项目的资助下,于90年代初就着手了有机污染物在多介质环境中的循环过程及其模式的研究。在他本人及其领导下的课题组的共同努力下,取得了不少成果,再往前追溯到80年代以来的研究工作,他所取得的研究成果获得了多项国家、中国科学院和省部级科技进步奖。由于作者工作努力,勤于思考,在完成研究课题的同时获得许多心得体会,例如多介质环境的非线性行为和界面厚度等等。由于这方面的研究涉及多学科的交叉,范围广泛,许多理论和概念还有待进一步确定和扩展,希望本书的出版不单能促进有关问题的深入探讨,而且对环境化学等有关学科的发展能产生一定的作用。

中国科学院院士

中国科学院生态环境研究中心研究员

徐晓白

1997年8月

前言

长期以来,环境科学工作者在阐明污染物在环境中所发生的各种现象、寻求环境污染控制有效途径的过程中,都自觉或不自觉地涉及到了多介质环境问题。我们经常会发现,在自然界,污染物并不总是停留在它最初进入环境时的位置,而是通过环境介质单元的跨边界迁移,进行着动态的分配,最后以一定的比例存在于每一个环境介质单元之中,并在其中发生复杂的物理、化学和生物转化。这就是说,进入环境的化学污染物具有系统性、关联性和整体性的行为,在研究这种行为时必须考虑环境的所有介质单元之间的相互联系,即化学污染物的多介质环境问题。多介质环境是20世纪80年代初提出来的新概念。到目前为止,对于多介质环境的研究不论在深度或广度上都有了很大的进展,如污染物的跨环境介质迁移、污染物在多介质环境的转化和归趋、多介质环境的数学模型、有毒有害化学污染物对多介质环境的暴露分析和风险评价等。所有这些研究成果在环境科学的重要领域——环境生物地球化学循环和全球变化的研究中得到了广泛的应用,表现出强大的生命力。可以预见,多介质环境的研究将是21世纪初环境科学研究的热点课题之一。

多介质环境概念一出现,就引起了作者的密切关注,并着手收集大量有关这方面的资料。幸运的是,在国家自然科学基金委员会的资助下,作者及其所领导的研究小组从90年代初即开始了关于有机污染物在多介质环境中的循环过程和数学模型的研究,在几年的工作实践中,发现和提出了一些关于多介质环境的新思想和新概念,如“环境介质间的界面存在一定厚度”的概念,多介质环境污染控制的“连锁反应”概念以及多介质环境污染控制的“活动强度”概念等,并从多介质环境理论的角度,论证了要改善全球的环境质量发达国家应该承担更多责任的必要性和合理性。这些思想和概念的提出和阐明,对于污染物在环境中的迁移转化和归趋的研究以及环境污染的控制技术对策的制定,推动可持续发展的研究,均具有重要的理论和实践指导意义。

鉴于目前国内还没有一部全面阐述多介质环境问题的专著,作者在总结前人大量研究成果和作者研究工作的基础上,萌发了针对我国的具体情况,将研究心得体会写出来与广大同行进行交流的强烈愿望,这就是写作本书的背景和思想基础。为了使内容具有系统性和可读性,同时又不失专著所要求的深度和特色,本书在内容和结构上作了如下安排:第一章从多介质环境的特性和原理出发,着重阐述了多介质环境研究所涉及的基本概念及其意义;第二章讨论了多介质环境系统的理论基础——热力学原理及其在多介质环境研究中的应用;第三章、第四章、第五章和第六章分别讨论了在多介质环境中常见的水/气界面、大气/土壤界面、沉积物/水界面以及水/生物界面等几种重要的物质界面的传输、行为及其动力学过程;第七章介绍了作为有机污染物环境行为的重要基础特

征——有机化学物的辛醇/水分配系数的理论、测定和计算方法；第八章讨论了污染物在多介质环境中的几种重要转化过程及其动力学行为；第九章和第十章分别研究了多介质环境数学模型的理论和研究实例；第十一章讨论了多介质环境的一种重要的性质——非线性行为及其在多介质环境研究中的作用；第十二章简单地介绍了多介质环境风险评价的理论与方法；第十三章从多介质环境污染的实质和特点出发，研究了多介质环境污染控制的技术对策，提出了一系列的原理和原则。为了读者阅读方便，在本书最后的附录中，给出了某些化学污染物的理化常数、某些河流水环境的特征参数和逸度表示的多介质环境稳态非平衡模型的求解过程。

在本书的写作中，得到中国科学院生态环境研究中心研究员、中国科学院院士徐晓白先生的关心和指导，另外我的同事雷志芳和丁梅以及研究生田康、王宏、阎海、杜宁国、赵武善和李铁等同志在本书的学术思想的形成过程中都作出了不同程度的贡献，在此一并表示衷心的感谢。

多介质环境问题的研究虽然已经取得了重要的进展，但毕竟只有短短十几年的发展历史，许多理论和概念还不甚成熟，再加之多介质环境的研究属于多学科的交叉，研究范围十分广泛，因此本书难免会挂一漏万，不足之处敬请广大读者批评指正。

作 者

1996 年 11 月

目 录

序	徐晓白 (i)
前 言	(iii)
第一章 多介质环境概论	(1)
一、引言	(1)
二、环境介质	(1)
三、多介质环境	(3)
四、多介质环境的基本原理	(5)
五、多介质环境与暴露分析	(7)
六、多介质环境与污染控制	(8)
参考文献	(9)
第二章 环境学中的热力学	(11)
一、热力学的基本概念	(11)
二、热力学定律	(12)
三、统计热力学	(15)
四、辅助热力学函数	(18)
五、热力学与系统的耗散结构	(23)
六、熵与水生物多样性	(25)
参考文献	(26)
第三章 水/气界面的物质传输	(27)
一、污染物从水中挥发	(27)
二、大气复氧	(35)
三、水体表面微层污染物的行为	(37)
参考文献	(39)
第四章 土壤/大气界面的物质传输	(41)
一、污染物从土壤的挥发	(41)
二、干、湿沉降污染物由大气向土壤的传输	(49)
参考文献	(52)
第五章 污染物在水/沉积物界面的行为	(53)
一、概论	(53)
二、底栖生物的作用	(55)
三、水/沉积物界面的物质交换模型	(57)

四、污染物在沉积物上的吸附	(59)
五、平衡分配在沉积物基准建立中的应用	(65)
六、化学沉积物的吸附实验研究实例	(66)
参考文献	(70)
第六章 污染物在水生食物链的迁移与归趋	(72)
一、食物链的基本概念	(72)
二、食物链的生物放大作用	(73)
三、水生食物链的积累模型	(78)
四、化学物在生物与水体间的交换	(79)
五、稳态水生食物链模型的计算实例	(82)
参考文献	(84)
第七章 有机化学物的辛醇/水分配系数	(85)
一、有机化学物辛醇/水分配系数的基本概念	(85)
二、辛醇/水分配系数的测定方法	(87)
三、辛醇/水分配系数的计算方法	(89)
参考文献	(99)
第八章 多介质环境中的转化过程	(100)
一、概论	(100)
二、生物转化过程	(101)
三、化学转化过程	(107)
参考文献	(118)
第九章 多介质环境模型的理论分析	(120)
一、多介质环境数学模型的基本原理	(120)
二、几类主要的多介质环境数学模型	(124)
三、模型的灵敏度分析与不确定性	(131)
参考文献	(133)
第十章 多介质环境数学模型的研究实例	(135)
一、颗粒物与水体邻苯二甲酸酯相互作用的动态模型	(135)
二、有机污染物多介质环境的稳态平衡模型	(138)
三、有机污染物多介质环境的稳态非平衡模型	(141)
四、有机污染物的多介质环境动态模型	(146)
参考文献	(152)
第十一章 多介质环境的非线性行为	(153)
一、非线性科学的基本概念	(153)
二、非线性行为在环境研究中的普遍性	(159)
三、环境问题非线性研究的实例	(162)
四、结论	(171)
参考文献	(172)
第十二章 多介质环境风险评价	(173)

一、环境风险评价的基本概念	(173)
二、多介质环境风险评价中环境系统的分类	(176)
三、多介质环境风险评价的方法学	(180)
四、多介质模型在环境风险评价中的应用	(184)
参考文献	(190)
第十三章 多介质环境与污染控制	(191)
一、人类生存的环境质量	(191)
二、多介质环境污染的特点	(195)
三、污染控制的实质	(199)
四、多介质环境污染控制技术对策	(203)
参考文献	(207)
附 录	(208)
附录 1 某些有机污染物的水溶度	(208)
附录 2 美国环保局关于各种毒物的水质基准和急性毒性与慢性毒性的阈值	(211)
附录 3 某些河流大气复氧系数及其它特征参数的观察值	(214)
附录 4 有机污染物稳态非平衡多介质环境逸度模型的求解过程	(217)

第一章 多介质环境概论

一、引言

长期以来,许多环境科学工作者为了阐明污染物在环境中所发生的现象,寻求污染控制的有效途径,在他们的研究工作中自觉或不自觉地涉及到多介质环境问题。在研究水环境污染时,往往会遇到大气和沉积物及土壤对水环境的影响(Streeter et al., 1925; Thomas, 1965; Dobbins, 1964; Beck et al., 1976, 等);当研究沉积物和土壤的污染时,常常需要考虑它们与水体和大气环境间的物质交换(Chapman, 1989; Shellingberg et al., 1984);同样在研究大气污染时,也应考虑地表水和土壤对大气污染的贡献(Ramesh, 1989)。然而在他们的研究中,并未将多介质环境作为一种科学的概念加以论述。较为系统而明确地提出多介质环境的概念并将之作为环境科学研究的重要内容还是本世纪 80 年代中期的事。1986 年在美国加利福尼亚州圣莫尼卡举行的关于污染物在多介质环境中迁移、转化和积累的第一次国际专题讨论会(Cohen, 1986)是关于多介质环境研究发展过程中的一个里程碑。在这次会议上,对多介质环境研究的若干问题,诸如污染物跨环境介质的迁移转化规律、数学模型和暴露分析等进行了广泛的讨论和交流,对多介质环境研究的发展起到了积极的推进作用。在此之后,该领域的研究得到了迅速的发展,已经渗透到复杂生态系统、生物地球化学循环以及全球变化等问题的研究之中。

由于问题的复杂性,到目前为止,文献上对于多介质环境的研究报道,不论是在理论概念上,还是在方法学上都尚有许多问题需要进行深入的探索,以便更加系统化和科学化。本章将在前人大量研究成果的基础上,就若干多介质环境的问题进行较为系统的阐述,并提出一些新的思想和看法。

二、环境介质

首先需要澄清关于环境与环境介质之间的区别。

环境一般是指围绕人群的空间及其中可以直接或间接影响人类生存和发展的各种因素的总体,是一个非常复杂的系统。这个系统是由气圈、水圈、土壤圈和生物圈等圈层所组成。这些圈层彼此之间存在着各种各样的交界面,我们将这些交界面统称为环境界面。换一种说法,环境界面也可以是指在环境空间变异的物化系统中,相与相之间的边界。由于环境系统的开放性,在环境的各圈层之间时时刻刻都在发生着物质、能量和信息的交换。这种交换过程导致了污染物在环境系统中数量分布的重排性,性质变化的多样性以及效应强度的差异性。

针对某一具体的环境单元世界,应当看作是由物质、能量和信息三部分组成。我们将其中的物质部分称之为环境介质,将能量和信息部分称之为环境因素。环境介质是环

境因素的载体，可以是大气、水体或土壤，也可以是岩石或包括人体在内的一切生物体。从关于环境介质的基本定义中不难看出，环境介质与环境因素之间既有区别，又密切相关。前者是载体，后者是客体，如果离开了环境介质，环境因素也就成为空中楼阁。

环境介质既然是可以感知而又能测度的客观实体，它应该具有如下的属性。

1. 物质的属性

环境介质是不依赖于人们的主观感觉而客观存在的实体，一般是以气态、液态和固态三种常见的物质形态存在。某些环境介质在一定的条件下，这三种形态是可以相互转化的，如水在 0℃ 会结成冰，而在 100℃ 会变成水蒸气进入大气的现象就是这种转化的典型例子。在环境介质中，生物体是三种物态同时存在的集中体现。环境介质的这种物质属性，决定了它具有对其它物质的吸引力；具有反抗外界对它的静止状态或运动状态作任何改变的性质，这种性质在物理学上称之为惯性，在环境科学上称为自净能力。总之，环境介质与宇宙间的其它所有物质一样，具有存在的广延性以及运动的持续性和顺序性。

2. 容量的属性

如前所述，环境介质具有一种能维持自身稳常状态的惯性行为。尽管长期以来经历了无数次的自然突变事件（如地震、火山爆发等）和人类活动的干扰，但环境介质的总体结构和组成能够基本上保持着相对稳定的状态。这种相对稳定状态为天地合一或人地协调提供了必要的条件。这种现象说明，环境介质对外界来的干扰具有一定的缓冲能力，我们将这种缓冲能力称之为环境容量。同其它具有容量属性的所有物体一样，环境介质的容量也是有限的。当来自外界干扰的强度和频率超过了环境介质容量所能承受的限度时，环境介质的结构、组成乃至功能就会发生难以恢复的改变，亦即系统的生态平衡受到破坏。这就是为什么环境会成为当今世界普遍关注的三大问题之一的主要原因。

3. 动态演化的属性

现在我们所看到的由大气圈、水圈、土壤圈、岩石圈和生物圈组成的地球环境是逐步地、相继地发生、发展而形成的。这种演化将会永远地进行下去。

最初的地球经历着以其内部大量放射性元素进行裂变和衰变的原子演化过程。这个过程所释放的能量的积聚和迸发，陨星对地表的撞击，以及由于月球被地球捕获时而引起的潮汐摩擦力等导致了地壳火山的剧烈活动，使得被禁锢在地壳内部的挥发性物质不断喷发出来，形成一个主要成分为水、一氧化碳、二氧化碳和氮等组成的还原性大气圈，水汽冷凝后在地表的低洼处汇集成河流、湖泊和海洋等水体。

早期的地表环境没有氧气和臭氧层，太阳所发射的高能紫外线可以畅通无阻地直射到地面。在这些高能紫外线辐射下，还原大气圈的气体成分则合成为简单的有机化合物。这些由非生命物合成的有机小分子在原始海洋里汇聚起来，经历了漫长的过程，逐渐形成生命前体，最后演化为原始生命。随着地表大气氧浓度的不断增加和臭氧层的形成，为生命的发展与保护提供了必备的条件，生命由水内发展到水面，进而由水面发展到陆地。由于陆地上比水中具有更为多样的生境类型，促使了生物的分化与变异，从而出现了植物和动物之分，以至于最终出现了人类。

从环境介质演化的历史来看,生命的进化对环境的演变具有巨大的作用,生命与环境是共同进化的。

三、多介质环境

严格地讲,地球表面的环境是不存在完全的单介质。通常,在水中会含有一定量的空气和固体悬浮物,在大气中有一定量的水和固体颗粒物,即使在土壤和密实的岩石中也会存在一定量水分和气体物质。但从宏观上看,我们还是把大气、水体、土壤、岩石和生物分别作为单介质来处理,而把具有其中两个以上的体系称之为多介质环境。由于系统中复杂的物理、化学和生物过程联合作用的结果,排放到环境的污染物会在多个环境介质之间进行分配。因此,同化学污染物有关的可能的环境影响是与这些污染物在不同环境介质单元中的浓度水平和停留时间有密切的关系。为了更全面、更深刻地认识污染物在环境中的行为及生态效应,需要从理论到实践上对多介质环境进行系统深入的研究。

由于多介质环境的存在,实际上污染物并不总是呆在它最初排放出来的地方,而是通过各种物理、化学和生物过程进行跨环境介质边界的迁移。因此,在进行环境质量评价、污染物的危险评估及对生物体的暴露分析时,需要关于这些污染物在多介质环境中的迁移和积累方面的知识。

由多个环境介质组成的多介质环境,除了一般环境所具有的性质外,还有其特殊的品格,主要表现如下。

1. 跨介质迁移

跨介质迁移是污染物在多介质环境中运动的重要形式。由于多介质环境具有不同的环境界面,诸如气/水界面、气/土界面、气/植物界面、气/动物界面、水/土界面和水/生物界面等,污染物在多介质环境中的分布是通过跨介质的迁移来实现的。

污染物从它的发生源排出之后,是以三种不同的跨介质迁移途径而进入周围环境的。

①单一污染物从污染源同时排入不同的环境介质单元,然后在这些不同的环境介质单元之间进行迁移,并发生转化。②单一污染物首先排入某一环境介质单元,然后再由该介质单元转移到其它的介质单元。在这种情况下,前一个环境介质单元便成为后一个介质单元的污染源。③多种污染物从污染源同时排入不同的环境介质单元,然后在各介质间进行迁移,并发生转化。由此可见,污染物的跨介质迁移是多介质环境中普遍存在的现象。

2. 界面效应

在讨论界面效应之前,首先有必要区分环境科学中常见的关于界面(inter-face)和表面(face)两个不同的概念。前者必须针对两个或两个以上的环境介质单元,是两个或多个系统间的重叠部分,是环境介质单元间相互作用的产物,具有一定厚度(图 1-1);而后者则是指一个客体或环境介质单元的外围边界,一般来说是没有厚度的。

界面具有一定的空间特性,它本身就是一类非常重要的微环境,污染物或微小生物

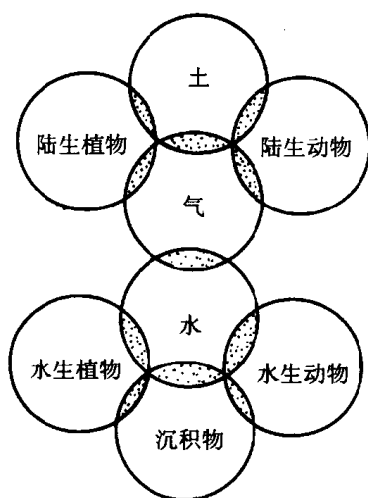


图 1-1 多介质环境界面示意图

在界面中会表现出特殊的性质，因此，多介质环境的界面不仅是污染物跨介质迁移的通道，而且也是污染物或微小生物的高富集区。

污染物在单一介质内部的迁移与我们前面提到的跨介质迁移从机理到速率都有很大的不同，后者要较前者复杂。这主要是由于跨介质迁移涉及到介质与介质间的界面效应。应当指出的是，界面效应除了表现在污染物的跨介质迁移中外，还表现在其它过程之中，如在环境界面附近污染物的转化（化学的和生物的），常常会表现出其在远离界面的环境介质内部不同的性质。

3. 非线性作用

在多介质环境中，存在着介质与介质之间的物理转换区，即界面。界面两侧的环境介质表现出状态、结构以及物理、化学性质的不同，污染物通过界面的传输相对于它原来所在介质中的传输将会加快或减慢，表现出明显的非线性特征。我们通常遇到的诸如气/水界面的双膜理论，地表水与地下水间的物质传输函数，在生物新陈代谢中与周围环境介质进行物质和能量交换的过程，以及有机污染物在有机碳含量极低的矿物质上的吸附行为等，都涉及污染物或其它物质在多介质环境界面行为的过程大多数是非线性的。因此，非线性作用是多介质环境的重要特征之一。深入研究多介质环境的非线性行为，对于深刻认识污染物在系统中的作用机制和发展多介质环境的调控技术具有十分重要的理论意义和实用价值。

近年来，模仿人类脑神经细胞网络功能的人工神经网络计算机模型在理论和应用两个方面都获得了重大的突破（焦李成，1993）。人工神经网络作为一个先进的研究手段，对于多介质环境中污染物的非线性问题具有极高的求解能力。在一个神经网络模型上，使污染物和环境要素之间可能存在的各种非线性交互作用得以有效的表达，从而得到很好的预测效果。

4. 协同效应

综上分析，多介质环境是一个由大量子系统构成的复杂系统。在一定条件下，它的

子系统之间存在非线性的相互作用，在宏观上能够产生时间结构、空间结构或时一空结构，形成一定功能的自组织结构，表现出新的有序状态。

多介质环境系统的稳定性受两种变量的影响，或者说界面的状态总是受到两类变量的影响。其中一类变量起到了一种类似阻尼的作用，因衰减得快，所以叫做快弛豫参量；另外一类变量，在系统受到干扰产生不稳定时，总是使界面离开稳定状态走向非稳定状态，在界面处于稳定与非稳定的临界区时，表现出一种无阻尼现象，并且衰减得很慢，称为临界无阻尼慢弛豫参量。快弛豫参量衰减得快，对环境界面从稳定到非稳定过渡的影响不大；慢弛豫参量衰减得慢，并且表现为临界无阻尼，在环境界面从稳定态向非稳定态的过程中起了决定性作用。伴随着界面有序结构的产生和发展，这两类变量相互联系，相互制约，表现出一种协同运动，这种协同运动在宏观上则表现为系统的自组织现象。

四、多介质环境的基本原理

由于多介质环境的复杂性以及我们对之认识的肤浅性，目前还难以对它的基本原理作出严格而全面的论述。这里只就目前我们的认识水平，对多介质环境的基本原理加以阐述。

1. 经典力学的原理

经典力学是研究大量分子组成系统宏观运动规律的科学，而环境介质本身是由大量的分子组成。采用经典力学的理论，完全可以描述一个给定的分子体系。如果已知分子的力矩，我们便能预测出它们将来的位置。从理论上讲，这应该是研究多介质环境最基本的原理，但是由于体系的分子数目太巨大了，以至于很难求解由此带来的大量的方程和确定它们的初始位置和力矩，至少在目前的条件下是不可能做到的。

2. 统计热力学的原理

统计热力学是把一般热力学定律与物质的微观结构联系起来的热力学，又可以分为量子统计热力学和经典统计热力学两种。

量子统计热力学的原理可以用一系列数学函数来描述，其中最著名的是薛定谔波动方程、狄利克矢量方程和海森伯矩阵方程。矩阵方程尤其适用于对统计热力学进行解释。系统的任何特性都可用矩阵来表示。每个矩阵都具有本征值，即能求解矩阵特征方程得到一组数值。每个本征值相应于在系统上进行特性测量的可能结果。所以在量子统计热力学中，系统的状态被定义为在给定时刻能完成的一切测量结果的全部概率的集合。这种方法非常适合于由气态、液态和固态组成的多介质环境的巨系统。在多介质环境的巨系统中，作为重要热力学函数的逸度是非常有用的。所谓逸度是指实际气体对理想气体的校正压力，或者说是物质分子从某一相试图逃出来的一种倾向。

在实际应用中，逸度是难以直接测量的，所以常用逸度系数进行计算。逸度系数给出了任何真实气体在一定温度和压力下，从理想状态偏离出程度的一种量度。在多介质环境数学模型的研究中表现出明显的优越性。

3. 动力学的原理

一般说来,当污染物从它的发生源排入环境介质之后,不会固定在某一位置的,而是要发生稀释扩散、迁移传递和转化等物理、化学和生物过程。因此,为了评价环境的质量及其变化趋势,不仅需要了解污染物在环境介质中的现存水平,而且还需要知道这些污染物的迁移转化速度,这就涉及到动力学问题。

环境动力学可以定义为研究污染物在环境中的时空变化速率以及其它各种因素对这种变化速率影响的科学。环境动力学的研究对象是复杂的,研究内容是丰富的,它涉及污染物跨介质迁移动力学、界面效应动力学、均相反应动力学、生物生长动力学以及生物暴露于污染物的动力学等。

污染物在环境中发生的动力学过程,其能量来源有动能、化学能和生物能,但追本溯源是来自于太阳能。环境介质(如水和空气)在自然界的循环动力来自太阳辐射,大部分化学物质储存的化学能也是来自于太阳辐射。植物通过光合作用,将二氧化碳和水合成为自身的有机物,再通过二级生产过程变成动物体的能量,因此生物能也是从太阳辐射能转化而来的。

环境动力学的研究内容和对象是与污染物在环境中所发生的各种过程密切相关的,比物理化学中的动力学要复杂得多、丰富得多、广泛得多。环境动力学的基本特征之一是物质在环境介质中所发生过程的定量化、公式化。它是研究多介质环境及其污染的另一基本原理。

4. 系统学的原理

多介质环境是一个完整的生态系统。在这个系统中,生物和非生物介质是相互关联并相互作用的,共同构成复杂的环境生态系统。因此,当我们研究多介质环境及其污染时,应当运用系统的观点来考虑问题。

在多介质环境系统中,不断输入维持生命所需要的太阳能,生命体与物理、化学的环境相互作用,其能量流与负熵流是由特有的营养结构反映出来的,并形成体系内部的物质循环,有机物的生产与破坏以及氧的生成与消耗,都保持着一定的稳定平衡状态。

多介质环境系统具有如下重要特性:①整体性。整体性认为系统的性质或特点并不是其组成部分的性质或特点的简单加和,而应当是整体大于各孤立部分之和。②有机关联性。任何具有整体性的系统,其内部的诸因素之间的联系都是有机的。它们相互关联、相互作用,共同构成系统的整体。③动态性。系统的有机关联性是随时间变化的。这种动态的变化具有两个方面的含义:一方面,系统内部的结构,其分布位置不是固定不变的;另一方面,系统的开放性强调物质、能量和信息的存在状态,它们在系统中可以表现为相对的稳态,即含有动态的一种稳定状态。④预决性。多介质环境系统的发展方向不仅取决于偶然性,而且还取决于一种对未来的预测。

5. 不确定性原理

多介质环境的行为不仅受自然事件的支配,而且还受人为事件的影响,所发生的许多过程是随机的,其变量必然遵循一定的概率分布,如表示环境质量指标的污染物浓度。

其中最重要的一种随机过程是马尔可夫过程，这种过程说明当环境系统在某一时刻的状态已知时，其后的一切统计特性仅与它目前所处的状态有关，而与它过去的状态无关。

由于多介质环境过程的随机性，决定了描述该系统的数学模型不可能是完全确定的，其中必然包含一些未知因素或随机因素。这种不确定性有时表现在所研究系统内部，有时表现在系统外部。从系统内部讲，描述系统动态过程的数学模型的结构和参数是时变的，如突发性的污染事件。

蒙特卡洛法是日前研究多介质环境不确定性常用的方法，它是一种统计试验法。该方法的优点是它的收敛速度与问题的维数无关，具有处理连续性问题和直接处理随机性问题的能力。

五、多介质环境与暴露分析

一般而言，直接暴露于人体的污染物其发生源是比较容易控制的，因而对人体危害的机会也是极小的。污染物之所以能够暴露于人体，主要是由于当污染物进入某一环境介质（如农药进入土壤）之后，会在各种不同的环境介质中分配，进而增加了暴露于人体的机会。如土壤的渗漏过程能引起地下水的污染；由于地表水和种植牧草土壤的污染引起污染物在鱼体以及用于人类食物的动物和蔬菜等中的积累。

由于挥发性污染物与其在土壤中的浓度处于平衡的分压为污染物沿土柱的扩散提供了驱动力，致使这些污染物可以从土壤释放到大气之中。风吹的颗粒物可以将有毒有害物质带到人体呼吸的空气中，进而通过呼吸对人体造成危害。人们在田园工作时，由于接触了污染的土壤或作物，通过皮肤将这些污染物吸入体内，造成对人体的危害。由此可见，人体对污染物的暴露过程是典型的多介质环境过程。

进入多介质环境的有害污染物对人体健康的影响不仅取决于它固有的毒性，而且还与人体对该污染物暴露的剂量、时间和途径以及人体对毒物的敏感性等有关。一般而言，污染物的毒性越大，暴露剂量越强，暴露时间越长，暴露途径越短，对人体的危害就越大。然而由于多介质环境的复杂性，污染物进入环境之后会发生一系列的物理、化学和生物变化，母体化合物会变成子体化合物，污染物的形态和毒性也会发生相应的变化。在这种情况下，不论是母体化合物还是子体化合物，在环境中的浓度都处于一种动态的平衡状态。在进行生物体对它们的暴露分析时，应当考虑污染物在多介质环境中的跨介质迁移和各种转化过程。

暴露途径是暴露分析要解决的首要问题。只有弄清了暴露途径，才能进一步了解污染物暴露于人体的形态、剂量、时间和敏感程度。然而由于多介质环境的跨介质迁移、界面效应、协同效应和非线性作用等特性，污染物对人体的暴露途径是复杂多样的。图 1-2 表示在多介质环境中污染物对人体暴露的可能途径。由该图不难看出，从多介质环境的角度来研究污染物的迁移转化、环境归趋和暴露分析，对于环境影响的早期评价和化学物品的安全管理具有十分重要的意义。

关于暴露分析的方法论，目前还不十分满意。尽管如此，人们还是发展了若干种以计算机模拟为基础的方法，通过对污染物各种途径的迁移和归趋过程的综合和分解，可使原本复杂的问题变得清晰化、条理化。根据暴露分析的特性和复杂程度，可以将评价

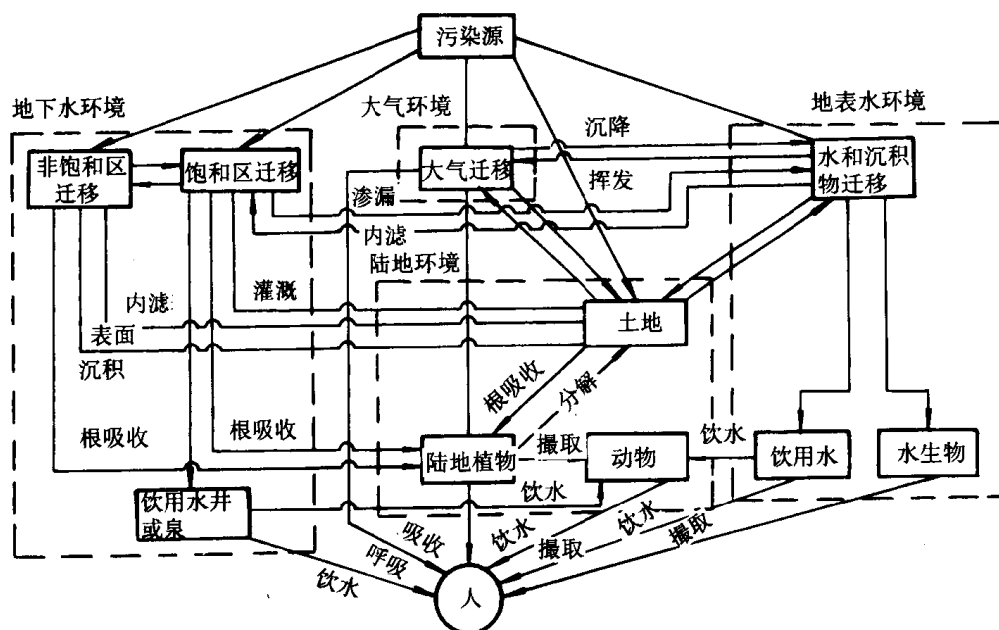


图 1-2 污染物的各种迁移介质之间互相作用及通过环境对人体的影响

方法分类。其中一类为定性的调查表法。该方法简单易行，但在评价中常常不直接考虑描述污染物迁移、归趋、暴露和危险的关键参数，具有被调查对象的主观臆断性。另一类方法是定量的计算机模型法。该方法较客观可靠，但过程复杂，操作难度大。其余的方法介于此两类之间，即为定性定量相结合的方法。

六、多介质环境与污染控制

从多介质环境的观点来考查传统的污染控制措施，我们会发现许多困扰和难以解决的问题。如我们目前所见的污染控制设施本身就可能成为环境污染物的来源，特别是将污染物从环境的某一介质驱赶到另一个介质的方法，这种现象表现尤为突出。

我们几乎可以到处看到污染物控制的跨介质问题。一般的城市污水二级生物处理厂中，由于曝气而使挥发性有机污染物从水体转入大气，从而造成周围空气的污染，最后的污泥土地处置，则将残留在污泥中的有害物从污水处理厂转移到土地中，从而引起土壤和地下水的污染。应用麻石水膜除尘技术来处理烟道气中的灰尘时，会将污染物从气相转移到水相，当这些水排出之后又会导致地表水的污染。

上面列举的这些问题并不是说所有的污染控制措施都是无效的，它们至少可以使局部环境得到改善，但这种改善常常是以牺牲其它部分的环境质量为代价的。到目前为止，人们所能想出的污染控制的最好方法是在生产工艺过程中减少污染物的产生或循环利用物料，在考虑到污染物的跨介质迁移、转化和降解前提下，可以获得处理污染物的最小风险的途径，但绝对不是消灭污染的方法。

从多介质环境的整体效应出发，需要对目前的污染控制技术从思路到具体方法进行重新认识。考查一个污染控制技术是否有效，不仅要看污染控制过程本身是否会成为新