



国外优秀科技著作出版专项基金资助

国外名校名著

环境多介质模型 逸度方法

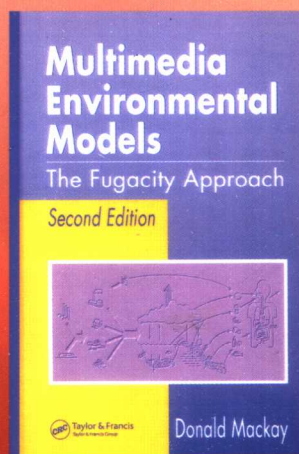
Multimedia Environmental Models
The Fugacity Approach

(原著第二版)

[加] 唐纳德·麦凯 (Donald Mackay) 著

黄国兰 陈春江 孔庆宁 等译

黄国兰 孔庆宁 审校



化学工业出版社



国外优秀科技著作出版专项基金资助

国外名校名著

环境多介质模型 逸度方法

(原著第二版)

[加] 唐纳德·麦凯 著

黄国兰 陈春江 孔庆宁 孙红文 雷红霞 等译

黄国兰 孔庆宁 审校



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

环境多介质模型: 逸度方法: 第2版/[加] 麦凯 (Mackay, D.) 著; 黄国兰等译. —北京: 化学工业出版社, 2007. 1

(国外名校名著)

书名原文: Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach

ISBN 978-7-5025-9864-8

I. 环… II. ①麦…②黄… III. 环境污染-介质-模型 IV. X501

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 011649 号

Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach, Second Edition/by Donald Mackay

ISBN 1-56670-542-8

Copyright ©2001 by Taylor & Francis Group, LLC. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by Lewis Publishers, part of Taylor & Francis Group LLC.

本书中文简体字版由 Taylor & Francis Group LLC. 授权化学工业出版社独家出版发行。未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2005-4995

责任编辑: 满悦芝

责任校对: 吴 静

装帧设计: 郑小红

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 11¼ 字数 284 千字 2007 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010 64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

国外优秀科技著作出版专项基金

FUND FOR FOREIGN BOOKS OF
EXCELLENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY
(FFBEST)

管理委员会名单

名誉主任：成思危 全国人大常委会副委员长
主任委员：谭竹洲 中国石油和化学工业协会名誉会长
副主任委员：李学勇 王心芳 阎三忠 曹湘洪
潘德润 朱静华 王印海 龚七一
俸培宗 魏 然

委 员 （按姓氏笔画顺序排列）：

王子镐	王心芳	王印海	王光建	王行愚
申长雨	冯 霄	冯孝庭	朱家骅	朱静华
刘振武	杨晋庆	李 彬	李伯耿	李学勇
李静海	吴剑华	辛华基	汪世宏	欧阳平凯
赵学明	洪定一	俸培宗	徐 宇	徐静安
黄少烈	曹 光	曹湘洪	龚七一	盛连喜
阎三忠	葛 雄	焦 奎	曾宝强	谭竹洲
潘德润	戴猷元	魏 然		

秘 书 长：魏 然

副 秘 书 长：徐 宇

译者前言

本书的作者 Donald Mackay 是国际公认的环境科学和多介质模型研究专家。他应用多介质逸度模型方法研究有毒有机化学品（微污染物）在多介质环境中的行为归趋，取得了丰硕的研究成果，对该领域研究做出了卓越贡献，处于世界领先地位。本书是根据作者在多伦多大学和特伦特大学所教授的研究生课程编写而成的。第一版于 1991 年问世，在此基础上，作者对其内容进行全面修改和更新，形成本书的第二版于 2001 年发行。

本书是一本经典的基础理论著作，它的特点是首次阐明有毒有机化学品在大气、水、土壤和底泥构成的多介质环境或生物圈中的行为归趋以及它们对生物群落多样性的影响；重点描述了有毒有机化学品在多介质生态环境中的定量表达式（应用这些表达式建立的数学模型，可以预测和了解微污染物在现实环境中的行为归趋），并提供了丰富的现场应用例题。

本书具有较高的学术水平，因此对环境化学、毒理学以及风险评价等都具有重要的理论价值和实际意义；而且可以为环境管理和调控政策的制定提供科学依据。

目前我国在这方面的译著不多，在全国高校普遍扩大招生的情况下，更需要出版这方面的译著，本书译成中文版后，可作为环境化学、环境毒理学、环境风险评价专业学生的指定参考书，对从事有毒有机化学品环境行为归趋研究的科研人员也具有指导作用。

本书的翻译工作由下列人员完成：封面、封底、前言、序言、致谢、目录、附录、索引和第 1 章由黄国兰翻译；第 2~4 章由孙红文翻译；第 5 章、第 6 章由孔庆宁（研究员，加拿大环境部科学技术处）和雷红霞翻译；第 7 章、第 8 章由陈春江翻译；黄国兰和孔庆宁逐章审改，最后定稿。

南开大学生命科学学院俞耀庭教授对本书的翻译出版给予了鼎力支持和帮助；多伦多大学研究员邵芸仍博士（研究员，加拿大多伦多大学）帮助审改 3 个章节；南开大学教材和南开大学环境与工程学院教学负责人鞠美庭教授对本书的翻译出版给予了支持和帮助，在此一并表示衷心感谢。

限于业务和语言水平，不妥之处，望广大读者批评指正。

译者

2007 年 1 月于南开大学

序 言

本书研究关于有机化学品在多介质环境中，也就是在大气、水、土壤和底泥生物圈中，以及在这些介质内生存的多样性生物中的行为。这些研究是针对人类不明智地使用大量化学品污染了环境并错误地认为环境具有巨大的稀释作用 and 有能力将污染物浓度降解到可忽略的范围。现在人们知道环境的稀释和降解能力是有限的。某些化学品具有持久性，并且其累积浓度对野生动物甚至人类已造成有害的影响。一些化学品具有从一种介质迁移到另一种介质的潜能，并富集到预想不到的地方而达到意想不到的高浓度。人们必须了解这些过程，不仅仅要定性地断言 DDT 可以蒸发和被生物累积，还要定量地说明在某一特定区域中 DDT 每年以 100kg 的速率蒸发，而且水中的鱼对 DDT 浓度可以从 1ng/L 累积到 1 μ g/g。

现在已知在环境多介质的复杂系统中，化学品的行为不是一个无规则的，像风吹树叶般的过程，而是根据自然界的定律从而决定化学品的分配和迁移转化速率。最基本的一条是化学品服从质量守恒定律也就是化学品的质量平衡，这一规律极大地限制了化学品的质量、浓度和通量。把质量平衡原理与基于人们对自然界定律的理解而做出的方程式相结合，则可以用公式来定量地计算化学品的输入和输出。本书即是讲述通过数学计算或化学品归趋模型以推导和应用这些方程式。这些计算或模型是化学品行为的非常宝贵的总结，它们是对环境修复及预防未来问题的战略基础。

这些模型可以帮助人们肯定或否定人类对环境中化学品归趋的真正理解。由于许多环境预算是复杂和重复的，因此适合于在计算机上进行。本书中所描述的许多算法，其计算机程序已被阐明，而且可以从网络上下载，以便能容易地使用来评价多介质环境状态下的种种化学品行为。

模型是应用逸度概念表示的公式。G. N. Lewis 于 1901 年提出逸度这个概念，作为平衡的标准，并已证明它是计算多介质平衡分配的一种很方便且巧妙的方法。逸度已被广泛而成功地应用于化学过程的计算。在本书中，我们采用逸度作为一种方便又巧妙的方法，对化学品的环境归趋进行解释和预测。自从本书在 10 年前出版以来，人们已经增加了对于采用逸度来研制模型，以及用其解释环境归趋益处的认可。在化学品的生产前后，多介质逸度模型现已被用来对其进行常规评价。在这 10 年中所获得的许多经验都编入了本版中。目前化学品归趋的数学模拟更精确、全面和可靠，而且成为更可信的支持决策的工具。无疑这种趋势将会继续，尤其是由年轻的环境科学家和工程师们领导的环境科学，将继续开发新逸度模型的研制。

本书是根据作者在多伦多大学和特伦特大学所教授的研究生课程编写而成的，希望本书能适用于其它研究生课程，以及于政府部门内、工业和私人顾问方面从事化学品归趋研究的环境科学专业人员。书中的一些较简单的概念完全适用于本科生课程，特别是用以提高他们对化学品管理概念的敏感度。这就是说对当今为现代社会提供了很多益处的化学品，必须从其发源地即化学品合成工厂直到它被最终毁灭的归趋进行谨慎管理。

在大多数章节的结尾有一个“结论性例题”。在该例中，我们可以要求学生，将该章所讨论的原则应用到他们所选择的一种或多种化学品中。在第 3 章，表 3.5 中列出了许多必需

的数据，我发现利用这些数据让学生去解决不同的问题，是一个很有效的学习方法，同时也能让他们探讨他们所特别感兴趣的物质的特性和归趋。

人们已不再认为环境是一个方便、经济的无用化学品倾倒地。当人们将化学品排放到环境中，必须充分理解它们的最终归趋以及可能带来的后果。我们必须阻止过去对多氯联苯（PCBs）、汞和滴滴涕（DDT）所犯的错误再次发生。最有力的保证是对多介质环境中化学品的归趋建立一个定量的方法，用它去调查化学品怎样迁移转化和可能累积到什么地方及其累积的浓度范围。我希望本书能朝这个终点迈进一步，且能对那些重视环境以及寻找更文明的环境管理方法的人们具有应用价值。

Donald Mackay

致 谢

本人谨此感谢多位同事所做的贡献。本书中所采用的方法应归功于 George Baughman 的首创工作。从被十分复杂而又惊人数目的化学品所污染的环境中，他清楚地领略到环境多介质模型的发展是环境科学中的一门清晰的结构性分支。Brock Neely、Russ Christman 和 Don Crosby 鼓励我将逸度概念应用到环境预测上。

我十分感谢以前多伦多大学的同事们，尤其是 Wan Yingshiu 和 Sally Paterson，在研究逸度方法时，他们的合作是关键的。感谢我在特伦特大学（Trent University）更近期的同事，感谢在工业界和政府方面的合作者，是他们建立了加拿大环境模型中心，该中心成功地致力于质量平衡模型的研制、合理化以及普及和应用。

本书第二版的部分内容是我在 U. C. Davis 从事研究工作时写成的。在那里 Marion Miller、Don Crosby 和他们的同事给予我慷慨无私的援助。在特伦特大学，David Woodfine、Rajesh Seth、Merike Perem、Lynne Milford、Angela McLeod、Adrienne Holstead、Todd Gouin、Alison Fraser、Ian Cousins、Tom Cahill、Jenn Brimecombe 和 Andreas Beyer 给我很大帮助。我特别感谢 Steve Sharpe 为本书作图，Matt Macleod 和 Christopher Warren 对本书的严格审阅和意见以及 Eva Webster 在技术和编辑方面的显著贡献。

没有我妻子 Ness 的支持和勤奋的打字工作，本书是不可能问世的，感谢她。

我将本书献给 Ness、Neil、Ian、Julia 和 Gwen，特别献给 Beth，她在本书第二版临近完成时降临人世。我希望本书确保她的生命将在一个更干净、健康的环境中度过。

目 录

第 1 章 引言	1
第 2 章 基本概念	3
2.1 前言	3
2.2 单位制	3
2.3 把自然环境看作各区间的组合体	6
2.4 质量平衡	7
2.5 欧拉坐标系统和拉格朗日坐标系统	13
2.6 稳态和平衡	14
2.7 扩散和非扩散环境迁移过程	16
2.8 停留时间和持久性	17
2.9 真实环境和可评估的理想环境	18
2.10 总结	19
第 3 章 环境中的化学品和它们的各种性质	20
3.1 前言以及数据来源	20
3.2 鉴别优先化学品	23
3.3 化学品的关键化学性质和种类	27
3.4 结论性例题	35
第 4 章 环境介质的特性	37
4.1 前言	37
4.2 大气圈	37
4.3 水圈或水体	39
4.4 底部底泥	40
4.5 土壤	42
4.6 总结	44
4.7 结论性例题	45
第 5 章 相平衡	47
5.1 引言	47
5.2 纯物质的性质	51
5.3 溶液中溶质的性质	52
5.4 分配系数	56
5.5 环境分配系数和 Z 值	63
5.6 多介质分配计算	67
5.7 一级模型计算	74
5.8 结论性例题 1	77
5.9 结论性例题 2	77
第 6 章 平流和反应	79

6.1	引言	79
6.2	平流	81
6.3	降解反应	84
6.4	平流和反应的组合	88
6.5	非稳态计算	89
6.6	环境反应的特性	90
6.7	二级模型的计算机计算	94
6.8	总结	97
6.9	结论性例题	97
第7章	介质间的迁移	98
7.1	引言	98
7.2	扩散和非扩散过程	98
7.3	相内的分子扩散	100
7.4	相内湍流或涡流扩散	103
7.5	非稳态扩散	105
7.6	多孔介质中的扩散	106
7.7	两相间的扩散：双阻力概念	107
7.8	迁移 D 值的测量	111
7.9	串联和并联 D 值的组合	115
7.10	三级模型计算	116
7.11	四级模型的计算	122
7.12	结论性例题	122
第8章	逸度模型的应用	123
8.1	引言、范围和策略	123
8.2	一级、二级和三级模型计算	126
8.3	空气-水交换模型	127
8.4	表层土壤模型	129
8.5	底泥-水交换模型	132
8.6	湖泊中化学品归趋的 QWASI 模型	134
8.7	河流中化学品归趋的 QWASI 模型	139
8.8	QWASI 多段模型	139
8.9	鱼的生物积累模型	142
8.10	污水处理厂	146
8.11	室内空气模型	147
8.12	植物吸收	148
8.13	药物动力学模型	149
8.14	人类对化学品的接触	150
8.15	PBT-LRT 属性	153
8.16	全球模型	153
8.17	结语	154
附录	逸度表格	156
参考文献		158

第 1 章 引 言

自从第二次世界大战，尤其是 Rachel Carson 于 1962 年出版了《寂静的春天》以来，人类对人工化学品造成环境污染的关注已逐渐加强。这些化学品可能存在于工业和城市废水，消费品或商品、尾矿物、石油产品和排放的气体中。有些化学品例如农药是专为杀灭自然界或农业生态系统中的生物群体而设计的。它们可能具有有机化合物、无机化合物、金属或放射活性的特性。在自然界有许多化学品，它们的浓度通常比人类活动所产生的浓度低很多。如果人们应用或接触到足够大剂量的化学品时，这些化学品大多数能导致对生物体包括人类的毒性效应。因此，人们将它们定义为“毒性物质”。

众所周知和关注的是当这些毒性物质存在于大气、水或食品中时，会产生对人类健康造成负面影响的风险。评估这种风险是困难的。a. 因为接触的浓度往往（幸运地）低于能从自然人口变化中的“噪音”用统计方法的统计显著性来测定的致死毒性效应，甚至亚致死毒性效应浓度。b. 由于同时存在其它物质的多元毒性效应，其中一些物质是自发服用的，其它则是非自发服用的。人们逐渐相信要慎重考虑并保证这些化学品对自然界生态系统不造成损害，这因为生态系统不仅仅具有其固有价值，而且它能起到早期标志物或感应指示作用，它能显示毒物对人类幸福生活可能产生的各种影响。

因此，环境科学的一个分支便发展起来了。该分支学科首先定性地，然后定量地描述化学品在环境中的行为。这个分支学科是在早期对自然环境条件的科学研究基础上创立的，这些科学研究包括：气象学、海洋学、湖泊学、水文学和地形学以及它们的物理、能源、生物和化学的亚学科。这个较新的环境科学的分支曾被命名为不同的学术名称：环境化学、环境毒理学或化学动力学。

显然，科学工作者的任务是设计这样的一个社会，在这个社会里人们可以获得化学品所带来的好处，而同时全然避免它们产生的有害作用。要实现这个任务，必须对那些化学品的应用实行有效而又经济的控制方法，而且还必须有合适的计算方法，以浓度、持久性、反应性以及在大氣、水、土壤、底泥和生物体中的分配趋势来预测它们的环境行为。当人们对已被污染的环境进行评估或实施修复措施时，这种预测是有用的。上述计算方法将成为必要、并且是唯一的方法以预测下列化学品的可能行为：a. 新近被推广到商业应用上的化学品；b. 可能增产的化学品或输入到新环境的化学品。

根据这种社会需求，为了预测化学品的环境行为，本书开发，描述并且阐明了一种计算的框架和程序。本书采用了以计算浓度为基础的常用方法以及应用活度和逸度概念去表征存在于环境相中（例如大气、水和土壤）平衡的计算法。当评价化学品的行为时，重点放在有机化学品上，因为对其评价比对金属和其它无机化学品更易于普及。

1901 年，G. N. Lewis 提出了逸度概念，把它作为一种比化学位能更便于使用的热力学平衡标准。至今逸度概念已广泛应用于化学过程的计算上。在环境化学平衡或分配计算上，仅仅在过去 20 年中人们才逐渐认识到逸度概念的方便性。研究结果表明用数学方式描述化学品在不同相中的扩散或迁移速率时（例如农药从土壤蒸发到大气），逸度也是一个合适的参数。迁移速率可以用起始相和终止相之间的逸度差异来表达。迁移速率为逸度差异所驱

使，并且二者成正比关系。将化学反应、平流流动和非扩散迁移速率方程式转变为逸度表达式也是相对容易的，从而可以建立联立逸度方程组来描述在多相、非平衡环境中化学品的复杂行为。这些方程式是以其简单的方式对主要的环境现象进行方程化、解答和说明。

在热动力学、迁移现象以及反应动力学基础上我们设计了这些数学方法。本书举出了在实际和估计的多介质环境中，在不同复杂程度上以及在具体的地方（例如在一湖面上）进行化学品归趋评价的例子。

关于环境归趋的预测或计算可能是冗长而又重复的，因此我们鼓励人们用计算机作为计算的辅助工具。所以在本书后面的章节中，许多计算例子是应用了编制的计算机程序。对计算机的应用，重要的一点是人们只需视它为一种快速而且聪明的机器，而不能把它作为“理解事物”的代用品。我们鼓励读者设计自己的程序并且修改本书所提供的程序。

作者成长于以 FORTRAN、BASIC 和 C 等数学语言撰写计算机程序的年代。本书的第一版被认为是十分先进的，因为它包括一个 BASIC 程序磁盘。在这些程序中计算的顺序和细节都很清晰，这具有极大的好处。可执行的版本（.exe）能在任何一台计算机上运算。令人遗憾的是要改变输入的参数或方程式经常不是一件容易的事，而且输出一般是印刷表格。现代倾向应用电子表格（Spreadsheets），例如 Microsoft Excel®，从而改善了输入和输出的性能，包括画图和制表的性能。电子表格的缺点是在计算方面清晰度较差。当改变含有电子表格程序的版本时，可能产生问题，而且不是每一个人都拥有相同的电子表格软件。

本书对每一个质量平衡模型提供了充足的资料，因此读者可以应用他们所选的系统写出他们自己的程序。适用于 Microsoft Windows® 的模型计算软件，可以从互联网网址 www.trentu.ca/envmodel 上获得，也可以从该网址上获得较旧式的以 DOS 为基础的模式。这些模型会经常被更新和修改。在所有软件中，模型计算的方程式都与本书的方程式紧密相符（除非另有说明），并且都是清楚明了的。有些方程式是受到限制的，对某些方程式的应用，尽管所有密码都可以查到，但用户却不能更改原有密码。

在写本书第二版时，我有机会对第一版（1991）中的大部分内容，进行了更新、补充和重新编排。我们从人们对环境现象的研究和应用逸度方法预测化学品在环境中归趋的工作中学习到很多东西，这使我受益匪浅。毫无疑问，随着我们进入 21 世纪，环境科学将变得更加量化，我希望本书能够对这一种趋势做出贡献。

第 2 章 基本概念

2.1 前言

对环境进行研究大部分动力来自于其本身令人难以置信的复杂性。各种各样的“相”，如空气、水、土壤等，构成了整体的自然环境。这些相的性质和组成随着时间和空间的改变而改变。然而，即使是一个很小的环境系统或者微宇宙，比方说一个上有空气下有沉积物的池塘，如果要想使用一些环境参数（如温度、压力和组成）全面详细地描述它，那也是很困难的。因而，人们必须对环境状态进行大量简单化的假设和描述，比如说，可以假设一个相是均质的，或者一个相和另外一个相处于平衡状态，或者一个相的状态不随时间改变。所以，成功地建模艺术在于，首先选择一系列最好或者说“至少不能太坏”的假设条件，然后基于这些假设条件建立一个可满足使用要求并且与实际相符的模型，并且要求这个模型不能太复杂以至于让人难以理解。过于简单的模型可能会误导使用者，而过于详细的模型又很可能不实用，难以令人信服甚至于难以理解。我们的目标应该是删掉不必要的细节，从而突出那些控制污染物归趋的重要过程。

在这个章节中，将引入几个概念。当人们寻求如何定量描述化学品在环境中的各种行为时，可以使用这些概念。但是首先，很重要的一点是定义单位制，因为单位制是所有计算的基础。

2.2 单位制

“SI”是法文“Système International d’Unités”的缩写，也称为国际单位制。1960年，这个单位制引入科技界，这大大简化了科学计算和科学交流的过程。除了极少数例外，在本书中都采用国际单位制。由于从这个单位制的基本单位不需要转化因子就可以直接得到、推导出单位，所以此单位制在单位上的“一致性”使得它在使用中尤其方便。比如说，能量单位焦耳可以分别是力（牛顿）和距离（米）或压力（帕斯卡）和体积（立方米）或者功率（瓦特）和时间（秒）的乘积，所以尺·磅、升·大气压、千瓦·时这些能量单位在统一使用焦耳后，就渐渐过时了。下面将简述 SI 系统中的几个主要单位。在科技手册中可以找到关于旧单位和旧单位制转换表。

（1）长度单位（米，m）这个基本单位定义为氪光发射波长的特定系数。

（2）面积（平方米， m^2 ）有时候面积单位也使用公顷（一个 $100m \times 100m$ 的面积，也相当于 $10^4 m^2$ ）和平方公里（ km^2 ）。例如，投放在土壤中的杀虫剂剂量的单位为 kg/ha 。

（3）体积（立方米， m^3 ）考虑到实验分析中的方便性，人们常常使用升（L 或 $0.001m^3$ ）这个体积单位。但是在环境计算中应该尽量避免这个单位。此外，在美国“米”和“升”拼写为“meter”和“liter”。

（4）质量（千克，kg）质量的基本单位是千克（kg），但是很多时候使用克（g）会更

加方便，尤其是作为浓度单位。对于大的质量，常常使用百万克和吨这两个单位。

(5) 物质质量 (摩尔, mol) 摩尔这个单位在环境化学中具有极其重要的地位。这个单位事实上是一定量的物质成分或者微粒，这些微粒可以是原子、离子、分子。某种物质的摩尔数等于该物质实际微粒的数目除以阿伏加德罗常数 (6.0×10^{23})。阿伏加德罗常数的数值定义为 12 g 碳-12 同位素中原子的数目。由于原子和分子是以简单的化学计量比例结合的，所以当发生反应时，反应的和生成的物质质量不要表示为质量单位，最好以摩尔为单位，这样就可以避免在计算中涉及原子和分子的质量。

(6) 摩尔质量或分子质量 (g/mol) 摩尔质量就是 1mol 物质的质量。有时候它被错误地称为分子量或分子质量。严格来说，摩尔质量的正确单位应该是 kg/mol，但是由于将原子量加在一起就可以得到单位为 g/mol 的摩尔质量，所以在使用中 g/mol 就显得更方便。因此，苯 (C_6H_6) 的摩尔质量约为 78g/mol 或者 0.078kg/mol。

(7) 时间 (秒, s 或小时, h) 对于一个环境过程来说，时间的标准单位“秒”太短了，它使用起来很不方便。比如说，一个大湖的水力停留时间可能是许多年，如果把它换算成秒，这个数目就太大了。因此人们普遍接受使用小时、天以及年作为时间单位。通常作为一种折衷，人们使用小时作为时间单位。

(8) 浓度 浓度的首选单位是摩尔每立方米 (mol/m^3) 或者克每立方米 (g/m^3)。由于分析化学家用升 (L) 作为体积单位进行测量和使用更加方便，所以大多数分析数据是以每升物质质量或质量为单位进行报道。由于“升”这个体积单位和长度、面积的单位之间没有一致性，所以把“升”用在环境科学的计算中就产生了很多复杂性。通常人们所用的单位 mg/L 都模糊的统称为 ppm。这个单位相当于 g/m^3 。在某一些情况下，人们需要使用质量分数、体积分数或者摩尔分数作为浓度单位进行计算。

在文献报道中，浓度值以 mol/L 或者 mg/L 作为单位是很普遍的，人们也可以接受。但是在计算前，这些单位都应该一致转化为“每立方米物质质量”。

人们不应再使用千分之一 (ppt)、百万分之一 (ppm)、十亿分之一 (ppb) 和百亿分之一 (也是 ppt) 这些浓度单位。因为千分之一和百亿分之一两者的缩写会发生混淆；而且 Billion 这个词在北美表示 10^9 ，而在欧洲表示 10^{12} 。此外，对于大气来说，ppm 基于体积比，而对于水体来说，ppm 则是建立在质量/体积的基础上。ppm 这个单位是为了描述大气中分子数目或气体体积的混合比的。在给出浓度单位的时候必须避免一些不明确性。

(9) 密度 (kg/m^3) 密度单位和质量浓度单位一样，密度单位首选 kg/m^3 。水的密度是 $1000kg/m^3$ ，大气的密度大约是 $1.2kg/m^3$ 。

(10) 力 (牛顿, N) 1N 的力是能使 1kg 质量的物体具有 $1m/s^2$ 加速度的力。这个力的值等于 10^5 达因或者大约是在地球表面 102g 质量的物体承受的重力值。

(11) 压力 (帕斯卡, Pa) 1Pa 就是 1 牛顿每平方米 (N/m^2)。虽然它是一个标准单位并在本书中使用，但是这个量非常小，所以使用起来很不方便。它只相当于 102g 的物体产生的重力施加在 $1m^2$ 这样大的面积上。一个大气压相当于 101325Pa 或是 101.325kPa。托和毫米汞柱 (mmHg) 是旧单位，1 托或者 1 毫米汞柱等于 133Pa，它们现在还在广泛使用中。

(12) 能量 (焦耳, J) 1J 等于 $1N \cdot m$ 或者 $1Pa \cdot m^3$ ，这个量也是很小的。焦耳替代了旧的能量单位卡路里 (4.184J) 和 btu (1055J，英国能量单位，是 British Thermal Unit 的缩写)。

(13) 温度 (K) 尽管环境温度通常都用摄氏温度 ($^{\circ}C$) 表示，但是温度单位应该首选开氏绝对温度： $0^{\circ}C$ 等于 273.15K。在开氏绝对温度前没有度数符号。

(14) 频率 (赫兹, Hz) 1Hz 等于每秒发生一个事件。频率通常用来描述传声和电磁波、振荡以及核衰变过程。在衰变过程中, 放射性物质的放射活性一般由贝克勒尔 (Bq) 来描述。1Bq 相当于放射性物质衰变的频率是 1Hz。以前描述放射活性的单位是居里 (Ci)。1Ci 相当于放射性物质每秒衰变 3.7×10^{10} 次, 即 1Ci 等于 3.7×10^{10} Bq。

(15) 气体常数 (R) 气体常数是由理想气体定律推得的, 它的值等于 $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 或 $8.314\text{Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。由 SI 系统推得的气体常数值现在成了唯一通用的值, 这是使用 SI 系统的优点, 而气体常数单位为 $\text{cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 或 $\text{cm}^3 \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 时推得的值, 已不再使用了。

2.2.1 前缀

本书中使用下面的前缀

系数	前缀	系数	前缀
10^1	deka da	10^{-1}	deci d
10^2	hecto h	10^{-2}	centi c
10^3	kilo k	10^{-3}	milli m
10^6	mega M	10^{-6}	micro μ
10^9	giga G	10^{-9}	nano n
10^{12}	tera T	10^{-12}	pico p
10^{15}	peta P	10^{-15}	femto f
10^{18}	exa E	10^{-18}	atto a

需要指出的是, 上述前缀都出现在单位前面。不提倡在一个单位里出现两个及两个以上的前缀, 例如 ng/mg。但是像 mg/kg 是可以接受的, 因为质量的基本单位就是 kg。所以把 ng/mg 写成 $\mu\text{g/g}$ 就能使这个单位更加明晰。空中喷洒杀虫剂的量为 900g/Km^2 , 这种表达方式是含糊不清的, 因为 1000 平方米 (1Km^2) 不等于 1 平方千米 [$1(\text{Km})^2$], 所以不允许使用 g/km^2 的表达方式。用喷洒量 9g/ha 或 9mg/m^2 表示, 则可以避免所有含糊不清的表达方式。前缀 deka、hecto、deci、centi 只限于用于长度、面积和体积单位。一个常见的严重错误是将毫 (milli)、微 (micro) 和纳米 (nano) 这几个前缀混淆使用。

在本书中, 我们以惯用的 $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 代替 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

2.2.2 尺度计算策略和单位一致性

进行环境归趋计算时, 首先要将所有输入数据的单位转换成 SI 单位, 并消去各个单位前面的前缀。例如应将 10kPa 转换成 10^4Pa 。进行计算时所有数据的单位应采用 SI 单位系统。如果需要, 可以把最后的结果转换成其它那些更易于让用户理解的单位。当把参数代入方程和表达式时, 确保单位维度正确和一致很重要。在写方程时最好把单位都写入方程的两边, 在合适的时候消去或者合并那些同样的单位。举例来说, 一个化学品具有以下的输入速率或化学反应速度:

输入速率 $(\text{水流速 } G, \text{m}^3/\text{h}) \times (\text{浓度 } c, \text{g}/\text{m}^3) = Gc(\text{g}/\text{h})$

反应速率 $(\text{体积 } V, \text{m}^3) \times (\text{速率常数 } k, \text{h}^{-1}) \times (\text{浓度 } c, \text{mol}/\text{m}^3) = Vkc(\text{mol}/\text{h})$

显然, 上述式子中如果把浓度单位表达为 mol/L , 把体积单位写成 cm^3 就会产生单位上的错误。当验证单位时, 进行前缀转换 (如 kg 到 g) 和单位转换 (小时到秒) 也是必需的。

2.2.3 对数

首选的对数是自然对数, 它的底数 e 等于 2.7183。在数学上以 ln 表示自然对数。在某

些场合下也使用以 10 为底的对数，如辛醇-水分配系数以及在作对数单位图表时等。反自然对数或 x 的指数可以写成指数 e 或 $\exp(x)$ 。以 10 为底的对数等于自然对数除以 2.303（即 $\ln 10$ ）。

2.3 把自然环境看作各区间的组合体

把自然环境视为一系列互相关联的相或区间的组合体，这种想法在环境科学研究中很有用。举例来说，这些相或区间可以是大气、土壤、湖泊、湖泊底泥、湖水中的悬浮微粒子、土壤或水中的生物。相可以由连续的某种物质（如水体）构成，也可以由在同一相中但不互相接触的许多微粒子构成 [如大气中的微粒子（气溶胶）、水体中的生物]。在一些情况下，各个相可能化学性质相同但物理性质不同，例如对流层（底层大气）和平流层（上层大气）。人们可以把所研究的所有生物当成一个整体，把这个整体看作一个相；或把它们分为两个或两个以上的类，各个类又单独成一相，这种做法可以使得计算更为方便。有时候，各个区间之间是互相接触的，所以化学品可以在这些相间迁移（如大气相和水相）。而另一些时候，相之间并不是直接接触的，因此这些相间就不存在直接的迁移过程（如大气和底泥）。化学品可以很快进入某些相，然后进行迁移（如表层水体），但是进入另外一些相就可能很慢（如深层湖泊和海洋），从而不存在有效的迁移（如深层土壤和岩石）。

如果要表述混合相（如水中含微粒子的相）中化学品的浓度时，可能会发生一些混淆。人们可以进行一次分析，测得总相浓度，这个浓度以每立方米水和微粒子混合物中所含的全部化学品的物质质量来表示。人们也可以将水体过滤之后再进行分析，这样测得的浓度表示化学品溶解在每立方米水中的量，而总相浓度值和这个浓度值的差值就是每立方米水中吸附在微粒子上化学品的物质质量。这个浓度值和微粒子相中化学品的浓度值是不同的，因为微粒子相中的化学品浓度以每立方米微粒子所含化学品的物质质量表示。土壤、底泥、生物相中的浓度有干、湿的分别。有时候生物相中化学品的浓度是以类脂或脂肪的含量来表达的。这些浓度之间的差别必须表达得非常清楚。

2.3.1 相的均一和非均一性

建模中的一个关键概念是相的均一和非均一性。像浅池水体这样完全混合的相可以看作是均一的。均一的相可以忽略相中化学品浓度或温度的梯度差。像底泥、土壤这些未混合均匀的相通常被看作非均一的相，在这些相里，化学品的浓度随着深度的变化而变化。计算非均一相化学品的浓度是很困难的。因此，只要允许，都要尽可能把非均一相转换成均一相进行计算。在一种底泥表层中，化学品的浓度是 $1\text{g}/\text{m}^3$ ，从表层到 10cm 深处，该浓度线性地下降为 0，那么可以把这种底泥描述为浓度是 $1\text{g}/\text{m}^3$ 、5cm 深的均一相，或浓度是 $0.5\text{g}/\text{m}^3$ 、10cm 深的均一相。在所有上面三种描述中，每平方米水平方向的底泥上化学品的物质质量都等于 0.05g 。

即使一个相不是均一相，但也许它在三维中一个或两个维上，可以近似看作是均一的。例如，一个湖泊可以在水平方向完全混合而在垂直方向则不是，因此可以描述湖泊中化学品的浓度只在一维上（垂直方向）变化。一个宽阔的浅水河流可能在垂直方向完全混合但是在横向活水流的水平方向就不能看作是完全混合的。

2.3.2 稳态和非稳态的环境

如果某个环境随着时间变化相对缓慢，就可以把它看作稳态，即各种性质不随时间而变化。对于一个非稳态、动态的随时间而变化的环境，而要必须表征某一个性质（如化学品的

浓度)时,使用数学表达时会变得很复杂、麻烦。在后面的论述中将会更加详细地讨论这个问题。

2.3.3 小结

简而言之,理想中最简单的环境是由少数几个均一的、完全混合的不随时间变化的相构成的环境。当上述假设条件不能满足时,可以增加相的数目;或者假设在一维、二维或三维上相都是非均一化的,并且也可以是随着时间变化的。只有在需要的时候建模者才会对增加模型的复杂性做出让步。每做出一点让步都会增加建立和解数学表达式的复杂性并且导致需要更多动力学参数和平衡常数。这样,模型就会变得难以理解。恐怕除了建模者以外,其它人都不愿意使用这种模型了。这并不是作者提出的新观点。威廉·奥卡姆在650年前就提出了同样的观点,当时他是这样表达他关于简洁性的哲学观点的:如无必要,勿增实体。这句话也被称为“奥卡姆剃刀”。在科学上,这句话可以理解为:当有两个处于竞争地位的理论能得出同样的结论时,那么简单的那个更好。用通俗的话应用于建模时,应该表达为:仅在需要时才增加模型的复杂性。

2.4 质量平衡

当需要描述所研究环境的体积时,定义它的空间边界就非常重要。对于一个池子里的水体或城市上空1000m高度的空气,定义它们的边界是比较容易的。由于这些相和其它相邻,所以可以精确推测它们的体积。如果建立了这样一个可控的体积空间,就可以建立进出这个体积空间的化学物质的质量方程。

质量守恒定律的基本原理首先由安东尼·拉瓦锡明确提出,它是建立所有质量平衡方程的基础。一般很少碰到像核裂变过程这样不符合质量守恒定律的情况。作为所有环境过程计算的基础,质量平衡方程非常重要,所以必须对它做出明确的定义。下面将给出三种方程的形式并举例说明。本书中不涉及能量平衡的问题,因为质量平衡和能量平衡的建立方法是一样的。

2.4.1 封闭系统、稳态方程

这是最简单的一类质量平衡方程,它描述一定质量的化学品如何在给定体积的各个相间分配。这个基础方程清楚地表达出总的化学品的物质量等于各相中化学品物质量的和,而各相中化学品的物质量一般都是浓度和体积的乘积。由于体系是密闭的,所以化学品不能进出体系。在计算自然环境过程时,化学品的浓度一般都是很低的,所以它们不会影响所在相的体积。

【例题 2.1】

一个由空气(100m³)、水(60m³)、底泥(3m³)组成的三相系统,往体系中加入2mol的碳氢化合物,如苯。由于碳氢化合物的体积很小,所以各相的体积不会被它改变。其中,空气、水、底泥的下标分别是A、W和S,规定体积符号用V(m³),浓度符号用c(mol/m³)来表示,这样就可以写出该系统的质量平衡方程:

总物质量=各相中的物质量的和(mol)

$$2 = V_A c_A + V_W c_W + V_S c_S = 100c_A + 60c_W + 3c_S \quad (\text{mol})$$

若要进一步解此方程的话,需要确定 c_A 、 c_W 、 c_S 之间的关系。这个关系可以用相平衡方程表示,如:

$$c_A/c_W = 0.4 \quad \text{或者} \quad c_S/c_W = 100$$

这种比例关系称为分配系数(partition coefficients/distribution coefficients),对上式的两个分配系数分