

多介质环境循环模型的研究进展^{*}

叶常明 颜文红

(中国科学院生态环境研究中心)

摘要

多介质环境模型是80年代发展起来的新型环境数学模型,它将各种不同环境介质单元同导致污染物跨过介质间交界面的各种过程相连接,对污染物的过程,迁移和归趋进行模拟,对环境影响的早期评价、化学品的环境暴露和安全管理具有重要的意义。本文就多介质环境数学模型的基本理论、研究现状、应用前景和发展趋势作了综述和展望,并提出了值得开展研究的若干前沿课题。文章还给出5幅图解和约100篇参考文献。

关键词:多介质环境 数学模型 敏感度分析 不确定分析

一、概述

一般而言,污染物从它的发生源排出之后,是以三种不同的途径进入周围环境的。(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,然后在环境中进行迁移和转化。虽然上述的排放途径不同,但其共同点是污染物在多介质环境中都要发生迁移和转化过程,图1示意地表示这种过程相互关系以及污染物是如何通过环境对人类产生影响的一般情形^[1]。然而,在过去一个相当长的时期内,环境数学模型的研究都没有很好的解决这一问题,而主要是局限在单一环境介质单元。其结果是很难从整体上认识环境介质的质量变化规律和污染物的分布状态,同时也难以提出控制环境污染的有效途径。这种状况的存在,除了由于人们当时的认识水平之外,在很大程度上还由于技术上的困难。

80年代初以来,随着人们对跨介质环境问题认识的不断加深,开始提出了多介质环境数学模型^[2],并得到了迅速发展,之后于1986年在美国加利福尼亚州的圣莫尼卡举行了关于污染物在多介质环境中迁移和积累的第一次国际性的专题讨论会^[3]。在这次会议上已有数篇关于多介质环境数学模型方面的研究论文问世。目前,这种类型的数学模型经过近十年的发展,虽说还不甚成熟,但已经看出它们在有害污染物的评价和科学管理方面表现出潜在的应用前景,并成为目前环境科学研究的国际前沿课题之一。

我们知道,环境中化学物的潜在危害主要是取决于人体和生态接受体对这些化学物

^{*} 国家自然科学基金资助项目

多介质环境的暴露程度及其相关的健康影响。因此,从多介质环境的角度来研究污染物的环境归趋和迁移过程以及描述它们的数学模型,对于环境影响的早期评价和化学品的安全管理具有十分重要的意义。这里我们所讨论的多介质环境数学模型的任务就是研究多介质环境中介质内及介质单元间污染物迁移转化和环境归趋的定量关系和数学模拟。这种模型的主要特点是可以将各种不同的环境介质单元,同导致污染物跨过介质单元边界的各种过程相连接,并能不同模型结构的水平上对这些过程公式化、定量化。这类模型虽然具有较为复杂的数学形式,而且其可靠性是各种模型已知参数精确度的函数,然而,只要通过对介质内及介质间污染物的物理、化学和生物过程进行较为深入的了解,要做到对真实环境体系的有效预测是完全可能的。

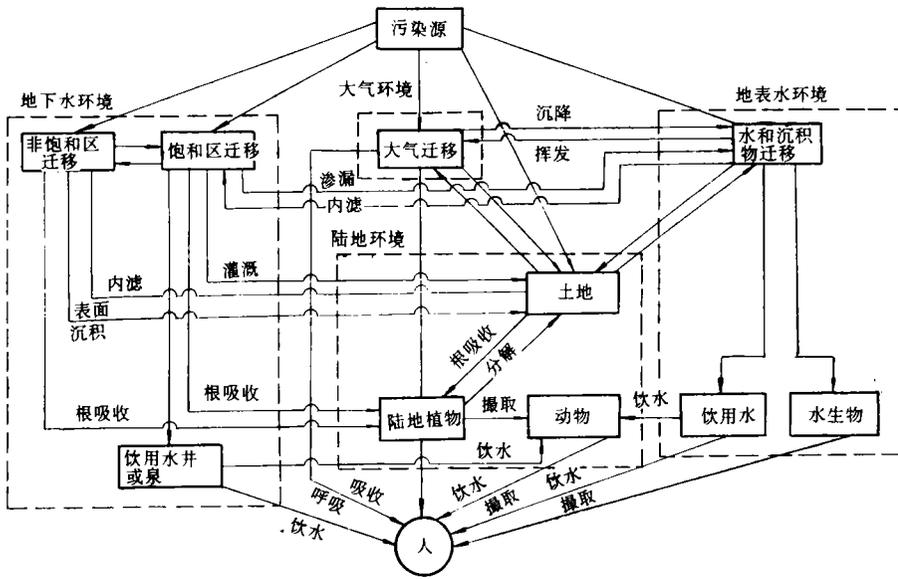


图1 污染物的各种迁移介质之间互相作用及通过环境对人体的影响

结合我们的研究工作,本文就多介质环境数学模型目前国内外研究的若干进展及其发展趋势作一简要的评述,以作为研究报告的组成部分。

二、几类主要的多介质环境模型

如前所述,多介质环境模型是在传统的单介质环境模型和多介质环境问题深入研究的基础上以及环境管理的实际需要而发展起来的。

目前就文献上所能看到的多介质环境数学模型,归纳起来主要有如下的四种类型:(1)多介质环境的箱式模型;(2)农药的植物根区模型;(3)水生食物链积累模型;(4)逸度算法的多介质环境数学模型。这些模型由于研究对象的不同,其模型结构也各异。下面我们分别加以讨论。

1. 多介质环境的箱式模型

多介质环境的箱式模型最初是由 Cohen 和 Ryan^[4]于 1985 年在多介质环境中三氯乙

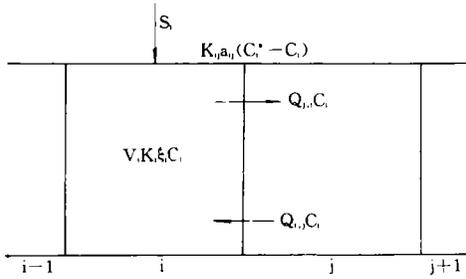


图 2 多介质箱式模型示意图

烯分布的研究中提出来的。紧接着于 1986 年 Ryan 和 Cohen^[5]又用该模型对苯并[a]芘在气水环境介质中动态分布行为进行了研究,并对模型作了一些改进。他们所发展模型的主要功能是给出污染物在多介质环境的均匀单元(或称箱)内的动态分布(图 2)。

上述的多介质环境模型主要包括了气—水界面气体的质量迁移;气体污染物的雨水淋洗;束缚在颗粒物上污染物的淋洗以及由于干沉降污染物到达地表水面的迁移等四个子模型。通常多介质环境箱式模型的数学表达式是:

$$V_i \frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^N K_{ij} a_{ij} (C_j^* - C_i) + V_i K_i \xi_i C_i + \sum_{j=1}^N Q_{ji} C_j - \sum_{j=1}^N Q_{ij} C_i + S_i \quad (1)$$

$$i=1, 2, \dots, N, i \neq j$$

当 $t=0$ 时, $C_i = C_i(0)$

式中 C_i 是介质单元 i 中污染物浓度 (mol/m^3);

S_i 是单元 i 的污染源强 (mol/h)

K_{ij} 是单元 i 和单元 j 之间污染物的迁移系数;

a_{ij} 是单元 i 和单元 j 之间的界面积 (m^2);

V_i 是单元 i 的体积 (m^3);

C_j^* 是单元 i 与单元 j 达到平衡时,单元 i 中污染物的浓度,假定该平衡关系具有线性形式 $C_j^* = C_i H_{ji}$, H_{ji} 是污染物从单元 i 到单元 j 的无量纲分配系数,对于颗粒污染物 C_j^* 就变为零;这时 K_{ij} 则表示干沉降速度常数。

Mackay 等人^[6]和 Mckone 等人^[7]于 1986 年的研究都证明了多介质环箱式模型的稳态预测所给出的结果,对在污染物危险性评价中的筛选分析是十分有用的。

2. 农药的植物根区模型

严格地讲,这类植物是污染物在陆生植物根区的多介质模型^[8]。它可以用来模拟农药和其它有机化学物在植物根区以及根区以下的不饱和土壤层的垂直运动和潜在有毒化学品在土壤和植物体内的动态分布。

根区模型是由水文和化学物的迁移两部分组成。水文部分主要用来模拟地表径流和土壤侵蚀,是根区模型的基础。化学物迁移部分是用来模拟植物对化学物的吸收和衰变等过程。这种模拟预测可以按天进行,也可以按月进行和按年进行。Carsel^[9]、Donigian^[10]、Melancon^[11]和 Dean^[12]等人分别将根区模型应用于烟草污染、地下水水质、土壤中迁移和沥析等过程的研究,并取得了有价值的结果。图 3 表示农药污染的植物根区模型^[13]。

农药的植物根区模型主要包括化学物在土壤中的迁移、水的运动、土壤侵蚀、土壤和植物表面化学物的挥发以及灌溉方式等几个子模型。这些子模型由若干个微分方程组成,并可用数值解技术来求解。

3. 水生食物链积累模型

污染物在水生食物链中的积累过程,实际上也是一种跨介质过程,它不仅涉及污染物在食物链中各级生物体之间的转移,而且还涉及污染物在这些生物体与周围水体之间的交换以及生物体内的同化和在水体中的衰变过程。因此,水生食物链积累模型是一种多介质环境数学模型。

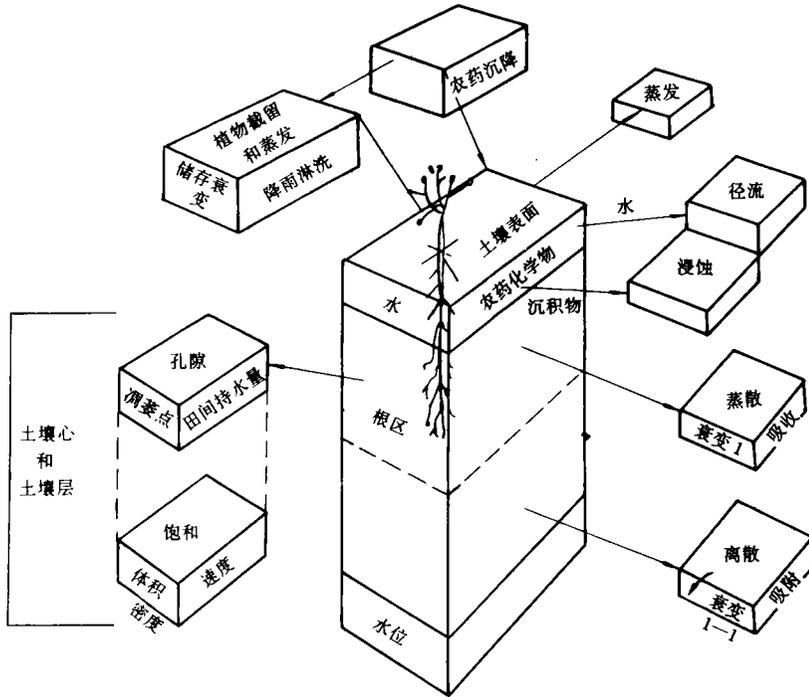


图3 农药根区模型示意图

生物在其整个代谢活跃期内,是通过呼吸和吞食等各种过程,从周围水环境积累某些元素或难分解化合物,并随着生物的生长发育,污染物的积累因子会不断地增加。水生食物链的积累模型通常可以用来计算水生食物链中有机化学物的浓度分布,并评价它们对污染物的暴露水平。

Thomann 等^[14]人于1984年建立了密西根(Michigan)湖的湖鳟食物链模型,确立了多氯联苯在鱼体内的浓缩因子与辛醇/水分配系数之间的相关式。1989年^[15]他又将该模型予以改进,用生物体内单位重量类脂物所含化学物的重量作为化学物的浓度,以此代替传统的单位重量生物体内所含化学物重量的浓度表示法。从毒性生理学的角度,以类脂物为基础的表示法将更加科学。在该模型中,提出了四级食物链(从低到高依次为浮游植物、浮游动物、小鱼和高级掠肉动物)模型(图4),并对几个不同湖泊中各种鱼类对60种有机污染物的生物积累因子进行了计算,并对计算值与观察值进行比较,发现两者之间具有满意的一致性。

Connolly^[16]于1991年将水生食物链模型应用于New Bedford 港湾的龙虾和比目鱼

的食物链多氯联苯(PCB)污染物的研究。在他的研究中,将水柱和沉积物都看作是 PCB 的来源,在比目鱼整个身体中 PCB 的浓度超过了龙虾体内的浓度,这说明在食物链中高级生物对污染物的积累要比较低级的生物对污染物的积累多。模型计算结果表明,在龙虾体内所含的 PCB,55%~80%是由于摄取污染了的食物提供的,而在比目鱼体内由于污染了食物提供的 PCB 占总含量的百分比高达 80%~95%。

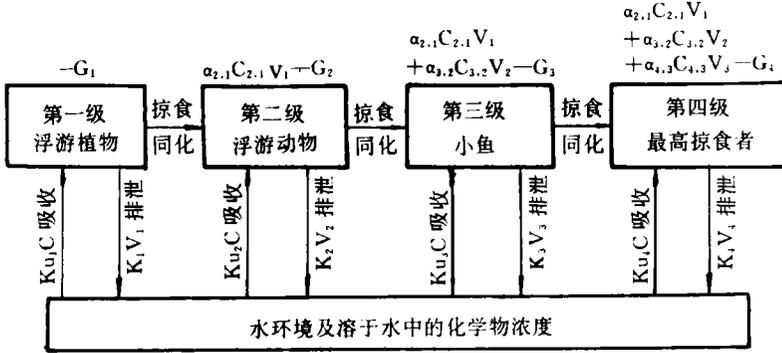


图 4 四级水生食物链模型示意图

该食物链模型具有如下的数学表达式:

$$\frac{dV_i}{dt} = K_{0i}C + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij}C_{ij}V_j - (K_i + G_i)V_i \quad (2)$$

式中 V_i 是食物链中生物 i 体内化学物的浓度 ($\mu\text{g}/\text{g}(w)$), $g(w)$ 表示以克为单位的湿重;

K_{0i} 是通过生物 i 的腮吸收化合物的速率常数 ($1/\text{g}(w) \cdot \text{天}$);

K_i 是生物 i 排泄化合物的速率常数 ($1/\text{天}$);

α_{ij} 是生物 i 对来自猎物 j 体内化合物的同化效率;

C_{ij} 是生物 i 吞食或消耗猎物 j 的速率 ($\text{g}(w)$ 猎物/ $\text{g}(w)$ 捕猎者);

C 是水中化合物的浓度 ($\mu\text{g}/\text{l}$);

n 是生物种的数量 (被生物 i 捕猎的生物种数);

v_j 是猎物体内化合物的浓度 ($\mu\text{g}/\text{g}(w)$)。

上述方程右边的第一项表示生物直接从水中吸收化合物的量,第二项表示通过吃食化合物进入动物体内的通量,第三项表示由于解吸和排泄化合物的放出以及由于生物的生长而使体内化合物浓度的稀释。

4. 逸度算法的多介质环境模型

Mackay 等人^[17,18,19,20,21,22]于 80 年代初将逸度概念引入多介质环境数学模型的研究,将多介质环境数学模型的表达式,写成具有普通 D 参数(迁移、转化参数)的逸度方程形式,这使模型的计算大大地简化,从而扩大了多介质环境数学模型的应用范围。

随着研究工作的不断深入,不少研究者已将逸度算法的多介质环境数学模型应用于野生动物的模拟^[23],植物从土壤和大气中吸收化学物的模拟^[24]以及无机化学物在水体中动力学行为的研究^[25],并获得了较好的结果^[26]。图 5 示意地表示多介质环境逸度算法模型应用于陆生植物中化学物运动规律的模拟情形。

在多介质环境的逸度模型中,浓度 C 与逸度 f 的联系是通过参数 Z (称为逸度容量) 来实现的,其关系式是:

$$C = fZ \quad (3)$$

当两个相连的相处于平衡状态时,它们的逸度应相等,即有 $f_1 = f_2 = f$, 因此有如下的关系式:

$$C_1/C_2 = fZ_1/fZ_2 = Z_1/Z_2 \quad (4)$$

式中 C_1 和 C_2 分别表示化学物在相 1 和相 2 中的浓度;

Z_1 和 Z_2 分别表示相 1 和相 2 的逸度容量。式(4)表明,在平衡体系中相邻相间的浓度与逸度成正比。由于逸度概念是以热力学原理为基础,所以对于多介质环境,逸度容量 Z 可以通过污染物和环境介质的物理化学参数求得,如表 1 所示^[18],从而省去许多繁琐的实验测定工作。

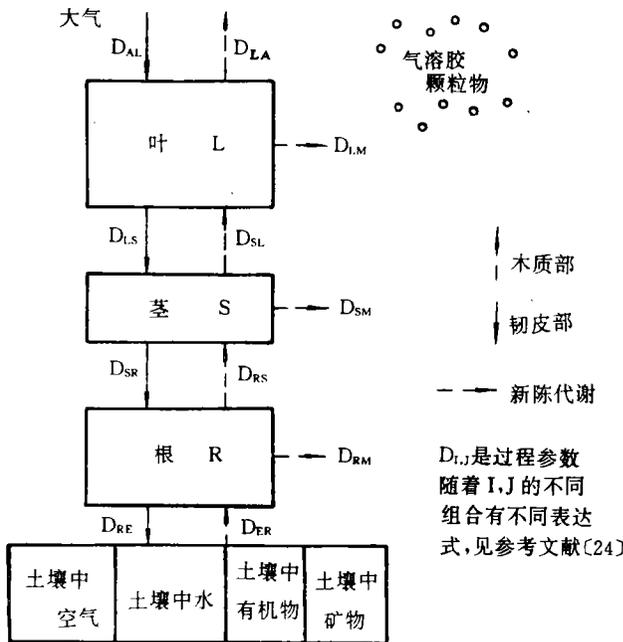


图 5 一个逸度模型的示意图

三、多介质环境数学模型参数的率定

同其它环境数学模型一样,参数是多介质环境数学模型计算的基本要素之一,模型能否实际应用,在很大程度上取决于能否获取准确可靠的模型参数。因此,参数的率定是多介质环境数学模型研究的重要内容之一。

目前多介质环境数学模型参数的率定有两类主要方法,即实验方法和结构——活性定量关系(QSAR)算法。实验测定是多介质环境数学模型参数率定的最基本方法。这里包括有机污染物的生物降解速率常数^[27,28]、水解反应速度常数^[31]、吸附常数^[32]、辛醇/水分配系数^[33]以及生物浓缩系数^[34]等参数的测定。这类方法的优点是准确可靠。但是由于实验手段和人力物力的限制,要对大量的有机化合物进行实际测定,不论是在技术上,还

是在经费上,都会有很大的困难。因此,后来人们又发展了利用有机化合物的化学结构与其活性的关系(即 QSAR)式来计算多介质环境数学模型的参数。下面我们重点讨论利用有机化合物的化学结构与其活性的关系计算多介质环境数学模型参数的方法。

表 1 逸度容量的定义

环境介质	表达式	说 明
空 气	$Z=1/RT$	R 是气体常数=8.314 T 是绝对温度,°K
水	$Z=1/H$ 或 $Z=C^*/P^*$	H 是亨利定律常数,Pa·m ³ /mol C _* 是水溶度,mol/m ³ P [*] 是蒸汽压,Pa
土壤、沉积物	$Z=K_{ow}\rho_s/H$	K _{ow} 是土壤/水分配系数,l/kg ρ_s 是土壤密度,kg/l
生物体	$Z=K_{Bw}\rho_B/H$	K _{Bw} 是生物浓缩因子 ρ_B 是生物体密度,kg/l

1. 辛醇/水分配系数

辛醇/水分配系数(K_{ow})是研究有机化合物环境归趋模型的关键参数,它是多介质环境数学模型其它参数率定的基础参数。许多研究发现 K_{ow}与化学物的水溶度、土壤或沉积物的吸附系数以及水生物的生物浓缩因子等有很好的相关性。这些参数可以通过线性回归分析建立起来的回归方程由 K_{ow}求得。K_{ow}是表示化学物质自身在有机物相和水相之间的分配倾向,以及化学物进入生物组织的能力,所以可以将 K_{ow}的值看作是具有生态环境意义的重要的物理量。一般来说,具有低的 K_{ow}值的化学物(小于 10)是相对亲水的,它们具有相对高的水溶度,小的土壤或沉积物吸附系数以及对水生物具有小的生物浓缩因子。相反,具有高 K_{ow}值的化学物(大于 10⁴)则表现出很强的憎水性,水溶度低,土壤或沉积物吸附系数大,水生物的生物浓缩因子大。

目前文献报导求 K_{ow}的方法有分子碎片常数法^[35~38]、溶剂/水分配系数法^[39]、活度系数法^[40,41]、分子连接指数法^[42~44]以及分子表面积法^[45~47]等方法。在这些方法中,适用范围广而计算结果较为精确的方法是分子碎片常数法和溶剂/水分配系数法。Chou 等^[48]人早在 1979 年就利用分子碎片常数法计算了 76 个有机化合物的 K_{ow}值。如果对所计算的 K_{ow}与实测的 K_{ow}的对数值进行比较,发现计算的 logK_{ow}与实测的 logK_{ow}之间的平均绝对误差仅为 0.14,其中的最大差值为-0.94。他们所用的基本公式是:

$$\log K_{ow(\text{新化合物})} = \log K_{ow(\text{相似化合物})} \pm \text{碎片常数}(f) \pm \text{结构因子}(F) \quad (5)$$

式中与新化合物在结构上相似的化合物的 logK_{ow}是通过实际测量获得的已知值。碎片常数 f 和结构因子 F 也是通过查表可以得到的。例如,要计算化合物 R-Br(R=有机碱的结构)的 logK_{ow},那么:

$$\log K_{ow(R-Br)} = \log K_{ow(R-Cl)} - f_{Cl} + f_{Br}$$

式中 $\log K_{ow(R-Cl)}$ 是通过实测获得的。又如我们计算苯甲酸甲酯的 $\log K_{ow}$ 时, 已知 $f_{C_6H_5} = 1.90$, $f_{CO_2}^{\circ} = -0.56$, $f_{CH_3} = 0.89$, $(2-1)F_b = -0.12$, 则

$$\log K_{ow} = 1.90 + 0.89 - 0.56 - 0.12 = 2.11$$

Leo 等^[49]人于 1971 年首先提出了溶剂回归方程, 其数学形式如下:

$$\log K_{ow} = a \log K_{ow} + b \quad (6)$$

式中 K_{ow} 是有机物的其它溶剂与水之间的分配系数, a 和 b 是待定常数, 随化合物的不同而不同。他们根据不同的溶剂和化合物的类型, 建立了 31 个这样的线性回归方程。根据有机物的类型, 可以利用这些方程计算它们的 $\log K_{ow}$ 。

如果 r_c° 和 r_c^{\ast} 分别表示有机化合物在辛醇相和水相中的活度系数, 那么 K_{ow} 也可以用如下的公式计算

$$K_{ow} = 0.151 r_c^{\ast} / r_c^{\circ} \quad (7)$$

r_c° 和 r_c^{\ast} 可以用所谓“通用似化学法”计算^[50]。这种方法的主要缺点是计算比较复杂, 不过在计算机广泛应用的今天, 这种缺点是完全可以克服的。

2. 水溶度

我们将化合物在水中的溶解度简称为水溶度。影响有机化合物在环境中归趋和迁移的诸参数中, 水溶度是最重要的参数之一。高水溶度的化合物很容易通过水文循环而广泛地分布于环境介质中, 并倾向于具有低的土壤或沉积物吸附系数和水生物中的生物浓缩因子, 同时也容易为土壤、地表水和污水处理厂中的微生物所降解。尽管在物理化学手册中可以查到许多有机物的水溶度数据, 但是通过计算的方法来获得有机化合物的水溶度, 在多介质环境数学模型的研究中仍具有重要的意义。

初看起来, 有机化合物的水溶度的测定似乎很简单, 实际上对于晶体状疏水有机化合物的水溶度是最难测定的一种物理参数。目前常用的关于有机化合物水溶度测定方法是三相测定法^[51]和高效液相色谱法^[52]。所谓三相法是指在辛醇—水—有机晶体化合物的三相混合体系中进行测定。一般来说, 接近于饱和的晶体溶质—辛醇溶液在与水混合时, 晶体常常会作为第三相出现。利用这个性质就可以测定疏水有机化合物的水溶度。在高效液相色谱法中, 首先需制备疏水有机化合物的饱和水溶液, 其方法是将该化合物的有机溶液涂复到玻璃小球上, 将挥发有机溶剂赶出, 将涂复过的玻璃小球填充到柱子内, 然后将水通过该柱子即可。将所制备的饱和水溶液分成等分试样, 通过适合于捕获该化合物的树脂柱, 然后用有机溶剂将柱内收集的化合物从树脂上洗脱出来, 最后进行高效液相色谱分析。该方法的优点是快速, 几乎可以克服传统方法所遇到的各种困难。

目前的文献报导了不少关于有机化合物水溶度的计算方法。最常用的是从 K_{ow} 来估计水溶度 S 。该方法的基础是有机化合物的 K_{ow} 与 S 有很好的相关性, 因此可以直接建立 S 与 K_{ow} 之间的相关回归方程。Hansch 等^[53]人根据不同组有机化合物, 通过实验数据的回归分析建立了适应各种不同情况的 14 个 S 与 K_{ow} 相关方程。有人计算多核芳烃化合物的水溶度时^[54], 建立了碳原子数值直接与 S 的相关方程, 省去了 K_{ow} 。对于在常态下是固体的有机化合物, 在相关方程中则需要加入熔点参数作为校正因子。

Irmann^[55]提出了从化合物的结构信息计算碳氢化合物和卤代碳氢化合物水溶度的方法。对于在 25℃ 温度下的液态有机化合物, 其计算公式是

$$-\log S = x + \sum y_i n_i + \sum Z_j n_j \quad (8)$$

式中 x 是化合物的基本值,取决于化合物的基本类型; y_i 是分子中 i 类原子对 S 的贡献; n_i 是 i 类原子在分子中出现的频率; Z_j 是 j 类结构要素的贡献值; n_j 是 j 类结构要素在分子中出现的频率。对于在 25℃ 下是固态的有机化合物,上式不适用,须进行校正,则有

$$-\log S' = -\log S + 0.0095(t_m - 25) \quad (9)$$

式中 S' 是固态有机物的水溶度; S 是从(8)式求的值; t_m 是固态有机物熔点;因子 0.0095 是假定熔化焓为 13cal/mol·℃ 的基础上得到的值。

3. 生物浓缩因子

生物浓缩因子 BCF 可以用来表征化学残留物在水生物体内积累的程度。是多介质环境数学模型和水生食物链过程研究的重要参数之一。目前文献中常见的关于计算有机化合物生物浓缩因子的公式是^[56]

$$\log BCF = n \log K_{ow} + b \quad (10)$$

式中 n 和 b 是经验常数,表 2 给出文献中见到的关于式(10)中的 n 和 b 值。表中的 n 和 b 是在特定化合物和水生物测定数据条件下获得的。为了准确起见,建议读者在使用时最好查阅原参考文献。Kenaga 等人^[60]还建立了 BCF 与水溶度 S 和土壤吸附系数 K_{oc} 的相关经验式,其形式与式(10)相似,这里不作讨论。

表 2 式(10)中的 b 和 n 值

n	b	N^*	r^2	参考文献
0.542	0.124	8	0.899	[57]
1.160	-0.75			[58]
0.837	-0.77			[59]
0.935	-0.1495	26	0.757	[60]
0.819	-1.146	3	0.995	[61]
0.752	-0.4362	7	0.85	[62]
0.85	-0.70	55	0.897	[63]
0.76	-0.23	84	0.823	[64]
0.907	-0.361			[65]
1.00	-1.32		0.95	[56]
0.268	1.297	14	0.25	[66]

* N 是数据组数, r^2 是相关系数平方值。

对于具有高 K_{ow} 的某些化合物在特定的暴露时间内往往达不到有效的平衡,这时式(10)就不能适用了。于是 Darryl 等人^[67]提出了在非平衡条件下 BCF 的计算式,即

$$\log BCF = (a - c) \log K_{ow} + \log(bdt_{eq}) \quad (11)$$

式中 a 、 b 、 c 和 d 是常数, t_{eq} 是暴露时间。对于鱼体来说,上式变为

$$\log BCF = 0.337 \log K_{ow} + \log(0.424t_{eq}) \quad (12)$$

该式对于 $\log K_{ow} > 1/C \log dt_{eq}$ 的化合物在鱼体内的生物浓缩系数 BCF 具有很强的预测能力,并具有较高的精度。

4. 沉积物或土壤吸附系数

有机化合物在水与沉积物或水与土壤之间的分配程度是由化合物和沉积物(或土壤)的物理化学性质决定的,这种分配程度可用沉积物或土壤的吸附系数 K_{oc} 表达。 K_{oc} 是研究

多介质环境中有机化合物行为的重要参数之一。如前所述, K_{oc} 与 K_{ow} 及 S 有密切的相关关系。因此, 目前关于 K_{oc} 的估算方法主要是涉及它与化合物的 K_{ow} , S 以及 BCF 之间的经验相关性, 这种关系的一般回归方程可表达为

$$\log K_{oc} = a \log(K_{ow}, S, \text{或 } BCF) + b \quad (13)$$

式中的 a 和 b 是经验常数, 随 K_{ow} , S 或 BCF 而不同, 还随化合物的类型以及沉积物或土壤的类型的不同而不同。表 3 列出目前文献中见到的某些回归方程及其应用范围。

表 3 某些估算 K_{oc} 的回归方程

回归方程	样本数 (N)	相关系数 (r^2)	应用对象	参考文献
$\log K_{oc} = -0.55 \log S + 3.64, (S; \text{mg/l})$	106	0.71	农药	[60]
$\log K_{oc} = -0.54 \log S + 0.44, (S; \text{克分子分数})$	10	0.94	多环芳烃	[68]
$\log K_{oc} = -0.557 \log S + 4.277 (S; \mu\text{mol/l})$	15	0.99	氟代物	[69]
$\log K_{oc} = 0.542 \log K_{ow} + 0.855$	30	0.84	除草剂	[70]
$\log K_{oc} = 1.029 \log K_{ow} - 0.18$	13	0.91	杀虫剂	[71]
$\log K_{oc} = 0.544 \log K_{ow} + 1.377$	26	0.76	农药	[60]
$\log K_{oc} = 0.681 \log BCF + 1.886$	22	0.83	农药	[60]

对于大多数亲水性有机化合物(特别是具有潜在离子化官能团的化合物), 其吸附受氢离子浓度(pH)、氧化还原电位(Eh)和沉积物的阳离子交换容量的影响。吸附的测量目前常用的有如下两种方法^[72]: 直接混合法和化合物涂复法。许多憎水性化合物(其水溶度小于 0.1 ppm)在水溶液中很难制备、处理和贮存, 而且这类化合物很容易被吸附, 所以当它们的水溶液与沉积物混合时, 水相中溶质的浓度会很快下降, 以至于水相中剩下的浓度只占初始浓度的很小一部分。因此, 在存在中性有机物本底时, 对水相中溶质的分析是很困难的。为了解决这一问题, 常采用涂复化合物的方法。

5. 水解速率常数

有机化合物的水解反应与介质的 pH 有十分密切的关系。因此它的水解总速率常数 k_T 应如下式表示

$$k_T = k_H[H^+] + k_o + k_{OH}[OH^-] + \sum_i k_{HA}[HA] + \sum_j k_{Bj}[B_j] \quad (14)$$

式中, k_H 是特定酸催化水解速率常数; k_{OH} 是特定碱催化水解速率常数; k_o 是中性水解速率常数; k_{HA} 是广义的酸催化水解速率常数; k_B 是广义的碱催化水解速率常数; $[HA]$ 是广义酸浓度; $[B]$ 是广义碱浓度。当实验是在缓冲溶液中进行时, 某些类型化合物的酸碱催化是广义的而不是 H^+ 和 OH^- , 式中的后两项对 k_T 有重要的贡献。但是一般来说, 不可能预测水环境中存在酸碱形态的类型和浓度。所以方程中的后两项可以省去, 并写成^[73]。

$$k_T = k_H[H^+] + k_o + k_{OH}[OH^-] \quad (15)$$

现在的问题是如果能求出 k_H , k_o 和 k_{OH} , 那么就可算出 k_T 。目前常用的方法是 Hammett 方程和 Taft 方程^[74~76]。

$$\text{Hammett 方程 } \log k = \rho\sigma + \log k_o \quad (16)$$

$$\text{Taft 方程} \quad \log k = \delta E_s + \log k^0 \quad (17)$$

式中 k 可以是 k_H 和 k_{OH} , k^0 是取代基所在的母体化合物相应的水解速率常数; ρ 是反应常数; σ 是 Hammett 取代常数; E_s 是取代基位阻常数; δ 是 Taft 取代常数。

Schwarzenbach 等人^[77]利用有机化合物的离解常数与水解常数的相关性来计算水解速率常数。最近, Hamrick 等人^[78]对水解速率数据进行了计算标准化加工处理, 对多介质环境模型和环境危险评价研究具有重要的应用价值。

6. 生物降解速率常数

生物降解是引起有机物分解的最重要的环境过程之一。因此, 生物降解速率常数是多介质环境数学模型的重要参数之一。生物降解过程是非常复杂的, 这种复杂过程的研究仍然处于初级阶段, 即定性描述阶段, 因此对生物降解速率常数的定量估算还有一定的困难。我们这里就文献中见到的一些计算方法作一简单的介绍, 这些关系式的应用范围一般都很窄, 在一类化合物中, 通过生物膜的迁移过程对某些化合物, 酶反应则限制它的生物降解速率。

对于邻苯二甲酸酯化合物, Urushigawa 等人^[79]建立了生物降解速率常数与反相分配色谱中保留时间的相关方程, 即

$$\log k_b = -2.09 \log t_r^2 + 1.19 \log t_r - 1.15 \quad r^2 = 0.99 \quad (18)$$

式中 k_b 是生物降解速率常数。 t_r 是反相分配色谱中保留时间。 Wolfe 等人^[80]建立了 k_b 与碱催化水解速率常数 k_{OH} 之间的相关方程, 即

$$\log k_b = 2.1 \log k_{OH} - 6, \quad r^2 = 0.93 \quad (19)$$

他同时还推导出如下的关系式

$$\log k_b = 9.6\sigma^* + 3.2E_s - 8.1 \quad (20)$$

σ^* 是线性自由能参数。近来分子连接性指数有可能作为计算 k_b 的方法。活度系数也可以用来预测化合物的 k_b 。

7. 挥发速率常数

有机化合物从水体的挥发是从水到大气的重要质量迁移途径。关于挥发速率的了解对于确定污染物从水体进入大气的数量及其在水体中的变化是非常必要的。这种迁移过程与污染物的化学和物理性质以及水体和周围大气的物理性质有关。支配挥发过程的主要因素是化合物的水溶度、分子量、蒸汽压以及通过的气—水界面的性质。

从水到大气挥发速率常数 k_v 可以用如下的公式计算^[81]

$$k_v = \frac{1}{K_L + K_G} \frac{A}{V} \quad (21)$$

式中 K_L 是液相质量迁移系数的倒数; K_G 是气相质量迁移系数的倒数; A 是气—水交界面积, V 是水的体积。

$$K_L = \frac{1}{k_{O_2} \sqrt{\frac{32}{W}}} \quad (22)$$

式中 W 是化合物的分子量; 32 是氧的分子量; k_{O_2} 是气—水界面氧的交换系数, 可用如下经验式估算^[82]

$$k_{O_2} = 1.51 \times 10^{-2} u, \quad (u \leq 5.5 \text{ m/s}) \quad (23)$$

$$k_{O_2} = 1.15 \times 10^{-3} u, \quad (u > 5.5 \text{ m/s}) \quad (24)$$

式中 u 是水面上方 10m 处所测定的风速。如果设 $M=0.1857+11.36u$, 则

$$K_G = \frac{1}{\frac{MH}{RT} \sqrt{\frac{18}{W}}} \quad (25)$$

式中 R 是气体常数; T 是水温($^{\circ}\text{K}$); 18 是 H_2O 的分子量, H 是亨利定律常数, $H=V_p/V_s$ (760s), V_p 是蒸汽压, S 是污染物水溶度, 760 是从 mmHg 到大气压的转换因子。

上面我们就多介质环境数学模型中主要的参数的估算方法分别作了介绍。总括起来, 目前所用的方法有分子和电子结构法^[83,84]、分子碎片法^[85]、线性自由能法^[86,87]、分子连接性指数法^[88,89]、分子表面积法^[90,91]等。这些方法对不同的化合物各有优缺点, 目前还没有一个普遍适用的公认的方法, 还有待于进一步作深入的研究。

四、模型的敏感度分析和不确定性

模型的敏感度是指模型输出对模型参数改变的响应。目前虽然可以得到研究模型参数敏感度的各种方法^[92,93], 但这些方法应用于多介质环境数学模型的研究还不多见。大多数的敏感度研究都是凭着一股蛮劲进行的, 即系统地改变所有不同的参数值, 代入模型进行计算, 将计算结果与模型参数的改变量进行相关分析, 以便得到模型敏感度的关系式, 这种过程在当模型具有大量参数时是非常费时间的, 因此需要更系统的数学方法将参数敏感度的影响量化, 以便得到简单可靠的敏感度分析方法。Cohen^[3]较为系统地研究了多介质环境数学模型参数的敏感度分析。

在 Cohen 的工作中, 将本文方程(1)改写成如下的形式

$$\frac{\partial \underline{C}}{\partial t} = \underline{A}\underline{C} + \underline{S} \quad (26)$$

式中 \underline{C} 和 \underline{S} 分别是污染物浓度和源矢量; \underline{A} 是模型的参数矩阵。假定参数矩阵 \underline{A} 的某一参数是 a , 并发生一个微小的改变 Δa , 即有

$$a = a_0 + \Delta a \quad (27)$$

式中 a_0 是介质系统参数的初始值, 该模型的解为 \underline{C}^0 , 那么由于参数发生 Δa 的变化而导致方程解的变化, 可用下式表示

$$\underline{C} = \underline{C}^0 + \frac{\partial \underline{C}}{\partial a} \Big|_{a_0} \Delta a + \frac{\partial^2 \underline{C}}{\partial a^2} \Big|_{a_0} \frac{\Delta a}{2} + \dots \quad (28)$$

如果将研究的问题作为微小变化的影响和求相对敏感度的前提进行处理, 那么上式的第 2 项以后各项可以忽略, 方程(28)可以简化为

$$\underline{C} = \underline{C}^0 + \underline{\sigma}_a \Delta a \quad (29)$$

式中 $\underline{\sigma}_a = \underline{\sigma}(t, a_0) = \frac{\partial \underline{C}}{\partial a} \Big|_{a_0}$, 称为输出敏感度函数。

将方程(26)对 a 参数微分, 便得到如下的敏感度方程

$$\dot{\underline{\sigma}}_a = \underline{A}^0 \underline{\sigma}_a + \underline{\psi}_a \underline{C}^0 + \underline{\tau}_a, \quad a = 1, \dots, M = N \times N \quad (30)$$

式中: $\dot{\sigma}_a$ 是 σ_a 的时间导数,

$$\tau_a = \frac{\partial S}{\partial a} \Big|_{s_0}; \quad \psi_a = \frac{\partial A}{\partial a} \Big|_{s_0} \quad (31)$$

为更清楚起见,引入量 β 来表示与源 S 有关,即

$$\beta = \beta_0 + \Delta\beta \quad (32)$$

这样就可将方程(30)写成两个分立的敏感度方程

$$\sigma_a = A^0 \sigma_a + \psi_a C^0 \quad (33)$$

$$\sigma_\beta = A^0 \sigma_\beta + \Phi_\beta, \quad \beta = 1, 2, \dots, N \quad (34)$$

式中 $\Phi_\beta = \frac{\partial S}{\partial \beta} \Big|_{s_0}$

因为对 C^0 和 C , 其初始条件不变, 所以方程(33)和(34)的初始条件是

当 $t=0$ 时, $\sigma_a = 0$ 和 $\sigma_\beta = 0$

一旦已经知道一套输出敏感度函数 a , 就可以从方程(29)的线性近似来计算模型系统对参数矩阵 A_{ij} 和源矢量 S_i 中的任何一个元素改变的响应值。当同时改变若干个参数时, 可以用下式确定新的浓度矢量。

$$C = C^0 + \sum_{a=1}^M \sigma_a \Delta a + \sum_{\beta=1}^N c_\beta \Delta \beta \quad (35)$$

在稳态条件下, 对方程(33)和(34)求解, 会得到如下的结果

$$\sigma_a = -A^{0-1} \psi_a C^0 \quad (36)$$

$$\sigma_\beta = -A^{0-1} \Phi_\beta \quad (37)$$

敏感度分析的任务是确定模型输入量的变化对预测结果的影响, 而不确定分析则是研究模型输入的不确定性对预测结果可靠程度的影响。不确定性是普遍存在于需要进行环境危险分析问题中的现象。尽管如此, 环境危险管理决策还是常常凭借数学模型的标量预测, 而这种模型本身又很少具有关于预测可靠性的信息。一般的情况是通过建立环境归趋过程的数学模型(多介质环境数学模型是其中重要的一种模型), 选择标量的参数值, 进行模拟计算等程序来获得标量预测。

近年来, 预测模型的 Monte Carlo^[94] 分析已经成为广泛接受的分析不确定性的工具, 这种分析实际上是一个序列过程, 在这个过程中预测模型输出的群体概率函数被不断地改进, 以反映模型系统实验观察所获得的信息。关于 Monte Carlo 分析的理论表达已有不少作者进行了研究^[95~97]。这说明模型不确定分析对模型的应用是十分有意义的。

多介质环境模型的可靠性实际上是模型中各种已知参数精确度的函数。在以特定模型输出信息的基础上进行环境管理的决策时, 确定对模型最敏感的参数是必要的。因为这种信息可以为标量模型的应用提供所需参数的精确度。由于数学推导的复杂性, 这里不介绍, 有兴趣的读者可参考上面所引的有关文献。

五、结 语

目前所研究的多介质环境模型是空间模型和混合均匀的箱式模型。前者是若干个单一模型连接在一起的, 需要相当多的气象和水文数据, 模型结构复杂。后者结构较为简单,

要求的输入参数相对少,应用起来比较方便。上述这些模型的研究主要还是集中在污染物在多介质环境中的跨介质迁移、转化和归趋以及有毒有害化合物的危险性评价方面。因此,目前围绕多介质环境数学模型开展研究最多的是迁移过程、参数测定和计算,模型敏感度和不确定分析等。

根据多介质环境数学模型的特点及其潜在能力,应该有如下的发展趋向:

1. 专门化模型

可以预料,不久的将来会有更多的专门用途的多介质环境数学模型问世,如营养物或有毒有害物在生长作物与土壤介质之间的循环过程描述模型等。对于特殊的用途而研制的多介质环境数学模型,要特别注意模型的空间和时间尺度,输入参数的来源以及模型的实验室或现场测量的验证。

2. 综合性模型

相对于专门模型而言,为了研究污染物在多介质环境的循环过程及其影响,需要将食物链与多介质环境结合起来,作为一个有机的大系统,研究污染物的运行途径及多介质环境与食物链的相互作用。这就要求一种较为综合的多介质环境循环模型,作者目前正在进行的国家基金委资助的课题“单甲脒等有机污染物在多介质环境中的循环过程及模型”就属于这种情况。

3. 室内环境的多介质模型

已有研究表明,许多有毒有害化合物在室内(如居室、工厂车间、实验室和办公室等)环境的浓度含量要比室外高,同时人们在室内暴露的时间一般都较室外长。因此,研究室内多介质环境数学模型,对分析人体暴露有害物的程度,采取有效的防护措施具有重要的意义,应当引起足够的重视。

4. 多介质环境模型在全球变化研究中的应用

全球变化不仅涉及大气和水环境,而且涉及陆地环境。温室气体在大气——水、大气——陆地、水——底部沉积物等界面的迁移过程是典型的多介质环境问题。可以预料,多介质环境模型在全球变化的研究中将会发挥越来越大的作用,因此有必要加强该领域的研究工作。

参 考 文 献

- [1] G. Whelan, and M. A. Parkhurst, 1983, "Simulation of the Migration, Fate and Effects of Diazinon In—Stream" BN—SA— 1384, D. B. Simons Symposium on Erosion and Sedimentation, July 27—29, 1983, Colorado State University, Fort Collins, Colorado.
- [2] Y. Cohen, 1984, "Modeling of Pollutant Transport and Accumulation in A Multimedia Environment", in the conference on "Geochemical and Hydrologic Processes and Their Protection", Council on Environmental Quality, September 25, 1984, Washington, D. C.
- [3] Y. Cohen, 1986, "Pollutants in A Multimedia", edited by Yoram Cohen, Plenum Press.
- [4] Y. Cohen and P. A. Ryan, 1985, Environ. Sci. Technol., Vol. 9, p412.
- [5] P. A. Ryan and Y. Cohen, 1986, Chemosphere, Vol. 15, p. 21.
- [6] D. Mackay and M. R. Paterson, in "Workshop on Pollutant Transport and Accumulation in A Multimedia Environment", January 21—24, 1986, Santa Monica, CA.
- [7] T. E. Mckone, 1986, "The Use of Environmental Health—Risk Analysis for Managing Toxic Substances", Lawrence Livermore National Laboratory Report UCREL—92329, Livermore, California.

- [8]R. F. Carsel, L. A. Mulkey, M. N. Lorber and L. B. Baskin, 1985, *Ecological Modeling*, Vol. 30, pp. 49—69.
- [9]R. F. Carsel, W. B. Nixon and L. B. Ballantine, 1986, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 5, pp. 345—353.
- [10]A. S. Donigan and R. F. Carsel, 1987, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 6, pp. 241—353.
- [11]S. M. Melancon, J. E. Pollard and S. C. Hern, 1986, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 5, pp. 865—878.
- [12]J. D. Dean, P. P. Jowise and A. S. Donigan, 1984, EPA/600/3—84/068, U. S. EPA, Athens, GA.
- [13]J. D. Dean, P. S. Huyakorn, A. S. Donigan and K. A. Voos, 1989, PB 90—120056, p. 19.
- [14]R. V. Thomann and J. P. Connolly, 1984, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 18, pp. 65—71.
- [15]R. V. Thomann, 1989, *Environ. Sci. Technol.*, 23, pp. 699—707.
- [16]J. P. Connolly, 1991, *Environ. Sci. Technol.*, 25, pp. 760—770.
- [17]D. Mackay and S. Paterson, 1982, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 16, pp. 654—660.
- [18]D. Mackay, M. Joy and S. Paterson, *Chemosphere*, Vol. 12, pp. 981—997.
- [19]D. Mackay, S. Paterson and M. Joy, 1983, "Application of Fugacity Models to The Estimation of Chemical Distribution and Persistence in The Environment", in *Fate of Chemicals in The Environment*, eds, Swann, R. L. and Eschenroeder, A., ACS Symposium Series 225, pp. 175—196.
- [20]D. Mackay, S. Paterson and M. Joy, 1983, *Chemosphere*, Vol. 12, pp. 1193—1208.
- [21]S. Paterson and D. Mackay, 1985, "The Fugacity Concept in Environmental Modeling", in the *Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 2/Part C, Hutzinger, O. (Ed), Springer—Verlag, Heidelberg, pp. 121—140.
- [22]D. Mackay and S. Paterson, 1985, *Chemosphere*, Vol. 14, pp. 335—374.
- [23]T. Clark, K. Clark, S. Paterson, R. Noström and D. Mackay, 1988, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, pp. 120—127.
- [24]S. Paterson, D. Mackay and A. Gladman, 1991, *Chemosphere*, Vol. 23, pp. 539—565.
- [25]D. Mackay and M. Diamond, 1989, *Chemosphere*, Vol. 18, pp. 1343—1365.
- [26]D. Mackay, 1991, "Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach", Lewis Publishers Chelsea, M. I.
- [27]H. T. Henry and A. Q. Stephen, 1981, *JWPCF*, Vol. 53, pp. 1503—1518.
- [28]J. E. Thompson and J. R. Duthie, 1968, *JWPCF*, Vol. 40, No. 2.
- [29]E. W. Matthews and S. D. Faust, 1977, *J. Environ. Sci. Health*, Vol. 12, pp. 126—146.
- [30]T. Mill, D. G. Hendry and H. Richardson, 1978, "Chemical Transformation of Effects" edited by O. Hutzinger, Pergamon Press, Oxford.
- [31]R. G. Zepp and M. Cline, 1987, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 11 pp. 359—366.
- [32]A. Felso and P. A. Dahm, 1979, *J. Agri. Food Chem.*, Vol. 27, pp. 557—563.
- [33]G. W. Ivie, D. L. Bull and T. A. Veech, 1980, *J. Agri. Food Chem.*, Vol. 28, pp. 330—337.
- [34]K. Wang, B. Rott and F. Korte, 1982, *Chemosphere*, Vol. 11, p525.
- [35]C. Hansch and A. J. Leo, 1979, John Wiley, New York.
- [36]G. G. Nys and R. F. Rekker, 1973, *Chem. Ther.*, Vol. 8, pp. 521—535.
- [37]R. F. Rekker, 1977, "The Hydrophobic Fragment Constant", Elsevier Scientific Publishing Co. New York.
- [38]A. Leo and C. Hansch, 1971, *J. Org. Chem.*, Vol. 36, pp. 1539—1544.
- [39]P. Seiler 1974, *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.*, Vol. 9, pp. 473—479.
- [40]D. Mackay, 1977, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 11, p1219.
- [41]叶常明, 1987, *环境化学*, Vol. 6, No. 1, pp. 14—23.
- [42]L. H. Hall, L. B. Kier and W. J. Murray, 1975, *J. Pharm. Sci.*, Vol. 64, pp. 1978—1981
- [43]戴树桂, 王菊先和宋仁高, 1990, *环境化学*, Vol. 9, No. 1, pp. 1—8.
- [44]L. B. Kier and L. H. Hall, 1981, *J. Pharm. Sci.*, Vol. 70, pp. 583—589.
- [45]T. Mortimer, 1986, *J. Pharm. Sci.*, Vol. 75, p338.

- [46]王连生和徐良基,1988,环境化学,Vol. 7, No. 2, pp. 13—20.
- [47]F. S. David and T. Mauney, 1975, Environ. Sci. Technol., Vol. 19, p82.
- [48]J. T. Chou and P. C. Jurs, 1979, J. Chem. Inf. Comput. Sci., Vol. 19, pp. 172—178.
- [49]A. Leo, C. Hansch and D. Elkins, 1971, Chem. Rev., Vol. 71, pp. 525—621.
- [50]A. Fredensland, R. L. Jones and J. M. Pransnitz, 1975, AIChE Journal, Vol. 21, No. 6.
- [51]R. Haque and D. Schmedding, 1975, Bull. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 14 pp. 13—18.
- [52]W. May and S. Masik, 1978, Anal. Chem., Vol. 50, pp. 175—179.
- [53]C. Hansch, J. E. Quinlan and G. L. Lawrence, 1968, J. Org. Chem., Vol. 33, pp. 347—350.
- [54]American Petroleum Institute, "Phase Equilibria in Water—Hydrocarbon Systems", Chap. 9, of Technical Data Book—Petroleum Refining 3rd. ed., Washington, D. C., 1976.
- [55]F. Irrmann, 1965, Chem. Ing. Tech., Vol. 37, pp. 789—798.
- [56]D. Mackay, 1982, Environ. Sci. Technol., Vol. 16, pp. 274—278.
- [57]W. B. Neely, D. R. Branson and G. E. Blau, 1974, Environ. Sci. Technol., Vol. 18, pp. 1113—1115.
- [58]R. L. Metcalf, J. R. Sanborn, P. Y. Lu, D. Nye, 1975, Arch. Environ., Contam. Toxicol., Vol. 3, p151.
- [59]C. T. Chiou, V. H. Freed, D. W. Schmedding and Kohnert, 1977, Environ. Sci. Technol. Vol. 11, p475.
- [60]E. E. Kenaga and C. A. I. Goring, 1978, "Relationship Between Water Solubility, Soil—Sorption, Octanol—Water Partitioning and Bioconcentration of Chemicals in Biota" in the Third Aquatic Toxicology Symposium, ASTM.
- [61]G. R. Southworth, J. J. Beauchamp and P. K. Schmieder, 1978, Environ. Sci. Technol., Vol. 12, pp. 1062—1066.
- [62]G. R. Southworth, J. J. Beauchamp and P. K. Schmieder, 1978, Water Res., Vol. 12, pp. 973—977.
- [63]G. D. Veith, D. L. Defoe and B. J. Bergstedt, 1979, J. Fish. Res. Board Can., Vol. 36, pp. 1042—1048.
- [64]G. D. Veith, K. J. Macek, S. R. Petrocelle and J. Carroll, 1980, J. Fish. Res. Board Can., Vol. 37.
- [65]G. L. Baughman and D. F. Paris, 1981, "CRC Critical Reviews in Microbiology", Boca Raton, FL, p. 205.
- [66]A. J. Niimi, H. B. Lee and G. P. Kissoon, 1989, Environ. Toxicol. Chem., Vol. 8, pp. 817—823.
- [67]W. H. Darryl and W. C. Des, 1985, Chemosphere, Vol. 14, pp. 1835—1843.
- [68]S. W. Karickhoff and D. S. Brown; 1979, Water Res., Vol. 13, pp. 241—248.
- [69]C. T. Chiou, L. J. Peter and V. H. Freed, 1979, Science, Vol. 206, pp. 831—832.
- [70]G. G. Briggs, 1973, "A Simple Relationship Between Soil Adsorption of Organic Chemicals and Their Octanol/Water Partition Coefficients", Pro. 7th. British Insecticide and Fungicide Conf., Vol. 1, The Boots Company Ltd. Nottingham, G. B.
- [71]P. S. C. Rao and J. M. Davidson, 1980, "Estimation of Pesticide Retention and Transformation Parameters Required in Nonpoint Source Pollution Models" in Environmental Impact of Nonpoint Source Pollution, M. R. Overcush and J. M. Davidson(eds), Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI.
- [72]S. W. Karickhoff and D. S. Brown, 1979, EPA—600/4—79—032, April 1979.
- [73]W. Mabey and T. Mill, 1978, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 1, pp. 383—415.
- [74]N. L. Wolfe, R. G. Zepp. and D. F. Paris, 1978, Water Res., Vol. 12 pp. 561—563.
- [75]T. Mill, 1979, EPA—560/11—79—012.
- [76]R. G. Zepp., N. L. Wolfe, J. A. Gordon and G. L. Baughman, 1975, Environ. Sci. Technol., Vol. 9, pp. 1144—1150.
- [77]R. P. Schwarzenbach, R. Stierli, B. R. Folsom and J. Zeyer, 1988, Environ. Sci. Technol., Vol. 21, pp. 358—366.
- [78]R. J. Hamrich, H. P. Kollig and B. A. Bartell, 1992, J. Chem. Inf. Comput. Sci., Vol. 32, pp. 511—514.
- [79]Y. Urushigawa and Y. Yonezawa, 1979, Chemosphere, Vol. 5, pp. 317—320.
- [80]N. L. Wolfe, D. F. Paris, W. C. Steen and G. L. Baughman, 1980, Environ. Sci. Technol., Vol. 14, pp. 1143—1144.

- [81]R. B. Brank, 1975, *J. Environ. Eng. Div., Proc. ASCE* 101(EE5), pp. 813—827.
- [82]E. Holfon and B. G. Oliver, 1990" Simulation and Data Analysis of Four Chlorobenzenes in A Large Lake System", in *Modeling in Ecotoxicology*, S. E. Jorgenson. (Editor). Elsevier Science Publishers B. V.
- [83]T. Omoki and K. Yamada, 1973, *Agr. Bio. Chem.*, Vol. 37, No. 8.
- [84]P. Lundahl and Carridenc, 1978, *Water Res.*, Vol. 12, No. 1.
- [85]J. M. Mayer, W. H. Van and B. Testa, 1982, *J. Med. Chem.*, Vol. 17, p. 17.
- [86]N. L. Wolfe, 1980, *Chemosphere*, Vol. 9, pp. 571—579.
- [87]N. B. Chapman and J. Shorter, 1972, *Advances in Linear Free Energy Relationships*, Plenum Press, New York.
- [88]L. H. Hall and L. B. Kier, 1977, *J. Pharm. Sci.*, Vol. 66, pp. 642—644.
- [89]G. Veith, 1981, EPA—600/53—81—029.
- [90]S. H. Yolkowsky and S. C. Vavani, 1979, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 24, pp. 127—129.
- [91]S. H. Yolkowsky R. J. Orr and S. C. Vavani, 1979, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 18, pp. 351—353.
- [92]R. Tomovic and M. Vukobratovic, 1970, "General Sensitivity Theory", Elsevier, New York.
- [93]P. M. Frank, 1978, "Introduction to Sensivity Theory", Academic Press.
- [94]J. E. Toll, M. E. Dakins and M. J. Small, 1993, *Value of Information for Reducing Uncertainty in Environmental Risk Analysis; Application to PCB's in New Bedford Harbor, Massachusetts.*
- [95]D. M. Dilks, R. P. Canale and P. G. Meier, 1989, *Analysis of Model Uncertainty Using Bayesian Monte Carlo*, Proceedings of ASCE Speciality Conference on Environmental Engineering, American Society of Civil Engineers, New York, pp. 571—577.
- [96]D. W. Dilks, R. P. Canale and P. G. Meier, 1992, *Ecology Modeling*, Vol. 62, pp. 149—162
- [97]A. Patwardhan and M. J. Small, 1992, *Risk Analysis*, under review.

ADVANCES OF CYCLIC MODEL IN MULTIMEDIA ENVIRONMENT

Ye Changming, Yan Wenhong

(Research Center For Eco—Environmental Sciences, Academia Sinica)

ABSTRACT

Multimedia environmental model is a type of new environmental mathematical models which has developed since 1980's, links the processes across interface between different compartments, simulates the transport, transformation and fate of pollutants, and plays an important role in early assessment of environment impact, exposure analysis and safe management of chemicals. This paper reviewed the basic theory, current study state, application perspective and development trend, suggested several worth research projects, provided 5 figures and about 100 references.

Keywords: multimedia environment, mathematical models, sensitivity analysis, uncertainty analysis.