

2023 年第八届“数维杯”大学生

数学建模挑战赛论文

题 目 河流地下水系统水体污染物迁移机理研究

摘 要

河流对地下水有着直接的影响，在地下水污染中最难治理和危害最大的是有机污染，现对有机污染物的迁移和转化规律进行研究和探索。针对问题 1，通过查阅资料，建立有机污染物的对流、弥散及吸附作用的数学模型；针对问题 2，采用双室模型描述迁移转化机理；针对问题 3，使用 Monod 模型，分析微生物的降解特性。

对于问题 1，通过查找资料，建立了包含对流项、弥散项、源汇项的污染物迁移对流-弥散-反应方程。其中对流项为包含达西定律的一维对流运移方程；弥散项为一维稳态浓度梯度的水动力弥散方程；源汇项为有机污染物吸附、阻滞方程，该三项组合成为河流-地下水系统中有机污染物的对流、弥散及吸附作用的数学模型。

对于问题 2，利用问题 1 所建立的数学模型，结合吸附动力学试验和等温平衡吸附试验结果，建立双室模型，并比较线性回归、多项式回归、支持向量回归三种方式，最终选择误差最小的支持向量回归作为回归模型，同时利用网格化搜索对方程中的未知参数进行寻优，得到最符合实际的参数，将我们得到的公式作为问题一提出的转移方程作为表述有机污染物在河流-地下水系统中的迁移转化机理。

对于问题 3，建立 Monod 微生物反应动力学模型，用于描述微生物的增殖和有机污染物降解的耦合关系，并增加了基质校正，将微生物的反应动力过程分为增殖期、减速增殖期、稳定期，并预测出负增殖期（内源呼吸期）。

本文中所使用的三个模型，具有简单易懂高融合性，可以解决不同背景的问题。

关键字 对流弥散反应迁移方程；双室模型；Monod 模型；微分方程求解

目录

一、问题重述	1
二、问题分析	1
2.1 问题 1 的分析	1
2.2 问题 2 的分析	2
2.3 问题 3 的分析	2
三、模型假设	2
四、定义与符号说明	2
五、模型的建立与求解	3
5.1 问题 1 的模型建立与求解	4
5.1.1 河流-地下水系统中一般性污染物迁移方程的建立	4
5.1.2 引入吸附的污染物迁移方程的建立	6
5.2 问题 2 的模型建立与求解	7
5.2.1 双室模型的建立	7
5.2.2 建立回归模型	8
5.2.3. 迁移方程建立	13
5.2.4 双室模型的求解	14
5.2.5 结果	15
5.3 基于 Monod 模型的微生物降解特性分析	16
5.3.1 传统 Monod 模型建立	16
5.3.2 经过基质修正的 Monod 模型	17
5.3.3 利用基质修正的 Monod 模型分析微生物的降解特性	17
5.3.4 微生物降解特性总结	19

六、模型的评价及优化.....	20
6.1 误差分析.....	20
6.1.1 针对于问题 1 的误差分析.....	20
6.1.2 针对于问题 2 的误差分析.....	21
6.1.3 针对于问题 3 的误差分析.....	22
6.2 模型的优点（建模方法创新、求解特色等）.....	22
6.2.1 污染物迁移对流-弥散-反应模型的优点.....	22
6.2.2 双室模型的优点.....	23
6.2.3 经过基质修正的 Monod 模型的优点.....	23
6.3 模型的缺点.....	24
6.3.1 污染物迁移对流-弥散-反应模型的缺点.....	24
6.3.2 双室模型的缺点.....	24
6.3.3 经过基质修正的 Monod 模型的缺点.....	24
6.4 模型推广.....	24
附 录.....	27

一、问题重述

地下水是我们日常生活中的主要水质来源，它是我们组成我们日常生活中必不可少的一环，但是地下水的質量与地表河流水質息息相关，若地表河流受到污染，会对底下水質造成极大的破坏，而在地下水污染中危害最大的污染源便是有机污染，所以对有机污染物对河流-地下水系统的行为特性的分析，一直受到人们广泛的关注。题目中给出了河流地下水系统中有机物行为特征涉及到的物理化学过程，希望我们通过分析影响其变换的理化因素来对以下三问进行求解。

第一问，需要我们查阅河流与地下水的污染与防治方面的资料，分析有机污染物在河流地下水系统中的对流、弥散以及吸附作用对有机污染物浓度的影响，建立数学模型。

第二问，通过分析题目中吸附动力学实验与等温平衡吸附实验结果来建立起有机污染物的吸附行为对有机污染物浓度的影响，以及结合参考题目中给定的对流、弥散实验参数与第一问所建立起的数学模型，分析得出有机污染物在地下水系统中的迁移转化机理。

第三问，通过对问题 3 中给出的有机污染物对应的微生物降解过程来分析生物降解作用对有机污染物浓度的变换影响，并建立起适当的数学模型来分析微生物的降解特性。

二、问题分析

地下水在我们的日常生活中起到十分重要的作用，对它的治理和防护是十分重要的，本题主要针对有机污染物在河流地下水的行为特征进行分析，希望建立合理有效的数学模型来分析有机污染物在河流地下水中的转移机理。

2.1 问题 1 的分析

针对问题 1，我们可以去查阅地下水环境治理以及有机污染物方面的文章^[1-3]，来得到有机污染物与对流，弥散和吸附作用之间的变化关系，综合分析，得

到河流地下水系统有机污染物的物理过程。

2.2 问题 2 的分析

针对问题 2，我们利用题目中给出的吸附动力学实验结果和等温平衡吸附实验结果来对吸附作用的机理来进行分析，通过吸附动力学中的双室模型，建立出吸附作用的机理方程，同时结合问题 1 与题目中给定的对流、弥散实验参数，综合得出我们最终的有机污染物的迁移转化机理。

2.3 问题 3 的分析

在本题中给出了有机污染物微生物的降解过程，其中包含了随着微生物降解天数的变化导致的有机污染物浓度以及微生物浓度的数值变化，以及有机物的浓度比。我们通过分析，建立模型，并量化微生物与有机污染物浓度之间的关系，最终得到微生物对该有机物的降解特性。

三、模型假设

- 1. 假设题目所给的实验步骤正确，数据真实可靠。
- 2. 假设地下水渗流场为各向同性均质的稳态流。
- 3.假设沉积物的性质单一，忽略所造成的化学影响。
- 4. 假设微生物降解污染物仅受培养环境成分的影响，无其他外界因素的直接或间接影响。
- 5. 假设题目表 4 中微生物浓度数据所得到的最大浓度比增长率对应的有机污染物浓度即为饱和常数。

四、定义与符号说明

表 1：符号的定义与说明

符号定义	符号说明
ϕ	有机物浓度

u	平均实际流速
$f(\phi)$	吸附函数
t	污染物放置时间
x	距污染源的距离
D	水动力弥散系数
$\phi_{\text{吸附}}$	有机污染物吸附的固相浓度
ϕ^0	有机污染物初始浓度
C	有机污染物吸附的液相浓度
$f_{SVR}(\phi^0)$	有机污染物初始浓度为 ϕ^0 的平衡液相浓度
$\hat{\alpha}_i$	第 i 个拉格朗日参数
b	偏置
X_1	微生物浓度
μ	微生物比增值率
U	有机物比降解率
K_s	半速度常数
m	维持系数
w	修正权重
d	最大比降解率的天数

五、模型的建立与求解

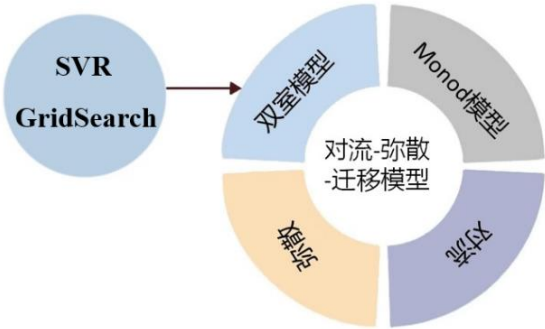


图 1：模型 TOC 图

我们建立的模型主要是依照基础模型公式一对流-弥散-迁移模型作为我们的骨干模型，同时结合题目中的具体情况对模型进行扩充和优化，由上图可得，对流方程与弥散方程为初始的基础方程，而我们针对问题二和问题三给出的实验数据，对方程中的源汇项进行不同方面的分析，针对第一问，我们利用吸附动力学中的双室模型来作为我们描述有机污染物吸附过程的机理方程，同时结合实验数据，利用 SVR 与网格化搜索得到了最符合本题描述的方程形式。针对第三问，我们选取了描述微生物种群数量变化情况的常见模型—Monod，而且，我们依据实际情况对模型进行了改进，考虑到了更多的因素，如对曲线的基质修正，以及考虑到抑制因子的影响。

5.1 问题 1 的模型建立与求解

5.1.1 河流-地下水系统中一般性污染物迁移方程的建立

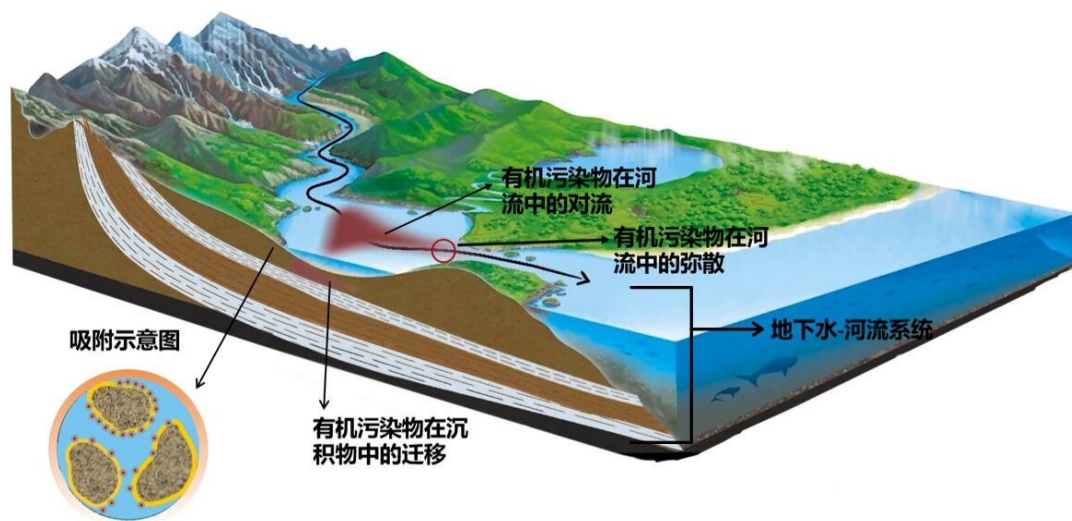


图 2：机物在河流地下水系统中的迁移示意图

由上图有机物在河流地下水系统中的迁移示意图可看出，有机污染物在排入河流中之后首先会经历弥散对流的过程，这就会导致有机污染物在系统中晕染开来，紧接者分散后的有机污染物会在河流沉积物的吸附作用下渗入到地下图层中，对地下水造成污染。

通过对上图的分析我们可以知道，在河流-地下水系统中，污染物的迁移主

要包括扩散、对流、弥散、各种物化反应等过程，因此污染物迁移对流-弥散-反应方程可以表示为：

$$T = A + H + I \quad (1-1)$$

其中，A 为对流项，H 为弥散项，I 为源汇项。其中对流项与弥散项表示的是对流与弥散现象分别对污染物变化的产生的影响，而源汇项指的是由于其他物理作用、化学反应、生物作用等而产生的污染物的改变都可以归结到源汇项当中，在不同的系统源汇项也是不同的，需要具体情况具体分析。

对流是污染物质点在含水层中以地下水平均实际流速传输的现象。根据达西定律可得平均实际流速为：

$$u = -\frac{K}{n_e} \frac{dh}{dl} \quad (1-2)$$

其中 u 表示平均实际流速， K 表示土壤导水率， n_e 表示有效孔隙度，即可供流体出行的孔隙度， $\frac{dh}{dl}$ 表示水头对距离的微分值。

根据上式所计算的 u ，可以建立对流运移方程，方程如下：

$$A = -u \nabla \phi \quad (1-3)$$

在一维情形下为：

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -u \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (1-4)$$

其中， ϕ 为污染物浓度， t 为时间， x 为距污染源的距離。

弥散过程主要为机械弥散和水动力弥散。水动力弥散即为在含水介质中，当存在两种或两种以上可溶混的流体时，在流体运动作用下其间发生过渡带，并使化学势趋于平均化的现象称为水动力弥散现象。弥散于对流具有耦合机制，不可分割，在流动作用下，又把分子扩散和机械弥散双重作用合成为水动力弥散。

由于水动力弥散是分子扩散和机械弥散双重作用，因此水动力弥散系数可以表示成：

$$D = D_f + D_n \quad (1-5)$$

其中， D_f 为分子扩散系数， D_n 为机械弥散系数。

稳定浓度梯度下的水动力弥散方程可以表示为：

$$H = -D\nabla\phi \quad (1-6)$$

在一维情形下为：

$$H = -D \frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (1-7)$$

非稳定浓度梯度下的水动力弥散方程可表示为：

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = D\nabla^2\phi \quad (1-8)$$

在一维情形下为：

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} \quad (1-9)$$

其中 t 为时间， x 为距污染源的距離。

綜上，對於非穩定濃度梯度下的污染物遷移對流-彌散-反應方程可以進一步表示為：

$$T = -u\nabla\phi + D\nabla^2\phi + I_\phi \quad (1-10)$$

在一維情形下為：

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = -u \frac{\partial\phi}{\partial x} + D \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + I_\phi \quad (1-11)$$

其中， I_ϕ 為源匯項，需根據具體情況確定具體。

5.1.2 引入吸附的污染物遷移方程的建立

在此題背景當中，需考慮污染物的吸附情況，因此需要在上述的污染物遷移方程的源匯項中添加吸附項。

吸附项定义为：

$$I_{\phi} = \phi_{\text{吸附}} \quad (1-12)$$

其中， $\phi_{\text{吸附}}$ 为吸附函数，需根据具体问题具体定义。

因此，污染物迁移对流-弥散-吸附方程可以表示为：

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -u \frac{\partial \phi}{\partial x} + D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \phi_{\text{吸附}} \quad (1-13)$$

5.2 问题 2 的模型建立与求解

5.2.1 双室模型的建立^{[7][9]}

我们需要解决的问题是利用所给数据以及第一问建立的模型来分析河流有机污染物在河流地下水系统中的迁移转化机理，本题可以归结到机理分析类题目当中去，我们应当通过对实验数据进行分析，来建立起与吸附过程有关的数学式，来作为描述吸附过程的机理函数。

吸附是化合物(吸附质)从气相或者液相向固体表面浓集的一种物理化学过程。而吸附动力学是从动力学角度来研究吸附速率与其活化能之间的关系，它主要描述了污染物在沉积物/水之间的分布随时间而变化的规律。与吸附热力学主要研究平衡过程相应，吸附动力学主要研究的是吸附的非平衡状态。对于非平衡吸附，有机化合物在沉积物上的吸附速率不仅与沉积物上的吸附量有关，而且与液相中有机物的浓度有关。目前常见的吸附动力学模型有单室模型，双室模型。

a 单室模型

单室模型是一种思想十分简单的动力学模型，在液体和有机污染物吸附/解吸的过程，该模型假定有机污染物的吸附速率仅决定于其中某一步骤。吸附速率是沉积物和水相之间污染浓度差的一级函数。单室模型虽然十分简单，但是我们通过分析有机污染物在液相中的变化曲线发现，污染物的吸附总是由最开

始的快速吸附和随之而来的缓慢的平衡过程所组成，这其实与单室模型的思想是不符的，所以我们选择使用双室模型来作为我们分析沉积物吸附过程的模型。

b 双室模型

双室模型考虑到了单室模型的局限性，它将吸附过程分为两个连续的阶段。对于复杂的吸附过程，D.W.Hendricks 与 L.G. Kuratti 基于吸附质与吸附剂的饱和度和吸附质在外围液相中的浓度成功地建立起了如下模型：

$$\frac{d\phi_{\text{吸附}}}{dt} = [I_0 \exp(b \cdot \frac{\phi_{\text{吸附}}}{f_{SVR}(\phi^0)}) C^n] \cdot [f_{SVR}(\phi^0)(C) - \phi_{\text{吸附}}] \quad (2-1)$$

$$\phi^0 = 0.495$$

式中： $\phi_{\text{吸附}}$ 表示固相中有机污染物的浓度； $f_{SVR}(\phi^0_{\text{吸附}})$ 表示平衡时有机污染物在液相中的浓度； C 表示有机污染物在液相中的浓度； $\phi^0_{\text{吸附}}$ 表示有机污染物的初始浓度； I_0, b, n 都是经验常数，需要实验来进行验证。

题目中除去需要在实验中确定的 I_0, b, n 经验常数，我们还需要确定平衡状态时液相中的浓度，由实验二我们已经得到了等温平衡吸附实验结果，即不同初始浓度的某有机污染物在平衡后在等温条件下保持 24 小时的结果，说明表中的数据均为平衡状态下的有机污染物的浓度，同时我们注意到初始浓度为 0.495 的对应数据并没有给出，所以需要我们建立一个回归模型来拟合题目中不同初始浓度下稳定后液相中的有机污染物浓度变化的曲线，通过该曲线来预测当初始浓度为 0.495 时的平衡浓度。

5.2.2 建立回归模型

由于题目中给定的数据过少，我们选择使用多种回归模型对比的方法来确定出最合适的回归模型，我们选择三种不同的回归模型即，线性回归，多项式回归，以及支持向量回归来进行比较。我们对题目中的数据进行分析，我们发现，这是一组单变量对单变量的数值对，所以我们使用一元回归模型进行分析。

a 多项式回归

最小二乘法 (Least Square Method, LSM) 通过最小化误差（也叫做残差）的平方和寻找数据的最优函数匹配。

假设给定一组样本数据集 $P(x, y)$ ， P 内各数据点 $P_i(x_i, y_i) (i = 1, 2, 3, \dots, m)$ 来自于对多项式

$$f(x_i) = \theta_0 + \theta_1 x_i + \theta_2 x_i^2 + \dots + \theta_n x_i^n \quad (2-2)$$

的多次采样，其中：

m 为样本维度

n 为多项式阶数

$\theta_j (j = 1, 2, 3, \dots, n)$ 为多项式的各项系数

针对样本数据集 P 内各数据点的误差平方和为：

$$S = \sum_{i=1}^m \{f(x_i) - y_i\}^2 \quad (2-3)$$

最小二乘法认为，最优函数的各项系数 $\theta_j (j = 1, 2, 3, \dots, n)$ 应使得误差平方和 S 取得极小值。

为了简化计算，我们尝试直接将误差平方和 S 拆解为矩阵形式。令：

$$X_v = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 & \dots & x_1^n \\ 1 & x_2 & x_2^2 & \dots & x_2^n \\ 1 & x_3 & x_3^2 & \dots & x_3^n \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_m & x_m^2 & \dots & x_m^n \end{bmatrix}, \theta = \begin{bmatrix} \theta_0 \\ \theta_1 \\ \theta_2 \\ \dots \\ \theta_n \end{bmatrix}, Y_r = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \dots \\ y_m \end{bmatrix}$$

则误差平方和 S 可写成：

$$S = (X_v \theta - Y_r)^T (X_v \theta - Y_r) \quad (2-4)$$

是一个范德蒙矩阵 (Vandermonde Matrix)， θ 仍然是多项式系数构成的系数向量， Y_r 是样本数据集的输出向量。对于最优函数，应满足：

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = \frac{\partial [(X_v \theta - Y_r)^T (X_v \theta - Y_r)]}{\partial \theta}$$

$$\begin{aligned}
&= X_v^T X_v \theta - X_v^T Y_r \\
&= 0
\end{aligned}$$

可求得最优函数的多项式系数向量 θ 为：

$$\theta = (X_v^T X_v)^{-1} X_v^T Y_r \quad (2-5)$$

b 线性回归

由于线性回归是多项式回归最高项幂为 1 的特殊形式，计算方法与多项式回归相似。

c 支持向量回归

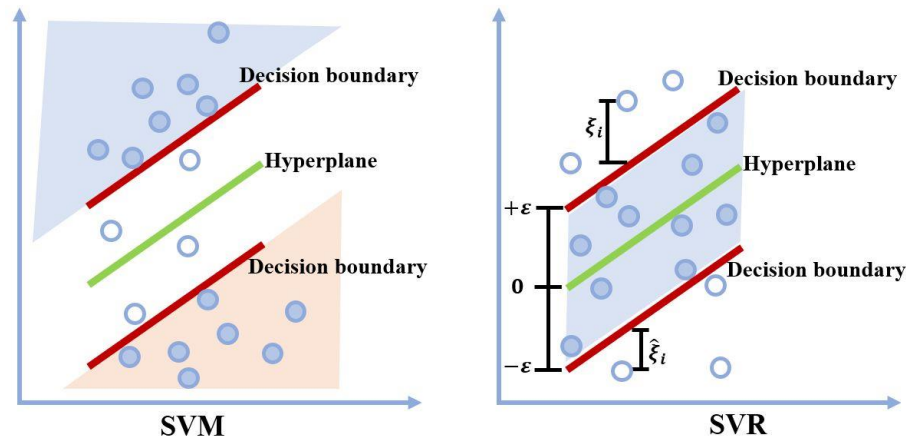


图 3：支持向量机间隔范围图

在支持向量机中，我们的目标是通过最大化间隔，找到一个分离超平面，来将我们希望分类的数据进行分隔，从而达到在低维空间中无法做到的划分效果。而 SVR 同样是考虑最大化间隔，如上图所示，它的目的是为了让更多的点落入到间隔范围内。

对于给定数据集 T 和超平面 $\omega \cdot x + b = 0$ ，定义超平面关于样本点的几何间隔为：

$$\gamma_i = y_i \left(\frac{\omega}{\|\omega\|} \cdot x_i + \frac{b}{\|\omega\|} \right) \quad (2-6)$$

而超平面关于所有样本的最小间隔为：

$$\gamma = \min_{i=1,2,\dots,n} \gamma_i \quad (2-7)$$

实际上这个距离就是我们所谓的支持向量到超平面的距离。

而我们的目的是最大化 γ ，由于将 γ_i 代入优化式中，可以得到就可以得到等价的约束最优化问题，并结合我们 SVR 图示关系的约束情况，就可以 SVR 的优化问题，即

$$\begin{aligned} \max_{w,b} \gamma &\Leftrightarrow \max \frac{1}{\|\omega\|} \Leftrightarrow \min \frac{1}{2} \|\omega\|^2 \\ \text{s.t.} \quad &y_i - \omega^T x_i - b \leq \varepsilon \\ &\omega^T x_i + b - y_i \geq \varepsilon \end{aligned} \quad (2-8)$$

同时，我们为每个样本点引入松弛变量

$$\begin{aligned} \min_{\omega} \quad &\frac{1}{2} \|\omega\|^2 + C \sum_{i=1}^N (\xi_i + \hat{\xi}_i) \\ \text{s.t.} \quad &y_i - \omega^T x_i - b \leq \varepsilon + \xi_i \\ &\omega^T x_i + b - y_i \leq \varepsilon + \hat{\xi}_i \\ &\xi_i, \hat{\xi}_i \geq 0 \end{aligned} \quad (2-9)$$

由上述约束式可以看出，SVR 只对间隔外的样本进行惩罚。

对于上面这一类优化问题，我们可以通过构建拉格朗日函数来进行求解，并通过对拉格朗日进行各项求偏导，就可以将该问题转化为一般的对偶问题，具体操作如下：

首先我们通过添加未知参数来构建拉格朗日方程：

$$\begin{aligned} L(\omega, b, \xi, \hat{\xi}, \mu, \hat{\mu}, \alpha, \alpha) & \quad (2-10) \\ &= \frac{1}{2} \|\omega\|^2 + C \sum_{i=1}^N (\xi_i + \hat{\xi}_i) - \sum_{i=1}^N (\mu_i \xi_i + \hat{\mu}_i \hat{\xi}_i) \\ &+ \sum_{i=1}^N \alpha_i (y_i - \omega^T x_i - b - \varepsilon - \xi_i) + \sum_{i=1}^N \alpha_i (\omega^T x_i - y_i + b - \varepsilon - \hat{\xi}_i) \\ &\text{其中 } \mu, \hat{\mu}, \alpha, \alpha \geq 0 \end{aligned}$$

通过对各项系数求偏导，我们接得到了对应的方程组：

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial \omega} = \omega - \sum_{i=1}^N (\alpha_i - \hat{\alpha}_i) x_i = 0 \\ \frac{\partial L}{\partial b} = \sum_{i=1}^N (\hat{\alpha}_i - \alpha_i) = 0 \\ \frac{\partial L}{\partial \xi_i} = C - \mu_i - \alpha_i = 0 \\ \frac{\partial L}{\partial \hat{\xi}_i} = C - \hat{\mu}_i - \hat{\alpha}_i = 0 \end{cases} \quad (2-11)$$

我们将上述方程组得到的式子代入到我们拉格朗日方程中，我们就可以解得与原问题等价的对偶问题，如下：

$$\begin{aligned} & \max_{\alpha, \hat{\alpha}} q(\alpha, \hat{\alpha}) \\ & s.t. \quad \sum_{i=1}^N (\alpha_i - \hat{\alpha}_i) x_i = 0 \\ & \quad \alpha, \hat{\alpha} \in [0, C] \end{aligned} \quad (2-12)$$

对于此问题，我们寄希望于，使用更高维的来对我们的曲线进行更好的拟合，学的更加合理准确的拟合方程，而且，我们在此章节中，已经使用了线性回归来作为目标函数的线性拟合方式，所以在此处，我们将该问题对于支持向量回归模型看作是一个非线性的 SVR，所以，在此处，我们就要引入核函数技巧，来作为我们求解高维空间方程的映射函数。

高斯核函数具有决策边界多样化，参数简单的多重优点，所以在此处我们选择使用高斯核函数，作为我们投影数据的核方法。

高斯核函数如下：

$$K(x_i, x_j) = e^{\frac{-\|x_i - x_j\|^2}{2\sigma^2}} \quad (2-13)$$

所以我们就可以构建出最终的回归方程，即：

$$f(x) = \sum_{i=1}^N (\hat{\alpha}_i - \alpha_i) \cdot e^{\frac{-\|x_i - x\|^2}{2\sigma^2}} + b \quad (2-14)$$

然后根据上述三种回归模型，分析其 SSE, 选择最合适的回归模型。

我们首先定义选择回归方程的参考指标，在这里我们使用最常见的 SSE (误差平方和)，来作为我们选择的标准：

$$SSE = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 \quad (2-15)$$

同时，我们绘制出了三种不同曲线的拟合情况，如下图所示：

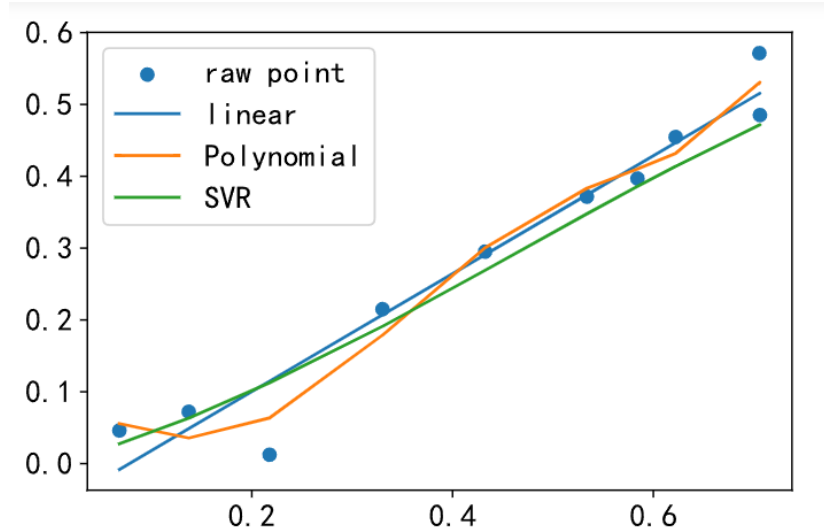


图 4：回归曲线拟合图

同时我们计算三种不同曲线的误差情况，计算结果如下图所示：

表 2：拟合曲线误差情况

回归方法	时间
线性回归	10.3820
多项式回归	9.2970
SVR	6.0861

我们可以看出，在三种回归曲线中，SVR 达到了最好情况，所以我们选择使用 SVR 学到的曲线 $f_{SVR}(x)$ 来预测我们需要的数值。

5.2.3. 迁移方程建立

我们通过结合实验参数，与第一问所得到的污染物迁移对流弥散方程与我们计算所得到的吸附过程的行为特性，我们就可以得到一个描述有机污染物迁移机理的综合方程，如下图：

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial t} = -u \frac{\partial \phi}{\partial x} + D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \phi_{\text{吸附}} \\ \frac{d\phi_{\text{吸附}}}{dt} = [I_0 \exp(b \cdot \frac{\phi_{\text{吸附}}}{f_{SVR}(\phi^0)}) C^n] \cdot [f_{SVR}(\phi^0)(C) - \phi_{\text{吸附}}] \\ \phi^0 = 0.495 \end{cases} \quad (2-16)$$

5.2.4 双室模型的求解

通过观察我们的最终方程中的描述双室模型的微分方程，我们尝试使用 matlab 中的 ode45 函数来对微分方程求符号解，发现该微分方程无解，所以说对于这种方程，我们只能采用计算数值解的方式来求解模型的值，但是我们注意到在该微分方程中存在着三个未知参数，分别是 I_0, b, n ，就意味着，我们求解到的数值解是带有这三个未知参数的术式，但是由题目中给出的实验数据可知，该方程在不同时间段的有机污染物的浓度是已知的，我们就可以通过将该微分方程看作一个黑盒模型，同时使用网格化寻参来寻找误差最小的参数。

我们首先改变双室模型中微分方程的形式，我们使用 G 来代表该微分方程，除了微分自己原先的自变量 t ，我们还需要考虑未知参数 I_0, b, n ，所以有以下黑盒模型：

$$f(t, I_0, b, n)$$

同时我们定义在当前参数条件下，是否为较好的参数条件，即该曲线的拟合情况是否在该参数条件下达到最好，我们利用网格化寻参对未知参数进行寻优操作，来找到最佳的参数。我们已知了实验样本中有 14 个样本点，我们通过计算拟合到的黑盒模型计算出的对应液相浓度与真实值的差异来作为我们的误差，即：

$$Error = \sum_{i=1}^n (\phi(t_i) - f(t_i, I_0, b, n))^2 \quad (2-17)$$

a 超参数网格化搜索

为了合理确定我们双室模型中 I_0, b, n 参数，我们对参数进行网格化搜索，希望搜索到合理的参数。

Step1: 首先确定 I_0, b, n 的寻参范围。

通过查阅文献，我们发现该参数的取值范围为[0, 10]以内，而且通常取整数。

Step2: 网格化寻参

我们对所有可能的 I_0, b, n 组合可能进行误差计算，误差最小的组合就为我们最终的实验参数。

5.2.5 结果

我们利用网格搜索到的最终参数为：

表 3：网格化寻参结果

参数	取值
I_0	5
b	8
n	2

将参数中的数值代入方程之中，我们就可以得到最终的微分方程，如下式：

$$\frac{d\phi_{\text{吸附}}}{dt} = [5 \exp(8 \cdot \frac{\phi_{\text{吸附}}}{f_{\text{SVR}}(\phi^0)}) C^2] \cdot [f_{\text{SVR}}(\phi^0)(C) - \phi_{\text{吸附}}]$$

因为该微分方程没有数值解，所以我们就可以通过求解该微分方程的数值解来与真实实验数据进行对比。我们计算了 S1~S4 四种不同河段沉积物与我们微分方程求解出的曲线进行了对比，具体对比曲线如下图所示，我们发现拟合情况良好。

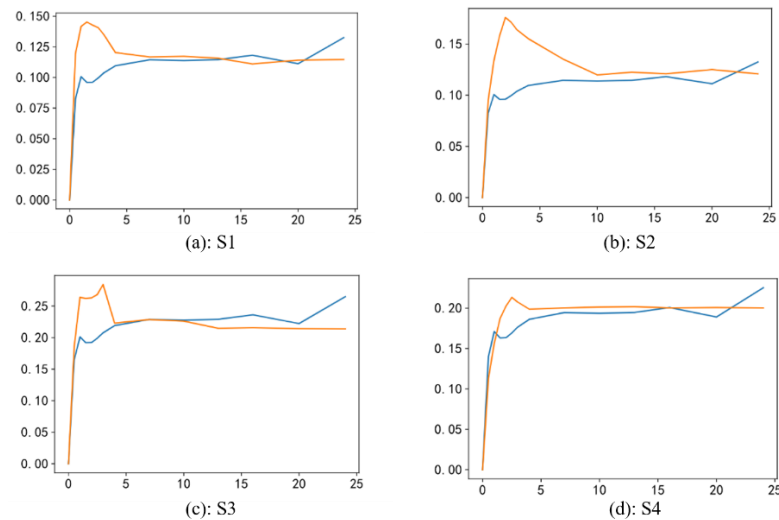


图 5：实验曲线与微分方程曲线对比

从上图中可以看出，在沉积物吸附有机污染物的过程中，存在着两个阶段，第一个阶段是快速吸附阶段，即会在极短时间内到达一个很高的峰值之后，每种沉积物都会释放掉一定量的有机污染物，然后在之后的时间内保持一个相对稳定的状态，而且我们的曲线和我们真实数据中的变化情况极其吻合的。

5.3 基于 Monod 模型的微生物降解特性分析

5.3.1 传统 Monod 模型建立

生物降解是污染物一个很重要的转化过程，为了能够量化描述微生物对该有机污染物的降解特性，我们需要考虑使用微生物反应动力学的相关模型，去描述微生物浓度和有机污染物浓度的变化关系。常见的微生物反应动力学的模型有：Haldane 模型、Contois 模型、Andrews 模型、Moser 模型。

在各种微生物反应动力学模型当中，最具特色的模型为 Monod 模型，是一种最基本的微生物反应动力学模型，描述了微生物在单一有机底物的情况下的生长和代谢过程。

Monod 模型描述了微生物比增殖速度之间的关系，其表达式为^[9]：

$$\frac{1}{X_1} \frac{dX_1}{dt} = \mu = \mu_{max} \frac{\phi}{K_s + \phi} \quad (3-1)$$

其中, μ_{max} 表示微生物的最大比增殖速度, 与生长介质的浓度无关; K_s 为饱和常数 (半速度常数), 是 $\mu = \frac{1}{2}\mu_{max}$ 时的有机底物浓度; ϕ 为有机底物浓度; X_1 表示微生物浓度, 是随着过程不断变化的。

对于污水处理领域来说, 有机底物的比降解速度比微生物的比增殖速度更实际, 因此, Monod 模型也可以描述为如下的有机物降解模型^[9]:

$$\frac{1}{\phi} \frac{d\phi}{dt} = U = U_{max} \frac{\phi}{K_s + \phi} \quad (3-2)$$

其中, U_{max} 表示有机底物的最大比降解速度。

5.3.2 经过基质修正的 Monod 模型

传统的 Monod 方程存在一定的局限性。微生物反应动力学往往分为四个阶段: 对数增殖期、减速增殖期、稳定期、内源呼吸期。传统的 Monod 模型在内源呼吸期阶段, 有机底物接近于 0, 而在真实情况中, 有机底物往往不接近于 0, 导致传统的 Monod 模型无法准确的表示微生物的稳定期与内源呼吸期。因此, 需要对传统的 Monod 模型进行进一步的改进。

我们在传统的 Monod 模型基础上增加了基质修正, 修正后的微生物增殖模型如下^[10]:

$$\frac{1}{X_1} \frac{dX_1}{dt} = \mu = \mu_{max} \frac{\phi - mX_1}{K_s + \phi - mX_1} \quad (3-3)$$

其中 m 是维持系数, 是一个经验常量, 以此来进行基质修正。

5.3.3 利用基质修正的 Monod 模型分析微生物的降解特性

微生物的降解特性可以分为微生物的增殖特性和有机污染物的降解特性。

首先对于微生物的增殖特性, 可以利用上文所述的基质修正的微生物增殖模型, 对于维持系数 m , 由于 X_1 的数量级是 10^7 , 而 ϕ 的数量级是 10^{-1} , 因此 m 需要平衡 X_1 和 ϕ 的数量级, 同时还需要做到基质修正的效果, 通过多次尝试, m 最终取值 0.05×10^{-7} 效果较佳, 且 m 的经验取值通常为 0.01 至 0.5 左右 (在同一数量级之下)。

利用 Python 进行方程求解，并画出 0 至 8 天对应的微生物浓度曲线，曲线如下：

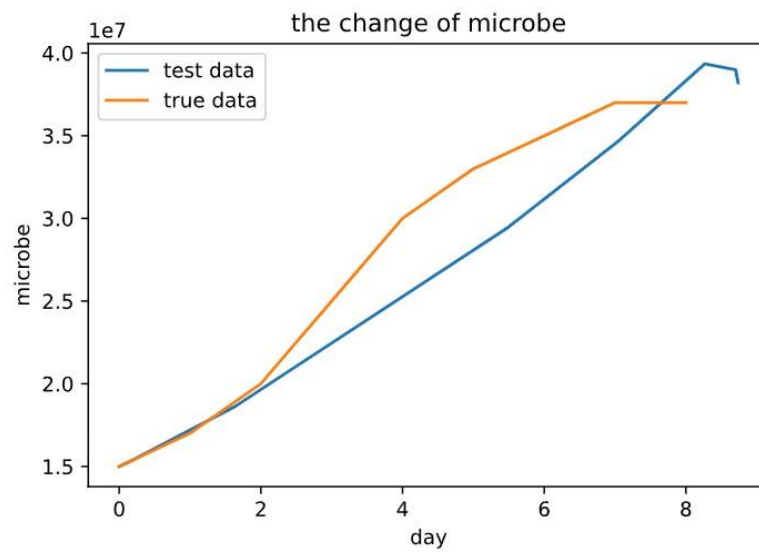


图 6：微生物浓度曲线

对于有机污染物的降解特性，可以利用上文所述的有机物降解模型，对该微分方程求解，解得：

$$\ln \phi - \frac{K_s}{\phi} = U_{max} t + \ln \phi_0 - \frac{K_s}{\phi_0} \quad (3-3)$$

其中， ϕ_0 是微生物初始浓度和有机污染物初始浓度。

利用 Python 求解，并画出 0 至 8 天对应的有机污染物浓度曲线，曲线如下：

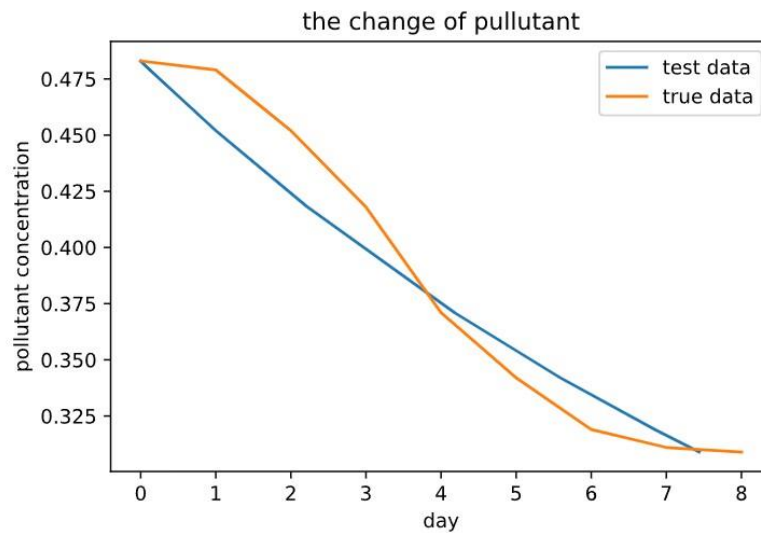


图 7：有机物浓度曲线

5.3.4 微生物降解特性总结

根据上述，可以画出真实微生物、有机污染物浓度的变化曲线与模型的微生物、有机污染物浓度的变化曲线，其对比图如下：

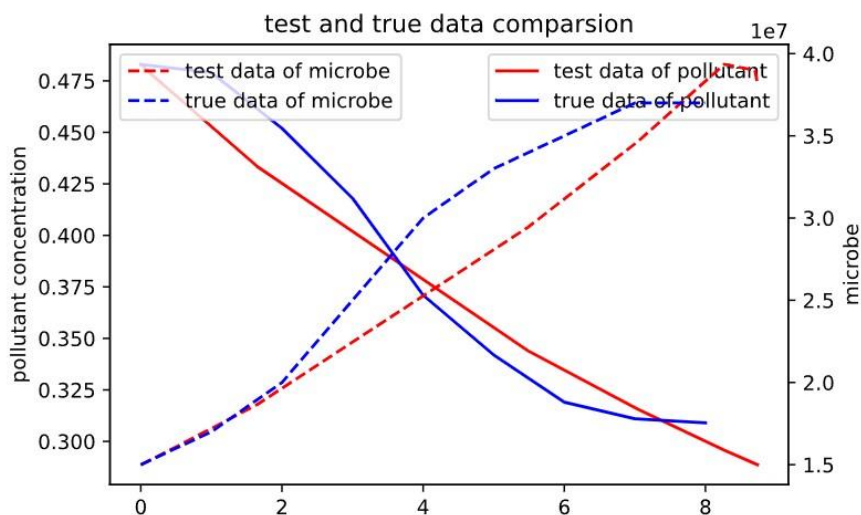


图 8：实验数据与模型求解对比图

可以看出，Monod 模型可以较为准确的展现微生物的增殖趋势和有机污染物的降解趋势。

对于微生物增殖曲线，可以大致的分为增殖期，减速增殖期，与稳定期，

并且对于模型数据，在未来还可能出现负增值期，较符合真实情况。在实验前期，微生物的增值速率略微大于后期，与其所处环境的有机物浓度高有关，到了后期，有机物浓度下降，微生物增殖速度也逐渐下降，直到停止增殖，甚至负增殖。

对于有机污染物降解曲线，真实数据表明，在前期，污染物的降解速率不断增加，这与微生物的增加有关，而在后期，污染物的降解速率不断减少且接近于 0，表明微生物进入了内源呼吸期，对有机物的消耗大大减小。对于模型数据，前期降解速率保持相对稳定，后期降解速率有略微的减小，更具有普遍性和高移植性。

综上，微生物的增殖与有机物的降解是耦合关联，互相影响的，但其中也存在着其他复杂的因素，例如微生物可能会分泌有害物质抑制增殖进入内源呼吸期等。

六、模型的评价及优化

6.1 误差分析

6.1.1 针对于问题 1 的误差分析

对于河流-地下水系统中污染物迁移对流-弥散-反应方程，主要的误差来源于源汇项的不完整。源汇项需要考虑很多因素，例如吸附、物化反应、生物作用等因素。为了符合后续的问题求解与模型的简便，仅考虑了吸附反应，以基本符合题目要求。

6.1.2 针对于问题 2 的误差分析

对于我们问题 2 所建立的模型，从我们建立的双室模型出发，首先要选择合适的回归曲线来对初始浓度为 0.495 的平衡浓度进行预测。我们使用 SVR 回归拟合结果如下表所示：

表 4：SVR 回归拟合结果

原始值	拟合值
0.0461	0.0276
0.0722	0.0633
0.01235	0.1123
0.215	0.1911
0.295	0.2691
0.2951	0.3478
0.3716	0.3859
0.3969	0.4139
0.4547	0.4717
0.4852	0.4713
0.5714	0.5402

我们利用 python 中的第三方库 sklearn 的 score 函数来对我们的拟合情况进行打分，得到了 0.9312 的分数，这说明我们的拟合误差还是很小的，说明我们选择的 SVR 回归精度较高，可以用于我们对实验数据的预测中来。

同时，为了寻找到模型中位置参数的最优组合，我们选择了网格化搜索来对模型进行寻参，将得到的最优参数作为我们描述模型迁移机理的系数。

根据对模型的分析，可以得到产生误差的原因如下：

(1)、由于在进行选择 SVR 进行曲线拟合时，预测的数据与真实值有一定的差异，这就会导致预测方程与真实情况产生一定程度上的偏差。

(2)、由于我们在选择使用网格化寻找参数的时候，由于实验中的参数规则设定我们规定我们值必须为整数，这就导致，我们在使用寻优过程中，可能会导致找到的是次优解，使得我们得到的参数与实际参数之间有一定的偏差。

6.1.3 针对于问题 3 的误差分析

表 5：微生物模拟误差值

	微生物模拟误差	有机物模拟误差
0	0.0000	0.0000
1	0.0998	0.0564
2	0.0664	0.0622
3	-0.1837	0.0472
4	-0.1655	-0.0107
5	-0.2020	-0.0341
6	-0.1390	-0.0476
7	-0.0493	-0.0172
8		0.0293
绝对值和	0.9057	0.3047

由上表可得，微生物模拟的误差绝对值总和为 0.9057，平均误差为-0.0717；有机物模拟的误差绝对值总和为 0.3047，平均误差为 0.0070。

可以得出，相对误差较小，模型预测较为准确。但依旧存在着些许误差。

误差产生的原因有：

Monod 模型考虑的因素有限，没有考虑微生物自身产生的物质对自身增殖的影响，且维持系数 m 具有较强的主观性与经验性，会导致一定的误差存在。

6.2 模型的优点（建模方法创新、求解特色等）

6.2.1 污染物迁移对流-弥散-反应模型的优点

污染物迁移对流-弥散-反应模型是一种常用的模型，用于描述污染物在水体中的传输、扩散和化学反应过程。它具有以下优点，使其适合解决不同的河流-地下水问题：

移植性和适应性：该模型具有源汇项，可以根据实际情况增加与浓度相关的不同函数。这使得模型具有较好的移植性和适应性，能够根据不同的问题和环境进行灵活调整和扩展。

逻辑清晰：模型将污染物迁移过程分解为对流、弥散和反应三个部分，使问题的逻辑清晰。通过对这三个过程的独立考虑，可以更好地理解和解释污染

物的行为，并针对不同过程进行相应的调整和优化。

简化为一维问题：模型将复杂的污染物迁移问题简化为一维问题，即在河流或地下水中沿着流动方向的传输。这种简化使模型的求解和分析更加简单和直观，降低了计算成本和复杂性。

可与其他模型结合：污染物迁移对流-弥散-反应模型可以与其他模型相互结合，形成具有新特色的新模型。例如，可以与水动力模型结合以考虑河流或地下水的流动速度变化，或与生物反应模型结合以考虑微生物的生长和代谢过程。

综上所述，污染物迁移对流-弥散-反应模型具有移植性和适应性、逻辑清晰、简单易懂以及与其他模型结合的优势，适合解决不同的河流-地下水问题。

6.2.2 双室模型的优点

对于问题 2 的求解，我们通过观察实验数据中有机污染物的浓度变化，初步判断其可能存在的双阶段性，寻找到适合于本题中的双室模型，该模型是根据，而且为了得到最优的回归拟合结果，我们综合对比了三种回归方法的回归效果，同时选择了得分最高的哪一个模型，这不仅突出了 SVR 模型在本文中相较于其他模型的优越性，同时也表明了我们选择的模型是十分合理且正确的。为了找到对模型最为有利的参数，我们还利用网格化搜索来对模型进行寻参，找到了相对正确的参数。

6.2.3 经过基质修正的 Monod 模型的优点

Monod 模型是微生物反应动力学中最基础和简便的模型，用于描述微生物对底物的生长和代谢过程。它基于饱和动力学的假设，即微生物生长速率受到底物浓度的限制。为了更好地描述真实情况和数据，可以对 Monod 模型进行基质修正。基质修正的 Monod 模型引入了额外的修正因子，以更准确地描述微生物与底物之间的耦合关系。这些修正因子可以是基于底物浓度的函数，以考虑底物浓度对微生物生长速率的非线性影响。

综上所述，经过基质修正的 Monod 模型在描述微生物与底物的耦合关系方

面具有优势，能够更准确地描述非线性响应和考虑其他因素的影响。这使得修正后的模型更适合应用于各种微生物反应动力学研究和实际应用中。

6.3 模型的缺点

6.3.1 污染物迁移对流-弥散-反应模型的缺点

污染物迁移对流-弥散-反应模型具有参数的不确定性，例如源汇项的不确定性，需要具体问题具体分析，具有很强的主观因素。

污染物迁移对流-弥散-反应模型限制了空间尺度，仅能够解决点源、单一污染源或局部区域的问题。

污染物迁移对流-弥散-反应模型简化了反应动力学，很多复杂的物化生反应均没有考虑在内。

6.3.2 双室模型的缺点

双室模型是一种宏观模型，它忽略了吸附过程中的微观细节，并且忽略了吸附过程中的微观细节。它假设吸附剂是均质且吸附位点是相同的，而忽略了吸附剂的孔隙结构、表面异质性以及吸附位点的不均匀分布等因素。因此，对于复杂的吸附体系，双室模型可能无法提供准确的描述。同时，双室模型中的参数估计需要依赖实验数据，然而，实验数据具有一定的误差以及不确定性，从而会影响模型的准确性。

6.3.3 经过基质修正的 Monod 模型的缺点

Monod 模型局限于单一底物，忽略了其他底物的影响，与实际具有偏差。同时，Monod 中的参数通常是固定的，过于局限，不具备动态性。Monod 模型是从宏观角度分析微生物和有机物浓度的变化关系，而缺少了微观细节，例如微生物细胞内的代谢等生物分子层面。

6.4 模型推广

对流-弥散-反应模型是一种常见的模型框架图，除了在用于本题中的污染

物在河流地下水系统中的传输、扩散等物理化学方程中的同时，还可以推广到其他的领域，如气体传输、热传导等，如在生物领域的应用，题目中的有机污染物在体系中的转移就可以等价药物在生物体内的分布和代谢过程，以及与细胞内分子的扩散和反应等等。

同时，本题中构建的迁移方程将实际情况进行了简化，在使得问题变得易于求解的同时，也会使得模型丢失掉一定的准确性，我们可以在扩展模型中引入更多的因素，全面考虑真实情况中可能会对污染物迁移机理造成影响的因素。

我们所使用的有机物的 Monod 模型，还有改进的空间，我们可以进一步的进行基质修正，修正后的有机物的 Monod 模型如下：

$$\ln \phi - \frac{K_s}{\phi} = U_{\max} \left(t - w * \cos \frac{\pi}{2d} t \right) + \ln \phi_0 - \frac{K_s}{\phi_0}$$

其中，d 为 U_{\max} 所对应的天数，w 是修正权重，增加 cos 项可以使模型更加符合真实情况。

参 考 文 献

- [1] V. Balakhonov, A. Zhiganov, A. Istomin and M. Noskov, "Modeling of underground water contamination by non aqueous liquids," Proceedings KORUS 2000. The 4th Korea-Russia International Symposium On Science and Technology, Ulsan, Korea (South), 2000, pp. 266-271, doi: 10.1109/KORUS.2000.865965.
- [2] 江文豪,李江山,黄啸等.考虑对流-扩散-吸附-降解时成层介质中有机污染物一维运移的解析模型[J].岩土工程学报,2023,45(02):262-272.
- [3] 宋新山,吴应玲,陈栋.基于 MATLAB 的对流弥散方程的不稳定源解[J].环境科学与技术,2008(11):31-34.DOI:10.19672/j.cnki.1003-6504.2008.11.009.
- [4] 朱学愚,钱孝星.地下水环境影响评价的工作要点[J].水资源保护,1998(04):48-53.
- [5] 熊贵耀,吴吉春,杨蕴等.有机污染土壤-地下水系统中的微生物场及多场耦合研究[J].地学前缘,2022,29(03):189-199.DOI:10.13745/j.esf.sf.2022.1.32.
- [6] Achour, D., Trifi, M., Azouzi, R. et al. Highlighting the Protective Role of Coastal Rivers: Dynamics of Adsorption and Desorption of Naphthalene and Pyrene of Lebna River Sediments (N-E Tunisia). *Water Air Soil Pollut* 234, 4 (2023).
- [7] 娄保锋. 有机污染物在沉积物上的竞争吸附效应及影响因素[D].浙江大学,2004.
- [8] 胡文. 马鞍山河流沉积物多环芳烃分布特征及其吸附机理研究[D].安徽工业大学,2018.
- [9] 覃晶晶,江小林.污水处理中 Monod 方程的简化及其线性化方程[J].市政技术,2006(02):75-76+80.
- [10] 王俊博, 柴立和, 张宇. 经过基质修正的 Monod 方程——一个微生物生长的新模型[J]. 微生物前沿, 2013, 2(2): 49-52.

附 录

附录 1 第三问（微分方程求解、绘图）

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
from scipy.integrate import solve_ivp

# 确定模型系数

z1 = np.polyfit(micro_animal["天数"], micro_animal["浓度"], 9) #用 3 次多项式拟合，输出系数从
    高到 0
p1 = np.poly1d(z1) #使用次数合成多项式
pre_y = p1(micro_animal["天数"])
plt.plot(micro_animal["天数"], pre_y)

## 有机物微分方程求解
from scipy.integrate import solve_ivp
def fun(t, X):
    return 0.25*X*p1(t)/(0.425+p1(t))
result = solve_ivp(fun, [0, 9], np.array([1.5E+7]), method='RK45', t_eval=None)

## 微生物微分方程求解
from scipy.integrate import solve_ivp
def fun(t, X):
    return 0.25*X*p1(t)/(0.425+p1(t))
result = solve_ivp(fun, [0, 9], np.array([1.5E+7]), method='RK45', t_eval=None)
m = 0.00000000027
def fun(t, X):
    return 0.25*X*((p1(t)-m*X)/(0.425+p1(t) - m*X))
result = solve_ivp(fun, [0, 9], np.array([1.5E+7]), method='RK45', t_eval=None)
plt.plot(result.t[0:8], result.y[0][0:8], label="test data")
plt.plot(micro_animal["天数"], micro_animal["微生物浓度"], label="true data")
plt.legend()
plt.xlabel("day")
plt.ylabel("microbe")
plt.title("the change of microbe")

z1 = np.polyfit(nongdu, micro_animal["浓度"], 10) #用 3 次多项式拟合，输出系数从高到 0
p1 = np.poly1d(z1) #使用次数合成多项式
x = result.t[0:8]
y1 = p1(x)
```

```

y2 = result.y[0][0:8]
#
fig = plt.figure()
ax1 = fig.add_subplot(111)
ax1.plot(x, y1, 'r', label="test data of pollutant");
ax1.plot(micro_animal["天数"], micro_animal["浓度"], "b-", label="true data of pollutant")
ax1.legend(loc=1)
ax1.set_ylabel('pollutant concentration');
ax2 = ax1.twinx() # this is the important function
ax2.plot(x, y2, 'r--', label = "test data of microbe")
plt.plot(micro_animal["天数"], micro_animal["微生物浓度"], "b--", label="true data of microbe")
ax2.legend(loc=2)
# ax2.set_xlim([0, np.e]);
ax2.set_ylabel('microbe');
ax2.set_xlabel('day');
plt.title("test and true data comparsion")
plt.show()
z1 = np.polyfit(nongdu, micro_animal["浓度"], 10) #用3次多项式拟合，输出系数从高到0
p1 = np.poly1d(z1) #使用次数合成多项式

```

附录 2 svr 以及各回归模型绘图

```
import matplotlib.pyplot as plt
```

```
import numpy as np
```

```
from scipy.integrate import solve_ivp
```

```
# 确定模型系数
```

```
import numpy as np
```

```
# import pylab as plt
```

```
from sklearn.svm import SVR
```

```
np.random.seed(123)
```

```
x=np.array(temper_data["begin"]).reshape(-1,1)
```

```
y=np.array(temper_data["s1/液相"]).reshape(-1, 1)
```

```
model = SVR(gamma='auto'); print(model)
```

```
model.fit(x,y); pred_y = model.predict(x)
```

```
print("原始数据与预测值前 15 个值对比：")
```

```
for i in range(10): print(y[i],pred_y[i])
```

```
plt.rc('font',family='SimHei'); plt.rc('font',size=15)
```

```
plt.scatter(x, y, s=5, color="blue", label="原始数据")
```

```
plt.plot(x, pred_y, '-r*', lw=1.5, label="预测值")
```

```
plt.legend(loc=1)

score=model.score(x,y); print("score:",score)
ss=((y-pred_y)**2).sum() #计算残差平方和
print("残差平方和: ", ss)
plt.show()

print(model.predict(np.array(0.495).reshape(-1, 1)))

plt.scatter(temper_data["begin"], temper_data["s1/液相"])
z1 = np.polyfit(temper_data["begin"], temper_data["s1/液相"],1) #用3次多项式拟合, 输出系数从
高到0
z2 = np.polyfit(temper_data["begin"], temper_data["s1/液相"],5) #用3次多项式拟合, 输出系数从
高到0
p1 = np.poly1d(z1) #使用次数合成多项式
p2 = np.poly1d(z2)
y_pre2 = p2(temper_data["begin"])
y_pre = p1(temper_data["begin"])
plt.plot(temper_data["begin"], y_pre)
plt.plot(temper_data["begin"], y_pre2)

plt.plot(temper_data["begin"], pred_y)
x=np.array(temper_data["begin"]).reshape(-1,1)
ss1=((x-y_pre)**2).sum() #计算残差平方和
ss2=((x-y_pre2)**2).sum()
print("p1",ss1)
print(ss2)
# plt.plot(x, pred_y, '-r*',lw=1.5, label="预测值")
# print(p1(0.495))
plt.legend(['raw point', "linear", 'Polynomial', 'SVR'])
```