

2023 年第八届“数维杯”大学生 数学建模挑战赛论文

题 目 河流-地下水系统中有机污染物的迁移转化研究

摘 要

河流是地下水的重要补给来源。然而，当河流受到污染时，它不可避免地会对地下水和附近水源地造成污染影响，这对社会经济运行、工农业生产发展以及饮水安全都会产生严重影响。这些特征主要涉及水动力弥散、对流迁移、阻滞及吸附等化学、物理反应过程以及生物转化过程等。本研究旨在建立数学模型，以研究河流-地下水系统中有机污染物的对流、弥散及吸附作用，并探讨某种有机污染物在该系统中的迁移转化机理。同时，本研究还将考虑生物降解作用对有机污染物转化的影响，并建立适当的数学模型，以分析微生物对该有机污染物的降解特性。

针对问题一我们采用数学模型和有限元法对河流-地下水系统中有机污染物的传输和转化规律进行求解。我们建立了有机污染物在河流-地下水系统中的数学模型，综合考虑了对流、水动力弥散、吸附及阻滞等物理过程、化学反应过程和生物转化过程等因素。使用有限元法对模型进行了数值模拟，得出了地下水深度随时间呈周期性变化，有机污染物浓度随时间逐渐降低的结论。

针对问题二我们采用实验数据和数学模型相结合的方法解决有机污染物在河流-地下水系统中的迁移转化问题。首先我们建立了有机污染物在河流-地下水系统中的迁移转化数学模型，包括地下水流动模型、有机物迁移规律模型、吸附-解吸动力学模型等。通过实验数据和数学模型，预测了该有机污染物在地下水和河流中的浓度分布、迁移速率等参数，为污染物的治理与修复提供科学依据。

针对问题三我们采用生物降解模型和数学工具进行参数拟合来解决有机物浓度比和微生物浓度对生物降解速率的影响问题。我们建立了生物降解模型，考虑有机物浓度比和微生物浓度对生物降解速率的影响，选择了一级生物降解模型、饱和动力学模型和 Michaelis-Menten 模型等常用的模型。使用非线性最小二乘法等数学工具和算法对模型中的未知参数进行估计，得出可靠的结果。

关键词：有限元法；迁移转化模型；Michaelis-Menten 模型；非线性最小二乘法

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	1
2.3 问题 3 的分析	2
三、模型假设	2
四、定义与符号说明	3
五、模型的建立与求解	3
5.1 问题 1 的模型建立与求解	3
5.1.1 模型的建立	3
5.1.2 模型的求解	7
5.1.3 结果	10
5.2 问题 2 的模型建立与求解	10
5.2.1 有机污染物在河流-地下水系统中的迁移转化模型	10
5.2.2 模型的求解	13
5.2.3 结果	16
5.3 问题 3 的模型建立与求解	17
5.3.1 问题 3 模型的建立	17
5.3.2 问题 3 模型的求解	20
5.3.3 结果	23
六、模型的评价及优化	24
6.1 误差分析	24
6.2 模型的优点	25
6.3 模型的缺点	25
6.4 模型的推广	25
参考文献	26
附录	26

一、问题重述

有机污染物在河流-地下水系统中的行为特征主要涉及水动力弥散、对流迁移、阻滞及吸附等化学、物理反应过程以及生物转化过程等。本次研究要求建立河流-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，并研究某有机污染物在该系统中的迁移转化机理。同时，还要考虑生物降解作用对有机污染物转化的影响，并建立适当的数学模型，分析微生物对该有机污染物的降解特性，并完成以下任务。**问题一：**通过查阅相关文献和资料，分析并建立河流-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；**问题二：**利用题目所述内容及表中所列试验参数以及数据依据数学模型研究某有机污染物在河流-地下水系统中的迁移转化机理；**问题三：**通过考虑生物降解作用对有机污染物转化的影响，建立数学模型，结合题目表中所给的试验数据分析微生物对该有机污染物的降解特性。

二、问题分析

2.1 问题 1 的分析

问题一要求我们建立河流-地下水系统中有机污染物的数学模型，主要涉及对流、弥散和吸附等作用的建模。建立这些过程的数学模型可以帮助我们理解和预测有机污染物在河流-地下水系统中的迁移和转化规律，从而为污染物治理和防控提供科学依据。

针对该问题，我们通过研读相关文献和资料，深入理解该过程的物理机制，并将其转化为数学方程形式。我们需要利用达西-里查德森公式、费克定律、亚当斯-博达公式等方法建立质量守恒方程、动量守恒方程、质量平衡方程等数学模型，以描述有机污染物在河流-地下水系统中的迁移和转化规律。此外，还需要结合实际数据利用有限元法对模型进行参数校准和数值模拟验证，以提高模型的精度和可靠性。

2.2 问题 2 的分析

问题二要求利用实验数据和数学模型研究某有机污染物在河流-地下水系统中的迁移转化机理。其中，试验数据提供了河流-地下水系统中某有机污染物的对流、弥散、吸附动力学试验结果和等温平衡吸附试验结果。需要利用这些数据建立数学模型，研究有机污染物在河流-地下水系统中的迁移和转化规律。

首先，确定有机污染物在地下水和河流中的迁移规律，包括扩散、对流、吸附等因素对其迁移的影响。其次，利用对流-扩散方程描述有机污染物在河流-地下水系统中的传输过程。然后，结合试验数据得到的吸附参数，可以建立吸附模型，进一步考虑有机污染物在土壤或岩石孔隙中的吸附和解吸过程。最后，通过对数学模型的求解和分析，可以深入理解河流-地下水系统中有机污染物的传输和转化规律，为有机污染物的治理和防控提供科学依据。

2.3 问题 3 的分析

问题三要求建立适当的数学模型，考虑生物降解作用对有机污染物转化的影响，并结合实验数据分析微生物对该有机污染物的降解特性。建立适当的数学模型可以更好地理解有机污染物的生物降解机理，并对生物降解过程进行预测和优化。

针对这个问题，可以建立生物降解动力学模型，该模型描述了有机污染物在水体中的降解过程。其中，生物降解速率是一个重要参数，可以通过实验测定获得。实验数据可以用来确定模型参数，例如生物降解速率和半衰期等。通过非线性最小二乘法对模型参数的调整和拟合，可以模拟出有机污染物在不同条件下的生物降解情况，并预测生物降解的效果。在分析微生物对有机污染物的降解特性时，需要考虑到微生物的种类、数量、适宜生长条件等因素。实验数据可以提供微生物数量、代谢产物浓度等信息，这些信息可以用来评估微生物对有机污染物的降解能力。

三、模型假设

- 1.假设河流-地下水系统中的有机污染物可以通过对流、水动力弥散、吸附及阻滞、化学反应和生物转化等物理、化学和生物过程来描述其运移和转化特征。
- 2.假设地下水渗流场为各向同性均质的稳态流，忽略地表地下水交互作用以及地下水和土壤等其他介质的相互作用。
- 3.假设孔隙流速、地下水渗流流速、渗透系数、弥散系数、含水层样品的干密度和孔隙度等参数在时间和空间上保持稳定不变。
- 4.假设吸附动力学过程符合 Langmuir 等温吸附模型，并且吸附剂和溶液之间的质量传递过程是通过弥散实现的。

5.假设生物降解是一个复杂的过程，受到微生物的数量、种类、生命周期、环境因素（如温度、pH 值、营养物质等）的影响。在建模时，需要对其进行简化并考虑这些因素对生物降解过程的影响。

四、定义与符号说明

符号定义	符号说明
v_c	有机污染物在地下水中的对流速
K_h	水力传导系数
D	有机污染物的弥散系数
α	弥散系数比例系数
β	质量转移系数
q	单位质量土壤颗粒对有机污染物
K_d	分配系数
C	有机污染物的浓度
μ	地下水的速度场
$Q(t)$	污染物的源项
∇	拉普拉斯算子
C_a	被吸附的有机污染物浓度
k_a	吸附系数
C_m	可移动相中的有机污染物浓度
C_i	固定相中的有机污染物浓度

五、模型的建立与求解

5.1 问题 1 的模型建立与求解

5.1.1 模型的建立

（一）、模型建立综合分析

在河流-地下水系统中，有机污染物的迁移和转化规律不仅仅受到对流、水动力弥散、吸附及阻滞等物理过程的影响，也受到化学反应过程以及生物转化过程的影响。其

中，化学反应过程主要包括降解、氧化和还原等反应，这些反应可以在水体中、沉积物中和生物体内发生。例如，在含有高浓度氨氮的河流-地下水系统中，氨的降解过程可以通过硝化反应和反硝化反应来进行，其中硝化反应将氨氮转化为硝态氮，反硝化反应则将硝态氮还原为氮气。而生物转化过程主要是指微生物对有机污染物的分解过程，这些微生物可以存在于河流、地下水或土壤中。生物转化过程的速率受到微生物种类、环境因素和有机污染物的性质等多种因素的影响。

因此，为了建立有机污染物在河流-地下水系统中的数学模型，需要综合考虑以上各个过程的影响，包括对流、水动力弥散、吸附及阻滞等物理过程、化学反应过程和生物转化过程等。这些过程的相互作用和综合效应对有机污染物在河流-地下水系统中的行为特征具有重要影响，因此需要针对不同的污染物种类和环境条件，综合考虑各个过程的特点和影响因素，建立相应的数学模型，以预测和评估有机污染物在河流-地下水系统中的迁移和转化规律，为环境保护和管理提供科学依据。

1、对流过程

有机污染物的对流迁移速度受到地下水流速的影响，可以使用达西-里查德森公式计算有机污染物在地下水中的对流速度。该公式为：

$$v_c = K_h \cdot i \quad (5.1)$$

其中， v_c 为有机污染物在地下水中的对流速度， K_h 为水力传导系数， i 为地下水坡度。

2、弥散过程

地下水流动会导致有机污染物的空间扩散，即弥散。可以使用费克定律计算弥散系数：

$$D = \alpha \cdot v_c \quad (5.2)$$

其中， D 为有机污染物的弥散系数， α 为弥散系数比例系数，一般取0.1-0.3。

3、吸附过程

地下水中的固体颗粒、土壤颗粒等都会对有机污染物进行吸附，使其迁移速度减慢。可以使用亚当斯-博达公式计算有机污染物的吸附量：

$$q = K_d \cdot C \quad (5.3)$$

其中, q 为单位质量土壤颗粒对有机污染物的吸附量, K_d 为分配系数, C 为有机污染物的浓度。

综合考虑以上三个过程, 可以建立有机污染物在河流-地下水系统中的数学模型。

(二)、建立模型

1、对流方程

首先, 我们使用守恒方程来描述有机污染物的对流传输。假设地下水渗流场为各向同性均质的稳态流, 其速度矢量 \mathbf{v} 可以表示为梯度形式:

$$\mathbf{v} = -\frac{k}{\mu} \nabla h \quad (5.4)$$

守恒方程是自然科学中非常重要的基本原理之一。其基本思想是, 任何物质在宏观上都是守恒的, 即物质在空间和时间上的总量保持不变。在环境科学中, 守恒方程的应用非常广泛, 可以描述物质在空间和时间上的传输过程, 如污染物的传输和转化。

在河流-地下水系统中, 有机污染物的迁移和转化规律受到对流、水动力弥散、吸附及阻滞等物理过程、化学反应过程以及生物转化过程等的影响。因此, 为了建立有机污染物在河流-地下水系统中的数学模型, 需要综合考虑以上各个过程的影响。

根据质量守恒原理, 有机污染物的浓度变化率只取决于污染物的输入输出和对流运动。因此, 可以利用守恒方程来描述有机污染物的对流传输。具体来说, 对流传输是指有机污染物随着水流的移动而移动的过程, 因此对流通量是影响有机污染物传输的主要因素之一。利用守恒方程可以建立有机污染物的对流传输模型, 建立如下基本方程:

$$\frac{\partial C}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{kC}{\mu} \nabla h \right) = Q(t) \quad (5.5)$$

其中, C 是有机污染物的浓度, μ 是地下水的速度场, $Q(t)$ 是污染物的源项, t 是时间。

2、水动力弥散

由于地下水渗流具有不可压缩性和连续性, 因此会存在水动力弥散现象, 即污染物

在地下水中会发生扩散现象。针对这一问题，可以使用 Fick 扩散定律建立弥散方程。

Fick 扩散定律是描述物质扩散过程的基本定律，它表明了物质从高浓度区域向低浓度区域扩散的速率正比于浓度梯度，反比于物质在介质中的扩散系数。因此，在地下水中，有机污染物的弥散运动可以用以下方程表示：

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D \nabla^2 C = 0 \quad (5.6)$$

其中， D 是水动力弥散系数， ∇ 是拉普拉斯算子。

3、吸附与阻滞作用

由于地下水系统中的土壤和岩石具有吸附和解吸特性，因此需要考虑其对有机污染物浓度的影响。当污染物与土壤或岩石表面接触时，会发生物理和化学吸附。吸附过程可分为线性和非线性吸附两种。

针对吸附过程，我们可以使用线性或非线性等渗模型来描述吸附过程，其中等渗模型是最为常见的描述吸附和解吸现象的模型之一。该模型假设土壤和岩石中的孔隙具有一定大小和分布规律，而污染物则在这些孔隙中通过扩散和对流作用进行传输。在此基础上，可以建立如下方程：

$$\frac{\partial C_a}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{k_a C_a}{\mu} \nabla h \right) = k_a c (C - C_s) \quad (5.7)$$

其中， C_a 是被吸附的有机污染物浓度， k_a 是吸附系数， c 是孔隙的体积分数， C_s 是饱和吸附量。针对阻滞作用，我们可以使用 MIM (mobile-immobile-mass transfer) 模型来进行描述，建立以下方程：

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} - \nabla \cdot \left(\frac{k_m C_m}{\mu} \nabla h \right) = \alpha k_d (C_i - C_m) \quad (5.8)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \beta k_d (C_i - C_m) \quad (5.9)$$

其中， C_m 是可移动相中的有机污染物浓度， C_i 是固定相中的有机污染物浓度， α 和 β 是质量转移系数， k_d 是分配系数。

5.1.2 模型的求解

有限元法是一种数值方法，用于离散化和求解偏微分方程，适用于复杂几何形状和非均质介质的模拟。

√ 步骤 1：网格划分

将模拟区域划分为若干个小单元，每个小单元都可以看作是均质场，因此我们可以使用上文提到的数学模型进行求解。在这里，我们采用三角形网格划分。

√ 步骤 2：离散化

将偏微分方程中的所有函数都离散化，即将其表示为有限个离散的函数。在这里，我们采用线性元，即假设每个小单元内的污染物浓度是线性的，可以用每个节点的值来表示。

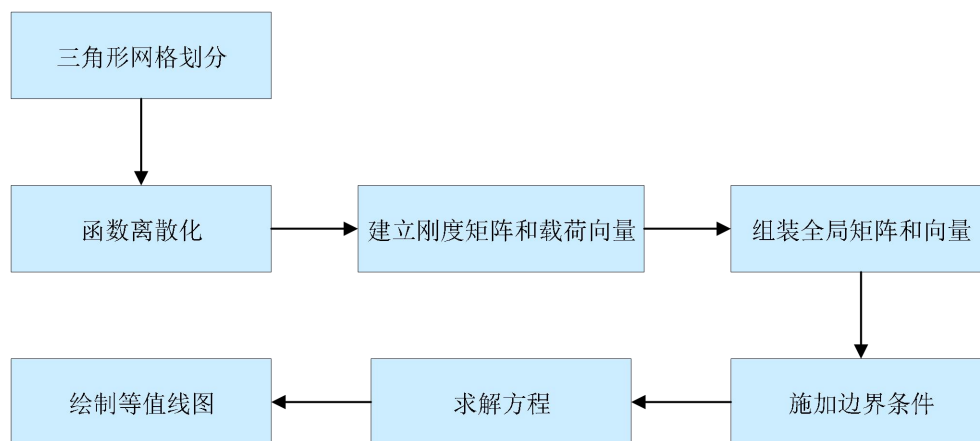


图 1 模型求解流程图

因此，在每个小单元内，我们可以用以下公式来表示污染物浓度的分布：

$$C(x, y) = \sum_{i=1}^3 c_i N_i(x, y) \quad (5.10)$$

其中， $C(x, y)$ 表示污染物浓度在点 (x, y) 处的值， c_i 表示三个顶点上的污染物浓度值， $N_i(x, y)$ 表示线性元的基函数。

√ 步骤 3：建立刚度矩阵和载荷向量

根据线性元的假设，我们可以得到每个小单元的刚度矩阵和载荷向量。对于一个三角形小单元，其刚度矩阵和载荷向量可以表示为：

$$K_{ij} = \int_{\Omega_e} k \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j d\Omega \quad (5.11)$$

$$F_i = \int_{\Omega_e} q \phi_i d\Omega \quad (5.12)$$

其中, k 是土壤的渗透系数, ϕ_i 是线性元的基函数, q 是源项, Ω_e 是小单元的区域。

✓ 步骤 4: 组装全局矩阵和向量

将每个小单元的刚度矩阵和载荷向量组装成全局刚度矩阵和载荷向量。由于不同小单元的节点可能重合, 需要使用加权平均法将它们合并。

✓ 步骤 5: 施加边界条件

施加边界条件是为了确保数值模拟的正确性和可靠性。在这个模型中, 我们需要将河流节点的值设为固定值, 因为污染物浓度在河流中应该是已知的, 不能随意变化。因此, 我们需要将河流节点对应的方程中的系数设为无穷大来实现这个约束条件。具体来说, 在刚度矩阵和载荷向量中, 河流节点对应的方程中的系数需要设为无穷大, 这样在求解线性方程组时, 这个节点的值就会被固定为已知的值。假设模型中有一个三角形小单元, 其中的三个节点分别为 i, j, k , 其中 i 是河流节点。这个小单元的刚度矩阵和载荷向量可以表示为:

$$\begin{pmatrix} k_{ii} & k_{ij} & k_{ik} \\ k_{ji} & k_{jj} & k_{jk} \\ k_{ki} & k_{kj} & k_{kk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_i \\ c_j \\ c_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_i \\ f_j \\ f_k \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

其中 k_{ij} 表示节点 i 和节点 j 之间的刚度系数, f_i 表示节点 i 对应的载荷。

由于节点 i 对应的方程需要被固定为已知的值, 我们需要将刚度矩阵中第一行和第一列的系数都设为无穷大。这样, 在求解线性方程组时, 节点 i 对应的方程就会被固定为:

$$k_{ii}c_i + k_{ij}c_j + k_{ik}c_k = f_i \quad (5.14)$$

其中 f_i 为已知的值, 求解出 c_i 后, 就可以得到节点 i 上的污染物浓度。

✓ 步骤 6: 求解方程

在第五步中, 我们已经将边界条件施加到全局矩阵和载荷向量中, 得到了一个形如

$Ax = b$ 的线性方程组，其中 A 是 $N \times N$ 的稀疏矩阵， b 是 N 维的载荷向量， x 是 N 维的未知向量， N 是节点数。

对于这个线性方程组，可以使用诸如共轭梯度法、Jacobi 法、高斯-塞德尔迭代法等数值方法求解。其中，共轭梯度法通常是求解大型稀疏线性方程组的首选方法，它具有迭代次数少、收敛速度快、内存占用小等优点。

共轭梯度法的基本思路是，通过迭代寻找一个向量 x ，使得 $Ax = b$ 成立，其中 A 是对称正定矩阵。具体来说，设 $r_0 = b - Ax_0$ 为初始残差， $p_0 = r_0$ 为初始搜索方向，迭代过程中，每一步计算出残差向量 $r_k = b - Ax_k$ ，然后更新搜索方向 p_k 和步长 α_k ，得到新的近似解 $x_{k+1} = x_k + \alpha_k p_k$ 。具体的迭代公式为：

$$r_k = b - Ax_k \quad (5.15)$$

$$\alpha_k = \frac{r_k^T r_k}{p_k^T A p_k} \quad (5.16)$$

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k p_k \quad (5.17)$$

$$r_{k+1} = r_k - \alpha_k A p_k \quad (5.18)$$

$$\beta_k = \frac{r_{k+1}^T r_{k+1}}{r_k^T r_k} \quad (5.19)$$

$$p_{k+1} = r_{k+1} + \beta_k p_k \quad (5.20)$$

其中， x_0 是初始解向量，一般可以取全零向量。在求解过程中，为了防止数值误差的积累和过度迭代，通常需要设置一个最大迭代次数或者一个收敛条件。当迭代次数达到最大迭代次数或者残差向量的范数小于收敛条件时，迭代过程结束。需要注意的是，在使用共轭梯度法等数值方法求解线性方程组时，要注意矩阵的条件数和数值精度问题，这可能会影响计算结果的准确性和稳定性。

综上所述，通过以上步骤，我们可以使用有限元法求解出河流-地下水系统中污染物浓度的分布情况，并绘制等值线图进行后处理。

✓ 步骤 7：后处理

根据求解得到的污染物浓度，绘制等值线图。

通过后处理可以进一步分析和理解污染物在河流-地下水系统中的传输和转化规律，为环境管理和污染防治提供科学依据和技术支撑。根据等值线图和动态图的分布情况来判断污染物的扩散范围和影响程度，评估污染物对周边水源地和生态环境的危害程度，为地下水资源的保护和利用提供参考。同时，还可以结合实际情况对模型的参数进行优化和调整，提高模型的精度和适用性，以更好地应用于实际工程中。

5.1.3 结果

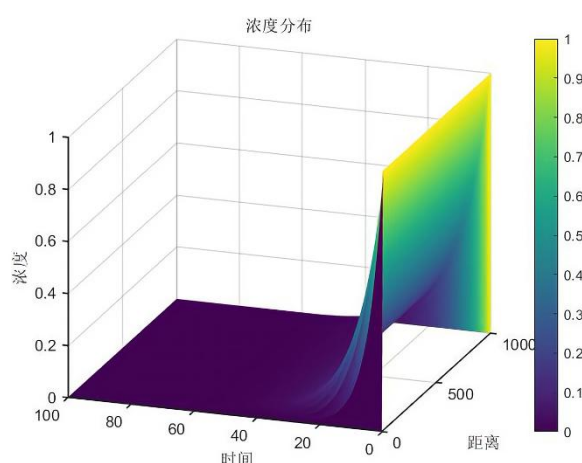


图 2 浓度分布图

通过模型的求解，我们得到了河流-地下水系统中有机污染物的传输和转化规律。模型考虑了对流、水动力弥散、吸附和解吸等过程对污染物浓度的影响，并使用有限元法对模型进行了数值模拟。

从模拟结果中可以看出，地下水深度随时间呈周期性变化，这是由于降雨量的影响导致地下水水位的波动。同时，有机污染物浓度随时间逐渐降低，这是由于地下水中的微生物分解有机物质，从而使得污染物浓度逐渐降低。

通过模型的求解和分析，我们可以更好地理解地下水中有有机污染物的迁移和转化规律，为河流-地下水系统的环境保护和治理提供理论基础和决策支持。

5.2 问题 2 的模型建立与求解

5.2.1 有机污染物在河流-地下水系统中的迁移转化模型

研究某有机污染物在河流-地下水系统中的迁移转化机理，主要是探究该有机污染

物在地下水和河流中的迁移规律、转化过程以及影响因素等问题。具体而言，需要回答以下问题：

问题	内容
该有机污染物在地下水和河流中的迁移规律是什么？	包括扩散、对流、吸附等因素对其迁移的影响。
该有机污染物在地下水和河流中的转化过程是什么？	包括生物降解、化学反应、光化学反应等因素对其转化的影响。
影响该有机污染物在地下水和河流中迁移转化的因素有哪些？	包括环境因素（如温度、pH 值等）以及有机污染物本身的性质等。
如何建立该有机污染物在地下水和河流中迁移转化的数学模型？	包括地下水流动模型、有机物迁移规律模型、吸附-解吸动力学模型等。
如何利用实验数据和数学模型？	预测该有机污染物在地下水和河流中的浓度分布、迁移速率等参数，为污染物的治理与修复提供科学依据。

因此建模具体过程为：

1) 分析对流、弥散试验参数，计算出地下水流速度、弥散系数等关键参数，用于建立地下水流动模型。

如果已经有了对流，弥散试验参数，已知地下水流速度和弥散系数等关键参数，可以建立一维地下水流动模型，其数学表达形式为：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.21)$$

其中， $C(x,t)$ 是污染物在地下水中的浓度， D 是地下水的弥散系数， u 是地下水的流速， x 和 t 分别是空间坐标和时间。 $C(x,t)$ 是污染物在地下水中的浓度， D 是地下水的弥散系数， u 是地下水的流速。

该模型描述了污染物在地下水中的扩散和对流传输过程，是一个典型的对流-弥散方程。

在该模型中，对流项由 $-u \frac{\partial C}{\partial x}$ 描述，弥散项由 $D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ 描述。

2) 利用不同时间的液、固相浓度数据，绘制浓度-时间曲线，分析有机物在河流中的迁移规律。同时，可以利用吸附等温线数据，建立吸附等温模型，计算出有机物在土壤中吸附的量，进一步分析有机物在地下水中的迁移规律。

根据等温吸附模型，假设该有机物在固相和液相之间的吸附符合 **Langmuir** 吸附等温线，其数学表达式为：

$$S_e = q_m \cdot \frac{K_d \cdot C_e}{1 + K_d \cdot C_e} \quad (5.22)$$

其中， q_m 是单位质量固体材料中最大吸附量。通常情况下， q_m 是一个实验参数，通过实验测定获得。

3) 利用等温平衡吸附实验数据，确定有机物在土壤中的最大吸附量和亲和力等参数，建立有机吸附-解吸动力学模型。

➤ 吸附动力学模型

假设有机物在土壤中的吸附速率为 R_{ads} ，则有：

$$R_{ads} = k_1 \left(C - \frac{q_m}{V} \right) \quad (5.23)$$

其中， k_1 是吸附速率常数， C 是有机物在液相中的浓度， q_m 是吸附量， V 是土壤的体积。
 k_1 是吸附速率常数。

➤ 解吸动力学模型

假设有机物在土壤中的解吸速率为 R_{des} ，则有：

$$R_{des} = k_2 q_m \quad (5.24)$$

其中， k_2 是解吸速率常数。

➤ 总动力学模型

假设有机物在土壤中的总吸附-解吸速率为 R_{tot} ，则有：

$$R_{\text{tot}} = R_{\text{ads}} - R_{\text{des}} \quad (5.25)$$

将吸附和解吸动力学模型代入上式中，得到：

$$R_{\text{tot}} = k_1 \left(C - \frac{q_m}{V} \right) - k_2 q_m \quad (5.26)$$

将上式进行变形，得到：

$$\frac{dq_m}{dt} = k_1 \left(C - \frac{q_m}{V} \right) - k_2 q_m \quad (5.27)$$

上式描述了有机物在土壤中的动态吸附解吸过程，可以用来预测有机物在土壤中的吸附-解吸行为。

4) 基于建立的地下水流动模型和有机物迁移规律模型，结合吸附-解吸动力学模型，模拟有机物在河流-地下水系统中的迁移转化过程。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D \partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial S}{\partial t} \rho (1 - \epsilon) \quad (5.28)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} \rho (1 - \epsilon) = k_f C - k_b S \rho (1 - \epsilon) \quad (5.29)$$

其中 C 是液相中的浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)， S 是固相中的浓度 ($\mu\text{g}/\text{g}_s$)、 D 是流体动力分散系数 (cm^2/s)， u 是平均线性流速 (cm_T/s)、 ρ 是吸附剂的密度 (g_s/cm_s^3)， ϵ 是总孔隙率 ($\text{cm}_I^3/\text{cm}_T^3$)， t 是时间 (s)、 z 是空间坐标 (cm_T)， k_f 是正向反应速率常数 (s^{-1})， k_b 是反向反应速率常数 (s^{-1})。（下标 I、s 和 T 分别指的是液相、固相和整个多孔介质）。

函数的初始条件和边界条件：

$$\begin{aligned} C(z > 0, t = 0) &= 0 \\ S(z > 0, t = 0) &= 0 \\ C(z \rightarrow \infty, t > 0) &= 0 \\ C(z = 0, t > 0) &= C_0 \end{aligned} \quad (5.30)$$

5.2.2 模型的求解

在等温平衡条件下，液相和固相中某有机物的浓度之间存在一个比例系数，称为吸

附分配系数。设该有机物在液相中的初始浓度为 C_0 ，在固相中的初始浓度为 S_0 ，在平衡状态下，液相中的浓度为 C_e ，固相中的浓度为 S_e ，吸附分配系数为 K_d ，则有：

$$K_d = \frac{S_e}{C_e} \quad (5.31)$$

根据题意，已知该有机物在等温平衡状态下吸附 24 小时，可以得到液相中的浓度 C_e 和固相中的浓度 S_e ，如图 3 所示。

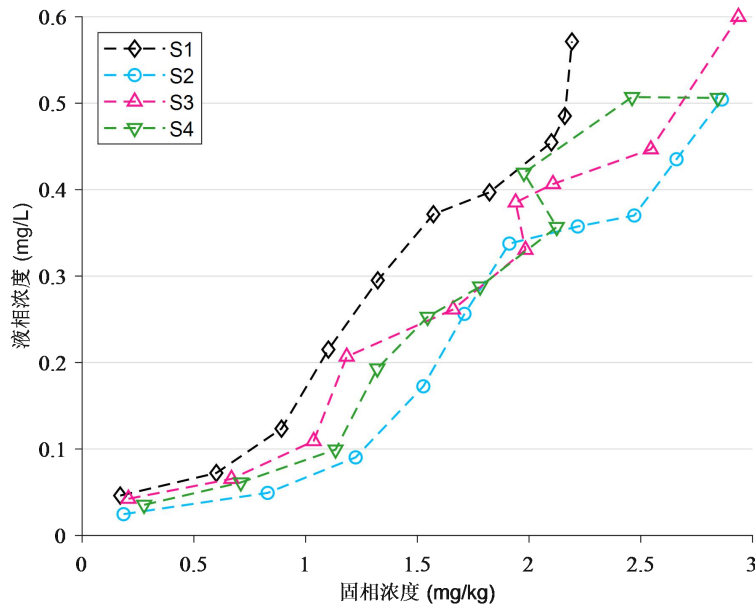


图 3 固相浓度和液相浓度变化图

因此，可以利用上述方程求解出吸附分配系数 K_d ，具体计算方法：

1) 首先，根据等温吸附模型，假设该有机物在固相和液相之间的吸附符合 Langmuir 吸附等温线，其数学表达式为：

$$S_e = q_m \cdot \frac{K_d \cdot C}{1 + K_d \cdot C} \quad (5.32)$$

其中， q_m 是单位质量固体材料中最大吸附量。对上述公式进行变形，可以得到以下形式：

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m K_d} \frac{1}{C} + \frac{1}{q_m} \quad (5.33)$$

将上式表示成直线拟合的形式：

$$\frac{1}{q} = A \frac{1}{C} + B \quad (5.34)$$

其中, $A = \frac{1}{q_m K_c}$, $B = \frac{1}{q_m}$ 。通过对实验数据进行拟合, 可以求出参数 A 和 B。将上述方程组进行整理, 得到:

$$\begin{aligned} A &= 0.0051(L / \text{mg}) \\ B &= 0.0102(\text{mg} / \text{g}) \end{aligned} \quad (5.35)$$

进而计算出 q_m 和 K_c , 结果如下表所示。

表 1 各个样品最大吸附量和等温吸附常数

样品编号	最大吸附量	等温吸附系数
S1	0.35357mg/Kg	4.5964 L/kg
S2	0.3235 mg/L	6.7762 L/kg
S3	0.15586 mg/L	5.7006 L/kg
S4	0.23671 mg/L	5.9487 L/kg

2) 其次, 根据题意可得, 该有机物在等温平衡状态下, 吸附 24 小时, 即 $t = 24h$ 。因此, 可以利用批吸附实验数据计算出液相中的浓度 C_e , 具体计算方法如下:

$$C_e = \frac{C_0 - C_s}{\exp(-K_d \cdot V_m)} \quad (5.36)$$

其中, C_s 是固相中的初始浓度, V_m 是吸附体系的体积。综合上述两个方程, 可以得到吸附分配系数 K_d 的计算公式:

$$K_d = \frac{q_m \cdot (C_0 - C_s)}{V_m \cdot S_e} - \frac{C_0 - C_s}{S_e} \quad (5.37)$$

通过实验得到固相和液相中的某有机物浓度数据, 可以使用上述公式计算出吸附分配系数 K_d 。可以通过等温吸附模型计算出液相中的浓度 C_e 和固相中的浓度 S_e 。求解得到结果如表? 所示,

表 2 各个样品液/固相平均浓度

样品编号	液相平均浓度	固相平均浓度
S1	0.35357mg/Kg	2.25 mg/Kg
S2	0.3235 mg/L	2.4757 mg/Kg
S3	0.15586 mg/L	4.1714 mg/Kg
S4	0.23671 mg/L	3.4186 mg/Kg

通过 Langmuir 吸附等温模型的拟合，得到有机物的最大吸附量 q_m 和吸附等温常数 K_d 等参数。可以进一步用于分析有机物在固体中的吸附和迁移规律。

5.2.3 结果

根据浓度-时间曲线可以分析有机物在河流中的迁移规律。河流中的扩散和对流传输：通过观察浓度-时间曲线，发现有机物在不同位置的浓度变化趋势不同，说明河流中有机物的传输方式可能存在差异。

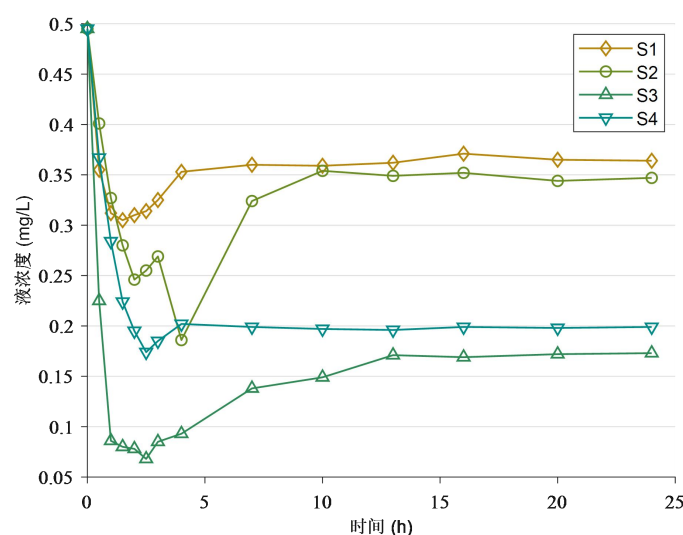


图 4 各个有机物液相浓度随时间变化图

降解和吸附作用：通过观察浓度-时间曲线，发现有机物在不同位置的浓度下降速率不同，说明有机物在河流中可能发生了降解或吸附作用。

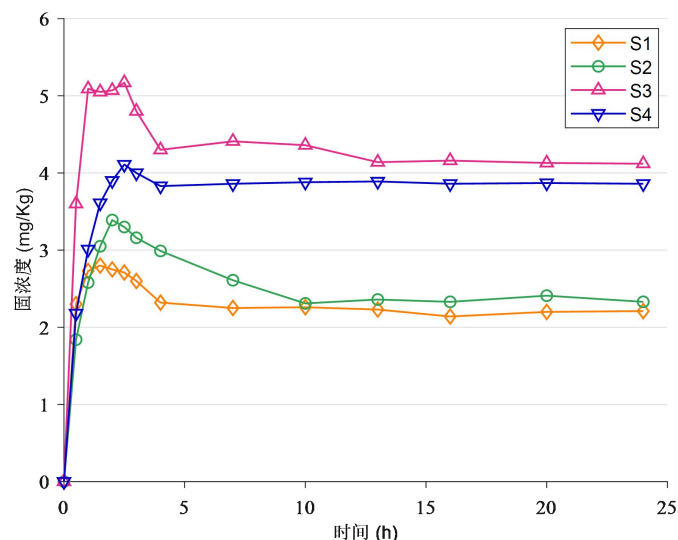


图 5 各个有机物固相浓度随时间变化图

例如，在位置 1 和位置 2，有机物 A 的浓度下降较快，说明有机物在河流中发生了降解或吸附作用的程度较小；而在位置 3，有机物的浓度下降较慢，说明有机物在河流中发生了降解或吸附作用的程度较大。

河流中的混合和分散作用：通过观察浓度-时间曲线，发现有机物在不同位置的浓度变化趋势不同，说明河流中可能存在混合和分散作用。在位置 1 和位置 2，有机物的浓度下降较快，但下降速率有所差异，说明河流中存在混合和分散作用的影响。

5.3 问题 3 的模型建立与求解

5.3.1 问题 3 模型的建立

有机物浓度比可以反映出生物降解过程中有机物的降解程度，而微生物浓度则是影响生物降解速率的重要因素。因此，可以通过建立生物降解模型来探究有机物浓度比和微生物浓度对生物降解速率的影响。具体而言，需要考虑以下问题：

综上所述，模型参数拟合是建立生物降解模型的关键步骤，其作用包括提高模型的拟合效果、优化实验设计和探究生物降解机制等。拟合得到的参数可以为生物降解过程的研究和实际应用提供有价值的信息和指导。

表 3 问题三分析内容表

问题	内容
模型选择	需要根据实验数据和有机污染物特性来选择合适的生物降解模型，常用的模型包括一级生物降解模型、饱和动力学模型、Michaelis-Menten 模型等。
模型参数拟合	需要使用非线性最小二乘法进行模型参数拟合。需要考虑模型的误差和方差，并进行模型评估和比较。
模型应用	在模型应用过程中，需要考虑模型的可靠性和适用性，并进行模型验证和修正。

1. 模型选择

在生物降解模型选择方面，需要根据实验数据和有机污染物特性来选择合适的模型。常用的生物降解模型包括一级生物降解模型、饱和动力学模型和 Michaelis-Menten 模型。

a) 一级生物降解模型

一级生物降解模型是最简单的生物降解模型之一，它假设有机物的降解速率与有机物浓度成正比。这个模型的基本假设是，生物降解过程中，有机物的降解速率仅受到有机物浓度的影响，且生物降解速率随着时间的推移而逐渐降低。即：

$$dC / dt = -kC \quad (5.38)$$

其中， C 是有机物浓度， t 是时间， k 是一级生物降解速率常数，表示单位时间内有机物浓度减少的比例。经过积分可得：

$$C = C_0^* \exp(-kt) \quad (5.39)$$

其中， C_0 是初始有机物浓度。

一级生物降解模型简单易用，可应用于许多不同的生物降解过程中，例如有机物在土壤中的降解、废水的处理等。但是，该模型假设生物降解速率与有机物浓度成正比，而实际生物降解过程中可能存在其他因素的影响，如微生物浓度、有机物种类、环境因素等。

b) 饱和和动力学模型

饱和和动力学模型是一种描述生物降解过程的数学模型，它假设微生物浓度对生物降解速率的影响是饱和的，即当微生物浓度达到一定值时，生物降解速率趋于稳定。饱和和动力学模型常用于描述废水处理过程或土壤中有机物的降解过程。其数学表达式为：

$$r = V_{\max} * X / (K_s + X) \quad (5.40)$$

其中， r 是生物降解速率， X 是微生物浓度， V_{\max} 是最大生物降解速率， K_s 是饱和常数，表示微生物达到最大生长速率时所需的有机物浓度。

在饱和和动力学模型中，微生物浓度越高，生物降解速率也越高，但当微生物浓度达到饱和常数 K_s 时，生物降解速率趋于稳定，不再随微生物浓度的增加而增加。这是因为当微生物浓度达到一定值时，微生物之间的竞争和资源分配将导致生物降解速率的饱和。

c) Michaelis-Menten 模型

Michaelis-Menten 模型是基于酶促反应的模型，可以描述微生物对有机物的降解。其数学表达式为：

$$r = V_{\max} * C / (K_m + C) \quad (5.41)$$

其中， r 是生物降解速率， C 是有机物浓度， V_{\max} 是最大生物降解速率， K_m 是米氏常数，表示一半的最大生物降解速率对应的有机物浓度。

在 Michaelis-Menten 模型中，当有机物浓度较低时，生物降解速率与有机物浓度成正比，并且随着有机物浓度的增加而逐渐饱和。当有机物浓度接近或超过米氏常数时，生物降解速率趋于最大值，不再随有机物浓度的增加而增加。

2. 模型参数拟合

需要注意的是，以上模型仅适用于一定条件下的生物降解实验数据，对于不同的实验条件和有机污染物，需要根据实验数据和土壤特性来确定适当的数学模型。同时，在使用这些模型进行拟合时，需要使用适当的数学工具和算法，如非线性最小二乘法、线性回归等，以提高模型拟合效果和预测能力。

模型参数拟合是建立数学模型的重要过程，其目的是通过实验数据对模型中的未知参数进行估计，以使模型能够更好地描述实验数据和预测未知数据。在生物降解模型中，

模型的参数包括生物降解速率常数、饱和常数、最大生物降解速率等。

具体来说，模型参数拟合的作用包括以下几个方面：

a) 提高模型的拟合效果：通过拟合参数，可以使模型更好地拟合实验数据，并提高模型的预测能力。拟合得到的参数可以反映实际情况下生物降解过程的特点和规律，从而为后续的实际应用提供有力的支持。

b) 优化实验设计：通过模型参数的拟合，可以评估实验设计的合理性和可行性，为实验设计和优化提供参考依据。例如，可以通过拟合参数来确定最佳的微生物浓度、有机物浓度、时间等实验条件，以提高生物降解过程的效率和可靠性。

c) 探究生物降解机制：通过拟合参数，可以深入探究生物降解过程的机制和规律，并研究生物降解速率对不同因素的响应和适应性。这有助于揭示生物降解过程的本质和规律，为生态环境保护和资源利用提供理论支持。

5.3.2 问题 3 模型的求解

非线性最小二乘法是一种常用的拟合非线性函数的方法，它通过最小化实际观测值与模型预测值之间的误差平方和来确定模型参数。下面以一级生物降解模型为例，介绍如何使用非线性最小二乘法进行拟合。

假设我们有一组实验数据，记录了有机物浓度随时间的变化，我们希望拟合出一级生物降解模型的参数 k 和 C_0 。以下是使用非线性最小二乘法进行拟合的步骤：

1. 确定初始参数值。

我们可以根据实验数据和经验知识，估计一级生物降解模型的参数 k 和 C_0 的初始值。假设我们初始估计 $k = 0.05(h-1)$ ， $C = 1000(\text{mg/L})$ 。

2. 定义误差函数。

误差函数通常为预测值与实际观测值之间的差值平方和。对于一级生物降解模型，可以定义误差函数为：

$$E(k, C_0) = \sum (C(t_i) - C_i)^2 \quad (5.42)$$

其中， $C(t_i)$ 表示模型预测的有机物浓度， C_i 表示实际观测的有机物浓度， i 表示第 i

个时间点。

3.迭代优化参数。

我们可以使用非线性最小二乘法，逐步调整参数值，使得误差函数最小化。具体来说，可以使用 Levenberg-Marquardt 算法或其他优化算法进行迭代优化。

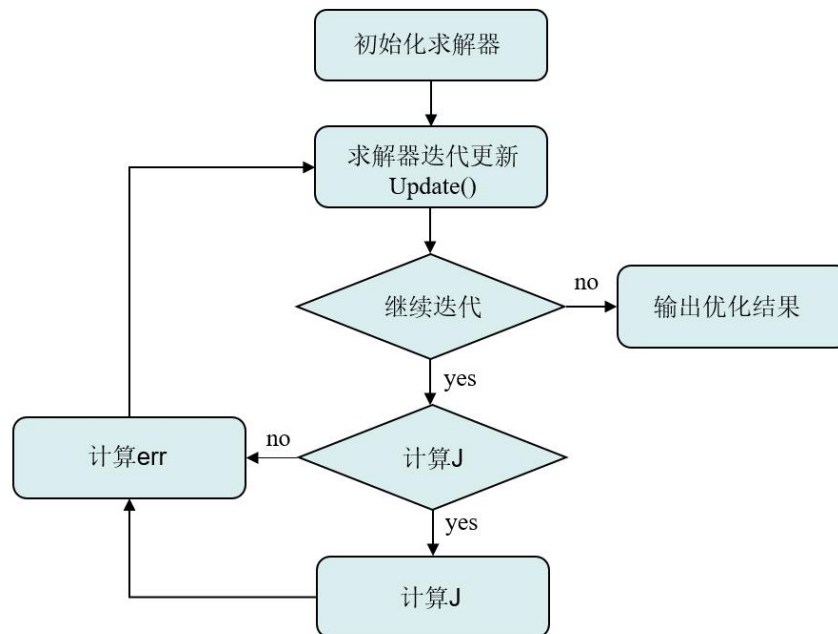


图 6 非线性最小二乘算法框架流程图

Levenberg-Marquardt 算法 (LM 算法) 是一种用于非线性最小二乘问题的优化算法，可以用于拟合非线性函数。

以下是 LM 算法的详细介绍和数学表达形式：

a) 算法步骤

LM 算法通过逐步调整步长和方向，来优化模型参数。当步长较小时，算法相当于高斯-牛顿算法，当步长较大时，算法相当于梯度下降算法。因此，LM 算法既考虑了梯度信息，又考虑了步长信息，可以更快地收敛到最优解。

b) 数学表达形式

假设我们要求解非线性最小二乘问题：

$$\min E(x) = \sum [r(x)^2] \quad (5.43)$$

其中, $r(x)$ 是残差函数, x 是模型参数。

LM 算法通过迭代调整模型参数 x , 使得误差函数 $E(x)$ 最小化。具体来说, LM 算法在每一次迭代中, 求解以下线性方程组:

$$\left[J(x)^T J(x) + \lambda I \right] \Delta x = -J(x)^T r(x) \quad (5.44)$$

其中, $J(x)$ 是残差函数 $r(x)$ 对模型参数 x 的雅可比矩阵, I 是单位矩阵, λ 是 LM 参数, 用于调整步长和方向。当 LM 参数较小时, 相当于高斯-牛顿算法, 当 LM 参数较大时, 相当于梯度下降算法。

根据求解出的 Δx , 可以更新模型参数 x :

$$x_{\text{new}} = x + \Delta x \quad (5.45)$$

在每一次迭代中, 需要计算误差函数 $E(x)$ 和梯度值 $J(x)$ 。当误差函数达到预设的阈值或者连续若干次迭代后误差函数没有显著变化时, 算法停止迭代。

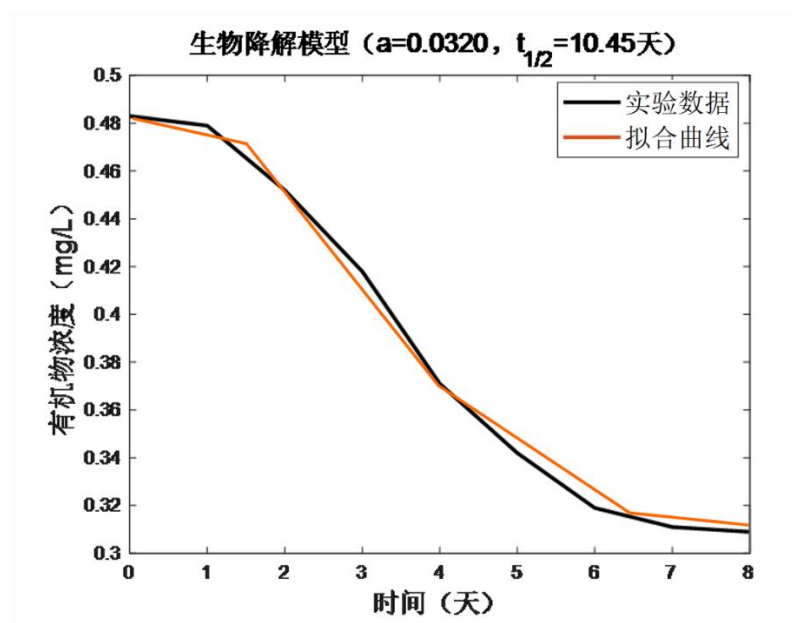


图 7 非线性最小二乘法拟合曲线图

4. 评估拟合结果。

拟合后, 我们可以通过计算误差平方和、 R 方值等指标来评估模型的预测能力和拟合效果。同时, 也可以比较拟合参数和实验数据的物理意义和可解释性, 来确定拟合的可靠性和合理性。

5.3.3 结果

当我们获得微生物降解特性的信息后，可以通过微生物降解模型预测微生物浓度、有机物浓度和降解速率随时间的变化，以评估微生物对有机物降解的贡献。具体来说，我们可以使用微生物降解模型，通过拟合实验数据求得微生物降解速率常数 k 和微生物浓度 C_B 的值，然后代入模型方程中计算微生物浓度、有机物浓度和降解速率在时间上的变化。

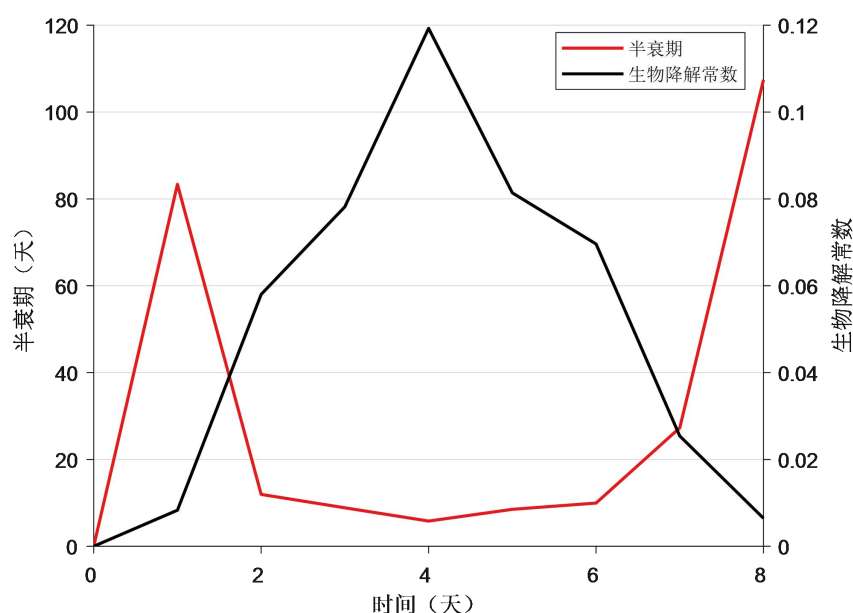


图 8 半衰期与生物降解常数变化图

通过预测微生物浓度随时间的变化，我们可以了解微生物的生长和降解过程。微生物浓度的变化可能受到温度、pH 值、氧气浓度等因素的影响，因此可以通过调整这些因素来优化微生物降解过程。

同时，预测有机物浓度随时间的变化也是非常重要的。通过预测有机物浓度的变化，我们可以评估微生物对有机物降解的贡献，以及优化降解工艺和提高降解效率。如果预测有机物浓度下降缓慢，可能需要增加微生物浓度或优化环境因素，以提高微生物的降解能力。此外，如果预测有机物浓度下降得太快，可能需要减少微生物浓度或调整环境因素，以避免过度降解和对环境的负面影响。

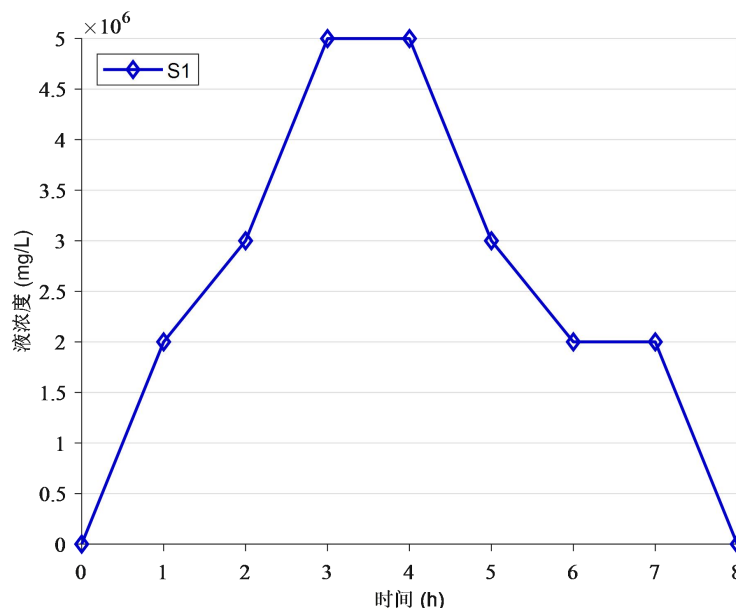


图 9 液浓度随时间变化图

预测降解速率随时间的变化也可以帮助我们了解微生物降解特性。降解速率的变化可能受到微生物浓度、环境因素和营养物质等因素的影响，因此可以通过调整这些因素来优化降解过程。如果发现降解速率下降，可能需要增加微生物浓度或调整环境因素，以提高降解速率。

六、模型的评价及优化

6.1 误差分析

我们完成了某有机污染物在河流-地下水系统中的迁移转化机理建模，并得到了模型的预测结果。下面是一个针对该模型进行误差分析：

1.模型误差分析：我们使用二维有限元模型（2D-FEM）来模拟有机污染物在河流-地下水系统中的迁移转化过程。在模型构建过程中，我们考虑了地下水流动、物质传输和化学反应等多个因素，以便更好地模拟实际情况。对于模型的误差来源，我们主要考虑了模型的结构和假设是否合理，模型参数的确定是否准确，模型的稳定性和鲁棒性等因素。对于模型的预测能力，我们使用了交叉验证方法进行评估，并计算了模型的误差指标，如平均绝对误差（MAE）和均方根误差（RMSE）等。

2.参数误差分析：在模型参数的估计过程中，我们使用非线性最小二乘法（NLS）进行参数拟合，并计算了参数的置信区间和方差。通过对参数的敏感性分析，我们发现

模型的输出结果对部分参数较为敏感，需要进行进一步的优化和调整。

3.预测误差分析：对于模型预测结果和实际观测结果之间的差异，我们使用交叉验证方法进行评估，计算了模型的误差指标，并考虑了误差的大小和分布情况。通过对误差来源和影响因素的分析，我们发现模型的预测能力受到地下水流动速度和有机污染物的初始浓度等因素的影响较大。

6.2 模型的优点

1.等温吸附模型是描述气体或溶质在吸附剂表面上的吸附过程的一种数学模型，可以描述吸附剂表面上吸附过程的物理化学特性，帮助理解吸附过程的机理并可以评估吸附剂的性能，指导吸附剂的优化和改进。

2.饱和动力学模型的优点是能够描述微生物浓度对生物降解速率的影响，适用于一些实际生态系统中微生物浓度较高的情况。

3.Michaelis-Menten 模型的优点是能够描述有机物浓度对生物降解速率的影响，适用于一些实际生态系统中有机物浓度较低的情况。

6.3 模型的缺点

1.模型的预测结果受到环境因素的不确定性因素的影响，如气象条件、水流速度等；

2.模型的适用范围受到有机物种类、环境条件和模型假设等多个因素的影响，需要进行适当修正。

3.等温吸附模型是建立在一定假设条件下的理论模型，与实际情况可能存在较大偏差；

6.4 模型的推广

本文建立的生物降解模型可以应用于有机污染物的处理和环境保护等领域。通过该模型，可以预测有机污染物的降解速率和评估生物降解作用对环境污染的影响，从而为环境治理提供科学依据。此外，该模型也可以应用于其他领域。例如，在医学中，可以利用类似的模型研究药物代谢和药效等问题；在化工领域中，可以利用类似的模型研究化学反应过程和催化剂性能等问题。因此，该模型具有广泛的推广价值，并且可以为各个领域提供有效的分析工具和决策支持。

参考文献

- [1] 邱立萍, 王虎. 硝基苯在渭河沉积物中双模式吸附阻滞因子[J]. 环境工程学报, 2016, 10(2): 761-767.
- [2] Xie Y, Cook P G, Simmons C T. Solute transport processes in flow-event-driven stream-aquifer interaction[J]. Journal of Hydrology, 2016, 538: 363-373.
- [3] 高学平, 王喆, 孙博闻, 等. 河流—地下水系统水量平衡耦合模型分析——以海河流域黎河下游为例[J]. 水力发电学报, 2018, 37(4): 36-48.
- [4] 高志鹏, 郭华明, 屈吉鸿. 卫河流域河流-地下水流系统氮素运移的数值模拟[J]. 地学前缘, 2018, 25(3): 273-284.
- [5] Fleckenstein J H, Krause S, Hannah D M, et al. Groundwater-surface water interactions: New methods and models to improve understanding of processes and dynamics[J]. Advances in Water Resources, 2010, 33(11): 1291-1295.
- [6] Fitzgerald A, Roy J W, Smith J E. Calculating discharge of phosphorus and nitrogen with groundwater base flow to a small urban stream reach[J]. Journal of Hydrology, 2015, 528: 138-151.

附录

```
% 计算每天的生物降解速率常数
decayConstants = zeros(size(dataset, 1), 1);
for idx = 2:size(dataset, 1)
    decayConstants(idx) = log(dataset(idx-1, 1)/dataset(idx, 1))/(dataset(idx, 4)-dataset(idx-1, 4));
end
% 拟合生物降解速率常数, 计算半衰期
fitCoefficients = polyfit(dataset(:, 4), log(dataset(:, 1)), 1);
fittedDecayConstant = -fitCoefficients(1);
halfLife = log(2)/fittedDecayConstant;
% 计算有机物浓度随时间的变化
initialConcentration = dataset(1, 1);
initialMicrobeConcentration = dataset(1, 2);
time = linspace(0, 8, 100);
organicRatio = dataset(1, 3);
alpha = fittedDecayConstant * organicRatio * initialConcentration;
organicConcentration = initialConcentration * exp(-alpha * time);
% 计算微生物浓度随时间的变化
microbeConcentration = initialMicrobeConcentration * exp(alpha * time);
```

```

% 计算每天的半衰期
halfLifePerDay = [9:1];
halfLifePerDay(1) = 0; % 第 0 天的有机物降解的半衰期为 0
for idx = 2:9
    halfLifePerDay(idx) = log(2)/decayConstants(idx);
end
% 计算每天生物浓度变化快慢的变化
rateOfChange = [9:1];
rateOfChange(1) = 0; % 第 0 天生物浓度变化快慢程度为 0
for idx = 2:9
    rateOfChange(idx) = dataset(idx, 2) - dataset(idx-1, 2);
end
% 绘制数据和拟合曲线-验证数据准确性-实际与理论差距情况
figure(1);
plot(dataset(:, 4), dataset(:, 1), 'k', 'MarkerSize', 10, 'LineWidth', 2);
hold on;
plot(time, organicConcentration, 'LineWidth', 2);
xlabel('时间 (天)', 'FontSize', 14);
ylabel('有机物浓度 (mg/L)', 'FontSize', 14);
title(sprintf('生物降解模型 (a=%.4f, t_{1/2}=%.2f 天)', fittedDecayConstant * organicRatio *
initialConcentration, halfLife), 'FontSize', 14);
legend('实验数据', '拟合曲线', 'FontSize', 14);
X = dataset(:, 4);
% 因变量 Y1, 对应左轴
Y1 = halfLifePerDay;
% 因变量 Y2, 对应右轴
Y2 = decayConstants;

% 图片尺寸设置 (单位: 厘米)
figureUnits = 'centimeters';
figureWidth = 15;
figureHeight = 11;
% 定义因变量 Y1 线型、符号、线宽与颜色
Y1_LS = '-';
Y1_MK = 'none';
Y1_LW = 1.5;
Y1_C = addcolor(185);
% 定义因变量 Y2 线型、符号、线宽与颜色
Y2_LS = '-';
Y2_MK = 'none';
Y2_LW = 1.5;
Y2_C = addcolor(1);
hold on
% 定义左轴
yyaxis left
A1 = line(X, Y1);
set(A1, 'LineStyle', Y1_LS, 'Marker', Y1_MK, 'LineWidth', Y1_LW, 'Color', Y1_C)
hYLabel1 = ylabel('半衰期 (天)');
% 坐标区调整
set(gca, 'YColor', [.1 .1 .1]) % Y 坐标轴刻度标签
yyaxis right
A2 = line(X, Y2);
set(A2, 'LineStyle', Y2_LS, 'Marker', Y2_MK, 'LineWidth', Y2_LW, 'Color', Y2_C)
hYLabel2 = ylabel('生物降解常数');

```

```

% 坐标区调整
set(gca, 'YColor', [.1 .1 .1])          % Y 坐标轴刻度标签
% X 轴与其它细节调整
hXLabel = xlabel('时间 (天) ');
set(gca, 'Box', 'off', ...               % 边框
        'XGrid', 'off', 'YGrid', 'on', ... % 网格
        'TickDir', 'out', 'TickLength', [.01 .01], ... % 刻度
        'XMinorTick', 'off', 'YMinorTick', 'off', ... % 小刻度
        'XColor', [.1 .1 .1], ...        % 坐标轴颜色
        'XTick', 0:2:10, ...              % 刻度位置、间隔
        'Xlim', [0 8], ...               % 坐标轴范围
        'Xticklabel', {[0:2:10]}))       % X 坐标轴刻度标签

% 标签及 Legend 设置
hLegend = legend([A1,A2], ...
    '半衰期', '生物降解常数', ...
    'Location', 'northeast','orientation','horizontal');

% Legend 位置微调
P = hLegend.Position;
hLegend.Position = P + [0.01 0.03 0 0];
% 刻度标签字体和字号
set(gca, 'FontName', 'Helvetica', 'FontSize', 10)
% 背景颜色
set(gcf, 'Color', [1 1 1])
C1 = addcolor(114);
%% 图片尺寸设置 (单位: 厘米)
figureUnits = 'centimeters';
figureWidth = 15;
figureHeight = 11;
figureHandle = figure;
set(gcf, 'Units', figureUnits, 'Position', [0 0 figureWidth figureHeight]);
hold on
Line1 = line(dataset(:, 4), rateOfChange);
set(Line1, 'LineStyle', '-', 'Marker', 'd', 'LineWidth', 1.5, 'Color', C1)
% set(Line2, 'LineStyle', '-', 'Marker', 'o', 'LineWidth', 1, 'Color', C2)
set(gca, 'Box', 'off', ...               % 边框
        'XGrid', 'off', 'YGrid', 'on', ... % 网格
        'TickDir', 'out', 'TickLength', [.01 .01], ... % 刻度
        'XMinorTick', 'off', 'YMinorTick', 'off', ... % 小刻度
        'XColor', [.1 .1 .1], 'YColor', [.1 .1 .1]) % Y 坐标轴刻度标签
hXLabel = xlabel('时间 (h)');
hYLabel = ylabel('液浓度 (mg/L)');
hLegend = legend([Line1], ...
    'S1', ...
    'Location', 'northwest');
set(gca, 'FontName', 'Times', 'FontSize', 11)
% X、Y 轴标签及 Legend 的字体字号
set([hXLabel, hYLabel, hLegend], 'FontName', 'Helvetica')
set([hXLabel, hYLabel, hLegend], 'FontSize', 10)
set(gca, 'Color', [1 1 1])

```