

生物甲烷抑制剂缓释扩散模型推导与优化

张丽杰¹, 赵天涛^{1,2*}, 赵有才², 邓郁平¹

(1. 重庆理工大学化学与生物工程学院, 重庆 400050; 2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要:以石蜡和松香为缓释基质,以碳化钙为生物甲烷抑制材料,对有效抑制组分——乙炔的扩散规律进行了研究.以 T. Higuchi 方程为基础,针对复杂基质的气体缓释进行了修正,得到缓释抑制剂的扩散机制模型,该模型可以有效预测乙炔的扩散系数 D_e .同时考察了基质优化对扩散系数的影响,如果缓释基质的硬度不够,碳化钙与水反应产生的热量可导致缓释抑制剂内部膨胀从而影响缓释效果.当基质中松香的质量分数为 20%,基质与碳化钙的质量比为 1/1 时,缓释基质的硬度和致密度提高,乙炔的扩散系数达到 $2.2849 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ ($R^2 = 0.9901$),该缓释抑制剂可以有效地解决生活垃圾填埋场等人为源生物甲烷的减排问题.

关键词:甲烷; 抑制剂; 缓释; 扩散模型; 填埋场

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)07-1689-06

Optimization on Slow-Release Inhibition of Biomethane and the Kinetics Model of Diffusion

ZHANG Li-jie¹, ZHAO Tian-tao^{1,2}, ZHAO You-cai², DENG Yu-ping¹

(1. Department of Chemical and Biological Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The diffusion mechanism of acetylene, which can inhibit the activity of methanogens, was studied. Paraffin wax and rosin were used as matrix of slow-release and calcium carbide was used as inhibition material. Based on the T. Higuchi equation and the characteristics of slow-release inhibitors, a mechanism model was derived. Moreover, the effective diffusion coefficients (D_e) can be acquired by this model. During the diffusion process, the reaction heat of calcium carbide and water could make acetylene gas expansion and caused the slow-release inhibitors expansion if the hardness of the slow-release inhibitors is inadequate. The hardness and compactness were enhanced and the effective diffusion coefficients reached $2.2849 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ ($R^2 = 0.9901$) when the mass fraction of rosin was 20% and the mass ratio of matrix to calcium carbide was 1/1. Hence, the mitigation the methane generation with municipal solid waste (MSW) can be achieved by the technology of slow-release inhibition.

Key words: methane; inhibitor; slow-release; diffusion model; landfill

生活垃圾填埋场、水稻田等甲烷人为源对全球的温室效应贡献约为 18%^[1]. 由于产甲烷菌是严格厌氧的,且生存条件非常苛刻,已有很多研究集中于产甲烷菌的活性抑制而实现甲烷的减排^[2,3]. 虽然对生物甲烷有抑制作用的物质很多,但高浓度的抑制剂同时会降低其它菌的活性从而会影响整个代谢的进程^[4]; 还有一些抑制剂由于价格等因素无法有效地解决大规模的人为源甲烷减排问题^[5,6]. 前期研究表明,当乙炔的气相分率为 0.5% 时可以很好地抑制产甲烷菌的活性,而且该浓度对其它菌群的代谢影响很小^[7,8]. 考虑到乙炔作为气体无法在环境中维持有效浓度,因此以碳化钙代替乙炔. 石蜡作为一种高疏水性的长效缓释材料已被广泛应用于缓释肥料的研究上^[9,10]. 因此,研发以碳化钙和石蜡为主的生物甲烷缓释抑制剂有望实现人为源甲烷的减排问题.

缓释剂中,有效抑制成分乙炔的扩散规律对预测释放通量与控制有效抑制浓度至关重要^[11,12],而扩散系数的求解和表征往往成为该理论工作的重点^[13,14]. 本缓释体系中,石蜡和松香都是复杂的混合物,碳化钙作为一Ⅲ 体也会影响抑制剂扩散性质的变化. 而且,扩散过程还伴随着化学反应和热量传递,因此本研究的重点就是推演适合的扩散模型并有效地预测扩散系数,该方面的研究至今鲜见报道.

1 材料与方法

1.1 实验材料

收稿日期: 2009-10-20; 修订日期: 2009-12-26

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA06Z349); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放课题项目(PCRRF10001)

作者简介: 张丽杰(1975~),女,讲师,主要研究方向环境微生物, E-mail: zttzlj@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: zhaott@cqu.edu.cn

58、60 和 62 号切片石蜡对应熔点分别为 58 ~ 60、60 ~ 62、62 ~ 64℃,碳化钙、醋酸纤维素(CA)、丙酮和松香等试剂购于上海国药化学试剂有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 缓释抑制剂(简称缓释剂)的制备

将块状碳化钙破碎至 1 cm,再用球磨机研磨成粉末后过 0.5 mm 筛,筛下物作为抑制材料.一定熔点的石蜡和松香为缓释基质,将缓释基质熔融后与碳化钙粉末按一定比例混合,灌注至自制的不锈钢磨具中,得到厚度为 4 mm,直径为 10 mm 的缓释抑制剂.将一定质量的 CA 溶解于丙酮形成 10% 的 CA 丙酮溶液,然后将制备好的缓释剂投加至 CA 溶液中,取出后风干丙酮溶剂形成 CA 包裹的缓释剂.

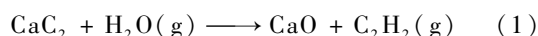
1.2.2 缓释实验与检测

将一定量制备好的缓释剂加入 300 mL 血清瓶中,同时加入 50.0 mL 蒸馏水,确保缓释剂全部浸泡在水中.以胶塞密封,在 37℃ 恒温箱中进行缓释实验.乙炔气浓度和体积分别采用气相色谱法和排水集气法测定.气相色谱(GC214B,SHIMADZU)检测条件如下:10 m × 2 mm 不锈钢色谱柱;进样口、色谱柱以及检测器(TCD)温度分别为 40、40、90℃;载气为高纯氮气,流速为 30 mL/min,进样量为 0.2 mL.

2 缓释模型的理论推导

2.1 释放机制分析

碳化钙粉末和石蜡混合后很难由缓释剂扩散至水相中.由于石蜡为疏水性极高的介质,因此水只能以分子的形式扩散至缓释剂内部,经反应后产生乙炔,乙炔分子也会以气态的形式扩散出来.缓释抑制剂内部发生反应如式(1)所示:



该反应非常剧烈,不可逆且大量放热.因此在本体系中,缓释过程的控制步骤是扩散,那么 T. Higuchi 方程^[15]可以作为扩散速率的理论模型.因此扩散通量 Q 可以用方程(2)表示:

$$Q = \sqrt{\frac{D\varepsilon}{\tau}(2A - \varepsilon c_s)c_s t} \quad (2)$$

式中, Q 是单位面积缓释材料释放抑制剂量, mg/cm^2 ; D 是抑制剂在溶剂中的扩散系数, cm^2/min ; ε 是缓释剂的孔隙度; τ 是缓释剂的曲折因子; A 是抑制剂在缓释剂中的浓度, mg/cm^3 ; c_s 是抑制剂在溶剂中的溶解度, mg/cm^3 ; t 是缓释时间, min . 方程中 A 和 c_s 都是常数,可以测定,只要能确定扩散系数 D 就可以对特定体系的缓释过程进

行表征.但现有的经典扩散系数模型都无法解决气体在固体基质中的扩散问题^[16,17],尤其是像本体系这种由多种物质混合而成的复杂缓释基质,直接套用现有的经典模型几乎是不可能的.

2.2 缓释模型的推演和扩散系数的求解

缓释抑制剂在使用过程中会直接投加到填埋场和水稻田中,周围的环境以水为主,乙炔在释放过程中无边界扰动.而且,乙炔气体在内部浓度远远高于外部环境(水或垃圾渗滤液),因此该体系可用修正的 Higuchi model 模型进行缓释计算^[18].

$$Q = -\frac{D_s h_a A \varepsilon}{D_a \tau} + \left[\left(\frac{D_s h_a K A \varepsilon}{D_a \tau} \right)^2 + \frac{2AD_s c_s \varepsilon t}{\tau} \right]^{1/2} \quad (3)$$

式中, D_s 是抑制剂在缓释基质中的扩散系数, cm^2/min ; D_a 是抑制剂在溶剂(环境)中的扩散系数, cm^2/min ; K 是分配系数, $K = c_s/c_a$; c_a 是抑制剂在溶剂(环境)中的浓度, mg/cm^3 ; h_a 扩散边界层的厚度, cm . 公式(3)对时间微分后可得扩散速率方程:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\alpha c_s}{2(\beta^2 K^2 + \alpha c_s t)^{1/2}} \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{2AD_s \varepsilon}{\tau}; \quad \beta = \frac{D_s h_a A \varepsilon}{D_a \tau} \quad (5)$$

由于以石蜡和松香为主的缓释基质具有极强的疏水性,水分子进入体系和乙炔分子逸出体系的扩散系数都远远小于其在水溶液或土壤间隙大气中的扩散系数.因此,整个扩散体系可以看作基质控释体系,所以在方程(4)中可以认为 $\beta^2 K^2$ 远远小于 αc_s ^[19]. 方程(4)可以简化为:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\alpha c_s}{2(\alpha c_s t)^{1/2}} \quad (6)$$

将 α 代入方程整理得:

$$\frac{dQ}{dt} = \gamma \frac{1}{2t^{1/2}} \quad (7)$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{2AD_s \varepsilon}{\tau}} \quad (8)$$

令 $D_e = \frac{D_s \varepsilon}{\tau}$, D_e 是抑制剂在基质中的有效扩散系数, cm^2/min . 对于特定的缓释体系, γ 可以看作常数. 对方程(7)积分可得:

$$\int_0^Q dQ = \int_0^t \gamma \frac{dt}{2t^{1/2}}$$

整理得:

$$Q = \gamma \times t^{1/2} \quad (9)$$

由方程(9)可知,抑制剂的释放量和缓释时间的平方根存在着线性关系,在已知抑制剂浓度的情况下,根据斜率 γ 可以得到扩散系数 D_e . 这无疑是复杂基质扩散系数计算的一种有效方法. 考虑到实验中测定数据为抑制剂乙炔的体积,将方程(9)变形为:

$$q = \gamma' \times t^{1/2} \quad (10)$$

式中, q 为单位面积缓释材料释放抑制剂的体积, mL/cm^2 . 关于 Q 和 q 的换算在 2.3 节有详细的论述.

2.3 实验参数与数值

实验中以检测特定温度和压力下乙炔产生体积为主,因此在应用到模型时需要进行气体体积和质量的相关换算,采用气体状态方程 $pV = znRT$ 进行换算. 由实验和热力学数据可知: $d = 1 \text{ cm}$, $h = 0.4 \text{ cm}$, $M_{\text{Acetylene}} = 26.4 \text{ g/mol}$, $M_{\text{Calcium carbide}} = 64.1 \text{ g/mol}$, $T_c = 308.3 \text{ K}$, $p_c = 6\,114\,000 \text{ Pa}$, $T = 310 \text{ K}$, $p = 101\,325 \text{ Pa}$. 因此 $T_r = T/T_c = 1.0055$; $p_r = p/p_c = 0.01657$; 根据热力学性质可知 $z = f(T_r, p_r)$, 查询通用压缩因子图可知 $z = 0.99$. 相关参数的计算如下.

释放出乙炔的物质的量:

$$n = pV/zRT = 3.971V \times 10^{-5} (\text{mL})$$

释放出乙炔的质量:

$$m = M_{\text{Acetylene}} \times n = 1.048V \times 10^{-3} (\text{g})$$

单位面积缓释材料释放抑制剂的量:

$$Q = 1.048q \times 10^{-3} (\text{g}/\text{cm}^2)$$

结合公式(10)可知:

$$\gamma = 1.048\gamma' \times 10^{-3}$$

缓释抑制剂表面积:

$$S = \pi dh + 2\pi(d/2)^2 = 2.826 \text{ cm}^2$$

缓释剂体积:

$$V_s = \pi(d/2)^2 h = 0.314 \text{ cm}^3$$

缓释抑制剂中乙炔总量:

$$m_0 = m_s x (M_{\text{Acetylene}}/M_{\text{Calcium carbide}}) = 0.412 m_s x (\text{g})$$

乙炔在基质内部的浓度:

$$A = m_0/V_s = 1.312 m_s x (\text{mg}/\text{cm}^3)$$

3 结果与讨论

3.1 不同熔点石蜡的缓释

考察了以不同熔点切片石蜡为基质的缓释效果,CA膜具有致密的结构,在未添加制孔剂的情况下,水分子透过膜的阻力导致整体缓释效果加强,将制备好的缓释剂包裹 10% 的 CA 后缓释效果有了明

显的提高. 由图 1 可知,随着石蜡熔点的提高,释放速度有明显的下降. 以 q 和 t 的平方根作图,结果见图 2. 由表 1 中拟合的结果可知,两者有着显著的线性关系,可决系数 R^2 分别为 0.998 2、0.998 4 和 0.997 4,利用方程(7)可得扩散系数分别为 2.4897×10^{-7} 、 1.7555×10^{-7} 和 $1.1521 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$. 扩散系数的比较和实验结果是一致的,综上可知,模型可以很好地预测缓释抑制剂的扩散. 石蜡的熔点越高,碳链越长,硬度随之增加,在和碳化钙混合后形成的缓释剂也就越致密^[20]. 实验前期,缓释剂在较高温度的水溶液中未出现明显的崩解现象. 但缓释剂在 1 个月之后出现了表面石蜡脱落的现象,而且由于在水中长期的浸泡,缓释剂有了明显的膨胀现象. 这主要是因为,碳化钙与水反应时会放出大量的热,而由于缓释基质的硬度不够,热量在传导出基质之前致使基质内部膨胀. 因此,若要提高缓释效果

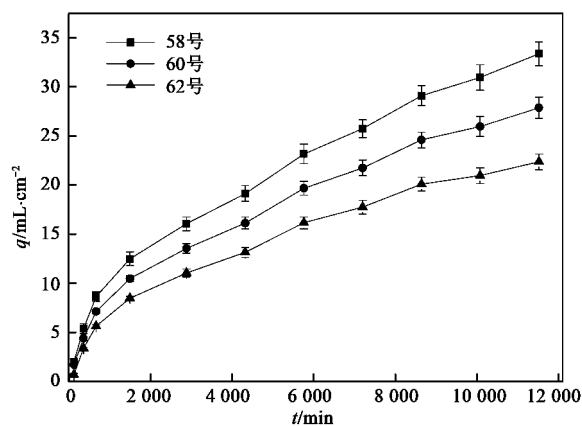


图 1 不同熔点石蜡基质中乙炔的缓释效果

Fig. 1 Release behavior of acetylene in wax matrix with different melting point

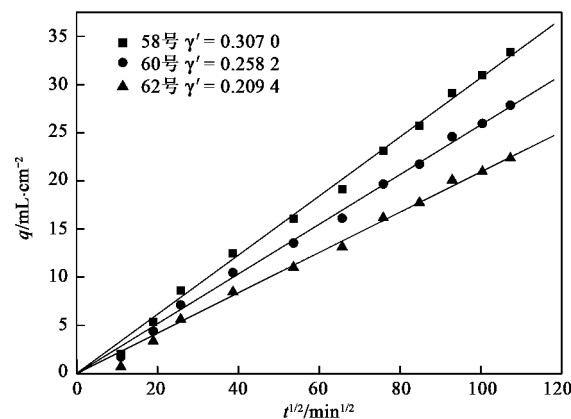


图 2 不同熔点石蜡基质中乙炔缓释的线性拟合

Fig. 2 Linear fitting results of acetylene release in wax matrix with different melting point

表 1 修正 T. Higuchi 方程的参数拟合

Table 1 Parameters fitted by modified T. Higuchi equation					
石蜡熔点 /℃	m_s/g	γ'	R^2	A /mg·cm ⁻³	$D_e \times 10^{-7}$ /cm ² ·min ⁻¹
58~60	0.316 9	0.307 0	0.998 2	0.207 9	2.489 7
60~62	0.317 9	0.258 2	0.998 4	0.208 5	1.755 5
62~64	0.318 6	0.209 4	0.997 4	0.209 0	1.152 1

或降低扩散系数,需要采用更致密的材料。

3.2 改变碳化钙比例对扩散的影响

由图 1 可知,碳化钙和石蜡混合虽然可以实现乙炔的缓释,但缓释基本在 10~15 d 内完成。对于堆肥、产氢等发酵反应而言,该释放速度是有效的^[21,22],但对于生活垃圾填埋场和水稻田的甲烷抑制而言,该时间尺度还远远不够^[23]。因此,在实验中尝试加入松香、黄蜡等高疏水性和高熔点的物质,发现当基质中松香质量分数为 5% 时,缓释抑制剂的硬度有大幅度的增加,缓释效果有大幅度的改善。松香在 120℃ 左右可以和石蜡完全互溶,在此状态下与碳化钙互溶可以大幅度增加致密性。

以石蜡和松香为基质,添加不同比例的碳化钙进行缓释实验,结果见图 3。当缓释基质和碳化钙比例为 1/2 时,由于碳化钙含量过高,反应发热无法及时从基质内部移出,导致缓释抑制剂在实验过程中出现了膨胀和裂纹,最终在缓释 24 h 后出现了崩解现象。对缓释基质和碳化钙比例为 1/1 和 2/1 的缓释数据进行线性拟合,结果见图 4。由计算可知扩散系数分别为 $8.8782 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ ($R^2 = 0.9953$) 和 $9.7109 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ ($R^2 = 0.9907$)。减少碳化钙含量导致石蜡和松香对碳化钙粉末的包裹更充分,从而导致水分子扩散至碳化钙表面更加困难,但碳化钙比例的减小也会一定程度上减小缓释抑制剂的硬度。因此从宏观结果来看,碳化钙比例的减小并

未对扩散系数的降低起到作用,而且碳化钙比例的下降也导致了单位缓释抑制剂中有效成分的降低。

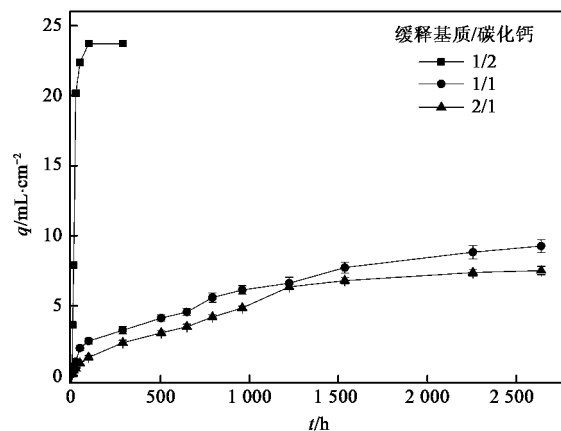


图 3 不同比例碳化钙下乙炔的缓释效果

Fig. 3 Release behavior of acetylene with different ratios of calcium carbide

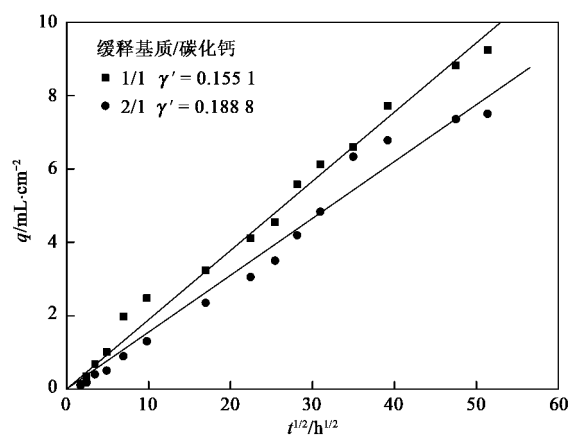


图 4 不同比例碳化钙下乙炔缓释的线性拟合

Fig. 4 Linear fitting results of acetylene release with different ratios of calcium carbide

表 2 不同浓度松香和碳化钙含量下乙炔缓释的参数拟合

Table 2 Parameters fitted of acetylene release with the different mass fraction of rosin and different ratios of calcium carbide						
松香质量分数/%	基质与碳化钙的比例	m_s/g	γ'	R^2	$A/\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D_e \times 10^{-8}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
5	1/1	0.336 1	0.188 8	0.995 3	0.220 5	8.878 2
5	2/1	0.314 2	0.155 1	0.990 7	0.136 0	9.710 9
10	1/1	0.359 5	0.117 6	0.992 3	0.235 8	3.220 4
20	1/1	0.364 9	0.099 8	0.990 1	0.239 4	2.284 9
30	1/1	0.383 0	0.100 1	0.982 0	0.251 2	2.190 1

3.3 改变基质中松香质量分数对扩散的影响

固定缓释基质和碳化钙的比例为 1/1,增加松香的量考察扩散系数的变化,结果见图 5 和图 6。当基质中松香质量分数为 10% 时,扩散系数为 $3.2204 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ ($R^2 = 0.9923$);增加到 20% 时,缓

释效果有明显的提高。但从松香质量分数 20% 和 30% 的缓释效果比较可知,扩散通量 q 随时间的变化基本上是一致的。由图 6 的拟合曲线可以看出,2 条直线几乎是重合的,扩散系数分别为 $2.2849 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ 和 $2.1901 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ 。

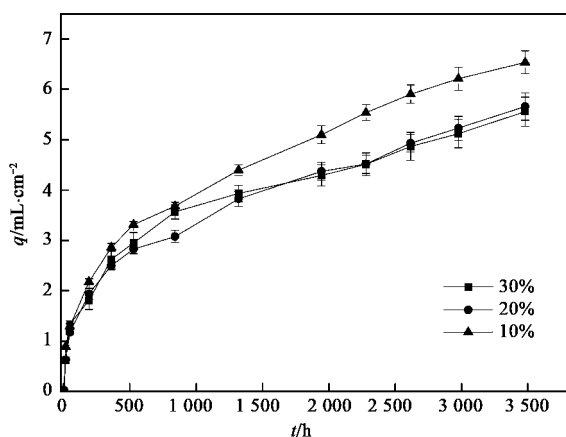


图5 不同松香质量分数的基质下乙炔的缓释效果

Fig. 5 Release behavior of acetylene with the different mass fractions of rosin

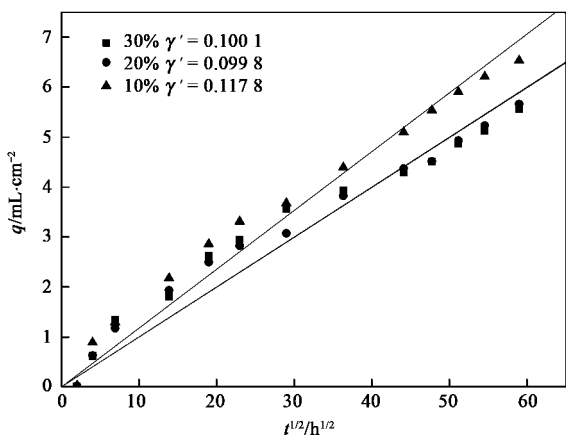


图6 不同松香质量分数的基质下乙炔缓释的线性拟合

Fig. 6 Linear fitting result of acetylene release with the different mass fractions of rosin

当松香加入量较小的时候,由于硬度的原因,在反应放热的时候缓释基质和碳化钙之间仍存在膨胀现象,虽然这种膨胀是肉眼无法察觉的,但会导致乙炔分子扩散速度的加快.当松香含量提高到20%时,反应放热已经无法对缓释剂造成影响,因此扩散系数不再随着松香含量的提高而增加.

4 结论

(1) 以 T. Higuchi 方程为理论基础,结合基质的高疏水性以及气体扩散的规律对复杂基质的气体缓释进行了修正,得到了适合本扩散体系的机制模型为 $Q = \gamma \times t^{0.5}$,该模型可以有效预测缓释抑制剂的扩散系数.

(2) 反应放热对抑制剂的致密性有重要的影响,而松香的添加可以大幅度提高致密性,从而使扩

散系数大幅度降低.当基质中松香质量分数为20%,缓释基质与碳化钙的比例为1/1时,扩散系数为 $2.2849 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ ($R^2 = 0.9901$).当反应的放热不再影响基质致密度时,增加松香的含量对扩散系数没有影响.

变量表:

Q 单位面积缓释材料释放抑制剂量, mg/cm^2 ;

D 抑制剂在溶剂中的扩散系数, cm^2/min ;

ε 缓释剂的孔隙度;

τ 缓释剂的曲折因子;

A 抑制剂在缓释剂中的浓度, mg/cm^3 ;

c_s 抑制剂在溶剂中的溶解度, mg/cm^3 ;

t 缓释时间, min .

D_s 抑制剂在缓释基质中的扩散系数, cm^2/min ;

D_a 抑制剂在溶剂(环境)中的扩散系数, cm^2/min ;

c_s 抑制在缓释基质中的浓度, mg/cm^3 ;

c_a 抑制剂在溶剂(环境)中的浓度, mg/cm^3 ;

K 分配系数 (c_s/c_a);

h_a 扩散边界层的厚度, cm ;

D_e 抑制剂在基质中的有效扩散系数, cm^2/min ;

d 缓释抑制剂的直径, cm ;

h 缓释抑制剂的厚度, cm ;

T_c 乙炔的临界温度, $^\circ\text{C}$;

p_c 乙炔的临界压力, Pa ;

T 缓释的环境温度, $^\circ\text{C}$;

p 缓释的环境压力, Pa ;

T_r 对比温度, T/T_c ;

p_r 对比压力, p/p_c ;

z 压缩因子;

S 缓释抑制剂的表面积, cm^2 ;

R 通用气体常数;

n 乙炔物质的量, mol ;

v 乙炔的体积, cm^3 ;

m 乙炔的质量, g ;

m_0 缓释抑制剂的质量, g ;

q 单位面积缓释材料释放抑制剂的体积, mL/cm^2 ;

x 碳化钙在缓释剂中的质量分数, g/g 缓释剂.

下标:

s 基质;

a 环境;

c 临界;

r 对比.

参考文献:

- [1] Moss A R, Jouany J P, Newbold J. Methane production by ruminants; Its contribution to global warming[J]. Ann Zootech, 2000, **49**(3):231-253.
- [2] 孙建平, 郑平, 胡宝兰. 多种抗生素对畜禽废水厌氧消化的联合抑制[J]. 环境科学, 2009, **30**(9):2619-2624.
- [3] Garcia-Lopez P M, Kung J L, Odom J M. In vitro inhibition of microbial methane production by 9,10-anthraquinone[J]. J Anim Sci, 1996, **74**(9):2276-2284.
- [4] Ferry J G. Methane: Small molecule, big impact [J]. Science, 1997, **278**(5342):1413-1414.
- [5] 赵天涛, 阎宁, 赵由才. 环境工程领域温室气体减排与控制技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009. 102-155.
- [6] 罗钰翔, 王伟, 高兴保. 生活垃圾填埋气体产量的现场测试及 ICPP 推荐模型的校验[J]. 环境科学, 2009, **30**(11):3427-3431.
- [7] Sprott G D, Jarrell K F, Shaw K M, *et al.* Acetylene as an inhibitor of methanogenic bacteria [J]. Microbiology, 1982, **128**(10):2261-2270.
- [8] Zhao T, Zhang L, Chen H, *et al.* Co-inhibition of methanogens for methane mitigation in biodegradable wastes [J]. J Environ Sci, 2009, **21**(6):827-833.
- [9] 郝世雄, 余祖孝, 刘钟海. 石蜡-松香包膜尿素的形貌及其释放行为的研究[J]. 中国土壤与肥料, 2006, **43**(06):23-28.
- [10] 谷守玉, 王许. 包裹型控释肥养份释放动力学研究[J]. 化肥工业, 2003, **30**(2):15-17.
- [11] 张海, 张旭, 钟毅, 等. 潜流人工湿地去除大庆地区湖泊水体中石油类化合物的研究[J]. 环境科学, 2007, **28**(7):1449-1454.
- [12] Zhao T, Zhang L, Zhao Y. Study on the inhibition of methane production from anaerobic digestion of biodegradable solid waste [J]. Waste Manage Res, 2009, DOI: 10. 1177/0734242X09351180.
- [13] Ibrahim A A, Jibril B Y. Controlled release of paraffin wax/rosin-coated fertilizers [J]. Ind Eng Chem Res, 2005, **44**(7):2288-2291.
- [14] 王允, 张旭, 张大奕, 等. 用于地下水原位生物脱氮的缓释碳源材料性能研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(8):2183-2188.
- [15] Schwartz J, Simonelli A, Higuchi W. Drug release from wax matrices. I. Analysis of data with first-order kinetics and with the diffusion-controlled model [J]. J Pharm Sci, 1968, **57**(2):274-277.
- [16] Weiner A A, Bock E A, Gipson M E, *et al.* Photocrosslinked anhydride systems for long-term protein release [J]. Biomaterials, 2008, **29**(15):2400-2407.
- [17] Zhang H, Lombi E, Smolders E, *et al.* Kinetics of Zn release in soils and prediction of Zn concentration in plants using diffusive gradients in thin films [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(13):3608-3613.
- [18] Chen L, Xie Z, Zhuang X, *et al.* Controlled release of urea encapsulated by starch-*g*-poly(L-lactide) [J]. Carbohydr Polym, 2008, **72**(2):342-348.
- [19] Atterholt C A, Delwiche M J, Rice R E, *et al.* Controlled release of insect sex pheromones from paraffin wax and emulsions [J]. J Control Release, 1999, **57**(3):233-247.
- [20] Lookman R, Freese D, Merckx R, *et al.* Long-term kinetics of phosphate release from soil [J]. Environ Sci Technol, 1995, **29**(6):1569-1575.
- [21] 汤桂兰, 汤亲青, 黄健, 等. 不同底物种类对厌氧发酵产氢的影响[J]. 环境科学, 2008, **29**(8):2345-2349.
- [22] 刘常青, 张江山, 牛冬杰, 等. 初始 pH 对酸性预处理污泥厌氧发酵产氢的影响[J]. 环境科学, 2008, **29**(9):2628-2632.
- [23] 赵天涛, 张丽杰, 张芸如, 等. 人为源甲烷生物抑制机理与研究进展[J]. 重庆工学院学报(自然科学版), 2009, **23**(3):56-61.