

Provect-IR™

抗产甲烷 ISCR 药剂

技术概述

Provect-IR 是多种试剂混合而成的产品，能够将土壤、沉积物以及地下水中的化学品原位还原脱氯。它(在污染土壤治理中)的作用是促进以下各成分之间的协同交互作用，如：

- 天然抗产甲烷混合物
- 亲水、富含有机碳源的营养
- 零价铁 (ZVI)
- 化学氧清除剂
- 维他命及矿物源



这种独特的专利药剂组合了天然和食品级的化学品，有助于营造利于原位化学还原 (ISCR) 的条件，并有效地降解目标污染物 (COI) 诸如氯化溶剂、有机氯杀虫剂以及其他卤代化合物(Brown 等, 2009; Dolfing 等, 2008; 美国联邦专利办公室 Scalzi 等, 2012)。值得注意的是,Provect-IR 是目前市场上唯一一种能够在原位化学生化反应过程发生的同时抑制甲烷产生的原位化学还原 (ISCR) 药剂 (美国联邦专利办公室 Scalzi 等, 2013, 2014)。这个特性使得 Provect-IR 的使用能够更有效地利用氢供体，节省用量；同时还能避免由于地下水、土壤以及封闭空间内气体甲烷(CH₄)浓度升高而造成的安全、健康、环保等问题。

目前(美国联邦及一些州)对于地下水中甲烷的条例允许浓度范围大约在 10-28mg CH₄/L 之间(印第安纳州环境管理局, 2014)。同时，有见于一些旨在利用液态碳(乳化油)源的增强还原性脱卤(ERD)治理项目在技术应用中产生了过量(超过以上条例允许浓度)的甲烷而未能通过有关监管方面批准实施，因此个别州的条例尚处于暂缓制定或暂缓实施阶段(个人沟通-加州；明尼苏达州)。相应地，对于那些地下水中甲烷浓度超过 1ppm-10ppm 临界值的传统 ERD/ISCR 治理项目来说，需要针对产生的甲烷建立许多后续的修复措施，如使用昂贵的外接拓展设备从 SVE 系统中捕捉土壤气/蒸汽中的甲烷并加以处理，其成本十分高昂，

www.ProvectusEnvironmental.com • 电话：(815) 650-2230 • 传真：(815) 650-2232 • 电子邮件：info@provectusenvironmental.com

Provect-IR, Provect-OX, Provect-GS 及 Provect-CH₄ 为 Provectus 环境产品有限公司的注册商标
第 4 版 - June 16, 2014 年 6 月 16 日 • 版权©2014 Provectus 环境产品有限公司

也增加的治理的复杂性。而 Provect-IR 的抑制甲烷产生特性革除了以上问题。

本药剂的抑制甲烷作用原理

- **产烷菌** 在 20 世纪 70 年代，伊利诺斯州乌尔班纳大学的 Carl Woese 博士 (1928 -2012)及其同事利用 DNA 序列对原核关系开展研究，并发现产烷菌都属于古生菌(Woese 与 Fox, 1977)。这一对微生物种类的新定义在很多方面都产生了长足的影响，但是单就土壤治理领域来讲，这一研究发现提供了一个定理性的结论——产烷菌与典型的异养细菌及真核生物之间存在巨大不同，它们在遗传序列组成中存在着巨大差异。换言之，产乙烯脱卤拟球菌与产烷菌的生物属性间的差异几乎可以等同于产烷菌和人类间的差异。
- **抑制素** 抑制素可以定义为“通过抑制一种生物合成胆固醇过程中起关键作用的酶，从而抑制血清胆固醇水平的一类降脂质药物”。具体举例来讲，洛伐他汀是一款已被广泛使用数十年的抑制素，它可以通过抑制 3-氢-3-甲基戊二酰 A (HMG-CoA)还原酶——一种胆固醇生物合成过程中的关键酶(Alberts 等，1980)，来达到降低人体血液中的胆固醇的作用。洛伐他汀也是第一个（在 1987 年）通过美国食品药品监督管理局批准，并被用于治疗血胆固醇过高的药物。
- **红酵母（大米）提取物** Provect-IR 的成分之一——红酵母（大米）提取物是一种从大米中提取出的物质，作为提取源的大米被一种称为紫红曲霉的酵母进行了发酵。红酵母提取物更多地是被作为一种人工色素或食品添加剂/防腐剂而广泛使用的。红酵母（大米）提取物中含有很多种类的莫纳可林，其中最重要的一种是莫纳可林 K，亦即上面提到的洛伐他汀（或也被称为 Mevinolin）。莫纳可林 K 是唯一一种天然他汀类化合物。除了莫纳可林 K 之外，红酵母（大米）提取物中还含有单不饱和脂肪酸以及其它能够有效刺激地下厌氧菌的维生素。
- **最终，抑制剂如何抑制产甲烷菌** 莫纳可林 K 是产甲烷古生菌（methanogenic archara）的有效抑制剂，因为发生在产甲烷古生菌细胞膜的生产过程与胆固醇生物合成过程类似（Miller 与 Wolin, 2001）。同时，产甲烷菌与一般细菌之间存在着极大的不同，因此该抑制剂不会对土壤微生物圈内其它菌种，包括 i) 对有机污染物进行分解代谢的菌种，如假单胞菌； ii) 对氯化溶剂进行卤代呼吸/生物降解的菌种，如脱卤拟球菌产生抑制作用。作为旁证，数十年来，红酵母（大米）提取物一直都在养牛业广泛使用，并被用于调节奶牛中的瘤胃微生物配比，在保证奶牛体内固有微生物圈完整的前提下控制甲烷生产。

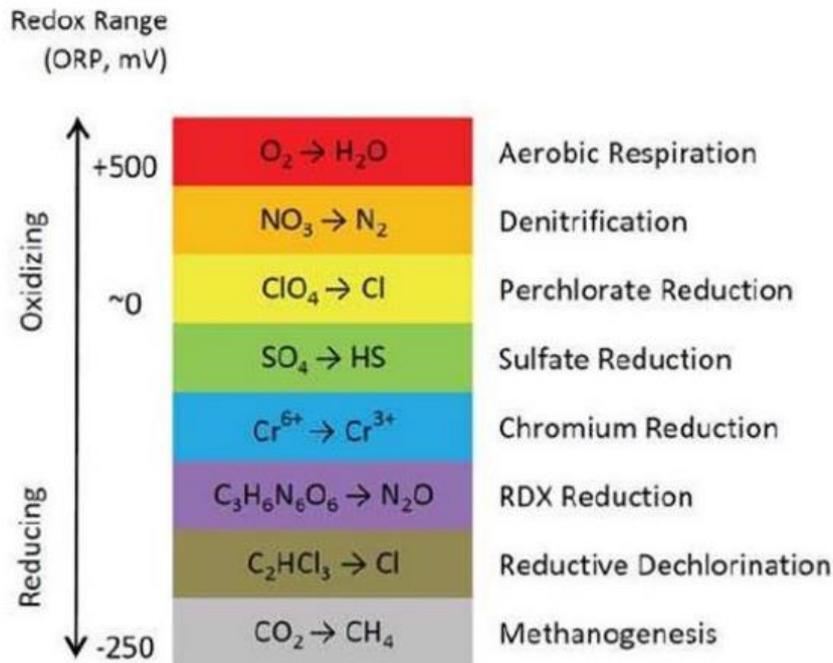
衰减过程-更安全，更有效的化学原位还原（ISCR）处理

www.ProvectusEnvironmental.com • 电话：(815) 650-2230 • 传真：(815) 650-2232 • 电子邮件：info@provectusenvironmental.com

Provect-IR, Provect-OX, Provect-GS 及 Provect-CH4 为 Provectus 环境产品有限公司的注册商标
第 4 版 – June 16, 2014 年 6 月 16 日 • 版权©2014 Provectus 环境产品有限公司

如 Dolfig 等人(2008)定义的原位化学还原 (ISCR) 描述了结合生物方法: 受激生物耗氧 (通过有机碳源的发酵/微生物的代谢) 和化学方法: 与零价铁 (ZVI) 或其它还原性金属之间的直接化学还原的组合效果。相对应增强热力学分解反应可以在更低的氧化还原反应 (Eh) 条件下实现, 并允许更有效地将众多目标污染物 (COI) 矿物化。

很多增强还原性脱卤作用的 (ERD) 基质及其它加速厌氧生物修复的技术 (如乳化油、非乳化油, 碳基氢释放化合物, 植物性物质+ZVI 修正) 据称也能够产生与以上类似的反应效果。然而, Provect-IR 抗产甲烷 ISCR 基质有着独特的能力, 它所产生的 Eh 值最有益于还原脱氯作用, 并同时避免甲烷的产生 – 后者会浪费反应中介氢离子, 并可能带来安全隐患。



Provect-IR 独特地将红酵母 (大米) 提取物与一系列特定的试剂结合在一起, 以营造真实的 ISCR 条件, 并有助于以一种更安全、更为有效的方式消除目标污染物。如下所列, 它可被用于治理受到氯化溶剂、杀虫剂、重金属和某些其它污染物污染的场地环境。

专门选择的有机氢供体: 在 Provect-IR 中结合了各种亲水并富含有机碳源的营养成分, 能够促进 ISCR 过程。Provect-IR 生物修复改进版是由缓慢、中长期的释放碳源组成的, 可以兼顾提供快速能够利用的电子供体 (丙酸钙)、缓慢释放的长期电子供体 (巨藻与酵母提取物) 和长期释放的碳源 (其它纤维素以及半纤维素碳, 如大豆粉)。更确切地, 可以分为:

- 丙酸钙以及其它易被生物汲取的碳源: 在向地下蓄水层中加入了构造简单的碳源, 如乳酸盐, 甲酸盐, 乙醇或者葡萄糖后, 这些化合物一般会被快速地转化成氢和乙酸盐。尽

管此过程这是治理所需的反应，但是在实践中有时会发生过于剧烈，因此导致蓄水层酸化（因为会快速地产生挥发性脂肪酸 VFA），并释放过多氢气（导致产甲烷菌和硫酸盐还原剂抑制、延迟脱卤拟球菌生长）。在这种情况下，可以采用丙酸钙替代以上提到的生物快速降解碳源。

- **酵母提取物：**该补充剂能够提供各类有机氢供体，其释放速度较慢（即它们不会像丙酸盐一样快速地发生发酵）。酵母提取物还含有对厌氧菌非常有用、且无法通过其它碳媒介获取的生物成分。特别地，酵母提取物除提供微量营养和维生素 B 复合物外，同时提供丰富的打底 APTase。
- **海带粉/纤维素基碳：**这些氢源是由亲水固体复合碳组成的，其发酵速度较慢，并且较少产生甲烷。举例来讲，海带粉的亲水有机成分是由纤维素以及半纤维素组成的，在制造过程中可以对其进行处理，以便其中某些成分能够非常容易地水解成葡萄糖，同时能够将整体的碳源释放寿命保持在 3 到 5+ 年。

化学除氧剂：药剂成分中包含亚硫酸钠等化学除氧剂，有助于缩短生效前的延迟期，这种迟滞期在注入修复性修改剂后经常可以被观察到，其部分原因是因为现场混合以及混合操作引入的氧气。最先注入的药剂会优先与这一部分氧气反应，消耗了药剂和时间，造成了生效的延迟。而 Provect-IR 的特性抑制了这种影响，提高了 ISCR 过程的时效性和可靠性。

零价铁 (ZVI)：在 Provect-IR 中的 ZVI 成分对 ISCR 反应非常关键，并会发挥以下 4 点作用：

- 1) 作为还原介质在还原性脱氯反应期间被氧化；
- 2) 发生 β 消去反应，产生（氯代）乙炔、乙烷/乙烷及氯根离子，而不会累积微生物为中介的顺序还原脱卤过程（如 DCE “stall”）中常见的、可能会影响反应的分解代谢产物；
- 3) 随着 ZVI 参与发生反应，羟离子会被释放出，pH 值也会升高——它们对于中和碳发酵期间所产生的酸非常有效；
- 4) 参与反应产生氧化铁，用于参与 α 消去反应以及铁循环过程。

ZVI 反应的一个局限性在于它们需要接触目标污染物以触发反应。

红酵母（大米）提取物：Provect-IR 是唯一一种能够快速地诱发 ISCR 条件，同时还能预防或者说显著抑制甲烷产生的原位化学还原药剂。其具有以下显著优点：

- **安全：**传统的 ERD 或者 ISCR 治理药剂都会产生甲烷。甲烷在 5% 的爆炸下限（LEL，遇明火爆炸的下限浓度）及 15% 的爆炸上限（UEL 遇明火爆炸的上限浓度）内会发生爆炸；此外，过量甲烷或者长期持续产生甲烷都会导致地下水浓度升高（据报道可以高达 1000ppm），导致土壤气累积，并影响临近室内空气。美国有的州已经出台了针对地下水中甲烷方面的监测条例，而关于土壤气以及室内空气方面的相关条例尚未出台（2014）。

www.ProvectusEnvironmental.com • 电话：(815) 650-2230 • 传真：(815) 650-2232 • 电子邮件：
info@provectusenvironmental.com

Provect-IR, Provect-OX, Provect-GS 及 Provect-CH4 为 Provectus 环境产品有限公司的注册商标
第 4 版 – June 16, 2014 年 6 月 16 日 • 版权©2014 Provectus 环境产品有限公司

- **更有效=更节约成本**：甲烷的产生在另一方面也说明产甲烷菌代谢了药剂成分产生的氢气，浪费了药剂，也令土壤内微生物圈配比失控——因为产醋酸菌或者脱卤代呼吸作用并没有利用氢气。通过抑制产生甲烷的古生菌的生长与繁殖，有助于氯代呼吸细菌成为土壤中更为占优势的细菌群体。

主要的特点：

- **有效**：不会因为药剂成分而累积无法继续分解代谢的死端产物，如[乳化]油及仅能提供碳源的物质。
 - 并不依赖物理吸附/隔离作为主要“清除”手段（在治理石油污染中常见）。
 - 其固有特性有助于对 pH 控制提供缓冲——不会酸化蓄水层，亦不会解除固化重金属产生二次污染。
- **有效**：利用率高，可显著降低药剂成本，同时避免因甲烷产生造成意外事件。
- **安全**：与采用传统的 ERD 或者 ISCR 药剂相比，健康与安全方面的隐患较少；避免与之后可能颁布的甲烷监管条例相抵触。
- **使用方便**：绿色环保。药剂成分提前封装，物流过程中没有隐患。
- **长效**：对治理位置的水文地质学监测结果表明，遴选的碳源成分持续有效期为 3-7 年。支持将药剂预先注入，并保持活性，从而抑制污染状况反弹。
- **性能改良**：能够更加有效地利用氢供体，免除浪费。
- **能够支持重金属治理**：不会调动固化的砷或者其它重金属，产生二次污染（如[乳化]油及碳源中所常见的）。可以在场地同时受金属污染的情况下（如 As, [Hg], Ni, Pb, Zn 等）使用，同时矿化有机化合物。
- **专利技术**：终端用户及其客户受完全的法律保护，不受所有专利及其它法律问题的困扰。

物理特性：

颗粒尺寸：约<5 μ m 到 100 μ m 之间（可定制）。

干燥密度： 0.4-0.5 g/cm³ 之间

29% 含水泥浆密度： 0.9-1.0 g/cm³ 之间

29% 含水泥浆粘度： 500-1500cP 之间

泥浆制备指南：

固体含量百分比	Provect-IR 重量	水量体积（美国加仑）
10%	25lb	27

www.ProvectusEnvironmental.com • 电话：(815) 650-2230 • 传真：(815) 650-2232 • 电子邮件：info@provectusenvironmental.com

Provect-IR, Provect-OX, Provect-GS 及 Provect-CH4 为 Provectus 环境产品有限公司的注册商标
 第 4 版 – June 16, 2014 年 6 月 16 日 • 版权©2014 Provectus 环境产品有限公司

20%	25lb	12
30%	25lb	7

参考文献：

- 1) Alberts, A., J. Chen, G. Kuron, V. Hunt, J. Huff, C. Hoffman, J. Rothrock, M. Lopez, H. Joshua, an E. Harris; 1980. 《洛伐他汀：羟甲基戊二酸辅酶 A 还原酶及降胆固醇药剂的高效竞争性抑制剂》。美国国家科学院会议记录 77:3957-3961；
- 2) Brown, R., J. Mueller, A. Seech, J. Henderson 及 J. Wilson. 2009. 《氯化溶剂还原中生物及非生物通道之间的相互作用》。《整治杂志冬季刊 2009》，第 9-20 页；
- 3) Dolfing, J., M. Van Eekert, A. Seech, J. Vogan 及 J. Mueller. 2008. 《原位还原（ISCR）技术-低 Eh 反应的意义》。《国际土壤&沉积物污染杂志》， 17 (1) : 63-74；
- 4) Miller, T.L. 及 M.J. Wolin. 2001. 《通过羟甲基戊二酸辅酶 A 还原酶抑制剂抑制瘤胃前胃产甲烷细菌的生长》，《牛奶场科学杂志》， 84:1445-1448；
- 5) Scalzi, M. 及 McGill, J. 2012. 《利益海藻巨藻混合物处理地下水及土壤的方法》， US PTO No. 8,147,694 B2 (2012 年 4 月 3 日)；
- 6) Scalzi, M. 及 A. Karachalios. 2013 与 2014.《在厌氧还原脱氯期间抑制甲烷产生》， US PTO 13/ 785,840 及 CIP 14/268,637；
- 7) Woese, C.R. 及 G.E. Fox (1977). 《原核域的系统发育结构：主要王国》。《美国国家科学院会议记录》： 74 (11): 5088–5090。