



文章栏目：文献计量分析

DOI 10.12030/j.cjee.201812195

中图分类号 X53

文献标识码 A

吴嘉茵, 方战强, 薛成杰, 等. 我国有机物污染场地土壤修复技术的专利计量分析[J]. 环境工程学报, 2019, 13(8): 2015-2024.

WU Jiayin, FANG Zhanqiang, XUE Chengjie, et al. Bibliometric analysis of patents for the soil remediation of organic contaminated sites in China[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(8): 2015-2024.

# 我国有机物污染场地土壤修复技术的专利计量分析

吴嘉茵<sup>1,2</sup>, 方战强<sup>1,2,\*</sup>, 薛成杰<sup>1,2</sup>, 王旷<sup>1,2</sup>

1. 华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006

2. 广东省环境修复产业技术创新联盟, 广州 510006

第一作者: 吴嘉茵(1997—), 女, 本科生。研究方向: 土壤修复与防治。E-mail: 2796928173@qq.com

\*通信作者: 方战强(1977—), 男, 博士, 教授。研究方向: 土壤修复与防治。E-mail: 142200475@qq.com

**摘要** 以我国公开的 691 项有机物污染场地土壤修复技术专利为依据, 分析研究了有机物污染场地土壤修复技术的发展趋势和进展, 同时对化学氧化修复技术、生物修复技术、热脱附技术、淋洗技术等研究进展进行分析, 总结了目前国内有机物污染场地修复专利技术发展现状, 并提出了今后的发展方向, 以期为我国今后开展相关修复技术的研究与应用提供参考。结果显示: 我国有机物污染场地土壤修复技术相关专利于 2010 年后开始快速发展, 研究创新点基本集中于高效技术的开发、节能以及二次污染的防治; 热脱附技术在该领域应用广泛; 氧化修复技术的开发是 2017 年的技术发展特点, 具有一定的研究前景; 而联合多种修复技术更能灵活地适用于实际场地修复的需要, 其已成为重要的研究趋势。

**关键词** 场地土壤污染; 有机物; 修复技术; 专利; 文献计量分析

随着我国工业化和城市化发展及《斯德哥尔摩国际公约》的履约进程的加快, 大量化工、农药生产企业需要搬迁<sup>[1]</sup>, 企业在生产运输过程中会导致有机污染物进入土壤, 使得搬迁场地中残留高浓度有机污染物, 遗留大量场地污染问题。根据《中国环境年鉴》, 我国关停、转迁的企业总数超过  $10 \times 10^4$  家, 对其中污染严重的场地遗址进行改善修复迫在眉睫<sup>[2]</sup>。同时, 场地流转的市场需求迫切, 因此, 开发研究高效的有机污染场地土壤修复技术具有重要的现实意义。目前, 使用的修复技术包括化学氧化、土壤淋洗、热脱附、生物降解等, 有单一技术的应用, 也有联合技术强化修复。本研究以我国有机物污染土壤修复技术的专利文献为样本, 通过对专利的时空分布、研究机构和修复技术的分析, 研究有机物污染场地土壤修复技术的发展趋势和进展, 同时对各种修复技术进行梳理, 以期为我国今后开展相关修复技术的研究与应用提供参考。

## 1 数据来源与研究方法

### 1.1 数据来源

本研究所采用的专利信息来源于国家知识产权局 (<http://www.pss-system.gov.cn/>), 在专利检索入口

收稿日期: 2018-12-28; 录用日期: 2019-04-16

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1802802)

进行高级检索。所采用的检索方式为：关键词=(“有机物”OR“有机”) AND (“土壤”OR“场地”) AND “修复”；检索日期：2018年8月28日。于检索结果中进行人工筛选，共筛选出与主题相关的专利691项，其中实用新型专利206项，发明专利485项，授权专利356项；相关专利的时间跨度为2003—2018年(由于专利申请日和公开日之间通常存在18个月的滞后期，2017—2018年的数据仅供参考)。本研究仅分析单独的有机物污染土壤修复的相关专利，由于有机物和重金属等复合污染土壤的修复机理较复杂，往往同一种方法或药剂对重金属和有机物同时都有作用效果，因此，不能简单地将此类专利并入本研究的分析讨论，将其于人工筛选时一并筛去。

## 1.2 研究方法

本研究主要采用文献计量分析方法、内容分析法和可视化分析方法进行分析。将专利名称、公开日期、研究机构、授权情况、研究方法、专利类型、目标污染物等8项专利信息导入Excel构建信息库，以对专利进行定量分析与定性分析；采用Origin9软件绘制图表，进行可视化分析，直观地展现该领域的发展状况。结合以上3种分析方法，可科学客观地得到有机物污染场地土壤修复技术的研究现状及发展趋势等信息。

## 2 数据分析

### 2.1 专利年度变化

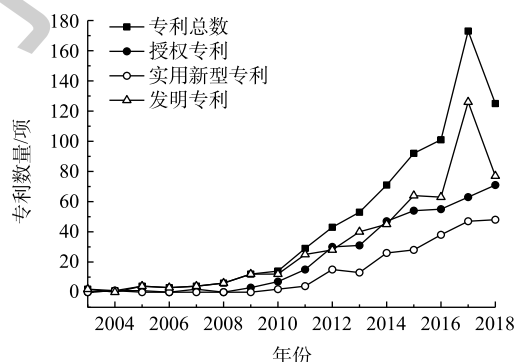
我国有机物污染场地土壤修复技术相关专利于2003年开始起步，并于2010年后开始快速发展，2010—2015这5年的公开专利年均增幅超过15%；2017年为我国有机物污染土壤修复技术发展以来公开专利最多的一年，公开专利为173项，相较于2016年，专利数量增幅约71%；2018年至今，已有83项公开专利发表。

审核时间较长等原因导致有不少专利仍未被授权，因此，从公开专利的数据中抽取已授权专利进行数据分析，以便进一步了解我国专利的申请情况。相较于公开专利，授权专利虽也保持着持续的发展，但年变化趋势平缓。图1为发表专利的年变化情况。可以看出，授权专利和实用新型的年变化曲线趋势相似，表明授权专利中以实用新型偏多，近3年的授权专利中有60%为实用新型专利。这是因为我国有机物污染场地修复技术研究刚刚进入快速发展阶段，同时实用新型相较于发明专利审核时间短，故发明专利的大部分仍处于审核状态。结合上述分析，基于搬迁场地流转的市场需求日益增大的情况，预测近几年该领域修复技术的研究将维持较高热度。

目前，多数研究仍处于实验室阶段。因此，公开专利中发明专利远多于实用新型专利，同时二者之间的占比基本较为稳定，发明专利的占比为60%~70%。2003—2010年，因有机重污染场地较少且存在生物作用的自然修复，故国内对该领域的研究投入较少，实用新型类专利国内公开发表不到5项；2010年后，实用新型与发明类专利以近乎平行的趋势增长，这一增长趋势一直持续到2014年；近4年，国内发明专利的发表数量以较高的增幅增长。

### 2.2 主要研究机构

研究涉及的机构主要包括高等院校、科研院所、公司等共282家。中国科学院沈阳应用生态



注：2018年的数据以当前已公开的专利数量为依据进行数据模拟而得。

图1 发表专利的年度变化曲线

Fig. 1 Annual variation of published patents

研究所公开专利数量最多，共 20 项；其次是浙江大学，共 17 项；北京建工环境修复股份有限公司、常州大学、江苏上田环境修复有限公司、武汉都市环保工程技术股份有限公司均有 16 项，专利公开情况见表 1。化学氧化技术的主要研究机构有常州大学和北京建工环境修复股份有限公司；生物修复技术的主要研究机构有中国科学院沈阳应用生态研究所和南开大学；热脱附技术的主要研究机构有武汉都市环保工程技术股份有限公司、中石化炼化工程(集团)股份有限公司和浙江大学等；淋洗技术的主要研究机构有上海格林曼环境技术有限公司、上海应用技术大学和武汉大学。

### 2.3 主要研究技术

在目前公开的相关专利中，热脱附技术的研究最多，共有 170 项专利，占总专利数的 24.6%；其次是生物修复技术和联合修复技术，公开专利达 130 项，各约占 19%。此外，除氧化修复技术外，各修复技术的授权专利基本占公开专利的 50% 左右。与其他技术相比，热修复技术不仅公开专利最多，且其实用新型专利占比最高，约 50% (见表 2)。

由图 2 可发现，2012 年之前有机物污染场地土壤修复技术的研究尚未开展，所以对场地有机物污染的修复主要是对生物修复技术的研究与应用。2003—2011 年，该技术专利占比高达 50%；2012—2014 年，各种修复技术开始蓬勃发展，除了国内主流技术外，其他技术的公开专利约占 1/4。近 4 年中，热脱附技术一直是该领域的研究热点，其公开技术的年占比一直居高不下，拥有近 31% 的专利占比；其次是联合修复技术，在近 4 年，技术发展稳定，具有约 18% 的公开专利占比；生物修复技术因修复周期较长、不适应于场地高效修复的需求现状，导致

表 1 研究机构相关专利的公开情况

Table 1 Disclosure of relevant patents invented by research institutions

序号	研究机构	公开专利数量/项
1	中国科学院沈阳应用生态研究所	20
2	浙江大学	17
3	北京建工环境修复股份有限公司	16
4	常州大学	16
5	江苏上田环境修复股份有限公司	16
6	武汉都市环保工程技术股份有限公司	16
7	中国科学院南京土壤研究所	14
8	北京鼎实环境工程有限公司	12
9	南开大学	12
10	北京高能时代环境技术股份有限公司	11
11	华北电力大学	11
12	中石化炼化工程(集团)股份有限公司	10
13	中国环境科学研究院	9

表 2 主要研究技术的数量分布

Table 2 Distribution of major research techniques

修复技术	公开专利数量/项	授权专利数量/项	实用新型专利数量/项
氧化法	80	28	17
生物法	130	58	17
热脱附	170	108	84
淋洗技术	43	23	11
联合技术	131	67	37
其他	137	72	40

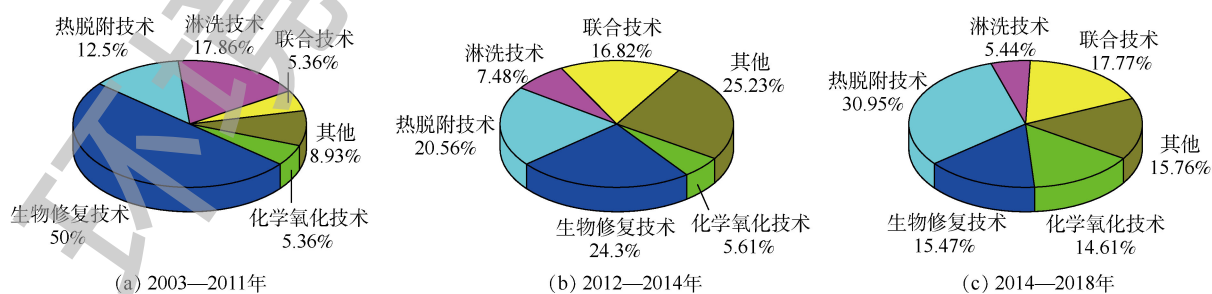


图 2 主要研究技术专利占比的阶段性变化

Fig. 2 Stage changes in the proportion of major research technology patents

该技术的发展不如其他修复技术。由图2的主要研究技术专利占比的阶段性变化可看出,生物修复技术于3个发展阶段中的专利占比逐次下降,但因其具有环境友好性这一优势而仍在修复技术中占有一定地位。氧化修复技术目前仅有80项公开专利,但由专利占比的阶段性变化来看,氧化修复技术是近4年发展变化较大的修复技术,仅次于热脱附技术10%的增长,其由第2阶段不到6%的占比发展至第3阶段14.61%的占比,几乎同比于生物修复技术,显示出较大的发展潜力。

综上所述,相较于其他修复技术,热脱附技术因其机理简单、适用面广、效率高等优点成为近4年的研究热点;与此同时,该技术更侧重于技术应用方面的研究。联合修复技术的研究热度仅次于热脱附技术。目前,氧化修复技术的公开专利较少,但其具有广阔的研究前景,是未来几年场地有机污染修复领域的一大发展趋势。

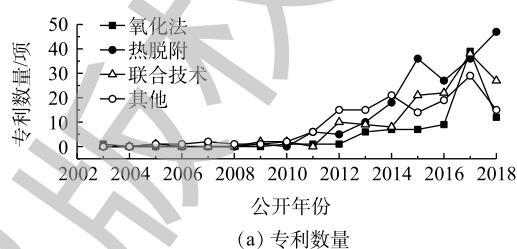
### 3 修复技术研究进展

#### 3.1 化学氧化修复技术

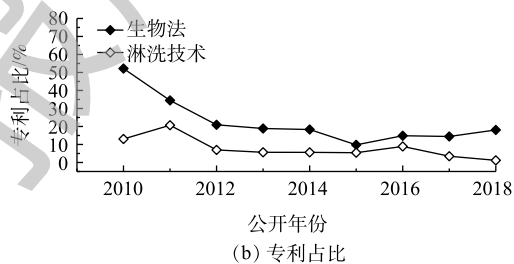
化学氧化修复技术是通过向土壤中添加氧化剂将有机污染物氧化为清洁物质的技术。氧化剂投加量一般为土壤质量的0.5%~10%,有机物的去除效果可达80%以上,研究方法以实验室内实验为主。如图3所示,氧化修复技术于2012年后才开始得到国内较多研究者的关注,之后的几年一直保持较为缓慢的发展,年均专利数约为7项。直到2017年,因大量生产企业搬迁导致污染场地遗留问题以及场地流转市场的需求,迫切需要高效的修复技术,而与其他技术相比,化学氧化修复技术更能高效快速地降解有机污染物,因而受到研究者的广泛关注,2017年发表了39项专利。

氧化修复技术主要应用的氧化剂包括芬顿试剂(即 $H_2O_2$ 与亚铁盐)、过硫酸盐(过硫酸钠、过硫酸钾)、高锰酸钾、臭氧、高铁酸钾和双氧水等6种。将该技术公开专利所涉及的氧化剂进行年度数量分析,统计结果如表3所示。初步分析,2013—2016年为国内氧化修复技术的起步与探索阶段,相关专利较少,且并未偏重于某类氧化剂的研究;直至2016年,几大类氧化剂才都各有专利公开发表;2017年,以改性芬顿试剂和过硫酸盐为2大研究重点;由2018年的统计数据看出,国内学者存在逐渐对其他氧化剂进行深入研究和开发的趋势。

由于传统的芬顿氧化修复技术存在氧化剂利用率不高、所需反应pH低等缺点,不少学者开展了改性芬顿氧化技术的研究。常见的改性方法为通过投加过渡金属螯合剂以稳定亚铁



(a) 专利数量



(b) 专利占比

注:2010年的数据包含之前年份数据。

图3 各类修复技术专利年度分布

Fig. 3 Annual distribution of various remediation technology patents

表3 各类氧化剂的专利数量分布  
Table 3 Quantities distribution of patent on various oxidants

年份	臭氧	改性芬顿试剂	过硫酸盐	高铁酸钾	联合氧化剂	其他
2010	—	1	—	—	—	—
2011	—	—	—	—	—	1
2012	—	—	—	—	—	1
2013	—	3	—	—	1	1
2014	—	—	2	—	1	—
2015	—	1	—	—	2	—
2016	1	1	2	1	1	3
2017	4	11	10	4	5	3
2018	1	—	—	—	1	4
总计	6	17	14	5	11	13



离子形态，以能适用于较广范围的 pH。此外，亦有利用电化学技术原位生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[3]</sup> 或改用过碳酸钠<sup>[4]</sup> 和过氧化钙<sup>[5]</sup> 作为过氧化氢缓释剂的方法，以克服  $\text{H}_2\text{O}_2$  不稳定、停留时间短、难以调控的问题。由于改性芬顿试剂是基于传统芬顿试剂的研究，所以相较于其他氧化剂，改性芬顿试剂的研究起步较早，2010 年开始出现相关的国内专利记录，且其于氧化修复技术中公开专利最多，应用广泛，专利数量见表 3。

相对于芬顿氧化试剂，过硫酸盐具有稳定性更高、适应 pH 范围广的优点，于 2014 年开始出现相关的专利记录，近 2 年发展较快，公开专利数为 14 项，仅次于改性芬顿试剂。过硫酸盐包括热活化、碱活化、过渡金属活化和微波活化多种活化方式。有研究表明，单一活化方式存在一定的局限性<sup>[6]</sup>，故有公开专利联合使用多种活化方式以弥补单一活化的缺点，从而达到高效催化活化的效果。单晖峰等<sup>[7]</sup> 通过整合过渡金属活化技术与热活化技术的联用显著提高了土壤有机污染物的去除率，相较于单一过渡金属活化方式，提高了近 70% 的有机物降解率。过硫酸钠作为氧化剂的修复技术，以活化方法为主要研究方向，其中以热活化和碱活化的专利技术居多。

臭氧氧化修复技术容易破坏土壤微生物进而影响土壤理化性能，且存在污染大气的安全隐患，因此，早期基本没有相关专利的研究，直至近 2 年，国内才出现了臭氧-紫外光催化修复技术。有研究表明，使用紫外光后的  $\text{UV}/\text{O}_3$  体系对有机物的氧化能力比单独的  $\text{O}_3$  氧化可增强 10 倍以上<sup>[8]</sup>。另一新型氧化剂高锰酸铁虽具有强氧化性，但由于其易分解、不稳定，而未被应用于土壤修复领域，直至 2016 年才出现了 1 项相关专利，并于 2017 年有所发展。

除了单一氧化剂修复外，还有多种氧化剂联用强化场地土壤修复。目前，国内专利主要以芬顿试剂联合过硫酸盐的研究为主，亦有学者将  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  复配以弥补相互的不足<sup>[9]</sup>；肖小林等<sup>[10]</sup> 利用活化过硫酸钾和臭氧对污染土壤进行二级氧化修复以能彻底去除有机物。

综上所述，基于场地流转市场的迫切需求，高效的氧化修复技术越来越受到人们的青睐。其中，改性芬顿氧化法和活化过硫酸盐氧化法是研究较多的 2 类常用氧化剂；同时，该领域各类新型氧化剂的出现亦扩大了氧化修复技术的发展和应

### 3.2 生物修复技术

生物修复技术是利用微生物或植物的富集或降解能力将有机物污染物从土壤中去

除的一项技术，该技术的研究方法以盆栽实验为主。由图 3 中该技术专利的年度占比发展趋势可以看出，2011 年以前，早期污染场地修复主要以生物修复为主，相关专利占比 50% 以上。但该技术所需的修复周期长，修复效率最高时也需要 1~2 个月的修复时间；其次微生物菌种的培养不易，修复生物对生长环境具有一定的耐受范围。这极大地限制了生物修复技术在污染场地修复中的应用，因此，2011 年后，随着其他修复技术的快速发展，该技术的研究占比呈下滑趋势，前 2 年的年均占比降幅约为 37%。尽管如此，相较于其他技术，生物修复技术可实现有机污染场地的原位持续修复，具有低成本、无二次污染的优点，在近年的专利研究中仍占有一定的地位，2012 年后专利占比基本稳定在 10%~20%。

生物修复技术主要以提高修复效率、缩短修复周期为目的开展技术研究，主要集中于 2 个方面。

一是研究能高效降解有机物的菌种或植物。由于污染场地情况复杂，一般为多种有机物复合污染，且单一菌株的修复具有专一性，修复效果往往不佳，因此，对混合菌剂的研究开发具有重要的实际意义。此外，有不少研究联合植物和微生物以强化生物修复技术，蔡章等<sup>[11]</sup> 利用凤仙花和石油烃降解混合菌共同修复正链烷烃污染土壤，其降解效果比单一植物修复高出 39%。

二是研究该技术与辅助强化技术的结合。有学者通过强化通风以均匀供氧<sup>[12]</sup> 或添加营养以促进生物代谢<sup>[13-14]</sup> 来强化生物的降解修复能力，亦有研究通过向土壤中添加表面活性剂以提高有机物

的可生物利用性促进其降解<sup>[15]</sup>。

### 3.3 热脱附技术

热脱附技术是通过提高温度使有机物成气态挥发而从土壤中分离出来的技术。该技术的修复周期短,修复效果好,针对不同的目标污染物,所需的热脱附温度也不同。当加热温度为200~600℃时,基本上可脱附所有的挥发或半挥发有机污染物,可达到90%以上去除率。热脱附技术机理简单、适用面广、效率高。从2010年起,该技术的公开专利数量总体呈逐年上升的发展趋势:2010—2015年为快速发展期,5年内公开专利年均增幅约为7项,以2015年增幅最大,为18项;与此同时,其他各类修复技术正由起步阶段逐渐进入快速成长阶段,所以热脱附技术在经历了一个技术发展高峰期后,国内对其研发投入有所减少,2016年的相关专利发表数有所下降;而近2年则仍然保持公开专利数的持续增加,截至目前,2018年已公开发表47项。由以上的分析可知,热脱附技术近4年的专利占比一直居高不下,是发展最快、总专利数最多的一项技术。此外,授权专利的年变化曲线与实用新型的年变化曲线相近,这说明该技术的授权专利中绝大部分为实用新型专利;同时,近5年的该技术专利总量中,实用新型类年均占比超过50%,2018年高达到61.7%。由此看出,与其他技术相比,热脱附技术更侧重于技术应用方面的研究,结果见图4。

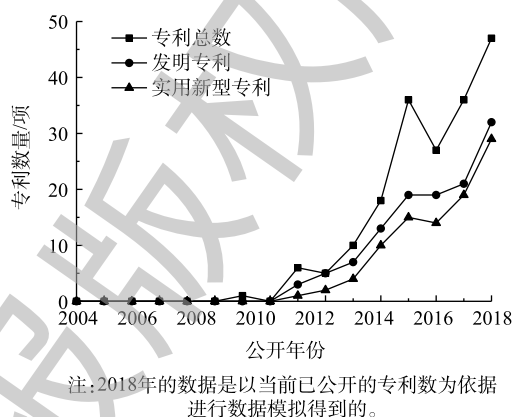


图4 热脱附技术专利年度分布

Fig. 4 Annual distribution of patents on thermal desorption technology

基于热脱附修复技术的耗能大、影响土壤理化性能且存在尾气二次污染的问题,该技术相关专利的主要研究方向包括3种。

#### 3.3.1 采用高效的加热方式

除了常规的燃料加热以外,还有4种加热方式。1)微波加热。利用微波的选择性加热直接作用于有机物,但由于土壤不能有效吸收微波而需额外添加微波吸收材料,增大了微波应用于场地原位热脱附的困难。2)热空气间接加热。能实现土壤的均匀快速加热,但传热效率较低且尾气量大,大大增加了尾气处理成本。因此,为提高此加热方式的传热效率,有研究<sup>[16-17]</sup>结合了流化床反应器对土壤进行异位热脱附。3)红外辐射加热。何曦<sup>[18]</sup>利用红外对卤代烃进行定向加热,其最大的优势在于节约能源的同时避免了对土壤理化特性的影响。4)电能电阻加热。利用土壤作为天然导体将电能转化为热能,以实现土壤原位热脱附。

#### 3.3.2 采用节能环保的尾气处理技术,防治二次污染

尾气处理技术是热脱附技术的关键之一。常用的处理方法有2种。1)焚烧。可于极短时间内彻底分解有机物,但能量消耗巨大,一般用于高浓度尾气的处理。2)活性炭吸附。对高温气体进行降温预处理,以及对吸附饱和的活性炭的处理问题是此项尾气处理技术的局限所在。赵龙等<sup>[19]</sup>利用木炭取代活性炭,并将吸附饱和后的木炭作为燃烧热源实现二次利用,在降低吸附剂成本的同时巧妙地处理了固废污染问题,达到了99%以上的有机物去除率。

#### 3.3.3 发明余热回收利用系统,实现节约能源

利用尾气焚烧后的高温烟气或脱附后的高温有机废气作为热源,可与载热气体或者土壤实现

热交换以回收利用系统产生的余热。例如，王远航等<sup>[20]</sup>公开了一种利用余热制备生物炭的环保型热脱附吸附系统，可实现能源的二次利用。

### 3.4 淋洗技术

淋洗技术是利用淋洗剂对有机物的增溶作用来去除土壤中有有机物的修复技术，主要应用于高浓度场地污染的修复。目前，淋洗技术的公开专利共 43 项，其中已授权的有 23 项，实用新型专利有 11 项。除了 2011 年拥有较高的专利年占比外，该技术的占比一直稳定在 5%~9%，近 2 年来更是下降到 5% 以下(见图 3)。这是因为该技术存在淋洗剂效率低、普适性差、成本高、易造成二次污染、回收率低等缺点<sup>[21]</sup>，所以研究淋洗技术单一应用的专利较少，常与其他技术联合使用或作为一种辅助手段。

目前，较多专利以表面活性剂作为淋洗液修复污染土壤。相较于具有生物毒性的化学表面活性剂，以环糊精为代表的可循环再生的绿色淋洗液因其可生物降解、无二次污染而被广泛应用。但因表面活性剂总体效率不高，所以研发高效的洗脱剂具有重要的现实意义。张作玮<sup>[22]</sup>研发了一种以吡啶甲醇、三羟基丁醛、脂肪醇聚氧乙烯醚等为主要成分的高效淋洗液，对土壤中有有机物的去除效果达到了 99% 以上。

如何去除淋洗废液中的有机物以实现淋洗剂的再生回用是淋洗技术的关键与技术难点所在。目前，淋洗剂的再生方法主要有 4 种。1) 活性炭吸附：利用活性炭对有机污染物和淋洗液吸附能力的差异，选择性吸附去除污染物，实现淋洗液的再生与回用。2) 紫外光解：利用紫外光选择性地高效分解有机污染物而不会降解淋洗液。3) 化学氧化法：使用此技术处理淋洗废液时需注意氧化剂的选择与用量，以避免淋洗剂和污染物同时被氧化去除，无法达到循环利用淋洗剂的效果。4) 有机溶剂萃取：利用有机溶剂虽然可以将有机物从淋洗液中萃取出来，但此法成本较高且易造成二次污染。

### 3.5 其他修复技术

由于大量生产企业搬迁导致污染场地遗留问题以及场地流转市场需求，迫切需要高效的修复技术方法。因此，有部分学者逐渐转向对该领域非主流修复技术的研究与开发，以寻求更高效低耗且二次污染小的技术应用，故其他修复技术的年度专利总数于 2010 年后呈现较快增长的现象，各类修复技术开始在国内兴起(见图 3)。其他修复技术主要有气相抽提技术、电动修复技术、低温等离子体技术、光催化技术和吸附技术。表 4 为各类技术专利的数量分布情况。

气相抽提技术与电动修复技术相对而言发展较早，应用与研究较多，是其他修复技术中主要的 2 种修复技术。气相抽提技术是针对挥发性有机物的一项修复技术，具有成本低、处理污染物种类多、不破坏土壤结构等显著特点<sup>[23]</sup>，但对土壤通透性要求高且处理效率低，修复时间较长，存在污染物去除不彻底的问

表 4 主要修复技术专利的数量分布  
Table 4 Number distribution of patents on major remediation technology 项

年份	气相抽提	电动修复	低温等离子体	光催化	吸附
2005	—	1	—	—	—
2006	—	1	—	—	—
2007	1	—	—	—	—
2008	—	—	—	—	—
2009	—	—	1	—	—
2010	1	1	—	—	—
2011	2	1	—	—	—
2012	5	3	2	—	—
2013	7	1	2	1	1
2014	3	3	—	1	7
2015	3	2	2	2	3
2016	5	4	—	1	2
2017	6	5	2	—	2
2018	—	—	—	4	1
总计	33	22	9	9	16



题。该技术共有 33 项专利，是几类修复技术中拥有专利最多的技术。电动力修复技术是将 2 个电极插入处理区两端并通以低压直流电场，使有机污染物在电极两端富集并去除的技术。此技术对土壤结构的危害小，不产生二次污染，但因有机物的弱导电性使得电动力修复只能依靠电渗析作用，效率大大降低，因此，单独使用此技术的研究应用要少于气相抽提技术，仅有 22 项公开专利。此技术亦常见于与其他技术联合使用的研究中。

低温等离子体技术、光催化技术和吸附技术是该领域新型的修复技术，较多学者于 2012 年后才开始着手研究。其中，吸附技术发展较快，目前已有 16 项公开专利，低温等离子体技术和光催化技术则为 9 项。吸附技术中以生物炭吸附剂的专利研究居多，作为一种有机物固化稳定化的手段，该技术虽具有一定的修复效果，但并未从根本上解决污染。光催化技术是指利用光诱导光催化剂与有机物之间的光化学反应从而降解有机污染物的一项技术。此技术对于有机物的降解速度快，而且对土壤结构和性质影响小，使得该技术成为一种潜在的可选择的土壤修复技术。但由于入射光在土壤中的穿透深度有限，光催化化学反应只能发生于土壤表面有限的薄层内，从而限制了该技术在土壤修复中的应用<sup>[24]</sup>。低温等离子体技术是指在电场作用下产生多种强氧化活性粒子(OH、O 和 O<sub>3</sub> 等)，与有机污染物分子发生复杂的物理化学反应从而有效氧化分解有机物的一项技术。此技术能够高效地修复污染场地且无二次污染，具有一定的研究意义。骆永明等<sup>[25]</sup>采用低温等离子体处理 DDTs 和多环芳烃污染土壤，在 15~20 min 内取得了 95% 以上的污染物去除效果。但该技术土壤修复领域因系统性研究不足、降解机理尚未明确而处于小规模实验室模拟研究阶段<sup>[26]</sup>。

### 3.6 联合修复技术

由于场地污染特征的限制，单一的修复技术不能有效地修复污染场地，而联合多种修复技术能起到协同强化的修复效果。联合修复技术于 21 世纪初发展缓慢，国内公开专利少，2011 年后，随着国内有机物污染土壤修复技术开始进入蓬勃发展期，联合修复技术的研究总体呈现上升发展的趋势，具体表现为跳跃式发展，每隔 1~2 年，国内相关专利发表数量会出现一个快速增长的跳跃。近 8 年，已出现 3 个技术发展的跳跃点，平均每次年增幅为 13 项(见图 3)。目前为止，该技术已有 131 项公开专利，仅次于生物修复技术和热脱附技术，其中有 67 项授权专利和 37 项实用新型专利。目前，气相抽提技术协同生物修复以及热脱附联合化学氧化技术这 2 类联合技术的研究最多，公开专利各有 13 项；其次是电动修复与生物技术这一组合拥有 11 项专利；其余联合技术的专利公开情况见表 5。

表 5 主要联合技术的专利公开情况

Table 5 Patent disclosure of major joint technologies

联合技术	专利数量/项
气相抽提+生物	13
热脱附+化学氧化	13
电动修复+生物	11
电动修复+化学氧化	7
淋洗+化学氧化	6
淋洗+热脱附	5
化学氧化+生物	5

张一梅等<sup>[27]</sup>研发了一种结合电动力和化学淋洗技术易实现有机污染土壤原位修复的装置，其对有机物的去除效果比使用单一的电动力修复要高出 23%~58%，且最高去除率可达 98%。通过添加土壤修复剂，结合超声波-光催化技术协同修复有机氯农药污染场地，能够在 1 h 内降解 90% 的污染物，整体上实现高效的土壤修复效果<sup>[28]</sup>。李永健<sup>[29]</sup>发明了一种集成式有机污染土壤修复装置，该装置采用了淋洗、热脱附、低温等离子体催化氧化技术联合修复，实现了 99% 以上的有机污染物去除率。

结合 2 种或 3 种修复技术联合修复污染土壤的公开专利占该领域专利总数的 19.0%，约为本研



究中论述领域专利的1/5,且修复效果大多远远优于单独技术的使用,因而联合修复技术具有很大的发展潜力。

#### 4 结论

1)我国的有机物污染场地土壤修复技术于2010年后开始快速发展,且目前多数研究属于实验室内实验。同时,发明专利于2010年后各年度发表专利中的占比基本维持在60%~70%左右,说明近年来逐步重视将修复技术投入实际应用中。

2)热脱附技术是近4年的专利研究热点,拥有的公开专利最多,其机理简单、适用性强但同时存在着耗能大、影响土壤性能和尾气二次污染的隐患,故该技术更侧重于克服技术缺陷的应用研究。2017年,氧化修复技术大幅发展,与其他技术相比,氧化修复技术能更高效地降解有机污染物,迎合场地流转市场的需求,但该技术的研究目前大多为实验室内实验,由发展趋势来看,氧化修复技术越来越受青睐,具有一定的研究前景。联合多种修复技术的修复效果远远优于单独技术的使用,不同技术之间能相互弥补,解决污染场地特征对修复技术应用的限制;该技术近4年以约18%的专利占比稳定发展,拥有的总专利数仅次于热脱附技术,已成为土壤修复技术中的重要研究趋势。

3)有机污染场地土壤修复技术的研究创新点基本集中于高效技术的开发、节能以及二次污染的防治。

4)同种修复技术与方法对不同的有机污染物的修复效果不一定相同,在修复有机污染场地时应根据污染场地特征而选择合适的修复技术,并通过实验寻求最佳的修复方案。

#### 参考文献

- [1] 朱骏,聂庆秀,朱正林,等.重有机污染土壤处理技术研究进展[J].绿色科技,2014(11):160-162.
- [2] 张学良,李群,周艳,等.某退役溶剂厂有机物污染场地燃气热脱附原位修复效果试验[J].环境科学学报,2018,38(7):2868-2875.
- [3] 卢宏伟,任丽霞,何理.一种修复受多氯联苯污染土壤的装置及方法:CN103316908A[P].2013-09-25.
- [4] 林亲铁,郑友平,姜洁如,等.一种微波石墨烯强化过碳酸钠降解土壤有机污染物的方法:CN106734125A[P].2017-05-31.
- [5] 王明新,朱玉婷,苟志祥,等.一种微波强化过氧化钙修复PAEs污染土壤的方法:CN106493162A[P].2017-03-15.
- [6] 占新华,李倩倩,何跃.一种石油烃污染土壤修复药剂及使用方法:CN107008745A[P].2017-08-04.
- [7] 单晖峰,陈俊华,祝红,等.用于环境修复的过硫酸盐联合加热活化方法:CN108160693A[P].2018-06-15.
- [8] 姚培芬,张更,张巧生.难降解有机物的高级化学氧化技术[J].河北化工,2007(10):24-26.
- [9] 杨勇,殷晓东,王海东,等.一种采用高锰酸钾与双氧水复配进行有机污染土壤化学氧化修复的方法:CN103464455A[P].2013-12-25.
- [10] 肖小林,陈文炫,王利杰,等.一种有机物污染土壤修复装置:CN206305190U[P].2017-07-07.
- [11] 蔡章,周启星,程立娟,等.一种植物-微生物联合强化修复石油污染土壤的方法:CN103480644A[P].2014-01-01.
- [12] 龚宇阳,李东明,胡婧琳,等.一种修复高环多环芳烃污染土壤的复合生物处理系统:CN106140810A[P].2016-11-23.
- [13] 魏霁烁,柏雅惠.一种模组化的可移动式异位土壤修复系统:CN107159708A[P].2017-09-15.
- [14] 王竞,睦蒙,吕红,等.一种利用亚微米铁氧化物和污泥裂解液修复有机-重金属复合污染土壤的方法:CN107030103A[P].2017-08-11.

- [15] 尹睿, 张晶, 林先贵, 等. 多环芳烃污染土壤的联合修复方法: CN101972772A[P]. 2011-02-16.
- [16] 王文坦, 李社锋, 黄凰, 等. 一种污染土壤异位解吸脱附修复系统: CN104971819A[P]. 2015-10-14.
- [17] 何庆生, 孙明波, 张瑞波, 等. 有机污染土壤修复系统及工艺: CN107983765A[P]. 2018-05-04.
- [18] 何曦. 一种卤代烃污染土壤修复装置: CN105170634A[P]. 2015-12-23.
- [19] 赵龙, 侯红, 李佳, 等. 一种处理POPs污染土壤的新型热脱附修复系统及方法: CN104741372A[P]. 2015-07-01.
- [20] 王远航, 匡丕桩, 邹露彬, 等. 一种环保型有机污染土壤热脱附修复系统: CN107931320A[P]. 2018-04-20.
- [21] 叶茂, 杨兴伦, 魏海江, 等. 持久性有机污染场地土壤淋洗法修复研究进展[J]. *土壤学报*, 2012, 49(4): 803-814.
- [22] 张作玮. 一种修复有机物污染土壤的淋洗液: CN105199742A[P]. 2015-12-30.
- [23] 何理, 潘海洋, 卢宏伟, 等. 一种微波辅助SVE去除土壤中有机污染物的系统及方法: CN103551373A[P]. 2014-02-05.
- [24] 李智, 靳菁, 罗文连, 等. 一种旋转式反应发生器及基于旋转式反应发生器光催化修复有机污染土壤的方法: CN105798057A[P]. 2016-07-27.
- [25] 骆永明, 陈海红, 滕应, 等. 土壤持久性有机污染物的低温等离子体处理装置及方法: CN103272839A[P]. 2013-09-04.
- [26] 李蕊. 有机污染土壤的低温等离子体修复方法及机理研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [27] 张一梅, 张超, 陆俊, 等. 一种持久性有机污染土壤电动力强化淋洗原位修复装置: CN103143560A[P]. 2013-06-12.
- [28] 吴文卫, 周丹丹, 段怡君, 等. 一种受有机氯农药污染的土壤修复装置: CN207308566U[P]. 2018-05-04.
- [29] 李永建. 一种集成式有机物污染土壤修复装置: CN107457259A[P]. 2017-12-12.

(本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

## Bibliometric analysis of patents for the soil remediation of organic contaminated sites in China

WU Jiayin<sup>1,2</sup>, FANG Zhanqiang<sup>1,2,\*</sup>, XUE Chengjie<sup>1,2</sup>, WANG Kuang<sup>1,2</sup>

1. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China

2. Guangdong Environmental Restoration Industry Technology Innovation Alliance, Guangzhou 510006, China

\*Corresponding author, E-mail: 142200475@qq.com

**Abstract** Based on the published 691 patents related to the soil remediation of organic contaminated sites in China, the development trend and progress of soil remediation technologies for organic contaminated sites were analyzed and summarized. At the same time, the research advancements on chemical oxidation technologies, bioremediation technologies, thermal desorption technologies, and soil washing technologies, etc., were also reviewed. The current status of patent technologies for organic contaminated sites remediation was also summarized, and future development trends in China were prospected, which will provide references for the future study and application of such remediation technologies in China. The results show that Chinese patents on soil remediation technologies for organic matter contaminated sites increased significantly after 2010, and the research innovations primarily focused on the efficient remediation technologies development, energy-conservation and secondary pollution prevention. Thermal desorption technologies are widely applied in the remediation projects, and chemical oxidation technologies are another focus in 2017 with high application potential. In addition, a combination of different technologies could flexibly meet the needs to the soil remediation of real organic contaminated sites, which has become a major developing field of research and development.

**Keywords** site soil pollution; organic matter; remediation technology; patent; bibliometric analysis