

· 环境综合整治 ·

我国地下水污染修复技术的专利计量分析

韩奕彤, 刘 畅, 秘昭旭, 王先稳, 罗育池
(广东省环境科学研究院, 广东 广州 510000)

摘 要: 为了解国内地下水污染修复领域的研究现状和重点, 文章基于国家知识产权局专利数据库, 梳理了 2005~2021 年公开的地下水污染修复技术专利 1 267 项。通过对专利数量、专利类型、区域分布、目标污染和技术内容的计量分析, 讨论了各项专利的技术特点和研究进展, 总结了地下水污染修复技术的发展趋势。结果显示: 地下水污染修复技术公开专利数量呈增长趋势; 北京、江苏和上海等经济发达地区专利数量较多; 针对的目标污染物主要是卤代烃、石油类、铬、砷和“三氮”等; 可渗透反应格栅和抽出-处理是研究的主流修复技术, 修复的高效性和污染的复杂性是技术研究发展的主要驱动力。

关键词: 地下水污染; 修复技术; 专利计量分析; 研究现状; 技术发展趋势

中图分类号: X523

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2021100014

Bibliometric analysis of patents for groundwater pollution remediation technology in China

HAN Yitong, LIU Chang, MI Zhaoxu, WANG Xianwen, LUO Yuchi
(Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou 510000, China)

Abstract: To understand the current status and key points of groundwater pollution remediation research in China, 1 267 patents published from 2005 to 2021 were collected based on the patent database of the State Intellectual Property Office. In this study, the patents were quantitatively analyzed from the aspects of the patent quantity, the patent type, the regional distribution, the target pollution and the technical content. In this paper, the characteristics and progress of various techniques is discussed, and the development trend of groundwater pollution remediation technology was summarized. The results showed the increase trend in the quantity of published patents of groundwater pollution remediation technology, and Beijing, Jiangsu, Shanghai and other developed regions contributed to a large number of patents. The main target contaminants of these techniques were halogenated hydrocarbon, petroleum, chromium, arsenic, 'three nitrogen' and others. Permeable reactive barrier and "pump and treat" were the main techniques in groundwater pollution remediation study. The important driving force for the development of technology research was to improve the remediation efficiency to treat complex pollutions.

Keywords: groundwater pollution; remediation technology; patent bibliometric analysis; research status; technique development trend

CLC number: X523

近年来,随着社会经济发展和工业化进程持续推进,我国地下水污染问题日益严重,主要污染源包括石油化工、金属加工等工业污染渗漏或排放,农业施用化肥、农药淋滤下渗和生活污水排放等。根据《2019 年中国生态环境状况公报》^[1]显示,全国 10 168 个地下水水质监测点和 2 830 处浅层地下水监测井中,Ⅳ、Ⅴ类水质监测点占比超过 80%,超标

指标包括锰、铁、碘化物、氟化物和氨氮等。许多发达国家早在 20 世纪 70 年代就开始了地下水污染修复研究,现已制订了较为完善、有效的针对不同污染类型(DNAPL、MTBE 等)、不同修复技术(抽出-处理技术、化学氧化技术等)的规范指南^[2]。相较而言,我国的地下水污染修复工作起步较晚,目前的研究主要针对重金属、有机物等污染,方法

收稿日期: 2021-10-13

基金项目: 广东省省级科技计划项目(2017B020236001); 广东省科技创新战略专项资金项目(2019B121205004)

作者简介: 韩奕彤(1993-),女,博士、工程师。研究方向: 地下水环境调查与污染防治。E-mail: hanyt1224@foxmail.com

通信作者: 罗育池(1974-),男,博士、教授级高级工程师。研究方向: 环境污染治理与环境评价。E-mail: 505068175@qq.com

引用格式: 韩奕彤,刘 畅,秘昭旭,等.我国地下水污染修复技术的专利计量分析[J].环境保护科学,2022,48(6):86-92.

包括抽出-处理技术、可渗透反应格栅技术和原位生物修复技术等^[3]。大多数地下水污染修复技术综述类文献通常基于对科研论文的梳理,而关于专利的分析和总结较少,缺少对修复材料、修复装置、全过程技术方法及其应用场景的系统性分析和评估^[4]。因此,文章以我国地下水污染修复技术专利为样本,通过对专利的时空分布、目标污染和技术内容的梳理,研究地下水污染修复技术的研究趋势和进展,以期为我国今后开展地下水修复技术的研发与应用提供参考。

1 数据来源与分析方法

本研究中的专利信息均来源于国家知识产权局网站(<http://pss-system.cnipa.gov.cn>),在“专利检索及分析”模块选择“高级检索”,检索式为“关键词=(地下水 AND 修复)”,以专利公开日(通常滞后于申请日1~18个月不等)为日期标准,截取时间段为2005年1月1日~2021年6月30日。通过对检索结果的人工筛选,共得到与地下水污染修复技术相关的公开专利1267项。梳理其中各项专利的名称、公开日、授权日、公开号、研究机构、发明人、技术类型和目标污染物等信息导入Excel构建信息库,采用文献计量学方法进行定量分析与定性分析,并绘制图表进行可视化分析,直观展现相关技术的发展情况,全面总结了我国地下水污染修复技术的现状、特点和发展趋势。

2 数据分析

2.1 专利数量统计

2005~2021年,我国地下水污染修复技术相关专利数量年度变化趋势,见图1。

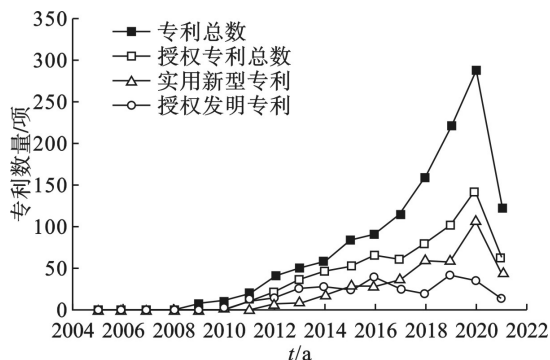


图1 2005~2021年公开专利数量

2005~2011年我国地下水污染修复研究处于起步阶段,公开专利数平均增长率为3项/年,其专

利内容多为土壤修复技术向地下水污染修复的拓展应用^[5];随后逐渐发展,2017年起,地下水污染修复技术研究进入快速增长阶段,平均增长率为49项/年;2020年为公开专利最多的1年,达286项;2021年上半年已公开专利123项,较2020年上半年同比增长13.8%,可以推测未来地下水污染修复技术的专利研发数量还将持续上升。地下水污染修复技术的快速发展与国家相关政策和法规的出台情况密不可分^[6]。近年来,国家将生态文明建设提升到新的高度,2011年环境保护部印发的《全国地下水污染防治规划(2011—2020年)》及2016年国务院印发的《“十三五”生态环境保护规划》部署了地下水污染状况调查和污染防治修复试点等相关工作,为我国地下水修复行业的发展提供了良好的政策环境,对修复技术快速发展起到了推动作用。

为进一步了解我国地下水污染修复技术的新颖性、创造性和使用性,对公开专利中的授权专利进行了筛选和统计分析。截至目前,授权专利总数为697项。其中,404项实用新型专利均为授权专利,以平均9项/年的速度持续增长,2020年专利数量达106项。实用新型专利在公开专利中所占的比例逐年升高,从2010年占比9.1%增加到2020年的37.1%,在授权专利中的占比也从33.3%增加到74.1%,表明实用性强、实用价值大的地下水污染修复装置研发逐渐受到关注,工艺优化的技术水平不断提高。相较于实用新型专利而言,授权发明专利增加了实质审查环节,对于技术创新要求更高。至今,共有293项发明专利获得授权,占863项公开发明专利总数的34.0%。

2.2 专利区域分布

地下水污染修复技术公开专利数量呈现区域差异化的特点,见表1。北京、江苏和上海等省(市)是主要的专利申请地区,公开的申请专利数量分别为324、222和160项。其公开专利数量多的主要原因可能为:(1)当地高等院校、研究院和环保企业等研究机构众多,具备学科发展和人才培养的载体条件,科研氛围浓厚。经统计,全国申请地下水修复技术专利的机构总数为452个,专利主要申请区域北京、江苏和上海省(市)的机构数量同样名列前茅,分别为85、77和48个,占申请机构总数的46.5%;(2)当地经济发展水平较高,政府在环境保

护领域投入了大量技术资金和人力资本,促进了污染修复技术创新和升级。我国环保投入统计结果显示,山东、江苏等省的环保投资总额位于前列,江苏和广东等省的环保技术资本投入及增幅最高^[7];(3)当地重污染行业企业和城市工业污染场地修复的巨大市场需求促进了地下水修复技术的发展。文献[8-10]研究表明,石油化工及炼焦、化学原料及化学制品制造和金属冶炼及压延加工等行业企业和省级以上化工园区多集中于山东、江苏、浙江和广东等省市。此外,在产业结构调整 and 城市化推进下,江苏、北京和上海等发达地区关停并转迁了众多企业,大量遗留污染地块亟待修复。

表 1 专利公开数量前 10 名的地区					
排名	省 (市)	公开专利 总数/项	授权专利 数量/项	机构数 量/个	高频污染物
1	北京	324	184	85	铬、三氮、石油类
2	江苏	222	119	77	石油类、三氮、铬
3	上海	160	92	48	氯代烃、石油类、多环芳烃
4	湖北	71	41	15	砷、氯代烃、石油类
5	广东	67	28	25	氯代烃、砷、铬
6	浙江	50	31	24	石油类、氯代烃、铬
7	山东	49	29	32	三氮、氯代烃、石油类
8	湖南	47	33	27	镉、铬、铀
9	天津	47	24	18	氯代烃、石油类、三氮
10	吉林	36	15	5	石油类、铬、氯代烃

2.3 目标污染类型

目前公开的专利中,共有 712 项说明了主要目标污染类型,见表 2。针对有机污染的修复技术专利数量最多,为 393 项,其中以卤代烃(尤其是氯代烃)与石油类为主。无机污染的修复技术专利为 264 项,并以铬、砷和镉等重(类)金属以及“三氮”污染为主。其余 56 项技术专利则对于有机、无机等多种类型复合污染均适用。在时间尺度上,目标污染类型中有机污染的比例总体呈现逐年升高的趋势,从 2011 年的 18.2% 增加到 2020 年的 51.1%,表明地下水有机污染修复研究受到越来越多的关

注,这是由于有机污染较无机污染毒性更强,更容易引起“三致”(致癌、致畸、致突变)^[11]。另一方面,也与我国地下水有机污染正由浅层至深层、由点及面扩散开来,其污染程度不断加深的污染现状相适应。2011 年,对全国 31 个省(市、自治区)的 69 个城市开展的地下水有机污染调查结果表明,我国城市地下水有机污染检出率高达 48.42%,超标组分以四氯化碳、氯仿和二氯乙烷等氯代烃为主^[12]。在空间尺度上,大多数省市关注的目标污染物存在共性问题,这与石油烃、氯代烃等在工业生产中的重要作用有关^[13-14]。此外,不同地区的目标污染类型也各有侧重。湖南由于金属矿山开采、工业污水排放和含镉肥料施加等原因,土壤和地下水中重金属、尤其是镉污染现象较为严重^[15],相关修复专利占比达 61.3%;而以山东为代表的华北地区,受氮肥投入量及地下水埋深等因素的共同影响,地下水硝酸盐污染问题更为突出,超标率为 24.7%~65.7%^[16],因此,相关修复专利占比达 33.3%。

表 2 主要目标污染类型					
污染类型	专利 数量/项	占比/ %	污染物	专利 数量/项	占比/ %
有机污染	392	55.1	卤代烃	68	9.6
			石油类	65	9.1
			硝基苯类	9	1.3
			多环芳烃	6	0.8
			其他或未标明	244	34.3
			铬	61	8.6
无机污染	264	37.0	砷	27	3.8
			镉	14	2.0
			铅	9	1.2
			三氮	55	7.7
			其他或未标明	107	13.7
复合污染	56	7.9			

2.4 主要技术内容

目前公开的 1 267 项专利中,修复技术主要包括可渗透反应格栅技术、微生物修复技术、抽出-处理技术、原位曝气技术和电动修复技术等,各类修复技术相关专利数量及变化情况,见表 3。

表 3 主要研究技术的数量分布 项					
修复技术	专利数量/项	2005 ~ 2014 a		2015 ~ 2021 a	
		专利数量/项	占比/%	专利数量/项	占比/%
可渗透反应格栅技术	592	66	35.5	526	48.8
微生物修复技术	143	39	21.0	104	9.7
抽出-处理技术	307	32	17.2	275	25.5
原位曝气技术	113	23	12.4	90	8.4
电动修复技术	48	15	8.0	33	3.1
其他技术	29	6	3.2	25	2.3
联合技术	35	5	2.7	24	2.2

2.4.1 可渗透反应格栅技术 可渗透反应格栅 (Permeable reactive barrier, PRB) 技术具有广泛的适用性, 一直以来都是地下水修复领域的研究热点^[17], 专利数量占总数的 46.7%, 见图 2。

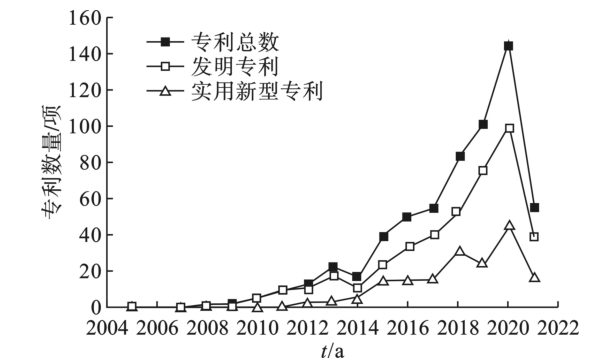


图 2 2005 ~ 2021 年可渗透反应格栅技术公开专利数量

2015 年后, 该技术发展迅猛, 增长率达到了 21 项/年, 在同期所有技术专利中占比也从 35.5% 上升到了 48.8%。发明专利与实用新型专利数量均有所增长, 其中以发明专利为主, 占比达 70.3%。已获授权的专利共 317 项, 占比超过 50%。

PRB 技术的研究内容主要为各类反应活性材料的制备、填充装置和方法的优化等方面。反应活性材料的制备相关专利共 179 项, 见表 4。

还原反应格栅填充材料主要为零价铁和亚铁离子, 专利数量最多, 为 92 项。吸附反应格栅专利数量次之, 为 44 项, 填充材料包括铁氧化物、炭基

材料和黏土矿物等。其中, 零价铁(ZVI)是 PRB 技术研究最多的还原和吸附材料, 对重金属、硝酸盐和卤代烃等有机物均具有良好的降解和吸附效果, 专利数量达 89 项, 研究主要集中于 ZVI 的纳米化^[18]和改性^[19-20]等方面。氧化反应格栅专利数量为 30 项, 专利研发的填充材料主要为以过硫酸钠、高锰酸钾等强氧化剂为主要成分的缓释氧化剂^[21-22], 能够持续释放活性自由基, 有效降解多环芳烃、抗生素等性质较为稳定的有机污染物。沉淀反应格栅则以硫化物、碱性金属氧化物和羟基磷灰石等为主要填充材料, 通过溶解产生的 S²⁻、OH⁻等离子与镉、铬和铅等发生共沉淀, 从而固定地下水中的重金属, 相关专利为 13 项。关于 PRB 的填充装置和方法优化的专利共 413 项, 其中 166 项专利为直接填充技术, 主要针对反应格栅易钝化失活、污染物易附着堵塞和材料不易更换等问题, 研发了新型列管式漏斗-门渗透反应墙^[23]、箱式增压可渗透反应墙^[24]和防堵塞型可渗透反应墙^[25]等技术。其余 247 项专利为原位注射技术, 研究主要围绕药液自动配制和存储设备的研发, 钻头、钻杆和注射井等高压注射装置的设计, 以及兼顾配药与注药功能的一体化智能高压注药系统的发明^[26-27], 该技术更加灵活机动, 对于赋存在含水层底部介质孔隙中的重质非水相液体(DNAPL)具有更强的针对性。

表 4 各类反应格栅专利数量与研究内容			
反应格栅类型	专利数量/项	填充材料	高频污染物
还原反应格栅	92	零价铁、亚铁离子	卤代烃、硝基苯、硝酸盐、重金属等
吸附反应格栅	44	零价铁、氧化铁、活性炭、生物炭、沸石、离子交换树脂等	重金属、硝酸盐等
氧化反应格栅	30	过硫酸钠、高锰酸钾	有机物、低价重金属等
沉淀反应格栅	13	硫化铁、多硫化钙、氧化钙、氢氧化镁、羟基磷灰石等	重金属

2.4.2 微生物修复技术 微生物修复技术作为现有技术中对环境影响最小的修复技术,在 2014 年之前研究较多,占同期公开专利总数的 21.0%,仅次于 PRB 技术。然而,随着我国地下水污染程度的加剧,微生物修复技术修复周期长、修复污染类型单一和适应污染浓度低的技术短板逐渐凸显,难以适应高效修复的需求现状,2015 年之后,这一比例降至 9.7%,2020 年专利数量甚至表现出了下降的趋势,见图 3。

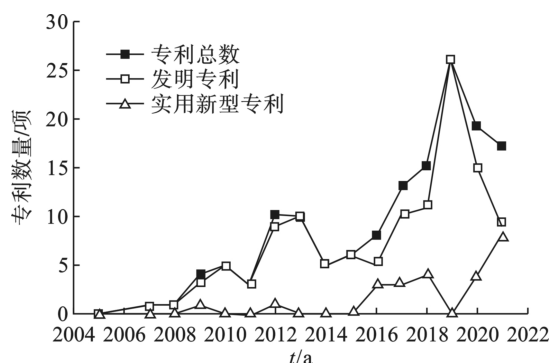


图 3 2005 ~ 2021 年微生物修复技术公开专利数量

截至目前,该技术专利数量为 143 项,由于其环境友好的技术特点,在地下水修复中仍然占有重要地位。微生物修复技术专利研究以原位修复为主,即向地下水中投加生物辅助剂原位激活土著微生物或将诱导驯化后的功能菌注入地下水含水层,主要研究内容为土著优势菌种的驯化以及氧源、碳源、营养物质和微量元素缓释材料等生物辅助剂的制备^[28]。相较于土著微生物而言,外源菌种通常对于污染物具有更高的降解活性和高浓度污染抗性,外源菌群可能无法适应污染地下水无光、低温、低氧的近似极端环境,菌种优势和活性等难以保证,因此外源微生物修复通常采用异位修复方法。菌种主要来源于污水处理厂、化工厂的污泥或微生物菌种保藏中心,主要研究内容为外源功能菌的驯化^[29]以及地下水生物修复装置的研发^[30]等。

2.4.3 抽出-处理技术 抽出-处理技术(pump and treat, P&T)是一项具有较大研究和应用潜力的地下水修复技术。比较图 2 和图 3 可知,2015 年之前, P&T 技术研究占比为 17.2%,随后以 10 项/年的平均增长率不断增加,2015 ~ 2021 年,该技术专利占比增加到 25.5%,专利总数累计 307 项,仅次于 PRB 技术。专利类型中发明专利与实用新型专利数量约为 3:2,已获授权的专利共 173 项,占比为 56.4%。P&T 技术专利主要围绕抽出技术、处理技

术和一体化修复装置的优化等方面开展研究。抽出技术专利占比约为 30%,研究内容主要为两相或多相抽提装置的研发,即利用真空将土壤、气、地下水中的 VOCs 以及 NAPLs 有机相混合物抽提、分离后集中处理,是对原有抽出技术的完善。张晶等^[31]将抽提装置、油水分离装置和危废回收装置相结合,构建了一套可实现气相、水相、有机相污染分离的双泵多相抽提及处理系统,其气相抽提系统中的活性炭吸附罐和液相抽提系统中的回收装置可以实现三相污染的处置回收,减少装置运行过程的二次污染,同时适应修复工程参数灵活调整的需要。此外,为抑制以 DNAPL 为代表的污染物出现拖尾和反弹效应,陈宝梁等^[5]、李铁等^[32]研制了多种以表面活性剂为主要成分的有机增溶剂,能够增强土壤及含水层介质中污染的溶出,提高抽出效率和修复效果。污染地下水抽至地表后,通常采用沉淀、过滤、吸附、氧化、生物降解和人工湿地等方法或多种处理技术集成系统进行处理^[33-34],相关技术和装置的研发专利约占 70%,图 4。

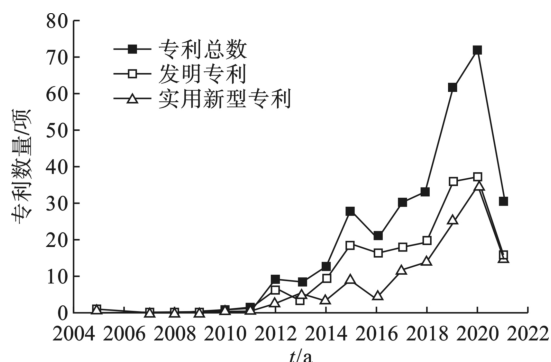


图 4 2005 ~ 2021 年抽出-处理技术公开专利数量

2.4.4 原位曝气技术 原位曝气技术具有低价高效、修复周期短和原位干扰小的突出优势,对于氯代烃、苯系物等具有较好的去除效果。比较图 3 和图 5 可知,原位曝气技术公开专利最早公开于 2010 年,至 2014 年时,专利数量占同期专利总数的 12.4%,2015 ~ 2020 年,该技术专利以平均增长率 5 项/年的速度增加,截止目前专利数量为 113 项,专利类型中发明专利与实用新型专利数量相当,已获授权的专利共 74 项,占 65.5%,是所有技术中授权专利比例最高的。原位曝气技术的专利内容主要为修复装置的改进等,如地下水循环井系统^[35]、微纳米气泡强化曝气装置^[36]和吹脱氧化尾气处理装置^[37]等。其中,地下水循环井是在曝气吹脱的基础上融合其他多种修复方法而成的修复技术,不仅

能够去除 VOCs,对于 SVOCs 同样具有较好的修复效果,已成为该技术目前的研究热点,相关专利数量为 44 项,占原位曝气技术专利总数的 38.9%。

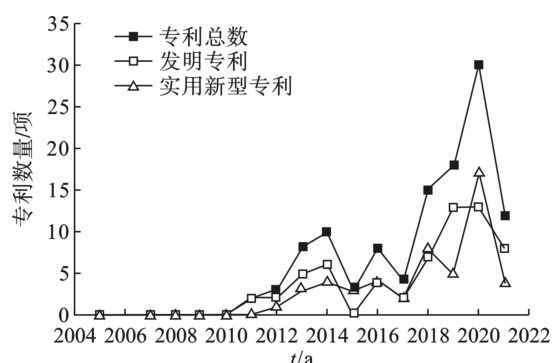


图5 2005~2021年原位曝气技术公开专利数量

2.4.5 电动修复技术 电动修复技术专利共 48 项,在所有技术专利中仅占 3.8%。目前,电动修复技术的专利内容主要是基于电热脱附、电絮凝和电芬顿等反应原理,对电动修复方法或电动装置本身的结构组成进行创新性研究。如袁松虎等^[38]构建了双阳极(铁阳极、惰性阳极)和单阴极系统,通过调节总电流大小和双阳极之间的电流分配,向地下水中供应溶解氧和二价铁,促进三价砷的氧化及铁沉积物对砷的吸附固定,从而修复砷污染地下水。

2.4.6 其他技术 其他技术包括防渗阻隔^[39]、加热脱附^[40]、淋洗^[41]和生态滤层^[42]等,专利总数主要为 29 项,占 2.3%,其中 58.6% 已获得授权。防渗阻隔技术专利数量相对较多,为 17 项,主要内容垂直柔性屏障、原位阻隔墙和拦截沟等装置的研发,从而控制地下水污染的范围。加热脱附与淋洗技术是土壤修复的重要技术,在使用过程中也能够一同去除地下水中的污染,相关专利的研究内容主要为修复装置或系统的改进,针对土壤和地下水中的有机污染,尤其是 VOCs 具有较好的修复能力。

2.4.7 联合技术 联合技术的主要为应对水文地质条件、污染物性质较为复杂的污染场地,通过 2 种或 2 种以上的修复技术的联合,起到协同强化的修复效果,在实际修复中具有广泛的应用前景。但研究通常聚焦于单一技术、单一环节的优化改进,因此联合修复技术的专利数量较少,目前公开专利共有 35 项,占专利总数的 2.4%,授权专利为 17 项,占 58.6%。相关专利中的技术组合包括“微生物+电动修复技术^[43]”“微生物+PRB 技术(氧化还原反应格栅)^[44]”“PRB+P&T 技术^[45]”,专利数量分

别为 16、10 和 9 项,主要研究内容为联合修复装置或修复系统的构建。

3 结论

(1)我国的地下水污染修复技术的公开专利数量呈增长趋势,2017 年至今一直处于高速发展阶段,平均增长率为 50 项/年,其中实用新型专利占比显著提高,表明研究者更加重视地下水修复装置的研发。截至目前,相关公开专利总数为 1 267 项。

(2)我国地下水污染修复技术公开专利数量最多的省(市)为北京、江苏和上海,所针对的主要目标污染类型为卤代烃、石油类、铬、砷和“三氮”等,这与各地区修复技术研究科研机构数量、环保资本投入和当地污染场地修复需求等因素关系密切。

(3)根据公开专利数量及年度变化趋势,可以看出地下水修复领域研究的主流技术为可渗透反应格栅技术和抽出-处理技术,微生物修复技术研究热度虽然近年来有所下降,但在地下水修复中仍然占据重要比重,且常与其他技术联合应用。总之,寻找更加高效的修复方法,以应对更加复杂的污染问题,是地下水修复技术研究发展的主要驱动力。

(4)我国地下水修复研究经过十几年的发展,已经积累了一定的技术储备,然而地下水修复工程经验仍然缺乏。根据生态环境部公布的《污染场地修复技术目录》,其中抽出-处理技术已有工程应用,可渗透反应墙技术等其他技术尚处于小试、中试阶段,甚至未列入目录中。因此,还需进一步提高自主知识产权的核心技术和装备研发能力,开展工程应用,以期为我国地下水污染修复提供有益参考。

参考文献

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 2019 中国生态环境状况公报 [R/OL]. (2020-06-02)[2021-06-02] <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/zghjzkgb/202006/P020200602509464172096.pdf>.
- [2] 文一, 赵丹. 发达国家地下水修复技术现状及对我国的启示[J]. 环境保护科学, 2016, 42(5): 12-14.
- [3] 黄文建, 陈芳, 么强, 等. 地下水污染现状及其修复技术研究进展[J]. 水处理技术, 2021, 47(7): 12-18.
- [4] 谢浩, 李军, 邹胜章, 等. 基于文献计量学的地下水污染研究现状[J]. 南水北调与水利科技, 2021, 19(1): 168-178.
- [5] 陈宝梁, 朱利中. 土壤有机污染的表面活性剂增强吸附固定的修复方法: CN1570021A[P]. 2005-01-26.
- [6] 张娟, 邢铁兰, 李书鹏, 等. 土壤与地下水修复行业 2017 年发展综述[J]. 中国环保产业, 2018(11): 5-19.

- [7] 王金吉. 中国省域环保投入对绿色经济发展水平的溢出效应研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
- [8] 刘照德, 丁洁花. 我国工业污染分布状况研究[J]. 数学的实践与认识, 2009, 39(1): 99 – 104.
- [9] 廖晓勇, 崇忠义, 阎秀兰, 等. 城市工业污染场地: 中国环境修复领域的新课题[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 784 – 794.
- [10] 许铭, 吴宗之, 张悦, 等. 我国省级以上化工园区分布特点[J]. 现代化工, 2014, 34(2): 17 – 19.
- [11] 吴伊琳. 河北省某市地下水有机污染特征及评价[D]. 石家庄: 河北地质大学, 2020.
- [12] 高存荣, 王俊桃. 我国 69 个城市地下水有机污染特征研究[J]. 地球学报, 2011, 32(5): 581 – 591.
- [13] HUANG B, LEI C, WEI C, et al. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment - sources, potential human health impacts, and current remediation technologies[J]. *Environment International*, 2014, 71: 118 – 138.
- [14] 万梅, 刘锐, 汤灵容, 等. 工业区域土壤和地下水中挥发性氯代烃的污染现状与防治法规[J]. 环境工程, 2011, 29(增 1): 397 – 401.
- [15] 方琳娜, 方正, 钟豫. 土壤重金属镉污染状况及其防治措施-以湖南省为例[J]. 现代农业科技, 2016(7): 212 – 213.
- [16] 高新昊, 江丽华, 刘兆辉, 等. 山东省农村地区地下水硝酸盐污染现状调查与评价[J]. 中国农业气象, 2011, 32(1): 89 – 93.
- [17] 李志红, 王广才, 史浙明, 等. 渗透反应格栅技术综述: 填充材料实验研究、修复技术实例和系统运行寿命[J]. 环境化学, 2017, 36(2): 316 – 327.
- [18] 徐新华, 王倩, 吴燕君, 等. 纳米级 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备方法及其用途: CN101306862A [P]. 2008-11 – 19.
- [19] 吴德礼, 赵凌晖, 章智勇. 修复地下水纳米 Pd/Fe 羟基氧化物复合材料制备方法: CN104841452B [P]. 2017-05 – 24.
- [20] 董军, 温春宇, 王敏. 豆油包覆纳米铁浆液地下水污染修复试剂及其制备方法: CN104773766A [P]. 2015-07 – 15.
- [21] 杨昱, 姜永海, 席北斗, 等. 一种过硫酸盐凝胶缓释剂及制备方法和应用: CN111547832A [P]. 2020-08 – 18.
- [22] 陈华丽, 刘正文, 严凯鑫, 等. 一种高锰酸钾缓释剂及其制备方法和应用: CN110387242B [P]. 2020-12 – 25.
- [23] 张景辉, 宋震宇, 杨伟, 等. 一种新型列管式漏斗-门渗透反应墙系统: CN203582635U [P]. 2014-05 – 07.
- [24] 宋赛虎. 一种用于地下水修复的箱式增压可渗透反应墙: CN212799887U [P]. 2021-03 – 06.
- [25] 李耀辉, 罗章, 向猛, 等. 一种防堵塞型零价铁耦合响应型缓释过硫酸盐两级可渗透性反应墙装置及应用: CN111777186A [P]. 2020-10 – 16.
- [26] 尹业新, 徐敏, 李宁. 一种用于原位修复土壤及地下水污染的高压注射钻杆装置: CN206981419U [P]. 2018-02 – 09.
- [27] 刘志阳, 刘永林, 李龙, 等. 一体化智能高压注射药液自动配置及注入设备: CN210876747U [P]. 2020-06 – 30.
- [28] 魏文侠, 宋云, 程言君, 等. 一种用于修复地下水石油烃类污染的材料及其制备方法: CN106032296B [P]. 2019-04 – 09.
- [29] 张兰英, 赵勇胜, 刘鹏, 等. 硝基苯、苯胺快速复合降解菌剂及制备方法与应用: CN101781024B [P]. 2012-02 – 29.
- [30] 于雪美. 地下水生物修复装置: CN202369474U [P]. 2012-08 – 08.
- [31] 张晶, 郭春兆, 王永华, 等. 应用于土壤地下水修复的双泵多相抽提装置: CN206444996U [P]. 2017-08 – 29.
- [32] 李铁, 林晓兰. 用于土壤和地下水中的非水相污染物处理的表面活性剂: CN111215000A [P]. 2020-06 – 02.
- [33] 王玉山, 方慧, 邱立伟, 等. 挥发性污染土壤及地下水修复系统: CN104475442B [P]. 2016-04 – 13.
- [34] 陆晓松, 王儒, 何允玉, 等. 一种地下水重金属和有机物异位修复装置: CN204434397U [P]. 2015-07 – 01.
- [35] 缪周伟, 顾小钢. 用于土壤及地下水修复的多层循环井系统: CN212121196U [P]. 2020-12 – 11.
- [36] 丁贞玉, 刘伟江, 孙宏亮, 等. 一种用微米级气泡强化曝气的原位修复地下水污染的装置: CN203558909U [P]. 2014-04 – 23.
- [37] 林匡飞, 李丽, 廖志强, 等. 一种地下水污染吹脱氧化组合塔: CN102241444B [P]. 2014-03 – 05.
- [38] 袁松虎, 童曼. 一种双阳极电絮凝除砷方法: CN103318992B [P]. 2014-05 – 14.
- [39] 于磊, 戴建军, 黄铮, 等. 一种针对土壤和地下水修复的阻隔墙施工装置及方法: CN111424696A [P]. 2020-07 – 17.
- [40] 李淑彩, 吕正勇, 朱湖地, 等. 改进的有机物污染土壤或地下水原位电阻加热修复系统: CN208033272U [P]. 2018-11 – 02.
- [41] 程功弼, 刘庆珊, 徐金旺, 等. 一种运用太阳能强化的污染土壤/地下水原位淋洗装置: CN108057713A [P]. 2017-12 – 28.
- [42] 籍国东, 白雪原. 淹水湿地修复硝酸盐污染地下水的装置: CN204356152U [P]. 2015-05 – 27.
- [43] 陈亮, 李月华, 王洪翠, 等. 低压直流电强化的铁还原-微生物降解联合修复系统: CN208776384U [P]. 2019-04 – 23.
- [44] 席北斗, 李鸣晓, 姜玉, 等. 一种可渗透性反应墙及地下水污染原位生物修复方法: CN109775862B [P]. 2020-12 – 22.
- [45] 白顺果, 席北斗, 姜永海, 等. 原位-异位联合修复地下水氨氮污染的装置和方法: CN102923798B [P]. 2014-05 – 14.