



文章栏目：文献计量分析

DOI 10.12030/j.cjee.202307100

中图分类号 X53

文献标识码 A

严梓辰, 余海波, 唐伟, 等. 基于文献计量分析的场地化学氧化修复技术研究热点和趋势[J]. 环境工程学报, 2023, 17(10): 3423-3433. [YAN Zichen, YU Haibo, TANG Wei, et al. Research focus and future trends of chemical oxidation technology for site remediation based on bibliometric analysis[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(10): 3423-3433.]

基于文献计量分析的场地化学氧化修复技术研究热点和趋势

严梓辰¹, 余海波¹, 唐伟¹, 孙钰沅², 杨宗帅¹, 钱林波¹, 晏井春^{1,✉}, 宋静¹

1. 中国科学院南京土壤研究所, 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008; 2. 常州大学, 环境科学与工程学院, 常州 213164

摘要 化学氧化修复技术具有污染物去除效率高、修复周期短和成本低等优势, 在污染场地修复领域具有广阔的应用前景。基于 Web of Science 数据库, 通过文献计量可视化软件 VOSviewer 和 CiteSpace, 分析了 1990—2022 年场地污染土壤和地下水化学氧化修复领域的研究热点及趋势。结果表明, 1990—2022 年年度发文量呈增长趋势, 中国和美国是发文量排名前二的国家, 2010 年后中国年发文量快速增加并位居第一, 中国科学院在发文量及被引频次方面均高居榜首。基于关键词分析, 总结归纳了化学氧化修复技术适用污染物类型、氧化剂种类和催化/活化方法以及化学氧化联合修复技术。当前研究热点集中在催化/活化方法研发、污染物降解机理探究以及在土壤和地下水中修复应用等方面; 未来研究重点将聚焦于研发新型氧化剂和靶向催化/活化材料, 探究材料迁移扩散机制和活性氧化物质产生机理, 发展协同化学氧化修复技术体系并推进工程化应用, 以及建立化学氧化修复全过程风险监测和评价体系。

关键词 污染场地; 土壤和地下水; 化学氧化; 修复; 文献计量分析

随着我国产业结构优化调整, 工业企业搬迁或关停转型后在城市及周边遗留大量污染场地亟需治理^[1]。粗略统计, 目前我国现存污染场地约 50~100×10⁴ 块^[2]。污染场地常用的修复技术包括物理、化学和生物修复技术。一般而言, 物理修复技术操作相对简单, 修复效率较高, 但大部分物理修复技术只能将污染物暂时转移, 后续还需进一步处理, 增加修复成本^[3]; 生物修复技术具有成本低、二次污染较小等优点, 但通常需要较长的修复周期, 且对高浓度污染物修复效果不佳^[4]。与之相比, 化学氧化修复技术兼具修复效率高、修复周期短和修复成本低等优势, 是近年来发展迅速的污染场地修复技术之一。

化学氧化修复技术主要通过氧化剂及其分解产生的氧化性物质将污染物(有机物和砷等)转化为稳定、低毒性或无毒性的物质, 目前该技术已广泛应用于场地污染土壤和地下水修复^[5-7]。李影辉^[8]总结了 USG 公司遗留场地地下水原位修复案例, 通过注射高锰酸钾, 短期内三氯乙烯和 1,1-二氯乙烯去除率可达 86%~100%。邢绍文等^[9]报道了上海某工业污染场地土壤异位化学氧化修复案例, 过硫酸盐和生石灰的组合可实现苯并[a]芘和石油烃去除率均大于 90%。2020 年美国环保署 (US EPA) 资料显示, 1982—2017 年 720 个污染地下水原位修复技术案例中, 化学氧化技术占比 23%, 且呈现逐年升高的趋势^[10]。郑苇等^[11]统计了自 2010 年以来国内场地修复的 108 个案例, 化学氧化修复技术应用从 2010 年不足 10% 快速增长到 2018 年约 30%。

目前, 仅有少量污染场地修复技术应用情况统计和化学氧化修复技术研究进展计量学文献发表^[12-13]。因

收稿日期: 2023-07-27; 录用日期: 2023-09-10

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2021YFC1809201, 2019YFC1804002); 南京土壤研究所“十四五”自主部署项目资助项目 (ISSASIP2213); 国家自然科学基金资助项目 (42077181)

第一作者: 严梓辰 (2000 —), 女, 硕士研究生, yanzichen@issas.ac.cn; ✉通信作者: 晏井春 (1983 —), 男, 博士, 副研究员, jcyan@issas.ac.cn

此, 本文基于 Web of Science 数据库, 利用 VOSviewer 和 CiteSpace 对 1990—2022 年场地化学氧化修复领域发表的文献进行可视化分析, 探究该领域的研究热点及发展趋势, 以期为后续研究及工程实践提供参考和借鉴。

1 材料与方法

1.1 数据来源

所有数据均来源于 Web of Science 核心合集, 同时为保证数据的准确性, 引文索引选择 SCI-EXPANDED。研究内容聚焦于场地化学氧化修复技术, 包含土壤及地下水修复。除无需外加氧化剂的光化学氧化和电化学氧化外, 化学氧化修复一般需使用氧化剂, 目前常用氧化剂包括过氧化氢、过硫酸盐、高锰酸钾、臭氧和过氧化钙, 此外还有过碳酸盐、高铁酸盐、氯系氧化剂和过氧乙酸等。因此, 检索策略最终定为: TS=((“chemical oxidation” OR “advanced oxidation” OR (photo* AND (oxidation OR cataly*)) OR “electro* oxidation” OR Fenton* OR “hydrogen peroxide” OR H₂O₂ OR persulfate* OR persulphate* OR peroxosulphate OR peroxydisulfate OR PMS OR PDS OR K₂S₂O₈ OR Na₂S₂O₈ OR permanganate OR KMnO₄ OR ozone OR ozonation OR “calcium peroxide” OR CaO₂ OR percarbonate OR “chlorine dioxide” OR ClO₂ OR “hypochloric acid” OR HClO OR ferrate* OR “peracetic acid”) AND (“contaminated site*” OR “polluted site*” OR “site* contamination” OR “site* pollution” OR soil* OR groundwater OR “ground water” OR ground-water OR brownfield) AND (remediat* OR degrad* OR remov* OR treat* OR destruct*)。时间跨度为 1990.01.01—2022.12.31, 文献类型选择 Article 和 Review, 并在检索结果中筛选与场地化学氧化修复技术相关文献, 最终得到文献共 4 642 篇。

1.2 研究方法

从 Web of Science 数据库中导出这 4 642 篇文献的全纪录与引用参考文献, 利用 VOSviewer (1.6.16) 和 CiteSpace (6.1.R2) 两款软件进行知识图谱的绘制。利用 VOSviewer 的合作分析 (Co-authorship) 和共现分析 (Co-occurrence), 绘制场地化学氧化修复技术领域国家和机构间合作网络, 并识别该领域主要发文作者、载文期刊和关键词。利用 CiteSpace 的关键词实现功能, 分析不同阶段的研究热点及变化。从年度发文量、发文国家、发文机构、发文作者、载文期刊和关键词等方面进行可视化分析, 以了解当前场地化学氧化修复的研究热点和发展趋势。

2 结果与讨论

2.1 年度发文量及发文国家分析

发文量一定程度上反映该领域受关注程度及发展水平。场地化学氧化修复技术领域 4 642 篇文献的年度发文量及部分国家发文量如图 1 所示。1990—2022 年, 年度发文量总体呈增长趋势; 2010 年前, 发文量增长较为缓慢; 2010 年后, 发文量直线增长, 显示出国内外学者对该领域关注度显著提升。在开展该领域研究的 94 个国家中, 中国 (1 725 篇) 是发文量最多的国家, 占总发文量的 37.16%, 其次是美国 (882 篇) 和西班牙 (267 篇)。对比中美两国年度发文量变化趋势可知, 美国在场地化学氧化修复技术领域的研究起步较早, 2010 年前发文量一直处于领先地位, 近 10 年文献产出量较为稳定, 略有增长; 中国在 2002 年后对该领域的研究逐渐增多, 2010 年后年度发文量进入快速增长阶段, 并远超美国。

2.2 发文机构分析

全球共有 3 268 家机构在场地化学氧化修复技术领域开展研究, 发文量前 10 的机构如表 1 所示。发文量前 10 的机构中, 中国占 9 家, 美国占 1 家, 表明目前中国对场地化学氧化修复技术领域比较关注, 并有较多研究成果产出。其中, 中国科学院以 206 篇文献位居榜首, 占总发文量的 4.44%。从总被引次数来看, 中国科学院文献的被

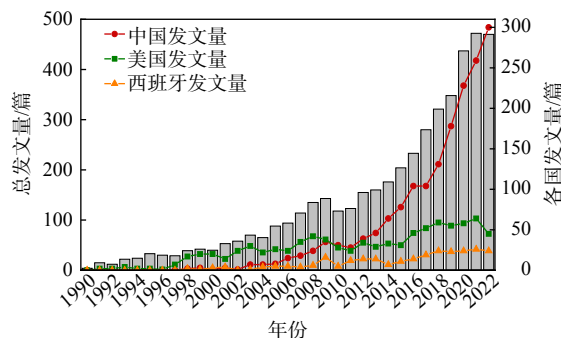


图 1 1990—2022 年场地化学氧化修复技术领域发文量
Fig. 1 Number of papers published in the field of chemical oxidation technology for site remediation in 1990—2022

引量高达 9 212 次, 排名第一, 远超其他机构; 从篇均被引次数来看, 排名第一的是西安建筑科技大学, 篇均被引量为 52.28 次, 其它篇均被引次数较多的机构还有中国科学院 (44.72) 和南京农业大学 (45.52)。综合上述各指标可知, 目前场地化学氧化修复领域的研究主要集中在高等院校。

图 2(a) 和图 2(b) 分别为各国家与机构间的合作关系, 图中节点大小表示国家/机构发文数量, 距离代表合作紧密程度, 连线粗细代表合作次数。中国和美国作为场地化学氧化修复技术领域的领军力量, 两国的合作最为密切。此外, 中国与澳大利亚、巴基斯坦等国家有较多合作, 而美国则与韩国、加拿大等国家合作频繁。结合图 2(b) 和表 1 中机构的总联系强度, 发文量多的机构普遍与其他机构存在合作关系, 如中国科学院除与国内高校合作外, 与美国环保署、辛辛那提大学等国外机构也有较为广泛的合作。

表 1 1990—2022 年场地化学氧化修复技术领域
发文量前 10 的机构

Table 1 Top 10 institutions in the field of chemical oxidation
technology for site remediation in 1990—2022

排名	机构	发文数量/篇	总被引次数	篇均被引次数	总联系强度
1	中国科学院	206	9 212	44.72	264
2	华东理工大学	98	1 820	18.57	154
3	中国科学院大学	87	2 834	32.57	138
4	中国地质大学	74	1 898	25.65	48
5	同济大学	63	2 735	43.41	89
6	清华大学	63	2 343	37.19	62
7	哈尔滨工业大学	54	2 069	38.31	54
8	南京农业大学	54	2 404	44.52	34
9	西安建筑科技大学	53	2 771	52.28	43
10	亚利桑那大学	46	1 225	26.63	57

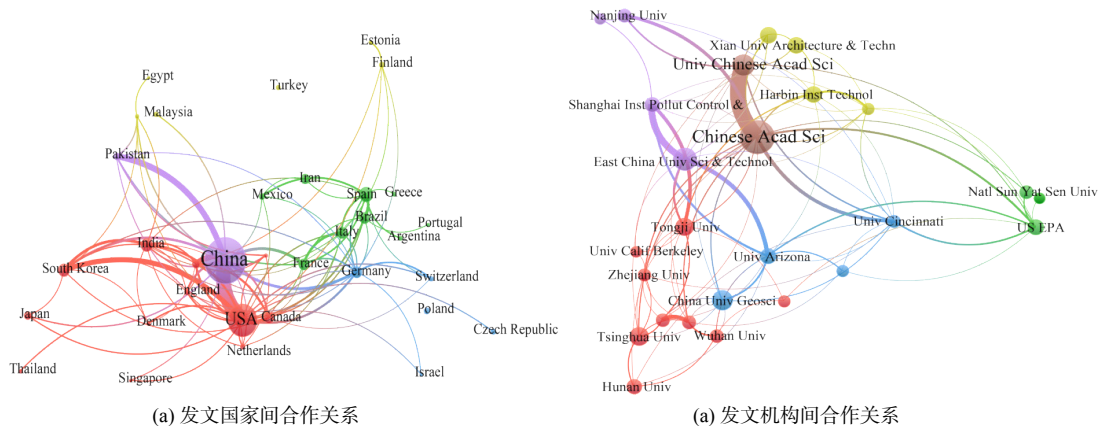


图 2 文献产出国和机构之间合作关系

Fig. 2 Cooperation between paper contributing countries and institutions

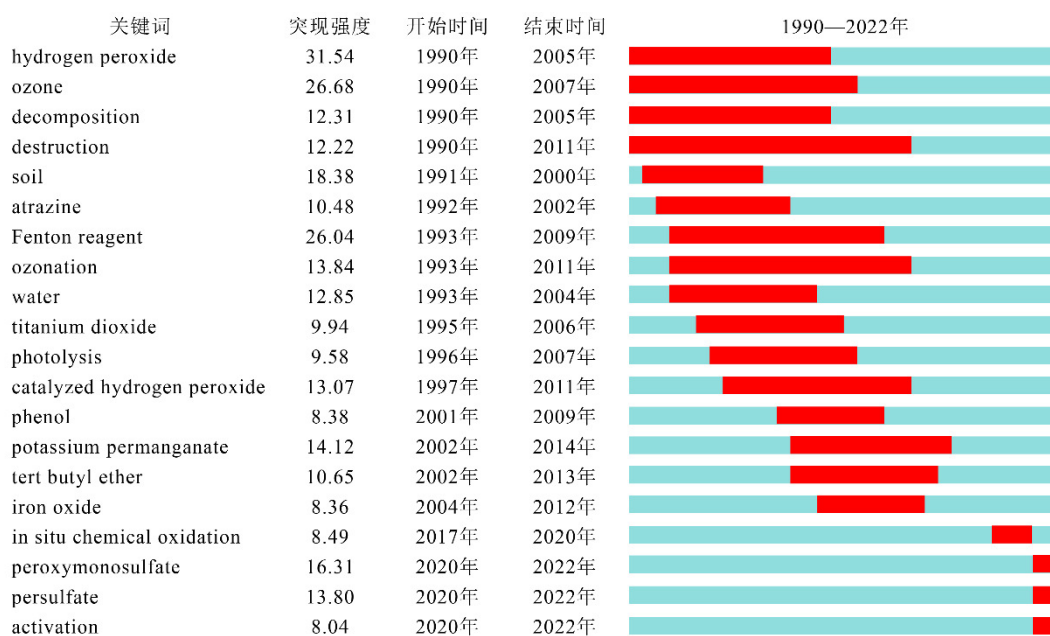
表 2 1990—2022 年场地化学氧化修复技术领域发文量前 10 的作者

Table 2 Top 10 authors in the field of chemical oxidation technology for site remediation in 1990—2022

排名	作者	所属机构	发文数量/篇	总被引次数	篇均被引次数
1	LYU S G	华东理工大学	107	2 716	25.38
2	SUI Q	华东理工大学	64	2 031	31.73
3	QIU Z F	华东理工大学	58	1 984	34.21
4	GU X G	上海市城市建设设计研究总院 (原华东理工大学)	50	1 744	34.88
5	SANTOS A	马德里康普顿斯大学	36	692	19.22
6	DANISH M	马丹工程与技术大学	32	677	21.16
7	ZHOU D M	南京大学 (原中国科学院)	31	1 969	63.52
8	FANG G D	中国科学院	30	1 931	64.37
9	ROMERO A	马德里康普顿斯大学	30	674	22.47
10	XU J L	西安建筑科技大学	29	309	10.66

节点大小表示关键词所占权重，即关键词出现次数的直观表现。出现频次较高的关键词包括 oxidation (1 123 次)，groundwater (689 次)，hydrogen peroxide (615 次)，soil (585 次)，kinetics (584 次)，adsorption (455 次)，persulfate (408 次)，polycyclic aromatic hydrocarbons (387 次)，mechanism (361 次)，biodegradation (351 次)，iron (305 次)。由高频关键词分析可知：①土壤和地下水是污染物的重要载体；②氧化剂是化学氧化修复技术的核心，过氧化氢和过硫酸盐是化学氧化修复技术研究和应用最多的氧化剂，而铁基材料则是研究较多的催化/活化材料；③化学氧化技术多用于修复场地中有机污染物，以多环芳烃为典型代表；④化学氧化修复技术可与生物修复等技术联合使用，以提高污染物去除效果。

突现关键词反映某一时间段内新兴的研究热点。利用 CiteSpace 的关键词突现功能，设置关键词连续突现时间为 2 年，时间切片为 1 年，得到 164 个突现词，按照突现强度和突现时间提取其中 20 个突现词进行分析，结果如图 4 所示。早期化学氧化修复技术多使用过氧化氢 (1990—2005 年) 和臭氧 (1990—2007 年)，随后在此基础上发展了催化过氧化氢的芬顿/类芬顿技术 (1997—2011 年)。原位化学氧化修复技术发展迅速，2017—2020 年发文量显著增加。此外，过硫酸盐 (过一硫酸盐和过二硫酸盐) 及其活化方法/材料 (2020—2022 年) 是近几年场地化学氧化修复技术领域研究热点。



注：突现强度值越大，代表关键词在该时段内研究热度增长越快；开始时间、结束时间分别代表关键词突现开始和结束的时间；时间轴中红色部分代表关键词研究爆发增长的时段。

图 4 1990—2022 年场地化学氧化修复技术领域关键词突现图谱

Fig. 4 Keywords with the strongest citation bursts in the field of chemical oxidation technology for site remediation in 1990—2022

3 基于关键词分析的研究热点和发展趋势

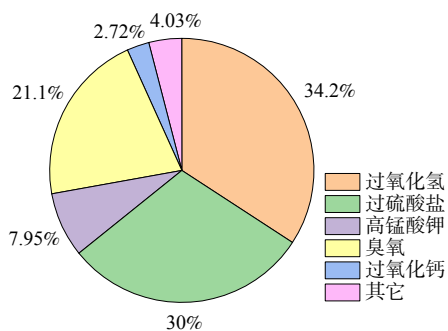
3.1 污染物类型

场地化学氧化技术可处理大部分有机污染物以及砷污染^[14-16]。根据关键词分析，对 1990—2022 年文献中污染物进行统计分类 (图 5)。化学氧化修复技术适用的污染物主要包括多环芳烃 (PAHs)、卤代烃、苯系物 (BTEX)、石油烃 (TPH)、农药、药品与个人护理用品 (PPCPs) 以及其它有机污染物 (如染料、增塑剂和全氟化合物等) 和砷。多环芳烃和卤代烃是场地中研究最多的污染物，分别出现 1 001 次和 939 次。多环芳烃主要出现在石油化工、焦化炼钢等场地，其疏水性强，难生物降解，具有“三致”效应，可通过生物积累进入食物链，危害人体健康，已被多国列入环境优先污染物名单中^[17-18]。卤代烃是重要的化工原料，在化工、制药和电子拆解等行业企业场地中污染较为严重，三氯乙烯 (TCE, 295 次) 和多氯联苯 (PCBs, 130 次) 是研究最多的卤代烃^[19]。卤代烃多具有持久性、生物富集性和高毒性的特点，其重质非水相液体 (DNAPLs) 难溶

于水,在土壤和地下水中赋存和迁移转化过程较为复杂。需要指出的是,化学氧化修复技术可将三价砷氧化为五价砷,降低其毒性和迁移性,进而实现其高效修复^[20]。

3.2 氧化剂种类

氧化剂是场地化学氧化修复技术的核心^[21]。基于关键词,统计了1990—2022年文献中涉及的氧化剂。如图6(a)所示,排名前5的氧化剂分别为过氧化氢、过硫酸盐、臭氧、高锰酸钾和过氧化钙。过氧化氢最早被用于污水处理,随着场地修复产业发展,基于过氧化氢的化学氧化修复技术(芬顿/类芬顿技术)被逐步应用于土壤和地下水修复。为提高传统芬顿技术降解污染物性能,可通过添加螯合剂和外加能量拓宽其pH应用范围和促进铁价态转化^[22-26]。从图6(b)可以看出,过硫酸盐相关研究多集中于近10年,2019年发文量显著增加,并首次超过过氧化氢。过硫酸盐在热^[27]、碱^[28]、过渡金属^[29]、电场^[30]、紫外光^[31]等作用下产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E_0=2.60\text{ V}$),其氧化还原电位接近羟基自由基($\cdot\text{OH}$, $E_0=2.80\text{ V}$)。相较于过氧化氢,过硫酸盐的优势在于:①更好的稳定性, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 半衰期($40\ \mu\text{s}$)远大于 $\cdot\text{OH}$ ($<1\ \mu\text{s}$);②更多的自由基产量;③更广泛的活化方法和④更宽松的反应条件^[32]。臭氧既可与污染物直接反应,也可经催化后生成自由基与污染物反应,早期多用于地下水修复。用于土壤修复时,需要考虑土壤性质(湿度、成分和结构以及pH等)对修复效果的影响^[33-34]。高锰酸钾主要通过电子转移发生反应,反应机制主要取决于pH。由于自身氧化性较弱($E_0=1.68\text{ V}$),对一些结构复杂、抗氧化性强的有机污染物去除效果不明显。过氧化钙与水反应会生成过氧化氢,可作为过氧化氢的有效替代品,解决直接使用过氧化氢导致的氧化剂不稳定和快速消耗等问题^[35]。



(a) 关键词中氧化剂比例

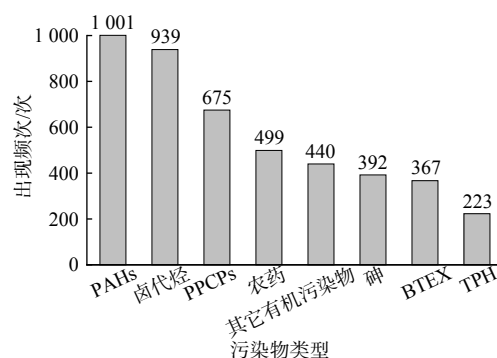
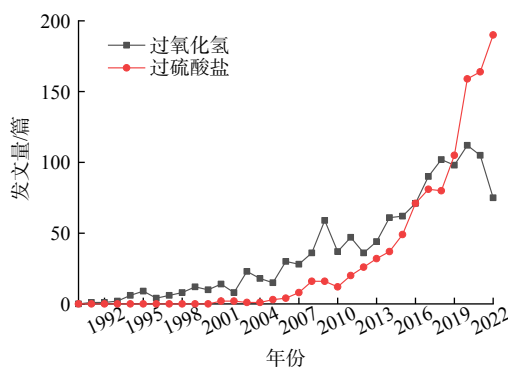


图5 关键词中污染物类型及出现频次

Fig. 5 Types of pollutants in keywords and their frequency of occurrence



(b) 部分氧化剂年度发文量

图6 1990—2022年场地化学氧化修复技术领域氧化剂应用情况

Fig. 6 Application of oxidants in the field of chemical oxidation technology for site remediation in 1990—2022

化学氧化技术可原位或者异位处理污染场地,在实际原位修复过程中,需考虑氧化剂在低渗透性粘土和非均质含水层中的输送扩散问题^[36-37]。同时,外加氧化剂会使土壤pH下降并导致部分元素价态改变,以及消耗其中有机质和矿物质,过量氧化剂残留和副产物对构筑物地下部分潜在腐蚀风险,影响场地安全再利用^[38-40]。

3.3 催化/活化方法

过氧化氢和过硫酸盐是目前场地土壤和地下水修复中常用的氧化剂,上述2种氧化剂需经催化/活化才能产生活性物质,催化/活化方法直接影响活性物质的种类和产量,进而影响污染物去除效果^[41]。基于关键词分析,筛选过氧化氢和过硫酸盐催化/活化方法文献可知(图7),铁基催化剂是目前研究焦点,其次是光催化

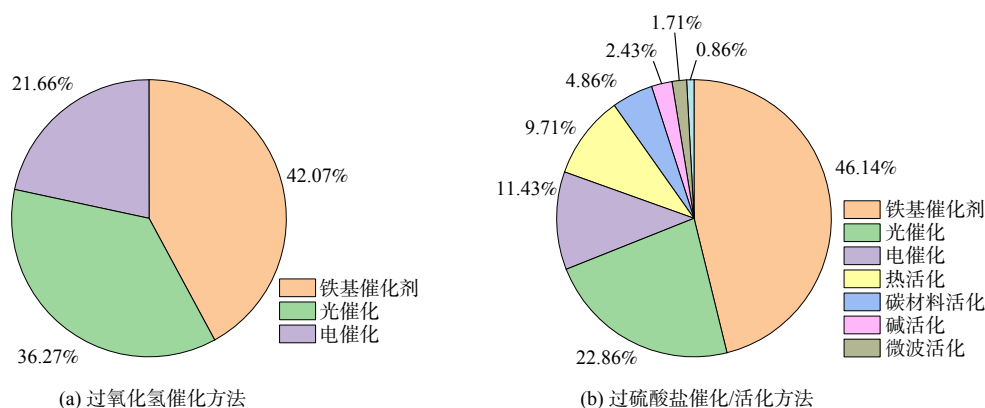


图 7 过氧化氢和过硫酸盐常用催化/活化方法

Fig. 7 Common catalytic/activated methods for hydrogen peroxide and persulfate

和电催化。此外，过硫酸盐活化方法还包括热活化、碱活化、微波活化和超声波活化等，碳及其改性材料活化过硫酸盐近期也被广泛关注。虽然光催化与电催化均是高效且环保的催化方法，但在实际使用中，光催化受紫外光穿透能力限制，电催化则可能引起土壤酸化、氧化副产物累积等问题。铁基催化剂效率高、易获得、成本低且铁离子对环境危害小，是研究最多的催化材料。早期铁基催化剂的研究主要集中在铁离子和含铁化合物；为提高反应活性，近年来纳米零价铁被用作催化剂，并在此基础上开发了杂原子掺杂、碳材料负载、双金属修饰等多种新型铁基催化材料^[42]。研究表明，碳材料(生物炭、活性炭和石墨烯等)自身即可实现过硫酸盐高效活化，其具有绿色环保、多孔结构、比表面积大以及导电性好等优点，逐渐成为研究热点，具有较大的应用潜力^[43]。

3.4 化学氧化联用技术

化学氧化技术已广泛应用于国内外污染场地修复。然而，实际场地污染比较复杂，单一的化学氧化修复技术往往不能达到修复效果，为此，需开发联合修复技术以高效去除污染物。统计分析 1990—2022 年文献中涉及的化学氧化联用技术可知，化学氧化修复技术可与生物修复(696 次)、淋洗(172 次)、热修复(125 次)、电动修复(100 次)和抽提(76 次)等技术联用。

生物修复是与化学氧化联用最多的技术。化学氧化可以影响微生物丰度和多样性，通过提供电子受体、改变氧化还原电位和增加底物可利用性等途径增强生物降解效率^[44-46]。化学氧化修复技术与淋洗技术联用，一方面，表面活性剂增溶作用可有效增加溶液中污染物浓度，使污染物与氧化剂更容易接触；另一方面，表面活性剂可使低溶解性有机污染物更易被氧化剂利用^[47-48]。热修复技术与化学氧化修复技术联用可增强氧化剂活性，促进氧化反应进行；高温促进污染物解吸，有利于污染物和氧化剂接触，加速污染物降解。此外，在环境温度下表现出抗氧化性的一些污染物在高温下也更容易被氧化剂降解^[49]。考虑到氧化剂在低渗透粘土中迁移性较差，化学氧化修复技术与电动修复技术结合，可有效促进氧化剂迁移，进而提高污染物去除效果^[50-52]。化学氧化修复技术通常可用于处理抽提技术抽出的污染气体或液体，在抽提过程中添加氧化剂也可有效去除污染物，且抽提过程有利于污染物扩散。化学氧化联合其他修复技术降解污染物应用情况见表 4。

3.5 研究重点与趋势

作为近年来的研究热点，化学氧化修复技术在污染场地中得到快速应用和发展。基于场地化学氧化修复技术领域相关文献计量学分析结果，该领域未来发研究重点与趋势如下。

1) 新型氧化剂及其缓释材料。场地修复中常用的氧化剂稳定性差、反应速率过快(导致自身淬灭)或与天然有机质反应，导致其利用率较低^[59]。为此，可使用新型氧化剂，例如过碳酸钠、过氧化钙等碱土金属过氧化物和高铁酸盐等，还可开发控制反应活性物质释放、减少氧化剂非选择性消耗的缓释型氧化剂^[60]。缓释型氧化剂主要由氧化剂(如高锰酸盐、过硫酸盐和碱土金属过氧化物等)和惰性基质(如水泥、石蜡、聚合树脂、海藻酸盐和二氧化硅等)组成。研发新型氧化剂及其缓释材料，优化载体材料选择与制备，并研究其在污染场地土壤和地下水中释放和迁移。

2) 优化催化/活化材料。催化/活化方法影响活性物质的种类和产量，进而影响修复效果。碱活化剂(如

表 4 化学氧化联合其他修复技术降解污染物应用情况

Table 4 Application of chemical oxidation coupled with other remediation techniques for pollutants degradation

联用技术	污染物及浓度	降解条件	去除效果	来源
化学氧化+ 生物修复	苯并[a]芘, [BaP]=0.7 mg·kg ⁻¹	500 g土壤, 含水率20%, 10~40 mmol·L ⁻¹ Na ₂ S ₂ O ₈ 或KMnO ₄ , 25 °C, 60 d	20 mmol·L ⁻¹ Na ₂ S ₂ O ₈ : 98%; 10 mmol·L ⁻¹ KMnO ₄ : 84%; 显著促进微生物群落的活力	文献[53]
化学氧化+ 淋洗	菲、荧蒽、芘, 浓度均为100 mg·kg ⁻¹	①十二烷基硫酸钠淋洗20 g土壤48 h; ②含nZVI或SiO ₂ /nZVI的50 mmol·L ⁻¹ 过硫酸盐溶液处理淋洗废液, 25 °C, 30 min	nZVI: 84%、89%、91%; SiO ₂ /nZVI: 75%、85%、87%	文献[54]
化学氧化+ 热修复	多环芳烃, [PAHs]=101.6 mg·kg ⁻¹	125 g土壤, 0~2.5 mmol·g ⁻¹ Na ₂ S ₂ O ₈ , 电强 8 v·cm ⁻¹ , 6 g 0.1% NaCl电解质溶液, 90±10 °C, 240 min	电阻加热 (ERH): 36%; ERH+2.5 mmol·g ⁻¹ Na ₂ S ₂ O ₈ : 79%	文献[55]
化学氧化+ 电动修复	石油烃, [TPH]=10 000 mg·kg ⁻¹	3 kg土壤, Fe ₃ O ₄ (阳极) 和石墨 (阴极), 电压1.0 V·cm ⁻¹ , 15 d, 阳极电解液为10% H ₂ O ₂ +0.1 mol·L ⁻¹ 柠檬酸, 阴极电解液为 0.1 mol·L ⁻¹ 柠檬酸	89%	文献[56]
化学氧化+	挥发性有机污染物, 包括N-亚硝基 二甲胺、三氯乙烯和二氯乙烷	氯气/紫外光 (Cl ₂ /UV) 化学氧化工艺 过氧化氢/紫外光 (H ₂ O ₂ /UV) 化学氧化工艺	两种污染物的去除率均接近 100%, 且Cl ₂ /UV工艺成本更低	文献[57]
化学氧化+ 抽提	重质非水相液体, 包括氯乙烯、二 氯乙烷、三氯乙烷和三氯乙烯	①抽提, 1~180 d ②抽提+化学氧化 (1.5% Na ₂ S ₂ O ₈ 和0.03% NaOH), 180~228 d ③监测污染物及SO ₄ ²⁻ 浓度, 连续监测90 d	经抽提+化学氧化处理后, 地下 水中氯代烃浓度均降低至目标 浓度以下	文献[58]

氢氧化钠和氧化钙等) 在场地中应用比较成熟, 但需要调节 pH 至 10.0 以上, 对环境影响较大^[61]。相较而言, 以纳米零价铁为基础的新型铁基材料高效、无毒、经济成本低且不会引入二次污染, 是比较理想的催化/活化材料^[62]。优化催化/活化材料设计思路, 定向调控产生氧化性物质类型, 增强对特定污染物的选择性, 进而提高催化/活化氧化剂效率, 并探究其在土壤和地下水中迁移、活性物质产生机制、与污染物作用机理及污染物降解过程。

3) 实际场地修复技术选择与联用。实际污染场地污染物类型和分布较为复杂, 进行污染治理和风险控制时, 需全面了解场地污染情况, 综合考虑场地污染特征、水文地质特征及后续用途, 筛选适合的修复方法。针对场地不同污染物类型, 当单一化学氧化修复技术达不到修复效果时, 可选择化学氧化与生物、淋洗、热、电动和抽提等联用修复技术, 发挥化学氧化技术和耦合技术的“协同作用”, 强化污染物快速降解和高效分离, 增强氧化剂定向迁移和稳定传输, 提高污染物修复效果。

4) 生态环境风险及评价方法。化学氧化修复中外加药剂可能会引起土壤及地下水理化性质 (包括 pH、矿物组成和有机质含量等) 和微生物群落结构变化, 进而影响修复后场地再利用^[63-64]。残余氧化剂和氧化降解副产物可能对混凝土、金属地基等工程基础产生潜在腐蚀风险^[65]。此外, 不完全氧化可能导致毒性中间产物的产生和积累, 且氧化剂会改变部分元素 (砷、锑和铬等) 的价态、赋存形态和迁移性, 具有潜在的环境风险^[66]。因此, 需建立化学氧化修复技术全过程评价体系, 完善修复后场地环境监测和生态风险评价, 探寻修复效果和环境风险之间的平衡。

4 结论

1) 1990—2022 年场地化学氧化修复领域文献的发文量呈逐年增长趋势。从发文国家、机构和作者可以看出, 中国对该领域较为重视且有较多成果产出, 中国是发文量最多的国家, 占总发文量的 37.16%; 中国科学院的发文量与被引频次均位居榜首; 在发文量排名前 10 的作者中, 中国学者占据 7 席。中国注重国际交流合作, 与美国、澳大利亚等国家均有较多合作。

2) 化学氧化修复技术是土壤和地下水可持续修复推荐的绿色修复技术, 主要用于修复场地中以多环芳烃和卤代烃为代表的有机污染物。过氧化氢和过硫酸盐是常用氧化剂, 铁基材料是目前研究最多的催化/活化材

料, 化学氧化可与多种修复技术联用以提高污染物去除效果。

3) 虽然我国在场地化学氧化修复技术领域已发表较多文章, 但工程应用相对较少。针对我国场地污染防治的重大科技需求与战略任务, 需研发创新场地氧化修复材料(包括氧化剂和催化剂), 突破高效性与长效性材料制备的关键瓶颈技术, 开发药剂原位注入技术和装备。基于分级分类原则, 针对场地用途及污染特征, 选择适宜修复技术, 并发展多技术、多工艺优化组合的协同化学氧化修复技术体系。同时, 也需关注修复后场地的环境监测和生态风险评价, 保障场地再开发安全利用。

参考文献

- [1] 骆永明. 中国污染场地修复的研究进展、问题与展望[J]. *环境监测管理与技术*, 2011, 23(3): 1-6.
- [2] 姜林, 梁亮, 钟茂生, 等. 复杂污染场地的风险管理挑战及应对[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(2): 458-467.
- [3] ZHAO C, DONG Y, FENG Y P, et al. Thermal desorption for remediation of contaminated soil: a review[J]. *Chemosphere*, 2019, 221: 841-855.
- [4] GAVRILESCU M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation[J]. *Engineering in Life Sciences*, 2005, 5(6): 497-526.
- [5] LI H, HAN Z T, QIAN Y, et al. In situ persulfate oxidation of 1, 2, 3-trichloropropane in groundwater of north China plain[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(15): 2752.
- [6] 李倩, 杨璐, 姜越, 等. 农药生产场地污染土壤的化学氧化修复技术研究进展[J]. *生态与农村环境学报*, 2021, 37(1): 19-29.
- [7] LI G Q, LIU Y B, HUANG W, et al. Simultaneous remediation of arsenic and organic chemicals contaminated soil and groundwater using chemical oxidation and precipitation/stabilization: a case study[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 30(36): 86478-86483.
- [8] 李影辉. 美国有机污染场地化学氧化修复案例分析[J]. *环境工程*, 2016, 34(S1): 965-969.
- [9] 邢绍文, 李云, 吴劲松. 上海市某污染场地土壤异位化学氧化修复方案设计[J]. *环境污染与防治*, 2022, 44(3): 381-385.
- [10] US Environmental Protection Agency. Superfund remedy report (16th edition) fact sheet[R]. Washington DC: Office of Health and Environmental Assessment, 2020.
- [11] 郑苇, 高波, 闵海华, 等. 我国污染场地修复技术应用现状与发展研究[J]. *环境卫生工程*, 2019, 27(3): 6-8.
- [12] 严康, 楼骏, 汪海珍, 等. 污染场地研究现状与发展趋势: 基于知识图谱的分析[J]. *土壤学报*, 2021, 58(5): 1234-1245.
- [13] USMAN M, HO Y S. A bibliometric study of the Fenton oxidation for soil and water remediation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 270: 110886.
- [14] ZHOU Z, LIU X T, SUN K, et al. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 836-851.
- [15] CHENG M, ZENG G M, HUANG D L, et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 582-598.
- [16] ZHOU L, ZHENG W, JI Y F, et al. Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic (III) and diuron in aquatic system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 263: 422-430.
- [17] 吴志远, 张丽娜, 夏天翔, 等. 基于土壤重金属及 PAHs 来源的人体健康风险定量评价: 以北京某工业污染场地为例[J]. *环境科学*, 2020, 41(9): 4180-4196.
- [18] GAN S, LAU E V, NG H K. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(2/3): 532-549.
- [19] 梁增强, 杨菁, 毛安琪. 典型行业污染场地重点关注污染物浅析[J]. *广东化工*, 2018, 45(14): 201-202.
- [20] FANG Y, QIAN B Y, YANG Y, et al. Purification of high-arsenic groundwater by magnetic bimetallic MOFs coupled with PMS: balance of catalysis and adsorption and promotion mechanism of PMS[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134417.
- [21] 赵丹, 廖晓勇, 阎秀兰, 等. 不同化学氧化剂对焦化污染场地多环芳烃的修复效果[J]. *环境科学*, 2011, 32(3): 857-863.
- [22] VICENTE F, ROSAS J M, SANTOS A, et al. Improvement soil remediation by using stabilizers and chelating agents in a Fenton-like process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172(2/3): 689-697.
- [23] XUE X F, HANNA K, DESPAS C, et al. Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H₂O₂ system at neutral pH[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 311(1/2): 29-35.
- [24] HE J, YANG X F, MEN B, et al. EDTA enhanced heterogeneous Fenton oxidation of dimethyl phthalate catalyzed by Fe₃O₄: kinetics and interface mechanism[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 408: 179-188.
- [25] BRILLAS E. Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and their combined treatments for the removal of insecticides from waters and soils. a review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 284: 120290.
- [26] GHARAEI A, KHOSRAVI-NIKOU M R, ANVARIPOUR B. Hydrocarbon contaminated soil remediation: a comparison between Fenton, sono-Fenton, photo-Fenton and sono-photo-Fenton processes[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 79: 181-193.
- [27] WU Y Q, SONG K. Effect of thermal activated peroxydisulfate pretreatment on short-chain fatty acids production from waste activated sludge anaerobic fermentation[J]. *Bioresour Technol*, 2019, 292: 121977.
- [28] SANTOS A, FERNANDEZ J, RODRIGUEZ S, et al. Abatement of chlorinated compounds in groundwater contaminated by HCH wastes using ISCO with alkali activated persulfate[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 1070-1077.
- [29] LUO T, WAN J, MA Y, et al. Sulfamethoxazole degradation by an Fe (II) -activated persulfate process: insight into the reactive sites, product identification and degradation pathways[J]. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 2019, 21(9): 1560-1569.
- [30] LIU J, ZHONG S, SONG Y, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated persulfate oxidation[J]. *Journal of Electroanalytical*

- Chemistry, 2018, 809: 74-79.
- [31] CHEN T S, MA J S, ZHANG Q X, et al. Degradation of propranolol by UV-activated persulfate oxidation: reaction kinetics, mechanisms, reactive sites, transformation pathways and gaussian calculation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 690: 878-890.
- [32] SRA K S, THOMSON N R, BARKER J F. Persistence of persulfate in uncontaminated aquifer materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(8): 3098-3104.
- [33] O'MAHONY M M, DOSBON A D W, BARNES J D, et al. The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(2): 307-314.
- [34] Zhang H, Ji L, Wu F, et al. In situ ozonation of anthracene in unsaturated porous media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 120(1/2/3): 143-148.
- [35] GOI A, VIISIMAA M, TRAPIDO M, et al. Polychlorinated biphenyls-containing electrical insulating oil contaminated soil treatment with calcium and magnesium peroxides[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(8): 1196-1201.
- [36] ZHANG T, LIU Y Y, ZHONG S, et al. AOPs-based remediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soils: efficiency, influencing factors and environmental impacts[J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125726.
- [37] WEI K H, MA J, XI B D, et al. Recent progress on in-situ chemical oxidation for the remediation of petroleum contaminated soil and groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 432: 128738.
- [38] CAO Y X, YUAN X Z, ZHAO Y L, et al. In-situ soil remediation via heterogeneous iron-based catalysts activated persulfate process: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133833.
- [39] 可欣, 周燕, 张飞杰, 等. 污染场地修复药剂安全利用问题及对策[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(6): 1473-1481.
- [40] WANG Z X, SONG J H, YUAN W Y, et al. Quantitative monitoring and potential mechanism of the secondary corrosion risk of PAH-contaminated soil remediated by persulfate oxidation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 325: 116407.
- [41] ZHAO D, LIAO X Y, YAN X L, et al. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 254/255: 228-235.
- [42] WANG B, DENG C X, MA W, et al. Modified nanoscale zero-valent iron in persulfate activation for organic pollution remediation: a review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(26): 34229-34247.
- [43] Wang J L, Wang S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502-1517.
- [44] SUTTON N B, GROTEHUIS T, RIJNAARTS H H M. Impact of organic carbon and nutrients mobilized during chemical oxidation on subsequent bioremediation of a diesel-contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2014, 97: 64-70.
- [45] SUTTON N B, LANGENHOFF A A M, LASSO D H, et al. Recovery of microbial diversity and activity during bioremediation following chemical oxidation of diesel contaminated soils[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2014, 98(6): 2751-2764.
- [46] CAJAL-MARINOSA P, REICH O, MOBES A, et al. Treatment of composted soils contaminated with petroleum hydrocarbons using chemical oxidation followed by enhanced aerobic bioremediation[J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2012, 15(1): 217-223.
- [47] LI Z H. Surfactant-enhanced oxidation of trichloroethylene by permanganate-proof concept[J]. *Chemosphere*, 2004, 54(3): 419-423.
- [48] DUGAN P J, SIEGRIST R L, CRIMI M L. Coupling surfactants/cosolvents with oxidants for enhanced DNAPL removal: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 20(3): 27-49.
- [49] JEFFERS P M, WARD L M, WOYTOWITZ L M, et al. Homogeneous hydrolysis rate constants for selected chlorinated methanes, ethanes, ethenes, and propanes[J]. *Environmental Science & Technology*, 1989, 23(8): 965-969.
- [50] NG Y S, SEN GUPTA B, HASHIM M A. Stability and performance enhancements of electrokinetic-Fenton soil remediation[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2014, 13(3): 251-263.
- [51] YUKSELEN-AKSOY Y, REDDY K R. Electrokinetic delivery and activation of persulfate for oxidation of PCBs in clayey soils[J]. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 2013, 139(1): 175-184.
- [52] HEAD N A, GERHARD J I, INGLIS A M, et al. Field test of electrokinetically-delivered thermally activated persulfate for remediation of chlorinated solvents in clay[J]. *Water Research*, 2020, 183: 116061.
- [53] XU S, WANG W, ZHU L Z. Enhanced microbial degradation of benzo [a] pyrene by chemical oxidation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 653: 1293-1300.
- [54] QIU Y H, XU M L, SUN Z Q, et al. Remediation of PAH contaminated soil by combining surfactant enhanced soil washing and iron-activated persulfate oxidation process[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(3): 441.
- [55] HAN Z Y, LI S H, YUE Y, et al. Enhancing remediation of PAH-contaminated soil through coupling electrical resistance heating using $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [J]. *Environmental Research*, 2021, 198: 110457.
- [56] PAIXAO I C, LOPEX-VIZCAINO R, SOLANO A M S, et al. Electrokinetic-Fenton for the remediation low hydraulic conductivity soil contaminated with petroleum[J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 126029.
- [57] BOAL A K, RHODES C, GARCIA S. Pump-and-treat groundwater remediation using chlorine/ultraviolet advanced oxidation processes[J]. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 2015, 35(2): 93-100.
- [58] XIE T, DANG Z, ZHANG J, et al. Decontamination of dense nonaqueous-phase liquids in groundwater using pump-and-treat and in situ chemical oxidation processes: a field test[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(7): 4237-4246.
- [59] 蒲生彦, 唐菁, 侯国庆, 等. 缓释型化学氧化剂在地下水 DNAPLs 污染修复中的应用研究进展[J]. *环境化学*, 2020, 39(3): 791-799.
- [60] Yuan B L, Chen Y M, Fu M L, et al. Degradation efficiencies and mechanisms of trichloroethylene (TCE) by controlled-release permanganate (CRP) oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 192(2): 276-283.
- [61] 李传维, 迟克宇, 杨乐巍, 等. 碱活化过硫酸盐在某氯代烃污染场地地下水修复中的应用[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(6): 1916-1926.
- [62] DESALEGN B, MEGHARAJ M, CHEN Z L, et al. Green mango peel-nanozerovalent iron activated persulfate oxidation of petroleum hydrocarbons in oil sludge contaminated soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 11: 142-152.

- [63] HONG Y M, YUE X P, ZHANG Y P, et al. Effect of activated persulfate on the properties of contaminated soil and degradation behavior of PAHs[J]. *Environmental Engineering Research*, 2023, 28(3): 220075.
- [64] CHEN K F, CHANG Y C, CHIOU W T. Remediation of diesel-contaminated soil using in situ chemical oxidation (ISCO) and the effects of common oxidants on the indigenous microbial community: a comparison study[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2016, 91(6): 1877-1888.
- [65] 王珍霞, 宋久浩, 苑文仪, 等. 我国污染场地化学氧化修复技术应用特征及再利用潜在腐蚀风险分析[J]. *环境科学研究*, 2022, 35(5): 1140-1149.
- [66] YAP C L, GAN S Y, NG H K. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(11): 1414-1430.

(责任编辑: 金曙光)

Research focus and future trends of chemical oxidation technology for site remediation based on bibliometric analysis

YAN Zichen¹, YU Haibo¹, TANG Wei¹, SUN Yuyuan², YANG Zongshuai¹, QIAN Linbo¹, YAN Jingchun^{1,*}, SONG Jing¹

1. CAS Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China

*Corresponding author, E-mail: jcyan@issas.ac.cn

Abstract Chemical oxidation is a green and low-carbon remediation technology that has wide application prospects in the field of contaminated site remediation, mainly due to its high efficiency, short remediation time and low cost. In order to systematically sort out the knowledge structure and research thread of chemical oxidation, and to explore the hotspots and trends of the research, the bibliometric method was used to visualize and analyze the number of published articles, institutions and keywords in the core database of Web of Science from 1990 to 2022 by using VOSviewer and CiteSpace knowledge map analysis tool. The results showed that the number of annual publications was increasing worldwide. The country with the highest total number of publications was China, followed by USA. The number of annual publications of China ranked the first since 2010. The Chinese Academy of Sciences topped the list in terms of the number of publications and the frequency of citations. Based on keyword analysis, pollutants suitable for chemical oxidation remediation technology, oxidants species, catalytic/activation methods and combined chemical oxidation remediation technology were summarized. The research hotspots focused on development of catalytic/activation method, investigation of pollutant degradation mechanism, and application in soil and groundwater remediation. Meanwhile, future research is expected to concentrate on the development of novel oxidant species and targeted activation/catalytic methods, the investigation of mechanism of materials migration and diffusion and reactive oxidizing substances generation, construction of synergistic chemical oxidation remediation technology system and promotion of engineering application. In addition, establishment of risk monitoring and evaluation system for the entire chemical oxidation remediation process also deserves attention.

Keywords contaminated sites; soil and groundwater; chemical oxidation; remediation; bibliometric analysis