

孙乐,张锋华,杨卫民. 微纳米气泡形成羟基自由基的研究进展[J]. 净水技术,2021,40(2):37-41.

SUN L, ZHANG F H, YANG W M. Research progress of hydroxyl radicals formed by micro-nanobubble[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(2):37-41.



扫我试试?

## 微纳米气泡形成羟基自由基的研究进展

孙乐,张锋华\*,杨卫民

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

**摘要** 从微纳米气泡溶液中是否可以产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 的鉴别方法、 $\cdot\text{OH}$ 的生成机理以及强化 $\cdot\text{OH}$ 的生成等几个方面论述了微纳米气泡溶液中生成 $\cdot\text{OH}$ 的研究进展。电子自旋共振技术和荧光分光光度法作为检测 $\cdot\text{OH}$ 的2种技术,均存在一定的误导性,对于荧光分光光度法,最重要的就是排除 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的干扰。此外,目前要获得含有高浓度 $\cdot\text{OH}$ 的微纳米气泡溶液,使用氧气气源是前提,且可通过超声空化或使用铜作为催化剂等进一步增强 $\cdot\text{OH}$ 的生成。虽然机理问题尚未明确,但微纳米气泡技术已在农业、养殖业和废水处理等领域有了广泛的应用,并展现出良好的应用前景。

**关键词** 微纳米气泡 羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ) 荧光分光光度法 电子自旋共振技术

**中图分类号:** X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2021)02-0037-05

**DOI:** DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2021.02.004

## Research Progress of Hydroxyl Radicals Formed by Micro-Nanobubble

SUN Le, ZHANG Fenghua\*, YANG Weimin

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract** Research progress on the formation of  $\cdot\text{OH}$  in micro-nanobubble solution is reviewed from the aspects of the identification of  $\cdot\text{OH}$ , the detection technology of  $\cdot\text{OH}$ , the formation mechanism of  $\cdot\text{OH}$  and the enhancement of  $\cdot\text{OH}$ . Both electron paramagnetic resonance and fluorescent spectrophotometer can be misleading in detecting  $\cdot\text{OH}$ , and the most important thing for fluorescent spectrophotometer is to eliminate the interference of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . In addition, oxygen source is a prerequisite for obtaining micro-nanobubble solution containing high concentration of  $\cdot\text{OH}$ , and  $\cdot\text{OH}$  can be furtherly enhanced by ultrasonic cavitation or the use of copper as catalyst. Although the mechanism is not clear, micro-nanobubble technology has been widely used in agriculture, aquaculture and wastewater treatment, and shown a good application prospect.

**Keywords** micro-nanobubble hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) fluorescent spectrophotometer electron paramagnetic resonance

微纳米气泡是直径 $<100\ \mu\text{m}$ 的气泡的总称。微纳米气泡拥有很多传统大气泡没有的特性,包括比表面积大、气液界面 Zeta 电位高、能增加溶液中的气体含量以及气泡破裂后会产生大量自由基等。这些特性使微纳米气泡技术得到了广泛的应用。

微纳米气泡的氧化作用已被广泛应用于水处理

领域,如受到污染的地下水的生物修复。然而,微纳米气泡在没有动态刺激(如超声或水力空化)的情况下是否会产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )这一谜题持续了十几年。尽管研究人员通过试验和模拟等手段进行深入研究,甚至采用不同的试验条件,但仍未达成共识。一部分研究者认为微纳米气泡溶液中形成了 $\cdot\text{OH}$ <sup>[1-3]</sup>,而另一些研究者则认为是 $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[4-5]</sup>。因此,对于微纳米气泡中 $\cdot\text{OH}$ 的产生机理更是各抒己见。本文基于上述问题,从能否产生 $\cdot\text{OH}$ 、如何鉴别 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 的生成理论和如何增强 $\cdot\text{OH}$ 的生成等几个方面展开论述。

[收稿日期] 2020-09-14

[作者简介] 孙乐(1997—),男,硕士,研究方向为体相纳米气泡的稳定机理,E-mail:1762293020@qq.com。

[通信作者] 张锋华(1982—),男,讲师,研究方向为流体力学与机械,E-mail:zhangfenghua@mail.buct.edu.cn。

虽然尚未搞清微纳米气泡溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的生成机理,但是现有研究表明, $\cdot\text{OH}$ 可以产生生物效应,包括促进植物、鱼类的生长。此外,微纳米气泡溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 可以对难降解有机物进行降解,实现废水的处理。因此,目前微纳米气泡技术已在农业、养殖业和废水处理等领域展现出良好的应用效果。

## 1 微纳米气泡是否会形成 $\cdot\text{OH}$

一些研究人员在微纳米气泡溶液中检测到了 $\cdot\text{OH}$ <sup>[1-2,6]</sup>,而另一些研究人员在微纳米气泡溶液中未检测到 $\cdot\text{OH}$ <sup>[7]</sup>。由于试验条件不尽相同、检测技术的非针对性,且证据不够直观,研究结论不能得到充分信服。

Takahashi等<sup>[1]</sup>在泵停止工作后,在含有空气微纳米气泡的液态水中采用电子自旋共振的方法检测到了 $\cdot\text{OH}$ ,表明在没有动态刺激的情况下微纳米气泡(直径 $<50\ \mu\text{m}$ )的破裂会产生 $\cdot\text{OH}$ ;通过微纳米气泡溶液对苯酚的分解试验,进一步证明了 $\cdot\text{OH}$ 的存在。Liu等<sup>[8]</sup>通过APF荧光探针检测到氧气微纳米气泡溶液以及空气和氮气混合气体形成的微纳米气泡溶液会持续生成少量的活性氧自由基;之后,Liu等<sup>[2]</sup>又根据各种活性氧对荧光的响应强度不同,证明了氧气微纳米气泡溶液中生成的活性氧自由基为 $\cdot\text{OH}$ 。此外,Yasui等<sup>[9]</sup>对氧气纳米气泡的溶解进行了数值模拟,表明在没有动态刺激的情况下,约溶解 $10^7$ 个氧气纳米气泡才会产生数个 $\cdot\text{OH}$ 分子,比报道的 $\cdot\text{OH}$ 浓度<sup>[2]</sup>低13个数量级。

然而,Tada等<sup>[7]</sup>比较了纯水和空气微纳米气泡溶液的电子自旋共振(ESR)谱图,鉴于两者谱图几乎无差异,认为在生成的微纳米气泡溶液中不存在 $\cdot\text{OH}$ ,这与Takahashi等<sup>[1]</sup>的研究相矛盾,又让人对微纳米气泡可以自发产生 $\cdot\text{OH}$ 产生了深深的怀疑。之所以产生这样的结果,可能与微纳米气泡溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的浓度有关,当浓度过低时,几乎与纯水的谱图相同,从而误认为没有产生 $\cdot\text{OH}$ 。

## 2 如何鉴别 $\cdot\text{OH}$

目前,对于 $\cdot\text{OH}$ 的检测主要有2种方法。一种是采用电子自旋共振光谱法,以5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作为自旋捕获试剂<sup>[1]</sup>。该方法可以理解为DMPO与带单电子的自由基发生加成反应,生成DMPO-R,从而导致ESR信号发生变化,根据生成的光谱图就可以获得自由基的相关

信息。另一种是荧光分光光度法,需要使用灵敏的荧光探针APF<sup>[2]</sup>。该方法可以理解为本身不带荧光的物质发生反应后产生荧光,由于不同的物质荧光光谱各不相同,将获得的荧光光谱图与标准物质的光谱图进行比较,就可以获得该物质的信息。此外,可以根据荧光强度判断该物质的浓度。

许多研究人员已把电子自旋共振光谱技术用于研究 $\cdot\text{OH}$ <sup>[1,7]</sup>。此外,在臭氧、强酸、铜等动态刺激条件下,电子自旋共振(ESR)也已被广泛应用于检测微纳米气泡溶液中自由基的产生情况<sup>[10-12]</sup>。

Masuda等<sup>[13]</sup>采用荧光探针法研究了超声频率对微纳米气泡溶液形成 $\cdot\text{OH}$ 的增强和抑制机理。Wang等<sup>[14]</sup>采用荧光探针法研究了不同气体种类生产的微纳米气泡溶液的荧光强度,得出氧气分子的分解是生成 $\cdot\text{OH}$ 的关键。Liu等<sup>[2]</sup>采用荧光分光光度法,根据各种活性氧的氧化能力不同,以及各种活性氧自由基对荧光的响应强度不同,研究氧气纳米气泡溶液中荧光强度随活性氧自由基浓度的改变规律,认为生成的活性氧自由基为 $\cdot\text{OH}$ 。荧光分光光度法对自由基的定性和定量测量使其得到了广泛的应用<sup>[15]</sup>。

然而,电子自旋共振光谱法有一定的缺陷,会对测试结果产生误导。正常的情况是DMPO与带电子的自由基 $\text{R}\cdot$ 发生反应,该自由基直接加成到相邻的碳上,进而形成DMPO-R。然而,DMPO可能会在某种条件下丢失电子,自身形成自由基,之后再反向自旋捕获阴离子形成DMPO-R;此外,R阴离子也可能强行破坏DMPO中与氮相邻的C-N键,变成羟胺类物质,随后失去电子,形成DMPO-R。这2种情况均不能说明R自由基的产生,因此可能会产生一定的误导性。虽然这2种情况发生的概率较低,但它是确实存在的。因此,最好对DMPO进行同位素标记试验以排除氰化物对试验结果的干扰<sup>[16]</sup>。相比较来说,荧光分光光度法更适合用于 $\cdot\text{OH}$ 的检测。

Yasui等<sup>[9]</sup>认为可能是在水动力空化过程中形成了 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,而不是微纳米气泡破裂形成了 $\cdot\text{OH}$ 。Al-heshibri等<sup>[17]</sup>对空气纳米气泡进行模拟,模拟结果显示半径为100 nm的气泡完全溶解只需要75.36  $\mu\text{s}$ ,在气泡溶解的最后时刻,气泡内部的温度和压力分别为3 000 K和5 GPa<sup>[18]</sup>。然而,在气泡溶解的最后时刻,气液界面的液体温度只有85  $^\circ\text{C}$ ,这样的温度不足以使水分子发生热解离进而产生 $\cdot\text{OH}$ ,

否定了空气纳米气泡破裂会产生·OH的结论。由此认为,可能是在生产纳米气泡的过程中产生了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,进而被当做·OH。Lee等<sup>[19]</sup>的研究表明,直径为1~20 μm的水滴会自发产生H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,且推测是2个·OH合成了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,因此,或许微纳米气泡溶液中·OH和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>两者均存在。可是,对于电子自旋共振光谱法和荧光分光光度法这2种方法,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与·OH具有相同的信号,此外H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的寿命远远长于·OH。因此,想要使用荧光分光光度法检测·OH,首先要排除H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的干扰。

### 3 ·OH的产生机理

根据Young-Laplace方程,微纳米气泡内外的压力差会导致气泡逐渐收缩,内部压力增大,在气泡破裂的最后阶段会形成一个高压点。此外,如果气泡收缩的速度大于声速,则该过程为绝热压缩,气泡内部的温度会急剧上升。在这个高压高温条件下,气液界面上发生了热分解,产生了·OH(图1)。Takahashi等<sup>[1]</sup>认为,当电解质离子的运动速度低于气泡的收缩速度时,最终破裂阶段气泡的气水界面上的离子浓度显著增加,进而增强了Zeta电位,有足够的能量来分解氧分子,界面周围的高化学势为·OH的生成提供了条件<sup>[10]</sup>(图2)。Wang等<sup>[14]</sup>研究了不同气体种类生产的微纳米气泡溶液的·OH浓度,采用低频超声加快微纳米气泡的破裂,得出氧气分子的分解是生成·OH的关键,认为·OH是由质子和氧气分解产生的氧自由基反应生成(图3)。

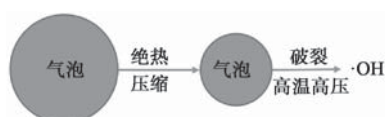


图1 气泡的绝热压缩产生了·OH

Fig. 1 ·OH Produced by Adiabatic Compression of Bubble

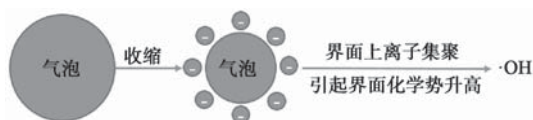


图2 气泡收缩引起界面化学势升高,为·OH的生成提供了条件

Fig. 2 ·OH Formation Conditions Produced by Chemical Potential of Interface Increases due to Bubble Contraction

上述3个理论均认为,水或氧气在极端条件下的分解产生了·OH,或许只有揭示了·OH中氧元素

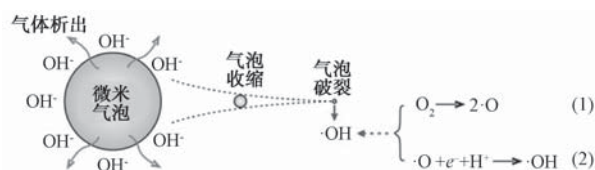


图3 质子和氧自由基反应生成·OH<sup>[14]</sup>

Fig. 3 ·OH Formation with the Reaction of Protons and Oxygen Radicals<sup>[14]</sup>

和氢元素的来源,才能更好地研究·OH的形成机理。

此外,研究者认为,·OH的形成是由空化行为引起的。如果微纳米气泡中的自由基是由空化行为引起的,那么·H和·OH浓度改变的趋势应一致。然而,Kohno等<sup>[3]</sup>研究了氩气和氮气微纳米气泡溶液的自由基浓度,发现随着溶液温度的升高,·OH的浓度升高,而·H的浓度下降;该研究表明,自由基的形成与空化行为无关。

目前,对于微纳米气泡溶液中自由基的形成机理无法达成统一的共识。只有精确的检测结果才能让理论经得起考验。要想搞清微纳米气泡溶液中·OH的形成机理,合理且严谨的检测技术和方法有待进一步探索。

### 4 如何进一步增强·OH的产生

要想进一步强化微纳米气泡溶液中·OH的产生,首先应了解哪些因素会影响微纳米气泡溶液中·OH的浓度。现有研究从微纳米气泡的粒度、气体种类和温度等方面探讨了对微纳米气泡溶液中·OH生成的影响。此外,还研究了外在刺激对·OH生成的影响。

Yu等<sup>[4]</sup>采用钛微孔过滤器,研究了微纳米气泡尺寸对活性氧浓度的影响。该影响可以归为2个因素,一是气泡的稳定性;二是气泡表面的电荷密度。在一定的尺寸范围下,气泡直径越大,气泡越容易破裂,会促进活性氧的形成;当气泡的尺寸进一步增大时,气泡表面的电荷密度显著下降,不会再形成活性氧。

此外,气体类型也会影响·OH的产生。例如,氧气微纳米气泡比氮气微纳米气泡更有利于·OH的生成<sup>[20]</sup>。Wang等<sup>[14]</sup>研究了不同气体种类生产的微纳米气泡溶液中·OH的浓度,采用低频超声加快微纳米气泡的破裂,得出氧气分子的分解是生成·OH的关键,且O<sub>2</sub>流量越大可以促进产生更多的



·OH。然而, Kohno 等<sup>[3]</sup>的研究表明, 尽管氧气微纳米气泡溶液中·OH 的浓度最高, 但随着溶解氧浓度的增加, ·OH 的浓度反而下降。

Yu 等<sup>[4]</sup>的研究发现, 在碱性微纳米气泡溶液中, 随着温度的增加, 活性氧的浓度呈现抛物线趋势, 65 °C 时最适合活性氧的生成, 认为其主要与氧的反应活性、氧的扩散系数和溶解氧浓度有关。低于 65 °C, 氧的反应活性和氧的扩散系数占主导地位, 随着温度的升高, 氧的反应活性和氧的扩散系数提高, 有利于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的形成; 高于 65 °C, 溶解氧的浓度占主导地位, 随着温度的升高, 氧的溶解度逐渐降低, 抑制了活性氧的形成。

Tada 等<sup>[7]</sup>采用电子自旋共振的方法, 在空气微纳米气泡溶液中未发现·OH, 但之后采用低频超声波促进微纳米气泡的破裂, 在微纳米气泡溶液中发现了·OH, 浓度约为 3×10<sup>-8</sup> mol。Masuda 等<sup>[13]</sup>的研究表明, 频率为 45 kHz 的超声促进了微纳米气泡溶液中·OH 的形成, 28 kHz 和 100 kHz 的超声抑制了·OH 的形成。Masuda 等<sup>[13]</sup>认为, 45 kHz 的超声能与直径为 1 μm 左右的气泡相互作用, 进而生成新的气泡, 进一步增强超声辐照, 促进·OH 的形成。Tasaki 等<sup>[21]</sup>发现, 采用 185 nm 的紫外线照射微纳米气泡溶液, 会对微纳米气泡生成·OH 起到加速和增强的作用。Li 等<sup>[12]</sup>发现, 酸性条件下的氧气微纳米气泡溶液采用铜作催化剂, 也可以增强·OH 的生成。

微纳米气泡溶液中气泡的尺寸一般分布较宽, 没有必要刻意筛选微纳米气泡的尺寸。此外, 温度会对其他试验条件产生较大的影响, 需要考虑实际条件。根据上述研究, 采用氧气作为气源, 同时采用外在激励, 不失为一种获得含有高浓度·OH 的微纳米气泡溶液的好方法, 但是对于氧气的最佳浓度以及外在激励的强度范围有待研究人员的进一步探索。

将臭氧与微纳米气泡技术联合使用<sup>[22]</sup>, 会有意想不到的效果。Takahashi 等<sup>[23]</sup>认为, 当微纳米气泡破裂时, 吸附在界面上的 OH<sup>-</sup> 会将臭氧转化为·OH, 且在臭氧微纳米气泡溶液中, 臭氧分解产生·OH 的速度变得更快<sup>[11]</sup>。Gao 等<sup>[24]</sup>的研究发现, 采用紫外线照射臭氧微纳米气泡溶液, ·OH 的含量可以提高到 2~6 倍, 这是一种先进有效的废水处理方法。此外, 由于·OH 的氧化还原电位高于臭氧, 以及·OH 的适用范围广, 在有毒化合物的降解、水

处理<sup>[25-26]</sup>、地下污水的生物修复<sup>[25]</sup>方面具有良好的应用前景。

## 5 结论

要确定微纳米气泡溶液中确实有·OH 的生成, 荧光分光光度法是一种简便可行的方法, 但需要排除 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的干扰, 这就需要研究人员进一步深入研究。只有理解了微纳米气泡溶液中·OH 的生成机理, 才能更好地利用微纳米气泡溶液。目前, 要获得含有高浓度·OH 的微纳米气泡溶液, 使用氧气气源是前提, 且可以通过超声空化或使用铜作为催化剂等进一步增强·OH 的生成。臭氧与微纳米气泡技术的联合使用, 会产生高浓度的·OH, 可以降低 COD, 去除总氮、总磷<sup>[27-29]</sup>等(如纺织废水的处理), 在水处理方面展现出良好的应用前景。

## 参考文献

- [1] TAKAHASHI M, CHIBA K, LI P. Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007(6):1343-1347.
- [2] LIU S, OSHITA S, KAWABATA S, et al. Identification of ROS produced by nanobubbles and their positive and negative effects on vegetable seed germination [J]. *Langmuir*, 2016, 32(43): 11295-11302.
- [3] KOHNO M, MOKUDAI T, OZAWA T, et al. Free radical formation from sonolysis of water in the presence of different gases [J]. *Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition*, 2011, 49(2):96-101.
- [4] YU X, WANG Z, LV Y, et al. Effect of microbubble diameter, alkaline concentration and temperature on reactive oxygen species concentration [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2017, 92(7):1738-1745.
- [5] YASUI K, TUZIUTI T, KANEMATSU W. Mysteries of bulk nanobubbles (ultrafine bubbles), stability and radical formation [J]. *Ultrason Sonochem*, 2018, 48(6): 259-266.
- [6] MINAMIKAWA K, TAKAHASHI M, MAKINO T, et al. Irrigation with oxygen-nanobubble water can reduce methane emission and arsenic dissolution in a flooded rice paddy [J]. *Environmental Research Letters*, 2015, 10(8):1-11.
- [7] TADA K, MAEDA M, NISHIUCHI Y, et al. ESR measurement of hydroxyl radicals in micro-nanobubble water [J]. *Chemistry Letters*, 2014, 43(12):1907-1908.
- [8] LIU S, OSHITA S, MAKINO Y, et al. Oxidative capacity of nanobubbles and its effect on seed germination [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(3):1347-1353.
- [9] YASUI K, TUZIUTI T, KANEMATSU W. High temperature and pressure inside a dissolving oxygen nanobubble [J]. *Ultrason*

- Sonochem, 2019, 55(4): 308–312.
- [10] TAKAHASHI M, ISHIKAWA H, ASANO T, et al. Effect of microbubbles on ozonized water for photoresist removal[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012(23): 12578–12583.
- [11] TAKAHASHI M, KANEKO C, LI P. Formation of hydroxyl radicals by collapsing ozone microbubbles under strongly acidic conditions[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007(39): 11443–11446.
- [12] LI P, TAKAHASHI M, CHIBA K. Enhanced free-radical generation by shrinking microbubbles using a copper catalyst[J]. Chemosphere, 2009, 77(8): 1157–1160.
- [13] MASUDA N, MARUYAMA A, EGUCHI T, et al. Influence of microbubbles on free radical generation by ultrasound in aqueous solution: Dependence of ultrasound frequency[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2015(40): 12887–12893.
- [14] WANG W, FAN W, HUO M, et al. Hydroxyl radical generation and contaminant removal from water by the collapse of microbubbles under different hydrochemical conditions[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2018(3): 86–97.
- [15] JIN J, WANG R, TANG J, et al. Dynamic tracking of bulk nanobubbles from microbubbles shrinkage to collapse[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020(4): 1–9.
- [16] LEINISCH F, RANGUELOVA K, DEROSE E F, et al. Evaluation of the Forrester-Hepburn mechanism as an artifact source in ESR spin-trapping[J]. Chemical Research in Toxicology, 2017, 24(12): 2217–2226.
- [17] ALHESHIBRI M, QIAN J, JEHANNIN M, et al. A history of nanobubbles[J]. Langmuir, 2016, 32(43): 11086–11100.
- [18] YASUI K, TUZUUTI T, KANEMATSU W. Extreme conditions in a dissolving air nanobubble[J]. Physical Review E, 2016, 94(1): 1–13.
- [19] LEE J K, WALKER K L, HAN H S, et al. Spontaneous generation of hydrogen peroxide from aqueous microdroplets[J]. Proceedings of the National Academy of the United States of America, 2019(39): 19294–19298.
- [20] LI P, TAKAHASHI M, CHIBA K. Degradation of phenol by the collapse of microbubbles[J]. Chemosphere, 2009, 75(10): 1371–1375.
- [21] TASAKI T, WADA T, FUJIMOTO K, et al. Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009(2–3): 1103–1110.
- [22] FAN W, AN W G, HUO M X, et al. Solubilization and stabilization for prolonged reactivity of ozone using micro-nano bubbles and ozone-saturated solvent: A promising enhancement for ozonation[J]. Separation And Purification Technology, 2020(5): 1–8.
- [23] TAKAHASHI M, HORIBE H, MATSUURA K, et al. Effect of microbubbles on ozonized water for photoresist removal[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2015, 28(2): 293–298.
- [24] GAO Y, DUAN Y, FAN W, et al. Intensifying ozonation treatment of municipal secondary effluent using a combination of microbubbles and ultraviolet irradiation[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(21): 21915–21924.
- [25] LI H, HU L, SONG D, et al. Characteristics of micro-nano bubbles and potential application in groundwater bioremediation[J]. Water Environment Research, 2014, 86(9): 844–851.
- [26] AGARWAL A, NG W J, LIU Y. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment[J]. Chemosphere, 2011, 84(9): 1175–1180.
- [27] 魏婕, 蒋毓婷, 李军, 等. 微纳米气泡特征及其在环境治理中的应用[J]. 环境工程, 2018, 36(10): 75–79.
- [28] 王建, 胡淑恒, 卓胜君, 等. 微纳米气泡藻水分离试验研究[J]. 长江科学院院报, 2017, 34(4): 20–23.
- [29] 杨强, 沈旭, 唐伟, 等. 微纳米气泡改善杭州城市河道水生态环境的工程应用研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(9): 76–79.

(上接第 36 页)

- [122] CALLIADA F, CAMPANI R, BOTTINELLI O, et al. Ultrasound contrast agents: Basic principles[J]. European Journal of Radiology, 1998, 27(s2): 157–160.
- [123] KLIBANOV A L. Targeted delivery of gas-filled microspheres, contrast agents for ultrasound imaging[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 1999, 37(1): 139–157.
- [124] LANZA G M, WALLACE K D, FISCHER S E, et al. High-frequency ultrasonic detection of thrombi with a targeted contrast system[J]. Ultrasound in Medicine & Biology, 1997, 23(6): 863–870.
- [125] HERNOT S, KLIBANOV A L. Microbubbles in ultrasound-triggered drug and gene delivery[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2008, 60(10): 1153–1166.
- [126] LEE M, LEE E Y, LEE D, et al. Stabilization and fabrication of microbubbles: Applications for medical purposes and functional materials[J]. Soft Matter, 2015, 11(3): 2067–2079.