

氧纳米气泡改性颗粒对城市污染河流的增氧除磷效率研究

徐述^{1,2}, 王敬富^{2,3}, 杨永琼^{1,*}, 杨海全^{2,3}, 朱正杰⁴, 陈敬安^{2,3}

(1. 贵州师范大学地理与环境学院, 贵阳 550001; 2. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 百色学院, 广西 百色 533000)

摘要: 缺氧是城市污染河流水质持续恶化的关键诱因。本研究利用醇-水替换法将氧纳米气泡负载到膨润土、凹凸棒石和白云母矿物表面开发了氧纳米气泡改性矿物材料,并在室内开展了城市污染河流沉积物柱芯增氧除磷试验研究。结果表明,投加氧纳米气泡改性矿物材料使沉积物-水界面溶解氧含量快速提升,最高达 7.0 mg/L 以上,沉积物表层 1.0 cm 转变为好氧状态。与对照组相比,实验组柱芯上覆水体总磷含量降低 90% 以上。沉积物-水界面溶解氧的提升提高了表层沉积物氧化还原电位,抑制硫酸盐还原和还原态 S²⁻ 的形成,增加了沉积物铁氧化物对磷酸盐的固持能力。16S rRNA 分析表明,投加氧纳米气泡改性矿物材料抑制了 *Longilinea* 和 *Syntrophomonas* 在表层沉积物中的生长,促进了 *Thermomonas* 的富集,微生物群落的变化显示了底栖生物生存环境的改善。*Acidovorax* 和 *Acinetobacter* 丰度增加也反映了增氧过程中,硝酸盐还原亚铁氧化菌和聚磷菌对磷下降的作用。氧纳米气泡改性矿物材料能快速提升沉积物-水界面含氧性,有效抑制沉积物磷的释放,在城市河流水质改善和内源污染原位控制方面具有良好的应用前景。

关键词: 氧纳米气泡; 沉积物-水界面; 增氧; 抑磷; 城市污染河流

中图分类号: X522 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2024)02-0213-08 **DOI:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2023.51.021

城市河流是城市生态环境和城市景观的重要组成部分。随着城市化建设的加快,城市河流污染问题日益突出^[1]。近二十年来,我国许多城市河流出现水体“黑臭”现象^[2],城市“黑臭”水体整治成为了我国水污染防治工作的重点内容。城市河流污染不仅对城市生态造成破坏,阻碍城市生态文明建设,也会给人民群众日常生活带来负面影响^[3]。

城市河流污染重要的诱因是氮磷污染物的过量输入,其来源可以分为“外源”和“内源”两大类。沉积物作为“汇”聚集从河流水体吸附沉降的氮磷污染物,同时也是河流水体氮磷物质的重要“内源”。因此,沉积物在水环境的生态修复和治理中必须引起足够的重视^[4]。沉积物-水界面的溶解氧含量是影响界面氧化还原状态的重要因素^[5]。磷的生物地球化学行为受各种物理、化学和生物因素

的影响,如温度、溶解氧(Dissolved Oxygen, DO)、pH、微生物活性、铁/铝等金属含量、酶水解反应和流体动力学条件^[6-8]。即使在外源磷输入减少或得到有效控制后,长期累积在沉积物中的磷在一定的环境条件下会再次释放到水体,造成水体二次污染^[9-11]。改善沉积物-水界面处溶解氧含量,是减少沉积物内源磷释放的一种重要途径^[12]。目前用于增加水体溶解氧的方法主要包括人工曝气、水循环、化学氧化、化学沉淀、微生物强化技术、人工浮岛等^[3,13]。传统原位曝气方法的氧传质效率和氧保留能力较低,需要大量曝气机来持续供氧,能耗高^[3]且传统曝气对沉积物-水界面针对性不足,水体扰动强烈,容易导致沉积物发生再悬浮,污染物进入水体而加剧水体污染^[14]。

城市污染河流的治理技术包括底泥疏浚、原位钝化修复和水生植物群落恢复^[15-16]。底泥疏浚优

收稿日期: 2023-03-01; 改回日期: 2023-05-20

基金项目: 贵州省科技计划项目([2020]4Y006); 中央引导地方科技发展资金项目(黔科中引地[2021]4028号); 广西一流学科农业资源与环境(DC2200000413)。

第一作者简介: 徐述(1996-),男,硕士研究生,主要研究方向为氧纳米气泡改性材料。email: 2458817879@qq.com.

* 通讯作者: 杨永琼(1984-),女,副教授,研究方向为环境污染控制与修复。email: yyongqiong@163.com.

势在于见效快,技术简单成熟,但是工程大,成本高,容易造成二次污染^[17];水生植物群落恢复技术投资低,技术简便,不易产生二次污染,但是受季节影响较大,见效缓慢,效果有限^[18]。原位钝化修复见效快,成本低^[19],但抑制沉积物耗氧过程的能力是有限的^[12]。近年来,纳米气泡增氧技术被认为是最有潜力应用于水环境修复的绿色技术之一^[20]。纳米级气泡在水体中存在时间较长,停留时间几小时到几天不等^[21]。Pan等^[22]首先利用天然矿物材料与纳米气泡技术结合,在硅藻土-水界面观测到了稳定的氧纳米气泡。Yu等^[23]将氧纳米气泡改性矿物投加到沉积物-水界面,实现对界面的持续增氧,并将表层沉积物中 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,促进铁结合态磷的形成,以达到抑制沉积物内源磷的释放^[24]。在增氧过程中,氧含量的增加也会引起界面微生物群落的变化,改善生物地球化学循环^[25]。

本研究以贵阳市典型城市污染河流为对象,采用醇-水替换法制备氧纳米气泡改性矿物材料,进行柱芯培养试验,探究了氧纳米气泡改性材料的增氧作用及抑制沉积物内源磷释放的效果,并从生物学角度阐述了其作用机制,为氧纳米气泡改性矿物材料对污染水体的原位修复提供理论依据。

1 实验材料与方法

1.1 氧纳米气泡改性材料的制备

本研究使用醇-水替换法^[23]对膨润土、凹凸棒石(北京枫斯洛生态工程技术有限公司)和白云母(广州拓亿新材料有限公司)进行载氧改性。取适量基底材料放进液体池中并注入过饱和氧的醇溶液,然后用无氧纯水替换掉醇,利用氧气在醇和水中的溶解度不同,使得氧气在材料表面析出形成氧纳米气泡。将制得的改性膨润土(OB)、改性凹凸棒石(OA)和改性白云母(OM)用注射器立即投加到柱体实验中。

1.2 模拟实验设计

采集贵州贵阳某污水处理厂入水口表层沉积物和上覆水体模拟富营养水体,水质指标见表1。实验前将平面光电极(Planar Optode, PO)氧荧光膜裁剪2 cm×4 cm的长条状贴于有机玻璃盒(8 cm×8 cm×20 cm)内侧,用于观测沉积物-水界面溶解氧(DO)浓度变化。然后将沉积物平铺于有机玻璃柱中,厚度约5 cm,使用虹吸法缓慢加入12 cm上覆水体。实验共设置12个培养盒,分成4组,包括空

白组(BK)、投加OB组、投加OA组和投加OM组,每组设置3个平行。整个实验在25.0℃下开展,所有柱体均被铝箔纸包裹以避光,培养时间15天。

表1 实验所用上覆水水质相关指标

Table 1 Relevant indicators of overlying water quality used in the experiment

水质指标	总磷 (TP)	活性磷 (PO_4^{3-})	总氮 (TN)	氨氮 (NH_4^+-N)
含量/(mg/L)	1.43±0.02	0.45±0.01	40.4±0.05	34.4±0.04

1.3 上覆水基本参数的测定

在培养期间,每天用平面光电极技术^[26](VisiSens TD, PreSens Precision Sensing GmbH, 德国)测量沉积物-水界面的溶解氧浓度。煮沸后密封冷却的去离子水(循环2次)作为0 mg/L,配制去离子水中溶解氧达到10 mg/L,绘制DO曲线。使用多水质参数仪(YSI6600V2)测定沉积物-水界面氧化还原电位(Oxidation-Reduction Potential, ORP),每次收集50 mL上覆水,测定第1、2、3、5、7、10和15天的 PO_4^{3-} 和TP的浓度。每次取样后,所有实验柱都缓慢地补充原始水避免造成扰动,以补偿水分取样和蒸发过程中的损失。

1.4 沉积物测定

利用南京EasySensor有限公司提供的AMP-TH&ZrO-Chelex DGT^[27](Diffusive Gradients in Thin-films, DGT)测定了水-沉积物界面的不稳定可溶性活性磷(DGT-P)和 S^{2-} (DGT-S)浓度。DGT膜在不干扰实验柱的情况下垂直穿透沉积物,经历24 h的平衡期后测试。

15天培养结束后,对底泥中的微生物群落进行采样分析。采集表层0~2 cm沉积物样品,在-80.0℃的无菌离心管中保存,直到DNA提取。微生物DNA用MAG-BIND土壤DNA试剂盒(Omega Bio-Tek, USA)提取。用正向引物515F(5'-GTGCCAGC-MGCCGCGTAA-3)和反向引物806R(5'-GGAC-TACHVGGGTWTCTAAT-3')对细菌16s RNA基因V4区进行PCR扩增。纯化的扩增物以等摩尔量汇集,并使用Illumina Miseq平台(Illumina, San Diego, USA)根据上海美吉生物医药科技有限公司(中国上海)使用的标准方法进行配对末端测序(2×300)。

3 结果与讨论

3.1 氧纳米气泡改性材料的增氧效果

投加氧纳米气泡改性材料能够显著提高沉积

物-水界面处的 ORP 和 DO。在不同的处理方式下,沉积物-水界面处 ORP 和 DO 浓度的时间变化如图 1 所示。在整个实验期间 BK 的 ORP 都维持在 -200.0 mV 以下(图 1a),OB、OA 和 OM 处理组的 ORP 在第一天提升至 $+150.0\text{ mV}$ 以上,随后逐渐降低,在第 7 天时下降到 0 mV 左右,到实验第 15 天下降至 -200.0 mV 附近。实验结果说明氧纳米气泡改性矿物材料对污染水体沉积物-水界面具有良好的界面增 ORP 能力。

沉积物水界面溶解氧含量如图 1b 所示,BK 组的溶解氧在整个实验期间几乎不发生变化,而投加 OB、OA 和 OM 的实验组在第 1 天均能将沉积物-水界面处 DO 提升至好氧水平($>5.0\text{ mg/L}$)。OA 组在第 5 天 DO 水平和 BK 相当,而 OB 和 OM 组依旧能检测到 DO 处于 2.0 mg/L 以上的水平。OB 组在第 3 天检测到沉积物-水界面以下 1 cm 处沉积物处于好氧状态,说明 OB 具有氧穿透能力,这可能和材料的质量有关系。OB 在沉降到沉积物-水界面后,与表层沉积物发生了混合,并将氧气释放到表层沉积物中,这更有利于对表层沉积物内源 P 释放的控制^[28]。

实验组的沉积物-水界面处 ORP 大幅度提升,说明沉积物-水界面的 DO 浓度分布状态很大程度上影响了 ORP 的高低,这与 Shi 等^[13]的研究结果一致。沉积物和水体中大多数溶解性物质的迁移转化均受到 ORP 的影响^[29]。实验 5 天后,沉积物-水界面附近 DO 浓度逐渐降低,这主要是因为沉积物

中还原性物质、微生物活动等不断耗氧造成的。相比于载氧改性凹凸棒石,载氧改性膨润土和载氧改性白云母具有更好的氧气缓释能力。

3.2 氧纳米气泡改性材料对上覆水体中磷浓度的影响

实验表明,OB 和 OA 在抑磷方面比 OM 更具有优势。如图 2,在培养过程中,空白对照组上覆水体的 PO_4^{3-} 含量(图 2a)在 15 天时间里缓慢上升,相比于第 1 天,水体中第 15 天 PO_4^{3-} 含量增加了 48.9% ,说明沉积物内源磷在释放。在投加了 OM 的实验组中,上覆水体的 PO_4^{3-} 含量在第 1 天快速下降,在随后的 14 天时间里缓慢下降。而投加 OB 和 OA 的实验组, PO_4^{3-} 含量的下降则更为显著。OB 组在第 1 天对 PO_4^{3-} 的抑制作用就达到平衡。OA 组,上覆水体的 PO_4^{3-} 含量在第 1 天显著降低,在 2~5 天缓慢下降达到平衡。在 15 天时,OM、OA 和 OB 对 PO_4^{3-} 含量抑制效果分别为 50.7% 、 89.5% 和 92.5% 。

上覆水体 TP 含量变化趋势与 PO_4^{3-} 相似(图 2b),与第 1 天相比,BK 组第 15 天 TP 增加了 21.7% 。OM 组在第 2 天显著下降,与 OM 增氧抑磷有关^[5]。随着溶解氧含量的降低,沉积物内源 P 释放,从第 3 到第 15 天,缓慢上升。本研究材料除负载氧外,还具有吸附磷的能力。投加 OA 和 OB 的实验组除了氧气抑制 P 释放外,还与其自身具有对 P 的吸附和钝化作用有关^[30-31]。在富营养化沉积物中,表层沉积物剖面中的 ORP 通常随深度迅速降

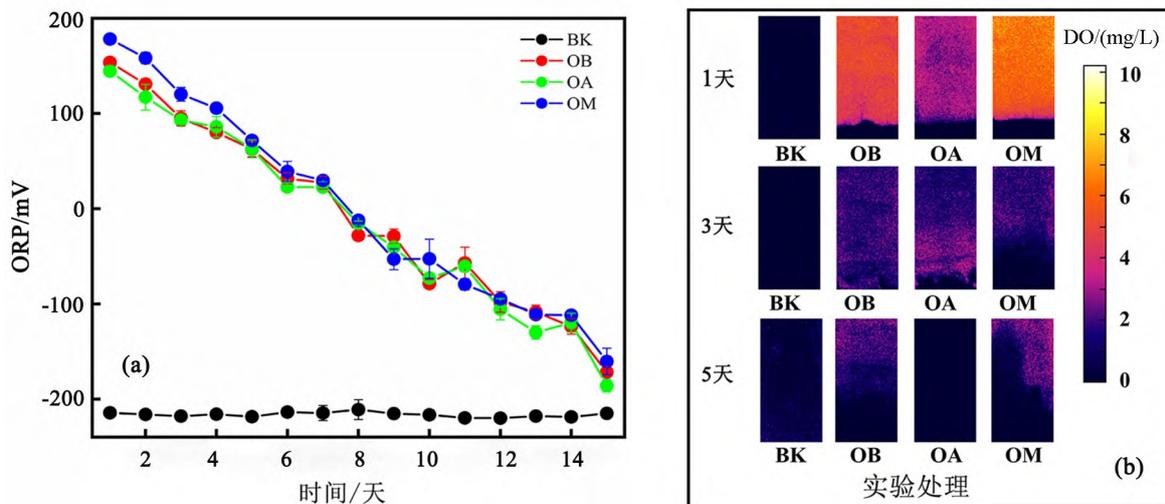
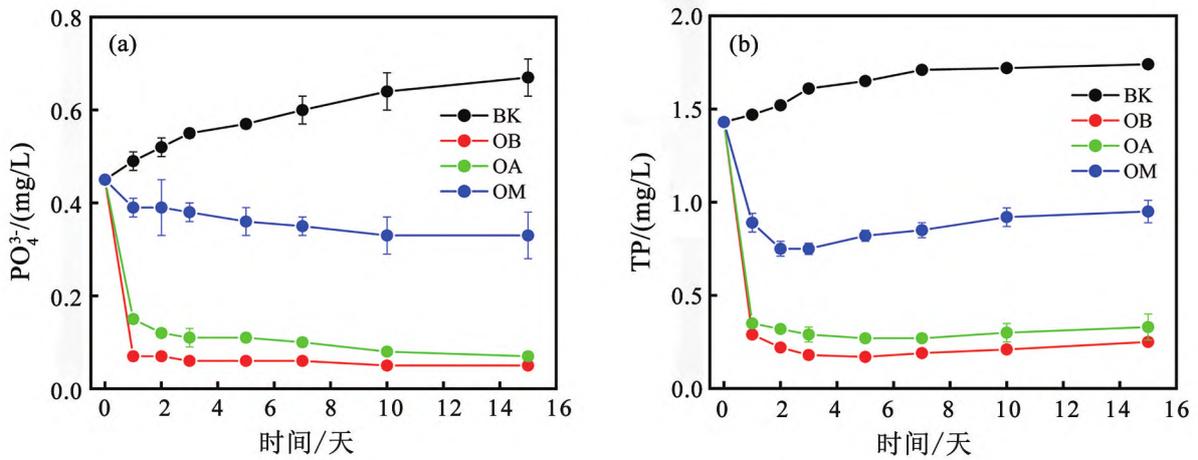


图 1 空白组和实验组 ORP 变化(a)和沉积物-水界面 DO 垂向二维分布(b)

Fig. 1 ORP changes in the blank group and the experimental group (a) and the vertical two-dimensional distribution of DO at the sediment-water interface (b)

图2 PO_4^{3-} (a) 和 TP (b) 随时间的变化关系Fig. 2 The relationship between PO_4^{3-} (a) and TP (b) with time

低,导致 P 的释放^[32]。载氧钝化剂快速提高了沉积物表面的 ORP,从而提高了材料本身和底泥对磷污染物的吸附能力,同时抑制了磷从底泥向上覆水中的扩散^[33]。

3.3 氧纳米气泡改性材料对沉积物内源磷的抑制效果

15 天后,不同处理的沉积物剖面中 DGT-P 的分布差异显著(图 3a)。OA 的添加显著影响了沉积物-水界面附近 DGT-P 浓度梯度,降低了孔隙水向上覆水中释放磷酸盐的速率。OB 和 OM 的添加并未显著抑制沉积物-水界面附近沉积物中 DGT-P 的释放。但在界面 10 mm 以下,投加材料的实验组显著降低了深层沉积物内源磷的释放,这可能是投加材

料后,材料携带氧气渗透进入深层沉积物中,使沉积物剖面的 P 也得到抑制。沉积物中磷的释放受沉积物-水界面氧化还原条件的控制^[23]。在好氧条件下,表层沉积物中铁主要以氧化物的形式存在^[34]。铁氧化物具有较大的比表面积和离子吸附能力,能够抑制沉积物中活性磷的解吸和释放^[35]。Yu 等^[23]研究发现,沉积物-水界面在厌氧条件下,随着沉积物中铁结合态磷的还原溶解,表层沉积物中的 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} ,导致铁结合态的活性磷被释放。

厌氧条件下,沉积物有机质的降解常常伴随着 SO_4^{2-} 的还原^[36],并在表层沉积物中生成过多的硫化物,硫化物与 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等金属离子结合

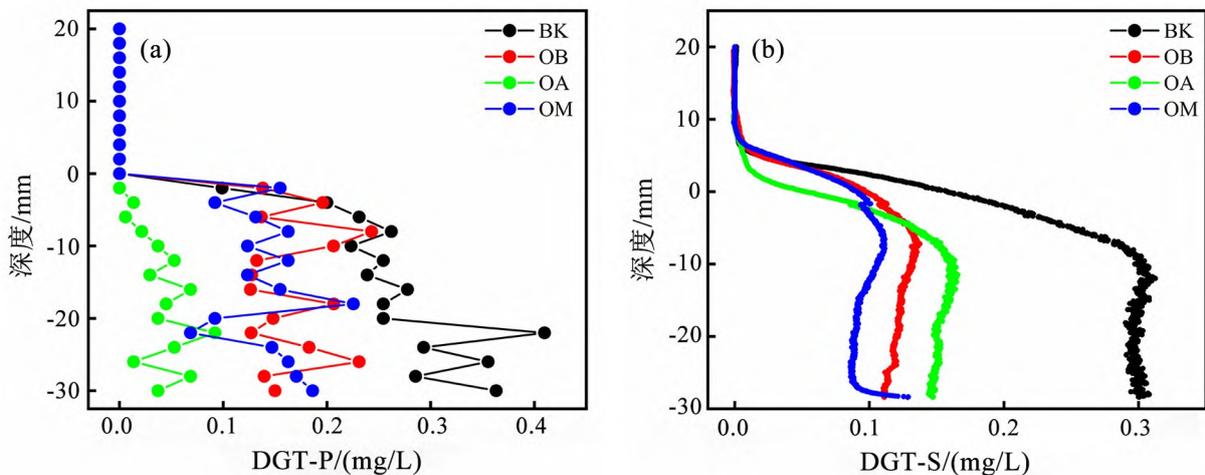


图3 培养 15 天后,沉积物柱芯 DGT-P (a) 和 DGT-S (b) 的垂直分布

Fig. 3 After 15 days of incubation, the vertical distribution of DGT-P (a) and DGT-S (b) in sediment cores

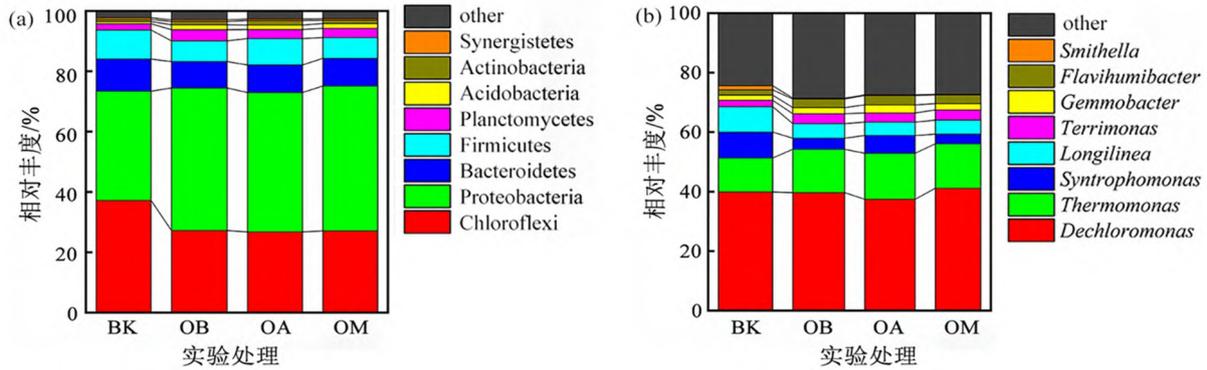


图 4 表层 0~2 cm 沉积物中门水平(a)、属水平(b)的微生物相对丰度

Fig. 4 Relative abundance of microorganisms at phylum level (a) and genus level (b) in 0-2 cm surface sediments

形成金属硫化物配合物,导致 PO_4^{3-} 失去结合点,从而使得 PO_4^{3-} 从沉积物释放到水体^[37],同时金属硫化物等的生成会导致水体变黑,甚至形成黑臭水体^[38]。BK 组和实验组在沉积物-水界面处 DGT-S 浓度(约为 0.08 mg/L)接近(图 3b)。与 BK 相比,实验组在 10~30 mm 沉积物中 DGT-S 显著降低,其中 OM 处理的降低最多。这表明氧纳米气泡改性材料有效改变了表层沉积物的氧化还原状态,抑制 S^{2-} 的生成,从而抑制了沉积物磷的释放。

3.4 氧纳米气泡改性材料对微生物的影响

界面增氧影响了微生物的丰度并促进了磷循环细菌丰度的增加。图 4a 给出了不同处理沉积物 15 天后,对照组和实验组的群落组成(门级)。这些类群中优势种群的种类相似,主要优势种为 *Chloroflexi* 和 *Proteobacteria*,但它们的相对丰度存在差异。*Chloroflexi* 在 BK 组比实验组中多约 10%,*Proteobacteria* 实验组比 BK 多约 10%。在属水平上进一步考察了相关微生物(图 4b)。所有组中都以 *Dechloromonas* 为主,其相对丰度约占 40%。本研究中 PO_4^{3-} 和 TP 的下降可能与 *Dechloromonas* 参与除磷有关,*Dechloromonas* 被认为是反硝化除磷系统中的主要反硝化聚磷生物^[39]。*Longilinea* 在 BK 中相对丰度为 9%,比实验组高约 4%。*Syntrophomonas* 在 BK 组中相对丰度占比约 9%,在 OB 组中占 4%,在 OA 组中占 6%,在 OM 组中占 3%。*Syntrophomonas* 是一种互营细菌,生长缓慢,对氧气敏感^[40],在有氧时,内生孢子不形成^[41]。这有力证明了氧纳米气泡改性材料对沉积物-水界面的增氧显著影响了微生物活动和群落组成。

在此基础上,进一步对 S 和 P 相关微生物在属

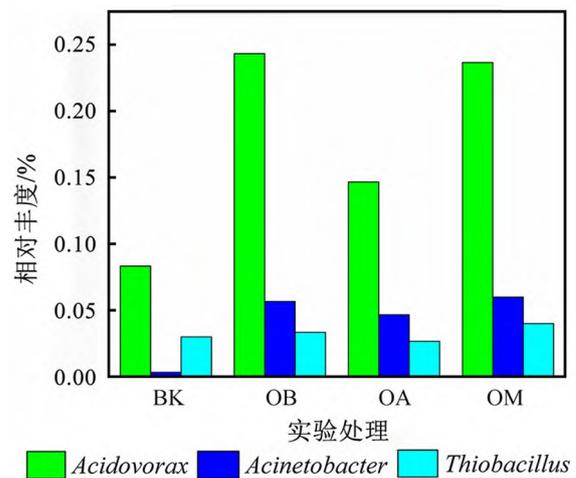


图 5 在属水平上 3 种菌的相对丰度

Fig. 5 The relative abundance of the three bacteria at the genus level

水平上进行分析(图 5)。*Acidovorax* 和 *Acinetobacter* 丰度在实验组中比 BK 显著增加,*Thiobacillus* 在所有组别中丰度相近。*Acidovorax* 属的硝酸盐还原亚铁氧化菌在环境中广泛存在^[42],并且在亚铁氧化和硝酸盐还原中发挥着重要的作用并具有代表意义^[43]。简单来说,亚铁可以和硝酸盐微生物还原过程中产生的亚硝酸盐进行化学反应^[44],被氧化为铁,再形成铁结合态磷,从而抑制沉积物中磷的释放。在本研究中,投加载氧材料的实验组 *Acidovorax* 属相比于空白组,丰度增加,这是磷含量降低的原因之一(图 2 和图 3a)。*Acinetobacter* 被认为是生物强化除磷系统(Enhanced Biological Phosphorus Removal, EBPR)中主要的聚磷菌^[45]。在 *Acinetobacter* 属中,一些菌种能够在厌氧阶段释放磷,而在好氧阶段过量吸附磷^[46]。在本研究中,投加材料为界面

大幅度增氧,使得界面由厌氧状态转变为好氧状态,为 *Acinetobacter* 属中的好氧超吸附菌种提供了有利的环境,磷被吸附在细菌体内。这也是磷含量下降的原因之一。有研究表明, *Thiobacillus* 能将单质硫或还原性硫化物氧化为硫酸盐^[47]。硫化物的减少能释放亚铁^[48],在好氧状态下形成铁氧化物,抑制沉积物中活性磷的释放,这可能是沉积物中 DGT-P 和 DGT-S 降低的原因。

4 结论

1) 投加氧纳米气泡改性材料能够为城市污染

河流进行界面的精准增氧,显著提升水体的 ORP 水平,抑制沉积物内源磷的释放。载氧白云母降低了 50.7% 的水体溶解活性磷和 45.4% 的总磷。载氧膨润土和凹凸棒石,对内源磷抑制效率则分别高达 89.5% 和 92.5%。

2) 投加氧纳米气泡改性矿物材料,能够持续改善沉积物表面氧化还原条件,抑制表层沉积物硫酸盐的还原和磷酸盐的释放。同时,改性材料显著提高了表层沉积物中的含氧量并改善了微生物群落组成,有利于城市污染河流的生态恢复。

参 考 文 献

- [1] 朱广伟, 秦伯强, 高光. 浅水湖泊沉积物磷释放的重要因子——铁和水动力[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(6): 762-764.
- [2] 孙磊, 马巍, 吴金海, 等. 城市黑臭水体治理进展及水利措施研究[J]. 中国农村水利水电, 2021(8): 23-28.
- [3] Cao J X, Sun Q, Zhao D H, et al. A critical review of the appearance of black-odorous waterbodies in China and treatment methods[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 385: 121511.
- [4] Varol M, Şen B. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey[J]. CATENA, 2012, 92: 1-10.
- [5] 龚春生, 范成新. 不同溶解氧水平下湖泊底泥-水界面磷交换影响因素分析[J]. 湖泊科学, 2010, 22(3): 430-436.
- [6] Amirbahman A, Pearce A R, Bouchard R J, et al. Relationship between hypolimnetic phosphorus and iron release from eleven lakes in Maine, USA[J]. Biogeochemistry, 2003, 65(3): 369-385.
- [7] Smolders A J P, Lamers L P M, Lucassen E C H E T, et al. Internal eutrophication: how it works and what to do about it—A review[J]. Chemistry and Ecology, 2006, 22(2): 93-111.
- [8] Chen M S, Ding S M, Liu L, et al. Iron-coupled inactivation of phosphorus in sediments by macrozoobenthos (chironomid larvae) bioturbation: evidences from high-resolution dynamic measurements[J]. Environmental Pollution, 2015, 204: 241-247.
- [9] Zhuang Y Y, Allen H E, Fu G M. Effect of aeration of sediment on cadmium binding[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1994, 13(5): 717-724.
- [10] Wang Y T, Zhang T Q, Zhao Y C, et al. Characterization of sedimentary phosphorus in Lake Erie and on-site quantification of internal phosphorus loading[J]. Water Research, 2021, 188: 116525.
- [11] Recknagel F, Hosomi M, Fukushima T, et al. Short- and long-term control of external and internal phosphorus loads in lakes—A scenario analysis[J]. Water Research, 1995, 29(7): 1767-1779.
- [12] Zhang H G, Lyu T, Liu L X, et al. Exploring a multifunctional geoengineering material for eutrophication remediation: simultaneously control internal nutrient load and tackle hypoxia[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 127206.
- [13] Shi F, Liu Z L, Li J L, et al. Alterations in microbial community during the remediation of a black-odorous stream by acclimated composite microorganisms[J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 118: 181-193.
- [14] Bormans M, Maršálek B, Jančula D. Controlling internal phosphorus loading in lakes by physical methods to reduce cyanobacterial blooms: a review[J]. Aquatic Ecology, 2016, 50(3): 407-422.
- [15] Waajen G, Pauwels M, Lüring M. Effects of combined flocculant-Lanthanum modified bentonite treatment on aquatic macroinvertebrate fauna[J]. Water Research, 2017, 122: 183-193.
- [16] Zhang X M, Zhen W, Jensen H S, et al. The combined effects of macrophytes (*Vallisneria spiralis*) and a lanthanum-modified bentonite on water quality of shallow eutrophic lakes: A mesocosm study[J]. Environmental Pollution, 2021, 277: 116720.
- [17] 贺振洲, 崔康平, 慈曾福, 等. 新型复合药剂原位修复河道底泥污染[J]. 环境工程学报, 2017, 11(6): 3481-3486.
- [18] Wang S L, Li J S, Zhang B, et al. Trophic state assessment of global inland waters using a MODIS-derived Forel-Ule index[J]. Remote Sensing of Environment, 2018, 217: 444-460.
- [19] Lin J W, Zhao Y Y, Zhan Y H, et al. Control of internal phosphorus release from sediments using magnetic lanthanum/iron-modified bentonite as active capping material[J]. Environmental Pollution, 2020, 264: 114809.
- [20] Lyu T, Wu S B, Mortimer R J G, et al. Nanobubble technology in environmental engineering: revolutionization potential and challenges[J]. En-

- vironmental Science & Technology, 2019, 53(13): 7175-7176.
- [21] Sun Y J, Xie G Y, Peng Y L, et al. Stability theories of nanobubbles at solid-liquid interface: a review[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 495: 176-186.
- [22] Pan G, He G Z, Zhang M Y, et al. Nanobubbles at hydrophilic particle-water interfaces[J]. Langmuir, 2016, 32(43): 11133-11137.
- [23] Yu P P, Wang J F, Chen J G, et al. Successful control of phosphorus release from sediments using oxygen nano-bubble-modified minerals[J]. Science of the Total Environment, 2019, 663: 654-661.
- [24] Wang J F, Chen J G, Yu P P, et al. Oxygenation and synchronous control of nitrogen and phosphorus release at the sediment-water interface using oxygen nano-bubble modified material[J]. Science of the Total Environment, 2020, 725: 138258.
- [25] Ali J, Yang Y S, Pan G. Oxygen micro-nanobubbles for mitigating eutrophication induced sediment pollution in freshwater bodies[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 331: 117281.
- [26] 余萍萍, 王敬富, 陈敬安, 等. 纳米气泡改性矿物颗粒的湖泊沉积物-水界面增氧效果实验研究[J]. 湖泊科学, 2019, 31(1): 65-71.
- [27] Ding S M, Han C, Wang Y P, et al. *In situ*, high-resolution imaging of labile phosphorus in sediments of a large eutrophic lake[J]. Water Research, 2015, 74: 100-109.
- [28] Wei G N, Yuan R Y, Salam M, et al. Achieving simultaneous removal of nitrogen and phosphorus in sediment via combined adsorption and oxygen supplement[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 441: 136056.
- [29] 李运奔, 匡帅, 王臻宇, 等. 东巢湖沉积物水界面氮、磷、氧迁移特征及意义[J]. 湖泊科学, 2020, 32(3): 688-700.
- [30] 干方群, 秦品珠, 唐荣, 等. 白云石质凹凸棒石粘土的磷吸附特性及应用浅析[J]. 矿物岩石, 2015, 35(2): 10-14.
- [31] 干方群, 杭小帅, 马毅杰, 等. 天然膨润土的矿物特性及其磷吸附性能研究[J]. 土壤, 2012, 44(6): 996-1000.
- [32] Hupfer M, Jordan S, Herzog C, et al. Chironomid larvae enhance phosphorus burial in lake sediments: Insights from long-term and short-term experiments[J]. Science of the Total Environment, 2019, 663: 254-264.
- [33] Pan G, Dai L C, Li L, et al. Reducing the recruitment of sedimented algae and nutrient release into the overlying water using modified soil/sand flocculation-capping in eutrophic lakes[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(9): 5077-5084.
- [34] Froelich P N, Klinkhammer G P, Bender M L, et al. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1979, 43(7): 1075-1090.
- [35] Nóbrega G N, Otero X L, Macías F, et al. Phosphorus geochemistry in a Brazilian semiarid mangrove soil affected by shrimp farm effluents[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2014, 186(9): 5749-5762.
- [36] 尹洪斌, 范成新, 李宝, 等. 太湖北部沉积物中铁硫的地球化学特征研究[J]. 地球化学, 2008, 37(6): 595-601.
- [37] Thode-Andersen S, Jørgensen B B. Sulfate reduction and the formation of ^{35}S -labeled FeS , FeS_2 , and SO in coastal marine sediments[J]. Limnology and Oceanography, 1989, 34(5): 793-806.
- [38] 贺晏. 廖家江黑臭水体综合治理技术研究及应用[D]. 南昌: 南昌大学, 2022.
- [39] Zhao W H, Bi X J, Peng Y Z, et al. Research advances of the phosphorus-accumulating organisms of *Candidatus Accumulibacter*, *Dechloromonas* and *Tetrasphaera*: metabolic mechanisms, applications and influencing factors[J]. Chemosphere, 2022, 307: 135675.
- [40] 张雪, 张辉, 承磊. 获取有机物厌氧降解产甲烷过程中关键功能类群——互营细菌培养物[J]. 微生物学报, 2019, 59(2): 211-223.
- [41] Denner E B M, Kämpfer P, Busse H J. Thermomonas//Bergey's manual of systematics of archaea and bacteria[M]. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2015: 1-6.
- [42] Byrne-Bailey K G, Weber K A, Chair A H, et al. Completed genome sequence of the anaerobic iron-oxidizing bacterium *Acidovorax ebreus* strain TPSY[J]. Journal of Bacteriology, 2010, 192(5): 1475-1476.
- [43] 李爽. 水稻土厌氧硝酸盐还原耦合亚铁氧化与砷氧化机制[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2018.
- [44] Chakraborty A, Picardal F. Induction of nitrate-dependent Fe(II) oxidation by Fe(II) in *Dechloromonas* sp. strain UWNr4 and *Acidovorax* sp. strain 2AN[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2013, 79(2): 748-752.
- [45] 叶姜瑜, 罗固源, 吉芳英, 等. 污水生物处理功能微生物的多样性[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2005, 28(10): 119-123.
- [46] Osborn D W, Nicholls H A. Optimization of activated-sludge process for biological removal of phosphorus[J]. Progress in Water Technology, 1978, 10(1-2): 261-277.
- [47] Xie F Z, Dai Z L, Zhu Y R, et al. Adsorption of phosphate by sediments in a eutrophic lake: isotherms, kinetics, thermodynamics and the influence of dissolved organic matter[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 562: 16-25.
- [48] Wu S J, Zhao Y P, Chen Y Y, et al. Sulfur cycling in freshwater sediments: a cryptic driving force of iron deposition and phosphorus mobilization[J]. Science of the Total Environment, 2019, 657: 1294-1303.

Study on the Efficiency of Oxygenation and Phosphorus Removal in Urban Polluted Rivers by Oxygen Nano-bubble Modified Particles

XU Shu^{1,2}, WANG Jingfu^{2,3}, YANG Yongqiong¹, YANG Haiquan^{2,3},
ZHU Zhengjie⁴, CHEN Jingan^{2,3}

(1. School of Geography and Environment, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Baise University, Baise 533000, China)

Abstract: Hypoxia is a key trigger of continuous deterioration of water quality in urban polluted rivers. In this study, oxygen nanobubbles were loaded onto the surface of Bentonite, Attapulgite and Muscovite minerals by alcohol-water substitution method to develop oxygen nanobubble modified mineral materials (ONBMMs), and the oxygenation and phosphorus removal efficiencies of ONBMMs were tested in the simulated urban polluted water-sediment core system. The results showed that the dissolved oxygen at the sediment-water interface increased rapidly with the addition of ONBMMs, up to more than 7.0 mg/L, and the surface layer of the sediment was about 1.0 cm into an aerobic state. Compared with the control group, the total phosphorus in the overlying water of the experimental group decreased by more than 90%. The increase of dissolved oxygen at the sediment-water interface increased the redox potential of surface sediments, inhibited sulfate reduction and the formation of reduced S^{2-} , and increased the retention ability of iron oxides to phosphate. 16S rRNA analysis showed that the addition of ONBMMs inhibited the growth of *Longilinea* and *Syntrophomonas* in surface sediments, but promoted the enrichment of *Thermomonas*. The change of microbial community showed the improved living environment of benthic organism. The increase in the abundance of *Acidovorax* and *Acinetobacter* also reflected the role of nitrate-reducing ferrous oxidizing bacteria and phosphorus accumulating bacteria in the decrease of phosphorus during the oxygenation process. ONBMMs can rapidly improve the oxygen level at the sediment-water interface and effectively inhibit the release of sediment phosphorus, which has a good application prospect in the improvement of urban river water quality and *in-situ* control of endogenous pollution.

Key words: oxygen nanobubbles; sediment-water interface; oxygenation; phosphorus inhibition; urban polluted river