第 50 卷 第 1 期：441-449 高电压技术 Vol.50, No.1: 441-449
2024 年 1 月 31 日 High Voltage Engineering January 31, 2024
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20230480

大气压垂直流动液体地电极制备等离子体活化溶液的理化特性

齐志华[1]，谭一航[2]，孟广伊[1]，吉晓瑞[1]，史书慧[1]
（1. 沈阳工程学院基础教学部，沈阳 110136；2. 沈阳工程学院国际交流学院，沈阳 110136）

摘　要：大气压气液放电制备的等离子体活化溶液(plasma activated liquid，PAL)是一种富含多活性物种的溶液。该研究以流动水柱替换传统线筒式电极结构内的中心金属电极，设计出利用垂直流动水柱产生放电的电极结构，以实现高效制备 PAL 的目的。通过改变溶液(水柱)的初始电导率和施加电压，研究了利用该电极所制备 PAL 的理化特性及灭菌效果，计算了在不同放电参数下产生活性物种的能量效率，并讨论了该电极与液面下鼓泡法电极放电产生活性物种能量效率的差异。结果表明，随着施加电压和溶液初始电导率的增加，PAL 的 pH 值逐渐下降，而平均电导率呈逐渐升高趋势，NO_3^-、H_2O_2、O_3 的浓度逐渐增大。当溶液初始电导率在 2~200 mS/cm 的范围内，NO_2^-的浓度随施加电压的升高呈现出先增加后降低的趋势。但当溶液初始电导率<2 mS/cm 时，NO_2^-的浓度随施加电压的增加单调升高。PAL 的灭菌效率随着施加电压的升高而增大。该研究将为气液放电技术在不同环境中应用选取适宜电极提供新的思路。

关键词：等离子体活化溶液；电导率；活性物种；能量效率；灭菌

Physicochemical Properties of Plasma Activated Liquid Generated by an Atmospheric Pressure Vertical Falling Liquid Ground Electrode

QI Zhihua[1], TAN Yihang[2], MENG Guangyi[1], JI Xiaorui[1], SHI Shuhui[1]
(1. Basic Teaching Department, Shenyang Institute of Engineering, Shenyang 110136, China;
2. College of International Education, Shenyang Institute of Engineering, Shenyang 110136, China)

Abstract: Plasma activated liquid (PAL) produced by atmospheric pressure gas-liquid discharge is a solution containing a variety of reactive oxygen and nitrogen species (RONS). Here, vertical falling water is used as the ground electrode to replace the inner center electrode in a conventional wire barrel discharge device. The effects of different applied voltage and initial solution conductivity on the physicochemical properties, inactivation efficacy and energy efficiency of PAL are investigated. The results show that the pH value of PAL decreases and the conductivity of PAL increases with the increase of applied voltage and initial solution conductivity. When the initial solution conductivity is 0.05~200 mS/cm, the concentrations of NO_3^-, H_2O_2 and O_3 in the PAL increase with increasing the applied voltage and the initial solution conductivity. The NO_2^- concentration first increases and then decreases with increasing the applied voltage when the initial solution conductivity is 2.0~200 mS/cm. The NO_2^- concentration increases with the increase of applied voltage at the initial solution conductivity of lower than 2 mS/cm. PAL shows inactivation efficacy on bacteria with the increase of activation time. This study provides a new idea for selecting suitable electrodes for different environmental applications of gas-liquid discharge technology.

Key words: plasma activated liquid; solution conductivity; active species; energy efficiency; sterilize

0　引言

随着科学技术的不断发展，大气压气液放电正逐渐发展为等离子体科学技术领域中一个日益重要的课题。大气压气液放电技术是一种在气相和液相共存环境下产生等离子体的技术，其在工作过程中产生的载能电子和活性物种可直接与水溶液作用、反应，继而产生更丰富的活性物种，因此大气压气液放电技术在污水处理[1-2]、纳米材料制备[3-4]、生

基金资助项目：辽宁省教育厅基本科研青年项目(LJKQZ20222316)；辽宁省高校基础科学研究青年项目(LJKQZ20222316)。
Project supported by Liaoning Educational Department (LJKQZ20222316), Basic Scientific Research Youth Project of Universities in Liaoning Province (LJKQZ20222316).

物医学[5-6]和绿色农业[7-8]等领域中具有广泛应用。

产生大气压气液放电的方式和反应器种类繁多，不同结构的反应器所适用工况和产生活性氮物质(reactive nitrogen species，RNS)及活性氧物质(reactive oxygen species，ROS)的能量效率均存在一定差异。邵涛等人使用脉冲高压电源驱动了一种水下微气泡电极产生了气液放电，并计算了不同脉冲参数下消耗单位能量所产生的粒子通量[9]。其研究发现数百纳秒级脉冲驱动有助于 ROS 和 RNS 的产生，并能较好地规避热效应。Burggeman 等人通过向平行金属板电极引入 He 与水蒸气的混合气体产生了气液放电，采用大气压质谱测量了放电过程中的产物[10]。实验发现当工作气体存在水分子时，放电可产生 H_3O^+、OH^+、O^+、O_2^+和 He_2^+等正离子与 OH^-负离子，且负离子的浓度随水蒸气的浓度升高而增大。刘定新团队利用数值模拟方法研究了溶液初始酸碱度(pH 值)对气液放电产生的 ROS 和 RNS 浓度的影响[11]，结果表明随着溶液初始 pH 值的增加，制备的等离子体活化溶液(PAL)中 O_3、NO_2^-、NO_3^-的浓度逐渐降低。而 HO_2^-、O^-、O_2^-、O_3^-、NO_2^-、$ONOO^-$、O_2NOO^-的浓度逐渐增加。张冠军团队采用了一款介质涂层的柱-筒电极结构，探究了工作气体组分和气流对等离子体活化溶液(plasma activated liquid，PAL)中 H_2O_2 生成速率的影响[12]。研究表明在相同的气体流量下，以 O_2 作为工作气体有助于提升 H_2O_2 的产量，但当气流较高时会导致液相扰动继而影响 H_2O_2 的产量。孙冰等人探究了在不同工作气体组分下气液放电产生 H_2O_2 和 O_3 的浓度[13]，结果表明产生 2 种物质的浓度由高到低的工作气体依次是 O_2>空气>Ar>N_2。上述研究表明气液放电反应器类型、工作气体组分和工作环境等都是影响 PAL 中 ROS、RNS 产量的因素，因此根据不同工作环境、气体组分研发高效、稳定、节能的气液放电反应器有助于气液放电技术进一步应用于实际生产。

在本文中，设计了一款可在流动水柱周边产生气液放电的新型液体电极结构。使用正高压纳秒脉冲电源驱动，探究了在不同施加电压和溶液初始电导率下所制备 PAL 的理化特性和灭菌能力；分析了在不同放电参数下生成 ROS 和 RNS 的能量效率；并将测量结果与液面下鼓泡法电极产生 ROS 和 RNS 的能量效率进行了对比，讨论了 2 种电极的差异性。

1 实验装置与检测方法

1.1 实验系统

图 1 为在本实验中所用的实验系统，该系统由传统的线筒式电极结构改造而来，使用垂直流动水柱替代中心柱状金属电极，1 根石英管作为介质管(内径为 10 mm，外径为 12 mm，长度为 40 mm)。在石英管外部附着有铜箔作为高压电极，为了避免在介质管两端出现不必要的放电现象，铜箔长度被设置为 20 mm，并在距离石英管口两端 10 mm 的位置处贴有电气绝缘胶带。1 根不锈钢针管(内径为 0.9 mm)连接于地线和供水系统。上述部件被固定于一个聚四氟乙烯框架内。水柱经不锈钢针管流出体积流量被设置为 3.0 L/min。使用 NaCl 将流动水柱的初始电导设置为 0.05~200 mS/cm。

在本实验中，放电使用纳秒脉冲电源(型号为 HVP-20P)驱动产生，施加的脉冲电压设置为 5.0~12.0 kV，脉冲电源工作频率、脉冲宽度及脉冲上升沿和下降沿时间分别为 4.0 kHz、3.0 μs 和 50 ns。电学参数测量系统由数字示波器(Tektronix MDO3104)、高压探头(Tektronix P6015A)、电流探头(Pearson 4100)组成。1 个周期内的平均放电功率由电流电压积分计算得到，典型的电流电压波形图及在脉冲上升沿/下降沿产生的放电形貌如图 2(a)所示，1 个周期内的放电消耗平均功率随溶液初始电导率和施加电压的变化参见图 2(b)，该电极详细的电学特性诊断及水柱流动分析请参考文献[14]中的研究。PAL 的理化特性测量由紫外分光光度计(型号为 UV-1900)和 pH/电导率分析仪(型号为 Model Lab-850)构成。

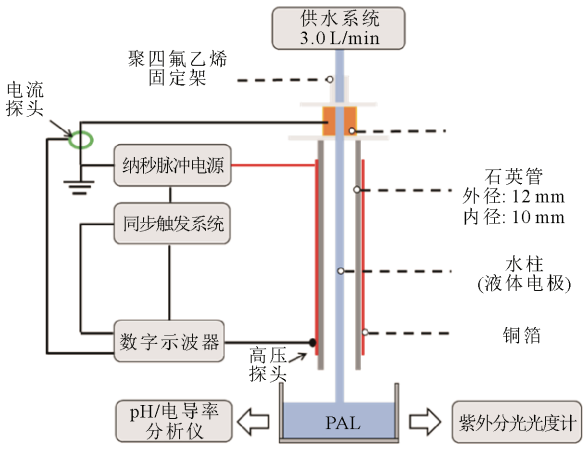
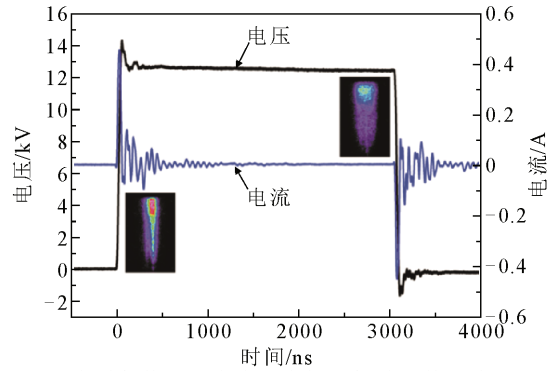
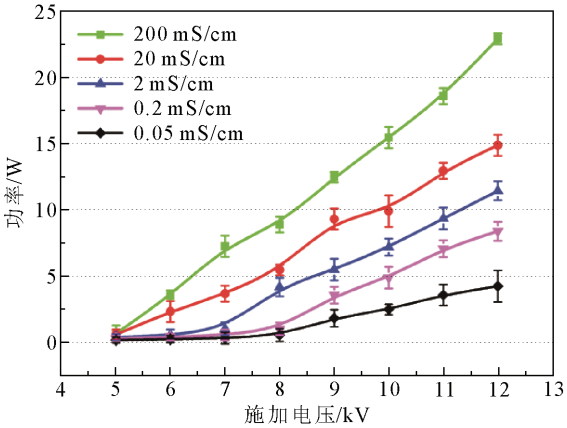


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic of the experimental setups



(a) 典型条件下垂直流动水柱电极放电的电流、电压波形及在脉冲上升沿/下降沿产生的放电形貌图 (溶液初始电导率为200 mS/cm, 施加电压为12.0 kV)



(b) 放电平均消耗功率随施加电压和溶液初始电导率的变化

图 2　垂直流动水柱电极放电的电学参数

Fig.2　Electrical parameters of vertical falling liquid ground electrode

为了判断水柱经喷口喷出后的状态，使用雷诺数对水柱的流动状态进行了分析，如式(1)所示。

$$Re = \rho v d / \mu \tag{1}$$

式中：Re 为雷诺数；ρ 为流体密度，不同初始电导率水溶液的初始密度区间近似为 1.000×10^3 ~1.086×10^3 kg/m^3；v 为流速；d 为管口直径，不锈钢针喷口直径为 0.9 mm；μ 为水动力黏度系数，取值为 1.01×10^{-3} (N·s)/m^2。

通过将流量换算成流速计算得到不同初始电导率水柱的雷诺数在 4204~4565 区间内变化。在这段区间内，经喷口流出的水柱会有紊流现象。对水柱流动及其直径变化的分析，详见文献[14]。

1.2　活性物种浓度的测量方法

在本文中，通过流动水柱电极放电将 500 mL 不同初始电导率的溶液进行了单次和循环 30 min 活化处理，单次处理为溶液经过流动水柱电极单次活化处理后被直接收集，循环活化处理为利用供水系统将 500 mL 溶液进行循环多次活化后收集。制备出的 PAL 采用 pH/电导率分别测量其 pH 值和电导率的变化，使用紫外分光光度计结合下文所述的比色法测量 PAL 中 H_2O_2、O_3、NO_3^-和 NO_2^-的浓度。

在本实验中，采用比色法测量 PAL 中 H_2O_2 的浓度[12, 15]。在酸性溶液中 H_2O_2 与 Ti_4^+反应可生成稳定的橙色络合物 H_2TiO_4。络合物的颜色深浅和 H_2O_2 的浓度正相关，且满足朗伯-比尔定理[12]。由于形成的 H_2TiO_4 在 407 nm 的波长下具有最大吸光度，所以可将紫外分光光度计的检测波长设置为 407 nm 以检测 H_2O_2 浓度。测量所需的标定曲线及拟合方程如图 3(a)所示。

在使用碘量法测量 PAL 中 O_3 的浓度时，H_2O_2 的存在会与 KI 反应从而干扰测量结果。为避免干扰，在本实验中采用比色法来测量 PAL 中 O_3 的浓度[16]，由于蓝色的靛蓝二磺酸钠($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$)在波长 610 nm 处具有最大吸收波长，当 O_3 与其发生反应后可使其蓝色褪去，褪色程度与 O_3 的浓度呈正相关，可通过测量 610 nm 处 $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ 的吸光度计算出 PAL 中 O_3 的浓度。

在采用比色法测量 NO_3^-的浓度时，可利用 NO_3^-中 N═O 基团在 210~220 nm 的紫外区域具有强烈吸收的特性进行测量[17-18]。但在 PAL 中往往存在 NO_2^-，而 NO_2^-在 219 nm 处与 NO_3^-具有相同的吸光度，致使紫外分光光度计在测量 NO_3^-的浓度时易受干扰。而氨基磺酸(NH_2SO_3H)具有破坏 NO_2^-且不影响 NO_3^-的特性，所以可通过向 PAL 中引入 NH_2SO_3H 破坏 NO_2^-杂质作为测量的空白对照，随后再于 219 nm 波长处测量 NO_3^-的浓度。在本实验中使用的相关标定曲线及拟合方程如图 3(b)所示。

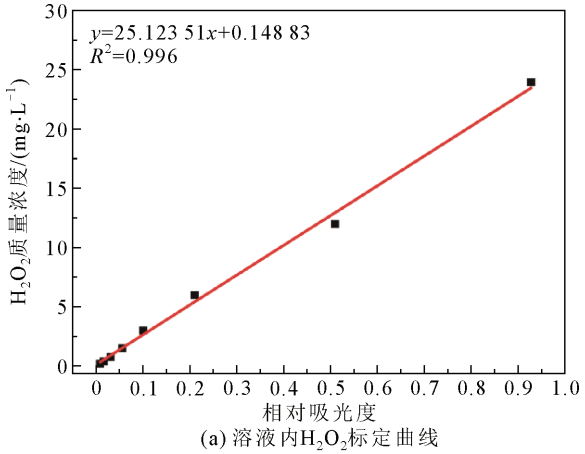
NO_2^-浓度的测量采用磺胺-盐酸萘乙二胺比色法[19-20]，在酸性溶液中，NO_2^-与对氨基苯磺酸($C_6H_7NO_3S$)先发生重氮化反应，随后与 α-萘胺($C_{10}H_9N$)起偶合反应生成紫红色偶氮化合物，偶氮化合物在 540 nm 波长处具有最大吸收，且颜色深浅和 NO_2^-的浓度正相关。在本实验中测量使用的相关标定曲线及拟合方程如图 3(c)所示。

1.3　灭菌实验

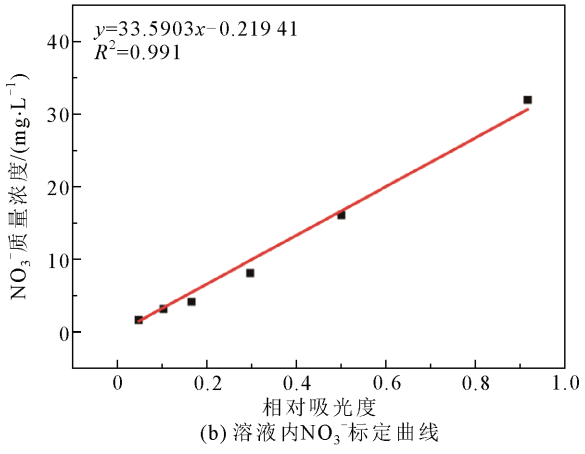
在本部分实验中，为了避免溶液初始电导率过高易引发大肠杆菌(E.coli)细胞的渗透压失衡继而使其失活，因此将溶液的初始电导率设置为 20 mS/cm。此外，为了排除 Cl^-离子对杀菌过程造成干扰，采用 Na_2SO_4 调节溶液的初始电导率。将 E.coli 细胞溶于 500 mL 溶液内配置成 1×10^4 cfu/mL 的菌

液。随后使用流动水柱电极将菌液循环处理 20 min，待菌液处理完成后取 300 μL 处理后的溶液转移至 LB 固体培养基中于 37 ℃恒温培养 24 h，培养完成后使用平板菌落计数法统计剩余菌落数。

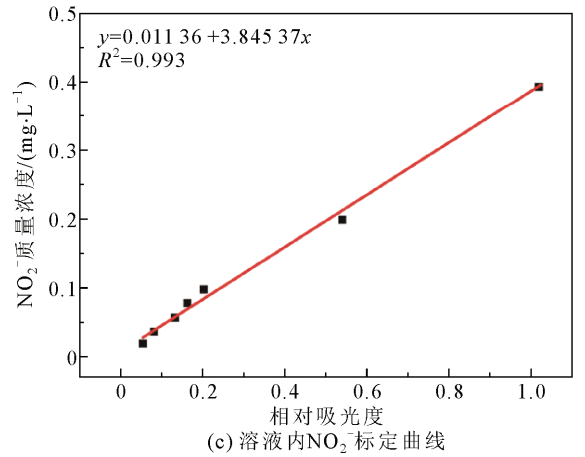
在本文中，活性物种浓度、pH 值、电导率的测量及杀菌实验均重复 3 次以上。图中数据点为多次的测量平均值。



(a) 溶液内H_2O_2标定曲线



(b) 溶液内NO_3^-标定曲线



(c) 溶液内NO_2^-标定曲线

图 3 溶液内 H_2O_2、NO_3^-、NO_2^-的标定曲线

Fig.3 Calibration curves of H_2O_2, NO_3^- and NO_2^- concentration in solution

2 结果与讨论

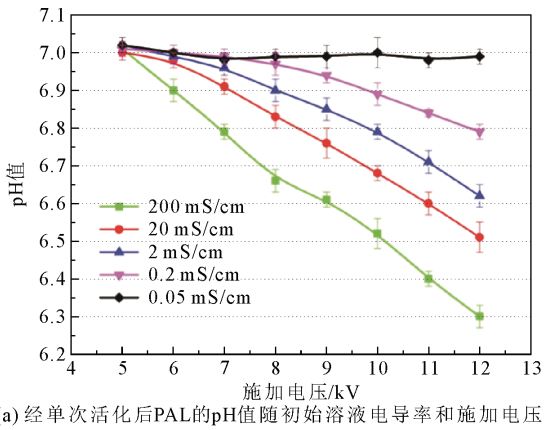
2.1 PAL 的 pH 值和电导率变化

利用垂直流动水柱电极将 500 mL 不同初始电导率的溶液进行单次和循环活化制备出 PAL，其 pH 值随施加电压和初始电导率的变化如图 4 所示。当所活化溶液的初始电导率>0.2 mS/cm 时，经单次和循环活化后 PAL 的 pH 值呈线性下降趋势。

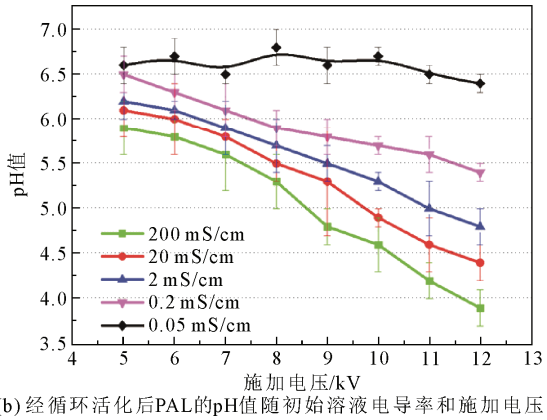
当施加电压为 12.0 kV、溶液初始电导率为 200 mS/cm 时，经单次和循环 30 min 活化后所制备 PAL 的 pH 值分别由初始值 7 降至 6.3 和 3.8。根据式(2)可以得出在 PAL 内 H^+的浓度 $C(H^+)$随施加电压和溶液初始电导率的升高而增大，式中 A 为 pH 值。

$$A = -\lg(C(H^+)) \tag{2}$$

当在气相放电区域内产生的物质溶解扩散至液相内时，可形成离子型化合物继而增大了 PAL 的电导率。表 1 和表 2 展示了经单次和循环活化 30 min



(a) 经单次活化后PAL的pH值随初始溶液电导率和施加电压的变化



(b) 经循环活化后PAL的pH值随初始溶液电导率和施加电压的变化

图 4 不同活化方式制备的 PAL 的 pH 值随初始溶液电导率和施加电压的变化

Fig.4 The pH value of PAL prepared by different activation methods as a function of different applied voltages and initial solution conductivities

表 1 经单次活化后 PAL 的电导率

Table 1 Conductivities of PAL after single treatment

施加电压/kV	初始电导率/(mS·cm^{-1})				
	200	20	2	0.2	0.05
5	200.1±0.1	20.01±0.02	2.01±0.01	0.201±0.002	0.051±0.002
6	200.1±0.0	20.01±0.02	2.01±0.02	0.201±0.003	0.052±0.001
7	200.1±0.1	20.01±0.03	2.01±0.02	0.202±0.002	0.051±0.003
8	200.1±0.1	20.03±0.02	2.02±0.03	0.202±0.002	0.052±0.002
9	200.1±0.0	20.05±0.01	2.02±0.02	0.201±0.003	0.053±0.003
10	200.1±0.1	20.06±0.05	2.04±0.05	0.203±0.003	0.052±0.001
11	200.1±0.1	21.08±0.04	2.07±0.04	0.207±0.004	0.051±0.002
12	200.1±0.0	21.09±0.03	2.08±0.07	0.209±0.003	0.054±0.004

表 2 经 30 min 循环活化后 PAL 的电导率

Table 2 Conductivities of PAL after 30 min cycle treatment

施加电压/kV	初始电导率/(mS·cm^{-1})				
	200	20	2	0.2	0.05
5	200.1±0.1	20.06±0.01	2.02±0.01	0.215±0.002	0.051±0.002
6	200.2±0.0	20.09±0.03	2.04±0.02	0.221±0.014	0.052±0.001
7	200.2±0.1	20.13±0.02	2.07±0.04	0.232±0.011	0.054±0.003
8	200.3±0.1	20.27±0.02	2.10±0.05	0.242±0.013	0.052±0.002
9	200.4±0.0	20.32±0.01	2.23±0.02	0.251±0.012	0.054±0.003
10	200.5±0.1	20.49±0.03	2.37±0.03	0.292±0.011	0.054±0.001
11	200.5±0.1	21.54±0.02	2.40±0.02	0.352±0.016	0.065±0.002
12	200.6±0.0	21.63±0.01	2.49±0.03	0.373±0.014	0.063±0.004

后 PAL 的平均电导率随施加电压和溶液初始电导率的变化关系。可见，当溶液初始电导率(σ)处于[0.05 mS/cm，200 mS/cm]区间时，经单次活化制备 PAL 的平均电导率随施加电压的升高呈增大趋势。但当溶液初始电导率<20 mS/cm 时，经活化后 PAL 的平均电导率并非连续性增大，这是由于在初始电导率<20 mS/cm、施加电压<10 kV 时水柱周边的放电并不能被直接观察到，主要是以未被观察到的电晕放电为主，因此放电较弱且随机性较强，电导率变化存在一定的不连续性。经 30 min 循环活化后，在所研究的溶液初始电导率范围内，PAL 的平均电导率随施加电压的增大呈上升趋势。但当溶液初始电导率为 0.05 mS/cm 时，经历 30 min 循环活化后，依旧未能通过视觉观察到放电，固经循环活化后 PAL 的平均电导率仍然存在变化不连续的特性。而当溶液初始电导率为 200 mS/cm 时，经单次活化后 PAL 的电导率未发生明显变化，这是由于电导率的变化量小于测量仪器的显示精度所致。经循环 30 min 活化后 PAL 的平均电导率由最初的 200 mS/cm 升至 200.6 mS/cm。平均电导率的升高表明 PAL 中离子化合物浓度增加。当工作气体为空气时，放电可产生 NO_x 物种，NO_x 溶入到溶液中可经反应生成 NO_2^-和 NO_3^-等多种离子型化合物继而导致 PAL 的平均电导率升高[15-21]，涉及的部分反应如下：

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (3)$$

$$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3 \quad (4)$$

$$2NO_{(aq)} + O_{2(aq)} \rightarrow 2NO_{2(aq)} \quad (5)$$

$$NO_{(aq)} + OH_{(aq)} \rightarrow NO^-_{2(aq)} + H^+_{(aq)} \quad (6)$$

$$2NO_{2(aq)} + H_2O \rightarrow NO^-_{2(aq)} + NO^-_{3(aq)} + 2H^+_{(aq)} \quad (7)$$

$$NO^-_{2(aq)} + O_{3(aq)} \rightarrow NO^-_{3(aq)} + O_{2(aq)} \quad (8)$$

$$NO_{(aq)} + NO_{2(aq)} + H_2O_{(aq)} \rightarrow 2NO^-_{2(aq)} + 2H^+_{(aq)} \quad (9)$$

$$4NO_{(aq)} + O_{2(aq)} + 2H_2O_{(aq)} \rightarrow 4NO^-_{2(aq)} + 4H^+_{(aq)} \quad (10)$$

2.2 PAL 的 RNS 和 ROS 浓度变化

通过测量发现，经单次活化后 PAL 内所含的 NO_3^-、NO_2^-、H_2O_2 和 O_3 的浓度均低于前文所述方法的检测限，表明经单次活化后产生活性物种的浓度较低。图 5(a)和图 5(b)分别为经 30 min 循环活化后 PAL 中 NO_3^-和 NO_2^-的浓度随溶液初始电导率和施加电压的变化关系。当施加电压为 5.0~12.0 kV 时，PAL 中 NO_3^-的浓度随溶液初始电导率的增加而升高，最高浓度可升至 0.43 mmol/L。随着施加电压的升高，NO_2^-的浓度在溶液初始电导率为 2~200 mS/cm 的范围内呈现出先升高后降低的变化趋势。当溶液初始电导率<2 mS/cm 时未发生此现象，其可能原因如下：NO_2^-在 ROS 的作用下被连续氧化为 NO_3^-、ONOOH 等物质，这一系列反应在 PAL 的制备过程中持续存在。但是随着施加电压和溶液初始电导率的升高，放电逐渐增强继而产生更高浓度的 ROS，这些 ROS 促使更多 NO_2^-被氧为 NO_3^-、ONOOH 等物质[6,22]，继而导致 NO_2^-浓度降低，部分反应参见(8)、(11)—(14)。关于 ROS 浓度对 PAL 中 NO_2^-的氧化影响仍在详细研究中。

此外，在气相中产生的 HNO_2 和 HNO_3 也是溶液中 NO_2^-和 NO_3^-形成的主要方式之一。因此还需要考虑 2 种物质溶解的亨利系数。在室温环境下，HNO_3(亨利系数为 5.1×10^6)的亨利系数远大于 HNO_2 的值(亨利系数为 1198)，那么单位体积内 PAL 中 NO_2^-的溶解量则小于 NO_3^-的值[23]，这是造成 PAL 中 NO_2^-的浓度较低的另一个原因。

$$NO^-_{2(aq)} + H_2O_{2(aq)} + H^+_{(aq)} \rightarrow ONOOH_{(aq)} + H_2O_{(aq)} \quad (11)$$

$$NO^-_{2(aq)} + H_2O_{2(aq)} + H^+_{(aq)} \rightarrow HNO_{3(aq)}6 \quad (12)$$

$$NO_{2(aq)}^{-} + O_{(aq)} \rightarrow NO_{3(aq)}^{-} \quad (13)$$

$$NO_{2(aq)}^{-} + N_2O_{(aq)} \rightarrow NO_{3(aq)}^{-} + N_{2(aq)} \quad (14)$$

经 30 min 循环活化后，PAL 中 H_2O_2 的浓度随溶液初始电导率和施加电压的变化关系参见图 6。在溶液初始电导率≥0.2 mS/cm 时，H_2O_2 的浓度随溶液初始电导率和施加电压的升高而增大。当溶液初始电导率为 200 mS/cm 时，H_2O_2 的浓度可达 0.87 mmol/L。在 PAL 中 H_2O_2 的产生方式分为两类，一类为在气相中经放电形成的 H_2O_2 直接向液相中溶解。另一类则是在液相生成，气体放电本身对液相中 H_2O_2 的生成有直接的贡献[24]，研究表明气液放电产生的等离子体可以直接作用水溶液使其内部存在•OH，随后通过反应式(15)所述的•OH 结合生成 H_2O_2，其化学反应速率常数在室温下近似为 1.5×10^{-11} cm^3/s。然而，•OH 在液相中存在的时间较短且渗入度有限，利用放电产生紫外辐射制备水中•OH 的量微乎其微[25]，所以在 PAL 中仅有少部分的 H_2O_2 是在液相内生成。

$$•OH + •OH \rightarrow H_2O_2 \quad (15)$$

O_3 作为 PAL 中的一种长寿命 ROS 具有较强的氧化性，可被用于水体杀菌消毒及空气净化等领域。其生成方式主要为在气相中产生后经气液交界面溶解扩散至液相内，从而参与 PAL 内的化学反应过程。O_3 的部分生成反应参见式(16)—式(18)。PAL 中 O_3 的浓度与初始电导率和施加电压的关系如图 7 所示，经循环活化后，PAL 中 O_3 的浓度在溶液初始电导率为 200 mS/cm 时达到最高，浓度可达 0.063 mmol/L。而在溶液初始电导率为 0.05 mS/cm 时，未测量出 O_3 的浓度，这是由于在流动水柱周边产生的放电较弱，继而导致在气相中生成的 O_3 浓度较低，溶解至 PAL 内的量低于检测限所致。

$$O + O_2 \rightarrow O_3 \quad (16)$$

$$O_2^{*} + O_2 \rightarrow O_3 + O \quad (17)$$

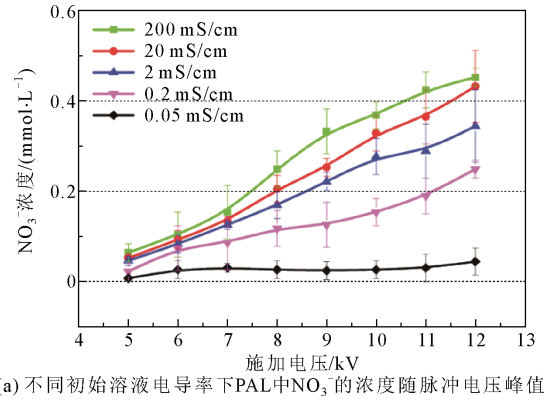
$$O^{-} + O_2 \rightarrow O_3 + e \quad (18)$$

$$O_2^{-} + O \rightarrow O_3 + e \quad (19)$$

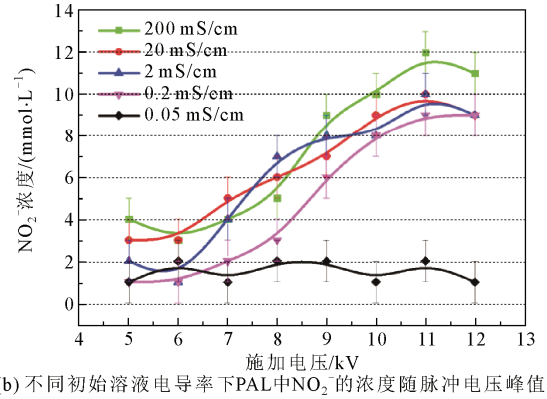
2.3 灭菌实验

图 8 展示了经水柱电极放电循环处理 20 min 后溶液内 E.coli 细胞剩余菌落数随施加电压的变化关系。随着施加电压逐渐升高，剩余菌落数呈降低趋势。

当施加电压为 12.0 kV 时，经放电处理后剩余菌落数可降至 1.09 lg(cfu/mL)。在 E.coli 细胞的失活过程中，放电产生的强氧化性 ROS 可与细胞膜上的氨基酸产生氧化还原反应，造成细胞膜被破坏，引发细胞内容物泄漏导致 E.coli 细胞失活。ROS/RNS 还可以通过改变细胞膜的通透性影响细胞内部的渗透压造成 E.coli 细胞失活[26-27]。在气液放电杀菌过程中，液体的存在降低了紫外线的能量和通量，因



(a) 不同初始溶液电导率下PAL中NO_3^-的浓度随脉冲电压峰值的变化



(b) 不同初始溶液电导率下PAL中NO_2^-的浓度随脉冲电压峰值的变化

图 5 不同初始溶液电导率下 PAL 中 NO_3^-和 NO_2^-的浓度随脉冲电压峰值的变化

Fig.5 NO_3^- and NO_2^- concentrations of PAL as a function of applied voltages and initial solution conductivities

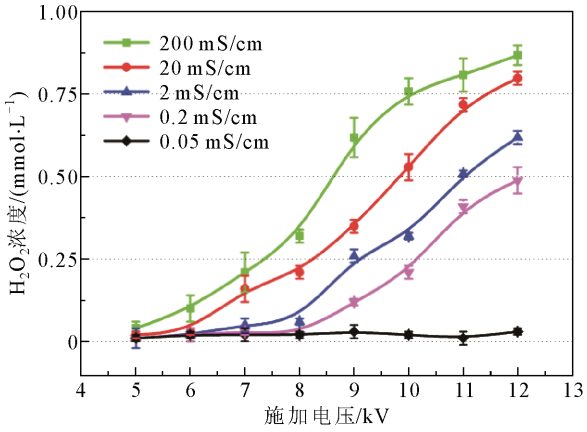


图 6 不同溶液初始电导率下 PAL 中 H_2O_2 的浓度随施加电压的变化

Fig.6 H_2O_2 concentrations of PAL as a function of different applied voltages and initial solution conductivities

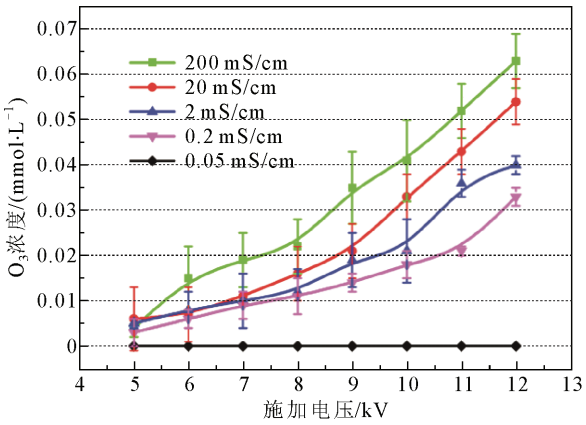


图 7　不同溶液初始电导率下 PAL 内 O_3 的浓度随施加电压的变化

Fig.7　O_3 concentrations of PAL as a function of different applied voltages and initial solution conductivities

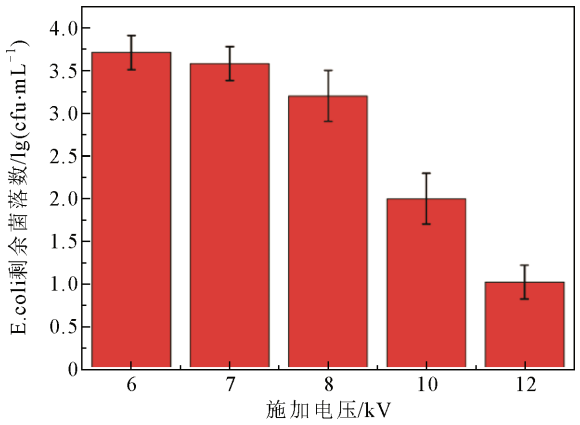


图 8　经流动水柱电极放电循环处理 20 min 后 E.coli 细胞的剩余菌落数随施加电影的变化

Fig.8　Survival number of E.coli treated by vertical falling water electrode discharge as function of applied voltages after 20 min cycle treatment

此紫外线在气液放电杀菌过程中不能成为关键性的杀菌因子[28]。

2.4　能量效率

在制备 PAL 过程中产生活性物种的能量效率是衡量气液放电反应器性能的关键技术指标，在实际生产应用中具有重要的参考作用。经放电产生的 NO_3^-、NO_2^-、H_2O_2 和 O_3 的能量效率 $G(M)$的计算式为：

$$G(M)=\frac{C(M)V}{Pt} \tag{20}$$

式中：$C(M)$为某活性物种 M 的浓度；V 为处理体积；P 为平均放电功率；t 为活化时间。在本论文中仅展示溶液初始电导率为 200 mS/cm、经循环活化 30 min 后产生 NO_3^-、NO_2^-、H_2O_2 和 O_3 的能量效率(参见表 3)，结果表明流动水柱电极放电产生上述物种的最佳的能量效率分别为 $G(NO_3^-)$=0.144 g/(kw·h)、$G(NO_2^-)$=0.003 g/(kw·h)、$G(H_2O_2)$=0.134 g/(kw·h)、$G(O_3)$=0.016 g/(kw·h)。

通过与部分使用液面下鼓泡法电极[9,29]的研究对比发现，利用垂直流动水柱电极放电产生活性物种的能量效率较低。分析原因有如下两点。

1）比表面积

由于液面下鼓泡法放电可在液相内生成储存活性物种的气泡，而这些气泡又具有相对较大的比表面积。图 9 分别以单介质阻挡电极和阵列式水下鼓泡法电极为例给出了液面下和液面上放电的示意图，假设气液放电产生的等离子体区与水面的接触面积一致，液面下鼓泡法放电产生的活性物种的气泡在液相内具备体相接触，相较于水面上放电拥有较大的接触面，即比表面积相对较大。而本文所述的垂直流动水柱放电属于水面放电形式，所以活性物种的溶解不具备较大的比表面积。

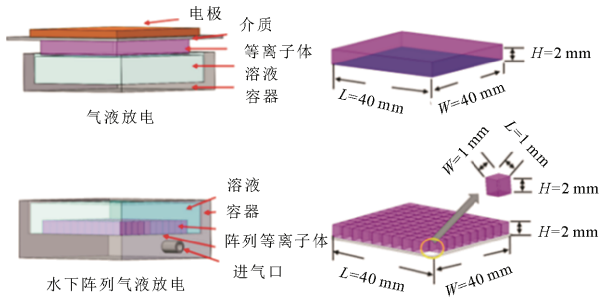
表 3　经循环活化 30 min 后，在溶液初始电导率为 200 mS/cm 时，产生 NO_3^-、NO_2^-、H_2O_2 和 O_3 的能量效率

Table 3　Energy efficiencyof NO_3^-, NO_2^-, H_2O_2 and O_3 for 30 min cycle treatment with initial solution conductivity of 200 mS/cm

施加电压/kV	功率/W	能量效率/(g·(kw·h)$^{-1}$)			
		$G(NO_3^-)$	$G(NO_2^-)$	$G(H_2O_2)$	$G(O_3)$
5	1.6	0.088	0.001	0.045	0.012
6	3.5	0.144	0.003	0.077	0.016
7	7.2	0.104	0.002	0.079	0.010
8	8.8	0.140	0.002	0.098	0.001
9	12.5	0.132	0.003	0.134	0.011
10	15.5	0.118	0.002	0.131	0.010
11	18.6	0.113	0.002	0.116	0.011
12	22.9	0.098	0.002	0.103	0.011

2）气液传质效率

在气泡内产生的放电降低了气泡自身的稳定性，会导致气泡破裂，当气泡破裂瞬间，在气泡内聚集的高浓度活性物种被释放继而溶解到液体内部，提高了气泡内活性物种传递到液体内的传质效率。综上可见，在产生气液放电过程中由于鼓泡法放电可以在气泡内产生等离子体，等离子体中的 ROS 和 RNS 经气泡的气液交界面扩散至溶液内或随气泡的破裂溶解至溶液内，具备较高的传质效率。



L—长度；*H*—高度；*W*—宽度

图 9 液面上放电和液面下阵列式放电的示意图

Fig.9 Schematic diagram of underwater discharge array and water surface discharge

本文所述的垂直流动水柱电极放电产生的等离子体是水面放电，活性物种主要经气液交界面溶解至水柱内部，不具备较高的气液传质效率和较大的比表面积，所以产生活性物种的能量效率不及鼓泡法电极放电。但本文所述电极具备以流动性制备 PAL 的特点，还适用于处理电导率较高的溶液。因此，在实际应用中可为特殊环境的使用提供一种新型气液放电装置的解决方案。

3 结论

1）在本文中，使用了一款新型气液放电装置，利用垂直流动的水柱替代了传统线筒式电极结构中的中心柱状金属电极制备了 PAL。

2）当溶液初始电导率为 0.05~200 mS/cm 时，经过 30 min 循环活化后所制备 PAL 的 pH 值逐渐降低，NO_3^-、H_2O_2 和 O_3 的浓度均随溶液初始电导率和施加电压的升高而增加。而 NO_2^-的浓度则表现为在溶液初始电导率为 2~200 mS/cm 的范围内，随施加电压的增加先升高后降低。当溶液初始电导率<2 mS/cm 时，随施加电压的增加而单调升高。

3）在利用液体电极灭活溶液中大肠杆菌的过程中，溶液中剩余菌落数在 PAL 中 ROS 的作用下随施加电压的升高而逐渐降低。本论文的研究为气液放电技术在不同环境应用选取适宜的电极提供了新的思路。

参考文献 References

[1] KUMAR KAUSHIK N, GHIMIRE B, LI Y, et al. Biological and medical applications of plasma-activated media, water and solutions[J]. Biological Chemistry, 2018, 400(1): 39-62.

[2] BANSODE A S, MORE S E, SIDDIQUI E A, et al. Effective degradation of organic water pollutants by atmospheric non-thermal plasma torch and analysis of degradation process[J]. Chemosphere, 2017, 167: 396-405.

[3] BABA K, KANEKO T, HATAKEYAMA R. Efficient synthesis of gold nanoparticles using ion irradiation in gas-liquid interfacial plasmas[J]. Applied Physics Express, 2009, 2: 035006.

[4] EL ABEDIN S, PÖLLETH M, MEISS S A, et al. Ionic liquids as green electrolytes for the electrodeposition of nanomaterials[J]. Green Chemistry, 2007, 9(6): 549-553.

[5] BĂLAN G G, IRINA R, URSU E L, et al. Plasma-activated water: a new and effective alternative for duodenoscope reprocessing[J]. Infection and Drug Resistance, 2018, 11: 727-733.

[6] OEHMIGEN K, HÄHNEL M, BRANDENBURG R, et al. The role of acidification for antimicrobial activity of atmospheric pressure plasma in liquids[J]. Plasma Processes and Polymers, 2010, 7(3/4): 250-257.

[7] ZHAO Y, CHEN R C, LIU D P, et al. Effect of nonthermal plasma-activated water on quality and antioxidant activity of fresh-cut kiwifruit[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2019, 47(11): 4811-4817.

[8] TIAN Y, MA R N, ZHANG Q, et al. Assessment of the physicochemical properties and biological effects of water activated by non-thermal plasma above and beneath the water surface[J]. Plasma Processes and Polymers, 2015, 12(5): 439-449.

[9] 满晨曦，黄邦斗，章 程，等. 不同脉冲参数下等离子体活化水活性氮特性[J]. 高电压技术，2022，48(6)：2326-2335.
MAN Chenxi, HUANG Bangdou, ZHANG Cheng, et al. Reactive nitrogen species characteristic of plasma-activated water under different pulsed parameters[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(6): 2326-2335.

[10] BRUGGEMAN P, IZA F, LAUWERS D, et al. Mass spectrometry study of positive and negative ions in a capacitively coupled atmospheric pressure RF excited glow discharge in He-water mixtures[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 43(1): 012003.

[11] LIU Z C, LIU D X, LUO S T, et al. The effect of pH on the aqueous reactive species in sodium phosphate buffers induced by surface air discharge[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2019, 52(41): 415201.

[12] 张梦瑶，温嘉烨，李 元，等. 气液混相水中脉冲放电过氧化氢生成规律的研究[J]. 高电压技术，2019，45(12)：4130-4136.
ZHANG Mengyao, WEN Jiaye, LI Yuan, et al. Study on hydrogen peroxide formation during pulsed discharge in gas-liquid mixed phase[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(12): 4130-4136.

[13] 孙 冰，高志鹰，内 爱，等. 多针-板脉冲放电气液混合反应器气液中活性物质的生成和转移特性[J]. 高电压技术，2013，39(1)：109-116.
SUN Bing, GAO Zhiying, AYE N N, et al. Generation and transfer characteristics of active substances produced by pulse discharge in multi-needle gas-liquid mixing reactor[J]. High Voltage Engineering, 2013, 39(1): 109-116.

[14] QI Z H, WANG X, XIA Y, et al. The influence of liquid conductivity on pulsed discharge generated by a vertical falling liquid electrode device[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2022, 55(50): 505204.

[15] QI Z H, TIAN E Q, SONG Y, et al. Inactivation of Shewanella putrefaciens by plasma activated water[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2018, 38(5): 1035-1050.

[16] 齐力汇，刘雪锦，王国玲，等. 靛蓝二磺酸钠(IDS)分光光度法测定水中臭氧[J]. 中国卫生检验杂志，1999，9(1)：58-60.
QI Lihui, LIU Xuejin, WANG Guoling, et al. Determination of ozone in water by spectrophotometry with indigo disulfonate sodium(IDS)[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 1999, 9(1): 58-60.

[17] HU X, ZHANG Y, WU R A, et al. Diagnostic analysis of reactive

species in plasma-activated water (PAW): current advances and outlooks[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2022, 55(2): 023002.

[18] WANG S, ZHOU Z K, ZHOU R W, et al. Effect of solution pH on the characteristics of pulsed gas-liquid discharges and aqueous reactive species in atmospheric air[J]. Journal of Applied Physics, 2021, 130(10): 103302.

[19] TIAN Y, MA R N, ZHANG Q, et al. Assessment of the physicochemical properties and biological effects of water activated by non-thermal plasma above and beneath the water surface[J]. Plasma Processes and Polymers, 2015, 12(5): 439-449.

[20] LIANG J P, ZHOU X F, ZHAO Z L, et al. Reactive oxygen and nitrogen species in Ar+N_2+O_2 atmospheric-pressure nanosecond pulsed plasmas in contact with liquid[J]. Physics of Plasmas, 2019, 26(2): 023521.

[21] LUKES P, DOLEZALOVA E, SISROVA I, et al. Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H_2O_2 and HNO_2[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2014, 23(1): 015019.

[22] SHEN J, TIAN Y, LI Y L, et al. Bactericidal effects against *S. aureus* and physicochemical properties of plasma activated water stored at different temperatures[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 28505.

[23] LIU Z C, LIU D X, CHEN C, et al. Physicochemical processes in the indirect interaction between surface air plasma and deionized water[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2015, 48(49): 495201.

[24] KOVAČEVIĆ V V, DOJČINOVIĆ B P, JOVIĆ M, et al. Measurement of reactive species generated by dielectric barrier discharge in direct contact with water in different atmospheres[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(15): 155205.

[25] QI Z H, ZHANG Q, ZHU D, et al. The reaction pathways of $H_2O_{2(aq)}$ in the He plasma jet with a liquid system[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2020, 40(4): 1001-1018.

[26] LAROUSSI M. Low temperature plasma-based sterilization: overview and state-of-the-art[J]. Plasma Processes and Polymers, 2005, 2(5): 391-400.

[27] 吴　穷，王　豪，张丽阳，等. 等离子体产物溶液中扩散与大肠杆菌杀灭[J]. 高电压技术，2021，47(3)：826-831.
WU Qiong, WANG Hao, ZHANG Liyang, et al. Plasma reactive species diffusion and the inactivation of bacteria[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(3): 826-831.

[28] LU X P, YE T, CAO Y G, et al. The roles of the various plasma agents in the inactivation of bacteria[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(5): 053309.

[29] QI Z H, YANG L, XIA Y, et al. Removal of dimethyl phthalate in water by non-thermal air plasma treatment[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2019, 5(5): 920-930.



QI Zhihua
Ph.D.
Corresponding author

齐志华(通信作者)
1992—，男，博士，讲师
主要从事大气压等离子体诊断、气液放电应用方面的研究工作
E-mail: Qizh@sie.edu.cn



TAN Yihang

谭一航
2002—，男
主要从事气液放电应用研究工作
E-mail: 2451483595@qq.com

收稿日期　2023-03-29　修回日期　2023-08-10　　编辑　曾文君