第 51 卷 第 6 期：2904-2913 高电压技术 Vol.51, No.6: 2904-2913
2025 年 6 月 30 日 High Voltage Engineering June 30, 2025
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20241885

空气放电产物快速吸收方法及灭菌研究

李毅恒[1]，范宁龙[1]，彭斌祺[1]，马若男[2]，卢新培[3]，裴学凯[1]
（1. 武汉大学电气与自动化学院，武汉 430072；2. 郑州大学农学院河南省离子束生物工程重点实验室，郑州 450001；3. 华中科技大学电气与电子工程学院，武汉 430074）

摘　要：空气放电等离子体包含大量活性物质常被用于制备等离子体活化水(plasma-activated water，PAW)。该研究利用纳秒脉冲介质阻挡放电(dielectric barrier discharge，DBD)产生的臭氧(O_3)对空气直流辉光放电生成的氮氧化物(NO_x)进行了定量氧化，研究了混气中不同 N 价态的 NO_x(包括 NO、NO_2、N_2O_5)被水吸收的效率，以及吸收产物水溶液对金黄色葡萄球菌的灭活效果。结果表明：通过调节纯氧气下 DBD 产生的臭氧浓度，可以制备高选择性的气态 NO_2 或 N_2O_5。提升 NO_x 中 N 的价态可有效提高其被水吸收的效率，将 NO_x 全部氧化为 N_2O_5 后，单次水处理后的吸收效率即可达 100%，实现了空气放电产物的完全快速吸收。同时提升 NO_x 中 N 的价态制备的 PAW pH 降低、电导率明显升高，但氧化还原电位(oxidation-reduction potential，ORP)差异较小。PAW 灭活金黄色葡萄球菌的实验表明，相同 PAW 处理时间内提升 NO_x 中 N 的价态可以有效降低金黄色葡萄球菌存活率，存活率最大下降可达 81.8%。延长 PAW 处理时间还可进一步提升灭菌效率，80 min 的 PAW 处理时间可实现 100%金黄色葡萄球菌灭活。该研究为空气放电产物快速吸收和空气放电高效制备 PAW 提供了参考。
关键词：空气放电等离子体；纳秒脉冲；介质阻挡放电；等离子体活化水；等离子体灭菌

Study on Fast Absorption Methods and Sterilization of Air Discharge Products

LI Yiheng[1], FAN Ninglong[1], PENG Binqi[1], MA Ruonan[2], LU Xinpei[3], PEI Xuekai[1]
(1. School of Electrical Engineering and Automation, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. Henan Key Laboratory of Ion-beam Bioengineering, School of Agricultural Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China, 3. School of Electrical and Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The air discharge plasma contains numerous reactive species and is frequently used in the preparation of plasma-activated water (PAW). In this study, ozone (O_3) produced by nanosecond pulse dielectric barrier discharge (DBD) was employed to quantitatively oxidize nitrogen oxides (NO_x) formed during air DC glow discharge. We investigated the water absorption efficiency of NO_x characterized by different N valence states (including NO, NO_2, and N_2O_5) within mixed gases. Furthermore, we evaluated the inactivation effect of the resulting aqueous solutions on Staphylococcus aureus. The results indicate that, by adjusting the ozone concentration generated by DBD in a pure oxygen environment, highly selective gaseous NO_2 or N_2O_5 can be synthesized. Increasing the N valence state in NO_x significantly enhances its water absorption efficiency. Once all NO_x is oxidized to N_2O_5, a single water treatment can achieve 100% absorption efficiency, enabling the complete and rapid capture of nitrogen fixation products from air discharge. Additionally, the PAW produced under increased N valence demonstrates decreased pH and significantly elevated conductivity, although the difference in oxidation-reduction potential (ORP) is minimal. The PAW inactivation experiments demonstrate that elevating the N valence in NO_x effectively reduces the survival rate of Staphylococcus aureus, with a maximum reduction of 81.8%. Extending the treatment time with PAW can further enhance sterilization efficiency, achieving 100% inactivation of Staphylococcus aureus within 80 minutes. This study offers valuable insights into the rapid absorption of air discharge products and the efficient preparation of PAW.
Key words: air discharge plasma; nanosecond pulse; DBD; plasma-activated water; plasma sterilization

基金资助项目：国家自然科学基金(52377155)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (52377155).

0 引言

空气放电等离子体包含电子、离子、激发态粒子以及活性氮(reactive nitrogen species，RNS)、活性氧(reactive oxygen species，ROS)等，因此常用于介质处理、材料改性等方面[1-3]。水作为自然界中最常见的液体物质，经空气放电等离子体处理后，水中会富含多种活性物质(NO_3^-、NO_2^-、$ONOO^-$、H_2O_2等)，这种活化处理后的水溶液也被称为等离子体活化水(plasma activated water，PAW)。PAW 通常具有很强的生物效应，可用于灭菌、抑制感染、促进伤口愈合等[4-7]。

常见的用于制备 PAW 的放电类型有介质阻挡放电(dielectric barrier discharge，DBD)[8-10]、射流[11-13]、微泡放电[14-15]、阵列电晕等[16]。DBD 工作在 N_2/O_2 混气(如空气)时，受放电条件、气流等因素影响产物中的 O_3、NO_x 会相互竞争，表现为 2 种放电模式即臭氧模式和氮氧化物模式[17]。而不同放电模式下由于产物选择性不同，所制备的 PAW 灭菌效果也存在明显差异。Wei Wang 利用网状 DBD 结构研究了不同 DBD 模式对制备的 PAW 灭菌效果的影响，通过调节放电功率在 4 W 和 10 W 使 DBD 分别工作在臭氧模式和氮氧化物模式，其中氮氧化物模式制备的 PAW 比臭氧模式制备的 PAW 对大肠杆菌灭菌效果提升了约 1 个数量级，研究推测气相 NO_3 对 PAW 中短寿命活性氮氧(reactive oxygen nitrogen species，RONS)形成和 PAW 灭菌效果有重要影响[8]。随后 Wei Wang 利用相同网状 DBD 结构研究了 N_2/O_2 比例对活性物质含量以及 PAW 灭菌效果的影响，放电产物中高 N 元素价态的 RNS 如 NO_2、HNO_3 和 N_2O_5 分别在 40%、60%、70%含氧体积分数时达到峰值，随 O_2 占比升高灭菌效率先增加后下降，在约 90%时最佳。在纯 O_2 的臭氧模式下灭菌效率反而下降，这表明气相高 N 元素价态的 RNS 对 PAW 的灭菌效果有重要影响[9]。为了进一步调控空气放电产物中的高 N 元素价态 RNS 含量，Zifeng Wang 利用空气 DBD 产生 O_3 混合滑动弧产生 NO_x 活化水制备 PAW，研究发现 O_3 和 NO_x 混气可以稳定生成 N_2O_5 等高 N 元素价态 RNS，并且通过 O_3 和 NO_x 混气方式制备的 PAW 相较于 NO_x 或 O_3 直接制备的 PAW 灭菌效果最高提升了约 6 个数量级[10]。目前相关研究已实现一定含量高 N 元素价态 RNS 合成，并用于 PAW 的制备及灭菌效果提升，但目前仅对单一放电源的调节难以直接获得大量稳定气相高 N 元素价态的 RNS，这限制了空气放电等离子体在 PAW 方面的进一步应用。

另外，空气等离子体大部分放电产物为 NO、NO_2 等。而 NO 和 NO_2 在水中溶解度较差[18-19]，NO_2 与水反应还会生成额外的 NO，这导致大量氮氧化物并未有效参与活化并直接被排放至大气中。而 NO、NO_2 等氮氧化物作为有毒有害的污染气体需要严格控制并限制排放，然而在 PAW 的活化过程中这一问题并未引起足够重视。2021 年 Duy Khoe Dinh 利用臭氧氧化结合水对旋转滑动弧放电产物吸收效果开展了研究，研究结果表明 NO_x 氧化后在水中吸收效果良好，基本实现了高效空气放电产物回收，但仍有约 35×10^{-6} 的 NO 存在于尾气中[20]。2023 年华中科技大学 Jiacheng Li 同样利用臭氧对三级火花空气等离子体放电产物进行氧化，活化空气放电产物经臭氧氧化后显著改善了在水中的溶解效率，因此优化了水基固氮系统能耗及产率[21]。因此，通过多种放电形式并联可促进放电产物回收，并有望实现多种活性离子杀菌效果的协同提升。

为了实现高效空气放电产物吸收及高效制备 PAW，本文搭建了直流辉光(DC glow)和 DBD 联用的放电产物吸收装置。其中空气直流辉光放电装置产生 NO_x，DBD 产生 O_3，通过控制 O_3 的含量可以实现对空气放电产物 NO_x 定量氧化，制备了可稳定生成的高选择性气态 NO_2 或 N_2O_5，结合纯净水吸收间接制备 PAW，研究了不同氧化程度 NO_x 对水中吸收效率的影响。选择了 3 种较典型 N 元素价态 NO_x 作为活化源制备 PAW，研究了 NO_x 不同氧化程度对制备 PAW 的 pH、氧化还原电位(oxidation-reduction potential，ORP)和电导率的影响，以及制备 PAW 对金黄色葡萄球菌灭活效果的影响。

1 实验平台及测量方法

1.1 实验平台及实验流程

本研究实验平台如图 1 所示，实验平台共包含 5 个部分——直流辉光放电装置、DBD 装置、混气池、吸收池、傅里叶变换红外(Fourier transform infrared，FTIR)光谱仪(Bruker INVENIO S)。直流辉光放电装置用于产生 NO_x，采用针-针电极结构，电极材料为镍，针电极直径为 3 mm。针电极固定在铜柱上，并通过铜柱与外电路连接。直流辉光放电

腔体直径为 7 mm，放电间距固定为 5 mm。实验时采用合成空气(21%O_2 和 79%N_2)作为输入气体，体积流量控制在 0.5 L/min。高压电源为正极性直流源(型号为 SL10PN1200)，放电回路中串联了 100 kΩ 的限流电阻。2 支高压探头(型号为 Tektronix P6015 A)分别测量电源输出电压和放电电压，通过限流电阻与高压探头电压差值可以计算放电回路电流。随电流增加直流辉光放电装置 NO_x 产率变化趋势如图 2 所示。

DBD 装置为同轴结构，其中石英介质管外径为 30 mm、厚度为 2 mm、长 200 mm，介质管外侧用长 180 mm、厚 0.2 mm 的铜箔包裹一整圈作为外电极，内电极为外径 25 mm、厚 1.5 mm、长 250 mm 的 304 不锈钢管。采用氧气(体积分数为 99.999%)作为 DBD 的输入气体，气体体积流量稳定在 1 L/min。DBD 内电极通过 30 Ω 的限流电阻与正极性脉冲源(型号为 HVP-20P)输出端连接，外电极与脉冲源负极接地。利用高压探头(型号为 Tektronix P6015A)和罗氏线圈(型号为 Pearson 2877)分别对 DBD 时的电压、电流进行测量。改变脉冲源放电频率调节 DBD 的 O_3 浓度，脉冲参数如输出电压 10 kV、上升/下降沿时间 50 ns、脉宽 500 ns 等在实验过程中保持不变。

直流辉光放电产物与 DBD 产生的 O_3 在容量为 250 mL 的混气瓶中进行反应，总体积流量为 0.09 m^3/h，反应停留时间为 10 s，这一时间已满足氧化 NO_2 所需时间(约 1.25 s)[22]和 N_2O_5 所需时间(为 3~5 s)[23]。氧化后的混合气体通入吸收池中进行吸收，吸收池为 2 个 250 mL 容量吸收瓶串联，使用曝气头增加吸收效率，吸收溶液为纯净水。为避免气体回流各部分用单向阀连接，吸收前后气体组分通过 FTIR 进行检测。

1.2 放电功率计算

等离子体的放电功率可由式(1)计算得到。

$$P=\left(\int(U_{\mathrm{dis}}I_{\mathrm{dis}})\,\mathrm{d}t\right)f \tag{1}$$

式中：U_{dis} 和 I_{dis} 分别为放电时的电压和电流；f 为放电频率，直流放电 f=1 Hz。由于直流放电测量得到的电流就是传导电流，因此直流辉光放电功率可直接利用式(1)进行计算。本次研究直流辉光放电电流固定为 35 mA，此时放电功率约 27.8 W。

而利用脉冲源驱动的 DBD 测量所得到的电流由传导电流 I_{cond} 和位移电流 I_{disp} 两部分组成，其中

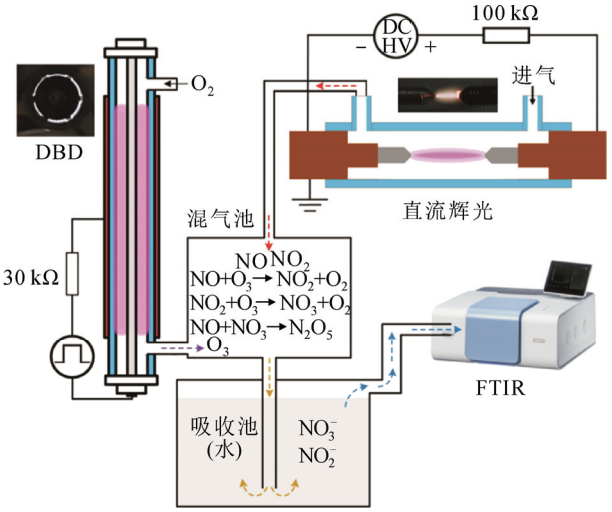


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic of the experimental setups

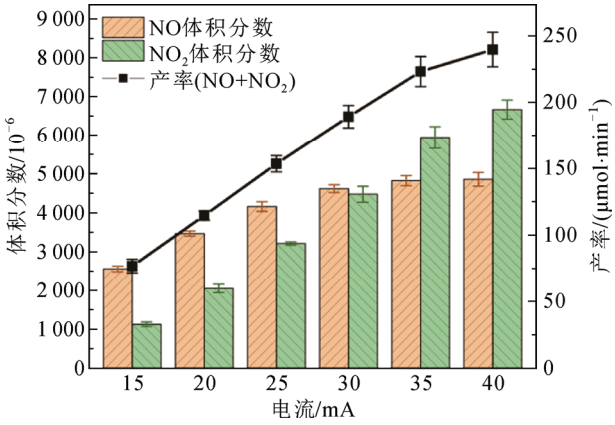


图 2 直流辉光放电装置 NO_x 产率

Fig.2 NO_x productivity of DC glow discharge

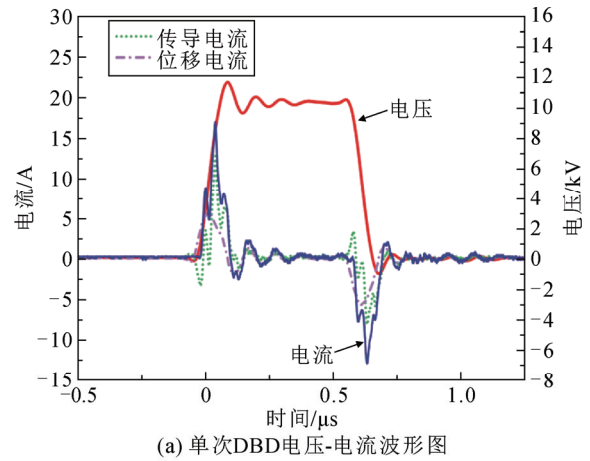
位移电流 I_{disp} 可由式(2)计算得到[24-25]。

$$I_{\mathrm{disp}}=C\frac{\mathrm{d}U_{\mathrm{dis}}}{\mathrm{d}t} \tag{2}$$

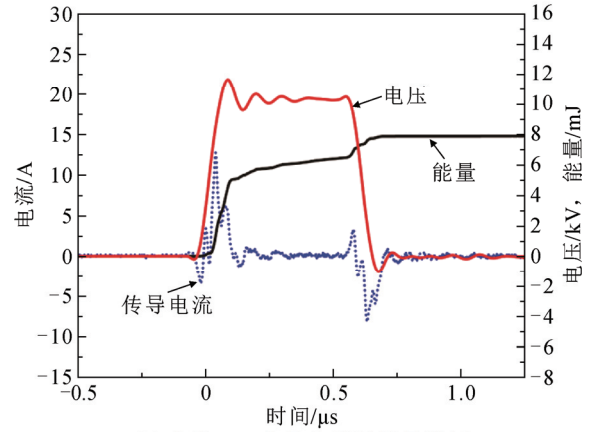
式中：C 为 DBD 装置的电容值，利用手持式高精度电桥(型号为 VC4080)测量为约 38.8 pF。图 3 中展示了 DBD 装置的电压-电流、位移/传导电流等。随放电频率增加 DBD 产生的 O_3 体积分数和 DBD 功率基本呈线性增加，FTIR 谱图、测量和计算结果如图 4 所示。

1.3 基于 FTIR 的气态产物定量检测方法

本文为确定 NO_x 的浓度，通过稀释标准浓度的 NO 和 NO_2(分别是 5×10^{-3} 和 10^{-2}，缓冲气为 N_2)得到多组浓度谱图，依据朗伯比尔定律建立了基于 FTIR 的 NO 和 NO_2 浓度定量测量方法。O_3 与 N_2O_5 在常温常压下难以长期稳定存在，因此关于这 2 种



(a) 单次DBD电压-电流波形图



(b) 单次DBD传导电流及能量消耗

图 3 脉冲驱动 DBD 的放电特性

Fig.3 Discharge characteristics of DBD by pulse source

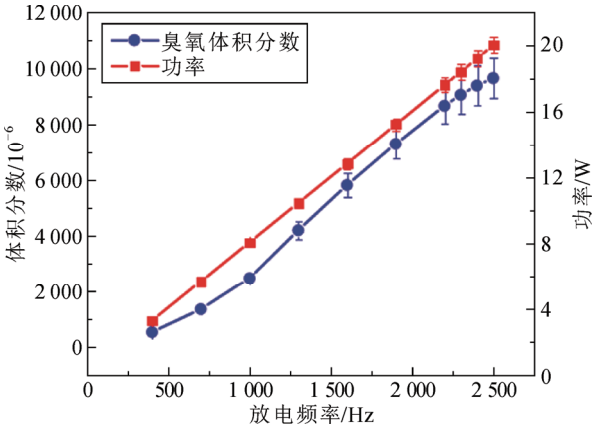


图 4 随脉冲频率增加 DBD 功率和 O_3 浓度变化趋势

Fig.4 Trend of DBD power and O_3 concentration with increasing pulse frequency

物质的检测手段一直以来都较为有限。本次研究基于文中的实验方法和数据，结合标准浓度的 NO 同样建立了基于 FTIR 的 O_3 与 N_2O_5 精准测量方法，其中 O_3 与 NO 的氧化反应为：

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

式中 NO 消耗与 NO_2 生成基本遵守化学反应比例系数[22,26]，即每消耗 1 个 NO 与 O_3 生成 1 个 NO_2，根据 NO 减少量或 NO_2 增加量可定量得出参与反应的 O_3 含量，进而可以确定 O_3 浓度，结合朗伯比尔定律即可建立 O_3 的 FTIR 定量分析方法。臭氧氧化 NO_2 生成 N_2O_5 由于存在反应动力学限制，O_3 消耗与 N_2O_5 生成难以通过化学反应比例系数进行定量[26]。但反应体系中 N 元素总量守恒，根据总输入 NO 或 NO_2 的量可间接得到 N_2O_5 浓度，同样结合朗伯比尔定律可建立 N_2O_5 的 FTIR 定量分析方法。本次研究利用以上定量曲线对实验中的数据进行测量。

1.4 PAW 特性

实验时将 500 mL 纯净水分别置入 2 个吸收瓶中，选择直流辉光放电在 35 mA 时进行活化，实验过程中直流辉光放电电流保持不变，研究了放电产物 NO_x 直接吸收、NO_x 氧化至 NO_2 状态、NO_x 氧化至 N_2O_5 状态时 PAW 中 pH、ORP 和电导率的变化趋势，活化时间分别为 1 min 和 10 min。PAW 的 pH、ORP 和电导率在活化后由多参数水质分析仪(型号为 MPG-6099)立即测量，测量前将 2 个吸收瓶中 PAW 混合搅拌，实验数据重复测量 3 次，纯净水作为对照组。

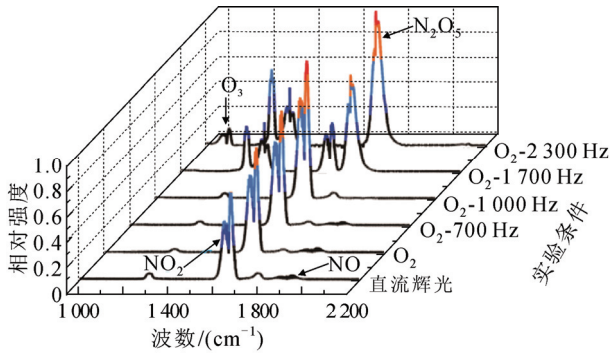
2 实验结果与分析

2.1 空气放电产物氧化及吸收效果

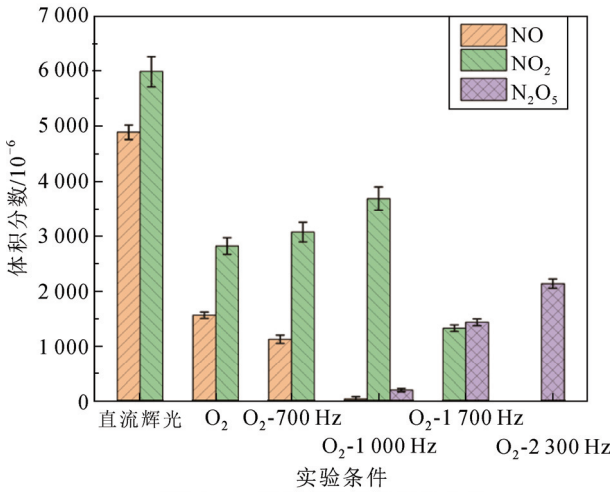
图 5 为混气的 FTIR 光谱以及光谱对应 NO_x 的浓度。0.03 m^3/h 直流辉光放在 35 mA 时 FTIR 测量空气放电产物主要为 NO 和 NO_2，其体积分数分别为 $4\ 887\times10^{-6}$ 和 $5\ 954\times10^{-6}$。混入 0.06 m^3/h 的 O_2 后浓度明显降低，分别为 $1\ 506\times10^{-6}$ 和 $2\ 718\times10^{-6}$，NO_x 总量约有微量差异，考虑是混气池和接线处轻微漏气以及定量方法等误差导致的。在不考虑这一误差的情况下，放电产物混入纯 O_2 后混气中 NO_2 的选择性略微提升了约 8%。随 DBD 频率增加在 1 000 Hz 时可以将绝大部分产物转化为 NO_2，此时少量 NO 与 N_2O_5 同时存在是化学反应平衡导致的，此时混气中 NO_2 的选择性超过 90%。随着 DBD 频率即 O_3 含量的进一步增加，绝大部分放电产物逐渐氧化为 N_2O_5，在 DBD 频率为 2 300 Hz 时混气中的 N_2O_5 选择性接近 100%。氮氧化物的氧化过程同样会生成其他 N 价态的 NO_x 如 N_2O_3、N_2O_4 等，但 N_2O_3、N_2O_4 寿命(0.000 9 s 与 0.025 s)远低于 N_2O_5(300 s)，因此 NO_x 氧化的最终稳定形式仅有

NO_2 或 N_2O_5[27]。由于空气等离子体产物 NO_x 为 NO 和 NO_2 混气，NO_2 状态存在 NO 和 N_2O_5 等化学平衡，NO_x 不是完全的单一成分。为避免歧义图 5 中直流辉光放电产物 NO_x 由放电名称表示，NO_x 氧化至 NO_2 状态或 N_2O_5 状态由 DBD 频率表示，后文图中同样依据放电条件进行区分。

将图 5 中不同氧化程度产物分别通入水中进行吸收，对吸收后的尾气进行测量并统计吸收效率，结果如图 6 所示，可以明显看出放电产物 NO_x 直接通入水中吸收(即活化)后的尾气中仍有大量 NO 和 NO_2，与吸收前相比 NO_2 在尾气中的浓度降低明显，整体放电产物的吸收效率仅有约 56%。这说明即使通过曝气头改善吸收效率，仍有接近一半的 NO_x 未被利用而直接排放进了大气中。随 O_3 浓度增加，水对混气的吸收效率明显改善，但即使是氮氧化物大部分为 NO_2(DBD 频率为 1 000 Hz)时，吸收效率也仅有 71%。进一步增加 O_3 浓度，当混气中氮氧化物都氧化为 N_2O_5(DBD 频率为 2 300 Hz)时，水吸收效率可达到约 100%，基本实现了空气放电氮氧化物的完全吸收。



(a) 不同DBD频率下混气的FTIR谱图



(b) 不同DBD频率下混气各组分含量

图 5 DBD 频率对混气组分的影响

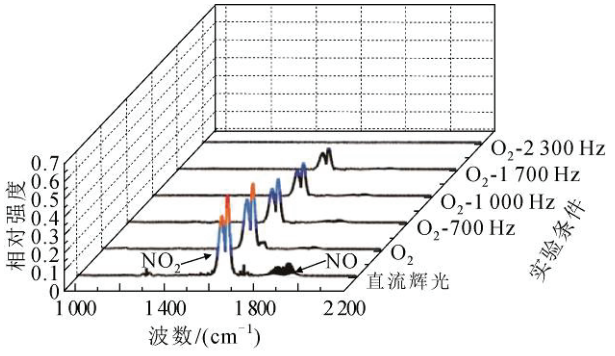
Fig.5 Effect of DBD frequency on mixed gas composition

空气放电产物氧化程度对吸收的影响主要是由 NO_x 的溶解度和化学反应两方面影响的。NO_x 在水中的溶解度有随 N 元素价态升高而增大的特性[20]，这一特性同样体现在 NO_x 的亨利系数差异[21]。其中较低溶解度的 NO 明显降低了放电产物 NO_x 的吸收效率，见图 6。

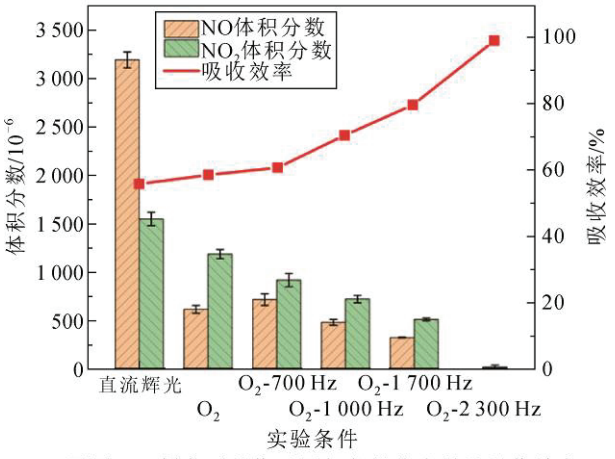
混气中 O_3 的浓度增加后，促进 NO 氧化有效提高了水对整体 NO_x 的吸收效率。另一方面，NO 与水基本不发生反应，而 NO 是空气放电的直接产物[28-29]，在放电产物中 NO 的选择性通常接近一半甚至更高，因此放电产物直接吸收时水对产物 NO_x 的吸收率仅有约一半。另外即使将绝大部分放电产生的 NO_x 氧化至 NO_2，吸收后的尾气中仍有相当高浓度的 NO，这是因为 NO_2 与水反应方程为：

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + HNO_2 \quad (4)$$

而室温下 HNO_2 在酸性环境中会自发歧化反应分解为 HNO_3 和 NO[30]，因此酸性的水吸收溶液即 PAW 中溶解 NO_2 时会生成额外低溶解度的 NO，最终导致吸收效率下降。而 N_2O_5 作为硝酸的酸酐与水反应无额外气态副产物且溶解度高，当放电产物



(a) 不同DBD频率吸收后尾气的FTIR谱图



(b) 不同DBD频率下吸收后尾气各组分含量及吸收效率

图 6 DBD 频率对水吸收尾气组分及吸收效率的影响

Fig.6 Effect of DBD frequency on exhaust gas components and absorption efficiency after water absorption

被完全转化为 N_2O_5 后在水中仅通过单次水处理就基本实现了完全回收。

2.2 PAW 理化特性

对吸收池中制备的 PAW 理化特性开展测量，图 7 是 PAW 的 pH、ORP、电导率受不同 NO_x 氧化程度的影响规律，分别对比了 1 min 和 10 min 活化(吸收)时间下的 PAW 理化特性差异。选取了 3 种典型氧化程度 NO_x 活化的 PAW 进行对比，分别是放电产物 NO_x 直接吸收(未处理，NO 和 NO_2 混气)、NO_x 氧化至 NO_2 状态(DBD 频率为 1 000 Hz，约 90%的 NO_2)、NO_x 氧化至 N_2O_5 状态(DBD 频率为 2 300 Hz，约 100%的 N_2O_5)，图 7(a)是活化 1 min 时的 PAW 理化性质，其中 pH 均出现了明显降低。且随 NO_x 氧化程度增加 PAW 的 pH 由 6.98 分别下降至 3.63、3.51 和 3.35。ORP 和电导率也均出现了一定程度增加，ORP 随产物氧化程度增加差异较小，为 520~535 mV，但高 N 元素价态的气相 RNS 即 NO_2 状态和 N_2O_5 状态的 ORP 要比放电产物直接吸收时高约 15 mV。电导率随产物氧化程度增加明显升高，分别约为 134、237、283 μS/cm。

延长活化(吸收)时间到 10 min，PAW 性质见图 7(b)，不同氧化程度 NO_x 的 pH 分别下降至 2.71、2.55、2.37，与 1 min 活化时间相比均降低了约 1 的值，即溶液中 H^+(即 H_3O^+，水合氢离子)浓度提升了约 1 个数量级。放电产物直接吸收下降程度最小说明利用放电产物 NO_x 长时间吸收(活化)，其吸收效率可能进一步下降。若近似认为水中 H^+浓度与硝酸根、亚硝酸根等浓度的和基本一致，根据 pH 定义计算 H^+浓度，为：

$$c_{H^+} = 10^{-v_{pH}} \tag{5}$$

式中：c_{H^+} 为 H^+浓度；v_{pH} 为 pH 值。c_{H^+} 乘以溶液体积(500 mL)可得出 H^+的摩尔量，计算得到 10 min 放电产物氧化至 N_2O_5 制备 PAW 的 H^+摩尔量为 2.13 mmol，与图 2 中 35 mA 在 10 min 的 NO_x 产量约为 2.26 mmol 基本一致，验证了放电产物的完全回收。

溶液中 ORP 和电导率与 1 min 活化时间效果变化规律基本一致，活化 10 min 后 3 种氧化程度的 ORP 分别提升至约 583、600 mV 和 605 mV，NO_x 不同氧化程度间差异有限。对比 1 min 和 10 min 活化时间，若根据水中 H^+浓度近似估计，PAW 中硝酸、亚硝酸等的浓度和增加 1 个数量级时，ORP 才

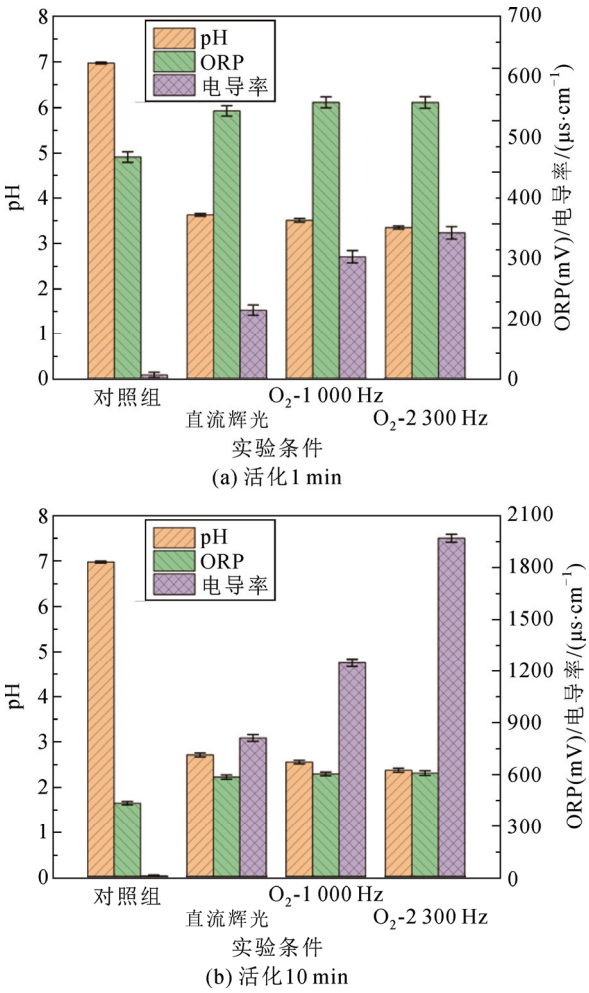


图 7 NO_x 氧化程度对 PAW 的 pH、ORP、电导率的影响

Fig.7 Effect of the oxidation degree of NO_x on pH, ORP, and conductivity of PAW

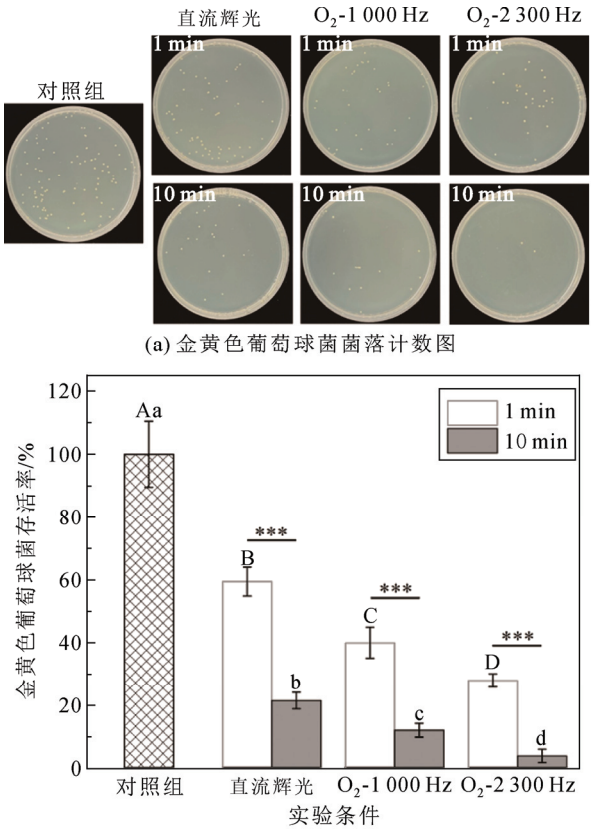
上升约 70 mV。而不同氧化程度 NO_x 制备的活化水中硝酸、亚硝酸等的浓度和最大仅相差约 1 倍，因此不同氧化程度对 PAW 的 ORP 影响并不明显，最大差异为 15~20 mV。活化 10 min 后水中溶解硝酸、亚硝酸等浓度增加导致电导率明显升高，3 种氧化程度吸收的水溶液电导率分别约为 808、1 246、1 970 μS/cm，对比 1 min 活化时间时不同氧化程度间差异增大。

2.3 灭菌实验

选择金黄色葡萄球菌(菌株编号 CGMCC 1.2645)作为 PAW 灭菌实验处理对象。取单菌落于 Luria-Bertani(LB)液体培养基(100 mL 液体培养基于 250 mL 锥形瓶中)恒温摇床培养 12 h 左右。利用紫外-可见光分光光度计(型号为 Varioskan LUX)对菌液 600 nm 处光密度(optical density，OD)进行测量，选择 OD 值为 1(菌液浓度约为 10^8 CFU/mL)为灭菌

实验对象。PAW 处理前取 1 mL 待处理菌液用 8 000 转/min 离心 3 min，去上清液后用磷酸盐缓冲液冲洗，避免液体培养基等影响。冲洗后菌沉淀用 10 mL 的 PAW 处理不同时间，相应处理时间后摇匀并取 100 μL 溶液稀释 5 次(每次稀释 10 倍)。取 100 μL 稀释溶液涂板在恒温箱中培养 12 h 后统计菌落数，实验重复 3 次，纯净水作为灭菌实验对照组。采用分析软件 IBM SPSS Statistics 20 对数据差异性进行统计，数据分析方法为 LSD(least significant difference)法，显著性概率值 P<0.05 表示数据间具有显著性差异。

图 8 为放电产物 NO_x 直接吸收、NO_x 氧化至 NO_2 状态、NO_x 氧化至 N_2O_5 状态活化 1 min 和 10 min 的 PAW 灭活金黄色葡萄球菌实验结果，PAW 处理菌液时间均为 40 min，图中 A-D 及 a-d 分别表示 1 min 或 10 min 活化时间内 NO_x 氧化状态的 PAW 灭菌效果存在显著性差异(P<0.05)，活化 1 min 和 10 min 间的显著性差异分别由*表示 P<0.05、**表示 P<0.01 以及***表示 P<0.001。从图 8 中可以看出，放电产物 NO_x 直接吸收、NO_x 氧化至 NO_2 状态、NO_x 氧化至 N_2O_5 状态 1 min 活化制备的 PAW 处理后金黄色葡萄球菌存活率分别约为 59.4%、39.9%、27.9%，10 min 活化时间分别约为 21.4%、12.0%、3.9%，可以明显看出随 NO_x 氧化程度提升 PAW 灭菌效果明显增强。由前文实验结果(图 6)可知 N_2O_5 状态比放电产物直接在水中的吸收效率高接近 1 倍，即几乎完全回收，这与 1 min 活化时间 PAW 的灭菌效果变化几乎一致：金黄色葡萄球菌存活率由放电产物直接吸收的 59.4%下降到 N_2O_5 状态的 27.9%。在活化 10 min 的 PAW 灭菌效果中，直接吸收的金黄色葡萄球菌存活率为 21.4%，而 N_2O_5 状态的金黄色葡萄球菌存活率仅有 3.9%，下降了约 81.8%。从图 8 中还可以看出，延长活化时间可以有效提高 PAW 的灭菌效果。对比相同条件下 1 min 和 10 min 的金黄色葡萄球菌存活率，直接吸收时存活率下降了约 64.0%、NO_2 状态下降了约 69.9%，而 N_2O_5 状态存活率下降了约 86.0%。以上实验结果均说明 N_2O_5 状态可以有效提升 PAW 的灭菌效果。另外，N_2O_5 状态 1 min 活化时的存活率与放电产物直接活化 10 min 时相近，虽然 2 种 NO_x 氧化程度制备 PAW 的 pH、ORP、电导率差异明显(见图 7)，但灭菌效果却相近，这说明在放电产生 NO_x 效率一定时，高选择性 N_2O_5 用于制备 PAW 灭菌时可极大缩减活化时间。



(a) 金黄色葡萄球菌菌落计数图

(b) 金黄色葡萄球菌存活率统计结果

图 8 NO_x 氧化程度对 PAW 灭菌效果的影响

Fig.8 Effect of the oxidation degree of NO_x on the sterilization efficacy of PAW

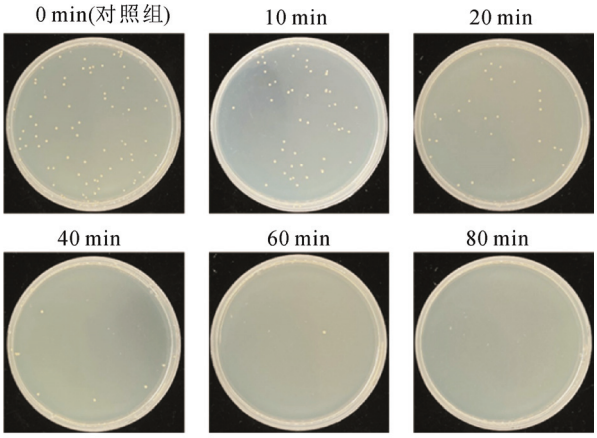
PAW 的处理时间会在一定程度上影响灭菌效果，在有些研究中 PAW 的灭菌效果随处理时间增加呈饱和趋势[31-32]，即增加 PAW 处理时间并未明显增加灭菌效果。因此选择本次研究中 PAW 灭菌效果最优的实验条件(N_2O_5 状态，活化 10 min)开展 PAW 处理时间对灭菌效率影响的研究，实验结果如图 9 所示。金黄色葡萄球菌存活率随 PAW 处理时间增加而迅速降低，在处理 80 min 后灭菌效率达到 100%。这可能是长时间 PAW 处理导致水中大量活性物质与细菌细胞膜表面充分相互作用，PAW 中的活性物质通过扰乱和削弱细胞膜表面酶功能表达，而抑制细菌代谢能力[33]，表现为随 PAW 处理时间增加 PAW 的灭菌效果进一步提升。以上研究说明，本研究中通过 N_2O_5 状态间接制备的 PAW，通过适当延长处理时间还可进一步提升 PAW 的灭菌效率。

3 讨论

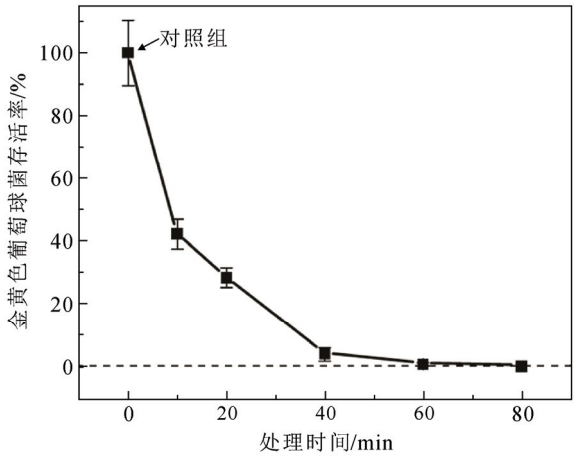
空气(氮氧混气)是用于制备活化水的常见气体介质[6-7]。空气放电等离子体可产生大量气态活性物

质用于活化水溶液，这些以 NO_x、O_3 等为主的 RNS 和 ROS 通常仅有较低的溶解度或反应速率，因而难以充分用于活化过程。因此本研究利用 NO_x 在水中的溶解度随 N 元素价态升高而增大的特性，结合 DBD 产生 O_3 氧化空气放电产物，最终实现仅依靠单次水处理的 NO_x(即空气放电产物)完全回收。文献[7]中对等离子活化处理方法有 4 个需要开展的方向：增加活性粒子密度、控制活性粒子种类、增加活化气体与水接触比例以及提高活化过程稳定性。本次研究为间接法制备 PAW，因此活化过程更加稳定可控。同时间接活化法并未调节放电过程，因此并未改变短寿命活性粒子的浓度。本次研究通过 O_3 氧化定量调控放电产物中 NO_x 的成分，使混气中 NO_x 可以稳定处于高选择性的 NO_2 或 N_2O_5 状态，在气相上实现了增加高 N 价态 RNS 密度以及活性 RNS 种类定量调节。另外相较于放电产物直接吸收约 56%吸收效率，NO_x 氧化至 N_2O_5 状后在水中吸收效率提升了 1 倍，实现了间接法制 PAW 时氮氧化物约 100%活化利用，即空气放电产物 NO_x 的完全回收。依据 N_2O_5 在水中的溶解度 500 g/dm^3[20]来估算，利用本研究方法可制备浓度超过 9 mol/L 的硝酸溶液，但本次实验受限于 NO_x 源产率，并未探究 N_2O_5 制备的 PAW 浓度上限。

从经济方面考虑，额外的臭氧源 DBD 装置会增加系统整体功率。本次实验中直流辉光放电功率为 27.8 W(放电电流为 35 mA)，将放电产物选择性氧化为 NO_2 和 N_2O_5 分别需要额外增加 7.9 W 和 18.3 W，额外付出的功率占比为 28.4%和 65.8%。而吸收效率分别由放电产物直接吸收的约 56%分别提升至 NO_2 状态的约 71%和 N_2O_5 状态的约 100%，提升比例分别为 26.8%和 78.6%。从产物 NO_x 回收方面考虑，虽然增加了臭氧源 DBD 的放电功率，但 NO_x 氧化为 N_2O_5 状态时的整体系统能耗反而更低了。在未来面向应用如果能更进一步改善臭氧源的效率，还可进一步降低整体系统能耗。在 10 min 活化的 PAW 灭菌实验中相较于放电产物直接活化，NO_2 状态和 N_2O_5 状态制备的 PAW 菌液存活率分别降低了 43.9%和 81.8%。从灭菌效果方面考虑，N_2O_5 状态可以极大缩减活化时间，同时还可在相同活化时间内提升活化效率，从而实现高效灭菌。另外，本研究中单次水处理即可实现氮氧化物在 N_2O_5 状态的完全回收，其作为一种快速吸收方法可为 PAW 规模化制备、空气等离子体固氮装置的小型化应用等提供借鉴。



(a) 金黄色葡萄球菌菌落计数图



(b) 金黄色葡萄球菌存活率统计结果

图 9 PAW 处理时间对灭菌效果的影响

Fig.9 Effect of PAW treatment time on sterilization effect

4 结论

1)利用 DBD 产生臭氧氧化直流辉光放电产物，通过调节 DBD 的放电频率控制混气中的臭氧浓度可以实现对混气中氮氧化物的定量氧化，随臭氧浓度增加 NO_x 中 N 价态逐渐升高，所制备的混气可实现选择性约为 90%的 NO_2 状态和选择性约为 100%的 N_2O_5 状态。

2）随产物中 NO_x 氧化程度提升，即 NO_x 中 N 价态升高，NO_x 在水中吸收效率明显升高，空气放电产物 NO_x 直接通入水中的吸收效率仅为约 56%，NO_x 氧化至 NO_2 状态时吸收效率约为 71%，进一步氧化至 N_2O_5 状态时水吸收效率约为 100%，基本实现了仅依靠单次水处理的空气放电氮氧化物完全快速回收。

3)随产物中 NO_x 氧化程度提升，所制备的 PAW 性质有一定提升。测量结果表明，产物中 NO_x 中 N

价态提升可有效降低 PAW 的 pH，并促进电导率的增加，而 ORP 差异较小。延长活化时间会导致不同氧化状态制备的 PAW 性质差异扩大。

4）灭菌实验结果表明，产物 NO_x 中 N 价态提升可以有效促进所制备 PAW 的灭菌效果，相较于放电产物直接活化制备的 PAW，NO_x 氧化为 N_2O_5 状态时的菌液存活率最大下降了约 81.8%。另外 N_2O_5 状态在 1 min 活化时间时的灭菌效果与 10 min 放电产物直接吸收相近，说明 NO_x 氧化为 N_2O_5 状态制备活化水可以有效缩短活化时间。延长 PAW 对菌液的处理时间可进一步促进 PAW 的灭菌效果。

参考文献 References

[1] KHALIFA I B, LADHARI N. Hydrophobic behavior of cotton fabric activated with air atmospheric-pressure plasma[J]. The Journal of the Textile Institute, 2020, 111(8): 1191-1197.

[2] NI H C, LIN Z Y, HSU S H, et al. The use of air plasma in surface modification of peripheral nerve conduits[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(6): 2066-2076.

[3] HONG Y, YOU X Q, ZENG Y, et al. Air-plasma surface modification of epoxy resin substrate to improve electroless copper plating of printed circuit board[J]. Vacuum, 2019, 170: 108967.

[4] BILEA F, GARCIA-VAQUERO M, MAGUREANU M, et al. Non-thermal plasma as environmentally-friendly technology for agriculture: a review and roadmap[J]. Critical Reviews in Plant Sciences, 2024, 43(6): 428-486.

[5] HAN Q Y, WEN X, GAO J Y, et al. Application of plasma-activated water in the food industry: a review of recent research developments[J]. Food Chemistry, 2023, 405: 134797.

[6] 郭 莉，赵鹏瑜，黄玲玲，等. 等离子体活化水用于微生物消杀的意义和现状[J]. 高电压技术，2024，50(7)：2955-2971.
GUO Li, ZHAO Pengyu, HUANG Lingling, et al. Significance and current status of plasma-activated water for microbial inactivation[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(7): 2955-2971.

[7] 刘定新，张基珅，王子丰，等. 等离子体活化介质技术及其生物医学应用[J]. 电工技术学报，2024，39(12)：3855-3868.
LIU Dingxin, ZHANG Jishen, WANG Zifeng, et al. Plasma-activated media technology and its biomedical applications[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(12): 3855-3868.

[8] WANG W, LIU Z J, CHEN J K, et al. Surface air discharge used for biomedicine: the positive correlation among gaseous NO_3, aqueous O_2^-/$ONOO^-$ and biological effects[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2021, 54(49): 495201.

[9] WANG W, GUO L, YAO Z Q, et al. Nitrox surface discharge used for water activation: the reactive species and their correlation to the bactericidal effect[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2022, 55(26): 265203.

[10] WANG Z F, LIU L B, LIU D X, et al. Combination of NO_x mode and O_3 mode air discharges for water activation to produce a potent disinfectant[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2022, 31(5): 05LT01.

[11] XIANG Q S, LIU X F, LIU S N, et al. Effect of plasma-activated water on microbial quality and physicochemical characteristics of mung bean sprouts[J]. Innovative Food Science& Emerging Technologies, 2019, 52: 49-56.

[12] HOU C Y, LAI Y C, HSIAO C P, et al. Antibacterial activity and the physicochemical characteristics of plasma activated water on tomato surfaces[J]. LWT-food Science and Technology, 2021, 149: 111879.

[13] 赵 航，孙宇豪，张 波，等. 空气等离子体射流特性及其活化水灭菌效果[J]. 高电压技术，2023，49(12)：5270-5281.
ZHAO Hang, SUN Yuhao, ZHANG Bo, et al. Characteristics of air plasma jet and inactivation efficacy of plasma activated water[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(12): 5270-5281.

[14] 邝 勇，章 程，胡修翠，等. 纳秒脉冲液相放电耦合微气泡固氮影响因素分析[J]. 电工技术学报，2023，38(15)：3960-3971.
KUANG Yong, ZHANG Cheng, HU Xiucui, et al. Factors influencing nitrogen fixation by microbubbles coupled with nanosecond-pulse liquid phase discharges[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(15): 3960-3971.

[15] 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.

[16] YEMELI G B N, JANDA M, MACHALA Z. Non-thermal plasma as a priming tool to improve the yield of pea in outdoor conditions[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2022, 42(5): 1143-1168.

[17] BANSEMER R, SCHMIDT-BLEKER A, VAN RIENEN U, et al. Investigation and control of the O_3-to NO-transition in a novel sub-atmospheric pressure dielectric barrier discharge[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2017, 26(6): 065005.

[18] DORA J, GOSTOMCZYK A, JAKUBIAK M, et al. Parametric studies of the effectiveness of oxidation of no by ozone[J]. Chemical and Process Engineering, 2009, 30(4): 621-633.

[19] 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.

[20] DINH D K, MUZAMMIL I, KANG W S, et al. Reducing energy cost of *in situ* nitrogen fixation in water using an arc-DBD combination[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2021, 30(5): 055020.

[21] LI J C, LAN C T, NIE L L, et al. Distributed plasma-water-based nitrogen fixation system based on cascade discharge: generation, regulation, and application[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 478: 147483.

[22] WANG H Q, ZHUANG Z K, SUN C L, et al. Numerical evaluation of the effectiveness of NO_2 and N_2O_5 generation during the NO ozonation process[J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 41: 51-58.

[23] WEI L S, ZHOU J H, WANG Z H, et al. Kinetic modeling of homogeneous low-temperature multi-pollutant oxidation by ozone[J]. Ozone: Science& Engineering, 2007, 29(3): 207-214.

[24] LI H D, LI Y T, WANG X X, et al. Effect of time interval between pulses on the synthetic sound generated by repetitive nanosecond pulse discharge[J]. Physics of Plasmas, 2021, 28(7): 073502.

[25] LI Y T, LI H D, LIU Z G, et al. Breakdown, discharge modes, and gaseous recovery of atmospheric air with repetitive 10 ns pulses[J]. Physics of Plasmas, 2021, 28(7): 073510.

[26] LIN F W, WANG Z H, MA Q, et al. N_2O_5 formation mechanism dur-

ing the ozone-based low-temperature oxidation deNO_x process[J]. Energy& Fuels, 2016, 30(6): 5101-5107.

[27] JANSSEN C, SIMONE D, GUINET M. Preparation and accurate measurement of pure ozone[J]. Review of Scientific Instruments, 2011, 82(3): 034102.

[28] SHKURENKOV I, BURNETTE D, LEMPERT W R, et al. Kinetics of excited states and radicals in a nanosecond pulse discharge and afterglow in nitrogen and air[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2014, 23(6): 065003.

[29] SIMEK M, BABICKÝ V, CLUPEK M, et al. Excitation of $N_2(C^3\Pi_u)$and $NO(A^2\Sigma^+)$states in a pulsed positive corona discharge in N_2, N_2-O_2 and N_2-NO mixtures[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1998, 31(19): 2591-2602.

[30] 格林伍德 N N，厄恩肖 A. 元素化学(中册)[M]. 李学同，孙 玲，单 辉，等，译. 北京：高等教育出版社，1996：78.
GREENWOOD N N, EARNSHAW A. Chemistry of the elements[M]. LI Xuetong, SUN Ling, SHAN Hui, et al, translated. Beijing, China: Higher Education Press, 1996: 78.

[31] MA R N, WANG G M, TIAN Y, et al. Non-thermal plasma-activated water inactivation of food-borne pathogen on fresh produce[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 300: 643-651.

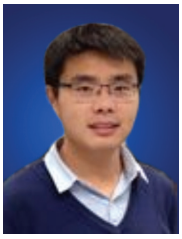
[32] ZHANG Q, MA R N, TIAN Y, et al. Sterilization efficiency of a novel electrochemical disinfectant against *Staphylococcus aureus*[J]. Environmental Science& Technology, 2016, 50(6): 3184-3192.

[33] XU Z M, ZHOU X X, YANG W S, et al. In vitro antimicrobial effects and mechanism of air plasma-activated water on *Staphylococcus aureus* biofilm[J]. Plasma Processes and Polymers, 2020, 17(8): 1900270.



李毅恒
1995—，男，博士生
主要从事常压空气放电等离子体固氮方向的研究
E-mail: liyh_whu@163.com

LI Yiheng
Ph.D. candidate



裴学凯(通信作者)
1986—，男，博士，教授，博导
主要从事高电压气体放电等离子体及应用方向的研究
E-mail: peixuekai@hotmail.com

PEI Xuekai
Ph.D., Professor
Corresponding author

收稿日期 2024-11-28 修回日期 2025-03-31 编辑 曾文君