第 52 卷 第 6 期：2952-2961 高电压技术 Vol.52, No.6: 2952-2961
2026 年 6 月 30 日 High Voltage Engineering June 30, 2026
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20250364

脉冲混合气液放电特性及其杀菌性能

王　森，臧景运，包珉睿，魏小杨，卢　旭，方　志
（南京工业大学电气工程与控制科学学院，南京 211816）

摘　要：混合气液放电可以有效改善溶液中活性物种的浓度和种类，在液体食品杀菌领域具有良好的应用前景，但关于混合放电特性研究的缺乏使得对放电机制的认识和应用效果调控方法尚不清晰。因此，提出了一种双高压电极并联式混合放电，研究了混合放电的电学、等离子体和溶液特性，并将其与 Ar 针-水液面放电和 N_2 气泡放电进行了对比，最后以大肠杆菌和金黄色葡萄球菌 2 种食源性疾病代表细菌，对比了 3 种不同放电体系的灭活效率。结果表明，在相同电压下，混合放电的强度介于 Ar 针-水液面放电和 N_2 气泡放电之间，但混合放电有效结合了液面放电和气泡放电的优势，因此对 2 种细菌均具有较高的灭活效率，处理 5 min 即可使 2 种细菌完全灭活，明显高于其他 2 个体系。放电产生的紫外辐射、酸性环境以及 H_2O_2 和 NO_2^- 反应生成的 ONOOH/$ONOO^-$等是混合放电体系灭活细菌的关键。

关键词：气液放电；混合模式放电；放电特性；电极结构；细菌灭活

Characteristics of Hybrid Pulsed Gas-liquid Discharge and Its Sterilization Performance

WANG Sen, ZANG Jingyun, BAO Minrui, WEI Xiaoyang, LU Xu, FANG Zhi
(College of Electrical Engineering and Control Science, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: A hybrid gas-liquid discharge can effectively improve the concentration and type of active species in solution, which is promising for applications in liquid food sterilization, however, the understanding of the discharge mechanisms and the methods to control the application remains unclear for lack of studies on the characteristics of hybrid gas-liquid discharges. In this study, a parallel dual high-voltage electrode hybrid discharge with a parallel structure generated simultaneously at the gas-liquid interface and in the liquid phase is proposed. The characteristics of hybrid discharge were studied in comparison with the Ar needle-water interface discharge and N_2 bubble discharge in terms of electrical, plasma and solution properties. The efficiency of three discharge systems was evaluated with two bacteria, namely, Escherichia coli and Staphylococcus aureus. The results indicate that the hybrid discharge exhibits an intensity between that of the Ar needle-water interface discharge and the N_2 bubble discharge. However, the hybrid discharge effectively combines the advantages of interface and bubble discharges, thereby exhibiting a high inactivation efficiency for both bacteria. The treatment is capable of completely inactivating both within 5 min, which is obviously higher than the other two systems. The inactivation of bacteria in the hybrid discharge system is primarily attributable to the ultraviolet(UV) radiation generated by the discharge, the acidic environment, and the ONOOH/$ONOO^-$ produced by the reaction between H_2O_2 and NO_2^-.

Key words: gas-liquid discharge; hybrid mode discharge; discharge characteristics; electrode configuration; bacteria inactivation

0　引言

近年来，食品工业领域越来越聚焦于寻找环境友好型的微生物灭活技术，从而减少或消除有害化学物质的使用。利用电能驱动的非热等离子体作为一种清洁、高效的高级氧化技术在食品灭菌领域逐渐受到了广泛关注[1-5]。在利用低温等离子体进行食品处理时，放电产生的活性粒子、紫外光等物理作用可使食品表面的细菌真菌失活[6-7]。然而气相放电直接处理容易破坏细胞结构，降低食物的品质。而将食品置于水中，通过气液放电的形式进行杀菌，不仅可以利用放电的物理杀菌作用，且有水体保护，不会损伤食物，因此被认为在食品杀菌领域具有良好的前景。

气液放电杀菌主要是利用等离子体与液体相

基金资助项目：国家自然科学基金(52277151)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (52277151).

互作用生成的液相强氧化活性粒子[8-10]。Xia 等人在利用等离子体活化水处理大肠杆菌时发现，$\bullet O_2^-$ 是导致大肠杆菌灭活的主要活性粒子[11]。Su 等人的研究表明，除短寿命活性粒子的自由基•OH 和•NO 外，长寿命 H_2O_2 在细菌灭活中也起着重要作用[12]。Man 等人通过微气泡放电活化水灭活大肠杆菌的研究揭示了 NO_2^- 在酸性条件下通过去质子反应生成的 NO 对细胞具有强烈的毒性，可使大肠杆菌失活[13]。

液相活性粒子的生成与放电模式、等离子体与液体作用形式、工作气体、溶液性质等相关[14-15]。而等离子体反应器结构直接决定着放电模式和放电强度，并对等离子体特性及等离子体-液体传质效率具有显著影响。气液界面放电是等离子体杀菌常采用的一种放电形式，气液界面产生的活性物种传质到液相发生二次反应并生成氧化性活性物种，进而作用于微生物，实现灭活。Murugesan 等利用气液放电处理细菌悬浮液，结果发现大肠杆菌在 6 kV 的电压下处理 15 min 后完全灭活，粪肠球菌在施加 4 kV 电压 10 min 后，没有细菌细胞保持活性[16]。气泡放电是另一种等离子体杀菌常用的放电形式，其在液相产生并通过气泡增大等离子体与液体的接触面积，促进液相活性粒子的生成。Mai-Prochnow 等利用气泡放电处理浸泡在水中的鸡皮肤表面的沙门氏菌，放电处理 15 min，菌落总数减少了 1.4 个对数级[17]。Li 等研究了水下火花放电鼓泡等离子体对大肠杆菌灭活的影响，在 O_2 气泡条件下处理 300 s 后大肠杆菌浓度降低了 5.5 个对数级[18]。为了进一步提升活性物种的产生效率和能量利用效率，Hadinoto 等设计了一种同时在气相和液相放电的混合模式放电结构，实现了活化水的高效制备，活性氮氮物种的生成效率达到了 0.181 mol/(kW·h)[19]。Hadinoto 等通过混合放电制备活化水用于灭活牛肉表面的食源性病原体，该方法不仅灭菌效果显著，同时还不会损伤肉质[20]。尽管目前已有一些混合放电研究的报道，然而这些研究大多聚焦于应用效果，缺乏对混合模式放电特性的研究，导致混合放电特性对液相活性粒子生成过程的影响尚不清晰，放电特性、液相活性粒子的浓度与杀菌效果之间的关联关系也尚未明确，这限制了对混合放电机制的理解及其实际应用效果的精准调控。

本研究提出了一种双高压电极并联的混合放电用于水中微生物灭活。该结构在液面上方和液相同时放电，利用氩气(Ar)气液界面放电产生高浓度 H_2O_2 和氮气(N_2)气泡放电产生高浓度 NO_2^-/NO_3^- 的优势，来增强活性粒子之间的反应。从电学、光学、等离子体和溶液特性 4 个方面全面研究了混合气液放电的特性，并将其与 Ar 针-水液面放电和 N_2 气泡放电进行了对比，分析不同体系下的放电特性和溶液的理化性质差异的原因，探究了不同体系中液相活性粒子产生过程及反应机制。最后选用大肠杆菌和金黄色葡萄球菌 2 种食源性疾病代表菌，利用 3 种放电进行处理，对比了不同体系的杀菌效率，并探讨了等离子体灭菌的机制。

1　实验平台和方法

实验平台如图 1 所示，包含等离子体反应器、脉冲电源、进气系统、放电特性诊断设备和溶液特性诊断系统。反应器采用了一种可同时在气液界面和液面以下产生放电的新型混合放电结构。高压电极为 2 根直径为 2 mm、长 70 mm 的不锈钢针，并将其固定在内径为 8 mm、厚度为 1 mm、长 50 mm 的石英管中央。在放电过程中，1 根高压电极针尖与液面保持 5 mm 距离，另 1 根高压电极尖端伸入液面下方 20 mm。2 个高压电极并联后与纳秒脉冲电源相接。反应器固定在直径 50 mm、高度 100 mm 的石英容器中，石英容器外底部固定了 1 块铜板拼接地。容器中装有 80 mL 去离子水。作为对比，另外 2 种气液放电结构也被采用，分别是 Ar 针-水液面放电和 N_2 气泡放电。

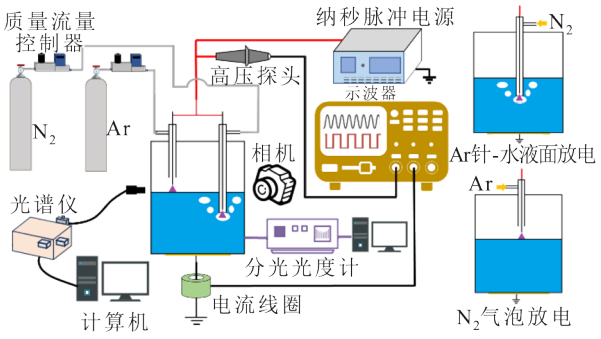


图 1　实验系统示意图

Fig.1　Schematic diagram of the experimental system

放电通过自制的脉冲电源驱动，在本实验中，电压幅值为 14~22 kV，频率固定为 3 kHz，上升沿为 160 ns。Ar 和 N_2 为放电的工作气体，体积流量通过转子流量计调节为 0.5 L/min 和 1 L/min。放电特性的测量仪器和方法详见之前的报道[21]。发光图像通过数码相机(Canon EOS 6D)拍摄，曝光时间固

定为 1/60 s。等离子体中的活性物种采用光栅光谱仪(Andor SR500)进行诊断。

溶液 pH 值采用 pH 仪(Leici PHS 3E)进行测量，电导率和温度采用带温度探头的电导率仪(Leici DDS 11A)测量。H_2O_2、NO_3^- 和 NO_2^- 等活性物种浓度采用分光光度法测量，相应吸光度通过紫外-可见光分光光度计(型号为 UV1800)测定[22-25]。

大肠杆菌和金黄色葡萄球菌菌液的具体制备过程为：取菌株接种到 LB(Luria-Bertani)肉汤液体培养基内，在 37 ℃温度下培养 8 h，再在 4 ℃下以 100 00 r/min 的速度离心 10 min。将菌体收集后用 0.01 mol/L 无菌磷酸盐缓冲盐水(phosphate buffered saline，PBS)缓冲液洗涤，最后悬浮于 0.01 mol/L 的无菌 PBS 缓冲液中。制备完成的菌落浓度约为 1.37×10^7 CFU/mL 和 1.51×10^6 CFU/mL。

放电处理完后的菌液通过稀释涂布平板法计数以评估杀菌性能。扫描电子显微镜(scanning electron microscope，SEM)(型号为 HITACHI SU8010)用于研究细菌处理前后的形貌变化。为评估杀菌过程中核算和蛋白质的泄露情况，处理结束后将菌液以 100 00 r/min 的速度离心 10 min，取上清液，利用分光光度计(Spectrumlab 752s)测定其在 200~300 nm 范围内的吸光度。核酸和蛋白质分别在 260 nm 和 280 nm 处显示最大吸光度[26]。

2 结果与讨论

2.1 放电特性

混合放电、Ar 针-水液面放电和 N_2 气泡放电在不同外加电压下的发光图像如图 2 所示。由图 2(a)可知，混合放电中，液面上方和下方同时发生放电，液面上的放电呈现多个丝状通道并在液面扩展，而液面下方则是弥散形貌。随着电压的提升，液面上方放电的流注通道变得愈发明亮，放电面积也逐渐增大，而液面下放电也从电晕放电转为丝状放电，并且放电细丝随着气流发展至石英管外。如图 2(b)所示，Ar 针-水液面放电为丝状模式，流注通道在液面呈现圆形扩展，随着电压的升高，丝状通道在液面扩展的面积逐渐增大，放电呈亮白色。由图 2(c)可知，N_2 气泡放电的形貌与混合放电中液面下放电相似，但其放电体积更大，发光强度更强。随着电压升高，放电通道出现收缩，并且更加明亮，放电模式逐渐由丝状电晕放电转变为火花放电。

当电压为 14 kV 时，混合放电液面下的放电强度稍弱于液面上的部分，这是由于氩气的击穿场强小于氮气的值[27]。此外，Ar 放电过程中潘宁电离提供的种子电子也会促进液面上方放电通道的发展。而亚稳态氮分子 $N_2(A)$的能级能量远小于亚稳态 Ar_m，其潘宁电离可以忽略，自持放电主要依靠电

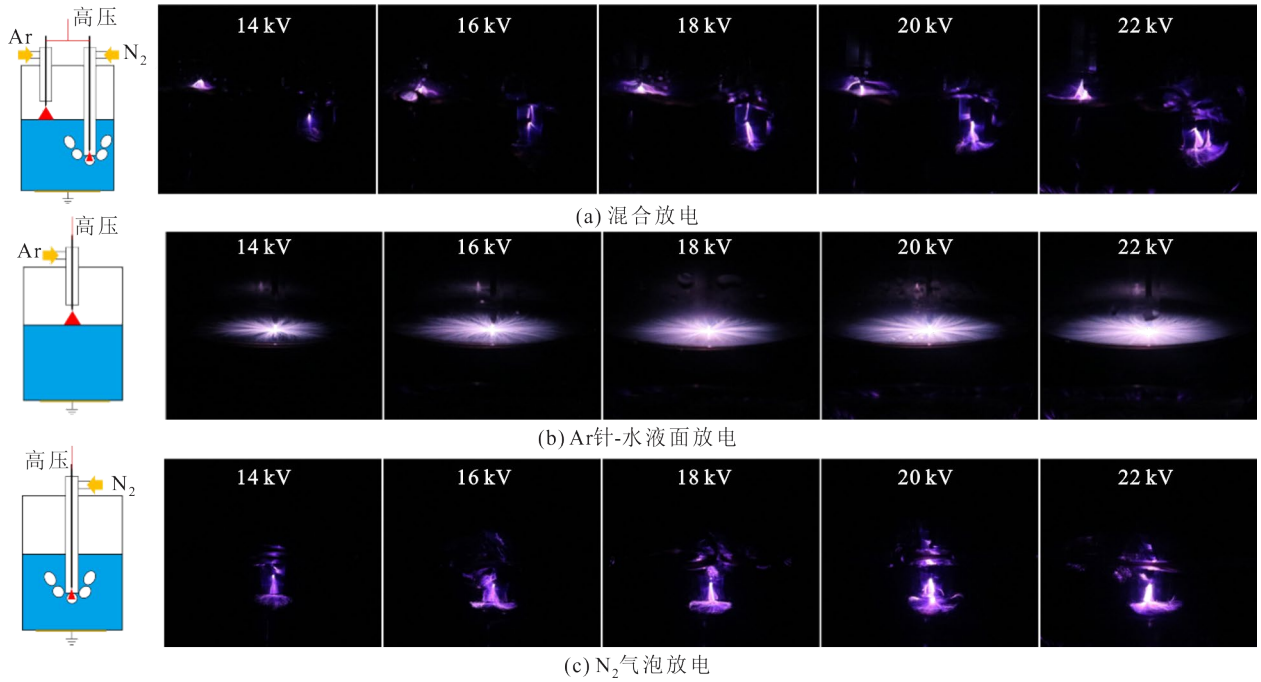


图 2 不同系统随电压变化的放电图像

Fig.2 Discharge images of different systems as a function of applied voltage

子碰撞电离维持，使得液面下方放电强度较弱[27]。随着电压的提升，放电产生的活性粒子使得液体电导率升高，促进放电发展，因此两部分放电强度的差距逐渐减小。与 Ar 针-水液面放电相比，混合放电液面上部分的面积要小得多且颜色呈更深的紫色，其一方面是混合放电中液面端的放电功率远低于 Ar 针-水液面放电；另一方面是混合放电中液面下通入的 N_2 会扩散到液面上，形成 Ar+N_2 的放电环境。此外，由于 2 个高压电极电场分布的影响，混合放电中液面部分的丝状通道的发展更加不规则。

图 3(a)为混合放电、Ar 针-水液面放电和 N_2 气泡放电的典型电压电流波形。对于 3 种不同的放电结构，脉冲电压的上升沿是放电的主要发生阶段，而在脉冲电压其余阶段均未观察到明显的放电电流。由混合放电的电压、电流波形可知，气泡端和液面端的电流几乎在同一时刻出现，且液面端的电流高于气泡端电流，这表明 2 处放电等离子体是在同一时刻产生的，并且液面端的放电更强。此外，液面端电流和气泡端电流之和约等于接地端电流，符合电流的分流规律。而 Ar 针-水液面放电的电流波形呈现出多电流峰，表明在电压上升沿阶段发生了多次放电。N_2 气泡放电的电流波形只有 1 个峰，1 个周期内仅产生 1 次放电。

为进一步研究不同结构放电的差异，图 3(b)给出了放电峰值电流和放电功率随电压的变化趋势。可以发现，3 个体系的放电电流均随脉冲电压的增大而增大，电压 22 kV 时的电流分别为 4.5 A、11.94 A 和 4.04 A，相比于电压 14 kV 时分别增大了 74.42%、95.42%和 140.48%。3 种体系放电电流始终保持 Ar 针-水液面放电>混合放电>N_2 气泡放电的关系，且 Ar 针-水液面放电的电流随电压增大的程度也高于混合放电和 N_2 气泡放电。随着脉冲电压的增大，放电功率也呈上升趋势，当电压从 14 kV 提升至 22 kV 后，3 个体系的放电功率分别提升至 2.7、2.3 和 4.2 倍，进一步表明了 3 种体系在放电强度上的差异。在相同的电源参数下，Ar 针-水液面放电的电流峰值最大，其分别是混合放电的 2.4~2.6 倍以及 N_2 气泡放电的 2.9~3.6 倍。由于 Ar 具有较低的击穿场强以及 Ar 放电中潘宁电离对放电的促进作用，在相同的电压下 Ar 放电具有更高的强度。而在混合放电系统中，液面下的气泡放电中 N_2 的逸出以及功率的分担削弱了液面放电的强度，从而导致放电峰值电流也远低于单独 Ar 针-水液面放电。

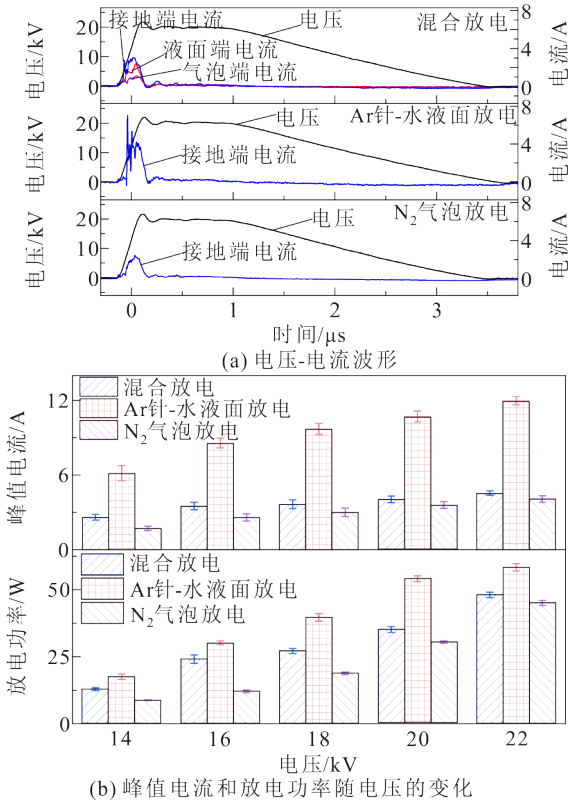


图 3　不同结构放电的电学特性

Fig.3　Electrical characteristics under different electrode configurations

不同结构放电的等离子体特性通过发射光谱诊断，结果如图 4 所示。从图 4(a)可以看出，Ar 针-水液面放电的发射光谱包含 OH(A→X)、H_β(n=4→n=2，486 nm)、H_α(n=3→n=2，656 nm)、Ar(4p→4s)、O($3p^5P→3s^5S$，777 nm)和 O($3p^3P→3s^3S$，844 nm)等谱线。如图 4(b)所示，N_2 气泡的发射光谱主要有 N_2 ($C^3\Pi_u→B^3\Pi_g$)、OH(A→X)和 N(3s→3p)。混合放电的发射光谱包含了液面上和液面下两部分，液面上的光谱与 Ar 针-水液面放电相似，但各谱线的强度均弱于 Ar 针-水液面放电。此外，还观察到了明显的 N_2 ($C^3\Pi_u→B^3\Pi_g$)谱线，这是液面下结构通入的 N_2 逸出液面导致的；而液面下的光谱则与 N_2 气泡放电类似，但是其强度却显著弱于 N_2 气泡放电。

在 Ar 针-水液面放电中，激发态的 Ar_p 和亚稳态 Ar_m 主要通过高能电子碰撞激发 Ar 产生(见表 1 中反应式(1)—(2))[21]。除高能电子外，上述反应产生的 Ar_m 与 H_2O 之间的碰撞解离是 OH(A)的主要生成途径(反应式(3)—(4))[28]。激发态 H 和 O 原子由于能级能量较高，其一般会先通过电子或 Ar_m 碰撞解离 H_2O 生成基态 H 和 O 原子(反应式(3)—(5))[29]，

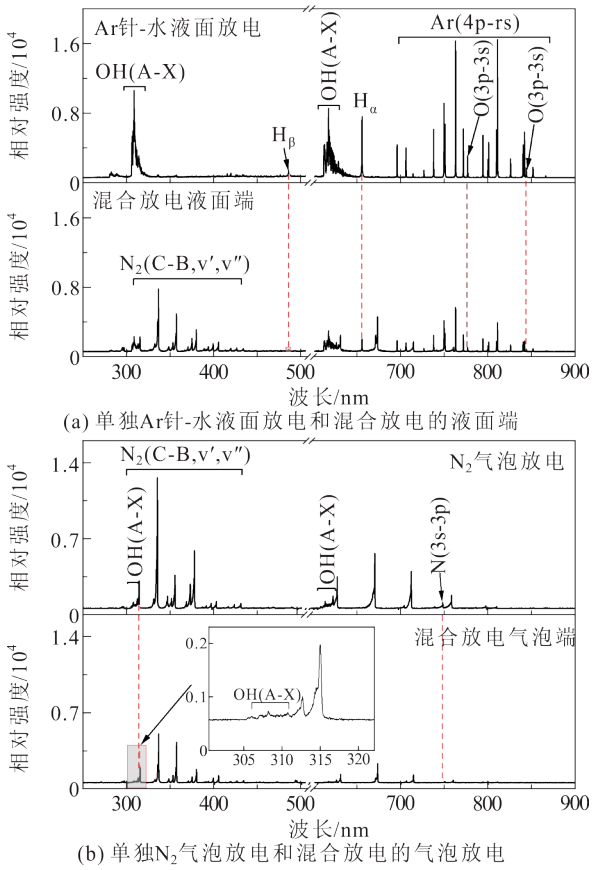


图 4 不同体系下的典型发射光谱

Fig.4 Typical optical emission spectra under different systems

表 1 等离子体中主要激发态粒子的生成过程

Table 1 Generation processes of major excited species in plasma

物种	生成反应	反应式编号
Ar_p	$e+Ar \rightarrow Ar_p+e$	(1)
Ar_m	$e+Ar \rightarrow Ar_m+e$	(2)
OH(A)/H/O	$e+H_2O \rightarrow OH(A)+H+e$	(3)
	$Ar_m+H_2O \rightarrow OH(A)+Ar+H$	(4)
	$e+H_2O \rightarrow O+2H+e$	(5)
$N_2(C)$	$e+N_2(X) \rightarrow e+N_2(A)$	(6)
	$e+N_2(X) \rightarrow e+N_2(B)$	(7)
	$e+N_2(X) \rightarrow e+N_2(C)$	(8)
	$e+N_2(A)/N_2(B) \rightarrow e+N_2(C)$	(9)
N	$e+N_2 \rightarrow e+N+N$	(10)

然后再由电子碰撞至激发态。在 N_2 气泡放电中，激发态 $N_2(C)$主要由高能电子与基态氮分子 $N_2(X)$之间的碰撞生成[30]，如反应式(6)—(9)所示。此外，高能电子和 N_2 的碰撞解离过程还会生成 N 原子(反应式(10))。混合放电中液面端的光谱强度会明显低于单独 Ar 针-水液面放电，这主要是由于混合系统中的液面端放电强度显著低于 Ar 针-水液面放电，且气泡放电中逸出的 N_2 影响了液面端的气体环境。混合放电中气泡端的发射光谱与 N_2 气泡放电类似，但是其强度降低了约 59%，且没有测到 N(3s→3p)的光谱，其主要原因是混合放电中有 2 处放电，输入能量不集中，液面下的放电强度显著低于 N_2 气泡放电，导致电子数密度能量不足以激发和解离 N_2。

2.2 溶液特性

等离子体与液体间的物理化学作用会导致溶液的理化性质的变化，对于其在等离子体生物医学领域的应用效果有显著影响。本节研究了不同放电结构对溶液特性的影响。图 5 给出了不同放电结构下溶液 pH 值、温度和电导率随放电时间的变化趋势。由图 5 可知，混合放电和 N_2 气泡放电的溶液 pH 均在放电 2 min 后快速下降，分别达到 4.45 和 4.31。当放电 10 min 后，混合放电和 N_2 气泡放电 pH 均约在 3.2 左右，而 Ar 针-水液面放电的溶液 pH 较高，约为 4.87。3 种体系下的电导率则呈现出明显的差异，混合放电和 N_2 气泡放电中溶液电导率在放电发生后迅速升高，10 min 时分别达到了 270.5 μS/cm 和 285.4 μS/cm，而 Ar 针-水液面放电体系仅为 73.4 μS/cm。这主要是因为不同的放电气氛会导致活性粒子的种类和浓度差别显著，从而影响溶液的 pH 和电导率。在 N_2 环境的放电过程中，液相的 HNO_2、HNO_3 等粒子的产生和电离是导致溶液 pH 和电导率变化的主要因素[31]。Ar 针-水液面放电中由于缺乏含氮的环境，溶液中几乎没有 HNO_2、HNO_3，根据 Liang 等人的研究，H_2O_2 的分解反应是导致 Ar 气液放电体系溶液 pH 和电导率变化的主要原因[32]。但 H_2O_2 的分解反应速率远不及 HNO_2、HNO_3 等的电离反应，从而导致 Ar 针-水液面放电的 pH 和电导率变化幅度远低于其他 2 个体系。

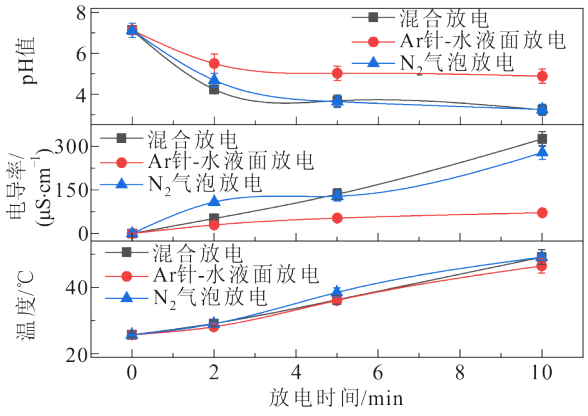


图 5 不同体系下溶液特性随时间的变化

Fig.5 Variations of solution properties in different systems with treatment time

图 5 表明各体系中的溶液温度随着放电时间的增加呈现线性升高的趋势，10 min 后，Ar 针-水液面放电的溶液温度为 46.6 ℃，而混合放电和 N_2 气泡放电则均达到了 49.2 ℃。一般来说，在气液放电或液相放电中，溶液温度的升高主要来自于等离子体加热过程，等离子体产生过程中的快速加热是由高能电子与原子、分子或中性粒子的碰撞过程导致的[33]。当溶液或液体作为放电的电学回路的一部分时，焦耳加热过程可能也会影响溶液温度[33]。结合图 3(b)可知，Ar 针-水液面放电的电流远大于其他 2 个结构放电，但溶液温度与其他 2 个结构相差不大，这表明 3 种结构放电溶液温度不同的主导因素不是焦耳加热，可能是气体加热。

放电过程中产生的活性物种是溶液活性的来源，也是实现微生物灭活的关键。图 6 为不同体系下活性物种浓度随放电时间的变化趋势。可以发现，3 个体系中的 H_2O_2 浓度均随着放电不断升高，并且 Ar 针-水液面放电中 H_2O_2 浓度显著高于其他 2 个体系。放电 10 min 后，Ar 针-水液面放电的 H_2O_2 质量浓度达到 101.3 mg/L，而混合放电和 N_2 气泡放电为 20.5 mg/L 和 13.3 mg/L。由图 6 可知，Ar 针-水液面放电生成的 NO_2^- 质量浓度远低于混合放电和 N_2 气泡放电体系，放电 10 min 后，3 个体系中的 NO_2^- 质量浓度分别为 15.7 mg/L、5.2 mg/L 和 0.38 mg/L。NO_3^- 质量浓度的整体变化趋势与 NO_2^- 类似，Ar 针-水液面放电体系中浓度也显著低于其他 2 个体系。

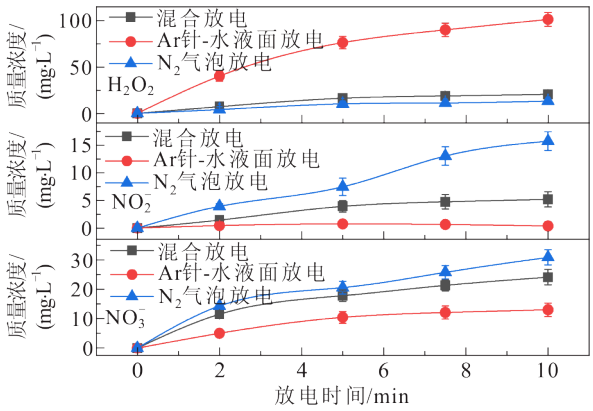


图 6　不同系统下溶液中活性物种浓度随放电时间的变化

Fig.6　Variation of reactive species concentration with discharge time under different systems

在气液放电中，H_2O_2 的生成主要来自于•OH 的复合[34]，如反应式(11)—(12)所示。在 Ar 放电过程中，高能电子和亚稳态 Ar_m 和激发态 Ar_p 均可以解离 H_2O(反应式(3)—(5))，从而生成大量 OH。N_2 放电中 H_2O 的解离主要来源于高能电子的碰撞和亚稳态 N_2(A)的碰撞解离。Ar 针-水液面放电的强度远高于 N_2 气泡放电和混合放电，可以使得更多的 H_2O 被解离生成 OH，由图 4 可知，相比于混合放电和 N_2 气泡放电，Ar 针-水液面放电中 OH(A-X)的强度要高出 1 个数量级。因此，Ar 针-水液面放电中的 H_2O_2 浓度显著高于其他 2 个体系。此外，在混合放电和 N_2 气泡放电中，液相中大量的活性氮物种通过反应式(13)—(17)大量消耗 H_2O_2[14]，也是导致这 2 个体系中 H_2O_2 浓度较低的原因之一。混合放电体系既可以通过液面端生成 H_2O_2，同时气泡端生成的 NO_2^-也会消耗 H_2O_2，因此其 H_2O_2 浓度介于其他 2 个体系之间。

$$\bullet OH(g)+\bullet OH(g)\rightarrow H_2O_2(g)\rightarrow H_2O_2(aq) \quad (11)$$

$$\bullet OH(aq)+\bullet OH(aq)\rightarrow H_2O_2(aq) \quad (12)$$

$$NO_2^-+H_2O_2\rightarrow NO_3^-+H_2O \quad (13)$$

$$NO_2^-+H_2O_2+H^+\rightarrow ONOOH+H_2O \quad (14)$$

$$NO_2^-+2H_2O_2+H^+\rightarrow O_2NOOH+2H_2O \quad (15)$$

$$NO+H_2O_2\rightarrow HNO_2+\bullet OH \quad (16)$$

$$NO_2+H_2O_2\rightarrow HNO_3+\bullet OH \quad (17)$$

溶液中 NO_2^- 和 NO_3^- 主要是溶解在水中的 NO_x 通过反应式(18)—(19)生成[13,35]。此外，NO_3^- 还能够通过 NO_2^-的氧化过程产生[36]。氮元素来源的限制是 Ar 针-水液面放电体系中 NO_x^- 中浓度较低的主要原因，微量的 NO_x^- 主要是由于残留在反应器和水中的空气导致的。混合放电结构中液面上产生的含氮活性粒子的传质速率远低于气泡放电，因此混合放电中 NO_x^- 的浓度比 N_2 气泡放电低。此外，由于混合放电系统中的 H_2O_2 浓度更高，因此 NO_2^- 会被大量消耗(反应式(13)—(15))，最终导致其浓度低于 N_2 气泡放电的值。

$$NO(aq)+NO_2(aq)+H_2O\rightarrow 2NO_2^-+2H^+ \quad (18)$$

$$2NO_2(aq)+H_2O\rightarrow NO_2^-+NO_3^-+2H^+ \quad (19)$$

2.3　杀菌性能评估

选用大肠杆菌和金黄色葡萄球菌 2 种常见的致病菌作为被处理对象，来验证混合放电、Ar 针-水液面放电和 N_2 气泡放电的杀菌性能。3 种结构放电直接对菌液处理不同时间后的菌液样品在培养基中培养 24 h。图 7 为 2 种致病菌在不同放电体系下的灭活效果。

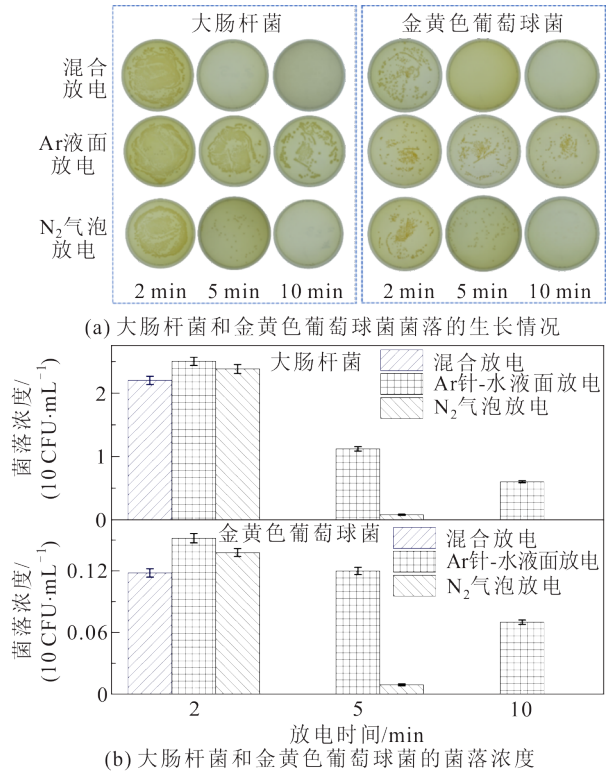


图 7 不同系统下的杀菌性能对比

Fig.7 Comparison of sterilization performance under different systems

由图 7(a)可知，对于大肠杆菌而言，Ar 针-水液面放电的杀菌效果并不理想，10 min 后仍有相当数量的细菌存活。N_2 气泡放电的杀菌性能远优于 Ar 针-水液面放电，处理 10 min 基本完全杀灭大肠杆菌。混合放电的杀菌效果更佳，放电处理 5 min 即可基本实现大肠杆菌完全灭活，结合图 7(b)可知，放电 2 min 时各体系处理后大肠杆菌浓度差别不大，混合放电体系的灭活效率最高，5 min 后菌落数几乎为 0，而此时 N_2 气泡放电和 Ar 针-水液面放电体系中均还存在一定数量的细菌未被灭活，其浓度约为 0.8×10^5 CFU/mL 和 11.2×10^5 CFU/mL。处理 10 min 时，混合放电和 N_2 气泡放电体系中的大肠杆菌均实现完全灭活，而此时 Ar 针-水液面放电体系中的菌落浓度约为 6×10^5 CFU/mL。总的来说，混合放电和 N_2 气泡放电均有较高的大肠杆菌杀灭效率，放电处理 5 min 即可杀灭绝大多数大肠杆菌，而 Ar 针-水液面放电体系对大肠杆菌的杀灭效果欠佳。

金黄色葡萄球菌通过 3 个体系处理后的菌落生长照片和菌落浓度如图 7(a)、(b)所示。可以发现，处理 2 min 时，3 种体系中的菌落浓度差别不大；而在放电处理 5 min 时，混合放电可实现对金黄色葡萄球菌的完全杀灭，而 Ar 针-水液面放电和 N_2 气泡放电体系中均可检测到一定数量菌落，菌落浓度分别为 12×10^5 CFU/mL 和 0.9×10^5 CFU/mL。放电处理 10 min 时，N_2 气泡放电体系中的金黄色葡萄球菌也被完全灭活，而 Ar 针-水液面放电体系中的菌落浓度仍为 7×10^5 CFU/mL，灭活率仅为 53.6%。整体而言，混合放电和 N_2 气泡放电都能有效灭活金黄色葡萄球菌，而 Ar 针-水液面放电体系的杀灭效果有限。

2.4 杀菌机制分析

为分析混合放电、Ar 针-水液面放电和 N_2 气泡放电的杀菌机制，利用电子显微镜拍摄了 3 种体系处理 10 min 后的细菌表面形态，从而直观分析放电处理对细胞的影响，结果如图 8 所示。可见正常的大肠杆菌整体呈圆柱形，有完整的细胞壁，细胞表面较为光滑。大肠杆菌经混合放电处理 10 min 后，细胞壁出现明显破裂，同时细胞表面变得凹凸不平且有大量空洞。经 N_2 气泡放电处理 10 min 后，大肠杆菌细胞壁出现部分破损，细胞表面粗糙度明显增加，且出现了少数空洞。而 Ar 针-水液面放电处理 10 min 后，细胞表面粗糙度略有增加，但未见明显破损和空洞，其与未处理细菌形貌差别不大。

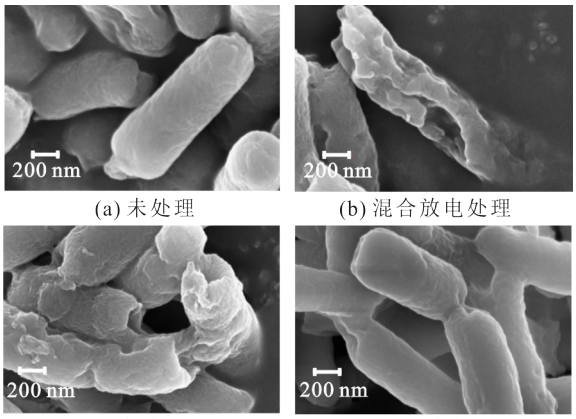


图 8 不同系统下处理的细菌表面形态

Fig.8 Surface morphology of bacteria treated under different systems

混合放电处理后细胞质泄漏情况如图 9 所示。溶液中的细胞质泄露随着放电时间不断增多，表明细胞的破损程度不断提升。由图 9 可知，260 nm 处未经处理的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的上清液的吸光度分别为 0.03 和 0.019，放电处理 10 min 后达到 0.293 和 0.252，发生了显著的细胞质泄漏。280 nm

处未经处理的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的上清液的吸光度分别为 0.018 和 0.014，放电处理 10 min 后达到 0.125 和 0.109，这表明混合放电处理会破坏细胞结构，从而导致细胞质大量泄漏。

放电过程产生的液相活性粒子、强烈的紫外辐射以及酸性溶液环境等均是导致大肠杆菌和金黄色葡萄球菌失活的原因。已有研究表明，$ONOO^-$/ONOOH 是导致细菌失活关键粒子[37-38]。混合放电和 N_2 气泡放电中均产生了一定量的 H_2O_2 和 NO_2^-，二者在酸性环境下通过反应式(14)可生成 $ONOO^-$/ONOOH，而 Ar 针-水液面放电中几乎没有 NO_2^- 生成，其杀菌效果较差。然而 N_2 气泡放电体系内的 H_2O_2 浓度低于相同条件下混合放电，并不利于产物 $ONOO^-$/ONOOH 的生成，这可能是 N_2 气泡放电杀菌性能不如混合放电体系的原因。此外，细菌对酸性环境更为敏感，H^+会造成细胞内如细胞酶和蛋白质等物质的损伤[39]。Lukes 等人的研究表明较低的 pH 更有利于细菌的灭活[38]。混合放电和 N_2 气泡放电由于 N_2 的参与产生了更多的 HNO_3 和 HNO_2，处理后溶液 pH 更低，这也是其杀菌效果更优的重要原因之一。Ar 针-水液面放电由于缺乏含氮活性粒子，其对细菌的破坏可能主要来自于高能电子的轰击和紫外辐射[18]。由于放电发生在液面上方，高能电子或紫外辐射几乎很难直接接触被处理细菌，因此，Ar 针-水液面放电的效果较差。

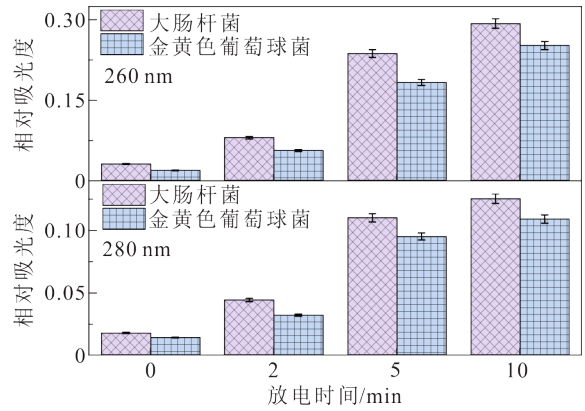


图 9　大肠杆菌和金黄色葡萄球菌在混合放电处理过程中细胞物质的泄漏情况

Fig.9　Leakage of cellular substances from Escherichia coli and Staphylococcus aureus during hybrid discharge treatment

3　结论

1）混合放电结构中液面下逸出的 N_2 会使液面上方形成 Ar+N_2 的气体环境，同时并联结构导致输入能量不集中，使得混合放电结构表现出与 Ar 针-水液面放电和 N_2 气泡放电不同的性质。相同电压下，Ar 针-水液面放电的峰值电流最高，混合放电反应器次之，N_2 气泡放电的峰值电流最低。电压升高使得 3 个体系放电强度的差异增大，放电电压由 14 kV 增大至 22 kV 后放电功率分别提升至 2.7、2.3 和 4.2 倍。

2）混合放电和 N_2 气泡放电可使溶液 pH 快速下降，在 10 min 后，溶液 pH 约为 3.2，而 Ar 针-水液面放电溶液 pH 下降较慢，最终约为 4.87。混合放电和 N_2 气泡放电由于产生了大量含氮活性物种，使得溶液电导率快速升高，而 Ar 针-水液面放电的电导率升高较为缓慢。在溶液温度方面，3 个体系放电 10 min 后，温度相差不大，Ar 针-水液面放电的温度略低于其他 2 个体系。

3）Ar 针-水液面放电产生液相活性物种的种类单一，以 H_2O_2 为主，且 H_2O_2 质量浓度是 3 个体系中最高的值，10 min 时达到了 101.3 mg/L，但 NO_3^- 质量浓度只有 10 mg/L，NO_2^- 浓度趋于 0。混合放电和 N_2 气泡放电在 10 min 时产生的 H_2O_2 分别为 20.5 mg/L 和 13.3 mg/L，但 NO_3^-和 NO_2^-质量浓度显著高于 Ar 针-水液面放电的值。

4）混合放电对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的灭活效果最佳，处理 5 min 可使 2 种细菌完全灭活。N_2 气泡放电的性能稍差，但处理 10 min 也可以使 2 种细菌完全灭活。Ar 针-水液面放电的杀菌效果最差，大肠杆菌和金黄色葡萄球菌经处理 10 min 后灭活率仅为 95.6%和 53.65%。混合放电具有较高的灭菌性能可以归因于较低的 pH 以及 H_2O_2 和 NO_2^- 反应生成 $ONOOH/ONOO^-$。大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的灭活机制主要来源于细胞壁和细胞膜破坏后核酸和蛋白质等物质的泄漏。

参考文献　References

[1] 卢新培，罗婧怡，聂兰兰，等. 等离子体医学研究进展[J]. 高电压技术，2024，50(8)：3555-3579.
LU Xinpei, LUO Jingyi, NIE Lanlan, et al. Progresses in plasma medicine research[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(8): 3555-3579.

[2] 梅丹华，方志，邵涛. 大气压低温等离子体特性与应用研究现状[J]. 中国电机工程学报，2020，40(4)：1339-1358.
MEI Danhua, FANG Zhi, SHAO Tao. Recent progress on characteristics and applications of atmospheric pressure low temperature plasmas[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(4): 1339-1358.

[3] DOMONKOS M, TICHÁ P, TREJBAL J, et al. Applications of cold atmospheric pressure plasma technology in medicine, agriculture and food industry[J]. Applied Sciences, 2021, 11(11): 4809.

[4] 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.

[5] 邵涛，窦立广，张帅，等. 等离子体在环境病原微生物消杀中的应用[J]. 高电压技术，2025，51(6)：2830-2849.
SHAO Tao, DOU Liguang, ZHANG Shuai, et al. Applications of plasma technology for microbial inactivation and environmental disinfection[J]. High Voltage Engineering, 2025, 51(6): 2830-2849.

[6] 张丽阳，郭云涛，帖金凤，等. 大气压栅状介质阻挡放电等离子体空气消毒研究[J]. 高电压技术，2024，50(7)：2972-2987.
ZHANG Liyang, GUO Yuntao, TIE Jinfeng, et al. Air disinfection by atmospheric pressure grating-like dielectric barrier discharge plasma[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(7): 2972-2987.

[7] 陈旻，张靖垚，张基珅，等. 等离子体冷链消杀技术研究进展[J]. 高电压技术，2025，51(6)：2872-2882.
CHEN Min, ZHANG Jingyao, ZHANG Jishen, et al. Research progress of plasma cold-chain disinfection and sterilization technology[J]. High Voltage Engineering, 2025, 51(6): 2872-2882.

[8] 孔刚玉，刘定新. 气体等离子体与水溶液的相互作用研究——意义、挑战与新进展[J]. 高电压技术，2014，40(10)：2956-2965.
KONG Gangyu, LIU Dingxin. Researches on the interaction between gas plasmas and aqueous solutions: significance, challenges and new progresses[J]. High Voltage Engineering, 2014, 40(10): 2956-2965.

[9] BAEK K H, HEO Y S, PARK J Y, et al. Inactivation of *salmonella typhimurium* by non-thermal plasma bubbles: exploring the key reactive species and the influence of organic matter[J]. Foods, 2020, 9(11): 1689.

[10] 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.

[11] XIA B B, VYAS H K N, ZHOU R W, et al. The importance of superoxide anion for Escherichia coli biofilm removal using plasma-activated water[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3): 109977.

[12] SU X, TIAN Y, ZHOU H Z, et al. Inactivation efficacy of nonthermal plasma-activated solutions against Newcastle disease virus[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2018, 84(9), e02836-17.

[13] MAN C X, ZHANG C, FANG H Q, et al. Nanosecond-pulsed microbubble plasma reactor for plasma-activated water generation and bacterial inactivation[J]. Plasma Processes and Polymers, 2022, 19(6): 2200004.

[14] ZHOU R W, ZHOU R S, WANG P Y, et al. Plasma-activated water: generation, origin of reactive species and biological applications[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53(30): 303001.

[15] MISRA N N, NALADALA T, ALZAHRANI K J. Design of systems for plasma activated water(PAW) for agri-food applications[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2024, 57(49): 493003.

[16] MURUGESAN P, MOSES J A, ANANDHARAMAKRISHNAN C. Performance of an atmospheric plasma discharge reactor for inactivation of *Enterococcus faecalis* and *Escherichia coli* in aqueous media[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(4): 103891.

[17] MAI-PROCHNOW A, ALAM D, ZHOU R W, et al. Microbial decontamination of chicken using atmospheric plasma bubbles[J]. Plasma Processes and Polymers, 2021, 18(1): 2000052.

[18] LI Y, WEN J Y, JIANG Q Y, et al. Influences of discharge modes and gas bubbling conditions on *E. coli* sterilization by pulsed underwater discharge treatments[J]. AIP Advances, 2020, 10(2): 025207.

[19] HADINOTO K, RAO N R H, ASTORGA J B, et al. Hybrid plasma discharges for energy-efficient production of plasma-activated water[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138643.

[20] HADINOTO K, YANG H X, ZHANG T Q, et al. The antimicrobial effects of mist spraying and immersion on beef samples with plasma-activated water[J]. Meat Science, 2023, 200: 109165.

[21] 卢旭，吴双，王森，等. 高压电极覆盖介质对气泡放电特性及等离子体-液体相互作用的影响[J]. 高电压技术，2023，49(8)：3305-3314.
LU Xu, WU Shuang, WANG Sen, et al. Effect of high voltage electrode covering dielectric on bubble discharge characteristics and plasma-liquid interaction[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(8): 3305-3314.

[22] 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.

[23] 徐晗，陈泽煜，刘定新. 大气压冷等离子体处理水溶液：液相活性粒子检测方法综述[J]. 电工技术学报，2020，35(17)：3561-3582.
XU Han, CHEN Zeyu, LIU Dingxin. Aqueous solutions treated by cold atmospheric plasmas: a review of the detection methods of aqueous reactive species[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2020, 35(17): 3561-3582.

[24] 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.

[25] 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.

[26] RATHORE V, PATEL D, BUTANI S, et al. Investigation of physicochemical properties of plasma activated water and its bactericidal efficacy[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2021, 41(3): 871-902.

[27] LU X, ZHANG L, WANG S, et al. Repetitive pulsed gas-liquid discharge in different atmospheres: from discharge characteristics to plasma-liquid interactions[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(37): 25499-25510.

[28] 孙振宇，孙敏，曹慧娟，等. 背景气体对大气压氦等离子体射流特性的影响[J]. 高电压技术，2019，45(10)：3383-3392.
SUN Zhenyu, SUN Min, CAO Huijuan, et al. Effect of background gas on the characteristics of atmospheric pressure helium plasma jet[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(10): 3383-3392.

[29] ZHOU X F, WANG W C, YANG D Z, et al. Controlling of reactive species in atmospheric Ar bubble discharge by adding N_2/O_2[a][J]. Plasma Processes and Polymers, 2019, 16(3): 1800124.

[30] 万静，宁文军，张雨晖，等. 气隙宽度对大气压氦气介质阻挡放电多脉冲特性影响的仿真研究[J]. 电工技术学报，2019，34(4)：871-879.
WAN Jing, NING Wenjun, ZHANG Yuhui, et al. Influence of gap width on the multipeak characteristics of atmospheric pressure helium dielectric barrier discharges-a numerical approach[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2019, 34(4): 871-879.

[31] PANG B L, LIU Z J, ZHANG H Y, et al. Investigation of the chemical characteristics and anticancer effect of plasma-activated water: the effect of liquid temperature[J]. Plasma Processes and Polymers, 2022, 19(1): e2100079.

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

[33] LU X, WANG S, ZHOU R W, et al. Discharge modes and liquid interactions for plasma-bubble discharges[J]. Journal of Applied Physics, 2022, 132(7): 073303.

[34] HE X Y, LIN J, HE B B, et al. The formation pathways of aqueous hydrogen peroxide in a plasma-liquid system with liquid as the cathode[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2018, 27(8): 085010.

[35] 周仁武，屈仲平，孙静，等. 大气压低温等离子体固氮技术研究进展[J]. 高电压技术，2023，49(9)：3640-3653.
ZHOU Renwu, QU Zhongping, SUN Jing, et al. Recent progress of atmospheric-pressure low-temperature plasma-enabled nitrogen fixation technology[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(9): 3640-3653.

[36] HUANG Z Z, XIAO A, LIU D W, et al. Plasma-water-based nitrogen fixation: status, mechanisms, and opportunities[J]. Plasma Processes and Polymers, 2022, 19(4): 2100198.

[37] LI Y Q, NIE L L, LIU D W, et al. Plasma-activated chemical solutions and their bactericidal effects[J]. Plasma Processes and Polymers, 2022, 19(11): 2100248.

[38] 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.

[39] CHANDANA L, SANGEETHA C J, SHASHIDHAR T, et al. Non-thermal atmospheric pressure plasma jet for the bacterial inactivation in an aqueous medium[J]. Science of the Total Environment, 2018, 640/641: 493-500.



王　森(通信作者)
1989—，男，博士，副教授，硕导
研究方向为气液放电特性诊断、等离子体能源环保、等离子体水处理技术
E-mail: wang_sen@njtech.edu.cn

WANG Sen
Ph.D.
Associate professor
Corresponding author

收稿日期　2025-03-24　修回日期　2025-09-06　　编辑　曾文君