高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

等离子体活化水化学产物特性调控策略：电源极性的源头影响效应

刘　坤，叶高杰，任泰林，方　浩
（输变电装备技术全国重点实验室，重庆大学电气工程学院，重庆 400044）

摘要　等离子体活化水(Plasma-activated water，PAW)的性能受液相中反应性物种组成及其协同作用影响显著，而放电极性可在源头上调控能量注入方式及反应路径. 本文基于气液两相介质阻挡放电(DBD)体系，在相同外加电压条件下比较了正、负脉冲极性对PAW电学行为、化学组成及灭菌性能的影响. 结果表明，负脉冲放电的平均功率仅约为正脉冲的1/3，但其制备的PAW在灭菌能力与能量利用效率方面均表现更优，在14 kV条件下其单位对数减少值的能耗(EEO)值为17.2 kW·h·m^{-3}·order^{-1}，相比于正脉冲PAW(84.3 kW·h·m^{-3}·order^{-1})降低约79.1%. 通过荧光探针与定量分析发现，两种极性条件下活性氧物种(ROS)生成量的差异较小(负脉冲仅低于正脉冲约6.7%)，而负脉冲条件下活性氮物种(RNS)浓度提高约12%. 进一步的机理分析表明，富集的RNS通过促进亚硝酸根(NO_2^-)与双氧水(H_2O_2)耦合反应显著增强ONOOH的生成动力学，从而在较低能量输入下实现更强的灭菌能力和更优的能量效率. 该差异归因于负脉冲较低的能量输入降低了气液界面水汽化程度，提升了电子与氮分子(N_2)的碰撞概率，同时增强了负离子生成及液相溶解. 本研究为通过放电极性实现液相反应路径定向调控，构建高能效PAW体系提供了新的物理化学依据与方法学思路.

关键词　脉冲极性；等离子体活化水；活性物种；介质阻挡放电；灭菌效应
中图分类号　O646.9　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250373

Regulation Strategy for the Chemical Composition of Plasma-activated Water：the Fundamental Influence of Power-supply Polarity

LIU Kun*, YE Gaojie, REN Tailin, FANG Hao
(*State Key Laboratory of Power Transmission Equipment Technology*, *School of Electrical Engineering*, *Chongqing University*, *Chongqing* 400044, *China*)

Abstract　The performance of plasma-activated water (PAW) is strongly governed by the composition of reactive species in the liquid phase and their synergistic interactions, while the discharge polarity plays a decisive role in regulating energy injection modes and reaction pathways at the source level. In this work, a gas-liquid two-phase dielectric barrier discharge (DBD) system was employed to systematically compare the effects of positive and negative pulsed polarities on the electrical characteristics, chemical composition, and sterilization performance of PAW under identical applied voltages. The results show that the average power of negative-pulsed discharge is only approximately one-third of that of positive-pulsed discharge; nevertheless, the PAW produced under negative polarity exhibits superior sterilization capability and higher energy efficiency. At an applied voltage of 14 kV, the EEO value of negative-pulsed PAW reaches 17.2 kW·h·m^{-3}·order^{-1}, which is markedly lower than that of positive-pulsed PAW (84.3 kW·h·m^{-3}·order^{-1}). Fluorescence probe and quantitative analyses reveal that the difference in reactive oxygen species (ROS) generation between the two polarities is minimal, with the negative polarity showing only about 6.7%

收稿日期：2025-12-10. 网络首发日期：2026-03-10.
联系人简介：刘　坤，男，博士，副教授，主要从事低温等离子体应用方面的研究. E-mail：liukun@cqu.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：52377134)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.52377134).

lower levels, whereas the concentration of reactive nitrogen species (RNS) under negative polarity is increased by approximately 12%. Further mechanistic analysis demonstrates that the enriched RNS significantly enhance the generation kinetics of ONOOH by promoting the coupled reaction between nitrite (NO_2^-) and hydrogen peroxide (H_2O_2), thereby achieving stronger sterilization performance and higher energy efficiency under lower energy input. This disparity is attributed to the lower energy input of the negative pulse, which suppresses the water vaporization at the gas-liquid interface, consequently enhancing the probability of electron collisions with N_2 and promoting the generation and liquid-phase dissolution of negative ions. This study provides new physicochemical insights and methodological strategies for directing liquid-phase reaction pathways via discharge polarity and constructing highly energy-efficient PAW systems.

Keywords Pulse polarity; Plasma-activated water; Reactive species; Dielectric barrier discharge; Bactericidal effect

等离子体活化水(Plasma-activated water, PAW)是由大气压非平衡等离子体与水体相互作用制备的一类高反应性溶液[1~4]. 在气相放电过程中, 高能电子通过激发、解离和电离作用生成多种短寿命或长寿命的活性氮氧化物(Reactive oxygen and nitrogen species, RONS), 这些物种经气液界面进入水相, 使PAW具有酸性、氧化性与还原性并存的复杂化学特征, 包括H_2O_2, NO_2^-, NO_3^-, $ONOO^-$, O_3等多种关键产物. 由于RONS在杀菌[5,6]、诱导抗逆响应[7~9]、降解污染物[10]等过程中均起核心作用, PAW的实际应用性能直接取决于其内部活性物种的组成与浓度比例. 因此, 建立可控、可预测的活性物种生成策略, 已成为推进PAW技术体系化与可工程化发展的关键科学问题.

围绕PAW化学特性的调控, 现有研究主要从放电环境条件和电学参数两个层面开展. 在放电环境层面, Man等[11]发现降低水体初始温度可显著改变气液界面传质行为, 使PAW中NO_2^-, NO_3^-, O_3等氧化性物种的生成达到峰值; Miranda等[12]对工作气体的研究显示, 空气放电能同时产生较高浓度的NO_3^-与H_2O_2, 从而表现更强杀菌能力, 而He/Ar气等惰性气体虽有利于NO_2^-的生成, 但ROS生成量有限. 外场调控也显示出良好效果, 如Zhou等[13]利用外加磁场增强了放电区电子动力学行为, 显著提高了H_2O_2, NO_2^-和NO_3^-的生成量. 在电学参数调控方面, 放电波形、脉冲宽度及能量分布均对PAW的化学组成具有显著影响. Neretti等[14]比较了脉冲放电与交流放电, 结果表明在相同能量输入条件下, 脉冲放电可获得更低的pH值及更高浓度的O_3和H_2O_2, 其生成量分别可达240和100 mg/L, 均显著高于交流放电. Man等[15]利用上升沿更陡、脉宽更短的纳秒脉冲, 进一步提升了RNS的生成效率, 说明放电电学特性直接影响RONS的反应路径及相对产率. 由此可见, 通过调控温度、气体组成、外场辅助及放电波形等因素, 可在一定程度上实现对PAW化学组成的调控. 然而, 与上述因素相比, 放电电源的极性作为一个最基础且关键的放电参数, 其潜在调控能力长期未受到充分关注. 已有研究表明, 正、负极性会显著改变气液界面电场分布、放电通道生长方式、电子能量分布以及离子迁移行为. 如, 在亚毫米间隙放电中, Shao等[16]发现正极性流注的击穿电压更低且通道结构更为复杂; 在等离子体射流体系中, Wang等[17]观察到正极性射流具有更长、更亮的放电羽, N_2/N_2^+的时空分布也与负极性存在明显差异. 然而, 尽管极性在放电物理层面已表现出显著差异, 这些差异如何进一步影响气相与液相的反应过程仍缺乏清晰认识. 特别是极性所导致的电子动力学变化是否会改变ROS与RNS的竞争生成、是否会引起酸度差异并最终影响PAW的灭菌性能, 目前尚未有系统的实验验证与机理分析.

基于此, 本文以气液两相DBD实验装置为平台, 系统研究正、负脉冲极性对PAW中RONS生成行为的影响. 通过分析主要长寿命产物(H_2O_2, NO_2^-, NO_3^-等)的浓度演变、关键反应路径及气液界面过程, 揭示不同极性下RONS的形成规律及其差异来源, 并进一步评估极性差异对PAW灭菌性能的影响. 该研究有助于阐明电源极性的源头调控作用, 为PAW的可控制备与功能调节提供理论依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

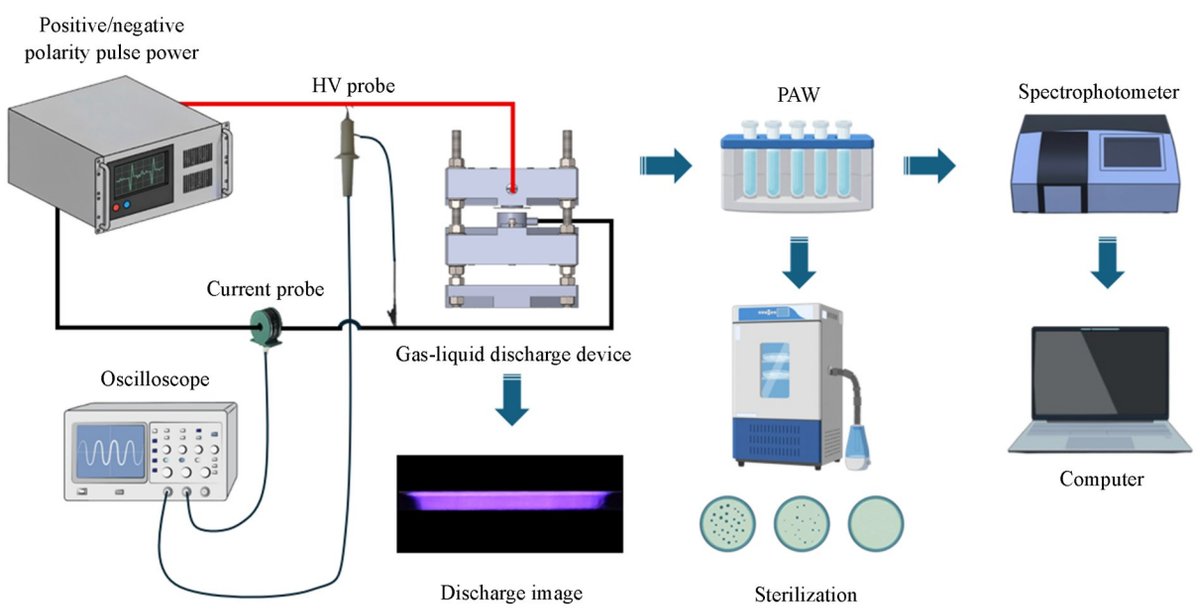
无水硫酸钠(Na_2SO_4), 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司; 对氨基苯磺酸和*N*-(1-萘基)乙

二胺，分析纯，上海阿拉丁试剂生化科技股份有限公司；·NO荧光探针(Rhodamine B-based o-phenylenediamine，RB-OPD)，上海皓元生物医药科技有限公司；H_2O_2荧光探针(Amplex red，ADHP)和辣根过氧化物酶(Horseradish peroxidase，HRP)，上海懋康生物科技有限公司；·OH荧光探针(Terephthalic acid，THA)，上海麦克林生化科技有限公司.

正极性和负极性高压纳秒脉冲电源，自制；P6015A型高压探头，美国Tektronix公司；Pearson-2877型电流环，美国Pearson公司；GDS-2304A型数字示波器，台湾Gwinstek公司；PHS-25型pH计，上海Leici公司；UV-2200型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)，北京Beifen-Ruili公司；RF-6000型荧光分光光度计(PL)，日本Shimadzu公司；RI-150型恒温培养箱，美国Thermo-Fisher公司.

1.2 实验过程

1.2.1 *实验装置* 气液两相DBD制备PAW实验装置如Scheme 1所示，主要由高压电极、介质层、盛水容器及支撑结构组成. 高压电极为纯铁制成的T型结构，上端为直径50 mm、厚度5 mm的圆盘，中心设有螺纹孔用于拧入金属螺杆并与高压导线相连，以确保电极与电源之间的可靠连接；下端为直径30 mm、厚度20 mm的圆柱，电极下表面通过导电膏与氧化铝陶瓷片(直径50 mm，厚度1 mm)紧密贴合，以确保良好的电接触和均匀的电场分布. 盛水容器用于承载待处理溶液，其外径40 mm、侧壁厚2.5 mm、高20 mm、底厚3 mm；其侧壁设有接地端口用于将液体接地. 实验中加入16.5 mL 0.014 mol/L Na_2SO_4溶液(电导率为2500 μS/cm)作为待处理溶液. 实验温度和相对湿度分别控制在25 ℃和50%左右，以有效排除外界环境波动对气液界面水汽化程度及放电特性的干扰. 整个放电装置通过螺栓与绝缘支架固定，放电间隙设定为1 mm. 为确保该间隙精确且均匀，实验前先用游标卡尺测量上、下支撑结构的基准间距，并结合结构尺寸进行推算与标定；随后利用水平仪对整体装置进行调平校准，以保证放电区域的间隙均匀一致. 放电电源为课题组自研的两台纳秒脉冲电源(电压范围0~20 kV，频率范围50 Hz~5 kHz)，分别输出正、负极性脉冲信号. 脉冲电压宽度为5 μs，上升沿与下降沿时间分别为60和80 ns. 为保证放电稳定性并有效抑制高频放电引起的热积累，避免溶液温升加速关键活性物种的热分解进而干扰化学反应路径，将放电频率固定为100 Hz，放电电压范围14~18 kV，每次放电处理30 min. 放电电压通过高压探头采样；电流由电流环测量，所有测量信号均由数字示波器记录并用于后续分析. 放电能量和平均功率的计算方法如下：考虑到脉冲放电的上升沿和下降沿均对放电过程有贡献，因此瞬时功率计算采用电压与电流绝对值的乘积计算，单个脉冲的放电能量为瞬时功率在脉冲宽



Scheme 1 Experimental setup of polarity-controllable gas-liquid two-phase DBD for PAW preparation

度内的时间积分：

$$E=\int_0^{\tau}\left|U(t)\times I(t)\right|\mathrm{d}t \tag{1}$$

式中：τ(μs)为脉冲宽度；$U(t)$(kV)为瞬时放电电压；$I(t)$(A)为瞬时放电电流；E(mJ)为单次脉冲放电能量. 放电平均功率P_{avg}(W)为单个脉冲能量E与放电频率f(Hz)的乘积：

$$P_{avg}=E\times f \tag{2}$$

1.2.2 活性物种检测与灭菌效果评价 首先，对正、负极性放电PAW中的RONS进行定量检测. 为避免PAW中活性物种随放置时间衰减而影响实验结果的准确性与可比性，所有制备完成的PAW样品均在放电结束后的5 min内立即进行pH测量、RONS检测试剂的混合以及大肠杆菌菌液的混匀处理. 活性物种的具体测定方法参考文献[13,18~20]包括·OH、H_2O_2和NO_3^-等的标准化检测流程；PAW的pH值由pH计直接测量. 为确保测量的准确性，每次实验前均使用pH为4.00和6.86的标准缓冲液对pH计进行两点校准. 测量在25 ℃下进行，将电极完全浸入PAW样品中静置约30 s，待示数稳定后进行记录. 在完成PAW中主要活性物种浓度的测定后，为进一步评估其生物效应，分别制备正、负极性脉冲放电条件下的PAW用于灭菌实验. 将培养后的大肠杆菌(*E. coli*)菌液经充分振荡混匀后，使用无菌去离子水进行10倍系列梯度稀释，依次获得稀释倍数分别为10^2，10^3，10^4，10^5和10^6的菌悬液. 随后，从各浓度的菌悬液中分别取100 μL加入离心管中，加入900 μL PAW混匀后静置反应20 min. 对照组则以等体积的无菌去离子水替代PAW处理. 反应结束后，从每组菌液中取100 μL均匀涂布于LB固体培养基表面，并置于37 ℃恒温恒湿培养箱中培养24 h. 选择菌落数在30~300之间的平板进行计数，根据稀释倍数计算原始菌液中菌落形成单位浓度(Colony forming units per milliliter，CFU/mL). 灭菌效果以对数减少值(Log reduction)表征，计算如下：

$$\text{Log reduction}=\lg(N_0/N) \tag{3}$$

式中：N_0和N(CFU/mL)分别为处理前、处理后菌液的菌落形成单位浓度.

为了进一步评价灭菌过程的能耗效率[21]，将灭菌结果转换为单位对数减少值的能耗(Electrical Energy per Order，EEO，kW·h·m^{-3}·order^{-1})，计算公式为

$$\text{EEO}=\frac{Pt}{V\cdot\log\text{reduction}} \tag{4}$$

式中：P(kW)为放电平均功率；t(h)为放电处理时间；V(m^3)为PAW体积.

通过上述计算方法可以系统比较正、负脉冲PAW的灭菌效果和能耗效率，并据此评价不同极性PAW的灭菌能力. 涉及的理化性质测定(pH值、RONS浓度及荧光强度)与微生物灭活评估等所有独立实验，均平行重复3次，以确保实验结论的可重复性与统计学意义.

2 结果与讨论

2.1 电学特性

等离子体在液相中活性物种的生成是一个复杂的电-化学耦合过程，其中放电的电学特性直接影响能量注入效率及后续化学反应的发生. 因此，首先对正、负脉冲放电在电学特性的差异进行了系统比较，以揭示不同极性对PAW中活性物种生成的潜在影响机制.

不同电压条件下正、负极性脉冲放电的整体电压与电流波形分别如图1(A)和(D)所示. 此外，为了清晰展示纳秒脉冲的瞬态波形细节，对脉冲边沿进行了局部放大. 其中正脉冲的上升沿与下降沿波形分别见图1(B)和(C)，负脉冲的下降沿与上升沿波形分别见图1(E)和(F). 由放大的波形细节可知，脉冲的上升沿和下降沿时间分别为60和80 ns. 观察图1(G)~(I)中单独提取的电流波形可见，尽管外加激励为纯单极性脉冲电压，但实际放电中均出现了明显的正、负电流交替现象. 以正脉冲为例，在脉冲上升沿气隙击穿，产生波形陡峭、脉宽较窄的正向主放电电流；而在脉冲下降沿外加电压归零时，引发了显著的反向电流峰. 由于反向放电完全由介质表面积累的电荷释放所驱动，其反向电流峰值略微低于主放电峰值. 负脉冲放电呈现出类似的规律，即脉冲下降沿产生波形陡峭的负向主放电电流，

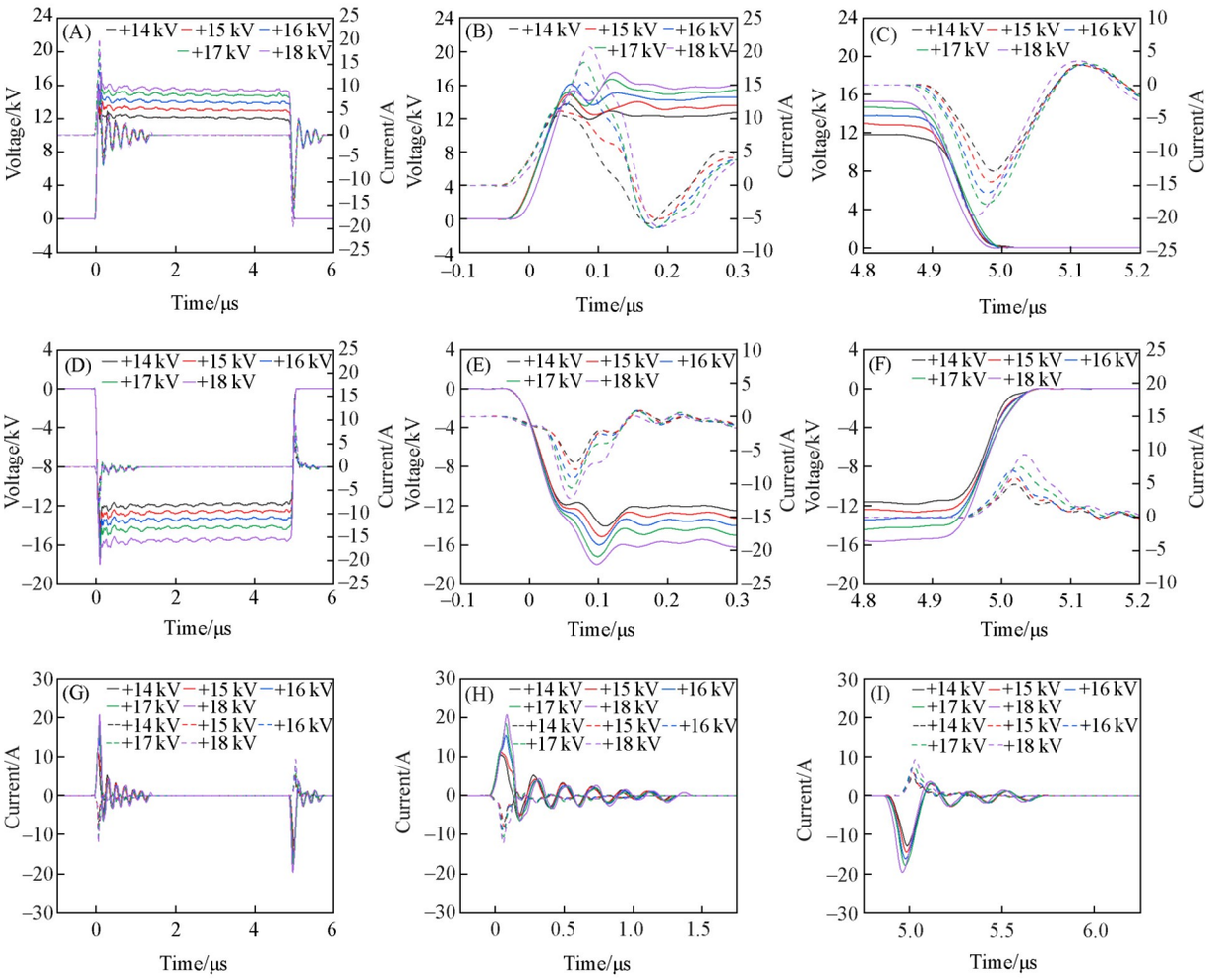


Fig. 1　Voltage and current waveforms of positive and negative pulse discharge

Solid lines for voltage and dashed lines for current in (A)—(F), and labels like 14 kV denote the applied voltage. (A) Positive pulse overall; (B) positive pulse rising edge; (C) positive pulse falling edge; (D) negative pulse overall; (E) negative pulse falling edge; (F) negative pulse rising edge; (G) current overall; (H) current at pulse front; (I) current at pulse tail.

而脉冲上升沿由积累电荷释放产生幅值略小的正向电流.

进一步比较不同极性条件下的整体放电波形可知，在相同电压条件下，正、负脉冲放电表现出不同的电流响应特性：正脉冲放电的瞬时电流峰值显著高于负脉冲. 这一现象主要归因于脉冲极性对放电通道内空间电荷分布及局部电场的差异化调控[22]. 在正脉冲条件下，气隙中产生的正离子向水面迁移速率较低，易在流注头部积累形成正空间电荷区. 该空间电荷产生的电场与外加电场方向一致，在气液界面附近形成电场叠加增强效应，从而显著提高了该区域电子的碰撞电离率，使瞬时电流峰值增大. 相比之下，在负脉冲条件下，电子从介质表面发射并向水面运动. 一方面，电子在运动过程中易与正离子发生复合，削弱了空间电荷的积累效应；另一方面，介质表面的电子发射效率较低[23,24]，限制了电子密度的提升，导致负脉冲放电的瞬时电流峰值显著低于正脉冲条件.

这种瞬时电流的差异进一步反映在能量注入效率上不同电压条件下的单次脉冲放电能量的变化趋势如图2(A)所示；在此基础上结合放电频率计算得出的放电平均功率变化情况则如图2(B)所示. 结果表明，由于正脉冲放电在放电过程中具备更高的电子电离强度与瞬时能量输入，其平均功率始终显著高于负脉冲放电. 如在18 kV条件下，正脉冲放电的平均功率约为负脉冲的3倍，这进一步说明脉冲极性对能量注入效率的显著调控作用.

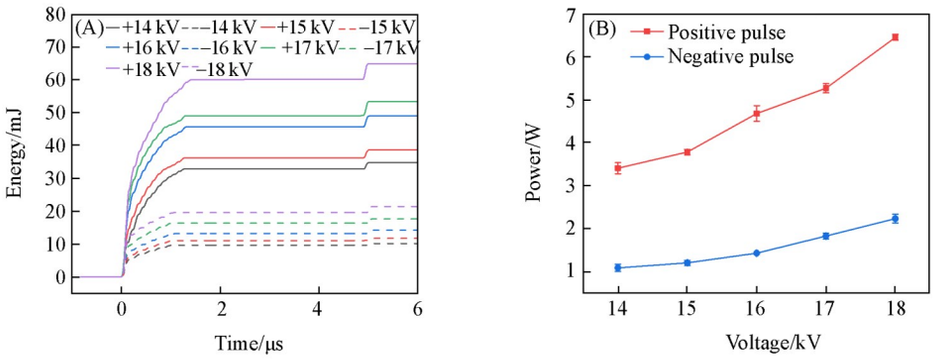


Fig. 2　Energy(A) and power(B) characteristics of positive and negative pulse discharge

2.2　正、负极性PAW灭菌性能比较

为了探究这种源头的电学差异最终如何体现在实际应用效能上，开展了微生物灭活实验．实验选取了典型的革兰氏阴性菌——大肠杆菌作为目标菌株，该菌既是食品与水体中常见的污染指示菌，也是评估新型消毒技术效果的重要模型微生物．在相同放电条件下分别制备正、负脉冲PAW，并以单位对数减少值及EEO为指标，从灭菌效果和能耗效率两个维度系统评估了电源极性对PAW性能的调控作用．

图3(A)展示了14 kV条件下，两类PAW的灭菌效果，图3(B)呈现了不同电压下菌落数(N)随极性的变化趋势．实验结果显示，未经处理过的对照组(CK)中大肠杆菌的菌落数为1.575×10^8 CFU/mL．经PAW处理后，菌落数随着放电电压升高而持续减少，且在所有电压条件下负脉冲PAW的灭活率均高于正脉冲．在14 kV条件下，正脉冲PAW处理后的菌落数为9.35×10^6 CFU/mL，灭活率为94.06%；负脉冲PAW处理后的菌落数为2.05×10^6 CFU/mL，灭活率为98.70%．当电压升高至18 kV时，正脉冲

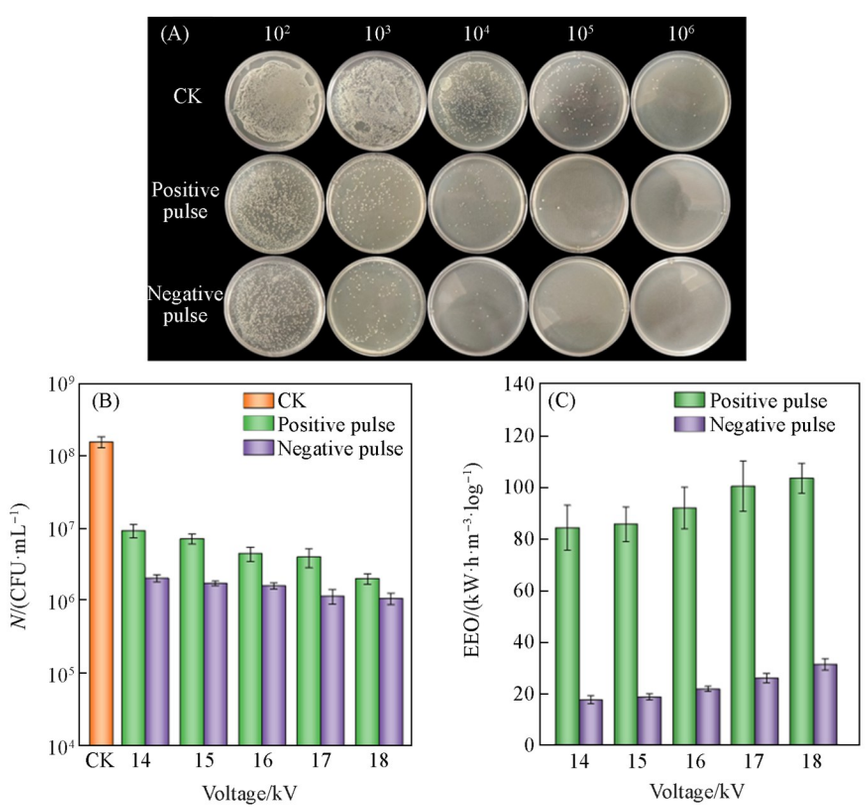


Fig. 3　Sterilization effect of positive and negative pulse PAW

(A) Sterilization effect diagram at 14 kV; (B) viable counts at different voltages; (C) electrical energy per order(EEO) at different voltages.

PAW处理后的菌落数为2.03×10⁶ CFU/mL，灭活率达到98.71%；负脉冲PAW处理后的菌落数为1.08×10⁶ CFU/mL，灭活率达到99.31%.

从能耗效率的角度分析，两种极性PAW之间的差异更为显著[图3(C)]. 如在14 kV条件下，正脉冲PAW每降低单位对数的细菌浓度所需能耗为84.3 kW·h/m³而负脉冲PAW仅需17.2 kW·h/m³，能耗降低了约79.1%. 当电压升高至18 kV时，正脉冲PAW的EEO值为103.5 kW·h·m^{-3}·log^{-1}，而负脉冲PAW的EEO值为31.4 kW·h·m^{-3}·log^{-1}，能耗降低了约69.7%. 这表明负脉冲PAW在实现更优灭菌效果的同时，具有更高的能量利用率，展现出更好的经济性和应用价值.

上述结果表明，虽然正脉冲放电具有更高功率输入(图2)，但其制备的PAW灭菌性能却不如负脉冲PAW，这说明PAW的灭菌性能并非简单由能量输入量决定，更可能与不同极性条件下的活性物种生成行为密切相关.

2.3 PAW化学产物特性

已有研究表明，PAW的灭菌性能直接依赖于溶液的理化环境，尤其是pH值、长寿命活性物种(如H_2O_2, NO_2^-, NO_3^-)以及强氧化性物种(如ONOOH)之间的协同作用[25~28]. 基于前述研究中负脉冲PAW在较低能耗下展现出更优异的灭活特性，可推测负脉冲放电可能增强了特定活性物种的生成，并构建了更适宜的协同化学环境. 为验证该推测，系统测定并对比了正、负极性PAW的pH值及RONS浓度变化规律.

首先，溶液酸碱度的测定结果证实了化学环境的显著差异(图4). 随着放电电压从14 kV升高至18 kV，正、负脉冲PAW的pH值均呈现出持续下降趋势，表现出明显的酸化效应. 对比不同极性条件可见，负脉冲PAW的pH值始终低于正脉冲. 在18 kV条件下，正、负脉冲PAW的pH值分别为3.04和2.90，说明负脉冲放电更有利于酸性物质的积累.

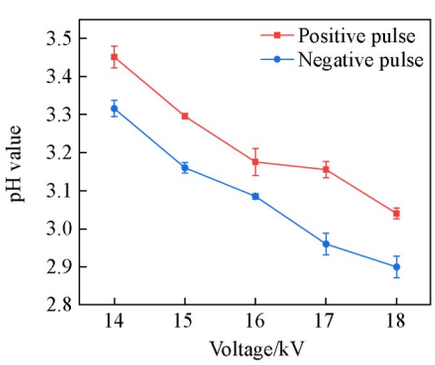


Fig. 4 Effect of positive and negative pulse discharge on pH value in PAW

进一步采用荧光探针与定量分析揭示了RONS的生成规律. 图5(A)~(C)分别展示了·OH, O_3荧光强度和H_2O_2浓度随电压的变化规律. 可以看出，ROS浓度随着电压的升高而增加，并呈现出明显的正脉冲优势. 在18 kV条件下，正脉冲PAW中O_3和·OH荧光强度分别达到889.5和811 a.u.，比负脉冲分别高出7%和8.5%；H_2O_2浓度达到184 μmol/L，较负脉冲高出4.6%. 这说明正脉冲放电更有利于ROS的生成.

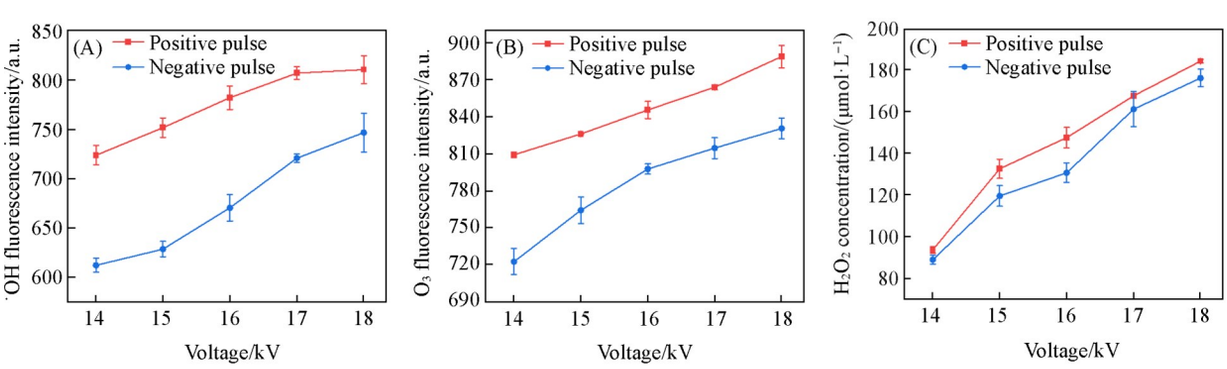


Fig. 5 Effect of positive and negative pulse discharge on ROS concentrations or fluorescence intensity in PAW

(A) ·OH Fluorescence intensity; (B) O_3 fluorescence intensity; (C) H_2O_2 concentration.

图6(A)~(D)分别展示了·NO荧光强度和NO_2^-, NO_3^-, ONOOH浓度随电压的变化规律. 与ROS受极性的响应趋势不同，RNS的生成表现出明显的负脉冲优势：各RNS浓度均随着电压升高而显著增加，

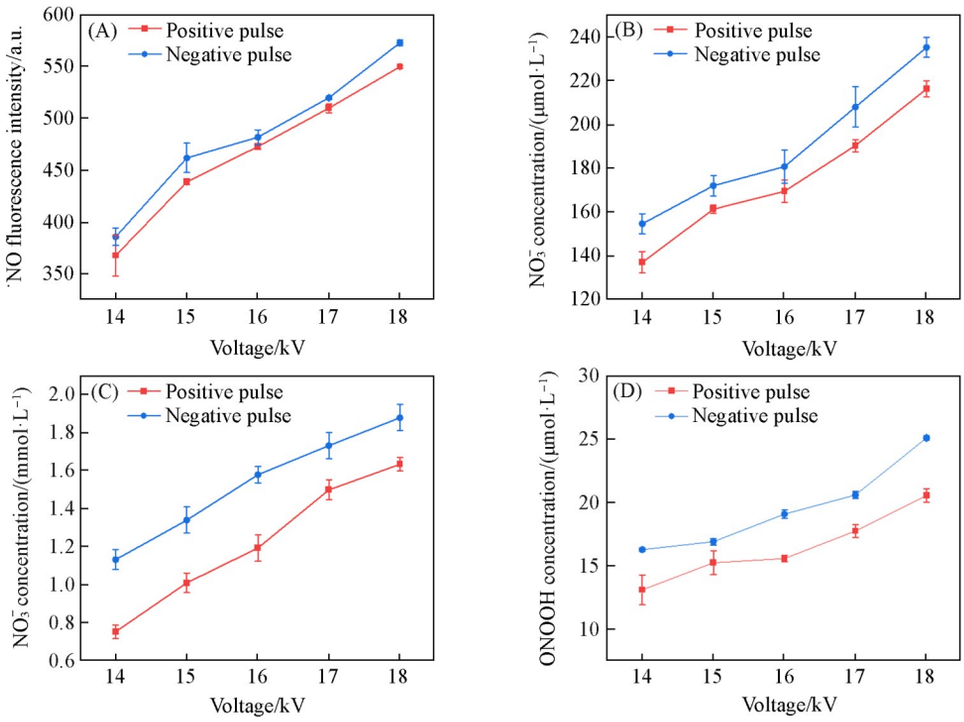


Fig. 6 Effect of positive and negative pulse discharge on fluorescence intensity or RNS concentrations in PAW

(A) ·NO Fluorescence intensity; (B) NO_2^- concentration; (C) NO_3^- concentration; (D) ONOOH concentration.

且负脉冲条件下的生成效率始终高于正脉冲. 在18 kV条件下，负脉冲产生PAW中，·NO的荧光强度达到573 a. u.，比正脉冲提高4. 5%；NO_2^-，NO_3^-和ONOOH浓度分别达到235 μmol/L，1. 878 mmol/L和25 μmol/L相比正脉冲分别高出8. 8%，15%和20%. 这些结果表明，负脉冲更利于RNS的积累，从而增强液相酸化效应，这一点也反映在负脉冲PAW的较低pH值上.

综上，放电电压的升高可同步促进PAW中RONS的生成，但脉冲极性对不同活性物种生成效率的影响具有一定差异：正脉冲更有利于ROS的生成，而负脉冲则主要增强RNS的累积，并引起更强的酸化作用. 这种极性依赖特性为调控电源参数实现PAW种活性物种的精准生成提供了重要依据.

2.4 脉冲极性对PAW活性物种生成的调控机理

脉冲电源极性通过改变放电空间的电场分布、电子能量及气液界面物理环境，从源头上调控了RONS的反应路径与生成效率. 正脉冲放电表现出的高ROS生成效率主要归因于其较强的瞬时功率注入与气液界面显著增强的水汽化效应的协同作用. 结合电学检测结果(图1和图2)，正脉冲放电因空间电荷增强效应表现出更高的瞬时电流和平均功率. 较高的功率注入不仅显著增强了气相通道和气液界面中的电子能量[29]，还加剧了液相中水分子(H_2O)的蒸发[30]，从而促进了ROS的生成.

具体而言，液相·OH的形成主要依赖两条反应路径：(1) 高能电子与气相H_2O的直接碰撞解离(R1)；(2) 等离子体中的高能粒子(如电子、真空紫外光子或激发态分子)直接作用于液态H_2O(R7)(表1). 电子能量提升加快了R1和R7的反应速率. 此外，正脉冲较高的放电功率导致气液界面温度升高，加剧了液相H_2O的汽化，使气相中H_2O的分布密度显著增加，这一变化直接增强了高能电子与气相H_2O的碰撞几率，进一步提高了R1的反应速率，最终导致正脉冲PAW的·OH浓度高于负脉冲. 高浓度的·OH进一步通过链式反应R8~R10，R18~R20生成H_2O_2，因此，正脉冲条件下H_2O_2的浓度高于负脉冲条件. 同时，气相中O_3的生成依赖电子对O_2的激发(R2~R4)以及氧原子(O)和O_2的复合反应(R11~R12). 正脉冲放电提高了电子能量和碰撞效率，加速O生成并提高O_3的反应速率，使正脉冲条件下O_3浓度高于负脉冲条件. 值得注意的是，ROS的主要转换路径均不伴随大量H^+的释放(R2~R4，R7~R12，R18~R20)，因此其浓度变化对PAW的酸化程度影响有限.

Table 1 Chemical reactions involved in the formation of reactive species in PAW

Species	No.	Reaction	Rate coefficient	Ref.
Electron collision reaction[a]	R1	$e+H_2O\longrightarrow {}^{\cdot}OH+H+e$	$5.15\times10^{-15}\varepsilon^{0.62}\exp(-10.9/\varepsilon)$	[31]
	R2	$e+O_2\longrightarrow 2O+e$	$2.03\times10^{-14}\varepsilon^{-0.10}\exp(-8.47/\varepsilon)$	[31]
	R3	$e+O_2\longrightarrow O+O^-$	$2.63\times10^{-16}\varepsilon^{-0.495}\exp(-5.65/\varepsilon)$	[31]
	R4	$e+O_2\longrightarrow O(^1D)+O+e$	$1.82\times10^{-14}\varepsilon^{-0.13}\exp(-10.7/\varepsilon)$	[31]
	R5	$e+N_2\longrightarrow N(^2D)+N+e$	$3.99\times10^{-17}\varepsilon^{2.24}\exp(-9.10/\varepsilon)$	[31]
	R6	$e+N_2\longrightarrow N_2(A)+e$	$3.34\times10^{-16}\varepsilon^{-0.06}\exp(-8.50/\varepsilon)$	[31]
Gas-phase reaction[b]	R7	$H_2O+M\longrightarrow {}^{\cdot}OH+H+M$	$5.2\times10^{-10}\exp(-22056/T_g)$	[32]
	R8	${}^{\cdot}OH+{}^{\cdot}OH+M\longrightarrow H_2O_2+M$	$6.89\times10^{-31}\times(T_g/298)^{-0.8}$	[33]
	R9	$H+O_2+M\longrightarrow {}^{\cdot}HO_2+M$	$4.11\times10^{-32}\times(T_g/298)^{-1.1}$	[33]
	R10	${}^{\cdot}HO_2+{}^{\cdot}HO_2\longrightarrow H_2O_2+O_2$	$8.05\times10^{-11}\times(300/T_g)$	[34]
	R11	$O+O_2+M\longrightarrow O_3+M$	$6.57\times10^{-35}\times(1014/T_g)$	[35]
	R12	$O+O_2+O_2\longrightarrow O_3+O_2$	6.4×10^{-35}	[36]
	R13	$N_2^*+O\longrightarrow {}^{\cdot}NO+N$	$3.0\times10^{-10}\exp(-38370/T_g)$	[35]
	R14	$N+O_2\longrightarrow {}^{\cdot}NO+O$	5.1×10^{-22}	[31]
	R15	${}^{\cdot}NO+O+M\longrightarrow {}^{\cdot}NO_2+M$	$1\times10^{-31}\times(T_g/300)^{-1.6}$	[37]
	R16	${}^{\cdot}OH+{}^{\cdot}NO+M\longrightarrow HNO_2+M$	$7.4\times10^{-31}\times(T_g/300)^{-2.4}$	[38]
	R17	${}^{\cdot}OH+{}^{\cdot}NO_2+M\longrightarrow HNO_3+M$	$4.6\times10^{-12}\times(T_g/300)\times\exp(-3150/T_g)$	[39]
Liquid-phase reaction[c]	R18	${}^{\cdot}OH+{}^{\cdot}OH\longrightarrow H_2O_2$	5.0×10^{9}	[40]
	R19	${}^{\cdot}HO_2+{}^{\cdot}OH\longrightarrow H_2O_2+O$	7.0×10^{9}	[41]
	R20	${}^{\cdot}HO_2+{}^{\cdot}HO_2\longrightarrow H_2O_2+O_2$	8.6×10^{5}	[42]
	R21	${}^{\cdot}NO+{}^{\cdot}NO_2+H_2O\longrightarrow 2NO_2^-+2H^+$	1.0×10^{9}	[41]
	R22	$2{}^{\cdot}NO_2+H_2O\longrightarrow NO_2^-+NO_3^-+2H^+$	1.0×10^{9}	[43]
	R23	$NO_2^-+H_2O_2+H^+\longrightarrow ONOOH+H_2O$	1.4×10^{2}	[44]
	R24	$HNO_{3aq}\rightleftharpoons NO_{3aq}^-+H_{aq}^+$	pH-dependent	[45]
	R25	$HNO_{2aq}\rightleftharpoons NO_{2aq}^-+H_{aq}^+$	pH-dependent	[45]
	R26	$ONOOH+H_2O\longrightarrow {}^{\cdot}OH+{}^{\cdot}NO_2+H_2O$	7.2×10^{-3}	[46]
	R27	$ONOOH+H_2O\longrightarrow H_3O^++NO_3^-$	1.7×10^{-2}	[46]
	R28	$ONOOH+H_2O\longrightarrow H_3O^++ONOO^-$	3.0×10^{6}	[46]
	R29	$ONOO^-\longrightarrow {}^{\cdot}NO+O_2^-$	2.0×10^{-2}	[46]
	R30	$ONOO^-+O_3\longrightarrow O_3^-+{}^{\cdot}NO+O_2$	4.0×10^{11}	[46]
	R31	$ONOO^-+{}^{\cdot}NO_2\longrightarrow NO_2^-+{}^{\cdot}NO+O_2$	5.4×10^{10}	[46]

a. The units of first-order, second-order and third-order reaction rate constants are s^{-1}, m^3/s and m^6/s, respectively; *b*. the units of first-order, second-order and third-order reaction rate constants are s^{-1}, cm^3/s and cm^6/s, respectively; *c*. the units of single-body, two-body and three-body reaction rate constants are s^{-1}, $L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$ and $L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$, respectively.

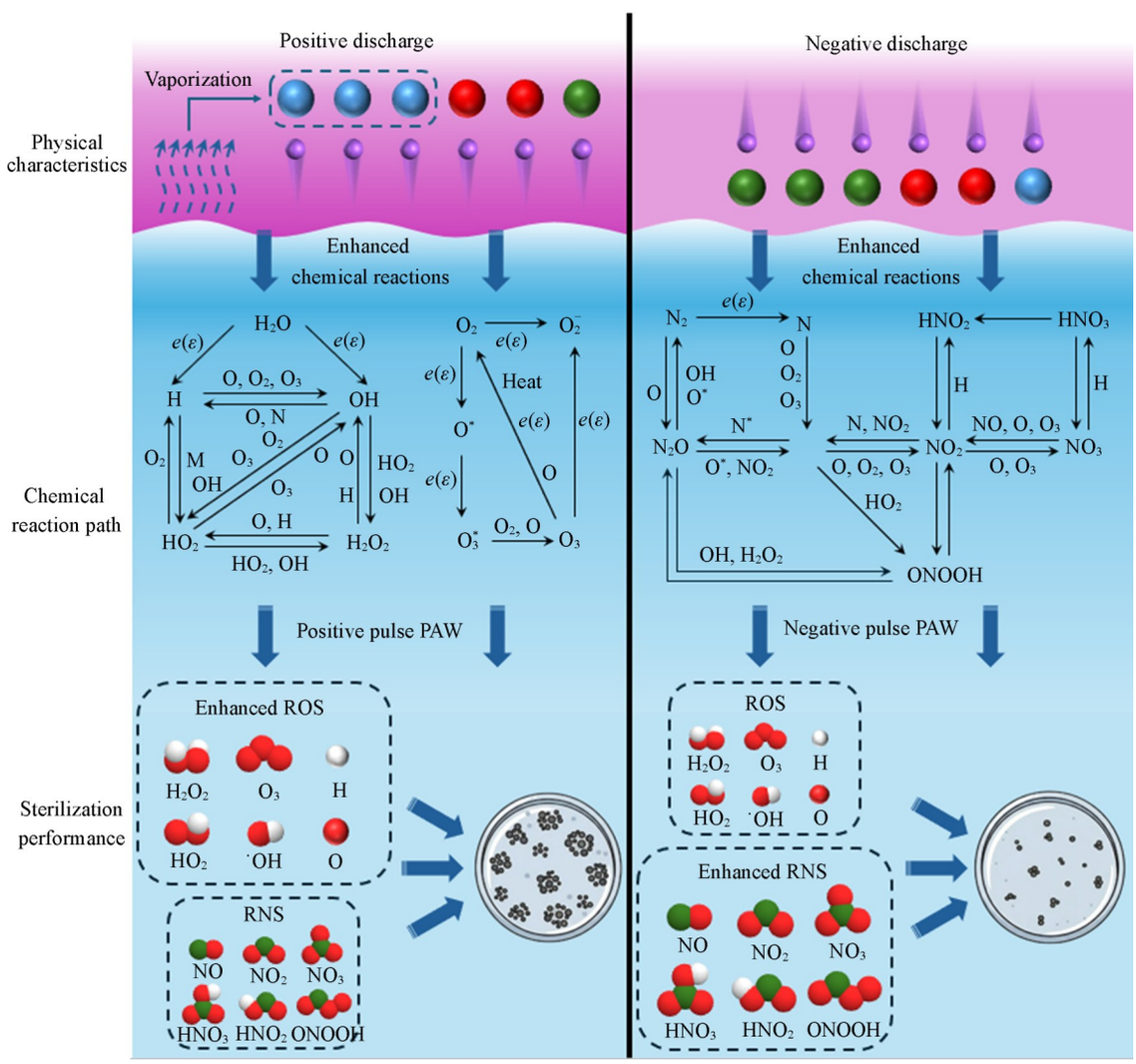
与正脉冲更易促进ROS形成不同，负脉冲放电更有利于RNS的积累. 首先，负脉冲放电的瞬时电流和平均功率均低于正脉冲，其较低的功率注入使气相通道和气液界面中的电子能量显著减弱，导致气液界面处水汽化程度降低，气相中H_2O的分布密度随之明显下降，在H_2O密度较低的情况下，电子更容易与空气中的氮分子(N_2)发生碰撞(R5，R6)，并通过Zel′dovich反应机制(R13，R14)产生气相${}^{\cdot}NO$. 随后${}^{\cdot}NO$进一步通过R15~R17反应生成HNO_2和HNO_3，并溶解到液相中形成NO_2^-和NO_3^-(R21，R22). 其次，大量文献研究发现负脉冲条件下会产生更多的负离子(如OH^-，NO_2^-和NO_3^-等)，这些负离子可以直接传输并溶解到液相中，成为液相RNS的重要来源[47]. 通过气相NO_x链式化学反应和负离子直接溶解这两条路径的协同作用，负脉冲条件下液相中${}^{\cdot}NO$，NO_2^-和NO_3^-的浓度高于正脉冲条件. 值得注意的是，上述RNS的积累过程伴随着显著的酸化效应，气相NO_x向液相转化的过程(R21，R22)以及酸性物质的电离(R24，R25)持续释放大量质子(H^+)，导致溶液pH值下降. 高浓度的H^+环境与大量NO_2^-相结合，极大地促进了其与H_2O_2的反应(R23)，从而驱动了强氧化物ONOOH的生成.

综上，脉冲极性通过调控气液界面的电场分布、电子能量输入和水汽化程度，驱动了PAW中RONS的差异化生成：正脉冲放电主要通过增加电子能量输入和水汽化程度来促进PAW中ROS的产

生；而负脉冲放电则通过降低气液界面的水汽化程度，提高电子与N_2的碰撞概率，并增强了负离子的生成及其在液相中的溶解效率，从而促进RNS的积累.

2.5 脉冲极性对PAW灭菌效果影响的分析

前文分析表明，正、负脉冲放电有相同的化学体系. 但如Scheme 2所示，极性效应通过差异化调控气液界面的电场分布，电子能量输入及水汽化程度，导致特定的反应路径增强，从而引发灭菌效能的显著差异. 结合生物学效应分析，负脉冲PAW中高浓度的RNS和H^+环境激活了更致命的协同杀菌路径：根据相关文献报道，尽管单独的NO_2^-或H_2O_2酸性溶液灭菌效果相对较弱，但是在强酸性条件下（约pH=3），H_2O_2与NO_2^-可发生高效耦合反应生成ONOOH[25,48,49]. 与常规活性氧化物（如H_2O_2）相比，ONOOH具有更强的氧化能力，且其非带电分子形态更易穿透细菌细胞膜进入胞内. 除此之外，作为酸性环境中极不稳定的活性中间体，ONOOH还会迅速发生均裂反应[50]，生成氧化电位极高的·OH和·NO_2（R26）或异构化为NO_3^-（R27）；同时，ONOOH在水溶液中会发生解离转化为过氧亚硝酸根（$ONOO^-$）（R28），而$ONOO^-$会进一步通过分解与链式反应（R29~R31）诱导产生O_2^-等短寿命物种. 这些自由基在胞内迅速引发脂质过氧化、蛋白质硝基化及DNA损伤等不可逆的致死性氧化应激反应[51~53]. 相比之下，正脉冲PAW虽然ROS浓度高，但因缺乏足够的NO_2^-协同及酸性环境的辅助，难以产生高浓度的ONOOH，因此，灭菌效果较弱. 综上，负脉冲PAW中高浓度RNS与低pH值的协同作用是其在较低能耗下实现高效灭菌的关键因素.



Scheme 2 **Schematic diagram of the physicochemical processes and sterilization mechanisms under positive and negative pulse discharges**

3 结　论

基于气液两相介质阻挡放电(DBD)体系，系统揭示了脉冲极性对等离子体活化水(PAW)反应路径与灭菌性能的调控机制. 研究结果表明，脉冲极性通过重构气液界面电场分布与电子能量注入方式，从源头上改变放电-溶液耦合反应环境，进而驱动液相中活性氧/氮物种(ROS/RNS)的差异化生成. 正脉冲放电在增强空间电场作用下形成更高瞬时电流与平均功率，促进气相H_2O富集并增强电子-水分子碰撞过程，从而提升H_2O_2与O_3等ROS的生成；相比之下，负脉冲放电表现出更低但更均匀的能量输入特征，降低气相H_2O密度并强化电子-N_2碰撞及负离子溶解行为，显著促进$^{\cdot}NO$，NO_2^-，NO_3^-等RNS的积累并增强液相酸化. 在此基础上，负脉冲PAW在灭菌能效方面表现出显著优势，在14 kV条件下其EEO值为17.2 kW·h·m^{-3}·log^{-1}，较正脉冲PAW降低约79%. 该性能优势主要源于酸性增强与RNS富集协同促进NO_2^-与H_2O_2的偶联反应，从而实现过氧亚硝酸(ONOOH)的高效生成并提升液相综合氧化能力. 综上，PAW的灭菌性能并非简单受能量输入强度控制，而是由放电极性诱导的反应路径重构所主导. 本研究为通过电源参数实现RONS定向构筑及高能效PAW设计提供了重要的物理化学依据，并为其在环境治理、生物医学与食品安全等领域的应用优化提供了理论支撑.

参　考　文　献

[1] Zhao Y. M., Patange A., Sun D. W., Tiwari B., *Compr. Rev. Food. Sci. Food. Saf.*, **2020**, *19*(6), 3951—3979
[2] Zhou X. F., Wang W. C., Yang D. Z., Liang J. P., Zhao Z. L., Yuan H., *Plasma Process. Polym.*, **2019**, *16*(3), 1800124
[3] Liu K., Ren W., Ran C. F., Zhou R. S., Tang W. B., Zhou R. W., Yang Z. H., Ostrikov K., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2020**, *54*(6), 065201
[4] Zhou X. F., Xiang H. F., Yang M. H., Geng W. Q., Liu K., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2023**, *56*(45), 455202
[5] Zhou R. W., Zhou R. S., Wang P. W., Xian Y. B., Mai-Prochnow A., Lu X. P., Cullen P.J., Ostrikov K., Bazaka K., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2020**, *53*(30), 303001
[6] Los A., Ziuzina D., Boehm D., Cullen P. J., Bourke P., *Appl. Environ. Microbio.*, **2020**, *86*(9), e02619
[7] Gao Y. W., Francis K., Zhang X. H., *Food. Res. Int.*, **2022**, *157*, 111246
[8] Han Q. Y., Wen X., Gao J. Y., Zhong C. S., Ni Y. Y., *Food Chem.*, **2022**, *405*, 134797
[9] Rathore V., Tiwari B. S., Nema S. K., *Plasma Chem. Plasma Process.*, **2022**, *42*, 109—129
[10] Magureanu M., Piroi D., Mandache N. B., David V., Medvedovici A., Bradu C., Parvulescu V. I., *Water Res.*, **2011**, *45*(11), 3407—3416
[11] Man C. X., Zhang C., Fang H. Q., Zhou R. W., Huang B. D., Xu Y. Z., Zhang X. X., Shao T., *Plasma Process. Polym.*, **2022**, *19*, e2200004
[12] Miranda F. S., Tavares V. K. F., Silva D. M., Mihan N. V. M., Azevedo Neto N. F., Gomes M. P., Pessoa R. S., Koga-Ito C. K., *Plasma Chem. Plasma Process.*, **2024**, *44*, 1713—1733
[13] Zhou X. F., Bin C., Liao H., Liu K., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2024**, *26*, 29512
[14] Neretti G., Taglioli M., Colonna G., Borghi C. A., *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2017**, *26*(1), 015013
[15] Man C. X., Huang B. D., Zhang C., Xu Y. Z., Wu T. Z., Shao T., *High Voltage Eng.*, **2022**, *48*(6), 2326—2335(满晨曦, 黄邦斗, 章程, 徐元中, 吴铁洲, 邵涛. 高电压技术, **2022**, *48*(6), 2326—2335)
[16] Shao Q. K., Sun Z., Liu K., Wang C., Zhou Y. X., Sun W. F., *Acta Phys. Sin.*, **2023**, *72*(19), 194702(邵茁凯, 孙志, 刘坤, 王宸, 周盈旭, 孙伟峰. 物理学报, **2023**, *72*(19), 194702)
[17] Wang R. X., Zhang K., Shen Y., Zhang C., Zhu W. D., Shao T., *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2016**, *25*(1), 015020
[18] Liu K., Yang M. H., Zhou X. F., Bai Y., Ran C. F., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(12), 20230327(刘坤, 杨明昊, 周雄峰, 白杨, 冉从福. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(12), 20230327)
[19] Sahni M., Locke B. R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*(17), 5819—5825
[20] Zheng H., Shang G. Q., Yang S. Y., Gao X., Xu J. G., *Org. Lett.*, **2008**, *10*(12), 2357—2360
[21] Miklos D. B., Remy C., Jekel M., Linden K. G., Drewes J., Hübner U., *Water Res.*, **2018**, *139*, 118—131
[22] Shao T., Yang W. J., Zhang C., Fang Z., Zhou Y. X., Schamiloglu E., *EPL*, **2014**, *107*(6), 65004
[23] Delgado H. E., Elg D. T., Bartels D. M., Rumbach P., Go D. B., *Langmuir*, **2020**, *36*, 1156—1164
[24] Hoffer P., Niedoba K., Jirásek V., Prukner V., Šimek M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2024**, *43*, 1531—1547
[25] Lukes P., Dolezalova E., Sisrova I., Clupek M., *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2014**, *23*(1), 015019
[26] Chen T. P., Liang J., Su T. L., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2018**, *25*(27), 26699—26706
[27] Liu K., Wang C. Y., Hu H. M., Lei,J. Z., Han L., *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **2016**, *44*(11), 2729—2737

[28] Zhou R. W., Zhou R. S., Prasad K., Fang Z., Speight R., Bazaka K., Ostrikov K., *Green Chemistry*, **2018**, *20*(23), 5276—5284
[29] Han R. Y., Bai J., Qin S. C., Wang M. L., Li J. R., Yuan W., Chen X., Li Y., *Int. J. Multiphase Flow*, **2024**, *180*, 104960
[30] Ran C. F., Zhou X. F., Liu K., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2024**, *26*, 18408
[31] Sakiyama Y., Graves D. B., Chang H. W., Shimizu T., Morfill G. E., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2012**, *45*(42), 425201
[32] Wang B. C., Liu D. X., Zhang Z. Q., Li Q. S., Liu Z. J., Guo L., Wang X. H., Kong M. G., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2017**, *50*, 305202
[33] Bobkova E. S., Tatarinov A. V., Ivanov E. V., Gushchin P. A., *High Energ. Chem.*, **2018**, *52*, 171—182
[34] Tian W., Tachibana K., Kushner M. J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2014**, *47*(5), 055202
[35] Huie R. E., Herron J. H., Davis D. D., *J. Phys. Chem.*, **1972**, *76*(19), 2653—2658
[36] Bogaerts A., *Spectrochim. Acta B*, **2009**, *64*(11/12), 1266—1279
[37] Gordillo-Vázquez F. J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008**, *41*(23), 234016
[38] Herron J. T., Green D. S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *21*, 459—481
[39] Baulch D. L., Bowman C. T., Cobos C. J., Cox R. A., Just T., Kerr J. A., Pilling M. J., Stocker D., Troe J., Tsang W., Walker R. W., Warnatz J., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2005**, *34*(3), 757—1397
[40] Liu Z. C., Liu D. X., Chen C., Li D., Yang A. J., Rong M. Z., Chen H. L., Kong M. G., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2015**, *48*(49), 495201
[41] Van Gils C. A. J., Hofmann S., Boekema B. K. H. L., Brandenburg R., Bruggeman P. J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2013**, *46*(17), 175203
[42] Pandis S. N., Seinfeld J. H., *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **1989**, *94*(1), 1105—1126
[43] Daito S., Tochikubo F., Watanabe T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2000**, *39*, 4914
[44] Goldstein S., Lind J., Merényi G., *Chem. Rev.*, **2005**, *105*(6), 2457—2470
[45] Wang S., Zhou Z. K., Zhou R. W., Fang Z., Cullen P. J., *J. Appl. Phys.*, **2021**, *130*(10), 103302
[46] Geng W. Q., *Experimental and Computational Study of Dielectric Barrier Discharge in Air for Nitrogen Oxides Production*, Chongqing University, Chongqing, **2023**(耿文强. 空气介质阻挡放电产生氮氧化物规律的实验与仿真研究, 重庆: 重庆大学, **2023**)
[47] Ito T., Gotoh K., Sekimoto K., Hamaguchi S., *Plasma Med.*, **2015**, *5*, 283
[48] Liu K., Liu S. T., Ran C. F., *Front. Phys.*, **2020**, *8*, 242
[49] Chen C., Li F. Y., Chen H. L., Kong M. G., *J. Appl. Phys.*, **2017**, *50*(44), 445208
[50] Ran C. F., Zhou X. F., Wang Z.Y., Liu K., Ostrikov K., *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2024**, *33*(1), 015009
[51] Pacher P., Beckman J. S., Liaudet L., *Physiol Rev.*, **2007**, *87*, 315—424
[52] Missall T. A., Lodge J. K., McEwen J. E., *Euk. Cell*, **2004**, *3*(4), 835—846
[53] Yamashiro R., Misawa T., Sakudo A., *Sci. Rep.*, **2018**, *8*, 17947

(Ed.: Y, K, V)