

郝小龙, 石朝阳, 张一波. 大气压等离子体射流在环境领域的应用进展 [J]. 环境工程技术学报, 2023, 13(4): 1415-1424.

HAO X L, SHI C Y, ZHANG Y B. Progress in the application of atmospheric pressure plasma jets in environmental field [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2023, 13(4): 1415-1424.

大气压等离子体射流在环境领域的应用进展

郝小龙, 石朝阳, 张一波

江南大学环境与土木工程学院

摘要 大气压等离子体射流 (APPJ) 是一种新兴的大气压等离子体放电技术, 其在大气压下产生, 具有放电温度和激发电压低、放电装置灵活、操作简便安全等优点, 能够在大气环境中产生, 在生物医学、环境卫生、材料改性等多领域具有广泛的应用前景。概述了近年来国内外 APPJ 在环境卫生和环境污染治理等环境领域, 特别是环境灭菌、环境污染物去除和环境藻类治理等方面的应用; 阐述了 APPJ 的射流装置与处理方式、效果和机理; 基于研究现状, 探讨了 APPJ 在环境领域应用存在的问题与解决途径, 主要包括其灭菌降解机理、试验规模放大、等离子体射流发生装置设计和等离子体射流电源研发; 最后展望了该技术未来在环境领域应用的发展方向 and 趋势。

关键词 大气压等离子体射流 (APPJ); 环境灭菌消毒; 污染物去除; 湖泊藻类去除; 环境应用

中图分类号: X593 文章编号: 1674-991X(2023)04-1415-10 doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20220815

Progress in the application of atmospheric pressure plasma jets in environmental field

HAO Xiaolong, SHI Chaoyang, ZHANG Yibo

College of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University

Abstract Atmospheric pressure plasma jet (APPJ) is a new type of atmospheric pressure plasma discharge technology. It is generated under atmospheric pressure and has the advantages of low discharge temperature and excitation voltage, flexible discharge device, simple and safe operation. It can be produced in atmospheric environment, and has a wide range of application prospects in biomedicine, environmental health, material modification and other fields. The applications of APPJ in the environmental field such as environmental sanitation and pollution control at home and abroad in recent years were comprehensively summarized, especially the applications of environmental sterilization, environmental pollutant removal and environmental algae treatment, and its jet equipment, treatment styles, effects and mechanisms were elaborated. Based on the research status, the existing problems and solutions in the field of APPJ environment were discussed, including its sterilization and degradation mechanism, scale-up of test, design of plasma jet generator and development of plasma jet power supply. Finally, the future development direction and trend of the application of this technology in the field of environment were prospected.

Key words atmospheric pressure plasma jet (APPJ); environmental sterilization and disinfection; pollutant removal; lake algae removal; environmental application

等离子体 (plasma) 通常被称作是除气体、液体和固体以外的物质存在的第 4 种形态。大气压等离子体射流 (atmospheric pressure plasma jet, APPJ) 是在辉光放电、电晕放电和介质阻挡放电 (DBD) 等基础之上, 新兴起的一种采用了单针电极、针-环、单环 (双环) 和微空腔 (micro-hollow) 等结构放电产生等离子体羽辉或羽流的放电形式^[1-2]。APPJ 具有射流温

度和激发电压低, 放电装置灵活, 操作简便安全, 不局限于狭窄的放电空间, 能够在大气开放环境中产生的特点, 逐渐成为国内外研究热点之一。APPJ 因具有富含活性粒子, 且不易产生二次污染等优势, 逐渐被应用于生物医学、材料改性、杀菌消毒、环境卫生等领域^[3-15]。笔者从 APPJ 在环境领域应用方面的一些最新研究进展进行了综述, 特别是在环境卫生

收稿日期: 2022-08-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21376108)

作者简介: 郝小龙 (1978—), 男, 副教授, 博士, 主要从事环境等离子体应用研究, xlhao@jiangnan.edu.cn

(主要在环境灭菌方面)和环境治理(主要是环境污染去除和环境藻类治理等方面)等环境领域的应用,并分析了 APPJ 环境领域应用存在的问题与解决途径,主要包括其灭菌降解机理、试验规模放大、等离子体射流发生装置设计和等离子体射流电源研发,并对该技术未来在环境领域应用的发展方向进行了展望。

1 APPJ 在环境卫生领域的应用

1.1 在环境灭菌中的应用及效果

灭菌消毒是临床医学和微生物学中十分重要的基本技术,此外灭菌消毒还在制药、食品、轻工业等其他行业和环境领域有着重要作用^[16-18]。传统的灭菌消毒方法主要包括化学、物理和生物方法,与传统的灭菌方法相比,APPJ 作为一种新兴的物理放电杀菌技术具有活性物质高、温度低且处理时间较短等优点,同时不易影响被处理物的理化性质,也不易带来环境污染残留^[19-21]。

近几十年来 APPJ 在环境灭菌消毒方面的应用得到了快速发展^[22-24]。利用 APPJ 对微生物进行灭活消毒研究成为当前的研究热点之一,目前的研究多集中于细菌领域,如环境中的环境指示微生物——大肠杆菌(*Escherichia coli*),对于其他类型的微生物及其特殊存在形式的灭活效果研究主要关注于病原微生物^[20]。关于 APPJ 的灭菌效果,研究者们已经利用不同的放电形式、气源组分等不同条件下产生的 APPJ 对一些常见的细菌,如大肠杆菌等进行了灭活试验,得到了理想的灭活效果。范明阳等^[25]利用大气压氮氧等离子体射流对表面大肠杆菌进行灭活试验,结果表明在氮氧比为 1:4,放电电压为 6.8 kV,气体流速为 4 L/min 的条件下处理 3 min,灭活率可以达到 98.4%,其灭菌效果接近于氧气源 APPJ 的灭活效果。为了将 APPJ 的灭菌消毒作用应用于更广泛的领域,Liu 等^[26]采用双介质阻挡放电技术产生了 He 源 APPJ,并将其应用于固体琼脂表面和水中对大肠杆菌的灭活,结果显示,在很短的处理时间(30 s)内对大肠杆菌实现了良好的灭菌性能。对于表面灭菌试验,在处理 5 min 内,透明区面积和斑块大小分别为 1 809 和 48 mm²;对于水中大肠杆菌,在 5 min 内可以达到 99.8% 的灭菌效率。

研究者们采用将 APPJ 技术和其他的控制技术方法(如气体加湿、气体加氧、网状控制和磁场控制)或化学物质相结合的创新方法,从而提高细菌的灭活效果。如 Lee 等^[27]通过利用惰性气体(He 和 N₂, 7 L/min)和 O₂(0.07 L/min)混合气体产生的射流对

灭活琼脂平板上的李斯特菌进行灭活,取得了较好的效果。在使用 He、He+O₂、N₂ 以及 N₂+O₂ 产生的射流处理 2 min 后,琼脂平板上的单核细胞增生李斯特菌数量分别减少了 0.87、4.19、4.26 和 7.59 对数单位。可以发现加 O₂ 后的处理效果有了普遍提升,并且 N₂ 整体的处理效果要好于 He。Kurita 等^[28]研究了 APPJ 在等离子体放射细胞培养基(即等离子体活化媒介(PAM))中产生的氮氧活性物质(RONS),如过氧化氢(H₂O₂)、亚硝酸盐(NO₂⁻)和硝酸盐(NO₃⁻)等与 APPJ 气源(Ar 和 He)加湿后的关系。结果表明,Ar 和 He 气源加湿后,H₂O₂ 的产量都有所提高;在加湿 He 的情况下,NO₂ 和 NO₃⁻ 等浓度显著降低;而在加湿 Ar 的情况下,NO₂ 和 NO₃⁻ 等浓度不受影响。当射流羽辉接触液面时,H₂O₂ 浓度将增大,且随其离液面距离增大而减少。Asgar 等^[29]使用干 Ar(0%O₂)和 O₂/Ar 比率为 0.25%~1.50% 的混合气体的干湿 Ar 放电,研究了干湿 Ar 放电、利用网状控制器直接和间接暴露以及空心磁铁的综合效应。结果显示,随着润湿性的增加,灭活率增加。这是因为放电的润湿性增加,带电粒子和活性自由基种可以到达皮氏培养皿表面,具有很强的灭活能力,并且通过使用网状控制器和磁场控制器,可以使灭活区域的面积更大,处理暴露时间更短,灭活过程更快。Ke 等^[30]考察了有无 100 μmol/L 碘化钾的条件下 He 源 APPJ 对革兰氏阴性菌(*Pseudomonas aeruginosa*、*Escherichia coli*)和革兰氏阳性菌(*Staphylococcus aureus*)的灭活作用,发现在一定量的碘化钾存在下,He 源 APPJ 对其灭活作用持续增强。其作用机理是由于 He-APPJ 生成的 H₂O₂ 将碘离子(I⁻)氧化为三碘化物(I₃⁻),而 I₃⁻ 是一种中度氧化剂,有助于发挥其杀菌活性。夏文杰等^[31]在 Ar 源 APPJ 处理的水溶液中掺杂乙醇灭活耐甲氧西林金黄色葡萄球菌的试验中发现,在被处理的水溶液中掺杂 20% 乙醇可使 Ar 源 APPJ 活化水的灭菌效果提高 5 个数量级以上,说明等离子体活化乙醇溶液中的过氧乙酸可能在灭菌过程中起主导作用,而过氧亚硝酸和过氧乙酸的协同作用增强了灭菌效果。

为了使 APPJ 处理的范围更广,更有效率,不少研究者投入到 APPJ 阵列的研究中。Hosseinzadeh 等^[32]研究了单重和三重 APPJ 对固体表面化脓性链球菌和大肠杆菌的净化效果。结果表明,增加同步射流的数量会增加灭菌面积,并且比较下游等离子体射流的辉光模式和流光模式的灭菌系数,发现流光模式处理 150 s 分别使化脓链球菌和大肠杆菌的灭菌系数提高了 1.5 倍和 3 倍左右。APPJ 到样品距

离的改变可以改变下游等离子体射流的状态, 显著改变射流灭活区的横截面积。在 150 s 的处理时间内每个 APPJ 均能够处理一个比接触射流截面大 2 个数量级的灭活区域。这说明 APPJ 阵列在对琼脂平板表面的细菌灭活方面是有效的。

APPJ 在环境灭菌消毒方面已经取得了一些成效, 尤其在引入到液相构建液相 APPJ 灭菌体系的试验方面, 但如何实现工业级的大面积或体积、高效率的环境领域应用, 还需要在射流装置的结构设计上进行革新改进和工艺技术创新^[9], 考虑射流的活性物种的气液传质和反应途径, 其大规模、大面积或大体积的试验与中试需要进一步拓展与尝试, 其中液相底部曝气式射流装置和阵列式多孔射流装置设计值得借鉴。

1.2 环境灭菌的机理研究进展

目前 APPJ 灭活细菌等微生物的机理与机制复杂, 研究者们也正在努力找寻明确的灭菌机理。有研究表明, APPJ 灭菌作用的因素有温度、紫外线 (UV)、带电粒子、高压电场、活性成分等^[33-35]; 此外 APPJ 可以快速、有效地改变所处理菌液及其培养基的 pH 等, 从而改变细胞的生存环境等外部条件, 这也是其灭菌的一个灭活机制。在实际应用研究中, 哪些方面的因素发挥了主导作用还亟待进一步深入研究。

不同试验条件和研究结果得到的灭菌机理也大不相同, 但普遍认为 APPJ 产生的自由基物种、氧活性物种 (如 $\cdot\text{OH}$) 和长寿命物种 (H_2O_2 、 O_3), 是环境灭菌消毒的关键因素。Homma 等^[36] 使用 Ar 源 APPJ, 在 LB 琼脂上对大肠杆菌进行灭菌处理。结果表明, 等离子体喷射装置喷嘴与琼脂的距离越短, 对大肠杆菌的灭菌效果越好。通过可见光发射光谱分析发现, 靠近喷嘴处的离子或自由基物种 ($\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2$ 等) 密度较高, 而使大肠杆菌的灭活程度也较高。与 APPJ 产生的离子和自由基相比, UV (200~300 nm) 与等离子体射流产生热量 (达到约 40 °C) 的杀菌效果可以忽略不计, 其中自由基的形成速度是获得有效杀菌效果的关键。沈洁等^[34] 用 Ar 源 APPJ 对枯草杆菌芽孢处理 5 min 后, 发现枯草杆菌芽孢的形态基本保持完整, 通过 SEM、蛋白质泄漏量和发射光谱分析的结果, 可以推断出是高能粒子在细菌灭活中起主要作用。而 Deng 等^[37] 通过采用 1 套物理或化学方法来分析热、UV 辐射、带电物质和等离子体产生的化学反应物质对常压等离子体射流灭活芽孢杆菌孢子的效果, 结果表明, 在 APPJ 系统中引入 O_2 后, 细菌的灭活效果显著提高。其原因是等离子

体环境中的 O_2 可分解为活性氧从而生成 O_3 , 这些化学活性物质对细菌的灭活起到了重要的作用。Arjunan 等^[38] 研究了在 He 和 He+ O_2 混合物条件下产生的 APPJ 在琼脂上灭活大肠杆菌的效果, 结果表明在添加 O_2 的情况下会获得较大的灭活面积, 并且在 2 种气源组分下产生的射流均会生产多种活性物种, 这些物种对其灭菌性能起着主要作用。其中 He 源 APPJ 产生的活性物质中, 对细菌灭活起主要作用的是 NO_2^- 、 NO_3^- 、 $\cdot\text{OH}$ 以及由 $\cdot\text{OH}$ 产生的 H_2O_2 , 而 He+ O_2 混合气源 APPJ 对细菌的灭活则主要依赖于 O_3 的作用。

细菌外部条件和试验条件的改变对于 APPJ 的灭菌效果也有一定的影响, 例如等离子体的气体种类、流量、放电功率、放电时间、放电电极、放电电源类型等^[35]。Chandana 等^[39] 在 APPJ 对水介质中灭活细菌的研究中发现, 虽然 $\cdot\text{OH}$ 是细菌失活的主要因素, 但溶液的 pH 在细菌灭活中也起着不可替代的作用, 外部环境的改变可以加剧细胞破裂, 导致细胞内物质外流, 从而更加高效地灭活微生物。而外加电源等因素的影响也会对处理效果产生重大影响, 郑超等^[40] 利用双极性高频脉冲电源和自制等离子体反应器产生了等离子体射流, 并利用其对表面和水中大肠杆菌进行杀灭试验。结果表明, 当 Ar 流量为 3.3 L/min 时, 形成直径为 6 mm、长为 3~5 cm 的 Ar 源 APPJ, 其功率为 1~6 W。该等离子体射流处理琼脂平板表面的大肠杆菌 1~3 min 后, 产生直径为 2~5 cm 的杀菌斑。在处理 9 mm 厚的 250 μL 大肠杆菌菌液时, 0.5~2.0 min 内可使其细胞密度下降 6 个对数级。等离子体射流的灭菌效率随着处理间距的减小、脉冲电压和频率的增大而提高, 但本质上取决于等离子体功率和能量密度。刘文正等^[41] 的灭菌试验发现, 增大极间电压会导致放电电流增加, 但电压过大会引起丝状放电; 增大电源频率会使放电电流峰值和等离子体的喷射距离增大, 加快工作气体的流速并抑制丝状放电的产生; 在放电电压为 2 kV、频率为 30 kHz、气体流速为 3 m/s 时等离子体射流羽辉比较稳定。该状态下的 APPJ 处理大肠杆菌, 在最初的 2 min 内细菌减小趋势明显, 3 min 后细菌几乎全部消亡, 取得了较好的灭菌效果。

最近的研究表明, 可以利用 APPJ 来制备等离子体活化水 (PAW), 即 APPJ 在水中或水面上放电后, 等离子体产生的离子与水分子相互作用, 引发化学反应, 产生富含活性氧 (ROS) 和活性氮 (RNS) 等活性成分的水溶液, 这些活性物种可以灭活微生物和降解去除污染物, 进而衍生了一种新的物化处理技

术。PAW 已被证明具有有效的抗菌活性,无长期的化学残留物。Mošovská等^[42]采用大功率常压空气等离子体射流制备 PAW 对表面大肠杆菌进行了净化研究,在经过 PAW 处理 25 min 后,大豆种子表面的大肠杆菌数量从 6.8 CFU/g 降至 3.6 g CFU/g。与对照组(无菌蒸馏水)相比,经 PAW 处理的大豆种子抗菌作用可持续 44 h,具有显著的抗菌潜力。Lin 等^[43]利用 APPJ,在不同水源(反渗透水、自来水)、不同功率(40、50、60 W)以及不同处理时间(10、20、30 min)下产生 PAW,并测试了这些 PAW 对鸡蛋表面肠炎沙门菌的抗菌效果。结果表明,低硬度水(如反渗透水)为最佳水源,其最佳 PAW 是在 60 W 功率和 20 min 活化处理下得到的。最佳 PAW 用于灭活鸡蛋表面的肠炎沙门菌,经过 60 s 处理后,肠炎沙门菌降低了 4 个对数以上。

APPJ 灭菌消毒机理研究越来越深入,对 APPJ 气相产生的活性物质、UV、温度等因素的研究较多,但其多因素叠加的影响研究较少。今后需从细胞分子学和液相 APPJ 体系(包括 PAW 作用)等方面深入研究活性物质(特别是 RONS)和多因素影响对细胞微生物的胁迫效应和灭活效果。可以通过探究 APPJ 灭菌的细胞生理活性指标的变化,如细胞膜的通透性、超氧化物歧化酶(SOD)等生理活性指标变化,进而揭示 APPJ 灭菌的作用机理,拓宽其在环境灭菌消毒方面的环境领域应用。

2 APPJ 在环境治理领域的应用

2.1 在环境污染物去除中的应用及效果

APPJ 在产生电子、正负带电离子、UV 等的同时也伴随着高化学活性粒子的生成,如 ROS、RNS 等,这些活性粒子是氧化还原过程中的主要参与者,可用于对环境中的污染物进行氧化降解处理。APPJ 技术也可以发展成为新型的高级氧化水处理技术,将等离子体射流引入到液相构成液相 APPJ 反应体系,正成为越来越重要的研究课题与方向。

最近有研究报道了 APPJ 对水环境中一些环境典型污染物的去除效果,如环境激素和抗生素污染物。表 1 归纳了环境典型污染物的等离子体射流类型、射流装置及处理方式、射流试验效果和机理,其中分别采取了空气源介质阻挡放电射流和无电极高流量大气压 Ar 源微波等离子体射流(MPJ)类型,射流处理方式分别为底部射流曝气形式和液上射流接触方式,试验均得到了理想的去除效果,认为 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 在氢化可的松(HC)的降解过程中起到了重要作用以及 $\cdot\text{OH}$ 的无选择性氧化在降解诺氟沙星

(NOR)时起主要作用^[44-45]。上述研究表明,APPJ 液相处理环境污染物达到了矿化污染物的目的,类似水处理高级氧化技术或工艺。APPJ 对于水环境中污染物的去除大部分为依赖其产生的活性物质氧化降解作用。液相 APPJ 产生的活性物质成为研究的热点之一,关于 APPJ 向水质过程中活性物种的浓度分布也有相关的研究报道。Du 等^[46]通过建立一个漂移扩散模型,对 APPJ 到水的传质过程中各种活性物质的产生途径和浓度分布进行了数值研究。结果表明,绝大多数 OH 活性物种、H 活性物种和 H_2O_2 是在射频(RF)APPJ 内的气相等离子体中形成的,少量来自于等离子体射流物的湿度,其中 H_2O_2 在液相区是一种持久的分子化合物,由 APPJ 中 $\text{O}(^1\text{D})$ 不断传质到水中产生 $[\text{O}(^1\text{D})+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{H}_2\text{O}_2]$,另外这个反应($2\cdot\text{OH}\rightarrow\text{H}_2\text{O}_2$)使液相存在大量 H_2O_2 。除 H_2O_2 外, O_3 和 OH 的活性物种浓度在浅水区相对较高,而活性物种 O_3 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{HO}_2$ 在液体区域的穿透深度大致相同。

印染行业是我国传统特色产业和支柱产业,为社会经济快速发展作出贡献的同时也带来一定的环境污染。在染料的生产 and 利用过程中,会产生大量染料废水。染料废水具有色度高、毒性大、成分复杂、不可生物降解等特点^[47],未经处理直接进入河流会对环境生态系统构成严重威胁,影响水生植物的光合作用等。去除环境染料废水中的颜色是首要问题。当前处理含纺织染料废水的传统化学、物理和生物工艺都有成本高、能耗高、易产生二次污染和对生物难降解有毒有害有机物的降解效果不佳等缺点。

最近有研究者尝试将 APPJ 引入到液相,并将其运用到环境印染废水的处理中,APPJ 技术在有机染料废水处理中的优势在于它不含化学物质残留,富含活性氧化物种。APPJ 对典型的环境印染污染物——亚甲基蓝(MB)的去除方面已有相关研究^[48-50],MB 因其稳定的分子结构而被大多数研究者选为有机污染物染料模型,也有研究者对染料铬黑 T(EBT)进行了尝试。从 APPJ 对环境典型的有机染料去除应用(表 2)中可以看出,射流类型主要是利用惰性气体(Ar、He)源射流,含介质阻挡放电(DBD)射流射流^[51-55]。射流处理方式主要为射流液上方式^[51-53,55]和射流液下方式(或浸入式)^[54]。射流试验的染料去除效果好,且处理时间短(几分钟)。射流降解机理均认为惰性气体激发的活性物种(RNS、ROS 物种),如 OH、 He^* 、 H_α 、OI 和 H_2O_2 ^[53]在 MB 降解过程中起到重要作用,其中 UV 的辐射^[54]也起到重要作用。

表1 APPJ 对水中典型环境污染物去除的应用研究

Table 1 Application of APPJ to the removal of typical environmental pollutants in the water

污染物名称	等离子体射流类型	射流装置及处理方式	射流试验效果	射流试验机理
水中代表性糖皮质激素污染物氢化可的松 (HC)	空气源介质阻挡放电射流 ^[44]	射流水反应器由底部多个微等离子体喷射单元组成, 采取空气从底部石英管曝入产生射流的处理方式	HC的去除率随放电功率增大和放电时间延长而增加; 在初始浓度为0.138 mmol/L, 放电功率为49.7 W, 空气流量为4 L/min条件下, 处理120 min后去除率达98%; HC的去除率随着空气流量的增大而升高。碱性条件(pH为8.3)不利于HC的降解, 弱酸性条件(pH为3.8~5.4)有利于HC降解	放电过程中产生了OH(A-X)、NH(A-X)、N ₂ (C-B)等活性粒子, 其中·OH、 ¹ O ₂ 和·O ₃ 在HC的降解过程中起到重要作用
水中环境残留的典型氟喹诺酮类抗生素诺氟沙星 (NOR)	无电极高流量Ar大气压微波等离子体射流(MPJ) ^[45]	无电极高流量Ar源大气压微波等离子体射流反应器, 采取射流石英管底部接触溶液的处理方式	处理6 min时NOR降解率可达98.27%±1.03%; 处理15 min时, 矿化率(TOC去除率)达到68.67%±3.21%。 <i>Escherichia coli</i> 毒性测试表明, 处理20 min后的NOR溶液无毒	NOR溶液的快降解是由于接触溶液的等离子体射流横切接触面大所致, 表明·OH的无选择性氧化在降解NOR时起主要作用, 其主要攻击对二氮己环、喹诺酮和苯环

表2 APPJ 对环境有机染料去除的应用研究

Table 2 Application of atmospheric pressure plasma jets to the removal of environmental organic dyes

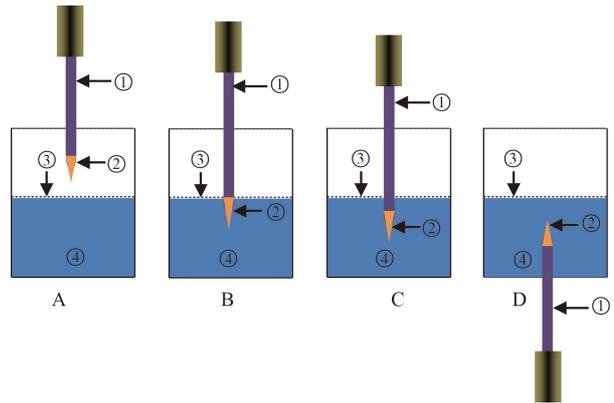
污染物名称	等离子体射流类型	射流反应器及处理方式	射流试验效果	射流试验机理
	氩气等离子体射流 ^[51]	由中空通气的不锈钢棒高压电极和置入圆底三口烧瓶外的不锈钢网状接地电极组成射流装置, 采用射流置入液面上方的处理方式(距离为5 mm)	Ar等离子体射流在40 min内得到大于99%的降解率; 在处理70 min时, 在零级纯空气和N ₂ 气源中的降解率分别为99%和89%; MB降解符合拟一级反应动力学, 添加铁离子催化剂产生了芬顿反应, 会促进了MB降解和矿化	Ar等离子体射流的降解性能最好, 是由于在Ar等离子体射流下形成大量的H ₂ O ₂
亚甲基蓝 (MB)	常压非热微波氩气等离子体射流 ^[52]	等离子体液上射流装置, 采用T型管射流装置置入液面上方(1 mm)的射流处理方式	随着MB初始浓度的降低(250×10 ⁻⁶ ~5×10 ⁻⁶), 其去除率增大。MB拟一级动力学常数可达到0.177 min ⁻¹ , 较高的Ar流速得到更高的MB降解速率; MB降解速率与Ar激发的活性物种强度和H ₂ O ₂ 浓度有直接关系, H ₂ O ₂ 能量产率可以达到2.7 mg/(kW·h); 当容积小于50 mL时, 50%MB转化的能量产率为0.033~0.296 g/(kW·h)	Ar激发的活性物种和溶液中H ₂ O ₂ 在MB降解过程中起到重要作用
	常压氩气等离子体液上射流 ^[53]	射流反应器由石英管内钨丝做高压电极, 缠绕石英管的铝箔为接地板组成, 采用射流喷头与液面的距离为5 mm的射流处理方式	最佳7.5 L/min的He流速下, 等离子体活性物种OH、He ⁺ 、H ₂ 和OI会出现最大峰值; MB降解效率取决于射流处理时间与He流速	活性物种(OH、He ⁺ 、H ₂ 和OI)溶解在MB溶液中, 对MB分子分解起到关键作用
	单个或多个丝状介质阻挡放电(DBD)射流 ^[54]	Y型DBD等离子体射流反应器, 射流从液上置入液面以下的处理方式	以Ar/N ₂ 混合气体作为气源, 提高了能效和缩短了处理时间(仅6 min), 射流浸入式的处理方式会缩短完全脱色处理时间	随着能量效率的增加, 在Ar/N ₂ 等离子体中RNS物种含ROS物种会积累, UV辐射也起到重要的作用
铬黑T (EBT)	氩气源等离子体液上射流 ^[55]	射流反应器是2个石英管外缠绕的铜条状电极组成的介质阻挡放电射流装置, 采用石英射流喷头放置离溶液液面以上为1 cm处的处理方式	在Ar流速为0.5 L/min的Ar-APPJ处理6 min后, EBT脱色率高达约80%	HO·和O ₃ ·在EBT溶液的脱色过程中发挥着重要的作用, 其射流放电会先破坏偶氮键, 再将EBT分子的芳香环断裂为小分子化合物

最近关于 APPJ 技术在环境表面污染物清洗方面的去污效果也有相关报道。Chiang 等^[56]研究了在添加 O₂ 和不同处理距离的条件下, N 基介质阻挡放电(DBD)射流对 ITO 玻璃表面有机污染物去除的影响, 试验采用一种在大气压条件下工作的平行板氮 DBD, 使用放电喷射区将氮 DBD 应用于清洁固定和非固定的 ITO 玻璃。在不同的 N₂ 加氧水平下, 在不同的空间位置测定几种活性物质的浓度。结果表明, 添加 O₂ (O₂/N₂ 为 0~0.06%,) 和增加处理距离 (4~10 mm) 有助于改善玻璃表面的亲水性(接触角从 84°减小到 25°~30°), 并发现测量的 NO-γ 紫外发射、O₃ 浓度和 OES 光谱的空间分布与亲水性密切相关。关于 ITO 玻璃的清洗机制, 在近射流下游的位置(<10 mm), 亚稳态 N₂(A³Σ_u⁺) 和 O₃ 的光致解离

起主要作用, 而在氧氮比较低的远射流下游位置 (>10 mm), 只有长寿命的亚稳态 N₂(A³Σ_u⁺) 起主要作用。金英等^[57]采用预电离技术, 在 O₂ 与 Ar 体积混合比例高达 6% 的条件下产生了稳定均匀的大气压辉光放电射流, 采用该射流对玻璃表面油污清洗进行了热传导油的环境表面清洗试验, 最大清洗速率可以达到 0.1 mm/s, 并且发现在清洗表面油污的过程中, 电子发挥着至关重要的作用。为了不影响电子的产生, O₂ 的掺入量不可过多, 否则会影响到清洗效果, 最佳 O₂ 混合比为 1.5%。随后他们研究了在以 Ar 和 O₂/Ar 混合物为气源的条件下产生的 APPJ 对表面污染物(润滑油)的清洗效果^[58]。从接触角的变化考察其对表面清洁的影响, 结果表明, 对于 Ar 等离子体射流, 接触角随放电频率的增加而减

小;对于 O_2/Ar 混合等离子体射流,放电频率达到 26 kHz 时,接触角随放电频率的增加而减小,但放电频率的增加并没有使接触角进一步减小;在 O_2/Ar 比例为 1.5% 的混合气体,输入功率为 26 kHz 时,获得了最低的接触角,这也是表面污染清洗的最佳处理参数。此外,溢出气体的四极质谱识别表明,表面污染在大气压等离子体射流处理后,污染物会分解为较轻的物质,以气态物质的形式扩散,其中纯 Ar 和 O_2/Ar 混合等离子体射流清洗过程中的关键因素分别是激发态的 Ar 原子与电子的轰击反应和 O 自由基的氧化反应。Li 等^[59] 研究表明,He 等离子体射流对硫芥(HD)模拟物表面的 2-氯乙基乙基硫醚(2-CEES)具有较好的去污效果。当最大电压为 7 kV,He 流速为 4 L/min 时,2.5 min 内可使 2-CEES (4.53 mg/cm^2) 完全被去除,且未检测到气态 2-CEES,认为 $\bullet OH$ 反应起到主要作用。综上,APPJ 技术在环境表面清洗方面的去污效果好,处理时间快,残留污染物少,具有较好的应用价值与前景。

综上,研究者对于 APPJ 在环境污染物去除方面已进行了初步的实验室研究,包括环境激素污染物(抗生素)、有机染料和环境表面清洗,试验得到了较好的结果,其中在不同的 APPJ 工艺和技术参数下,RONS 活性物种是降解去除环境污染物的重要因素,特别是 $\bullet OH$ 和 $\bullet O$ 等。将最近 APPJ 去除环境液相污染物的处理方式总结如图 1 所示,主要包括射流液上形式^[51-53,55]、射流接触形式^[45]、射流液下(或浸入)形式^[54]、射流底部浸入形式^[44] 4 种射流处理形式。最近研究主要关注射流液上形式处理液相环境有机污染物,但液下底部曝气(或浸入)式的射流装置处理环境有机污染物会更有优势,其射流混合搅拌作用能克服射流活性物种的界面转质阻力^[44],更值得关注。同时 APPJ 液相处理环境污染物达到了较好地降解矿化环境有机污染物的目的,类似高级氧化水处理技术与工艺(AOPs),这方面的应用可以与环境工程中的水处理工艺结合,研发新型的高级氧化水处理技术与工艺,如液相 APPJ 底部曝气式和添加二价铁离子构成类 Fenton 法的高级氧化水处理工艺与技术。但典型环境污染物去除降解的机理和试验规模放大等方面需要进一步研究与探索,其中大尺度、均匀稳定和活性粒子数密度高的等离子体射流发生器设计和大功率、稳定可靠和低功耗的等离子体射流电源研发是 APPJ 技术应用规模放大的技术关键^[60],其中易激发等离子体射流的脉冲射流电源在射流产生方面具有优势^[9]。



注:①—等离子体射流装置;②—射流羽辉;③—液相界面;
④—溶液。

A—射流液上形式;B—射流接触形式;C—射流上部浸入形式;

D—射流底部浸入形式。

图 1 几种典型的大气压等离子体射流处理液相环境污染物
的形式示意

Fig.1 Schematic diagram of several typical styles of
environmental pollutant treatment in aqueous phase by APPJ

2.2 在湖泊藻类去除中的应用及效果

蓝藻水华作为水环境污染问题之一,频繁地发生在特定的水域地区,成为全球关注的环境问题之一。其形成的原因是水体富营养化促进了藻类特别是蓝藻的增殖,给人类、动物和其他真核生物体造成了严重的危害^[61]。目前主要的灭藻方法有物理方法如过滤、气浮等;化学方法如投加氯气、臭氧等氧化剂和铝盐、铁盐等絮凝剂;生物方法如利用水生动植物、微生物等^[62]。这些方法都有一定的缺点与局限性,相比传统的灭藻技术,APPJ 技术具有操作条件简单快速、高效安全、无二次污染等优点^[63],如将其应用到湖泊生态治理等方面具有一定的创新与应用价值。如谢静等^[64] 尝试了将空气源 APPJ 引入到液相中灭活铜绿微囊藻的试验,结果表明,当电压为 7 kV,空气气体流速为 4 L/min 时,APPJ 对铜绿微囊藻的灭活效率达 99.16%。藻细胞的灭活是由于 APPJ 在液相中放电产生羟基自由基、 O_3 、 H_2O_2 等活性物质,对细胞膜、核酸及蛋白质氧化作用导致藻细胞失活;同时液相生成硝酸和亚硝酸,导致藻液培养基的 pH 迅速下降,进一步加速藻细胞的死亡。认为单一因素的灭活效果不佳,主要活性物质(H_2O_2 、 O_3) 及藻液培养基 pH 改变的组合因素是 APPJ 灭活水中铜绿微囊藻的主要原因。关于 APPJ 对藻类的去除原因,还有可能是因为 APPJ 对藻类细胞 DNA 造成损伤导致的,造成细胞功能异常或死亡。为了研究 APPJ 对 DNA 损伤作用,Adhikari 等^[65] 研究了 1 个介电毛细管和 2 个管状电极的氦气源 APPJ 对

水相中的质粒 DNA(从大肠杆菌细胞中提取)造成的诱导损伤。结果表明,气体流速的增加使得射流喷射长度增加,从而导致 DNA 损伤大幅增加,也可能导致可见等离子体区域中活性物种(ROS、RNS)分布的变化,增加输送到样本中的活性物种的数量,可能导致更多 DNA 损伤。与在较高气体流速下观察到的高水平 DNA 损伤相比,电压的增加只会导致射流长度和 DNA 损伤的轻微增加。此外,在 DNA 浓度较低的样本中,活性物种与 DNA 分子的相互作用数量要高很多,产生更大的 DNA 损伤。为了进一步探究 APPJ 的 UV 与活性物种对细胞 DNA 的作用,Lackmann 等^[66]将 1 种性能良好的微尺度大气压等离子体射流(μ -APPJ)改进设计成一种可以有效地分离等离子体辐射和喷出物中的强反应性粒子的 X-Jet 型,X-Jet 可以单独研究 UV 等离子体辐射和活性粒子(O_3 、O)对活细胞(营养型枯草芽孢杆菌)和生物物质的影响。结果表明,2 种 APPJ 成分都能使营养型枯草芽孢杆菌的细胞失活。用(真空)UV 通道处理 DNA,在体外和活细胞中均可形成胸腺嘧啶二聚体,用活性粒子通道处理则会导致体外 DNA 单链和双链断裂。

综上,APPJ 液相灭活铜绿微囊藻在应用于湖泊治理方面是一种全新的尝试与原理性试验探索,为控制船舶压载水的海洋生物入侵提供了 APPJ 技术应用的借鉴^[67],但其灭藻在细胞生物学方面的研究需要进一步深入,特别是生物分子学方面的 DNA 损伤、细胞膜和质粒等细胞结构等方面的研究。如要实现大规模的湖泊藻类治理,还需从 APPJ 技术、经济成本和硬件设备等方面加以考虑,特别是大功率、放电稳定、低功耗的电源装置和大尺度的射流发生器的研发,才能突破其技术瓶颈^[68],其中大尺度的射流阵列研究取得了一些可喜的进展^[60,69],如一维等离子体刷(plasma brush)型/直线性排列或二维类蜂巢(窝)状型,这些将有利于 APPJ 在湖泊治理等领域的新工艺与技术的产生与发展。

3 结语

(1)APPJ 在环境领域虽然有着显著的成效,但由于其放电面积小,射流尺度不够大,不能满足实际应用中中对大面积或大体积处理的需求。因此,今后需要着力研发出大尺度均匀 APPJ 发生反应装置与技术,以便更好地满足对于实际环境应用的需求,特别是大面积或大体积多阵列的 APPJ 装置的研发。

(2)需要对 APPJ 在环境领域应用的影响因素与机理进行深入研究,例如研究揭示环境灭菌消毒和

环境污染物去除降解的机理与机制,考察 APPJ 处理参数(包括驱动电源、电压、功率、气源组分、处理能效等)对环境灭菌消毒和环境污染物去除的影响等,探寻活性物质与物化作用的氧化降解机理,有针对性地选择与 APPJ 耦合的环境治理工艺与技术,考察其处理效率与能效,增加其技术经济效益。

(3)由于 APPJ 存在放电功率密度较小的技术问题,如要将 APPJ 技术广泛应用于环境领域,还需加大大功率、稳定可靠和低功耗的等离子体射流电源的研发。目前对放电效率和利用率尚无明确定义,也需建立 APPJ 的放电能量利用指标,合理评价 APPJ 在环境领域应用的技术成本。

(4)多学科交叉与融合才能满足对 APPJ 技术的高效率和经济效益的追求,亟待等离子体物理化学、环境、电气、化工、医学、材料和生物学等多学科的交叉融合,并与各种环境治理工艺技术相结合,尝试研发新型 APPJ 的类似高级氧化水处理工艺与技术,处理生物难降解的有毒有害的环境污染物,发挥 APPJ 与各学科优势,克服彼此的缺点,更好地满足现代环境领域应用的实际需求。

参考文献

- [1] KOLB J F, MOHAMED A A H, PRICE R O, et al. Cold atmospheric pressure air plasma jet for medical applications[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(24): 241501.
- [2] LIU X H, HONG F, GUO Y, et al. Sterilization of *Staphylococcus aureus* by an atmospheric non-thermal plasma jet[J]. *Plasma Science and Technology*, 2013, 15(5): 439-442.
- [3] LAROUSSE M. Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1996, 24(3): 1188-1191.
- [4] SUN P, SUN Y, WU H Y, et al. Atmospheric pressure cold plasma as an antifungal therapy[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(2): 021501.
- [5] LU X P, JIANG Z H, XIONG Q, et al. An 11 cm long atmospheric pressure cold plasma plume for applications of plasma medicine[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(8): 081502.
- [6] 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.
- [7] PAN J, SUN P, TIAN Y, et al. A novel method of tooth whitening using cold plasma microjet driven by direct current in atmospheric-pressure air[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2010, 38(11): 3143-3151.
- [8] SARANI A, NIKIFOROV A Y, de GEYTER N, et al. Surface modification of polypropylene with an atmospheric pressure plasma jet sustained in argon and an argon/water vapour

- mixture[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(20): 8737-8741.
- [9] 李文浩, 田朝, 冯绅绅, 等. 大气压等离子体射流装置及应用研究进展[J]. *真空科学与技术学报*, 2018, 38(8): 695-707.
LI W H, TIAN C, FENG S S, et al. Advance in atmospheric pressure plasma jet and its applications[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2018, 38(8): 695-707.
- [10] LACKMANN J W, BANDOW J E. Inactivation of microbes and macromolecules by atmospheric-pressure plasma jets[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2014, 98(14): 6205-6213.
- [11] 蒲启康, 刘思静, 黄欢, 等. 大气压低温等离子体射流对白色念珠菌生物膜的杀灭效果[J]. *四川大学学报(医学版)*, 2019, 50(3): 339-343.
PU Q K, LIU S J, HUANG H, et al. Sterilization effect of an atmospheric low temperature plasma jet on *Candida albicans* biofilm[J]. *Journal of Sichuan University (Medical Science Edition)*, 2019, 50(3): 339-343.
- [12] JUROV A, ŠKORO N, SPASIĆ K, et al. Helium atmospheric pressure plasma jet parameters and their influence on bacteria deactivation in a medium[J]. *The European Physical Journal D*, 2022, 76(2): 29.
- [13] 范明阳, 郝小龙, 韩秀茹. 大气压等离子体射流气源组分研究进展[J]. *化工进展*, 2015, 34(12): 4158-4164.
FAN M Y, HAO X L, HAN X R. Research advance in composition of gas source in atmospheric-pressure plasma jet[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, 34(12) : 4158-4164.
- [14] 江南, 曹则贤. 大气压冷等离子体射流研究进展[J]. *物理*, 2011, 40(11): 734-741.
JIANG N, CAO Z X. Research advances on the atmospheric pressure cold plasma jet[J]. *Physics*, 2011, 40(11): 734-741.
- [15] KIM D H, PARK C S, SHIN B J, et al. Uniform area treatment for surface modification by simple atmospheric pressure plasma treatment technique[J]. *IEEE Access*, 7: 103727-103737.
- [16] 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.
- [17] 熊紫兰, 卢新培, 鲜于斌, 等. 大气压低温等离子体射流及其生物医学应用[J]. *科技导报*, 2010, 28(15): 97-105.
XIONG Z L, LU X P, XIANYU B, et al. Atmospheric pressure low temperature plasma jets and their biomedical applications[J]. *Science & Technology Review*, 2010, 28(15): 97-105.
- [18] YANG B, CHEN J R, YU Q S, et al. Inactivation of *Bacillus* spores using a low-temperature atmospheric plasma brush[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2010, 38(7): 1624-1631.
- [19] LIM J S, KIM R H, HONG Y J, et al. Interactions between atmospheric pressure plasma jet and deionized water surface[J]. *Results in Physics*, 2020, 19: 103569.
- [20] MUNEEKAEW S, HUANG Y, WANG M J. Selective killing effects of atmospheric pressure plasma jet on human melanoma and lewis lung carcinoma cells[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2021, 41(6): 1613-1629.
- [21] HUANG Y M, CHANG W C, HSU C L. Inactivation of norovirus by atmospheric pressure plasma jet on salmon sashimi[J]. *Food Research International*, 2021, 141: 110108.
- [22] TANG Y Z, LU X P, LAROUCI M, et al. Sublethal and killing effects of atmospheric-pressure, nonthermal plasma on eukaryotic microalgae in aqueous media[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2008, 5(6): 552-558.
- [23] YANG L Q, CHEN J R, GAO J L. Low temperature argon plasma sterilization effect on *Pseudomonas aeruginosa* and its mechanisms[J]. *Journal of Electrostatics*, 2009, 67(4): 646-651.
- [24] UHM H S, CHOI E H, CHO G S, et al. Sterilization of microbes by using various plasma jets[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2012, 60(6): 897-902.
- [25] 范明阳, 郝小龙. 大气压氮氧等离子体射流灭活表面大肠杆菌及其发射光谱分析研究[J]. *核聚变与等离子体物理*, 2017, 37(1): 118-124.
FAN M Y, HAO X L. Spectrum analysis and surface inactivation of *E. coli* bacteria by atmospheric pressure N₂/O₂ plasma jet[J]. *Nuclear Fusion and Plasma Physics*, 2017, 37(1): 118-124.
- [26] LIU T J, ZENG Y X, XUE X, et al. He-plasma jet generation and its application for *E. coli* sterilization[J]. *Journal of Spectroscopy*, 2021, 2021: 1-10.
- [27] LEE H J, JUNG H, CHOE W, et al. Inactivation of *Listeria monocytogenes* on agar and processed meat surfaces by atmospheric pressure plasma jets[J]. *Food Microbiology*, 2011, 28(8): 1468-1471.
- [28] KURITA H, MIYAMOTO J, MIYACHIKA S, et al. Production of reactive oxygen and nitrogen species in a cell culture medium exposed to an atmospheric pressure plasma jet[J]. *MRS Advances*, 2017, 2(18): 987-993.
- [29] ASGHAR A H, AHMED O B, GALALY A R. Inactivation of *E. coli* using atmospheric pressure plasma jet with dry and wet Argon discharges[J]. *Membranes*, 2021, 11(1): 46.
- [30] KE Z G, ZHANG Q F, HUANG Q. Potassium iodide potentiates bacterial killing by helium atmospheric pressure plasma jet[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(5): 8365-8372.
- [31] 夏文杰, 刘定新. Ar等离子体射流处理乙醇水溶液的放电特性及灭菌效应[J]. *电工技术学报*, 2021, 36(4): 765-776.
XIA W J, LIU D X. Discharge characteristics and bactericidal effect of Ar plasma jet treating ethanol aqueous solution[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2021, 36(4) : 765-776.
- [32] HOSSEINZADEH COLAGAR A, ALAVI O, MOTALLEBI S, et al. Decontamination of *Streptococcus pyogenes* and *Escherichia coli* from solid surfaces by singlet and triplet atmospheric pressure plasma jet arrays[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2016, 41(6): 2139-2145.
- [33] 卢新培. 等离子体射流及其医学应用[J]. *高压电技术*, 2011, 37(6): 1416-1425.
LU X P. Plasma jets and their biomedical application[J]. *High Voltage Engineering*, 2011, 37(6): 1416-1425.
- [34] 沈洁, 程诚, 方世东, 等. 大气压等离子体射流对细菌芽孢灭活

- 机理研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2013, 33(9): 888-892.
- SHEN J, CHENG C, FANG S D, et al. Inaction mechanism of bacteria spore with atmospheric pressure plasma[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2013, 33(9): 888-892.
- [35] 谢静, 郝小龙, 顾雨辰, 等. 大气压等离子体射流灭菌的研究进展[J]. *安全与环境工程*, 2013, 20(6): 49-53.
- XIE J, HAO X L, GU Y C, et al. Research advance of the sterilization effect of atmospheric-pressure plasma jet[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2013, 20(6): 49-53.
- [36] HOMMA T, FURUTA M, TAKEMURA Y. Inactivation of *Escherichia coli*: using the atmospheric pressure plasma jet of Ar gas[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2013, 52(3R): 036201.
- [37] DENG S X, CHENG C, NI G H, et al. *Bacillus subtilis* devitalization mechanism of atmosphere pressure plasma jet[J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(4): 1164-1168.
- [38] ARJUNAN K P, OBRUSNÍK A, JONES B T, et al. Effect of additive oxygen on the reactive species profile and microbicidal property of a helium atmospheric pressure plasma jet[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2016, 13(11): 1089-1105.
- [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.
- [40] 郑超, 徐羽贞, 黄逸凡, 等. 脉冲等离子体射流杀灭表面和水中的细菌[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2014, 48(7): 1329-1335.
- ZHENG C, XU Y Z, HUANG Y F, et al. Surface and water disinfection by pulsed plasma jet[J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2014, 48(7): 1329-1335.
- [41] 刘文正, 严伟, 郝宇翀. 大气压射流等离子体放电特性及其灭菌效果[J]. *强激光与粒子束*, 2010, 22(12): 2984-2988.
- LIU W Z, YAN W, HAO Y C. Discharge characteristics of plasma jet at atmospheric pressure and its sterilization efficacy[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, 22(12): 2984-2988.
- [42] MOŠOVSKÁ S, MEDVECKÁ V, KLAS M, et al. Decontamination of *Escherichia coli* on the surface of soybean seeds using plasma activated water[J]. *LWT*, 2022, 154: 112720.
- [43] LIN C M, CHU Y C, HSIAO C P, et al. The optimization of plasma-activated water treatments to inactivate *Salmonella enteritidis* (ATCC 13076) on shell eggs[J]. *Foods (Basel, Switzerland)*, 2019, 8(10): E520.
- [44] 黄柯靓, 李国庆, 刘亚男, 等. 常压等离子体射流去除水中糖皮质激素污染物[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(8): 3417-3423.
- HUANG K L, LI G Q, LIU Y N, et al. Degradation of glucocorticoids in water by atmospheric pressure plasma jet[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(8): 3417-3423.
- [45] XUE L, ZHAO C X, MO Q, et al. An electrodeless atmospheric microwave plasma jet for efficient degradation of antibiotic norfloxacin[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 291: 112729.
- [46] DU J, LIU Z Q, BAI C J, et al. Concentration distributions and reaction pathways of species in the mass transfer process from atmospheric pressure plasma jet to water[J]. *European Physical Journal D*, 2018, 72(10): 179.
- [47] GÜNEŞ E, ÇİFÇİ D İ, DİNÇER A R, et al. Removal of COD, aromaticity and color of a pretreated chemical producing industrial wastewater: a comparison between adsorption, ozonation, and advanced oxidation processes[J]. *Turkish Journal of Chemistry*, 2021, 45(3): 551-565.
- [48] ATTRI P, YUSUPOV M, PARK J H, et al. Mechanism and comparison of needle-type non-thermal direct and indirect atmospheric pressure plasma jets on the degradation of dyes[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 34419.
- [49] GOTT R P, THOMPSON M E, STATON B C, et al. Analysis of time-resolved plasma jet emissions that drive methylene blue dye decomposition[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2021, 49(7): 2113-2124.
- [50] JAISWAL S, AGUIRRE E M. Comparison of atmospheric pressure argon producing O(S) and helium plasma jet on methylene blue degradation[J]. *AIP Advances*, 2021, 11(4): 045311.
- [51] CHANDANA L, REDDY P M K, SUBRAHMANYAM C. Atmospheric pressure non-thermal plasma jet for the degradation of methylene blue in aqueous medium[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 282: 116-122.
- [52] GARCÍA M C, MORA M, ESQUIVEL D, et al. Microwave atmospheric pressure plasma jets for wastewater treatment: degradation of methylene blue as a model dye[J]. *Chemosphere*, 2017, 180: 239-246.
- [53] ABDEL-FATTAH E. Atmospheric pressure helium plasma jet and its applications to methylene blue degradation[J]. *Journal of Electrostatics*, 2019, 101: 103360.
- [54] YEHA S A, ZARIF M E, BITA B I, et al. Development and optimization of single filament plasma jets for wastewater decontamination[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2020, 40(6): 1485-1505.
- [55] LI X, LIU J, WU Y, et al. Decolorization effect and related mechanism of atmospheric pressure plasma jet on Eriochrome Black T[J]. *Water Science and Technology*, 2019, 79(6): 1184-1194.
- [56] CHIANG M H, LIAO K C, LIN I M, et al. Effects of oxygen addition and treating distance on surface cleaning of ITO glass by a non-equilibrium nitrogen atmospheric-pressure plasma jet[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2010, 30(5): 553-563.
- [57] 金英, 钱牧扬, 任春生, 等. 预电离大气压低温等离子体射流及其在表面清洗中的应用[J]. *高电压技术*, 2012, 38(7): 1682-1689.
- JIN Y, QIAN M Y, REN C S, et al. Atmospheric pressure low temperature plasma jet assisted by the preionization and its application on surface cleaning[J]. *High Voltage Engineering*, 2012, 38(7): 1682-1689.
- [58] JIN Y, REN C S, YANG L, et al. Atmospheric pressure plasma jet in Ar and O₂/Ar mixtures: properties and high performance for

- surface cleaning[J]. *Plasma Science and Technology*, 2013, 15(12): 1203-1208.
- [59] LI Y, HAN S T, LI Z G, et al. Decontamination of 2-Chloroethyl ethyl sulfide on the surface by atmospheric pressure plasma jet[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127536.
- [60] 聂秋月, 张晓菲, 李和平, 等. 大气压介质阻挡放电等离子体射流源研究进展[J]. *中国科学:物理学·力学·天文学*, 2014, 44(11): 1157-1169.
- NIE Q Y, ZHANG X F, LI H P, et al. Advances of atmospheric-pressure dielectric-barrier-discharge plasma jets[J]. *Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica)*, 2014, 44(11) : 1157-1169.
- [61] WANG D X, AO Y H, WANG P F. Effective inactivation of *Microcystis aeruginosa* by a novel Z-scheme composite photocatalyst under visible light irradiation[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 746: 141149.
- [62] LIU Z H, LIU C L, ZHAO W Y. Research on efficient and economical treatment methods for algal pollution in landscape water[J]. *E3S Web of Conferences*, 2021, 245: 02028.
- [63] 李俊楠, 杨苏文, 金卫栋, 等. 低温等离子体除藻应用的研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11(1): 114-121.
- LI J N, YANG S W, JIN W D, et al. Research progress of the application of non-thermal plasma to algae removal[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2021, 11(1): 114-121.
- [64] 谢静, 郝小龙, 朱柏霖. 大气压等离子体射流对水中铜绿微囊藻的灭活作用[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(4): 1651-1658.
- XIE J, HAO X L, ZHU B L. Inactivation effect of *Microcystis aeruginosa* in water by atmospheric-pressure plasma jet[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(4) : 1651-1658.
- [65] ADHIKARI E R, PTASINSKA S. Correlation between helium atmospheric pressure plasma jet (APPJ) variables and plasma induced DNA damage[J]. *The European Physical Journal D*, 2016, 70(9): 180.
- [66] LACKMANN J W, SCHNEIDER S, NARBERHAUS F, et al. Characterization of damage to bacteria and bio-macromolecules caused by (V)UV radiation and particles generated by a microscale atmospheric pressure plasma jet[C]//*Plasma for Bio-Decontamination. Medicine and Food Security*, 2012: 180.
- [67] BAI M D, ZHANG Z T, XUE X H, et al. Killing effects of hydroxyl radical on algae and bacteria in ship's ballast water and on their cell morphology[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2010, 30(6): 831-840.
- [68] 林德锋, 罗书豪, 侯世英, 等. 大气压放电等离子体射流研究进展[J]. *中国高新技术企业*, 2013(34): 9-13.
- LIN D F, LUO S H, HOU S Y, et al. Research progress in atmospheric pressure discharge plasma jet[J]. *China High-Tech Enterprises*, 2013(34): 9-13.
- [69] 刘轩东, 任蕾, 何红庄, 等. 用于材料表面处理的大气压等离子体射流技术研究进展[J]. *现代应用物理*, 2020, 11(4): 69-77.
- LIU X D, REN Q, HE H Z, et al. Progress in atmospheric-pressure plasma jet array technology for material surface treatment[J]. *Modern Applied Physics*, 2020, 11(4): 69-77. ⊗