

等离子体活化水中活性氮氧粒子的生成、界面输运与 稳定化机制*

朱孟莹¹⁾ 刘定新¹⁾ 周仁武^{1†)}

1) (西安交通大学, 电工材料电气绝缘全国重点实验室, 西安 710049)

摘 要

摘要. 等离子体活化水 (PAW) 是通过等离子体-液体相互作用在水中引入多种活性氮氧粒子 (RONS) 的功能化水体系, 其生物效应在很大程度上取决于活性粒子的种类和浓度, 具有广阔的应用前景。然而, PAW 中活性粒子的有效调控及活化水的长期稳定性仍是制约其实际应用的关键因素。本综述系统梳理了 PAW 领域的最新研究进展, 重点聚焦于: 1) 活性粒子调控策略, 归纳总结气相生成、界面传质、液相转化等阶段对活性粒子的影响以及调控 PAW 生物活性的技术方案; 2) 长期稳定性研究, 探讨储存条件和添加剂、制备方法对 PAW 活性的影响机制。进一步地, 本文对现下 PAW 装置的应用与发展现状进行了总结。最后, 总结了现阶段等离子体活化水在活性调控和存储稳定性方面的主要方法, 并对未来与应用前景进行了展望。

关键词: 等离子体活化水, 活性氮氧化物, 长期稳定性, 生物效应

PACS: 52.80.-s, 52.25.-b, 82.33.Xj, 82.40.-g

基金: 国家自然科学基金(批准号: 52377160)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: renwu.zhou@xjtu.edu.cn

第一作者. E-mail: piggyfine@stu.xjtu.edu.cn

1 引 言

等离子体活化水 (Plasma-activated water 或 Plasma-treated water, 以下简称 PAW) 是由大气压非热等离子体 (Non-thermal Plasma, NTP) 与水或水溶液相互作用, 使其富含活性氮氧粒子 (Reactive oxygen and nitrogen species, RONS) 而制备的一种具有广谱生物活性的功能化液体。等离子体放电过程中, 高能电子、激发态粒子及紫外辐射等与溶液发生复杂的物理化学反应, 可在水中生成并储存多种短寿命与长寿命活性粒子, 从而赋予 PAW 独特的氧化还原特性与生物效应。PAW 以液体介质为载体, 将气液界面瞬态反应生成的活性粒子加以储存和运输, 使原本只能在放电现场即时使用的等离子体活性成分, 能够脱离放电装置应用于

其他场所，突破了直接等离子体处理的时空限制。PAW 本质为非热处理方式，对处理对象的形状和尺寸适应性强，且普适性好、应用灵活；制备过程仅依赖电能驱动，无需添加化学试剂，副产物环境友好，因而被视为一种具有良好应用前景的绿色生物活性介质。

早在上世纪 90 年代，等离子体的生物学效应便已受到关注并得到初步探索。然而，将等离子体处理后的水溶液作为独立的活性载体进行研究则始于 2007 年^[1]，K. Youbi 等人首次系统报道了 PAW 对微生物的灭活效果，标志着 PAW 逐渐成为一个明确的研究方向。PAW 的发展历程可视为应用场景不断拓展和研究重心持续演进的过程，如图 1 所示。2013 年，F. Utsumi 等人首次发现等离子体活化的细胞培养基可显著抑制肿瘤细胞增殖，推动了 PAW 在抗肿瘤治疗领域的系统性探索，使其成为该方向的重要研究分支。此后，PAW 的应用范围持续扩展，相继在食品保鲜、种子萌发促进、作物诱变育种等方面展现出潜力。2017 年，K. Yamamoto 开始将 PAW 用于牙齿根管治疗的杀菌冲洗过程，证实了其在根管消毒中的有效性；作者团队于 2019 年首次报道了 PAW 对小鼠脓毒症的治疗效果，揭示了其在治疗系统性炎症方面的潜力；2023 年，本课题组与西京医院合作开展的临床试验进一步表明，PAW 雾化疗法对新型冠状病毒肺炎患者具有积极疗效，初步验证了 PAW 的临床转化可行性。

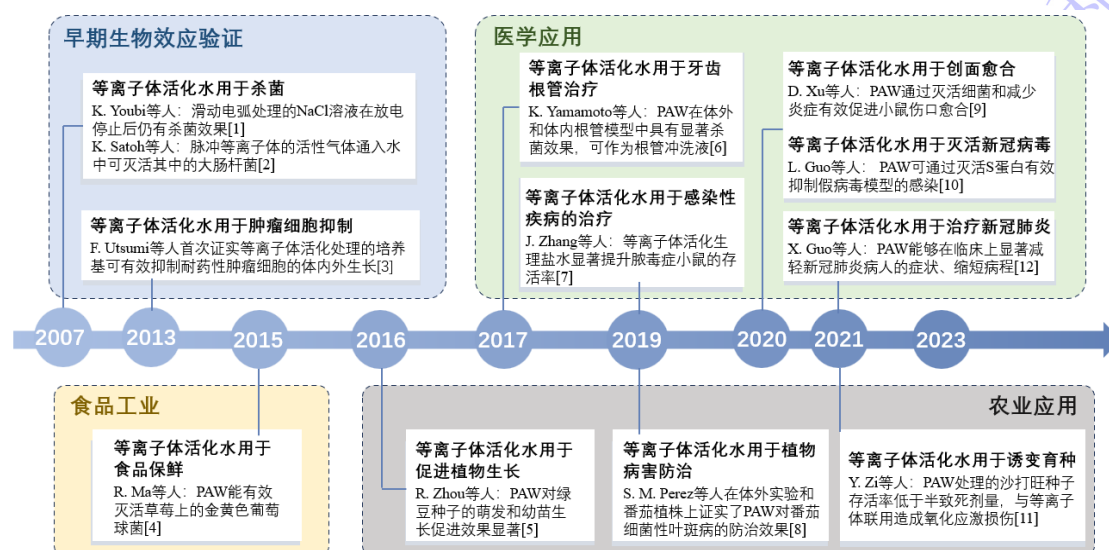


图 1 等离子体活化水的发展与应用^[1-12]

Fig.1 Development and applications of plasma-activated water^[1-12]

随着 PAW 研究不断深入，领域关注的热点已从早期的“效果证实”逐步升级为“机制阐释”和“效能保持”：前者涉及区分各类活性粒子的生物贡献与影响其演变的储存参数；后者则聚焦于工程化制备的规模、能效与稳定性等产业化

关键指标。2018-2020 年间，多篇权威综述相继发表，将 PAW 定义为新一代绿色消毒剂或功能化水溶液，并普遍认同其生物活性主要来源于放电过程中生成并溶存的多种活性氮氧粒子（RONS）及其在气-液体系内的后续转化。这些活性组分的种类、浓度及动态演化过程直接影响 PAW 的生物效应。然而，活性粒子的生成、传递与转化受等离子体放电参数、气液界面传质机制以及溶液初始理化性质等多因素耦合影响，导致不同研究中所制备 PAW 的组分与活性存在显著差异，也增加了实验结果比较和复现的难度。这表明目前尚缺乏对 RONS 界面传输及调控规律的统一认识，深入揭示活性粒子的调控机制已成为重要的科学问题。

目前，PAW 的实际应用已不再局限于验证其生物学效应，而是面临高效规模化制备、活性物种精准表征与调控、长期稳定性维持，以及标准化评价与安全性验证等方面的技术挑战。这些工程与应用问题的解决，在很大程度上取决于对活性粒子生成、界面输运及液相稳定性的认识。本文围绕 PAW 活性调控与稳定性提升这一核心问题，首先概述了 PAW 的典型制备方式及物理机制。继而，从气相反应、气-液界面传质与液相转化三个尺度，系统阐述了 PAW 制备过程中活性粒子的传输与调控机制，总结了影响活性组成的关键因素、调控策略及其对稳定性的作用，以期为该技术的进一步发展应用提供参考。

2 等离子体活化水的制备方式

在近十余年的发展过程中，等离子体活化水的制备方式不断革新，其核心演变主要体现在两个方面：一是等离子体产生方式的多样化，二是等离子体与液相耦合结构的持续优化。前者决定电子能量沉积过程及活性粒子的初始生成特性，后者则进一步影响活性组分向液相的传输、溶解与转化效率。

按照放电类型分类，目前 PAW 制备主要采用介质阻挡放电（DBD）、等离子体射流、电晕放电以及滑动电弧放电、火花/瞬态火花放电、辉光放电等。DBD 和等离子体射流能够在接近室温条件下稳定产生非平衡等离子体，因此广泛用于 PAW 制备。电晕放电具有结构简单、局部电场强度高等特点，适用于局域放电和连续处理。相比之下，滑动电弧放电具有更高的功率密度和较高的气体温度，其较强的振动激发及热化过程更有利于 NO_x 等含氮活性粒子的生成。

在相同放电模式下，反应器及电极结构同样会影响放电均匀性、局域电场分布以及气液界面传质效率。常见结构包括气相的针-板电极、板-板电极、同轴结构以及气液界面的针-水电极等构型。不同结构对应不同的局域电场分布、放电均匀性及能量沉积方式。例如，针状电极能够形成较强的局域电场，促进流注放电

的产生，而平板及同轴结构则更有利于获得均匀稳定的放电。此外，介质阻挡层的材料、厚度及覆盖方式也会影响放电模式及微放电特性，从而改变活性粒子的生成效率。

激励电源决定电子能量输入方式及放电动力学特性，是影响 PAW 制备效率的重要因素。目前常用电源包括交流（AC）、直流（DC）、射频（RF）、微波（MW）及脉冲电源。。其中，中高频交流电源（数百赫兹至数十千赫兹）因技术成熟、成本适中而应用最为广泛；直流电源具有结构简单、易于维持稳定放电等特点。近年来，纳秒脉冲电源受到广泛关注，其能够在气体热化之前建立瞬态高电场，提高高能电子比例，增强电子碰撞激发和解离过程，从而提升活性粒子的生成效率。值得注意的是，上述放电类型和电源方案主要决定活性粒子的生成特性，而等离子体与液相的接触方式则进一步影响这些活性成分向液相的传输与转化过程。等离子体与水的相互作用形式通常可分为三种典型结构（图 2a）：水中直接放电、液面上方的气相放电以及多相环境中的放电（如水中气泡、气体环境下的喷雾等）。这三类结构在放电击穿条件、等离子体-液体界面特性以及活性粒子的传输路径等方面存在显著差异，进而影响所制备 PAW 的组分与活性。

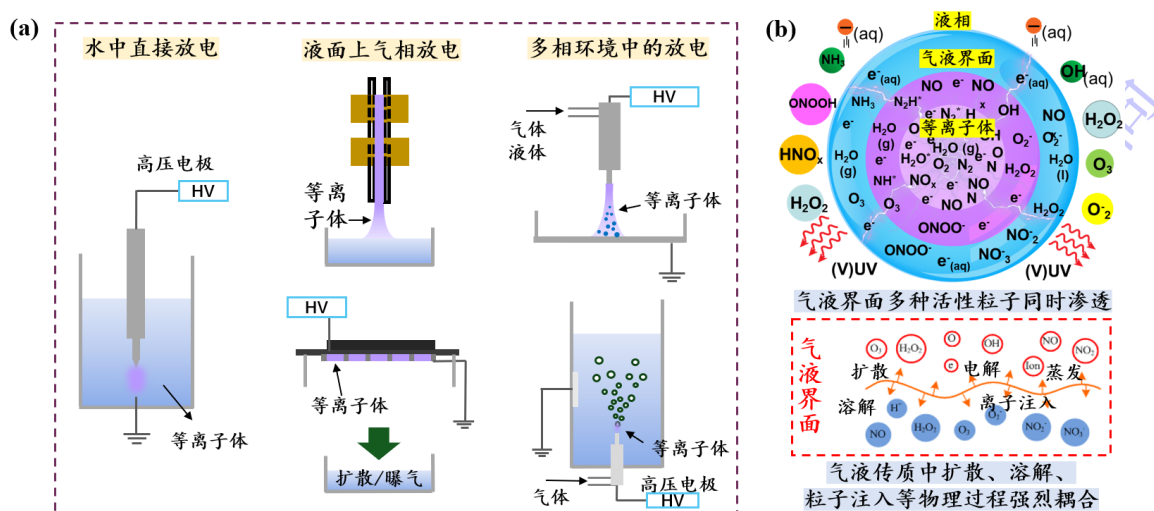


图 2 (a) 3 种典型的等离子体放电结构制备 PAW 示意图；(b) 等离子体处理水溶液传质示意图

Fig. 2 (a) Schematic illustration of three typical plasma discharge setups for PAW generation; (b) schematic of mass transfer in plasma-activated water.

1) 水中直接放电

在该结构中，放电发生于液体中，放电起始依赖强电场作用下的局部不稳定过程。由于液体具有高密度和短电子平均自由程等特征，直接电子碰撞电离难以维持，因此击穿通常与局部相变或热过程相关。例如典型的热击穿过程发展过程：电场在电极附近集中，局部电流引起焦耳热效应，使局部温度升高、导电性增强，

形成正反馈（电导率随温度升高而增加），从而导致热不稳定并形成高温导电通道。由于液体介质的击穿场强较高，实现稳定放电通常需要较高的电压或采用特殊的电极构型（如采用脉冲电源或尖-板电极构型设计等）。其优势在于活性粒子（如 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 、 O_3 等）可于原位快速生成并参与反应，避免了其在传输与储存过程中的损耗；但能量效率相对较低，且放电均匀性与重复性控制难度较大，目前多用于机理研究或特定高活性需求场景。

2) 液面上方放电

液面上气相放电是目前 PAW 制备中最为常见的结构形式，其特征是等离子体在气相中产生，其物理本质仍遵循大气压下气体放电机理，典型过程为：在强电场作用下，初始自由电子被加速，并通过与气体分子的碰撞产生新的电子和离子，从而形成电子雪崩；随着空间电荷积累，局部电场进一步增强，电子雪崩逐渐发展为具有自持传播能力的流注通道。放电过程中所生成的活性氮氧粒子（RONS）通过扩散、对流及溶解等传质过程穿过气-液界面进入液相并引发化学反应。该结构放电稳定性好、装置易于实现，且可通过调节气体组分、流量及放电参数较为灵活地调控气相活性粒子谱系。然而，其整体效率受限于气-液传质速率，部分短寿命活性物种可能在到达液面前即已淬灭，因此如何优化界面传质是该模式的重要研究方向。

3) 气-液两相混合放电

该放电结构旨在突破传统气相放电的传质限制，通过在放电区域主动引入气泡、液滴或喷雾等多相结构，创造等离子体与液体更大面积、更高强度的相互作用界面。例如，将气体以气泡形式通入液相中进行放电，或在气相放电区喷射液滴形成等离子体活化雾。这类结构通过极大地增加有效接触面积，强化了活性粒子从气相向液相的传输，并可能诱发独特的界面化学反应（图 2b）。此外，在强电场区域内首先形成微气泡（来源于局部加热、界面过程或预存过程）进而引发气泡内的放电也被认为是液体放电中最重要的路径之一；气液混相放电的结构则利用这一点，通过预先改变气液相的分散结构降低了液体击穿的难度。因此，多相放电在提升活性粒子产率、优化能量效率及调控溶液组分方面展现出显著潜力，已成为当前 PAW 制备技术的一个重要发展趋势。

3 等离子体活化水中的活性粒子调控策略

在 PAW 的制备过程中，放电等离子体产生的气相活性粒子与水溶液相互作用，引发一系列复杂的物理化学反应，最终在水溶液中生成并积累多种活性氮氧

粒子 (RONS), 这些 RONS 是 PAW 生物活性的主要物质基础。在空气放电的体系中, PAW 中常见的长寿命 RONS 包含 O_3 、 H_2O_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- 等, 它们在水溶液中可稳定存在数分钟至数小时; 短寿命 RONS 包含 $\cdot O_2^-$ 、 $\cdot OH$ 、 $\cdot HO_2$ 、 1O_2 、 $ONOO^-$ 、 NO 等, 其寿命通常在微秒甚至更短的时间尺度内, 极易发生淬灭或转化。这些 RONS 在气液两相发生多种化学作用, 相互耦合, 不断转化。

在生物医学应用中, 多种 RONS (例如 $\cdot O_2^-$ 、 $\cdot OH$ 、 $\cdot HO_2$ 、 H_2O_2 、 NO_2^- 、 NO 、 $ONOOH$ 以及 O_2NOOH) 都曾被认为在微生物和病原体灭活中发挥了重要的作用; 然而, 当前学术共识逐渐倾向于认为 PAW 的生物效应源于多种 RONS 的协同作用, 而非单一粒子主导, 其具体作用机制与关键因子仍存在争议。为辨析不同 RONS 的贡献, 主要研究方法包括: 1) 通过调节放电参数或气体组分, 选择性增强或抑制特定粒子的生成; 2) 在溶液中添加特异性清除剂 (如甘露醇清除 $\cdot OH$), 选择性淬灭目标粒子; 3) 配制化学成分明确的模拟溶液 (如含特定浓度 H_2O_2 与 NO_2^- 的溶液), 与真实 PAW 进行生物学效应比对。这些手段相互补充, 共同用于解析复杂 RONS 体系的生物效应来源。

PAW 的生物医学效应高度依赖于其中活性粒子的种类、浓度及存在形态, 这对制备过程中的活性调控提出了精细化要求。从等离子体放电到活性成分溶存于液相的完整链条中, 活性粒子的产量依赖于三个关键环节:

- 1) 气相反应过程——优化活性粒子的生成效率与产物分布;
- 2) 气液传质过程——促进活性粒子向液相的传输并减少其在界面的损失;
- 3) 液相反应环境——维持活性粒子在溶液中的稳定性并调控其后续反应。

3.1 气相调控: 活性粒子的高效生成

在 PAW 体系中, 气相反应过程是决定 RONS 组成及其生物效应的源头环节。在 PAW 体系中, 气相放电首先通过电子碰撞解离 O_2 、 N_2 与 H_2O , 产生 O 、 N 、 H 、 $\cdot OH$ 等初级活性粒子, 并进一步经链式反应生成 O_3 、 H_2O_2 、 $\cdot HO_2$ 、 $\cdot O_2^-$ 、 NO 及 NO_2 等关键中间体。其中, 氧氮耦合反应是 RNS 形成的核心, 例如 N 与 O/O_2 反应生成 NO , 而 NO 经进一步氧化或与 ROS 反应形成 NO_2^- 、 NO_3^- 及 $ONOO^-/ONOOH$ 等含氮活性粒子。随后, 这些气相活性粒子通过气液界面传质进入液相, 并在液相中持续发生二次转化, 最终决定 PAW 中 RONS 的组成、浓度及其生物效应 (图 3)。

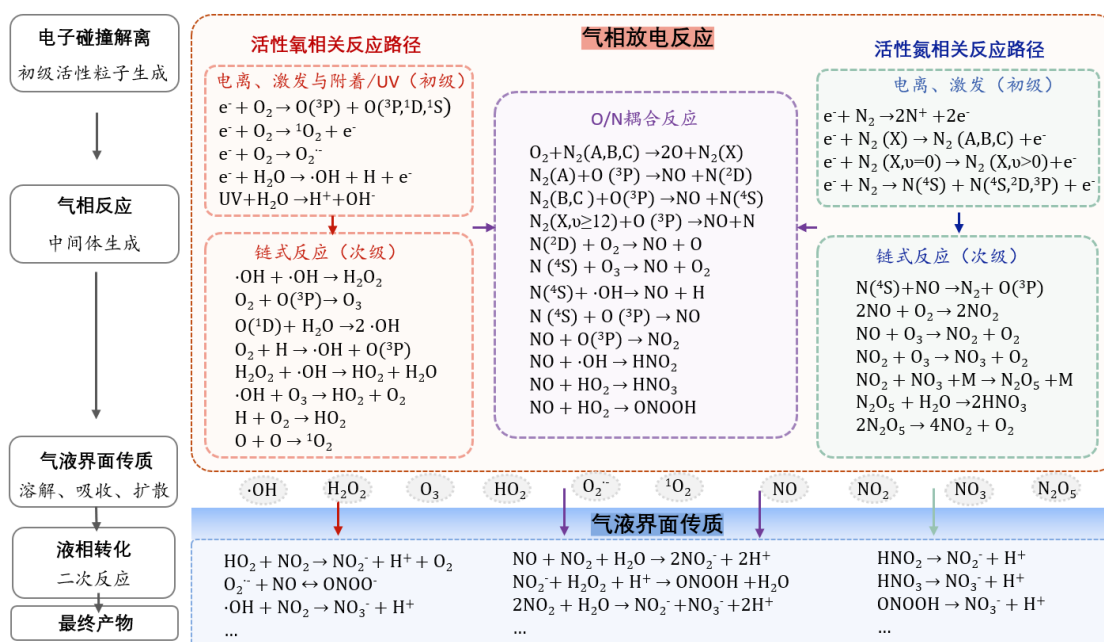


图3 等离子体气液体系中氧氮活性物种的生成、耦合与液相转化机制

Fig. 3 Generation, Coupling Reactions, and Liquid-Phase Conversion of Reactive Oxygen and Nitrogen Species in Plasma-Liquid Systems

从活性氧的角度看，气相中 $\cdot OH$ 、 O 、 O_3 及气相 H_2O_2 等是液相关键粒子的重要前驱体。具体而言，液相 H_2O_2 可由气相 H_2O_2 直接溶解进入，或通过 $\cdot OH$ 在气液界面及液相中的复合反应形成；界面反应高度依赖放电构型，例如在He射流中液体阴极比液体阳极产生的液相 H_2O_2 高一个数量级，差异即来自正离子入射增强液相 $\cdot OH$ 生成与复合^[13]。臭氧主要来源于气相生成后向液相传输，其在液相中的浓度受限于传质过程及溶解度，从而在整体抗菌效应中的贡献有限。 $\cdot OH$ 主要在气相及界面区域生成，但由于寿命极短，其更重要的作用在于作为中间体驱动其他ROS（包括 H_2O_2 及其他自由基）的生成，因此对体系的整体氧化能力具有调控作用。此外， 1O_2 、 $\cdot O_2^-$ 、 $\cdot HO_2$ 等短寿命物种亦主要起中间体作用，其生成与湮灭路径均受气相反应网络控制。

在活性氮方面，气相中 N_2 与 O_2 反应生成的 NO_x （ NO 、 NO_2 等）是液相 NO_2^- 和 NO_3^- 的主要来源，这些物种通过气液传质及后续液相反应积累形成稳定的长寿命RNS。值得注意的是， NO 不仅作为信号分子具有较强的生物学效应，其在气相、界面及液相中的生成路径均受气相反应条件调控，并进一步参与生成 NO_2^- 、 NO_3^- 及过氧亚硝酸盐（ $ONOO^-/ONOOH$ ）等关键物种。特别是 NO 与 $\cdot O_2^-$ 、 $\cdot OH$ 等的耦合反应，是形成高活性RNS的重要途径。

气相调控的核心在于通过调节放电气氛（如 N_2/O_2 比例、水蒸气含量）、放电

模式及能量输入，改变气相中初级活性粒子的生成路径及其通量，从而间接控制液相中长寿与短寿命物种的生成与分布（表 1）。

表 1 气相调控参数及其对活性粒子生成的影响

Tab. 1 Gas-phase regulation parameters and their effects on the reactive species generation			
参数类别	具体参数	主要物理作用	对活性粒子的影响
电源参数	电源类型	影响放电模式与电子能量分布	交流放电稳定性较高，直流放电局域反应强，脉冲能够提供高瞬时电场、有利于产生高能电子
	电压幅值	调控放电强度与电子能量水平	提高电压通常增强电子碰撞过程，促进 RONS 生成
	频率	影响放电维持方式与微放电密度	中高频有利于形成稳定放电，提高 RONS 生成效率
工作气体	功率	控制单位时间能量输入	功率增加可提高 RONS 产量，但可能引发气体加热
	气体种类	影响反应路径与活性粒子种类	含氧/氮气体有利于 O ₃ /NO _x 等生成
放电模式	气体流速	影响停留时间与传质过程	流速过低易导致积热，过高则降低反应效率
反应器结构	DBD，滑动电弧等	对活性粒子种类具有选择性影响	形成臭氧模式、氮氧化物模式等
放电模式	电极间距、几何形状等	影响电场分布	优化放电起始状态与放电稳定性

3. 1. 1 放电参数与放电模式

放电参数是调控活性粒子生成的基础。在等离子体发生区域，电压、频率、功率及处理时间等参数直接影响气体的激发与电离效率。大量研究表明，提升电

压、功率或延长放电时间通常可有效增加活性粒子总产额。例如, V. Rathore 等人采用统计分析方法, 系统研究了同轴 DBD 反应器中放电处理时间与功率对 PAW 中 RONS 浓度及理化性质的影响, 指出延长放电时间主要增强 RONS 的累积, 而提高放电功率则主要提高 RONS 的生成速率, 两者协同决定 PAW 最终的组成与氧化能力; 并建立了放电参数与 PAW 关键理化指标及 RONS 浓度之间的经验预测模型, 实现了不同目标 RONS 组成对应放电条件的优化设计, 为 PAW 的精准调控提供了定量依据^[14]。

放电参数的调整除了影响特定粒子的产量外, 还会带来放电模式的转变, 进而改变活性粒子的组成与浓度。当前研究主要关注以臭氧 (O_3) 为主的“臭氧模式”和以氮氧化物 (NO_x) 为主的“氮氧化物模式”。作者团队通过调控 DBD 放电的输入功率和温度, 实现两种模式的转换, 并在过渡区间观测到高价态氮氧化物的生成^[15]; 进一步地, 通过耦合 DBD 与滑动电弧放电, 成功实现了臭氧模式与氮氧化物模式的混合, 协同生成了更具生物活性的高价态氮氧化物 ($NO_3\cdot$ 和 N_2O_5), 显著提升了 PAW 的灭菌效能: 随着 DBD 功率由 6 W 提高至 20 W, $NO_3\cdot$ 浓度提高超过 10 倍, PAW 处理 5 min 后对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌 (MRSA) 和大肠杆菌的存活菌落数分别由约 10^5 CFU 和 10^3 CFU 降至检测限以下^[16]。

3.1.2 工作气体

非平衡等离子体放电通常在气体环境中发生, 这一方面是由于放电击穿在气体中比液体中更容易发生^[17], 另一方面则是因为气体放电的装置在实际应用中更易于工艺调控。工作气体成分直接影响放电特性与后续气-液界面化学, 常用的气体包括氦气、氩气、氮气、氧气和空气等。由于 PAW 的应用多依赖于 RONS, 而 He、Ar 这两种惰性气体放电产生的活性粒子种类与浓度较为有限, 应用价值不高; 当前 PAW 的气相调控研究主要集中在含 N_2 与 O_2 的体系。以 O_2 或富氧气氛为主时, 气相反应以氧化路径为核心, 优先生成 O 、 O_3 及 $\cdot OH$ 等 ROS, 其中臭氧与部分 H_2O_2 可通过气液传质进入液相, 形成以强氧化性 ROS 为主导的体系; 以 N_2 为主气体时, 气相放电中主要涉及 N_2 激发态 (N_2^* 、 N_2^+) 及其后续反应, 直接生成 ROS 能力较弱, 但可形成 NO 等初级 RNS 中间体, 进而构建以 RNS 为主的酸性环境并生成高价态氮氧化物。空气体系 (N_2/O_2 混合) 同时具备氧化与氮氧耦合反应通道, 是最典型的综合反应环境。作者团队通过调节 DBD 工作气体中的 O_2/N_2 比例发现, 当氧气比例达到 90% 时, 短寿命活性粒子如 $ONOO^-$ 与 $\cdot O_2^-$ 的生成显著增加, 对应 PAW 表现出优异的灭菌效果^[18]。总体来看, 工作

气体通过调控气相反应路径，决定了 PAW 中活性氧主导、活性氮主导或二者协同作用等作用模式。因此，通过选择或调配气体组成，可以实现对 PAW 功能的定向调控。

此外，气体流速也是放电过程中的重要参数。有研究表明在射流放电中空气流速较大时（5 L/min）活化水具有较氧化还原电位和电导率^[19]；与之相反，在滑动电弧放电中，较低的空气流量（0.25 L/min）反而更利于 H₂O₂ 和 NO₃⁻ 的积累^[20]。气体流速的改变在活化水制备过程中带来的影响是多方面的：气体流速的增大可能引起反应时间缩短、反应区域温度降低、气相产物稀释、气液接触面积增大等影响，难以通过单一因素确定其对产物的影响。因此，针对气体流速的优化需结合具体放电装置进行实验确定。

3.1.3 反应器结构

尽管 PAW 制备的等离子体源形式多样，但多数仍处于实验室规模，面临处理量小、能效不高等瓶颈。面向实际应用，反应器结构的优化主要围绕扩大处理规模与提升能量效率两个目标展开：

1) 放电装置改进。常见的等离子体发生装置如介质阻挡放电、射流放电等模块在等离子体活化水的制备中已应用十分广泛，一些研究在此基础上进行了优化设计。例如，Z. Zhao 等人通过优化针-板放电结构构建了一种“表面流注向火花转变放电”体系（图 4）^[21]：表面流注沿气液界面传播时，流注头部与接地端间等效电阻逐渐减小，导致局部电场增强并最终诱发火花击穿。该过程不仅扩大了等离子体与液体的接触面积，还通过提高通道电场与等离子体密度，增强电子碰撞电离、解离与激发过程，从而提升活性粒子产率；与负极性相比，正极性流注中的正离子（如 H⁺、O⁺、N₂⁺、NO⁺等）会直接向气液界面迁移并溶入水中，通过后续水相反应促进 H₂O₂、HNO₂、HNO₃、ONOOH 等活性粒子生成，表现出更高的氧化性与生物活性。

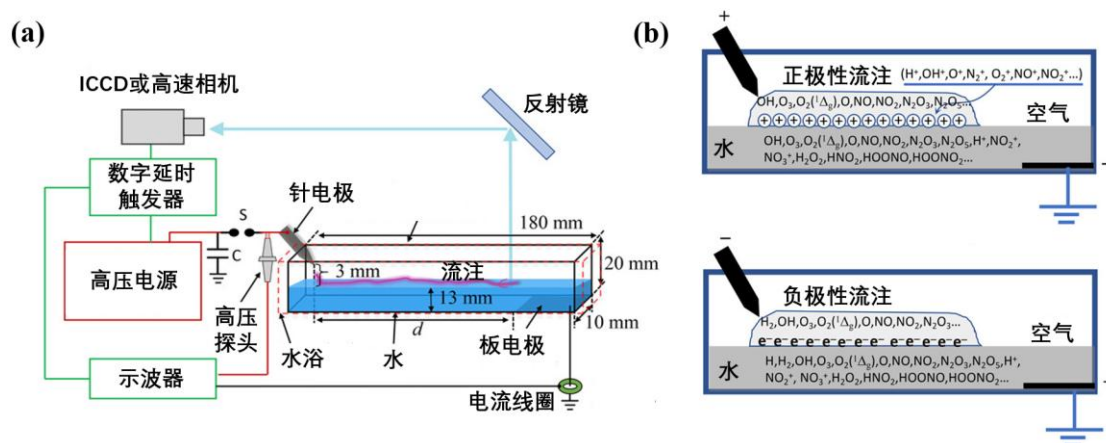


图 4 表面流注向火花转变放电的(a)实验装置示意图与(b)水面上空气放电产生的反应性物质分布示意图^[21]

Fig.4 (a) Experimental setup and (b) schematic distribution of reactive species generated by air discharge above the water surface of the surface streamer-spark transition discharge^[21].

2) 反应器阵列与多模式组合。为扩大放电规模并提升处理效率，采用阵列形式排布电极或反应器结构是常见的设计策略。例如多管介质阻挡放电结构^[22]、多针电晕放电阵列^[23]、水中放电管阵列^[24]等，显著提高了 RONS 的生成效率，展现了良好的规模化应用潜力。此外，不同放电形式的结合可以将其产物混合以控制后续化学反应或降低能量成本（图 5）。主要策略可分为两类：一是产物上的协同，即调控气相产物的化学反应，例如利用 DBD 结构产生的富 ROS 活性气体与滑动电弧或辉光放电产生的富 RNS 活性气体进行混合，以达到定量氧化的目的^[25, 26]；二是结构上的混合，即在一个放电装置中同时实现多种放电。例如，K. Hadinoto 等人设计了一种由单一电源驱动的双模式系统，通过耦合液面上方针-液放电与水中气泡放电，在同一反应器内同步增强气相活性粒子的产生和液相传质过程。该策略显著提高了 PAW 中 RONS 的生成效率，在优化条件下总 RONS 浓度达到 203 mg/L，RONS 能量效率提高至 $1.81 \times 10^{-1} \text{ mol/kWh}$ ，同时实现了 30 s 内对大肠杆菌 5.18-log 的灭活，表明双模式放电能够兼顾高 RONS 产率和高能量利用效率^[27]。多种放电形式的优势互补，为 PAW 的高效、可控制备提供了创新路径。放电装置的组合设计理论上可以成倍地增加活性粒子的产量，是调控活性粒子组成、降低系统能耗的有效途径，如何平衡好放电时多区域的稳定以及整体优化能耗则是设计上的难点。

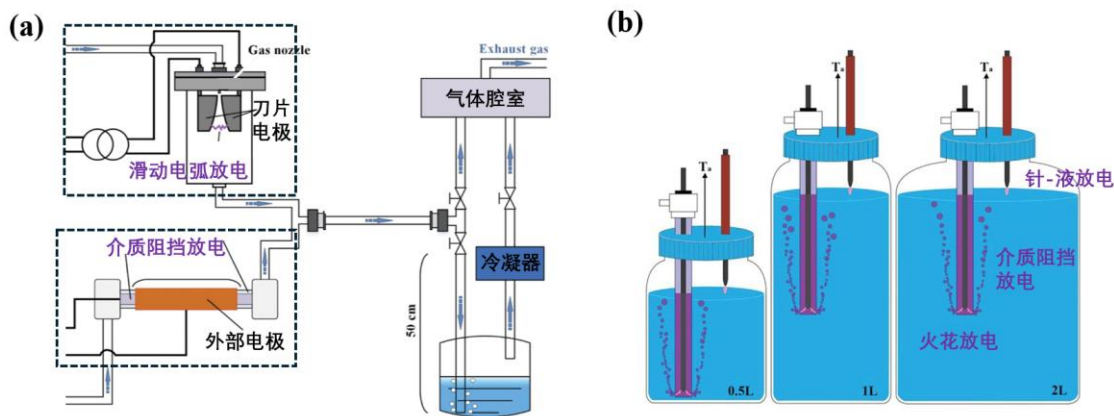


图 5 多种放电结构组合的实验装置设计：(a)滑动电弧与介质阻挡放电组合^[25]；(b)水下介质阻挡、火花放电与针-液放电组合^[27]

Fig.5 Experimental setups of combined discharge configurations: (a) combination of gliding arc and DBD^[25] (b) combination of underwater DBD, spark discharge, and needle-to-liquid discharge^[27]

3.2 气-液界面调控：强化传质效率

在 PAW 的制备过程中，活性粒子需经由气-液界面从等离子体放电区传输并溶解至液相（图 2b）。尽管在等离子体与液体存在空间间隔的情况下，活性粒子仍可通过气相扩散进入溶液，但此方式的传质效率通常有限。气液两相传质的相关研究多采用双膜模型，基于双膜理论的控制方程为

$$\begin{cases} \frac{dC_{g,s}}{dt} = \frac{D_g S}{L_g} (C_g - C_{g,s}) \\ \frac{dC_{l,s}}{dt} = \frac{D_l S}{L_l} (HC_{g,s} - C_l) \end{cases}$$

式中： C_g 、 $C_{g,s}$ 、 $C_{l,s}$ 和 C_l 分别代表气体主体区、气膜、液膜和液相主体区中活性粒子的数密度； L_g 和 L_l 分别为气液两相的厚度； D_g 和 D_l 分别为气液两相中活性粒子的扩散率系数； S 为交界面面积； H 为亨利系数。由此可见，交界面面积 S 的提升可作为提升传质速率的有效手段。Z. Zhou 等人采用空气介质阻挡放电鼓泡法制备 PAW 的研究提供了实验证据：当气流量从 0.5 到 16 SLM 时，600 mL 水中气液界面面积提升了约 21 倍，PAW 中 NO_2^- 、 NO_3^- 、 O_3 浓度显著升高，杀菌时间缩短约 8 倍。分析指出，化学/生物反应性对界面面积的依赖主要来源于界面质量通量随面积增加而提高^[28]。鉴于此，近年来的研究聚焦于通过创新界面设计（如等离子体电喷雾、气溶胶辅助放电、水中气泡放电等）来增强 PAW 的活性，这些策略均旨在通过优化界面结构以提升传质效率。

3.2.1 直接接触式气-液放电

此类放电主要发生在气相区域，但电极或放电区与液体直接接触。其物理本质仍遵循气体放电机理，液体界面在此过程中起到边界与传输介质的作用。放电过程中产生的紫外辐射、活性粒子以及电场可通过气液界面进入液体，并在液相中引发化学反应。此外，光子还可在液体中诱导分子电离或解离，从而生成活性粒子；同时界面处可能发生电荷积累与传输过程，但放电本身并不在液体内部形成导电通道。此类结构的核心优势在于等离子体区与液相紧密耦合，缩短了活性粒子的传输路径，常见的设计如等离子体射流、针-水电极以及 DBD 直接对水放电等^[29, 30]。

针对活性粒子界面传输行为的仿真计算研究从机理层面揭示了气液界面的重要性：J. Razzokov 等人对等离子体产生的 RONS 从真空到水体的渗透进行了分子动力学分析，指出真空-水界面处的自由能值相当低，是积累亲水性 RONS 的最有利位置^[31]；R. Z. Walker 等人则使用法拉第波人为引入表面扰动，发现扰动引起了界面面积的增长，非线性对流的传输也随之增加，即液面的湍流增强了活性粒子的界面传输^[32]。除界面输运之外，界面反应也是影响活性粒子的重要因素：I. L. de la Cruz 等人的数值模拟认为扩散和对流对界面处液相中 $\cdot\text{OH}$ 的浓度贡献很小，而真正造成高局部通量的是界面处的电子碰撞解离反应^[33]。

为增强界面效应，当前的设计思路普遍聚焦于在放电结构中主动扩大气-液接触面积。例如，J. Čech 等人提出了一种“CaviPlasma”空化耦合放电体系，其核心机制是在文丘里喷嘴形成的高密度水动力空化云内部产生交流辉光态放电。空化气泡内部的低压水蒸气环境显著降低了液体放电击穿场强，使放电能够沿空化云中的连续气相区域传播，并在空化塌陷区形成丝状分支结构；空化云不仅提供了放电空间，同时还决定了放电路径与稳定性。空化长度增加时，液体等效镇流电阻减小，使放电导电性增强并更容易形成长距离放电通道（图 6）。这种设计通过创造更大、更动态的相互作用界面，从而促进了活性物种向液相的传递，实现了高通量（ $1.2\text{ m}^3/\text{h}$ ）处理条件下 H_2O_2 最高 2.4 g/h 的生成速率和 9.6 g/kWh 的能量产率。然而，直接接触式气-液放电会引发复杂的界面物理化学过程，涉及自由基反应、离子输运、电子激发、紫外辐射以及电场、热场与两相流的耦合，其微观机制仍有待深入揭示。

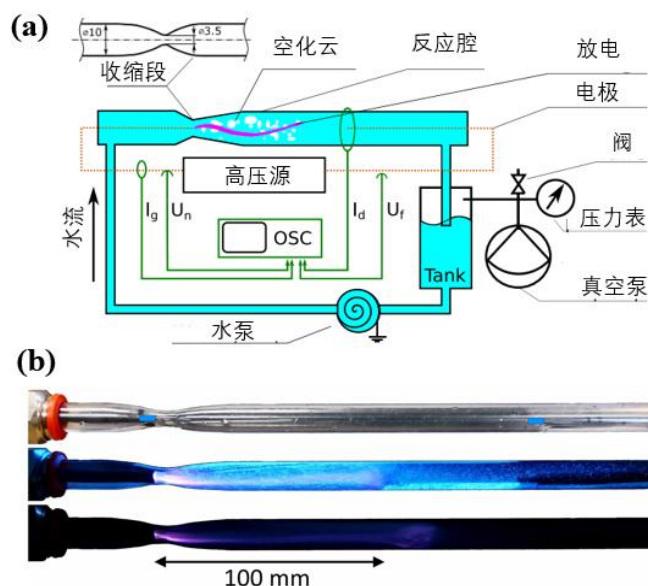


图 6 “CaviPlasma”空化耦合放电体系^[34]

Fig.6 “CaviPlasma” cavitation-coupled discharge system^[34]

2.2 液体雾化放电

为突破传统气液界面的传质限制，将等离子体处理的水溶液分散为微米级液滴（形成水雾或气溶胶）已成为一种高效的 PAW 制备策略。液滴尺寸的减小（直径可至数百微米以下）能极大增加气液比表面积，从而显著强化活性粒子的界面传质与溶解过程。液体的分散可以借助气动喷雾、超声波雾化器将液体雾化来实现，实质上是将“等离子体活化水”转变为“等离子体活化微液滴”。此时微液滴界面由于尺寸极小、曲率变大而可能存在微观尺度的电场变化与自由基转变^[35]，在与等离子体相互作用时也有助于进一步增强其活性。也有学者采用电喷雾的设计：高电压施加在针头上使液体在针尖形成泰勒锥（Taylor cone），此时空心针既为喷雾电极又为放电电极，喷雾和放电在空间上重合，能够显著增强等离子体对液滴的活化效率（图 7）。

针对界面活性粒子的研究表明，将水气溶胶与等离子体射流在下游区域混合，可显著提高关键活性物种（尤其是 $\cdot\text{OH}$ ）的生成。通过 ICCD 与化学探针（TA 法）表明，引入气溶胶后 $\cdot\text{OH}$ 发射强度明显增强，且反应区域更宽广，灭菌效果同步提升^[36]；这种增强主要源于：（1）液滴提供了更大的气液反应界面；（2）避免水直接进入放电区导致等离子体淬灭；（3） $\cdot\text{OH}$ 在液滴中寿命延长，从而提高利用效率。对等离子体喷雾系统进行调整优化的一个难点是对喷雾的量化表征，现有研究多采用相机进行观察；M. Janda 等人则用激光/LED 透射衰减实测等离

子体放电驱动静电喷雾中液滴大小（约 $10\ \mu\text{m}$ 起）和速度，并与超高速摄像进行对比验证(图 6b)^[37]。

等离子体与喷雾的耦合设计不仅可以有效增强 PAW 的活性，在表面消毒等实际应用中也具有一定的操作优势。然而，目前针对喷雾的量化表征与稳定性控制方面仍缺乏系统性研究：放电参数（如电压、频率）与雾化特性（如粒径、均匀性）之间存在复杂的双向耦合，直接影响最终产物的组成与浓度。未来研究需借助多相流模拟与先进原位诊断技术（如激光诱导荧光、质谱联用），深入揭示等离子体-微液滴界面处的反应机制与传递规律，从而为工艺优化与反应器设计建立可靠的理论模型与调控依据。

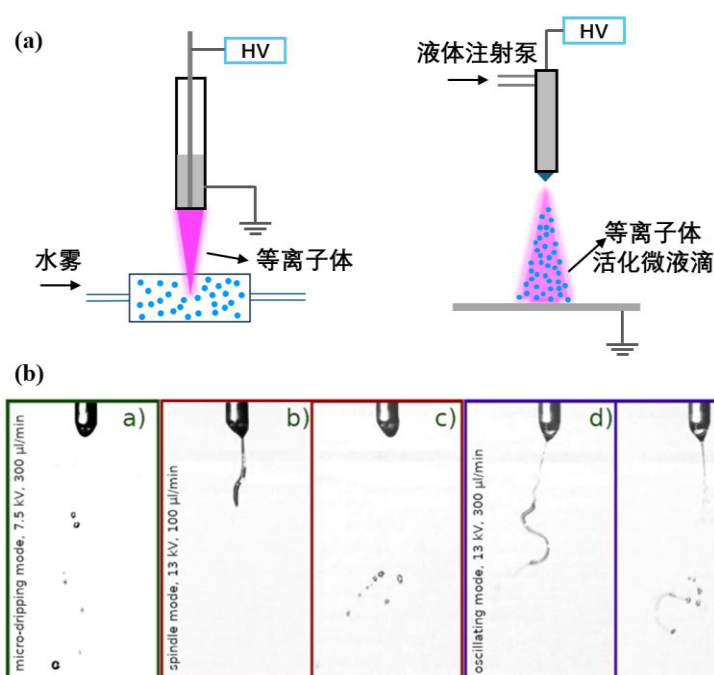


图 7 等离子体喷雾的装置设计：(a)下游气动喷雾^[36]与泰勒锥形式的电喷雾^[38]；(b)超高速相机拍摄的微液滴图像

Fig.7 Configurations of plasma-aerosol systems: (a)downstream plasma atomization^[36] and Taylor cone-shaped electrospray^[38]; (b)ultra-high-speed camera images of microdroplets^[37].

3. 2. 3 水下气泡放电

气泡放电是液体放电的主要机制之一。在传统气液界面放电中，电极附近由于焦耳加热、电致空化、预存气泡等因素形成气泡/空穴，其相密度显著降低，电子平均自由程增加，当满足类似汤森放电条件时形成气泡内的击穿，将液相内的放电转变为局部气相放电，进一步引发放电流注的发展和等离子体通道的形成。气泡的形成决定了放电的起始位置与模式（非热等离子体/热等离子体），也是电子注入、RONS 生成的核心区域。基于气泡放电的原理，在近年来的水下放电系

统中，研究人员采用预先通入气体的方式形成气泡，降低击穿场强，从而形成稳定的非热等离子体放电^[39, 40]。当同轴结构的气泡反应柱置于水下时，火花放电能够在气泡间隙造成较高的电场(图 8c)，进一步可应用于水处理过程中的细菌灭活^[41]。

水下气泡放电还会引起电场与流场的相互作用，作者团队的研究发现，气泡内放电带来的热场变化可以引起压力波在气泡界面的传导(图 8d)，进而导致气泡的形变；相界面的尖端效应反之会影响电场分布，提升电场强度，进一步造成气泡的破裂^[42]。这项研究也指出气泡放电过程涉及复杂的多物理场耦合过程，仍需包含气体放电、流体力学、界面化学等在内的多学科交叉研究分析。

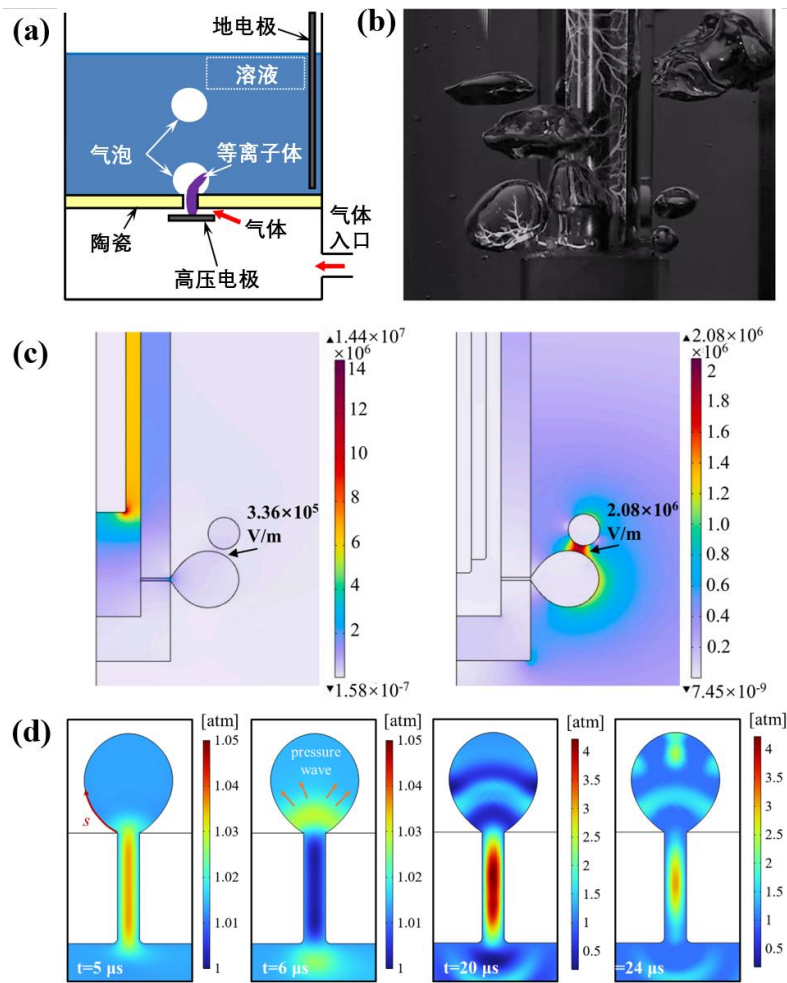


图 8 (a)气泡放电原理示意图^[43] (b)气泡内放电的高速摄影图像^[44] (c)介质阻挡放电（左）与火花放电（右）的电场强度对比^[41] (d)气泡内放电所致压力变化的数值计算结果^[42]

Fig.8 (a) Schematic illustration of the bubble discharge mechanism^[43]. (b) High-speed imaging of discharge inside bubbles^[44]. (c) Electric field distribution comparison between dielectric barrier discharge (left) and spark discharge (right)^[41]. (d) Numerical simulation results of pressure variation induced by discharge inside bubbles^[42]

值得一提的是，在气泡曝气的过程中，气泡的体积越小，比表面积越大，直

径 $100\mu\text{m}$ 以下的微气泡 (Microbubbles, MBs) 还具有上升速率慢以及收缩溶解等特性, 具有进一步增强传质效率并促进自由基产生的潜力, 正在成为新的研究热点 (图 9a)。将微气泡技术与等离子体技术结合目前有两种方式, 一是微气泡生成与等离子体放电独立进行后进行混合, 例如通过水流冲散水中的等离子体射流羽^[45]、利用文丘里效应进行流体空化, 在空化腔内引入放电产物 (图 9b) 等^[46]; 二是通过特殊的结构设计实现放电的同时产生微纳气泡, 例如将金属粉末通过真空烧结制作高压电极, 利用其微小孔洞实现放电时微气泡的产生^[47]。作者团队则报道了一种在放电同时原位产生微气泡的机理研究, 对水下放电产生微气泡的动态过程进行了观测和数值模拟, 发现气泡内的火花放电带来的内压升高造成气泡破裂形成大量微气泡 (尺寸集中在 $30\text{--}40\mu\text{m}$, 图 9c), 并证实微气泡对多种活性粒子的产量都有显著的提升^[48]。此外, 微米甚至纳米级别的气泡在水中滞留时间长、具有布朗运动特性, 已经在载药、超声造影等方面有诸多应用, 与等离子体活性物质的结合有望带来良好的医用前景。

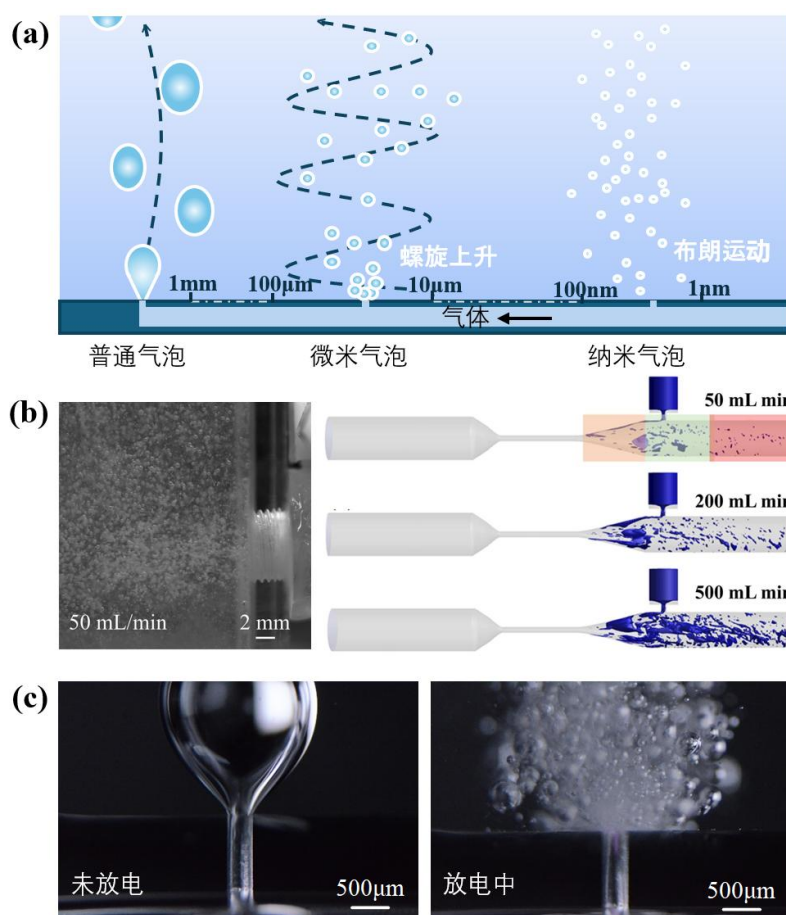


图 9 (a)微纳米气泡特性 (b)文丘里管形成微纳气泡及相场分布 (c)等离子体放电形成微纳气泡图示^{[46][48]}

Fig.9. (a) Characteristics of micro/nanobubbles. (b) Micro/nanobubble formation in a Venturi tube and the corresponding phase-field distribution. (c) Micro/nanobubble generation by plasma discharge.^{[46][48]}

3.3 液相调控：反应环境的定向优化

在 PAW 体系中,大量关键反应实际上发生于液相及气液界面区域,包括 H_2O_2 的生成与分解、 $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ 的转化、 $\text{ONOO}^-/\text{ONOOH}$ 的形成,以及 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 等短寿命物种参与的链式反应。因此,液相环境不仅是活性粒子的储存介质,更是决定 RONS 反应路径与最终化学组成的核心调控平台。液相中的 pH、电导率、离子组成、溶解气体及界面状态等因素均会显著影响活性粒子间的反应平衡与寿命。



图 10.液相调控策略与机制

Fig.10 Liquid-phase regulation strategies and mechanisms

3.3.1 溶液的理化特性

当前研究中制备 PAW 所选用的液体一般选用去离子水或者超纯水,其初始成分单一,便于分析放电产物。实际上, S. Simon 的研究已经证明不同地区的自来水所制备的 PAW 活性有所差异^[49]:尽管水样初始 pH 值都在 7.9~8.2 的范围内,英国和挪威的自来水制备的 PAW 样品 pH 值可低至 3,具有显著的灭菌活性,而法国和巴勒斯坦的样品 pH 则稳定在 8,没有灭菌效果。较低的 pH 环境不仅能够提高 NO_2^- 、 H_2O_2 及 O_3 等活性组分的稳定性,还会影响液相 RONS 的转化路径。例如,在酸性条件下, NO_2^- 更容易进一步生成 HNO_2 , 并与 H_2O_2 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 等发生反应形成 $\text{ONOOH}/\text{ONOO}^-$ 等强氧化性粒子,从而增强 PAW 的氧化与灭菌能力。相反,在偏碱性条件下,部分活性氮氧化物会发生快速分解或歧化反应,导致 PAW

整体活性下降。

在放电过程中，水温、水量、搅拌等物理参数也会影响 PAW 的化学成分和生物活性，这些都是在 PAW 制备系统设计中需要考虑的因素。作者团队的相关研究表明，在射流结构中采用 25℃ 的去离子水制备的 PAW 对癌细胞的抑制效果优于更高或更低的温度下制备的样品^[50]，这一发现也凸显了在发热较为严重的放电系统（如电弧或火花放电）中控制水温的重要性。也有研究指出温度的影响主要源于活性粒子的浓度差异：低温下（ $\leq 15^{\circ}\text{C}$ ）PAW 反应性较高，含有高浓度的 RONS（ O_3 、 NO_2^- 等），而当温度 $\geq 60^{\circ}\text{C}$ 时，灭菌的活性则更多地来源于酸性、热效应和活性粒子的共同作用^[51]。

3.3.2 溶液的化学组成

在生物医学应用中，除了去离子水之外，磷酸盐缓冲液（PBS）和生理盐水也常用于活化制备活化液用于临床治疗尤其是伤口处理和体内灌洗。S. Shen 等人采用林格氏盐溶液（Ringer's saline，复方氯化钠注射液）和 PBS 溶液两种溶液作为处理对象，发现相同条件下 PBS 中 H_2O_2 和 NO_2^- 的含量要高于林格氏盐溶液^[52]。这表明液体中的离子组成与缓冲体系会显著影响活性粒子的液相转化与稳定过程，PBS 较强的缓冲能力以及磷酸根离子对自由基反应路径的调控，可能有利于溶液中长寿命活性粒子的积累。

在溶液成分上，添加不同的辅助剂是改善活性的常见手段，例如常见的消毒剂 H_2O_2 。乙醇的加入也可以增强灭菌效果，这一结果在夏文杰等人的研究中被证实^[53]：在 Ar 等离子体射流中，水溶液中乙醇的掺杂使等离子体中多个放电通道交叠，水溶液的灭菌效果提升 5 个数量级以上。除消毒剂外，其他物质也可用于 PAW 中活性粒子的捕捉和调控，例如金属镁的作用：高还原电位金属可以在一定程度上抵消等离子体处理引起的酸化，降低 “ $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{产物}$ ” 这一反应的反应速率；基于这一原理，K. Kutasi 等人在通过溶液中添加镁粉提升了 NO_2^- 的产量^[54]。

3.3.3 膜分离与反应解耦

引入膜结构是实现等离子体过程精密调控与反应解耦的新兴方法。作者团队将大气压等离子体射流结构与双室电化学电池通过离子交换膜来结合^[55]，通过离子选择性传输实现等离子体反应与电化学反应的解耦，将原本耦合于同一液相中的氧化、还原及液相二次反应进行空间隔离，从而切断活性粒子之间的竞争消耗路径，并借助跨膜离子迁移调控反应平衡，实现目标粒子的选择性生成与富集。

这不但证明了“等离子体增强电化学消毒”的可行性，也为选择性生物应用（两侧不同的活性粒子可分别应用于微生物灭活与动物细胞处理）提供了可能。更重要的是，该体系在机理层面实现了关键液相离子反应的物理隔离与独立分析，深化了对等离子体活化过程中复杂溶液化学的理解，为机理研究与过程调控提供了新范式。

4 等离子体活化水的长期稳定性

当前 PAW 的应用多采取“现制现用”模式，以最大限度地利用其即时生物活性。然而，PAW 的活性衰减迅速，在 25°C 储存条件下，其灭菌能力可在 20 秒内下降超过 3 个数量级^[56]。这严重制约了其在需储存、运输或延时使用的临床场景中的应用。因此，如何维持 PAW 在制备后的活性、延长其有效寿命，成为推动其实际应用的关键问题。

PAW 的生物活性源于其中多种活性氮氧粒子的协同作用。放电停止后，短寿命活性粒子（如 OH, $^1\text{O}_2$, $\cdot\text{O}_2^-$, NO 等）会在极短时间内淬灭；而 H_2O_2 、 NO_3^- 、 NO_2^- 和 O_3 等长寿命粒子则能继续留存在溶液中。不同长寿命粒子的稳定性存在显著差异。例如， O_3 和 NO_2^- 在水中的浓度通常于数分钟至十余分钟内迅速下降^[57]，而 H_2O_2 和 NO_3^- 在适宜条件下可稳定存在数周甚至数月^[58]。值得注意的是，越来越多的研究表明，PAW 的持续生物活性并非由这些长寿命粒子直接决定。采用与 PAW 中相同浓度的 H_2O_2 、 NO_2^- 或 NO_3^- 单独处理，通常无法达到与 PAW 相当的灭菌或生物学效应，说明它们更多充当了后续反应的化学前体，通过持续转化生成真正发挥作用的高活性物种。已有研究认为，由 H_2O_2 与 NO_2^- 进一步反应形成的 $\text{ONOOH}/\text{ONOO}^-$ 是 PAW 灭菌过程中的关键活性粒子^[59]；此外， ONOOH 进一步转化生成的 O_2NOOH 以及由 O_3 参与反应形成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 等二次活性粒子，也被认为对 PAW 长效生物活性的维持具有重要贡献^[57, 60]。因此，PAW 活性保持的关键不仅在于提高长寿命活性粒子的浓度，更在于维持其作为化学前体的储存能力及其向关键活性粒子的持续转化过程。基于这一认识，现有 PAW 延寿策略主要围绕两个方面展开：一是抑制长寿命活性粒子的损失，提高其储存稳定性；二是促进长寿命粒子向关键活性粒子的持续转化，从而延长 PAW 的生物活性。

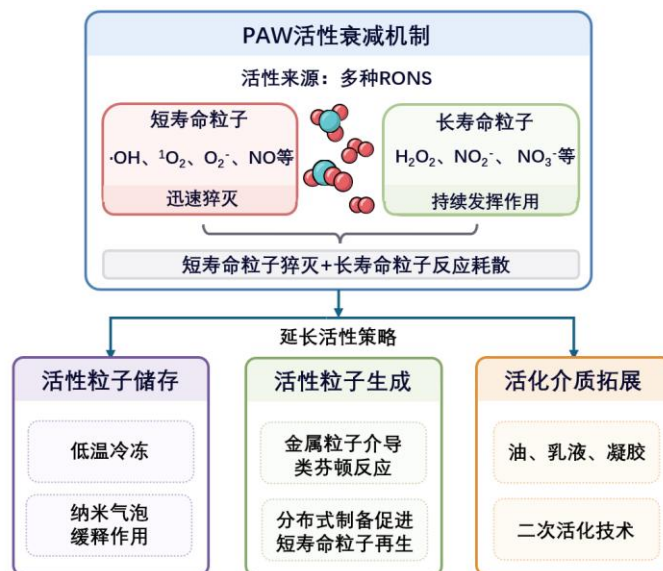


图 11. PAW 活性衰减机制与延寿策略

Fig.11 Mechanisms of PAW activity decay and strategies for extending its lifetime

4.1 储存条件

低温冷冻是目前最常见的 PAW 储存方法，E. Tsoukou 等人对 4℃、-16℃、-80℃、-150℃ 温度下 PAW 的储存效果进行了研究^[57]，发现低温（-80℃ 和 -150℃）下 PAW 的灭菌活性可维持长达 18 个月，显示出更优异的长期保存潜力。不同储存条件对 PAW 活性留存的部分研究结果列于表 2。由于用途的差异化，评估 PAW 的灭菌活性保存时间目前尚无统一的标准，如规定活性粒子浓度的具体量级或对特定菌种的灭活数量。根据实际效用，本文在归纳总结时重点关注灭菌效果，即依据储存后 PAW 灭菌大肠杆菌（*E. coli*）或金黄色葡萄球菌（*S. aureus*）的数量级（对数值）来加以规范。

表 2 PAW 杀菌效果持续时间与储存条件

Tab.2 Duration of PAW antibacterial efficacy under different storage conditions

储存条件	杀菌活性持续时间	灭菌效果	参考文献
室温（25℃）	一小时内至 72h	4~5 log <i>E. coli</i>	[56, 61]
4℃冷藏	数天	1~3 log <i>E. coli</i>	[19, 56]
-20℃冷冻	一周	2~3 log <i>S. aureus</i>	[62]
-80℃冷冻	30 天以上	3~4 log <i>S. aureus</i>	[58, 62]
pH 调节+冷冻	10 天以上	4.46 log <i>E. coli</i>	[63]

PAW 储存过程中, 活性粒子通常不是整体同步衰减, 而是发生转化。最常见的路径是室温条件下 H_2O_2 和 NO_2^- 下降, NO_3^- 上升, 这反映了酸性环境下亚硝酸盐向硝酸盐和其他氮氧化物的转化。在低温下, 样品能够维持更高的 H_2O_2 和 NO_2^- 浓度, 保持较高的抑菌活性。实际上, 当温度过低时, PAW 会凝结成冰, 制备与使用时的冻融过程为其应用带来了困难。笔者课题组最近的研究中采用等离子体活化高浓度的 CaCl_2 溶液 (能达到 -40°C 而不结冰), 实现了低温环境下强效且持续的灭菌效果, 适用于极端环境下的卫生安全保障需求^[64]。

此外, 密封条件也会显著改变 PAW 生成后的气液传质, 继而改变溶液的化学组成。作者团队的模型研究报道了三种条件^[65]: 反应器内原气氛连同液体一起密封、PAW 暴露于开放空气、仅将 PAW 转移后密封保存; 结果显示, 连同残余气体一起封存在反应器更有利于 $\text{OH}^\cdot$ 、 $\text{HO}_2^\cdot$ 和 $\text{ONOOH}/\text{ONOO}^-$ 等短寿命粒子, 仅密封液体容易则最利于保存 H_2O_2 和 $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ 这类长寿命粒子, 说明气液传质在放电后活性粒子的演化中起到关键影响。 4°C 密封锥形瓶中 RONS 耗散慢于室温储存, 说明封闭与低温也有协同维稳的作用。

近年来, 将纳米气泡 (Nanobubbles, NB) 引入 PAW 体系被认为是一种有效提升其稳定性的策略。纳米气泡具有高比表面积、低上升速度及长驻留时间等特征, 其稳定性主要来源于较高的界面电势 (ζ 电位通常在低于 -30 mV), 这种稳定的气泡结构为 RONS 提供了持续存在的微环境, 有助于降低其损失速率。实验结果表明, 富纳米气泡的 PAW 在储存过程中相较于传统 PAW 表现出更好的整体稳定性, 其 pH 在 7 天内基本保持稳定, 而氧化还原电位 (ORP) 虽在 24 h 内下降约 40%, 但仍维持在较高水平^[66]。此外, 纳米气泡体系中溶解氧浓度随时间增加, 反映出气泡作为气体储库的缓释作用。因此, 纳米气泡的“延缓衰减”作用在提升 PAW 稳定性方面具有一定潜力, 其对不同类型活性物种的调控机制仍有待进一步深入研究。

4.2 液相化学调控

除了调整储存环境, 在制备过程中通过调控活性粒子的浓度以抑制其反应耗散也是延长 PAW 活性的有效策略。K. Kutasi 等人认为 PAW 延缓活性衰减的关键在于 H_2O_2 , 其在溶液中的初始浓度决定了 NO_2^- 在体系中的次级反应耗散: 当 H_2O_2 低于 5mg/L 时, NO_2^- 可以存活超过一个月; 因此他们提出可以通过金属离子介导

的类芬顿反应来调整溶液中的 H_2O_2 含量以达到延长 NO_2^- 保留时间的效果，例如放电处理时在 PAW 插入铜板或者在溶液中引入锌纳米颗粒，能够使 RONS 的含量在储存一个月后仍能保持稳定^[54]。然而，这种调整方法实际上依赖外源性金属离子的引入，增加了体系的复杂性，在实际应用中的生物安全性还需要进一步评估。

相较于长寿命粒子的反应耗散，短寿命粒子的快速猝灭是导致 PAW 活性衰减的另一关键因素，如何维持这些短寿命粒子是当前研究的难点。值得注意的是，C. Ran 等人报道了一种调控方法：在直流针-水放电结构中，可以通过调节放电条件分别制备两种类型的 PAW，两种 PAW 的混合可以重新激活化学反应生成以 ONOOH 为主的短寿命粒子，因此常温下即可保证 PAW 的长效稳定杀菌（储存时间长达一个月）^[67]；这一思路使在不引入外源成分的前提下维持 PAW 的活性成为了可能。因此，如何在放电结束后延续短寿命粒子的生成为维持 PAW 的重要研究方向之一，这要求研究者在化学层面对反应机制有深入的了解，并对放电后溶液体系进行精准调控。

4.3 活化介质拓展

尽管 PAW 已经能够将活性粒子由气相储存在液相，水的流动性和挥发性等固有特性仍限制了其活性的长期保持。为了延长活性粒子的储存，现有研究已经将等离子体作用的目标对象由常见溶液拓展至其他多种介质，包括油、乳液、凝胶等。其中水凝胶具有良好的储水和吸水能力，成为储存和缓释活性粒子的良好载体。目前研究中采用的凝胶材料包括丙烯酰胺、羟乙基纤维素、泊洛沙姆等，用于与 PAW 混合制备 PAH。作者团队的研究表明，不同凝胶组成对 RONS 的储存能力存在明显差异，其中 AVC 能够通过聚合物网络隔离活性粒子、降低其相互消耗及与外界还原物质反应，从而使抗菌活性保持超过 14 天，明显优于 PAW 及其他凝胶体系。根据等离子体处理对水和水凝胶这两种不同介质的对比研究，将制备好的 PAW 配置成水凝胶可能在抗菌方面效果更好（图 12a）。因此，对液体进行交联改性可能是延长 PAW 活性的有效手段。

除用 PAW 配制水凝胶外，等离子体也可以用于直接活化水凝胶，在生物医学领域多有应用。此外，储存 PAW 的载体也可扩展至其他材料。以医学棉球为例，作者团队提出了“二次活化”的策略：普通棉球由于表面富含还原性官能团，会迅速消耗 PAW 中的活性粒子，使其几乎完全丧失灭菌能力；而经等离子体预处理后的棉球（PTC）表面发生氧化和氮化修饰，可吸附并储存等离子体产生的

活性粒子，在吸附 PAW 后不仅能够恢复其消毒能力，还可进一步提高液相中部分活性粒子的浓度，实现对 PAW 的再次活化（图 12b）。采用该策略后，PAW 吸附于 PTC 后仍可保持显著抗菌活性，并在储存 28 天后仍可实现约 3 个数量级的细菌灭活，突破了 PAW 在棉质敷料中活性快速衰减的限制，为 PAW 在临床消毒和创面护理中的实际应用提供了新的思路。

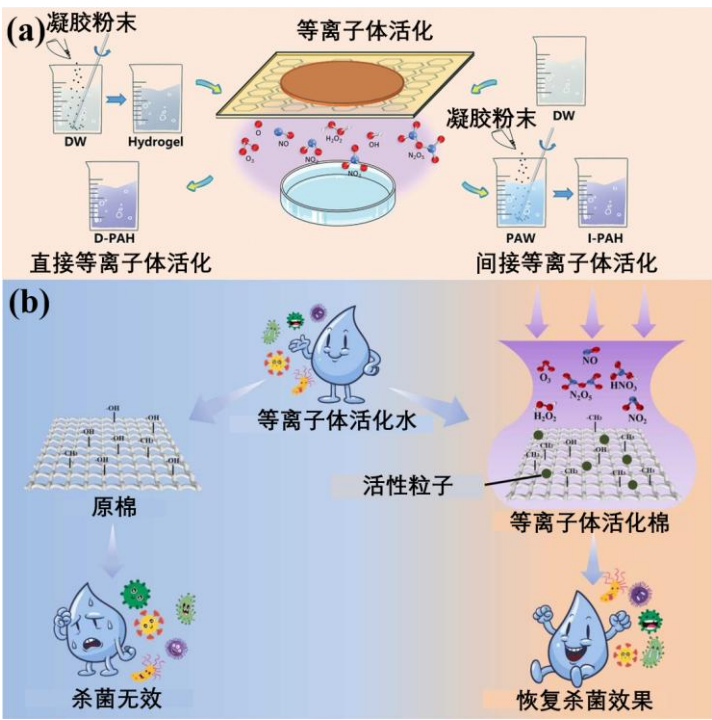


图 12 (a) PAH 的制备^[68] (b) PTC 示意图^[69]

Fig.12 (a) Schematic of PAH preparation^[68]; (b) schematic of PTC^[69].

5 等离子体活化水制备装置的发展现状

随着 PAW 研究从基础生物效应逐渐扩展至工程应用，如何实现活性粒子的高效生成、稳定调控，也是当前装置研究的重要方向。现有研究表明，PAW 性能不仅取决于放电形式，还与反应器结构、气液接触方式及流体循环过程密切相关。因此，近年来 PAW 装置的发展重点已逐渐由气体放电的优化转向气液耦合体系的整体优化。

5.1 PAW制备装置概述

目前多数 PAW 研究仍采用实验室级放电平台，包括介质阻挡放电（DBD）、等离子体射流、滑动电弧、火花/瞬态火花、气泡放电，以及部分液相内辉光/电解类放电等结构。其中，DBD 和等离子体射流应用最为广泛，而微波放电因具有较高功率密度，近年来也逐渐用于大体积 PAW 制备。现有装置通常处理体积

较小（数十至数百毫升），主要用于研究 RONS 生成规律及生物效应机制。面向实际应用，连续化、大容量 PAW 制备仍需进一步提高放电均匀性、能量利用率及气液传质效率。

针对上述挑战，现有 PAW 反应器的发展主要集中于阵列化放电、多模式耦合以及气液界面强化等方向。阵列化和模块化设计可提高处理通量，混合放电（如 DBD 与滑动电弧耦合）有助于优化 RONS 组成，而微气泡/微纳气泡强化气液传质则能够提高 O_3 、 H_2O_2 等长寿命活性物种的液相累积，并促进污染物降解、灭菌和等离子体固氮等过程。因此，未来 PAW 反应器的发展将更加注重放电模式调控、界面传质强化及系统集成设计，以兼顾处理效率、能耗和稳定性。

从应用需求来看，PAW 制备技术正逐渐由实验室研究向工程化和产业化发展。在农业领域，PAW 已用于种子处理、植物生长促进及绿色固氮；在食品加工领域，连续式 PAW 清洗系统已应用于果蔬和肉制品表面灭菌。在环境领域，大流量 PAW 反应器已用于废水处理和循环水消毒等场景。医疗领域也是近年来的重要发展方向，除创面修复、抗肿瘤等基础研究外，PAW（或等离子体活化液 PAL）在抗感染治疗方面已开展初步临床探索。例如，针对 COVID-19 患者的随机对照临床研究表明，PAL 漱口治疗可显著提高病毒核酸转阴率并改善临床症状，且未观察到明显不良反应；此外，PAL 雾化吸入联合抗病毒药物也显示出改善肺部病变的潜力^[70]。

5.2 面向应用的反应器发展趋势

在生物医学方向，PAW 装置更加关注活性粒子组成的可控性及存储稳定性。PAW 的生物效应高度依赖 RONS 的种类、浓度及其协同作用关系，不同活性组分可能分别诱导灭菌、促愈合、抗炎或细胞毒性等不同的生物学响应。与此同时，PAW 中的活性粒子具有明显的随时间衰减与相互转化特性，其稳定性直接影响治疗剂量与生物效应的可重复性，因此提高液体储存稳定性也是临床应用中的关键问题。

在环境消毒领域，研究重点主要集中于提高活性粒子通量及液体处理均匀性。相比直接等离子体处理，PAW 能够避免复杂表面电场分布带来的非均匀作用，并具有更长的活性维持时间，因此更适用于规模化应用。通过优化放电功率密度、气液循环与雾化过程，PAW 可用于医院、家庭与公共环境的细菌与病毒消杀，具有一定的灵活性。

在食品与农业领域，PAW 装置则更强调处理规模与能耗控制。现有研究通过

模块化等离子体阵列、多级反应器及循环流动系统实现了升至吨级的 PAW 制备（表 3），但在扩大化过程中仍面临能量效率下降、反应均匀性减弱及活性衰减等问题。此外，在农业领域中，等离子体固氮系统的核心目标是在维持非热等离子体特性的同时，提高 NO_x 向液相的转化效率。因此，未来 PAW 装置的发展仍需进一步结合放电物理、流体动力学与界面传质机制，实现反应器结构与 RONS 生成路径的协同优化。

表 3 不同规模 PAW 装置制备方案与效果对比

Table. 3 Comparison of PAW generation systems at different scales: preparation strategies and performance

装置/方案类型	核心等离子体技术	规模与特点	主要用途方向	参考文献
实验室小型装置	多种放电形式	mL – 百 mL 级	杀菌研究、细胞实验等	[16, 67]
多等离子体装置	介质阻挡放电	0.5 – 2 L/批, 循环与	微生物灭活、	[71]
批量制备系统	(DBD)	非循环两种模式	农业灌溉	
介质阻挡放电阵列装置	浸没式 DBD 阵列	1 L/h, 活化处理自来	消毒门雾化用于表面消毒	[72]
等离子体射流并联装置	大气压等离子体射流 (plasma jets)	20 L/批, 循环水系统	食品处理（冷冻鸡肉解冻介质）	[73]
等离子体放电结合催化剂大规模装置	大气压直流电弧热等离子体+催化耦合	~100 L 循环式制备系统	固氮，制备高 NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻ 的溶液用于农业施肥	[74]
基于文丘里的微气泡等离子体活化水系统	大气压等离子体射流 (APPJ)	40-120 L/批, 改进的文丘里结构可耦合多等离子体源	杀菌、固氮用于植物生长、废水处理等	[75, 76]

6 结论与展望

PAW 作为一种环境友好的新型功能液体,其生物活性源于其水相中存储的多种 RONS 的复杂协同效应。针对制约其制备效率与转化应用的核心挑战——活性粒子的精准调控与长期稳定,本文从制备原理、传质过程、调控策略几个层面进行了深入梳理与分析。如何按需调控活性氧与活性氮粒子的产量和比例,并针对不同应用对象保持 PAW 的长期有效性,仍然是一个重要问题。

PAW 中活性粒子的调控依赖于“产生-传质-储存”全周期的可控性,调控技术则主要在制备过程中的气相、气液界面和液相三个阶段中实现:

1) 在等离子体产生区域,通过控制放电模式与能量输入可从源头上提升初级活性粒子的产量,放电结构的扩大化设计以及不同放电结构的组合使用则可以进一步提升 PAW 的制备效率,实现活性粒子的定向调控;

2) 在气液界面,喷雾和气泡的引入可以优化界面放电形式、提升传质效率,界面处的电子碰撞解离反应也是活性粒子的重要来源;这些新型分散体系下的电学诊断、流体分析以及传质效率研究有望带来新理论与新技术;

3) 在液相反应区域,对活性粒子反应平衡的理解是延寿的基础,溶液的理化特性和离子组成显著影响活性粒子的二次转化;金属离子的引入可以一定程度上延长活性粒子的保存,但可能带来环境与生物安全问题。

在 PAW 的长期稳定性方面,纳米气泡的缓释作用为延长寿命提供了可能性;此外,在制备过程中调控活性粒子的化学反应路径,以维持放电结束后短寿命粒子的持续生成,也是延长 PAW 活性的可行方向。将等离子体活化的对象拓展至其他介质是保存活性的有效手段,包括活化油、活化胶、活化棉等,可用作消杀试剂、清创材料、伤口敷料等,有望进一步扩大应用范围。目前,相关研究已从基础机理逐步拓展至装置开发与临床应用,展现出在消毒、医疗、食品及农业等领域的广泛潜力。

参考文献

- [1] Kolikov V A, Kurochkin V E, Panina L K, Rutberg A F, Rutberg F G, Snetov V N, Stogov A Y 2007 *Tech. Phys.* **52** 263
- [2] Satoh K, MacGregor S J, Anderson J G, Woolsey G A, Fouracre R A 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 1137

- [3] Utsumi F, Kajiyama H, Nakamura K, Tanaka H, Mizuno M, Ishikawa K, Kondo H, Kano H, Hori M, Kikkawa F 2013 *PLoS One* **8** e81576
- [4] Ma R, Wang G, Tian Y, Wang K, Zhang J, Fang J 2015 *J. Hazard. Mater.* **300** 643
- [5] Zhou R, Zhou R, Zhang X, Zhuang J, Yang S, Bazaka K, Ostrikov K 2016 *Sci. Rep.* **6** 32603
- [6] Yamamoto K, Ohshima T, Kitano K, Ikawa S, Yamazaki H, Maeda N, Hosoya N 2017 *Asian Pac. J. Dent.* **17** 23
- [7] Zhang J, Qu K, Zhang X, Wang B, Wang W, Bi J, Zhang S, Li Z, Kong M G, Liu D 2019 *Shock* **52** 92
- [8] Perez S M, Biondi E, Laurita R, Proto M, Sarti F, Gherardi M, Bertaccini A, Colombo V 2019 *PLoS One* **14** e0217788
- [9] Xu D, Wang S, Li B, Qi M, Feng R, Li Q, Zhang H, Chen H, Kong M G 2020 *Microorganisms* **8** 1091
- [10] Guo L, Yao Z, Yang L, Zhang H, Qi Y, Gou L, Xi W, Liu D, Zhang L, Cheng Y 2021 *Chem. Eng. J.* **421** 127742
- [11] Li Y, Song Z, Zhang T, Xu W, Ding C, Chen H 2021 *J. Spectrosc.* **2021** 9771245
- [12] Guo X, Lv X, Wu Y, Wang M, Wu S, Guo L, Wang Z, Shi Z, Huang R, Zhang H 2024 *Plasma Process. Polym.* **21** 2300195
- [13] Nam J H, Pfaff S, Huang E, Frank J H, Bruggeman P J 2026 *Plasma Sources Sci. Technol.* **35** 045004
- [14] Rathore V, Patil C, Sanghariyat A, Nema S K 2022 *Eur. Phys. J. D* **76** 77
- [15] Xi W, Wang W, Liu Z, Wang Z, Guo L, Wang X, Rong M, Liu D 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 095013
- [16] Wang Z, Wang X, Xu S, Zhou R, Zhang M, Li W, Zhang Z, Wang L, Chen J, Zhang J 2024 *Water Res.* **267** 122541
- [17] Sun B 2013 *Discharge plasma in liquid and its applications* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [孙冰 2013 液相放电等离子体及其应用 (科学出版社)]
- [18] Wang W, Guo L, Yao Z, Xi W, Zhao Y, Lv J, Zhang J, Liu Z, Liu D 2022 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **55** 265203
- [19] Rathore V, Nema S K 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 084901
- [20] Zhu M, Wang Z, Chen J, Liu L, Xi W, Zhang F, Guo L, Liu D, Rong M 2023 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **56** 035202
- [21] Zhao Z, Liu G, Li G, Ni W, Liu D 2023 *Plasma Process. Polym.* **20** e2200227
- [22] Wang T-C, Hsu S-Y, Lai Y-T, Duh J-G 2022 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **50** 2104
- [23] Xu Z, Zhou X, Yang W, Zhang Y, Ye Z, Hu S, Ye C, Li Y, Lan Y, Shen J 2020 *Plasma Process. Polym.* **17** 1900270
- [24] Wang X, Qi Z, Song Y, Liu D 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 86 (in Chinese) [王学扬, 齐志华, 宋颖, 刘东平 2016 物理学报 **65** 86]
- [25] Wang Z, Liu L, Liu D, Zhu M, Chen J, Zhang J, Zhang F, Jiang J, Guo L, Wang X 2022 *Plasma Sources Sci. Technol.* **31** 05LT01
- [26] Li Y, Fan N, Peng B, Ma R, Lu X, Pei X 2025 *High Volt.* **51** 2904 (in Chinese) [李毅恒, 范宁龙, 彭斌祺, 马若男, 卢新培, 裴学凯 2025 高电压技术 **51** 2904]
- [27] Hadinoto K, Rao N R H, Astorga J B, Zhou R, Biazik J, Zhang T, Masood H, Cullen P J, Prescott S, Henderson R K 2023 *Chem. Eng. J.* **451** 138643
- [28] Zhou Z, Qi Z, Zhao X, Liu D, Ni W 2024 *Plasma Chem. Plasma Process.* **44** 2137
- [29] Xue H, Gao W, Yuan Q, Li Y, Cheng Y, Ding W 2025 *High Volt.* **12** 6094 (in Chinese) [薛浩睿, 高文浩, 袁琪, 李杨, 成宇琛, 丁卫东 2025 高电压技术 **12** 6094]

- [30] Galmiz O, Cimerman R, Pareek P, Janda M, Machala Z 2025 *Plasma Sources Sci. Technol.* **34** 025011
- [31] Razzokov J, Fazliev S, Kodirov A, Attrl P, Chen Z, Shiratani M 2022 *Int. J. Mol. Sci.* **23** 6330
- [32] Walker R Z, Doyle S J, Foster J E 2025 *Plasma Sources Sci. Technol.* **34** 055009
- [33] de la Cruz Jr I L, Lee C-I, Lin K-M 2025 *Anal. Chem.* **97** 8766
- [34] Čech J, Šťáhel P, Prokeš L, Trunec D, Hornák R, Rudolf P, Maršálek B, Maršálková E, Lukeš P, Lavrikova A 2024 *Plasma Sources Sci. Technol.* **33** 115005
- [35] Cao X, Yang S-Y, Xiao Q-B, Liu X-W 2025 *J. Am. Chem. Soc.* **147** 47489
- [36] Lin T R, Hsieh Y S, Zhang R Z, Cheng Y C 2023 *Plasma Process. Polym.* **20** 2200214
- [37] Janda M, Hassan M E, Martišovič V, Hensel K, Kwiatkowski M, Terebun P, Pawlat J, Machala Z 2021 *J. Appl. Phys.* **129**
- [38] Chew N S L, Ooi C W, Yeo L Y, Tan M K 2023 *Plasma Process. Polym.* **20** 2200128
- [39] Pan T, Lv J, Sun Y, Zhang Y, Timoshkin I 2024 *Plasma Sources Sci. Technol.* **33** 105002
- [40] Kuang Y, Zhang C, Hu X, Ren C, Chen G, Shao T 2023 *Trans. of China Electrotech. Soc.* **38** 3960 (in Chinese) [邝勇, 章程, 胡修翠, 任晨华, 陈根永, 邵涛 2023 电工技术学报 **38** 3960]
- [41] Zhu M, Zhou R, Zhang M, Feng Y, Wang X, Yuan S, Gan D, Sun J, Zhou R, Ma R 2025 *Water Res.* 273 123081
- [42] Zhang M, Zhu M, Zhou R, Wang X, Luo S, Wang Z, Zhang J, Liu D 2026 *Plasma Sources Sci. Technol.*
- [43] Takeuchi N, Ishii Y, Yasuoka K 2012 *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 015006
- [44] Mai-Prochnow A, Alam D, Zhou R, Zhang T, Ostrikov K, Cullen P J 2021 *Plasma Process. Polym.* **18** 2000052
- [45] Wu M-C, Uehara S, Wu J-S, Xiao Y, Nakajima T, Sato T 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 485201
- [46] Wang X, Zhu M, Hong L, Yuan S, Liu C, Li Z, Soltani B, Zhang T, Xu D, Nikiforov A 2026 *Plasma Process. Polym.* **23** e70126
- [47] Man C, Huang B, Zhang C, Xu Y, Wu T, Shao T 2022 *High Volt.* **48** 2326 (in Chinese) [满晨曦, 黄邦斗, 章程, 徐元中, 吴铁洲, 邵涛 2022 高电压技术 **48** 2326]
- [48] Zhu M, Zhang M, Wang X, Liu C, Zhou R, Sun J, Zhou R, Liu D 2025 *J. Phys. Chem. Lett.* **16** 11101
- [49] Simon S, Salgado B, Hasan M I, Sivertsvik M, Fernández E N, Walsh J L 2022 *Plasma Chem. Plasma Process.* **42** 377
- [50] Pang B, Liu Z, Zhang H, Wang S, Gao Y, Xu D, Liu D, Kong M G 2022 *Plasma Process. Polym.* **19** 2100079
- [51] Zhou Z, Li H, Qi Z, Liu D 2024 *Plasma Chem. Plasma Process.* **44** 393
- [52] Shen S, Tampieri F, Garcia M C, Canal C 2024 *Plasma Process. Polym.* **21** e2400086
- [53] Xia W, Liu D 2021 *Trans. of China Electrotech. Soc.* **36** 765 (in Chinese) [夏文杰, 刘定新 2021 电工技术学报 **36** 765]
- [54] Kutasi K, Bencs L, Tóth Z, Milošević S 2023 *Plasma Process. Polym.* **20** 2200143
- [55] Lin J, Zhang J, Zhou R, Guo L, Liu D, Rong M, Kong M G, Ostrikov K K 2022 *Water Res.* **225** 119174
- [56] Dou D, Zhou Z, Chen C, Wang Q, Wang Z, Liu G, Feng D, Yang J, Wan H, Zhang T 2025 *Plasma Process. Polym.* **22** 2400174
- [57] Zhu M, Yuan S, Liu C, Wang X, Li Z, Feng Y, Zhou R, Nikiforov A, Liu D, Zhou R 2026 *Separation and Purification Technology* 138940

- [58] Tsoukou E, Bourke P, Boehm D 2020 *Water* **12** 3021
- [59] Zhou R, Zhou R, Prasad K, Fang Z, Speight R, Bazaka K, Ostrikov K 2018 *Green Chemistry* **20** 5276
- [60] Ma M, Zhang Y, Lv Y, Sun F 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 185207
- [61] Agus R, Pipoz L, Avino F, Lavrikova A, Myers B, Furno I 2025 *Plasma Phys. Control. Fusion* **67** 015014
- [62] Shen J, Tian Y, Li Y, Ma R, Zhang Q, Zhang J, Fang J 2016 *Sci. Rep.* **6** 28505
- [63] Arda G, Hsu C-I 2023 *Plasma Chem. Plasma Process.* **43** 599
- [64] Chen M, Ye Z, Zhang J, Li M, Zhang M, Liu D, Wang Z, Zhao P, Song T, Zhang H 2025 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **58** 335205
- [65] Liu Z, Liu D, Chen C, Liu Z, Yang A, Rong M, Chen H, Kong M 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 175202
- [66] Tiwari B, Dinesh S, Prithiviraj V, Yang X, Roopesh M S 2025 *J. Water Process Eng.* **69** 106676
- [67] Ran C, Zhou X, Wang Z, Liu K, Ostrikov K 2024 *Plasma Sources Sci. Technol.* **33** 015009
- [68] Chen J, Wang Z, Sun J, Zhou R, Guo L, Zhang H, Liu D, Rong M, Ostrikov K 2023 *Adv. Sci.* **10** 2207407
- [69] Wang Z, Xu S, Wang X, Liu D, Li W, Zhou R, Yue Q, Zhang P, Zhang J, Zhang H 2024 *J. Hazard. Mater.* **480** 135833
- [70] Zhao H, Meng W, Lv X, Li J, Cai Z, Guo X, Wang Z, Guo L, Rong M, Shen C 2024 *BMC Infectious Diseases* **24** 960
- [71] Rathore V, Patil C, Nema S K 2024 *Curr. Appl. Phys.* **61** 121
- [72] Xiao A, Liu D, Li Y 2023 *Appl. Sci.* **13** 3015
- [73] Qian J, Yan L, Ying K, Luo J, Zhuang H, Yan W, Zhang J, Zhao Y 2022 *Food Chem.* **375** 131661
- [74] Ghorui S, Tiwari N, Parab H 2025 *Plasma Chem. Plasma Process.* **45** 371
- [75] Saedi Z, Panchal D, Lu Q, Kuddushi M, Pour S E, Zhang X 2025 *Sustain. Mater. Technol.* **44** e01300
- [76] Han S, Gao Y, Panchal D, Shi H, Saedi Z, Lu Q, Zhang X 2025 *ACS Agric. Sci. Technol.* **5** 990
- [77] Schnabel U, Andrasch M, Stachowiak J, Weit C, Weihe T, Schmidt C, Muranyi P, Schlüter O, Ehlbeck J 2019 *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* **53** 45

Generation, Interfacial Transport, and Stabilization Mechanisms of Reactive Nitrogen and Oxygen Species in Plasma-Activated Water^{*}

Mengying Zhu¹⁾ Dingxin Liu¹⁾ Renwu Zhou¹⁾ [†]

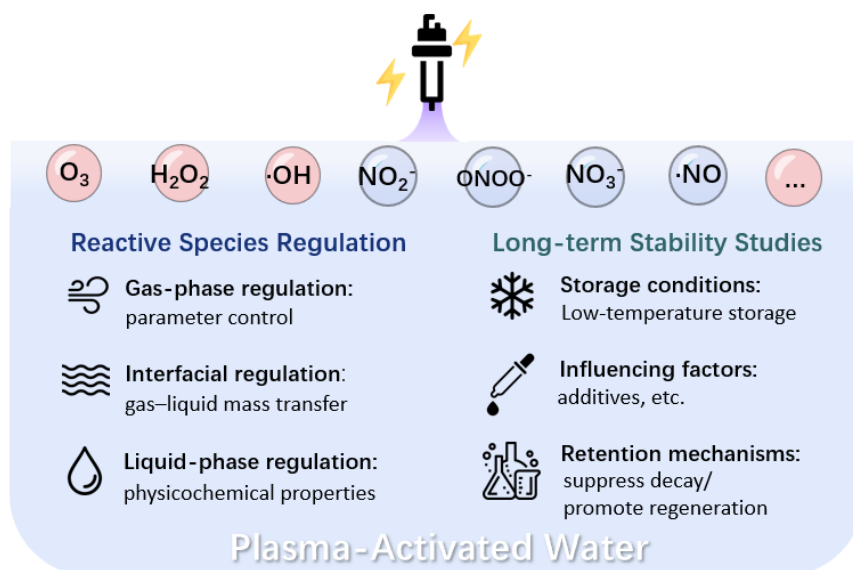
1) (State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University,
Xi'an 710049, China)

Abstract

Plasma-activated water (PAW) is a functionalized aqueous system in which multiple reactive oxygen and nitrogen species (RONS) are introduced through plasma-liquid interaction. Its biological effects largely depend on the composition and concentration of the reactive species, thereby conferring broad application potential. However, the generation, interfacial transport, and subsequent chemical evolution of RONS are strongly coupled with plasma discharge characteristics, gas-liquid mass transfer, and liquid-phase reactions, making it difficult to precisely regulate the composition of PAW and preserve its biological activity during storage.

This review systematically summarizes the recent advances in the generation, transport, and stabilization mechanisms of RONS in PAW. Particular emphasis is placed on: 1) strategies for regulating reactive species, with an in-depth analysis of gas-phase modulation (plasma parameters and operating conditions), interfacial regulation (gas-liquid mass transfer strategies), and liquid-phase control (physicochemical properties of the solution), which have been employed to enhance the production of reactive species and the biological activity of PAW; 2) studies on long-term stability are discussed, with emphasis on the effects of storage conditions (e.g. temperature and sealing conditions), additives, and preparation methods on PAW's bio-activity. Furthermore, advances in plasma reactor design and large-scale PAW generation technologies are discussed with respect to production efficiency and practical applications. Overall, the main strategies for regulating reactive species and improving the storage stability of PAW at the present stage are summarized, and

future directions toward mechanism-guided design, efficient preparation, and practical applications of PAW are proposed.



Keywords: Plasma-activated water, reactive oxygen and nitrogen species, stability, biological effects

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52377160).

† Corresponding author.E-mail: renwu.zhou@xjtu.edu.cn
The first author.E-mail: piggyfine@stu.xjtu.edu.cn