

ГЕНЕРИРОВАНИЕ СТЕРИЛИЗУЮЩЕЙ АЭРОЗОЛЬНОЙ СТРУИ НА ОСНОВЕ СКОЛЬЗЯЩЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

Н.А. Аристова¹, А.А. Макаров², Н.К. Гулько², И.П. Иванова³, И.М. Пискарев⁴

¹ Нижнетагилский технологический институт Уральского государственного университета УРФУ; ² Фирма Айплазма, Москва; ³ Нижегородский государственный университет; ⁴ научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ.

E-mail: i.m.piskarev@gmail.com

Введение. Плазма электрического разряда на воздухе содержит широкий набор активных форм кислорода и азота [1]. Химически активные частицы, генерируемые в плазме, обладают дезинфицирующими свойствами. Механизм действия дезинфицирующего агента плазмы заключается в том, что клетки патогенных микроорганизмов окисляются с поверхности, оболочка клетки разрушается и клетка гибнет. Такими возможностями обладают долгоживущие активные частицы, которые не сразу расходуются при контакте с веществами, окружающими клетку, а успевают диффундировать внутрь обрабатываемой пробы. Длительным временем жизни обладают азотсодержащие соединения, образующиеся в плазме электрического разряда. Целью работы является изучение возможности генерации активных частиц, обладающих дезинфицирующими свойствами, в плазме импульсного скользящего электрического разряда.

Методика эксперимента. Скользящий разряд создавался между парой расходящихся электродов, минимальное расстояние между электродами 8.5 мм, максимальное – 14. На электроды подавались импульсы высокого напряжения амплитудой 20 кВ, частотой повторения 36 кГц. Мощность, выделяемая в разряде, 120 Вт. Длина электродов 24 мм, длина факела разряда 30 мм. Между электродами через форсунку продувалась аэрозольная смесь, поток рабочей жидкости 30 мл/мин, поток воздуха 30 л/мин. Материал электродов – нержавеющая сталь. В качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная вода и водные растворы перекиси водорода концентрацией 0.2% и 0.5%. Результаты сравниваются с окислительной способностью необработанной 3% перекисью водорода.

Окислительно-восстановительные свойства обработанной разрядом жидкости оценивались путем введения пробы жидкости в тестовые растворы. Для определения концентрации окислителей пробы объемом 5 мл вводили в раствор соли Мора концентрацией 2 г/л в 0.4 М серной кислоте. Выход окислителей определялся для растворов сразу после обработки и после хранения этих растворов в течение суток. Для определения концентрации восстановителей пробы вводили в 0.05Н раствор перманганата калия в 0.4М серной кислоте. Для оценки пути реакции, пробы вводили в раствор метилового оранжевого концентрацией 8 мг/л в 0.4М серной кислоте. Продукты окислительно-восстановительных реакций идентифицировались

по спектрам поглощения тестовых растворов в диапазоне длин волн 200 – 600 нм. Все тестовые реакции медленные, поэтому выход продуктов реакций регистрировался через 3 дня после введения проб в тестовые жидкости [2]. Оптическую плотность измеряли относительно дистиллированной воды спектрофотометром СФ-102 фирмы Аквилон, Россия. Величина рН измерялась прибором Эксперт-001, проводимость растворов – прибором Эксперт-002, оба прибора фирмы Эконикс, Россия. Использовалась дистиллированная вода рН = 5.5, проводимость $G = 5$ мкСм/см и химически чистые реактивы.

Результаты эксперимента.

Значения рН и электрической проводимости всех используемых растворов сразу после обработки, а также в первый и третий день после обработки приведены в таблице. Там же приведены радиационные выходы окислителей и восстановителей.

Таблица. Характеристики воды, полученной путем обработки рабочей жидкости плазмой скользящего разряда. Сразу – измерения непосредственно после обработки; день 1 – на следующий день после обработки; день 3 – на третий день после обработки. Радиационный выход рассчитан относительно энергии, выделяемой в разряде.

Характеристика		Рабочая жидкость		
		Вода	0.2% H ₂ O ₂	0.5% H ₂ O ₂
рН	Сразу	2.45 ± 0.02	2.3 ± 0.02	2.2 ± 0.02
	День 1	2.43 ± 0.02	2.2 ± 0.02	2.2 ± 0.02
	День 3	2.4 ± 0.02	2.2 ± 0.02	2.18 ± 0.02
Проводимость G, мкСм/см	Сразу	820 ± 5	1250 ± 7	1380 ± 7
	День 1	930 ± 5	1320 ± 7	1399 ± 7
	День 3	880 ± 5	1380 ± 7	1415 ± 7
Радиационный выход окислителей, (100 эВ) ⁻¹		1.2 ± 0.1	1.8 ± 0.1	1.7 ± 0.1
Радиационный выход восстановителей, (100 эВ) ⁻¹		1.1 ± 0.1	-	-

Видно, что после обработки величины рН имеют тенденцию к уменьшению, проводимость сильно увеличивается. Значения радиационных выходов окисления и восстановления для случая, когда рабочая жидкость – дистиллированная вода, в пределах ошибок одинаковы. Это позволяет сделать вывод, что под действием электрического разряда в аэрозольном потоке образуются долгоживущие азотсодержащие соединения, аналогичные тем, которые образуются под действием импульсного излучения горячей плазмы и были идентифицированы в работе [3]. Определить выход восстановителей использованной нами методикой для случаев, когда рабочая

жидкость – растворы перекиси водорода, не представляется возможным, так как сама перекись водорода разлагает марганцовку.

Спектры поглощения растворов метилового оранжевого, исходного раствора и на третий день после введения пробных растворов приведены на рисунке.

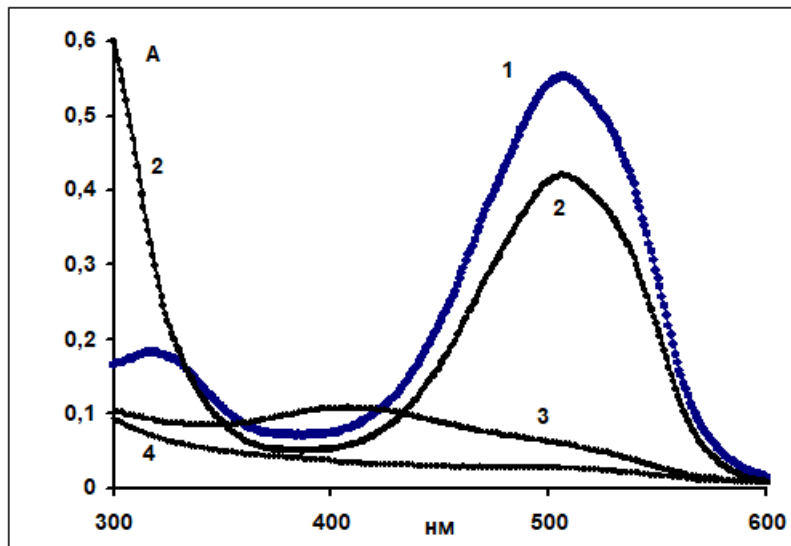


Рисунок.

Оптическая плотность A метилового оранжевого после реакции с пробными растворами:
 1 – исходный раствор;
 2 – 3% раствор перекиси водорода;
 3 – дистиллированная вода, обработанная плазмой скользящего разряда;
 4 – 0.5% раствор перекиси водорода, обработанный плазмой скользящего разряда.

Максимум спектра поглощения метилового оранжевого находится при длине волны $\lambda = 507$ нм. Метилоранжевый может окисляться полностью, либо через образование промежуточного продукта N,N dimethyl-4-nitroaniline (4-NDMA), который имеет максимум поглощения при длине волны $\lambda = 420$ нм. Из рисунка видно (кривая 2), что 3% перекись водорода мало окисляет метилоранжевый, и при окислении не образуется промежуточный продукт с $\lambda = 420$ нм. Раствор 0.5% перекиси водорода, обработанный разрядом, намного сильнее окисляет метилоранжевый (кривая 4), чем раствор чистой перекиси водорода значительно большей концентрации (сравни, кривая 2). При взаимодействии с пробой 0.5% раствора перекиси водорода, обработанной разрядом, продукт, поглощающий при $\lambda = 420$ нм, также не образуется (кривая 4). При взаимодействии с обработанной разрядом дистиллированной водой продукт 4-NDMA образуется (кривая 3).

Этот продукт образуется при взаимодействии с водой, обработанной излучением горячей плазмы [4]. Под действием излучения горячей плазмы идентифицировано образование комплекса (...ONOOH/ONOO⁻...) распадающегося в течение 14 дней на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту. Порядка 95% комплекса, образовавшегося под действием излучения горячей плазмы, распадается в течение 4 дней. Результаты эксперимента

позволяют предположить, что под действием скользящего разряда в воде также образуется этот комплекс.

В отличие от излучения, после воздействия скользящего разряда окислительная активность раствора уменьшается до уровня $\sim 10\%$ от исходного значения, наблюдаемого сразу после обработки, за сутки. Продукты распада комплекса обладают как окислительными, так и восстановительными свойствами [4]. Поэтому представляется естественным, что выход окислителей и восстановителей в пределах ошибок измерений одинаков. Продукты распада комплекса, пероксинитрит и пероксиазотистая кислота, имеют время жизни в нейтральной и кислой среде порядка 1 секунды. Один из каналов их распада – образование кислот, в частности, азотной. Поэтому при распаде комплекса величина рН уменьшается. Увеличивается также проводимость раствора. Проанализируем механизм образования комплекса.

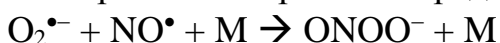
Обсуждение. Механизм образования активных частиц.

В плазме электрического разряда на воздухе в присутствии аэрозолей воды образуются все виды активных форм кислорода и азота [1]. Наибольшей активностью обладают гидроксильные радикалы. Однако из-за своей высокой активности они в значительной степени гибнут на месте образования, а также расходятся на окисление соединений, непосредственно контактирующих с областью, где радикалы генерируются. Поэтому вероятность разрушить поверхность клетки, покрытой защитной оболочкой, для гидроксильных радикалов мала. Основными агентами, которые могут приводить к разрушению клетки, должны быть относительно долгоживущие активные формы азота.

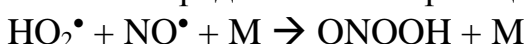
Первичным азотсодержащим продуктом, образующимся в электрическом разряде на воздухе, согласно механизму Зельдовича, является радикал $\text{NO}\cdot$. В капельках воды, находящихся в аэрозольной форме, образуются радикалы $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$ [4]. Для этих радикалов имеет место равновесие:



При $\text{pH} < 4.8$ радикал существует преимущественно в форме $\text{HO}_2\cdot$, при $\text{pH} > 4.8$ он существует преимущественно в форме $\text{O}_2\cdot^-$. В наших экспериментах обрабатывается нейтральная вода, $\text{pH} = 5.5$. В процессе обработки величина рН уменьшается. Одним из каналов образования пероксинитрита в нейтральной среде является реакция:



В кислой среде возможна реакция:



Здесь М – третья частица, ее роль могут играть молекулы воды, поскольку реакция происходит в капельках воды.

В импульсе концентрация образующихся частиц велика, поэтому существует вероятность образование сложного комплекса (...ONOOH/ONOO⁻...). Продукты распада комплекса (пероксинитрит и

пероксиазотистая кислота) обеспечивают бактерицидное действие аэрозольной струи, обработанной скользящим разрядом. Поскольку заметная концентрация комплекса, образующегося под действием плазмы скользящего разряда (на уровне не менее 10% исходной) сохраняется до 1 дня, то объект, обработанный аэрозольной струей, должен сохранять чистоту длительное время. Бактерицидное действие струи было проверено с помощью полосок "Биотест".

В работе [5] скользящий разряд использовался для получения аэрозольной струи, обладающей бактерицидными свойствами. После обработки значение рН воды уменьшалось, электропроводность составила $G \sim 100$ мкСм/см. Многочисленные эксперименты, выполненные авторами этой работы, показали, что такая вода приводит к уменьшению концентрации бактерий в обрабатываемом объекте не менее, чем в 10^4 раз.

В нашей работе проводимость растворов увеличивается намного больше, до 800 – 1300 мкСм/см. Поэтому можно ожидать, что активность раствора будет намного больше. Использование в качестве рабочей жидкости дистиллированной воды является предпочтительным с точки зрения экологии, так как при этом не используются никакие химические реагенты. А все вещества, образовавшиеся непосредственно в разряде, имеют ограниченное время жизни.

1. P.J. Bruggeman, M.J. Kushner, B.R. Locke et al. "Plasma-liquid interactions: A review and roadmap." *Plasma Sources Sci. Technol.* 25 053002 (59pp), 2016.

2. I.M. Piskarev, I.P. Ivanova. "Comparison of Chemistry Induced by Direct and Indirect Plasma Treatment of Water to the Effect of UV Radiation". *Plasma Chem Plasma Process.* 2020. <https://doi.org/10.1007/s11090-020-10127-6>

3. I.M. Piskarev, I.P. Ivanova. "Effect of spark electric discharge between solid electrodes in water". *Plasma Sources Sci. Technol.* 28(8) 085008 (10pp), 2019.

4. I.M. Piskarev. "Comparison of Direct and Indirect Effect of Spark Discharge Plasma and UV Lamp Radiation on Water and an Aqueous Solution of Methyl Orange," in *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 48, no. 4, pp. 1116-1121, 2020.

5. R. Burlica, R.G. Grim, K.-Y. Shih, D. Balkwill, B.R. Locke. "Bacteria inactivation using low power pulsed gliding arc discharge with water spray." *Plasma Processes and Polymers.* 7. 640 – 649. 2010.

Аннотация.

Исследована возможность получения дезинфицирующего агента путем обработки дистиллированной воды и водных растворов перекиси водорода в плазме скользящего разряда. Мощность, выделяемая в разряде, составляла 120 Вт. После обработки величина рН уменьшается до значений, меньших 3, и продолжает уменьшаться в течение трех дней. Электропроводность воды увеличивается от 5 мкСм/см до 800 – 1000 мкСм/см. Электропроводность также продолжает увеличиваться в течение трех дней. Изменение характеристик воды после обработки свидетельствует об образовании комплекса, распадающегося на пероксинитрит и пероксиазотистую кислоту. Установлено бактерицидное действие струи. Бактерицидное действие обусловлено продуктами распада комплекса.

GENERATION OF A STERILIZING AEROSOL JET BASED ON A GLIDING ELECTRIC DISCHARGE

N.A. Aristova¹, A.A. Makarov², N.K. Gulko², I.P. Ivanova³, I.M. Piskarev⁴

¹ Nizhny Tagil technological institute of Ural state university; ² firm Iplasma, Moscow; ³ Nizhny Novgorod state university; ⁴ Skobeltsyn institute of nuclear physics MSU

E-mail: i.m.piskarev@gmail.com

Abstract

The possibility of obtaining a disinfectant by treating distilled water and aqueous solutions of hydrogen peroxide in a gliding discharge plasma has been investigated. The power released in the discharge was 120W. After treatment, the pH value decreases to values less than 3 and continues to decrease for three days. The electrical conductivity of water increases from 5 $\mu\text{Sm}/\text{cm}$ to 800 – 1000 $\mu\text{Sm}/\text{cm}$. The electrical conductivity also continues to increase for three days. Changes in the characteristics of water after treatment indicate the formation of a complex that decomposes into peroxynitrite and peroxynitrous acid. The bactericidal effect is due to decomposition products of the complex.