



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská



Diagnostika korónového výboje typu point-to-ring a jeho mikrobicidní účinky

Diagnostics of Point-to-Ring Corona Discharge and its Microbicidal Properties

Diplomová práce

Autor: **Bc. Laura Thonová**
Vedoucí práce: **doc. Ing. Vladimír Scholtz, Ph.D.**
Konzultant: **RNDr. David Břeň, Ph.D.**
Akademický rok: 2023/2024

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Thonová** Jméno: **Laura** Osobní číslo: **486378**
Fakulta/ústav: **Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra fyziky**
Studijní program: **Fyzika plazmatu a termojaderné fúze**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Diagnostika koronového výboje typu point-to-ring a jeho mikrobicidní účinky

Název diplomové práce anglicky:

Diagnosics of point-to-ring corona discharge and its microbicidal properties

Pokyny pro vypracování:

1. Uvést do problematiky nízkoteplotního plazmatu a jeho zdrojů v souvislosti s jejich mikrobicidními účinky.
2. Seznámení se s vybranými možnostmi diagnostiky elektrických výbojů a generovaného plazmatu.
3. Diagnostika zvoleného koronového výboje typu point-to-ring vybranými metodami.
4. Zkoumání cidních účinků plazmatu na vybrané druhy modelových mikroorganismů.
5. Diskuze možných korelací mezi diagnostikovanými vlastnostmi výboje, generovaného plazmatu a jeho mikrobicidními účinky.

Seznam doporučené literatury:

- [1] Khun, Josef, et al. "Various DC-driven point-to-plain discharges as non-thermal plasma sources and their bactericidal effects." *Plasma Sources Science and Technology* 27.6 (2018): 065002.
- [2] Harikrishna, Sadhula, et al. "Cold plasma as an emerging nonthermal technology for food processing: A comprehensive review." *Journal of Agriculture and Food Research* (2023): 100747.
- [3] Moreau, M., N. Orange, and M. G. J. Feuilleloy. "Non-thermal plasma technologies: new tools for bio-decontamination." *Biotechnology advances* 26.6 (2008): 610-617.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

doc. Ing. Vladimír Scholtz, Ph.D. VŠCHT Praha, Fakulta chemicko-inženýrská, Ústav fyziky a měřicí techniky


Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:


RNDr. David Břeň, Ph.D. katedra fyziky FJFI


Datum zadání diplomové práce: **31.10.2023**

Termín odevzdání diplomové práce: **10.05.2024**

Platnost zadání diplomové práce: **31.10.2025**


doc. Ing. Vladimír Scholtz, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce



podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


doc. Ing. Václav Čuba, Ph.D.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomantka bere na vědomí, že je povinna vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

15. 1. 2024
Datum převzetí zadání


Podpis studentky



PROHLÁŠENÍ

Já, níže podepsaný(á)

Jméno a příjmení studenta: Laura Thonová

Osobní číslo: 486378

Studijní program: Fyzika plazmatu a termojaderné fúze

Studijní obor:

Specializace:

prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem:

Diagnostika korónového výboje point-to-ring a jeho mikrobicidní účinky

vypracoval(a) samostatně a uvedl(a) veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Praze dne 10. května 2024

.....
podpis

Poděkování:

Chtěla bych zde poděkovat především svému kolegovi Ing. Josefu Khunovi, Ph.D. za vstřícnou spolupráci a ochotu ke společné diskuzi během teoretické přípravy i experimentálního měření této práce. Dále bych ráda poděkovala svému školiteli doc. Ing. Vladimíru Scholtzovi, Ph.D. za pečlivost, ochotu a odborné i lidské zázemí při vedení mého výzkumného úkolu. Chtěla bych zde také vyzdvihnout Ing. Jana Hrudku a jím vytvořenou umělou inteligenci na serveru Aurora, která byla využita k analýze části výsledků. V neposlední řadě bych pak ráda poděkovala své rodině za velkou podporu a trpělivost, kterou mi během psaní této práce poskytli.

Název práce:

Diagnostika korónového výboje typu point-to-ring a jeho mikrobicidní účinky

Autor: Bc. Laura Thonová

Obor: Fyzika plazmatu a termojaderné fúze

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: doc. Ing. Vladimír Scholtz, Ph.D., Ústav fyziky a měřicí techniky, Fakulta chemicko-inženýrská, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Abstrakt: Korónový výboj jako jeden ze zdrojů netermálního plazmatu podléhá již několik desítek let podrobnému výzkumu včetně studia jeho potenciálních mikrobicidních účinků. V dosavadních výzkumech byla dáována přednost zejména elektrodovým konfiguracím korónového výboje hrot proti rovině (ang. point-to-plane) a hrot proti hrotu (ang. point-to-point). Tato práce se zabývá diagnostikou a měřením mikrobicidních účinků korónového výboje v méně prostudované elektrodové konfiguraci hrot proti prstenci (ang. point-to-ring), čímž přímo navazuje na výsledky mého předešlého měření v rámci Výzkumného úkolu [1]. Korónový výboj je zkoumán z hlediska jeho V-A charakteristiky, časového vývoje proudu ve výboji, emisních spekter ve vlhké atmosféře a baktericidních účinků. Získaná data z experimentálních měření jsou diskutována z hlediska korelace naměřených fyzikálních, chemických a mikrobicidních vlastností zkoumaného výboje.

Klíčová slova: netermální plazma, korónový výboj, point-to-ring, V-A charakteristika, Trichelovy pulzy, hydroxylový radikál

Title:

Diagnostics of Point-to-Ring Corona Discharge and its Microbicidal Properties

Author: Bc. Laura Thonová

Abstract: Corona discharge as one of the sources of non-thermal plasma has been subject to detailed research for several decades, including the study of its potential microbicidal effects. In the previous research studies, priority was given especially to point-to-plane and point-to-point corona discharge electrode configurations. This thesis deals with the diagnostics and measurement of the microbicidal effects of the corona discharge in the less studied point-to-ring electrode configuration, which directly follows the results of my previous measurement within the Výzkumný úkol [1]. The corona discharge is investigated in terms of its V-A characteristic, time evolution of the current inside the discharge, emission spectra in a humid atmosphere and bactericidal effects. The obtained data from the experimental measurements are discussed in terms of the correlation of the measured physical, chemical and microbicidal properties of the investigated discharge.

Key words: non-thermal plasma, corona discharge, point-to-ring, V-A characteristic, Trichel pulses, hydroxyl radical

Obsah

Úvod	9
1 Teoretická část	11
1.1 Netermální plazma	11
1.1.1 Generace a stavba NTP	12
1.1.2 Zdroje netermálního plazmatu	13
1.2 Korónový výboj	16
1.2.1 Mechanismy vzniku samostatného korónového výboje	17
1.2.2 Režimy korónového výboje	19
1.3 Mikrobicidní účinky netermálního plazmatu	22
1.3.1 Produkty korónového výboje ve vzduchu za atmosferického tlaku	24
1.3.2 Interakce netermálního plazmatu ve vzduchu s bakteriálními buňkami	26
1.4 Měření emisních spekter	28
1.5 Použitý modelový mikroorganismus	28
2 Experimentální část	30
2.1 Experimentální aparatura	30
2.2 Diagnostické metody	31
2.2.1 Měření V-A charakteristiky výboje	31
2.2.2 Měření časového vývoje proudu ve výboji	32
2.2.3 Měření emisního spektra výboje ve vlhké atmosféře	32
2.3 Měření mikrobicidních účinků výboje	33
3 Výsledky měření	35
3.1 Výsledky měření	35
3.1.1 Diagnostika výboje	35
3.1.2 Mikrobicidní účinky výboje	45

4	Diskuze	50
4.1	Diagnostika výboje	50
4.2	Mikrobicidní účinky výboje	53
	Závěr	57

Úvod

S rostoucím počtem výzkumů zabývajících se zkoumáním mikrobicidních účinků netermálního plazmatu, tj. NTP, a jejich uplatnění v oblasti ošetřování potravin, čištění vody, dekontaminace povrchů a medicínských aplikacích [2, 3], roste i poptávka po podrobných popisech parametrů a fyzikálních a chemických vlastností jednotlivých zdrojů tohoto typu plazmatu. Přičemž je kladen důraz na vývoj především levných, jednoduchých a spolehlivých generátorů.

V současné době patří mezi nejrozšířenější a nejvíce studované zdroje netermálního plazmatu dielektrický bariérový výboj, tj. DBD, a korónový výboj [4].

Z hlediska korónového výboje jsou dosud v souvislosti s uplatněním jeho mikrobicidních vlastností uvažovány a zkoumány tři hlavní elektrodové konfigurace: hrot proti rovině (ang. point-to-plane), hrot proti hrotu (ang. point-to-point) a hrot proti prstenci (ang. point-to-ring). Právě poslední zmíněná konfigurace patří mezi dosud nejméně prostudované a popsané.

Naše laboratoř se již delší dobu zabývá zkoumáním elektrických a plazmo-chemických vlastností korónového výboje v různých elektrodových konfiguracích stejně jako jeho mikrobicidními účinky a jejich uplatněním na poli medicínských aplikací [6, 5]. Avšak dosud nebyly provedeny komplexnější experimenty dávající do souvislosti výsledky diagnostiky korónového výboje hrot proti prstenci a jeho mikrobicidní účinky.

Cílem této práce bylo proto navázat na výsledky naměřené v rámci mého Výzkumného úkolu [1] a provést podrobnější diagnostiku korónového výboje v konfiguraci point-to-ring s důrazem na zkoumání jeho elektrických a chemických vlastností a naměření jeho mikrobicidních účinků, za účelem hledání korelací jak mezi jednotlivými provedenými diagnostikami tak i mezi fyzikálními, chemickými a mikrobicidními vlastnostmi výboje.

V teoretické části této práce je stručně představena problematika netermálního plazmatu s důrazem na popis vlastností, režimů a produktů korónového výboje a udán přehled dosavadních poznatků z oblasti mikrobicidních účinků NTP.

Experimentální část práce se zabývá popisem zvolených diagnostických metod: měření V-A charakteristik, měření časového vývoje proudu ve výboji a měření emisních spekter výboje; a metody měření mikrobicidních účinků zvolené konfigurace korónového výboje.

Výsledky experimentálního zkoumání jsou zde diskutovány jak z hlediska jejich významu pro popis fyzikálních, chemických a mikrobicidních vlastností zkoumaného typu korónového výboje, tak z hlediska jejich možných souvislostí, které by mohly poskytnout základ pro optimalizaci přístrojů na jeho bázi.

Kapitola 1

Teoretická část

1.1 Netermální plazma

Plazma, tj. čtvrté skupenství hmoty, je definováno jako kvazineutrální soubor nabitých a neutrálních částic, který vykazuje dominantně kolektivní chování [7]. Název plazma použil poprvé v roce 1928 americký chemik a fyzik Irving Langmuir (1881–1957), neboť mu tento soubor částic silně připomínal krevní plazmu [8].

Plazma lze na základě jeho makroskopické teploty dělit na plazma vysokoteplotní a nízkoteplotní, které je dále členěno na plazma termální a netermální, viz tabulka na obr. 1.1.

	Vysokoteplotní plazma (ang. high-temperature plasma, tj. HTP)	Nízkoteplotní plazma (ang. low-temperature plasma, tj. LTP)	
		Termální plazma (ang. thermal plasma, tj. TP)	Netermální plazma (ang. non-thermal plasma, tj. NTP)
termodynamická rovnováha	ano	lokální (ang. local-thermodynamic equilibrium, tj. LTE)	ne
teplota	$T_e \approx T_i \approx T_p = 10^6 - 10^8 \text{ K}$	$T_e \approx T_i \approx T_p \leq 2 \cdot 10^4 \text{ K}$	$T_e \gg T_i \approx T_p = 300 - 10^3 \text{ K}$
příklady	fúzní plazma	obloukový výboj, plazmatická pochoděň...	Dielektrický bariérový výboj, korónový výboj, plazmová tryska...
využití	fúzní elektrárny	plazmatické zpracování materiálů, ošetřování odpadu plazmatem...	medicínské účely, dezinfekce povrchů, plazmochemie

Obrázek 1.1: Tabulka klasifikace plazmatu: elektronová teplota T_e , iontová teplota T_i , makroskopická teplota plazmatu T_p , [1].

Netermální plazma (ang. non-thermal plasma, tj. NTP), někdy označované jako nerovnovážné plazma, nedosahuje na rozdíl od ostatních typů plazmatu termodynamické rovnováhy, tj. tepelné rovnováhy všech jeho složek. Většina elektrické energie, která je do plazmatu dodávána, se předává elektronové složce plazmatu, což vede ke vzniku vysokoenergetických elektronů o řádově vyšší energii než zbývající složky plazmatu. Ionům a molekulám v plazmatu je pak energie dodávána až sekundárně prostřednictvím srážek.

žek s vysokoenergetickými elektrony, což má za následek několikařádrový rozdíl teplot (energií) mezi elektronovou, iontovou a neutrální složkou plazmatu. Z makroskopického hlediska však interaguje netermální plazma se svým okolím především prostřednictvím iontů a tak je makroskopická teplota plazmatu (T_p) srovnatelná s teplotou iontů (T_i) a odpovídá přibližně teplotě 300 – 1000 K [9].

Zejména nízká teplota netermálního plazmatu umožňuje jeho široké použití při ošetřování termosenzitivních materiálů jako je např. biologická tkáň nebo různé druhy polymerů [10]. V současné době je tak netermální plazma předmětem nejen základního výzkumu, ale také aplikovaných studií v různých sférách průmyslu jako je zemědělství, potravinářský průmysl, ošetřování a desinfekce povrchů, čištění odpadních vod a v neposlední řadě medicínské aplikace.

1.1.1 Generace a stavba NTP

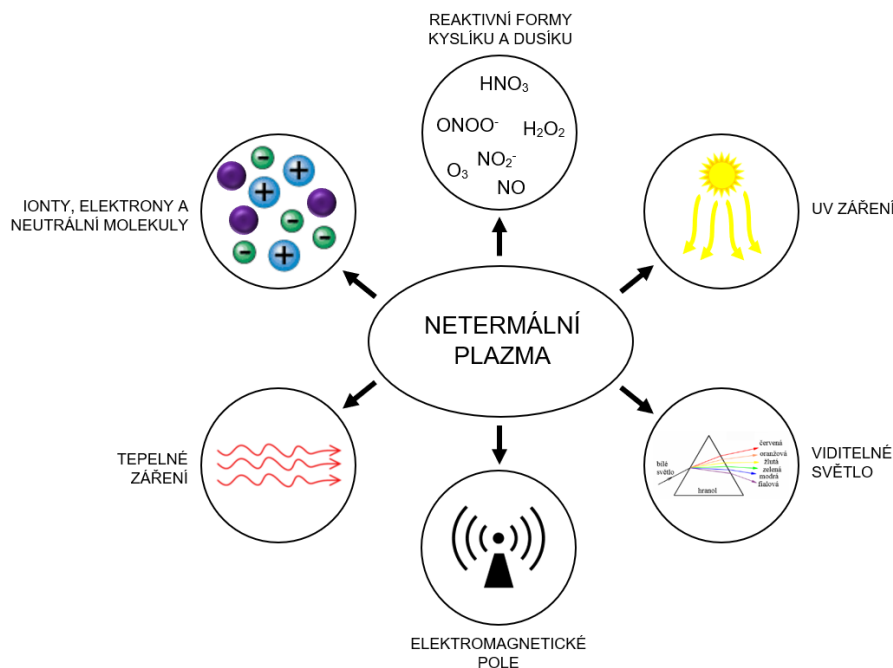
Vznik a podmínky samostatného udržení netermálního plazmatu popsal v první polovině 20. století irský-britský fyzik J.S. Townsend jako hoření samostatného výboje v plynu [9]. Townsendova teorie elektronových lavin popisuje vznik netermálního plazmatu jako následek elektrického průrazu plynu způsobeného tvorbou elektronových lavin mezi dvěma a více elektrodami s opačnou polaritou. Na základě této teorie Townsend následně zformuloval podmínku samostatného hoření výboje v plynu, tj. podmínku vzniku NTP:

$$n_0(e^{\alpha d} - 1)\gamma \geq n_0 \Rightarrow (e^{\alpha d} - 1)\gamma \geq 1, \quad (1.1)$$

kde n_0 představuje počáteční množství volných elektronů ve výbojové oblasti a d je vzdálenost mezi elektrodami. Koeficienty α , resp. γ reprezentují 1., resp. 2. Townsendův koeficient charakterizující tvorbu primárních, resp. sekundárních elektronových lavin ve výbojové oblasti. Podrobnější odvození této podmínky je k nahlédnutí v mém Výzkumné úkolu [1].

Z hlediska stavby lze netermální plazma rozdělit do dvou hlavních částí: samotný plazmatický výboj hořící přímo ve výbojové oblasti (prostor mezi elektrodami vyplněný pracovním plynem) a dopadový kužel reaktivních částic (ang. plasma afterglow) šířící se mimo výbojovou oblast [10]. V samotném plazmatickém výboji je kromě neutrálních atomů a molekul generováno velké množství reaktivních částic jako jsou volné elektrony, kladné ionty (v případě elektronegativního plynu i ionty záporné), volné radikály, excitované částice a metastabilní prvky v závislosti na druhu pracovního plynu. V plasma afterglow se pak již vzniklé reaktivní a neutrální částice pracovního plynu mísí s částicemi plynu pracovního prostředí za vzniku nových atomů a molekul, avšak s mnohem menší četností než v případě samotného plazmatického výboje.

Kromě různých typů částic reaguje netermální plazma se svým okolím také prostřednictvím mnoha typů záření, především UV záření, tepelným zářením, zářením ve viditelném spektru a generovaným elektromagnetickým polem. Na obr. 1.2 je vidět schématický souhrn všech zmíněných složek netermálního plazmatu generovaného ve vzduchu.



Obrázek 1.2: Složky netermálního plazmatu generovaného ve vzduchu, [1].

1.1.2 Zdroje netermálního plazmatu

„V současné době existuje mnoho různých typů zdrojů netermálního plazmatu lišících se na základě použitého elektrického výboje, pracovního plynu, tlaku, elektrodové konfigurace, oboru uplatnění apod. Je proto možné rozlišovat velké množství různých druhů zdrojů NTP právě na základě výše zmíněných parametrů.“ [1]

Z hlediska konstrukce výbojové oblasti a tedy i uspořádání samotného výboje lze nejobecněji zdroje NTP rozdělit do dvou základních skupin na zdroje přímé a nepřímé. Z hlediska způsobu uplatnění těchto zdrojů lze poté hovořit o zdrojích určených pro kontaktní nebo bezkontaktní ošetření [11].

U přímých zdrojů NTP je jedna z elektrod, mezi kterými je výboj generován, tvořena přímo ošetřovanou oblastí. Plazmatický výboj je tedy v přímém kontaktu s ošetřovanou oblastí a proto jsou přímé zdroje plazmatu určeny dominantně ke kontaktnímu způsobu ošetření.

V případě nepřímých zdrojů netermálního plazmatu je plazma generováno mezi dvěma a více elektrodami, z nichž žádná není zastoupena ošetřovanou oblastí. Takovéto zdroje NTP lze použít jak pro kontaktní způsob ošetření, kdy je ošetřovaná oblast umístěna přímo do plazmatického výboje, tak pro bezkontaktní ošetření, kdy ošetřovaná oblast přichází do kontaktu pouze s plazma afterglow nikoliv přímo s plazmatickým výbojem.

Volba pracovního plynu, ve kterém je netermální plazma generováno, je vždy silně závislá na účelu použití daného zdroje NTP. V případě zkoumání mikrobicidních účinků je dominantně jako pracovní plyn používán kyslík, dusík, kombinace těchto dvou plynů v různém poměru, vzduch, helium, argon atd.,

podrobněji viz. Kapitola 1.3 Mikrobicidní účinky netermálního plazmatu.

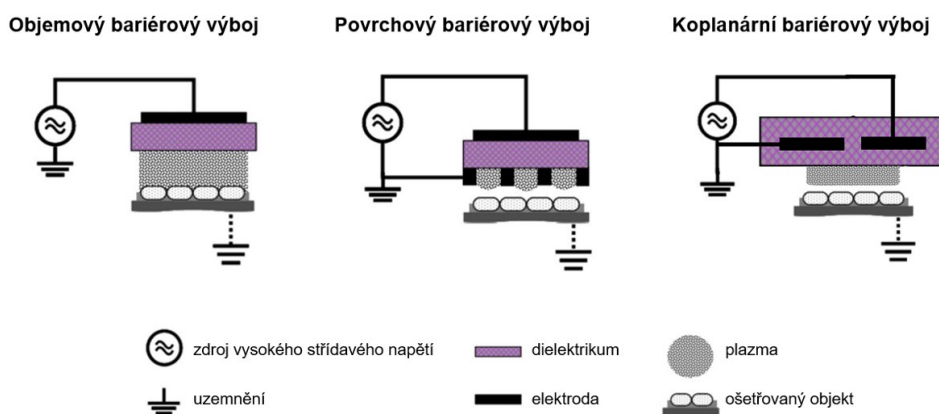
Z hlediska tlaku pracovního plynu jsou v současné době nepoužívanější (a nejkoumanější) zdroje NTP pracující za atmosferického tlaku. Tyto zdroje jsou upřednostňovány zejména pro vyšší hustotu reaktivních částic v plazmatu a nižší časovou i ekonomickou náročnost provozu [4]. Mezi nejrozšířenější zdroje tohoto typu patří: dielektrický bariérový výboj, plazmatická tryska operující za atmosferického tlaku (ang. Atmospheric Preassure Plasma Jet, tj. APPJ), korónový výboj, plazmatická jehla, mikrodutinový katodový výboj, klouzavý obloukový výboj a atmosferický uniformní doutnavý výboj [12].

Tato práce je zaměřena na diagnostiku a zkoumání mikrobicidních účinků korónového výboje, zdroje NTP, který je dosud komerčně velmi málo rozšířen i přes svůj velký potenciál v oblasti hubení mikroorganismů. Proto bude podrobnějšímu popisu tohoto zdroje NTP věnována celá následující kapitola. Nyní budou ve zkratce popsány dva zdroje netermálního plazmatu: dielektrický bariérový výboj a plazmatická tryska operující za atmosferického tlaku, které v současnosti patří mezi nejrozšířenější zdroje NTP v oblasti hubení mikroorganismů [3].

Dielektrický bariérový výboj

Dielektrický bariérový výboj (ang. Dielectric Barrier Discharge, tj. DBD) je zdroj netermálního plazmatu využívající ke generaci výboje zpravidla střídavý zdroj napětí a soustavu elektrod, z nichž je alespoň jedna pokryta dielektrickou vrstvou. Tato vrstva, tj. bariéra, zabraňuje přílišnému nárůstu proudu ve výboji a tvorbě nežádoucích jisker, čímž umožňuje stabilnější generování plazmatu [13].

Na obr. 1.3 jsou schématicky zobrazeny tři základní elektrodové konfigurace používané ke generaci dielektrického bariérového výboje: objemový bariérový výboj, povrchový bariérový výboj a koplánární bariérový výboj.



Obrázek 1.3: Schématické zobrazení různých konfigurací dielektrického bariérového výboje, převzato z [1].

V případě objemového bariérové výboje je plazma generováno mezi dvěma od sebe vzdálenými elektrodami, kdy jedna z nich je pokryta dielektrikem. Elektroda bez dielektrika může být zastoupena samotnou ošetřovanou oblastí, tato konfigurace je označována jako konfigurace plovoucí elektrody a patří mezi přímé zdroje NTP. Povrchový bariérový výboj je naproti tomu generován na povrchu dielektrika umístěného mezi dvěma elektrodami a jedná se tak o nepřímý zdroj NTP. Koplanární bariérový výboj je charakterizován tím, že elektrody (2 a více) generující NTP jsou umístěny přímo do dielektrika a výboj je generován na jeho povrchu. Jedná se tedy opět o nepřímý zdroj netermálního plazmatu.

V současné době je dielektrický bariérový výboj jakožto zdroj NTP zkoumán a využíván hojně v souvislosti s dekontaminací povrchů a potravin nebo čištěním vody [14, 2, 3].

Plazmatická tryska

Ačkoliv je zde plazmatická tryska (ang. Plasma Jet) uváděna spolu s dielektrickým bariérovým výbojem jako zdroj NTP, nejedná se o zdroj netermálního plazmatu v pravém slova smyslu. Plazmatická tryska je souhrnný název pro všechny přístroje používající netermální plazma jako zdroj aktivních částic, kdy samotné plazma je k ošetřované oblasti transportováno pomocí vstříkovaní pracovního plynu skrz výbojovou oblast [15]. Jedná se tedy podobně jako v případě povrchového DBD o přístroj na bázi nepřímého zdroje NTP.

Velmi obecná definice plazmatických trysek umožňuje mnohem větší variabilitu ve vytváření jednotlivých přístrojů než je tomu v případě DBD. Při konstrukci a dělení jednotlivých plazmatických trysek jsou tak brány v potaz čtyři hlavní parametry: zdroj napětí, druh výboje generující NTP, elektrodová konfigurace a druh pracovního plynu.

Na základě volby zdroje napětí jsou v současné době rozlišovány čtyři druhy plazmatických trysek: trysky se zdrojem střídavého proudu, stejnosměrného proudu, trysky s mikrovlnným zdrojem a trysky s vysokofrekvenčním zdrojem.

Velmi dobrý souhrn a přehledné dělení současných typů plazmatických trysek na základě volby zdroje NTP představuje práce Lu a spol. (2012) [16], ve které autoři rozlišují čtyři nejpoužívanější zdroje NTP pro plazmatické trysky: více-elektrodové bez dielektrika, DBD, DBD-podobné a jedno-elektrodové zdroje. Práce Winter a spol. (2015) [15] pak poskytuje podrobný výčet různých druhů plazmatických trysek na základě použité elektrodové konfigurace.

Především na základě jejich široké variability a možnosti značného přizpůsobení daným konkrétním aplikacím se plazmatické trysky za posledních deset let staly komerčně nejrozšířenějším zdrojem NTP zejména při úpravě a ošetřování povrchů a v medicínských aplikacích [11].

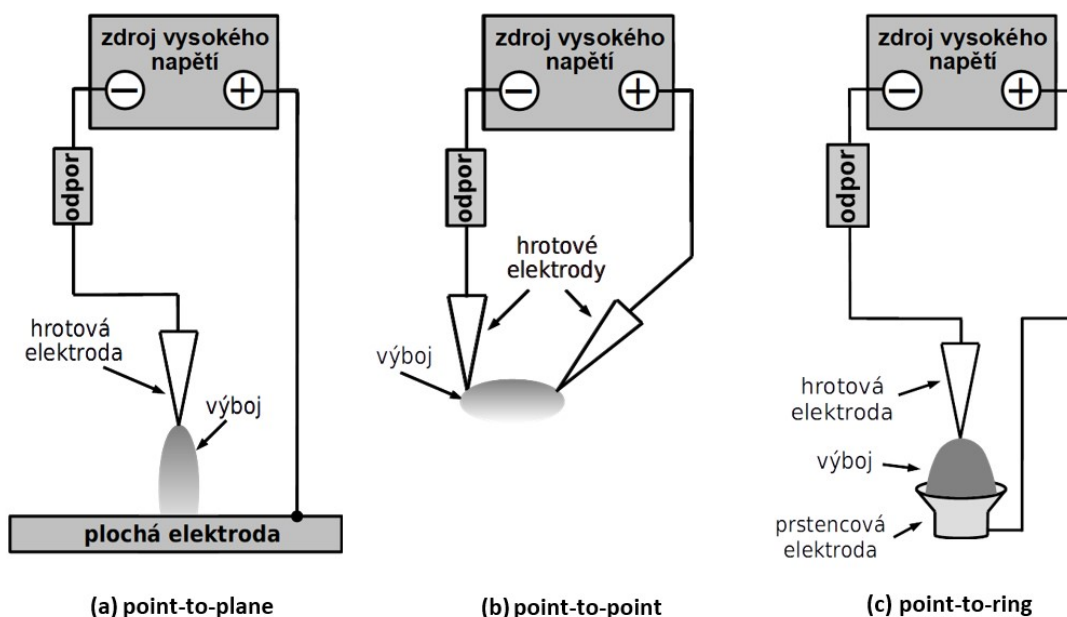
1.2 Korónový výboj

Jak již bylo naznačeno v předchozí kapitole, korónový výboj, i přes svůj velký potenciál v oblasti hubení mikroorganismů, patří mezi dosud komerčně méně rozšířené zdroje NTP. I z tohoto důvodu je tato diplomová práce zaměřena právě na diagnostiku a měření mikrobicidních účinků jedné konkrétní konfigurace korónového výboje ve vzduchu za atmosferického tlaku.

Korónový výboj je typ zdroje NTP, který je generován za přítomnosti nehomogenního elektrického pole mezi dvěma elektrodami, z nichž musí mít alespoň jedna malý poloměr křivosti. Tato elektroda je nazývána korónující, hrotovou, popř. ostrou elektrodou. Elektronová hustota výboje se pohybuje v rozmezí $10^{18} - 10^{19} \text{ m}^{-3}$ a teplota elektronů dosahuje řádově jednotek eV [17].

Název korónový výboj získal tento typ výboje na základě charakteristického tvaru svítivé části výboje hořící kolem hrotové elektrody, který nápadně připomíná korunu (lat. corona) [18]. V přírodě je možné korónový výboj pozorovat během silných bouřek ve formě Eliášova ohně, který hoří na špičkách kostelních věží, stěžních lodí, drátech vysokého napětí apod [19].

Na základě počtu korónujících elektrod je korónový výboj dělen na výboje unipolární s jednou korónující elektrodou a bipolární se dvěma korónujícími elektrodami [1]. V případě unipolárního výboje je dále podle polarity hrotové elektrody rozlišován kladný a záporný korónový výboj. Co se týče typu elektrodové konfigurace, bývá unipolární výboj generován nejčastěji mezi hrotovou a plochou elektrodou (ang. point-to-plane), jak je vidět na obr. 1.4 vlevo. V případě bipolárního výboje patří k nejrozšířenějším konfiguracím hrot proti hrotu (ang. point-to-point) a hrot proti prstenci (ang. point-to-ring), viz obr. 1.4 uprostřed a vpravo.



Obrázek 1.4: Schématické zobrazení elektrodových konfigurací generujících korónový výboj, [1].

V současné době jsou přístroje založené na bázi korónového výboje nejen studovány ale i využívány v celé řadě průmyslových [9] i neprůmyslových [20] odvětvích jako je tiskařství (xerografie), energetika, chemický průmysl (generátory ozónu, úprava povrchových vlastností materiálů), metalurgie, ochrana životního prostředí (dekontaminace vody) a v neposlední řadě medicínské aplikace.

1.2.1 Mechanismy vzniku samostatného korónového výboje

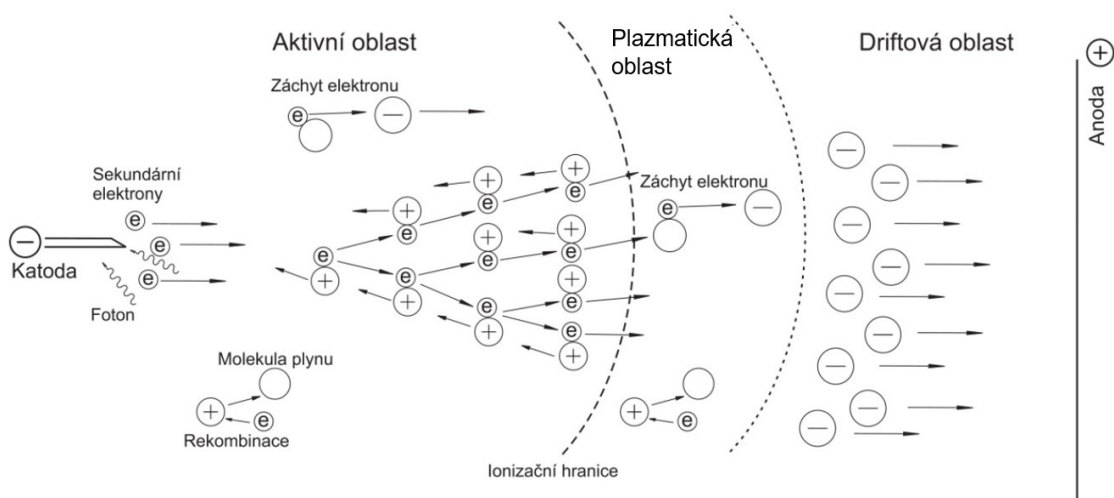
Unipolární výboj

Unipolární korónový výboj je, jak již bylo řečeno, typ korónového výboje, který je (nejčastěji) generován mezi jednou hrotovou a jednou plošnou elektrodou.

Mechanismus vzniku samostatného unipolárního korónového výboje je obecně založen na vytvoření tzv. aktivní oblasti (oblast s velkým gradientem potenciálu) v bezprostřední blízkosti hrotové elektrody pomocí přivedení vysokého napětí jak na hrotovou tak na plošnou elektrodu. V této oblasti jsou následně urychlovány primární a sekundární elektrony, což vede k tvorbě elektronových lavin a následnému lokálnímu průrazu plynu, tj. zapálení samostatného korónového výboje [17].

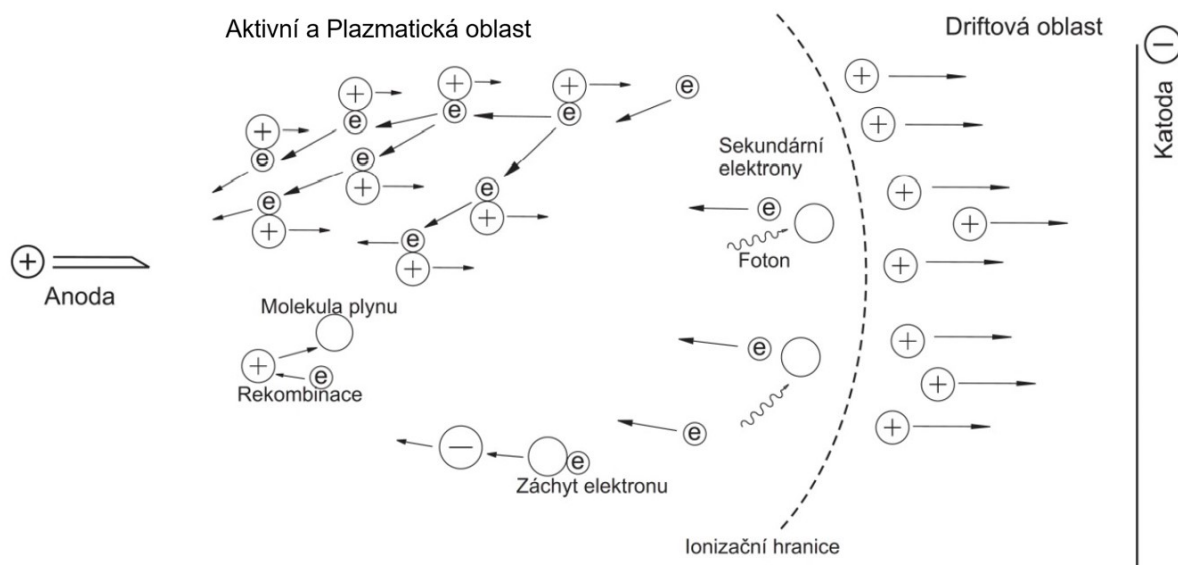
Podrobnosti jednotlivých kroků vedoucích k zapálení samostatného unipolárního výboje závisí na polaritě korónující elektrody.

V případě záporného korónového výboje lze proces zapálení ztotožnit s procesem zapálení Townsendova výboje. Po urychlení elektronů v aktivní oblasti, začínají elektrony v důsledku srážkové ionizace ztrácet svou energii a může tak dojít k jejich záhytu molekulami elektronegativního plynu za vzniku záporných iontů. Vzniknuvší záporné ionty a elektrony s nižší energií jsou následně pomocí driftu unášeny směrem ke kladné elektrodě. Výbojovou oblast lze tak pomyslně rozdělit na tři části: aktivní oblast, plazmatickou oblast (oblast záhytu elektronů) a driftovou oblast, viz obr. 1.5.



Obrázek 1.5: Mechanismus vzniku záporného korónového výboje, převzato z [1].

V případě kladného korónového výboje jsou elektrony v aktivní oblasti urychlovány zpět ke kladné korónující elektrodě zatímco kladné ionty coby produkty srážkové ionizace jsou urychlovány k záporné plošné elektrodě. Ve větší vzdálenosti od korónující elektrody dochází ke značnému poklesu intenzity elektrického pole a ionty jsou dále k plošné elektrodě unášeny driftem [21]. Výbojovou oblast kladné koróny lze tak pomyslně rozdělit na dvě části, neboť aktivní a plazmatická oblast splývají, viz obr. 1.6.



Obrázek 1.6: Mechanismus vzniku kladného korónového výboje, převzato z [1].

Záporný korónový výboj je tvořen charakteristickým kuželem částic směřujícím od katody k anodě, jak je vidět na obr. 1.7a, a nosiči proudu jsou záporné ionty a elektrony. Kladný korónový výboj viz obr. 1.7b je naproti tomu tvořen úzkým paprskem částic směřujících od anody ke katodě, přičemž proud je nesen výhradně kladnými ionty.



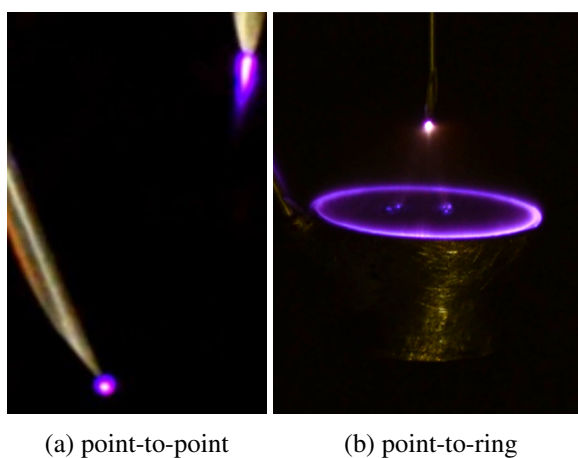
(a) záporný korónový výboj (b) kladný korónový výboj

Obrázek 1.7: Fotografie korónového výboje hořícího ve vzduchu za atmosferického tlaku, převzato z [17].

Bipolární výboj

Z kvalitativního hlediska se procesy probíhající v bipolárních výbojích neliší od procesů ve výbojích unipolárních a mechanismus vzniku bipolárního korónového výboje lze tak popsat jako kombinaci vzniku kladného a záporného korónového výboje [22].

Bipolární korónový výboj je generován mezi dvěma korónujícími elektrodami s opačnou polaritou. Jak je vidět na obr. 1.8, při generaci bipolárního výboje vznikají dvě aktivní oblasti kolem obou korónujících elektrod, přičemž dominantní vliv na charakteristiku výboje má polarita výše umístěné elektrody. Proud je ve výboji nesen jak kladnými, tak zápornými ionty a elektrony [23].



Obrázek 1.8: Fotografie bipolárního korónového výboje hořícího ve vzduchu za atmosferického tlaku v různých elektrodových konfiguracích, převzato z [17].

1.2.2 Režimy korónového výboje

V závislosti na polaritě korónujících elektrod a velikosti proudu ve výboji lze korónový výboj pozorovat v mnoha různých režimech, které jsou závislé především na elektrodové konfiguraci a velikosti napětí na elektrodách. V minulosti byly poměrně rozsáhle studovány režimy unipolárních korónových výbojů a jejich podrobné popisy lze najít např. v pracích [24] a [25]. Naproti tomu režimům bipolárních korónových výbojů nebyla doposud věnována tak velká pozornost.

Tato práce se zabývá zkoumáním bipolárního korónového výboje za atmosferického tlaku. Na základě elektrodového uspořádání lze do určité míry připodobňovat režimy bipolárních korónových výbojů ke kombinaci režimů výbojů unipolárních, obdobně jako v případě jejich mechanismů vzniku. Proto i v rámci této práce budou popisovány režimy unipolárních výbojů, jejichž kombinace může naznačit jakými režimy prochází samotný bipolární výboj. Důraz bude kladen především na záporný korónový výboj, neboť vzhledem k vybrané elektrodové konfiguraci jsou jeho vlastnosti v bipolárním výboji, který zkoumá experimentální část této práce, dominantnější.

1.2.2.1 Záporný korónový výboj

Mezi mnoha pracemi zabývajícími se režimy záporného korónového výboje vyniká práce Kozhevnikova a spol. (2023) [26]. Autoři zde usilují o popis režimů korónového výboje jak pomocí teoretických simulací založených na předchozích výzkumech, tak na základě vlastních experimentálních pozorování a to vše se snaží porovnávat se závěry předchozích studií.

Kozhevnikov a spol. ve své práci člení vývoj záporného korónového výboje v závislosti na velikosti proudu ve výboji do čtyř hlavních režimů: temný režim, Trichelovy pulzy, přechodový režim a režim doutnavé koróny. Toto dělení režimů záporného korónového výboje bude použito i pro účely této práce.

Temný režim

Za temný režim, tj. režim opožděného průrazu, je označována počáteční fáze vývoje korónového výboje. V této fázi ještě není možné pouhým okem pozorovat emisi záření z výboje v oblasti záporné elektrody, odtud pochází i název režimu.

Během temného režimu dochází k exponenciálnímu nárůstu elektronové hustoty v blízkosti katody, čímž vzniká silný prostorový náboj, který nakonec začne deformovat vzniknuvší elektrické pole, tj. vyvolá pozitivní zpětnou vazbu. Deformace elektrického pole vede k lokálnímu nárůstu hustoty plazmatu, což má za následek ostrý nárůst proudu, projevující se jako první proudový pulz. Tento pulz indikuje konec režimu a přechod k tzv. režimu Trichelových pulzů.

Trichelovy pulzy

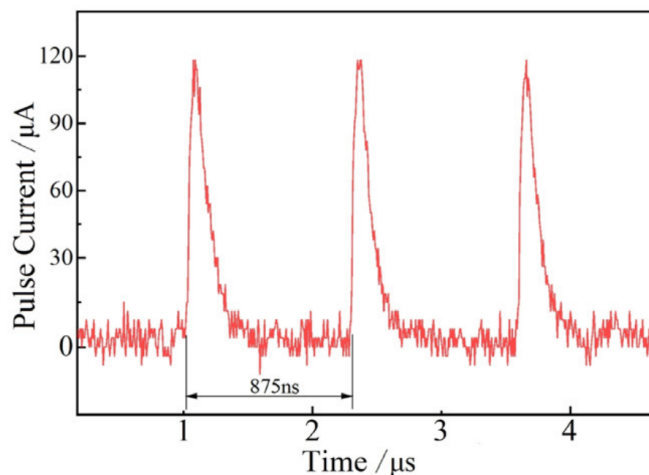
S rostoucím proudem ve výboji přechází záporný korónový výboj do pulzního režimu, který byl nazván po svém objeviteli režimem Trichelových pulzů. Tento režim je již pozorovatelný pouhým okem, svítivá oblast okolo hrotové elektrody se může zdát (alespoň v počátečních stádiích režimu) pulzující.

Trichelovy pulzy vznikají v důsledku generace elektronových lavin v záporném korónovém výboji při nízkých prouděch [17]. Díky elektronegativitě plynu dochází k tzv. udušení šíření elektronových lavin mimo ionizační oblast, kde jsou elektrony dominantně zachytávány elektronegativními molekulami. Takto vzniklé oblasti záporného náboje mají za následek dočasné snížení intenzity elektrického pole mezi elektrodami, až pod hodnotu potřebnou pro generaci dalších lavin. Tento efekt je ovšem velmi rychle kompenzován kladným prostorovým nábojem, který je generován kladnými produkty ionizačních srážek. Kladný prostorový náboj tak kompenzuje záporný prostorový náboj a intenzita elektrického pole začíná opět růst, až nad hranici potřebnou pro tvorbu dalších elektronových lavin.

Celý proces se periodicky opakuje. S rostoucím napětím na elektrodách roste frekvence Trichelových pulzů a zároveň klesá jejich amplituda až postupně úplně vymizí.

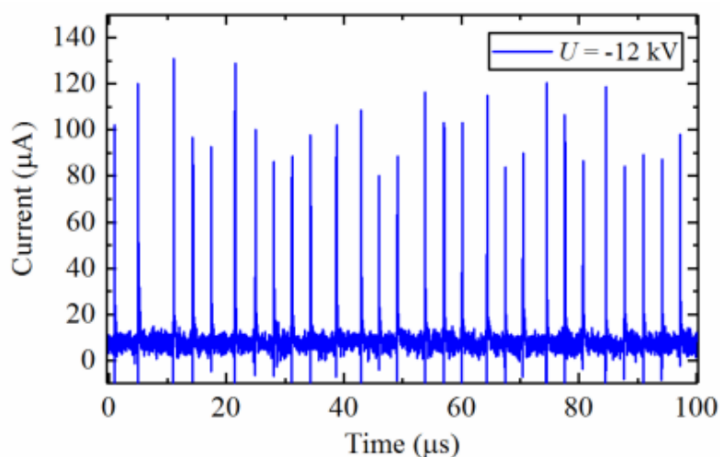
Parametry Trichelových pulzů (frekvence, doba trvání, amplituda) jsou silně závislé na velikosti proudu ve výboji, elektrodové konfiguraci a velikosti mezi-elektrodové vzdálenosti.

Sun a spol. (2023) [27] se ve své práci zabývali zkoumáním Trichelových pulzů záporného korónového výboje v konfiguraci needle-plate s mezi-elektrodovou vzdáleností $d = 0,1$ mm. Výsledné takto naměřené Trichelovy pulzy jsou vidět na obr. 1.9. Amplituda jednotlivých pulzů byla $I_0 = 119 \mu\text{A}$, tedy řádově vyšší než střední hodnota proudu ve výboji, a perioda byla stanovena na $T = 875$ ns, tzn. $f = 1,1$ MHz.



Obrázek 1.9: Trichelovy pulzy: $d = 0,1$ mm, $I = 1 \mu\text{A}$, $U = 690$ V, [27].

Naproti tomu Chen a spol. (2018) [28] ve své práci zkoumali Trichelovy pulzy záporného korónového výboje v konfiguraci needle-cylinder s poloměrem cylindru $r = 17$ mm a mezi-elektrodovou vzdáleností $d = 20$ mm. Jimi naměřené Trichelovy pulzy jsou vidět na obr. 1.10. Amplituda jednotlivých pulzů se pohybovala v rozmezí $I_0 = 70 - 110 \mu\text{A}$, tedy opět vyšší než střední hodnota proudu ve výboji, a perioda byla stanovena na $T \sim 3,5 \mu\text{s}$, tzn. $f \sim 0,3$ MHz.



Obrázek 1.10: Trichelovy pulzy: $d = 20$ mm, $I = 10 \mu\text{A}$, $U = 12$ kV, [28].

Přechodový režim

Přechodový režim začíná po vymizení posledních Trichelových pulzů a vyznačuje se monotónním nárůstem proudu ve výboji až do doby než dojde k přechodu do vysoko-proudového módu, tj. režimu doutnavé koróny.

Režim doutnavé koróny

Režim doutnavé koróny je vysoko-proudovým stacionárním režimem, který se svou fyzikální charakteristikou velmi podobá klasickému doutnavému výboji [25]. Je proto i velmi dobře identifikovatelný pouhým okem, neboť se vyznačuje typickou kónickou světelnou oblastí směřující od korónující elektrody k anodě, jak je možno vidět na obr. 1.7a.

Stacionární režim je dosažen, pokud frekvence tvorby lokálních „mračen“ záporného prostorového náboje je natolik vysoká, že dochází k jejich překryvu a kladný prostorový náboj již nestíhá tento efekt kompenzovat. V důsledku je tak mezi-elektrodový prostor zaplněn dominantně zápornými ionty [17].

Jedná se o předposlední stádium záporného korónového výboje a jsou pro něj typické vysoké hodnoty napětí na elektrodách. Dojde-li k dalšímu zvýšení proudu ve výboji přechází záporný korónový výboj do jiskry.

1.2.2.2 Kladný korónový výboj

Ačkoliv zde nebudou podrobněji popisovány, je důležité zmínit, že kladný korónový výboj prochází odlišnými režimy, než jaké zde byly popsány v případě záporného korónového výboje. Obecně lze říci, že kladný korónový výboj prochází třemi různými režimy, v závislosti na velikosti napětí na elektrodách a to režimem počátečních pulzů, režimem Hermsteinova výboje a režimem streamerů. Podrobněji o jednotlivých režimem například v [25].

1.3 Mikrobicidní účinky netermálního plazmatu

Mikrobicidní účinky netermálního plazmatu je jedna z vlastností, pro kterou je NTP čím dál více podrobováno experimentálnímu zkoumání. Ačkoliv baktericidní účinky ionizovaných plynů jsou známy již od druhé poloviny minulého století [29], první výsledky ukazující možnost použití NTP jako nástroje pro inhibici mikroorganismů byly publikovány až v práci Laroussi (1996) [30]. Od té doby počet vydaných prací rapidně roste.

I přes značný nárůst počtu experimentálních studií a publikací zabývajících se mikrobicidními účinky netermálního plazmatu, nalezení uspokojivých korelací mezi výsledky jednotlivých experimentů a podrobný popis mechanismů stojících za mikrobicidními účinky NTP je stále ještě nedostačující.

Hlavním důvodem pro tak málo uspokojivě popsany problém, který je tak rozsáhle studován, je především jeho komplexnost. Faktorů ovlivňujících mikrobicidní účinky netermálního plazmatu je celá řada

počínaje parametry samotného plazmatu (výboje) a procesu ošetřování, dále pak parametry pracovního prostředí a v neposlední řadě vlastnosti a stav ošetřovaného mikroorganismu [31]. Experimentální práce a jejich výsledky zde uvedené jsou pouze úzkým příkladem z tisíců dosud vydaných článků.

Z hlediska parametrů výboje a procesu ošetřování zatím největší vliv na mikrobicidní účinky plazmatu vykazují velikost vstupního napětí a frekvence [32], druh pracovního plynu [33] a doba a způsob ošetření [34, 35].

Např. Deng a spol. (2007) [32] ve své práci uvádějí, že v případě *E. coli* ošetřované DBD o vstupním napětí 20 - 25 kV rostla mikrobicidní účinnost plazmatu se vstupním napětím. Autoři tuto závislost vysvětlují rostoucí hustotou dodané energie plazmatu s rostoucím vstupním napětím.

O složení pracovního plynu a jeho vlivu na mikrobicidní účinky NTP pojednává například práce Lee a spol. (2012) [33]. Mikrobicidní účinky DBD ošetřujícího *E. Coli* se výrazně zvýšili po přimíchání kyslíku (O_2) do pracovního plynu (helium). Toto navýšení autoři přisuzují zejména vznikajícím reaktivním formám kyslíku, tzv. ROS (více v následující kapitole), které jsou plazmatem s kyslíkem jako pracovním plynem produkovány, a které jsou obecně známé vysokými mikrobicidními účinky.

Ohledně vlivu způsobu ošetření na mikrobicidní účinky NTP panují dosud neshody. Některé experimentální práce ukazují vyšší mikrobicidní účinky u přímého ošetření [34], jiné zase u ošetření nepřímého [35].

Z hlediska parametrů pracovního prostředí se pro mikrobicidní účinky plazmatu jeví jako nejzásadnější pH prostředí [36], vlhkost prostředí [37] a typ média, na kterém je mikroorganismus ošetřován.

Většina bakterií roste nejlépe v mírně kyselém prostředí $pH = 6$, proto v případě zvýšení kyselosti prostředí může docházet ke zpomalení až úplné inhibici jejich růstu. Tento jev potvrzují i výsledky práce Kayes a spol. (2007) [36], které ukazují, že s rostoucí kyselostí prostředí rostou i mikrobicidní účinky NTP. Za zvyšující kyselost prostředí mohou v kombinaci s molekulami vody (H_2O) zejména oxidy dusíku (NO_x) produkované NTP.

Práce Muranyi a spol. (2008) [37] vedle toho ukazuje, že i rostoucí vlhkost pracovního prostředí má příznivý vliv na mikrobicidní účinky NTP. Tuto závislost autoři vysvětlují větší koncentrací molekul vody v pracovním prostředí, což má za následek větší pravděpodobnost generace hydroxylových radikálů ($OH\cdot$) v plazmatu, které jsou známé svými mikrobicidními účinky.

V neposlední řadě mají značný vliv na mikrobicidní účinky netermálního plazmatu vlastnosti a stádium vývoje samotného ošetřovaného mikroorganismu a to především počáteční koncentrace mikroorganismu na ošetřovaném vzorku [38], druh ošetřovaného mikroorganismu [39] a vývojová fáze mikroorganismu [40, 41].

Azharonok a spol. (2003) [38] ve své práci uvádějí klesající tendenci mikrobicidních účinků s rostoucí počáteční koncentrací ošetřovaného mikroorganismu. Tento jev zdůvodňují menší pravděpodobností dosažení plazmatu k jednotlivým buňkám, neboť vyšší koncentrace umožňuje mikroorganismům vytvářet klastry a tak od plazmatu izolovat větší množství buněk.

Z hlediska druhu mikroorganismu jsou dosud za nejnáchylnější k mikrobicidním účinkům NTP považovány bakterie. Přičemž bakteriální spory obdobně jako plísňe vykazují vyšší odolnost, která je z velké části přisuzována jejich rigidnějším buněčným stěnám [39].

Ohledně závislosti mikrobicidních účinků netermálního plazmatu na vývojové fázi mikroorganismu panují, podobně jako v případě způsobu ošetření, značné neshody. Například práce [40] ukazuje menší odolnost ranějších vývojových stadií mikroorganismů vůči ošetření NTP, naproti tomu v práci [41] nebyly pozorovány rozdíly mezi různými vývojovými fázemi.

V následujících částech kapitoly budou představeny produkty korónového výboje ve vzduchu za atmosferického tlaku, které mohou být strůjci jeho mikrobicidních účinků, a uvedeny příklady inaktivacích mechanismů, které mohou stát za baktericidními účinky NTP.

1.3.1 Produkty korónového výboje ve vzduchu za atmosferického tlaku

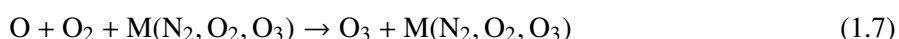
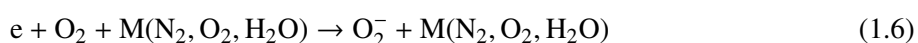
V aktivní a plazmatické oblasti korónového výboje dochází k celé řadě plazmo-chemických reakcí, které vedou ke vzniku velkého množství reaktivních částic, díky kterým nachází korónový výboj široké uplatnění v různých odvětvích průmyslu a medicíny [9]. Z hlediska mikrobicidních účinků korónového výboje jsou hlavním předmětem zájmu produkty vznikající v plazmatu v jehož pracovním plynu je přítomen zejména kyslík (O_2), dusík (N_2) a vzdušná vlhkost (H_2O).

Dosud byla provedena celá řada výzkumů využívajících numerických simulací [42, 43, 44, 45], jejichž cílem bylo získat ucelený a podrobný popis plazmo-chemických reakcí a jejich produktů uvnitř korónového výboje včetně jejich závislosti na teplotě plazmatu, elektronové hustotě a prostorovém náboji.

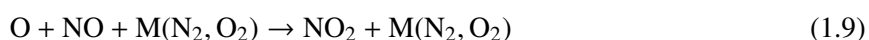
Pro účely této práce jsou relevantní především produkty korónového výboje ve vzduchu za atmosferického tlaku vykazující mikrobicidní vlastnosti, popř. meziprodukty plazmo-chemických reakcí, které vedou ke vzniku reaktivních částic s mikrobicidními vlastnostmi. Proto zde budou nyní uvedeny příklady právě takových produktů a plazmo-chemické reakce k nim vedoucí. Je ovšem důležité zdůraznit, že se nejedná o výčet všech možných plazmo-chemických reakcí probíhajících v korónovém výboji, pro ucelenější popis je možné nahlédnout například do práce [42].

Z hlediska mikrobicidních účinků korónového výboje ve vzduchu za atmosferického tlaku patří mezi nejdůležitější produkty jeho plazmo-chemických reakcí elektronicky a vibračně excitované formy kyslíku (O_2) a dusíku (N_2), reaktivní formy kyslíku zejména atomární kyslík (O), singletový kyslík (1O_2), superoxidovaný anion (O_2^-) a ozón (O_3), tj. ROS, reaktivní formy dusíku jako atomární dusík (N), excitovaný dusík (N^*), a oxidy dusíku (NO_x) tj. RNS (souhrnně RONS), reaktivní částice vznikající za přítomnosti vzdušné vlhkosti především hydroxylový anion (OH^-), hydroxylový radikál ($OH\cdot$) a peroxid vodíku (H_2O_2), a částice nesoucí náboj jako molekulární kation dusíku (N_2^+) [20].

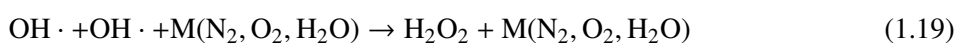
Mezi plazmo-chemické reakce produkující ROS v korónovém výboji ve vzduchu za atmosferického tlaku se řadí především disociace molekuly 1.2, molekulárního iontu 1.3 popř. radikálu 1.4; srážková excitace 1.5; záchyt elektronu 1.6 a sloučení 1.7 [42].



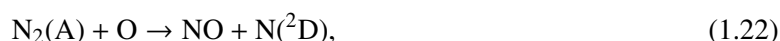
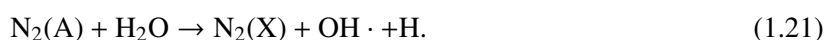
K reakcím produkující RNS v korónovém výboji ve vzduchu za atmosferického tlaku patří zejména disociace molekulárního iontu 1.8; sloučení 1.9 a substituce 1.10, 1.11, 1.12, 1.13 [42].



A reaktivní částice vznikající za přítomnosti vzdušné vlhkosti jsou produkty především disociace molekuly vody 1.14, 1.15; substituce 1.16, 1.17, 1.18 a sloučení 1.19 [42].



V neposlední řadě je důležité zmínit neutrální produkt fyzikálních reakcí v korónovém plazmatu ve vzduchu za atmosferického tlaku, který hraje velmi důležitou roli v jeho kinetice, a tím je molekulární dusík v metastabilním stavu $N_2(A)$ [46]. Excitační energie tohoto stavu je 6,17 eV a doba života až 2 s. Díky těmto vlastnostem je $N_2(A)$ katalyzátorem velkého množství plazmo-chemických reakcí v plazmatu korónového výboje, které mohou nastat i po vypnutí výboje popřípadě v plasma afterglow, vedoucích mimo jiné i k produkci RONS, jako například disociace molekuly kyslíku, 1.20, disociace molekuly vody 1.21 nebo substituce vedoucí ke vzniku oxidu dusnatého 1.22.



1.3.2 Interakce netermálního plazmatu ve vzduchu s bakteriálními buňkami

Zatímco velké množství dosud provedených výzkumů dokazuje efektivní a vysokou účinnost netermálního plazmatu při hubení mikroorganismů, přesné mechanismy za tím stojící zatím stále nejsou uspokojivě popsány [31]. Náročnost získání přesného popisu jednotlivých inaktivačních mechanismů NTP je dána především komplexností interakce plazmatu a bakteriálních kultur, která je ovlivněna velkým množstvím faktorů (viz. 1.3 Mikrobicidní účinky netermálního plazmatu).

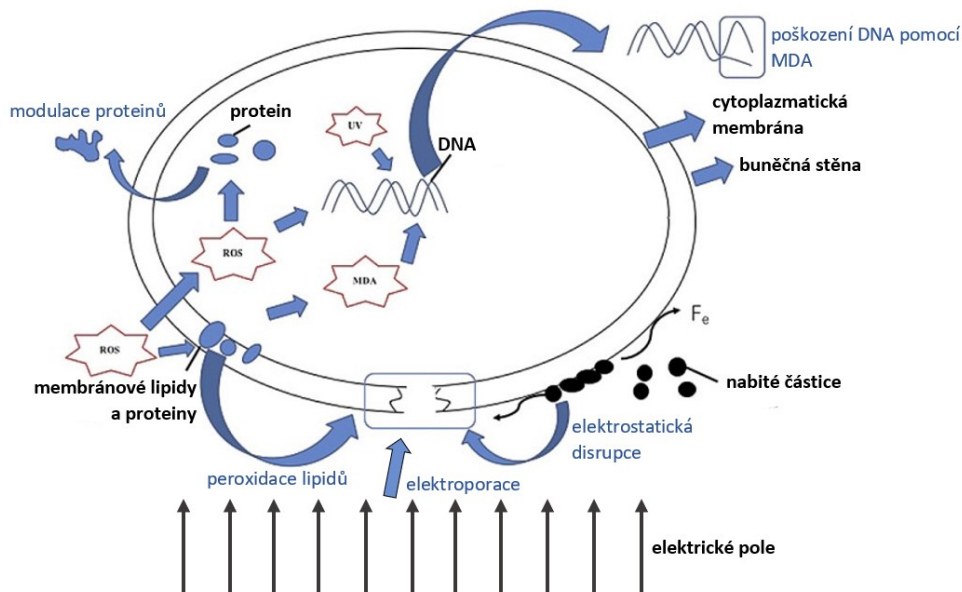
Podle dosavadních studií [31, 29, 47, 48, 49, 50, 51] lze hlavní zkoumané inaktivační mechanismy rozdělit do dvou základních skupin na mechanismy zahrnující fyzikální procesy a mechanismy zahrnující biologické procesy. Souhrn nejstudovanějších mechanismů je graficky znázorněn na obr. 1.11.

Mezi dosud nejstudovanější inaktivační mechanismy na bázi fyzikálních procesů patří tzv. elektrostatická disrupce [50] a elektroporace [51].

Elektrostatická disrupce je proces, při kterém dochází, vlivem nakumulování většího počtu nabitých částic na povrchu buňky, k disrupci buněčné membrány vedoucí ke smrti zasažené buňky. Mendis, Rosenberg a Azam (2000) [50] ve své práci formulovali podmínku 1.23 pro dosažení elektrostatické disrupce sférické bakteriální buňky. Autoři uvádějí, že pro roztrhnutí buněčné membrány vlivem elektrostatického odpuzování je potřeba, aby elektrický potenciál na povrchu buňky překonal odolnost buněčné membrány v tahu.

$$|\Phi| \geq 0,2 \sqrt{rR} \sqrt{\frac{\Delta}{R}} \sqrt{\sigma}, \quad (1.23)$$

kde Φ je elektrostatický potenciál na povrchu buňky po akumulaci nabitých částic, r je poloměr vyduté části hemisféry buňky, R je poloměr buňky, Δ představuje tloušťku buněčné membrány a σ je odolnost povrchu buňky v tahu.



Obrázek 1.11: Přehled fyzikálních a biologických mechanismů inaktivace bakteriální buňky, převzato z [10]

Druhým nejkoumanějším fyzikálním mechanismem je tzv. elektroporace, tedy jev při kterém dochází vlivem silného elektrického pole k formaci pórů v buněčné membráně, což vede k vytékání obsahu buňky, které má za následek buněčnou smrt. Na rozdíl od elektrostatické disrupce, která byla pozorována jak v případě přímých tak i nepřímých zdrojů NTP, elektroporace se ukazuje mít zásadní vliv na životnost bakteriální buňky pouze v případě přímého ošetření plazmatem, tj. figuruje-li ošetřovaná oblast jako sekundární elektroda [51]. V případě nepřímého ošetření plazmatem není elektrické pole v blízkosti buňky dostatečně silné, aby perforovalo buněčnou membránu.

Z hlediska biologických inaktivačních procesů vyvolaných působením netermálního plazmatu byly dosud nejvíce zkoumány účinky UV záření vedoucí k poškození DNA buňky [52, 29], peroxidace lipidů [47, 48], modulace proteinů [49] a navození buněčné smrti (apoptózy) [29].

Je všeobecně známo že UV záření o vlnové délce $\lambda = 260$ nm velmi účinně poškozuje replikační schopnosti DNA buněk. Z tohoto důvodu bylo poškození DNA UV zářením jedním z prvních uvažovaných inaktivačních mechanismů NTP [52]. Pozdější studie, například práce Smolkové a spol. (2019) [29], však ukázali, že podíl UV záření na inhibici bakterií je téměř zanedbatelný až nulový. Tyto nové výsledky je možné zdůvodnit dvěma způsoby. Intenzita UV záření generovaného NTP není dostatečně vysoká, pro způsobení závažného poškození DNA, nebo je UV záření absorbováno okolním vzduchem dříve, než dojde k jeho kontaktu s bakteriální buňkou.

Mnohem slibnějším biologickým inaktivačním mechanismem z hlediska jeho uplatnění při ošetřování bakterií pomocí NTP se ukazuje být peroxidace membránových lipidů bakteriální buňky [47]. Peroxidace lipidů je proces, při kterém dochází k oxidativnímu poškození vyšších mastných kyselin uvnitř

lipidů. Membránové lipidy zatím vykazují největší citlivost k tomuto typu poškození neboť se vyskytují nejbližší povrchu buňky a dostávají se tak nejvíce do styku s ROS produkovanými plazmatem. Při peroxidaci lipidů vznikají peroxylové radikály ($\text{LOO}\cdot$) a lipoperoxidy (LOOH), z nichž některé (např. MDA) nevratně poškozují DNA a proteiny uvnitř buňky tvorbou kovalentních aduktů.

Doležalová a Lukeš (2015) [48] ve své práci ukázali, že peroxidace lipidů nemusí nutně vést přímo k buněčné smrti, jak bylo předpokládáno, ale může mít za následek i stav VBNC, tj. stav životaschopné ale kultury netvořící bakterie.

Další biologický inaktivační mechanismus NTP ve své práci prezentuje např. Digel a spol. (2005) [49]. Autoři ukazují, že při vystavení bakteriální buňky netermálnímu plazmatu dochází k poškození membránových proteinů buňky. Přičemž toto poškození přičítají reakci s hydroxylovým radikálem ($\text{OH}\cdot$).

V neposlední řadě je důležité zmínit i poměrně nově uvažovaný biologický inaktivační mechanismus a to tzv. NTP vyvolanou apoptózu bakteriálních buněk, tj. PCD neboli programovanou buněčnou smrt [29]. Apoptóza neboli programovaná buněčná smrt je mechanismus buňky sloužící k eliminaci poškozených nebo nepotřebných buněk. Původně byl tento mechanismus uvažován pouze u eukaryotních buněk, ale rostoucí počet studií ukázal, že PCD může nastat i u buněk bakteriálních.

Lunov a spol. (2016) [53] ve své práci demonstrovali, že i velmi krátké vystavení bakterií NTP (DBD, 15 s, *E.Coli*) vede k fyziologickým znakům apoptózy, což indikuje, že NTP může u bakteriálních buněk PDC vyvolat.

1.4 Měření emisních spekter

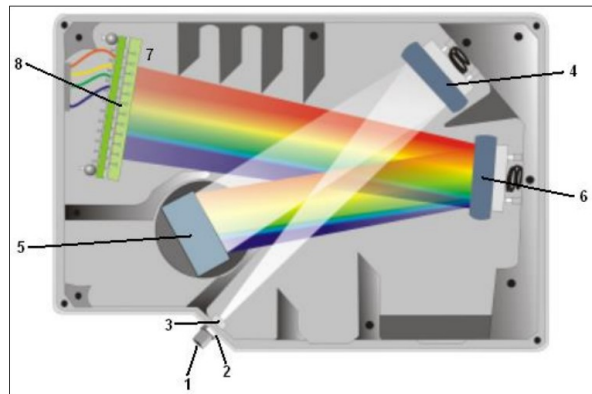
Jedním ze způsobů jak detekovat a analyzovat záření emitované látkou je použití optických vláken v kombinaci se spektrometry v příslušném rozsahu vlnových délek. Nejběžněji se takto měří emisní spektra látek vyzařujících v oblasti ultrafialového, optického a infračerveného záření.

Záření je pomocí optického vlákna transportováno z měřené oblasti do spektrometru. Samotné spektrometry fungují na bázi difrakce a interference vstupujícího elektromagnetického záření, které je následně převedeno na elektrický signál nejčastěji pomocí obrazového snímače CCD nebo fotonásobiče. Elektrický signál je dále přenášen do počítače, kde je v příslušném programu interpretován jako graf závislosti intenzity na vlnové délce, tj. jako emisní spektrum zkoumané látky.

Na obrázku 1.12 níže, je vidět vnitřní schéma spektrometru fungujícího na podobném principu, jako spektrometr, který je použit v experimentální části této práce.

1.5 Použitý modelový mikroorganismus

Pro zkoumání mikrobicidních účinků korónového výboje v rámci experimentální části této práce byla vybrána bakterie *Escherichia coli*.

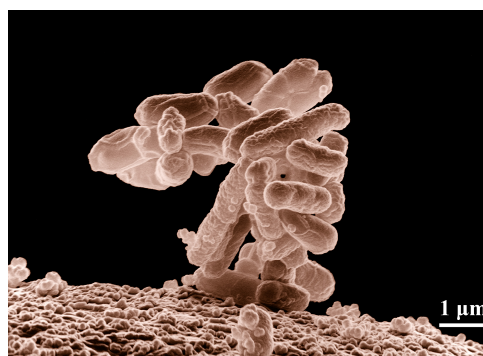


Obrázek 1.12: Schéma vnitřní struktury spektrometru s obrazovým snímačem CCD: 1 konektor; 2 vstupní štěrbinu; 3 filtr; 4 kolimační zrcadlo; 5 difrakční mřížka; 6 fokusující zrcadlo; 7,8 snímač CCD, [54].

E. coli je fakultativně anaerobní gram negativní bakterie tyčinkovitého tvaru z čeledi *Enterobacteriaceae*, dosahující délky 2 – 3 μm a tloušťky okolo 0,6 μm . V přírodě se vyskytuje běžně u většiny teplokrevných živočichů jako součást fyziologické mikroflóry tlustého střeva [55].

Poprvé byla tato bakterie popsána v roce 1885 německo-rakouským pediatrem a bakteriologem Theodorem Escherichem, po němž získala i svůj název. V současné době patří *E. coli* k nejlépe prostudovaným mikroorganismům, neboť je používána jako modelový mikroorganismus při klinických a genových studiích.

Člověku je tato bakterie, jako součást přirozené mikroflóry, velmi prospěšná, neboť brání rozšíření patogenních bakterií a podílí se na tvorbě některých vitaminů, např. vitamínu K. Ovšem při zanesení patogenních kmenů do zažívacího traktu nebo dokonce krevního řečiště, může být *E. coli* zdrojem mnohých onemocnění, jako jsou vodnaté průjemy, úplavice, nosokomiální infekce atd. Její přítomnost v pitné vodě je pak indikátorem fekálního znečištění.



Obrázek 1.13: Kolonie *E. coli* (snímek z elektronového mikroskopu), převzato z [55].

Kapitola 2

Experimentální část

V experimentální části této práce byly zkoumány fyzikální, chemické a mikrobicidní vlastnosti bipolárního korónového výboje v konfiguraci point-to-ring za účelem nalezení jejich případných vzájemných korelací, které by mohly sloužit jako základní data pro budoucí optimalizaci přístrojů na bázi tohoto typu korónového výboje.

Pro měření a analýzu fyzikálních a chemických vlastností výboje byly vybrány tři diagnostické metody: V-A charakteristika, měření časového vývoje proudu ve výboji a měření emisních spekter výboje ve vlhké atmosféře. Tyto diagnostiky byly zvoleny na základě předchozího zkoumání výboje v rámci mého Výzkumného úkolu [1].

Mikrobicidní účinky výboje byly zkoumány pomocí ošetřování bakterií modelového mikroorganismu, za který byla zvolena *Escherichia Coli*.

V této kapitole bude nejprve stručně představena základní experimentální aparatura. A následně budou popsány metodiky jednotlivých prováděných měření.

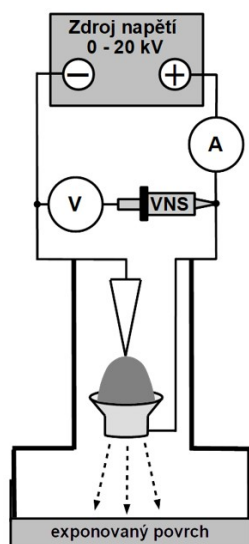
2.1 Experimentální aparatura

Základ experimentální aparatury byl zvolen stejný jako v případě přípravných měření v rámci Výzkumného úkolu, jejichž postupy a výsledky jsou uvedeny v práci Thonová (2023) [1].

Na obr. 2.1 je vidět schéma základního zapojení experimentální aparatury, které bylo rovněž použito při měření V-A charakteristik a mikrobicidních účinků výboje. Experimentální aparatura sestává ze zdroje vysokého napětí, analogového ampérmetru DU (Metra Blansko), digitálního voltmetru UNI-T UT803 (Uni-Trend Technology Co., Ltd.), vysokonapěťové sondy CT4028 (Cal Test ELECTRONICS, Inc.) a elektrodové konfigurace point-to-ring.

Zdroj vysokého napětí je sestaven z regulovatelného zdroje nízkého napětí 0 – 30 V a vysokonapěťového modulu s rozsahem 0 – 20 kV. Elektrodová konfigurace je tvořena hrotovou elektrodou v podobě injekční jehly Medoject 0,6×25 mm (výrobce Chirana T. Injecta) a prstencovou elektrodou v podobě

zužujícího se mosazného prstence, jehož největší průměr je 11,4 mm. Vzdálenost mezi elektrodami je možné měnit dle potřeby manipulací s hrotovou elektrodou ve vertikálním směru, s možností nastavení přesné vzdálenosti pomocí zabudovaného mikrometrického posunu.



Obrázek 2.1: Schéma použitého zapojení základní experimentální aparatury, [1].

2.2 Diagnostické metody

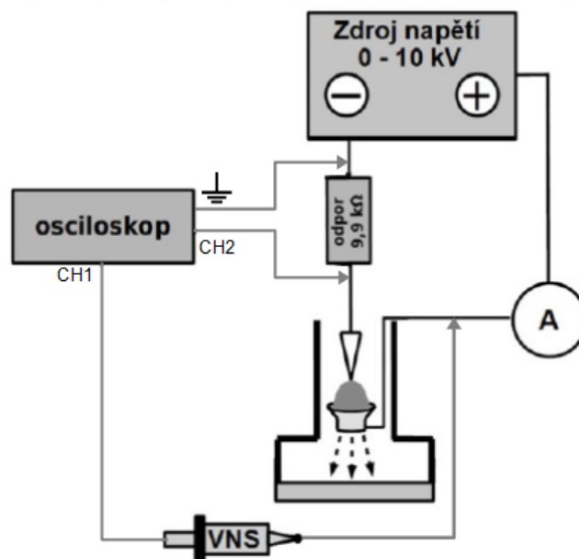
Jednotlivá diagnostická měření byla prováděna ve vlhké atmosféře pro rozsah mezi-elektrodových vzdáleností $d = 0 - 8$ mm a rozsah proudů ve výboji $I = 0 - 400 \mu\text{A}$ (V-A charakteristika, emisní spektra) a $I = 0 - 150 \mu\text{A}$ (časový vývoj proudu ve výboji). Vlhká atmosféra (~80%) byla vytvářena pomocí Petriho misky s MH agarem umístěné do exponované oblasti, čímž byly zajištěny stejné pracovní podmínky výboje, jako v případě měření jeho mikrobicidních účinků.

Každé měření bylo prováděno ve 3 opakováních, kdy pro každé opakování byla měřena vlhkost vzduchu a teplota v laboratoři, kde byl experiment prováděn.

2.2.1 Měření V-A charakteristiky výboje

Měření byl prováděno stejnou metodou jako při předchozích měřeních v rámci Výzkumného úkolu.

„K měření proudu byl použit analogový ampérmetr o třídě přesnosti 1% v zapojení, které je vidět na obr. 2.1. Napětí bylo měřeno digitálním multimetrem UNI-T UT803 s přesností 0,3% + 2 digity, který byl připojen do obvodu přes vysokonapěťovou sondou opět v zapojení, jaké je vidět na obr.2.1.“ [1]



Obrázek 2.2: Schéma zapojení experimentální aparatury pro měření časového průběhu proudu ve výboji [1].

2.2.2 Měření časového vývoje proudu ve výboji

K měření časového vývoje proudu ve výboji byla použita základní experimentální aparatura ve stejném zapojení, jako v předchozích měřeních v rámci Výzkumného úkolu, které je schématicky vidět na obr. 2.2.

Časový průběh proudu byl přepočítáván na základě Ohmova zákona $I = \frac{U}{R}$ z naměřených hodnot napětí na osciloskopu T3DSO1302A (Teledyne Lecroy) se šířkou pásma 350 MHz a maximální vzorkovací frekvencí 2 GSa/s pomocí napěťové sondy T3PP350 se šířkou pásma 350 MHz připojené na měřicí odpor 9,9 kΩ, podle schématu 2.2 [1].

Naměřené hodnoty napětí byly vyčítány pro tři různé časové intervaly: okamžitě po nastavení příslušné velikosti proudu, po 1 minutě (vlhkost ve výboji již konstantní) a po 4 minutách (doba ošetřování bakteriálních kultur); vždy s časovým intervalem měření 3 ms.

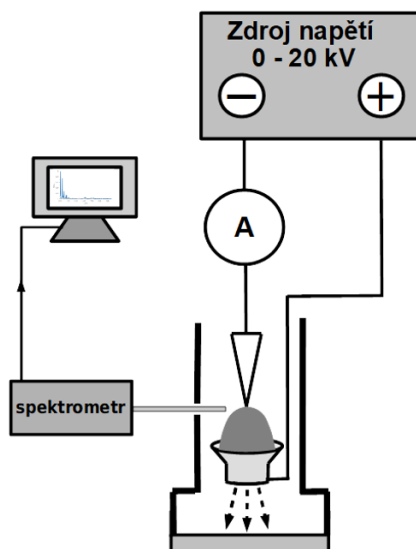
Dále byl na stejné aparatuře měřen časový průběh proudu samotného zdroje, přičemž byl výboj v obvodu nahrazen odpovídajícím odporem $R = 200 \text{ M}\Omega$. Měření bylo opět prováděno pro rozsah proudů $I = 0 - 150 \text{ }\mu\text{A}$ a hodnoty byly vyčítány ve třech časových intervalech 0, 1 a 4 min.

2.2.3 Měření emisního spektra výboje ve vlhké atmosféře

Emisní spektrum výboje ve vlhké atmosféře bylo měřeno na aparatuře v zapojení, které je schématicky vidět na obr. 2.3. Emisní spektrum výboje bylo snímáno optickým vláknem o průměru 1 mm z oblasti hrotové elektrody. Konec vlákna byl umístěn do vodorovné vzdálenosti 2,1 cm od konce hrotu elektrody. Optické vlákno bylo připojeno ke spektrometru Silver-Nova TEC Spectrometer (StellarNet,

Inc.) o rozsahu 190 – 1100 nm s rozlišením 1 nm. Data ze spektrometru byla následně zobrazována a ukládána pomocí programu SpectraWizzAPP.

Opakovatelnost měření byla zajištěna fixací optického vlákna do zvolené polohy, s tím, že mezi-elektrodová vzdálenost byla nastavována manipulací s prstencovou elektrodou ve vertikálním směru pomocí zabudovaného mikrometrického posunu. Měřená data byla vyčítána vždy po uplynutí 1 min od nastavení příslušné hodnoty proudu ve výboji.



Obrázek 2.3: Schéma použitého zapojení experimentální aparatury pro měření emisního spektra výboje.

2.3 Měření mikrobicidních účinků výboje

Mikrobicidní účinky výboje byly měřeny na aparatuře v základním zapojení, viz obr. 2.1, pro mezi-elektrodové vzdálenosti $d = 0 - 8$ mm a proud ve výboji $I = 0 - 400$ μ A. Měření bylo prováděno vždy pro dvě koncentrace pracovní suspenze o střední hodnotě $2,6 \cdot 10^7$ CFU/500 μ l (z ang. Colony Forming Units) a $2,6 \cdot 10^8$ CFU/500 μ l, kdy doba expozice byla $t_{exp} = 4$ min. Měření bylo dvakrát opakováno.

Ze zásobní suspenze *Escherichia coli* o koncentraci $2,6 \cdot 10^9$ CFU/500 μ l byly vyrobeny, rozředěním do fyziologického roztoku, dvě pracovní suspenze o koncentracích $2,6 \cdot 10^7$ CFU/500 μ l a $2,6 \cdot 10^8$ CFU/500 μ l. Obě pracovní suspenze byly následně pipetovány na Petriho misku o průměru 90 mm s MH agarem, pipetováno bylo vždy 500 μ l na jednu misku. Takto připravené bakteriální vzorky byly ponechány zhruba 15 min zaschnout a následně ošetřovány plazmatem v polouzavřené atmosféře vždy po dobu 4 min.

Po vystavení plazmatu byly všechny ošetřené misky umístěny na 15 h do inkubátoru s teplotou 37 °C za účelem kultivace přeživších bakterií. Následně byly všechny misky (včetně kontrolní neošetřené

misky) nafoceny a výsledky byly zpracovány pomocí umělé inteligence na serveru Aurora vytvořené Janem Hrudkou (student VŠCHT) a programu ImageJ.

Kapitola 3

Výsledky měření

V této kapitole budou představeny a následně diskutovány výsledky měření experimentální části této práce, za účelem podání uceleného obrazu o zjištěných fyzikálních, chemických a mikrobicidních vlastnostech zkoumaného typu korónového výboje.

3.1 Výsledky měření

Nejprve budou představeny výsledky diagnostických měření: V-A charakteristika výboje, časový vývoj proudu ve výboji a emisní spektra výboje, dále pak výsledky měření mikrobicidních účinků výboje.

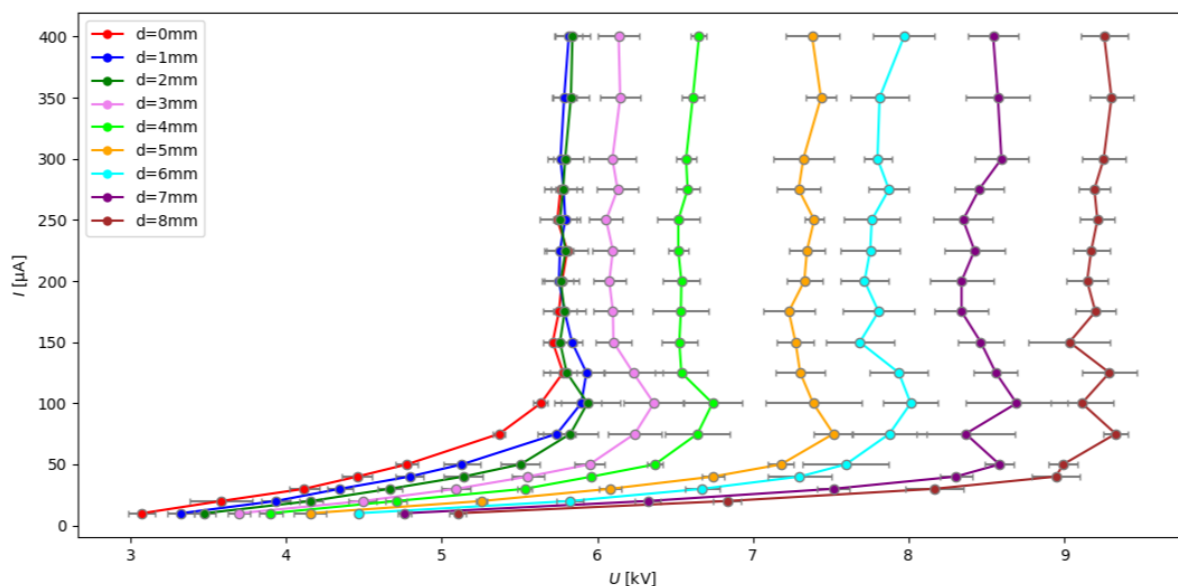
3.1.1 Diagnostika výboje

V-A charakteristika výboje

Na obr. 3.1 je vidět graf závislosti naměřených hodnot proudu ve výboji na středních hodnotách napětí na elektrodách $I(U)$, tj. V-A charakteristika výboje, pro jednotlivé mezi-elektrodové vzdálenosti.

Z grafu 3.1 je velmi dobře patrná závislost V-A charakteristiky na mezi-elektrodové vzdálenosti d . S rostoucí mezi-elektrodovou vzdáleností roste i potřebná velikost napětí na elektrodách odpovídající dané velikosti proudu ve výboji. Tento jev zcela odpovídá teoretickým předpokladům o elektrických vlastnostech netermálního plazmatu. S rostoucí mezi-elektrodovou vzdáleností klesá, při daném nastaveném napětí, intenzita elektrického pole ve výbojové oblasti a pro danou hodnotu proudu ve výboji je tak nutné přivést na elektrody větší vstupní napětí, které by tento pokles kompenzovalo.

Zajímavějším jevem, který vyplývá z grafu V-A charakteristiky výboje, je kvalitativní shoda charakteristik křivek odpovídajících jednotlivým mezi-elektrodovým vzdálenostem. V případě mezi-elektrodových vzdáleností $d = 0, 1$ a 2 mm dochází dokonce pro vyšší hodnoty proudu k překryvu jednotlivých křivek. Tento překryv by mohl být důsledkem zvolené elektrodové konfigurace (viz. 2.1 Experimentální aparatura). Pro malé mezi-elektrodové vzdálenosti může docházet k hoření výboje nejen mezi hroto-



Obrázek 3.1: V-A charakteristika výboje ve vlhké atmosféře pro různé mezi-elektrodové vzdálenosti d .

vou elektrodou a horním okrajem prstencové elektrody, ale také vnitřní plochou prstence, čímž mohou elektrické vlastnosti těchto vzdáleností do určité míry splývat.

Co se týče průběhu jednotlivých křivek V-A charakteristiky, je možné zde pozorovat tři různé tendence v rámci jedné křivky. Proud ve výboji s rostoucím napětím na elektrodách roste zpočátku jen mírně, až do dosažení mezní hodnoty (různá pro různé d). Následuje oblast strmějšího nárůstu proudu za malé změny napětí na elektrodách. Po dosažení další mezní hodnoty proudu (různá pro různé d) roste proud ve výboji již strmě za minimální změny napětí.

Křivka V-A charakteristiky takto rozdělena na oblasti se třemi různými tendencemi může indikovat změny režimů korónového výboje závislé na proudu protékajícím výbojem. Jedním ze způsobů, jakým lze analyzovat změny režimů korónového výboje, je tvorba tzv. redukované V-A charakteristiky (závislost redukováného proudu na napětí $I/U = f(U)$) vycházející ze semi-empirického vztahu 3.1 formulovaného Townsendem pro záporný korónový výboj

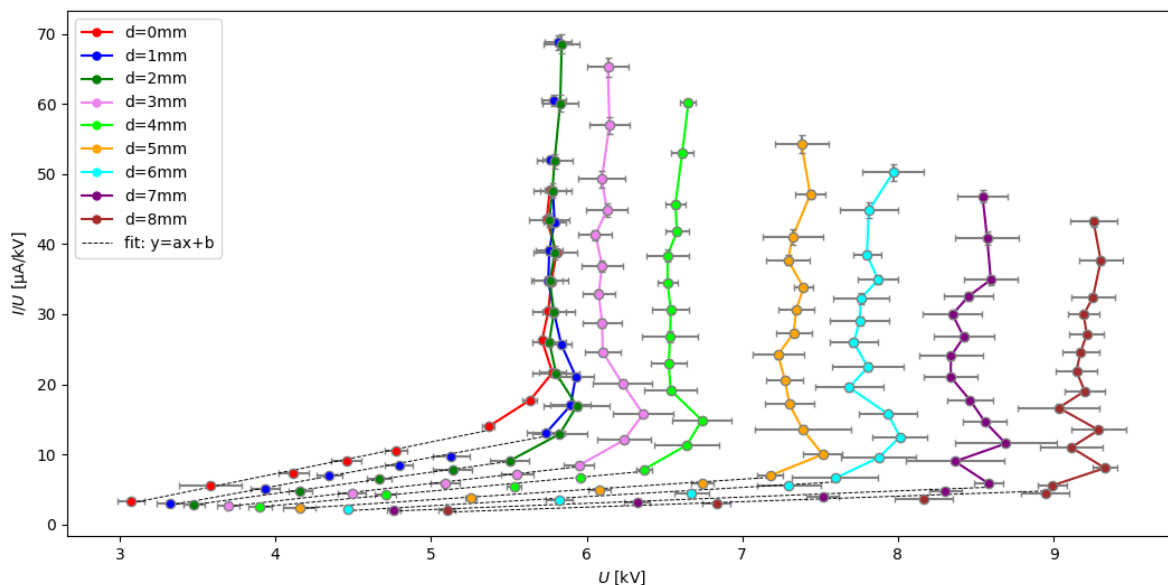
$$I = kU(U - U_0), \quad (3.1)$$

kde I je proud ve výboji, k představuje konstantu nepřímo úměrnou hustotě a závislou na mezi-elektrodové vzdálenosti, U je napětí na elektrodách a U_0 je velikost průrazné napětí [56].

Redukovanou V-A charakteristiku záporného korónového výboje ve své práci uvádějí např. Akishev a spol. (1999) [57]. Autoři ve své práci rozlišují dva režimy korónového výboje: korónový výboj a doutnavý korónový výboj. Přičemž korónovému výboji přisuzují lineární závislost redukováného proudu na

napětí odpovídající přímo Townsendově formulaci a doutnavému korónovému výboji strmý exponenciální růst. Strmý exponenciální růst odpovídající doutnavému režimu korónového výboje vysvětlují autoři, podobně jako např. práce [56], rostoucí rolí ionizace vedoucí k nárůstu vodivosti mezi elektrodami.

Na obr. 3.2 je vidět graf redukované V-A charakteristiky výboje zkoumaného v této práci.

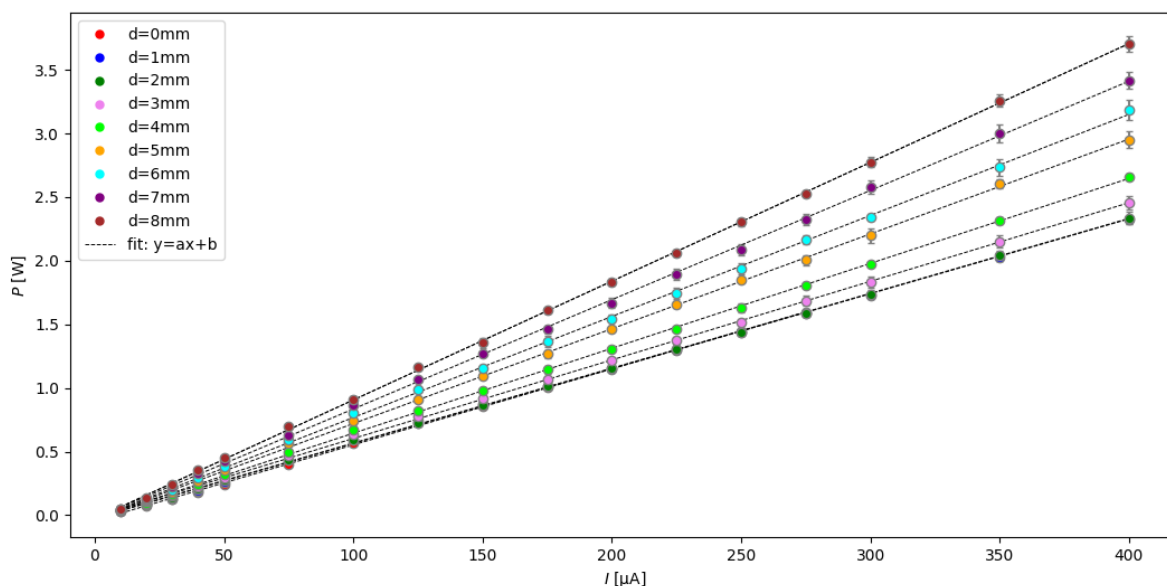


Obrázek 3.2: Redukovaná V-A charakteristika výboje ve vlhké atmosféře pro různé mezi-elektrokové vzdálenosti d .

Při porovnání průběhů křivek redukované V-A charakteristiky s prací [56] a [57] lze říci, že výsledky redukované V-A charakteristiky naznačují výskyt dvou různých režimů a jedné přechodové oblasti u zkoumaného bipolárního korónového výboje a to režim klasického korónového výboje (lineární oblast charakteristiky), přechodový režim (oblast mírného exponenciálního růstu) a režim doutnavé koróny (oblast strmého nárůstu redukovaného proudu). Přičemž s rostoucím d klesá hodnota mezních proudů pro přechod z jednoho režimu do druhého.

V neposlední řadě je zde důležité uvést i graf závislosti elektrického příkonu výboje na velikosti proudu $P(I)$, viz obr. 3.3.

Elektrický příkon výboje se pohybuje v řádu 10^{-1} až 10^0 W v závislosti na velikosti proudu ve výboji a mezi-elektrokové vzdálenosti. V závislosti na obou těchto parametrech roste příkon výboje lineárně. Obdobně jako u V-A charakteristiky i zde dochází k překryvu křivek pro $d = 0, 1$ a 2 mm.



Obrázek 3.3: Graf závislosti příkonu výboje P na proudu protékajícím výbojem I .

Časový průběh proudu ve výboji

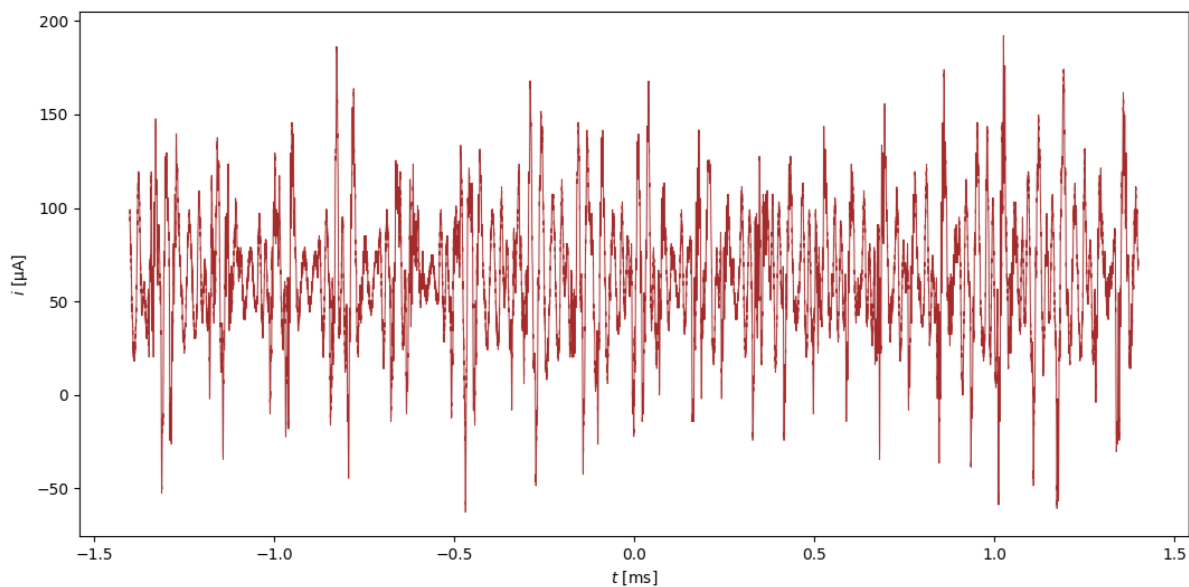
Na obr. 3.4 je vidět vybraný graf vývoje proudu ve výboji, tj. závislost proudu procházejícího výbojem na čase $i(t)$, pro mezi-elektrodovou vzdálenost $d = 4$ mm a střední hodnotu proudu ve výboji $I = 75 \mu\text{A}$. Je zde uváděn pouze jeden graf, neboť svou charakteristikou se grafy časových vývoje kvalitativně shodují jak napříč všemi vzdálenostmi, tak i pro jednotlivé střední hodnoty proudu.

Z obr. 3.4 je jasně patrné, že na hlavní DC složce proudu, odpovídající přibližně střední hodnotě proudu ve výboji, jsou superponovány další harmonické složky, přičemž jejich amplituda je mnohdy vyšší než hodnota hlavní DC složky. Pro detailnější rozbor průběhu časového vývoje proudu ve výboji byla proto vynesena a analyzována jemu odpovídající proudová spektra (amplitudová spektra Fourierovy transformace časového průběhu proudu ve výboji), tj. závislost střední hodnoty proudu na frekvenci jednotlivých složek $I(f)$.

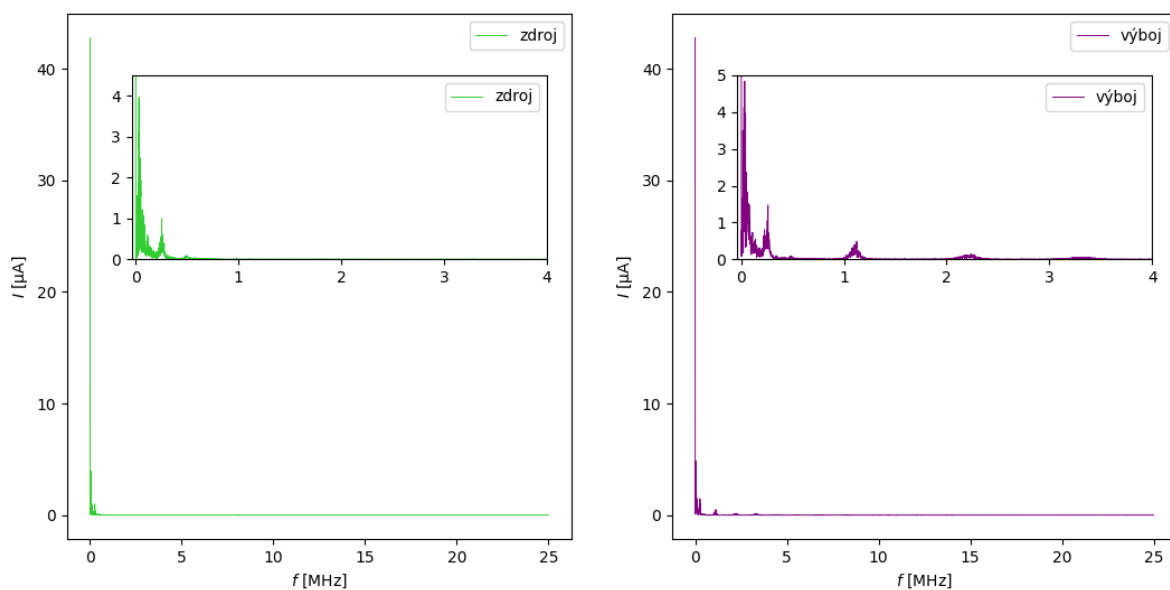
Aby mohla být provedena řádná analýza proudových spekter výboje, je potřeba nejprve popsat vývoj proudu u samotného zdroje. Zdroj používaný v rámci experimentální části této práce je zdroj spínaný, tedy lze předpokládat, že i samotný zdroj bude mít na hlavní DC složce superponovány další harmonické složky o menší amplitudě, což potvrzuje i jeho proudové spektrum na obr. 3.5 (vlevo). Pro jednotlivé střední hodnoty proudu jsou proudová spektra samotného zdroje z frekvenčního hlediska shodná, pouze se liší amplituda jednotlivých složek, která roste spolu se střední hodnotou proudu.

Porovnání proudových spekter samotného zdroje se spektrem zapojeného výboje je vidět na obr. 3.5 pro střední hodnotu proudu ve výboji $I = 50 \mu\text{A}$. Z porovnání obou proudových spekter je patrné, že

kromě frekvenčních složek, které přijímá od zdroje si výboj generuje další vyšší frekvenční složky sám nezávisle na zdroji.

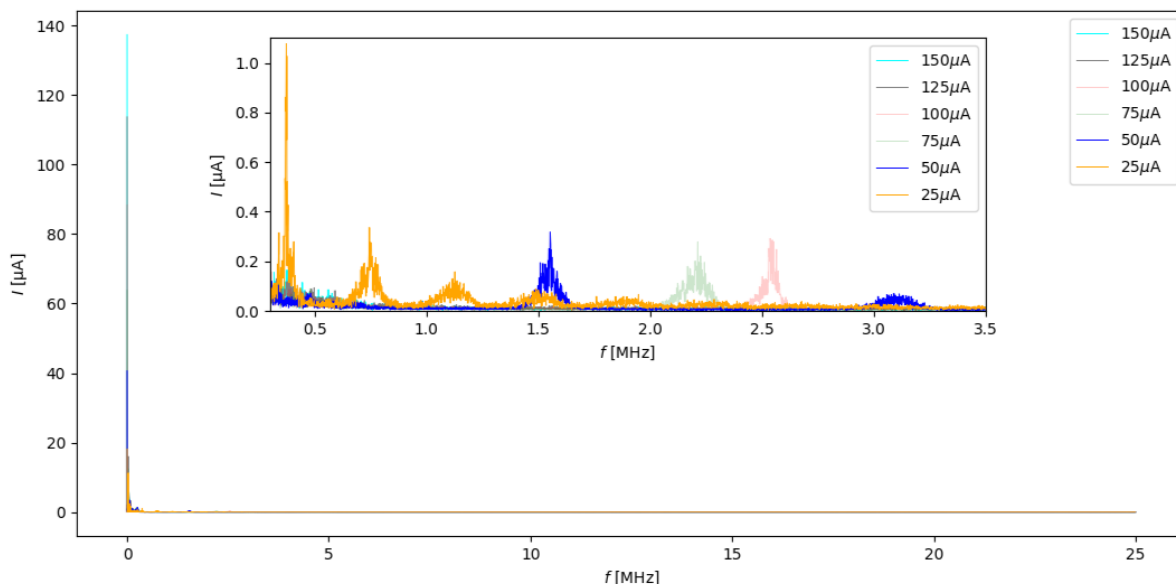


Obrázek 3.4: Časový průběh proudu ve výboji: $d = 4\text{ mm}$, $I = 75\ \mu\text{A}$, 3. opakování.



Obrázek 3.5: Porovnání proudových spekter samotného zdroje (vlevo) a zapojeného výboje (vpravo): $d = 4\ \text{mm}$, $I = 50\ \mu\text{A}$, 2. opakování.

Závislost velikosti frekvence těchto vyšších harmonických složek na střední velikosti proudu ve výboji je pro mezi-elektrodovou vzdálenost $d = 4$ mm vidět na obr. 3.6, grafy odpovídající ostatním mezi-elektrodovým vzdálenostem je možné nahlédnout v Apendixu.



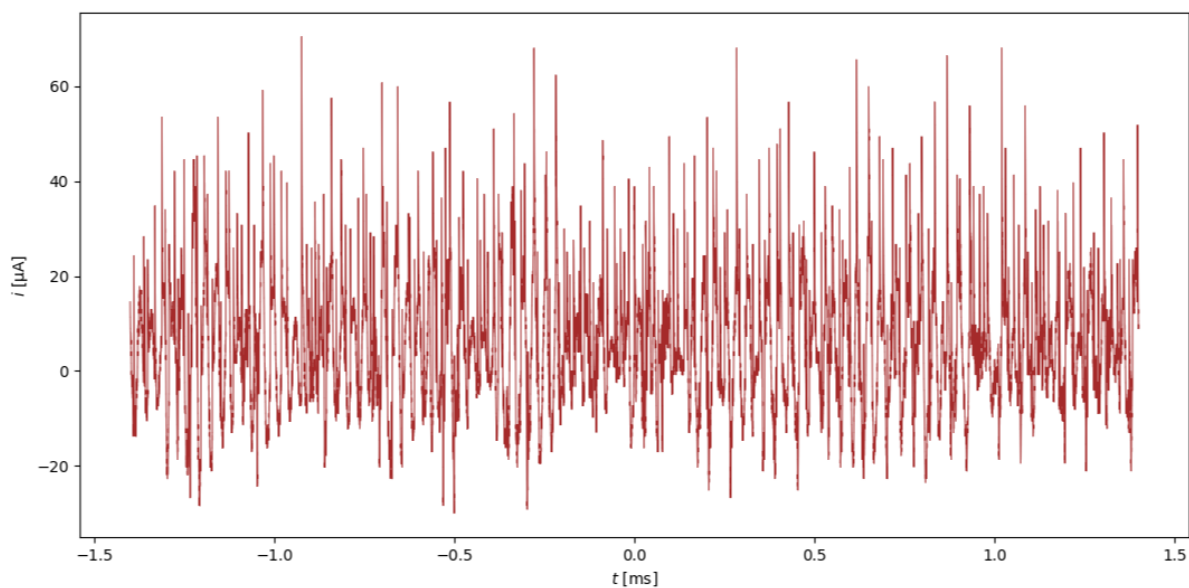
Obrázek 3.6: Proudové spektrum výboje: $d = 4$ mm, $t = 4$ min, 1. opakování.

Z obr. 3.6 je velmi dobře patrné, že s rostoucí střední hodnotou proudu ve výboji I roste velikost frekvence f a zároveň klesá amplituda A a počet balíků vyšších harmonických složek, až tyto složky úplně vymizí. To platí i pro ostatní mezi-elektrodové vzdálenosti.

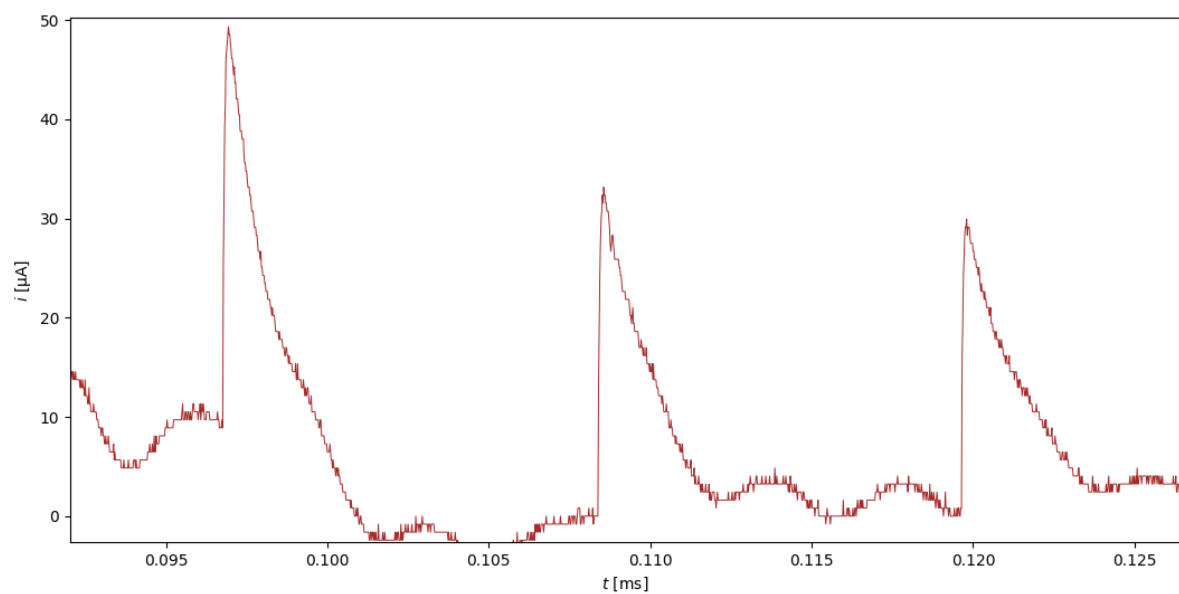
Tento trend v časovém chování proudu ve výboji může indikovat změnu režimu korónového výboje závislou na velikosti střední hodnoty proudu ve výboji. Vyšší harmonické složky jejichž frekvence roste a amplituda klesá s rostoucí střední hodnotou I až úplně vymizí svou charakteristikou odpovídají charakteristice Trichelových pulzů generovaných v korónovém výboji, viz. 1.2.2 Režimy korónového výboje.

Na obr. 3.7a je vidět časový vývoj proudu ve výboji pro $d = 4$ mm a $I = 10$ μ A (tento proud byl vybrán, neboť nejzřetelněji ilustruje pozorovaný jev). Při pohledu na časový vývoj proudu je možné si všimnout ostrých peaků s amplitudou několikanásobně vyšší než střední hodnota I nasuperponovaných na hlavní nosné křivce proudu. Na obr. 3.7b jsou pak vidět tři ze zmíněných peaků v několikanásobném přiblížení. Amplituda jednotlivých peaků se pohybuje v rozmezí $A = 30 - 40$ μ A, perioda je $T = 10$ μ s.

V porovnání s literaturou [27, 28] je možné s jistotou říci, že pozorované vysoké peaky v grafu časového vývoje proudu odpovídají Trichelovým pulzům generovaným ve výboji. A tedy i naměřené vyšší harmonické frekvence, které jsou vidět v proudových spektrech jednotlivých mezi-elektrodových vzdáleností, odpovídají Trichelovým pulzům.



(a) Celý měřený časový interval.



(b) Zoom na tři Trichelovy pulzy.

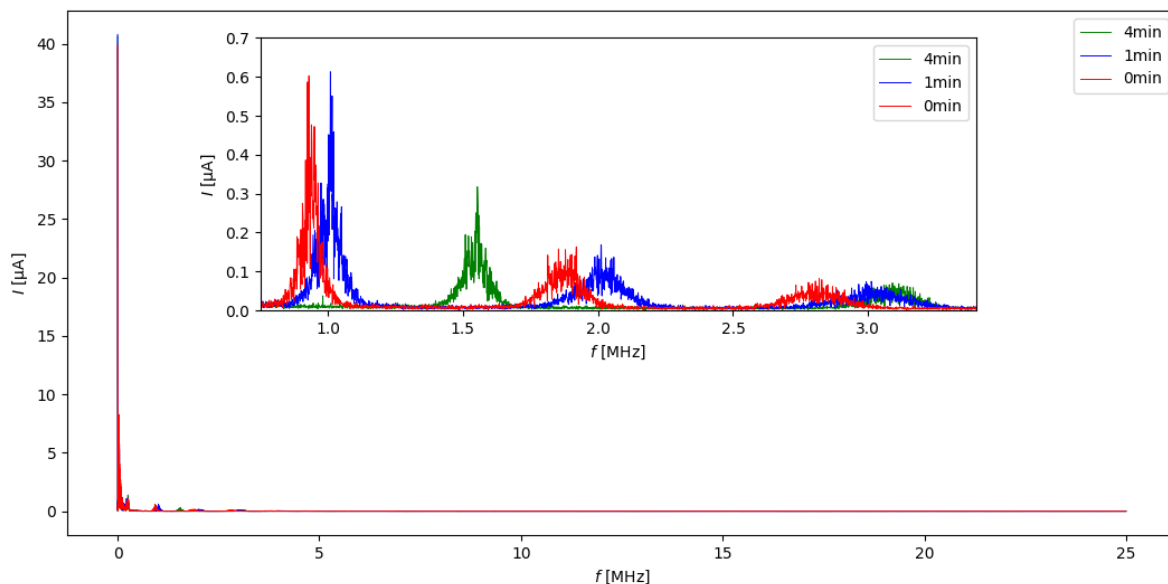
Obrázek 3.7: Časový průběh proudu ve výboji - Trichelovy pulzy: $d = 4$ mm, $t = 4$ min, $I = 10$ μA , 3.opakování.

Při opakovaných měřeních bylo pozorováno, že pro některé střední hodnoty proudu ve výboji vyšší harmonické složky (Trichelovy pulzy) generované výbojem zmizí, a pro některé se naopak objeví. Stejný

trend byl pozorován i v případě různých časů měření (0, 1 a 4 min). Spektra odpovídající těmto středním hodnotám proudu, jsou v grafech proudových spekter vykreslena průhlednou barvou, v případě mezi-elektrodové vzdálenosti $d = 4$ mm tomu odpovídají spektra pro $I = 75$ a $100 \mu\text{A}$, viz obr. 3.6.

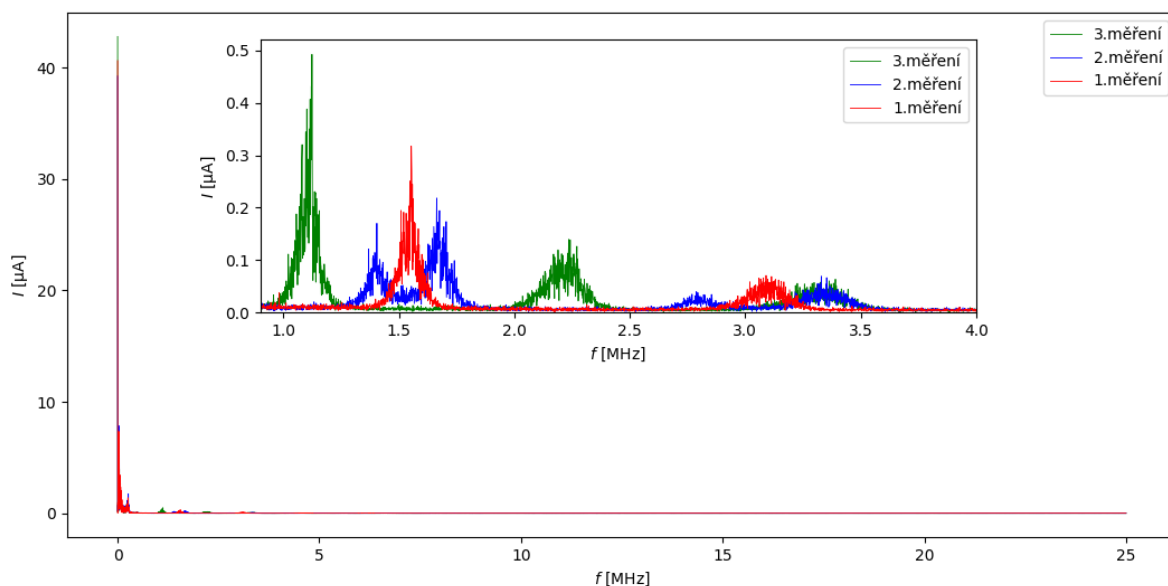
Tendence Trichelových pulzů objevovat se a zase mizet pro určité hodnoty proudu naznačuje, že zde dochází ke změně režimu korónového výboje. Z režimu Trichelových pulzů přechází zkoumaný výboj pro rostoucí střední hodnotu proudu ve výboji do přechodového režimu a následně, po úplném vymizení proudových pulzů, do bez-pulzního režimu, tj. režimu doutnavé koróny, viz. 1.2.2 Režimy korónového výboje.

Na obr. 3.8, resp. 3.9 jsou vidět proudová spektra výboje s mezi-elektrodovou vzdáleností $d = 4$ mm a proudem ve výboji $I = 50 \mu\text{A}$ odpovídající všem časům měření (0,1 a 4 min), resp. všem opakováním pro časový interval $t = 4$ min. Z obou grafů je jasně patrná dynamika výboje, tedy proměnlivost jeho chování v krátkých i dlouhých časových intervalech. Na základě porovnání těchto grafů s grafy pro ostatní mez-elektrodové vzdálenosti, viz. Appendix, nelze určit jednoznačnou závislost frekvence ani amplitudy vyšších harmonických frekvencí na čase. Výboj je tedy v čase silně proměnný, přičemž průměrný rozptyl frekvencí odpovídajících jednotlivým frekvenčním balíkům vyšších harmonických frekvencí je $\Delta f \approx 0,33$ MHz.



Obrázek 3.8: Proudové spektrum výboje: $d=4$ mm, $I = 50 \mu\text{A}$, 2.opakování.

Jednoznačná závislost velikosti frekvence a amplitudy vyšších harmonických složek proudových spekter na mezi-elektrodové vzdálenosti nebyla pozorována.



Obrázek 3.9: Proudové spektrum: $d=4$ mm, $t = 4$ min, $I = 50$ μ A.

Emisní spektra výboje

Na obr. 3.10 je vidět naměřené emisní spektrum výboje ve vlhké atmosféře pro mezi-elektrodovou vzdálenost $d = 4$ mm s vyznačenými charakteristickými emisními pásmy a emisními čarami. Pro jednotlivé mezi-elektrodové vzdálenosti se grafy emisních spekter kvalitativně shodují, proto je zde uváděn pouze jeden ilustrativní graf.

Je zde důležité poznamenat, že použitý spektrometr zesiluje intenzitu emisních čar v oblasti UV a infračerveného záření, s maximy pro vlnové délky 250 a 1000 nm. Z tohoto důvodu nelze přímo porovnávat absolutní hodnoty intenzit jednotlivých charakteristických peaků mezi sebou.

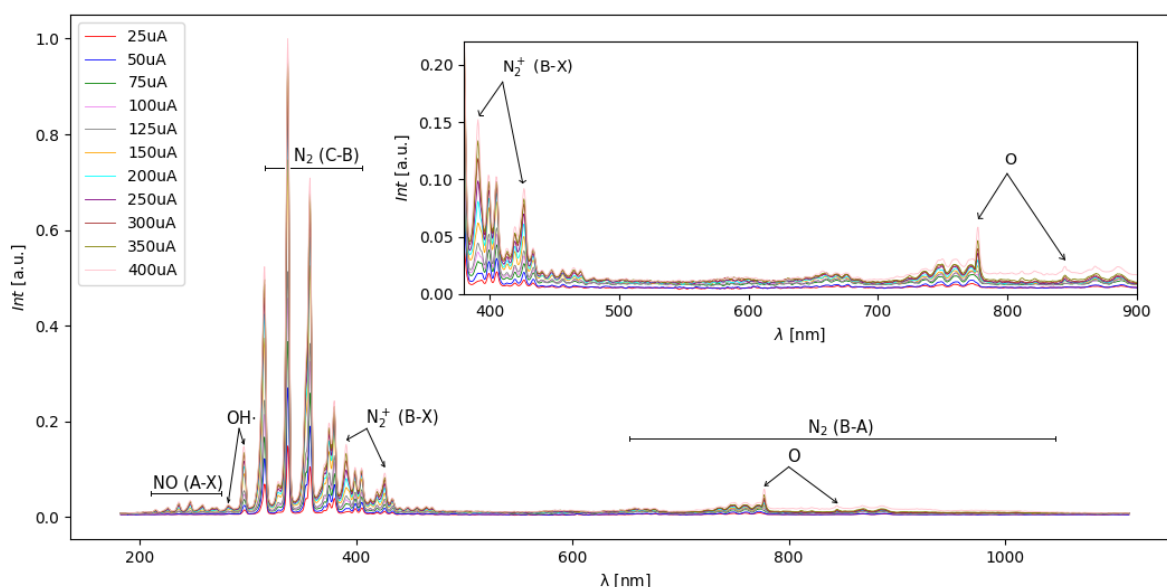
Z hlediska chemického složení plazmatu dominují naměřenému emisnímu spektru emisní pásma odpovídající molekulárnímu dusíku, konkrétně druhému negativnímu systému (ang. Second Negative System, tj. SNS) N_2 (C-B) pro $\lambda = 315,8 - 380,4$ nm a prvnímu pozitivnímu systému (ang. First Positive System, tj. FPS) N_2 (B-A) pro $\lambda = 654 - 1046,9$ nm [58]. Molekulární dusík ve stavu N_2 (A), který je výsledkem zářivého přechodu dusíku mezi vibračními hladinami B a A, je metastabilním dusíkem s dobou života až 2 s, viz. 1.3.1 Produkty korónového výboje ve vzduchu za atmosferického tlaku. Právě N_2 (A) je katalyzátorem mnoha plazmo-chemických reakcí v plazmatu korónového výboje, mimo jiné i reakcí produkujících RONS např. 1.20, 1.21 a 1.22, a tudíž hraje důležitou roli v mikrobicidních účincích korónového výboje.

Dále je v emisním spektru patrná přítomnost molekulárního kationtu dusíku N_2^+ (B-X) pro $\lambda = 391,4$ a 427 nm, atomárního kyslíku O pro $\lambda = 777,5$ a 844,5 nm a hydroxylového radikálu $OH\cdot$ pro $\lambda = 281,5$

a 297 nm [6, 59].

Emisní pásma odpovídající oxidu dusnatému NO (A-X) pro $\lambda = 210 - 275$ nm [59] leží v oblasti největšího zesílení spektrometru a lze tak předpokládat, že jejich skutečná intenzita je ještě mnohem menší, než jakou ukazuje spektrum. Přesto však je jejich přítomnost v emisním spektru důkazem, že je oxid dusnatý korónovým plazmatem produkován, i když jen ve velmi malém množství.

Z grafu emisního spektra (obr. 3.10) je také velmi dobře patrná závislost intenzity jednotlivých charakteristických peaků na velikosti proudu ve výboji, kdy s rostoucí velikostí proudu roste i intenzita charakteristických peaků a potažmo tak i koncentrace daného produktu v objemu plazmatu. Zvláštní pozornost zasluhuje zejména charakteristický peak N_2^+ (B-X) pro $\lambda = 391,4$ nm, jehož intenzita po dosažení proudu ve výboji $I = 200 - 250 \mu\text{A}$ (v závislosti na d), přeroste vedlejší emisní čáry odpovídající molekulárnímu dusíku N_2 (C-B), jak je vidět v přiblíženém grafu na obr. 3.10.

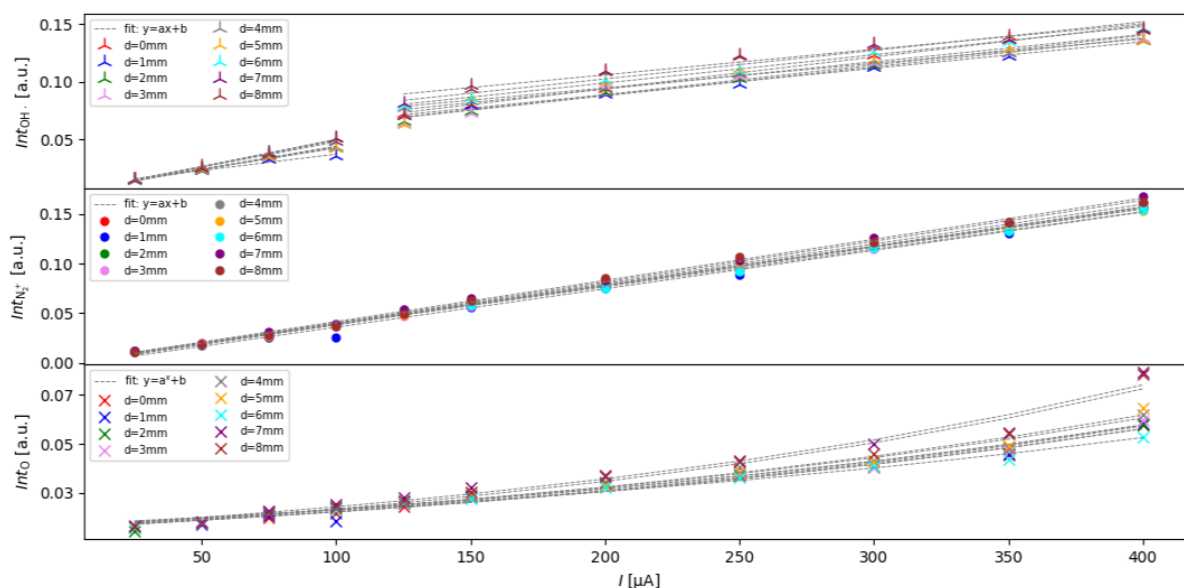


Obrázek 3.10: Emisní spektrum výboje ve vlhké atmosféře pro $d=4$ mm, 3.opakování s vyznačenými charakteristickými emisními čarami a pásmy.

Závislost intenzity nejdůležitějších produktů (meziproduktů) plazmatu z hlediska jeho mikrobicidních účinků, tj. hydroxylového radikálu ($\text{OH}\cdot$), molekulárního kationtu dusíku (N_2^+) a atomárního kyslíku (O) je vidět na obr. 3.11.

Z grafů na obr. 3.11 je opět jasně patrná rostoucí tendence intenzity jednotlivých emisních čar (pásem) v závislosti na rostoucím proudu ve výboji. Zajímavý je také průběh jednotlivých křivek. V případě hydroxylového radikálu roste jeho intenzita s proudem ve výboji lineárně, přičemž je zde patrný skok v intenzitě mezi 100 a 125 μA . Velikost skoku se pohybuje v rozmezí 0,02 – 0,03 a.u., tedy 15 – 20% z celkové intenzity peaku v závislosti na d . V případě N_2^+ roste intenzita s proudem lineárně a pro atomární

kyslík je závislost $Int(I)$ exponenciální, a to pro všechny měřené mezi-elektrodové vzdálenosti. Z křivek je také patrné, že zde není pozorována žádná jednoznačná závislost intenzity jednotlivých peaků na mezi-elektrodové vzdálenosti. Přičemž pro mnoho proudů ve výboji se hodnoty intenzity odpovídající jednotlivým d překrývají.

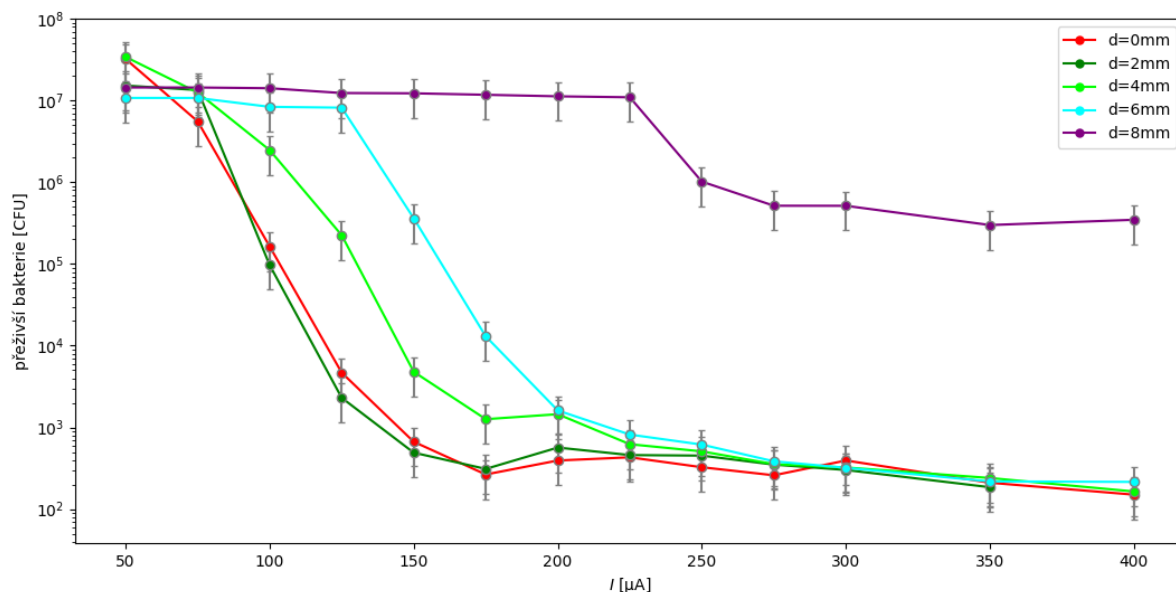


Obrázek 3.11: Závislost intenzity emisních čar (pásem) molekulárního kationtu dusíku (N_2^+) a atomárního kyslíku (O) na velikosti proudu ve výboji.

Vzhledem k silné nestabilitě výboje a jeho tendenci přepojovat se na obvodu prstencové elektrody, v případě silnějšího ohoření, do několika dominantních korónek, nejsou data uvedená v grafech na obr. 3.10 a 3.11 statistická, nýbrž reprezentují pouze vybraná měření, u nichž nebyla pozorována výrazná deformace výboje (vytváření dominantních korónek). Vytvoření několika dominantních korónek může mít vliv na tvorbu některých produktů plazmo-chemických reakcí uvnitř výboje, jako jsou například oxidy dusíku. Ty jsou tvořeny dominantně v případě rozdělení výboje do několika menších korónek. Naproti tomu při nedeformovaném výboji, který hoří homogenně po celém obvodu prstencové elektrody, dochází k dominantnější generaci ozónu (O_3).

3.1.2 Mikrobicidní účinky výboje

Mikrobicidní, či spíše baktericidní účinky výboje byly měřeny pro dvě různé koncentrace pracovní suspenze gram negativní bakterie *Escherichia coli* o střední hodnotě $2,6 \cdot 10^7$ CFU/500 μ l, resp. $2,6 \cdot 10^8$ CFU/500 μ l. Grafy ukazující počet přeživších bakterií v závislosti na velikosti proudu ve výboji pro různé mezi-elektrodové vzdálenosti jsou pro jednotlivé koncentrace vidět na obr. 3.12, resp. 3.13.

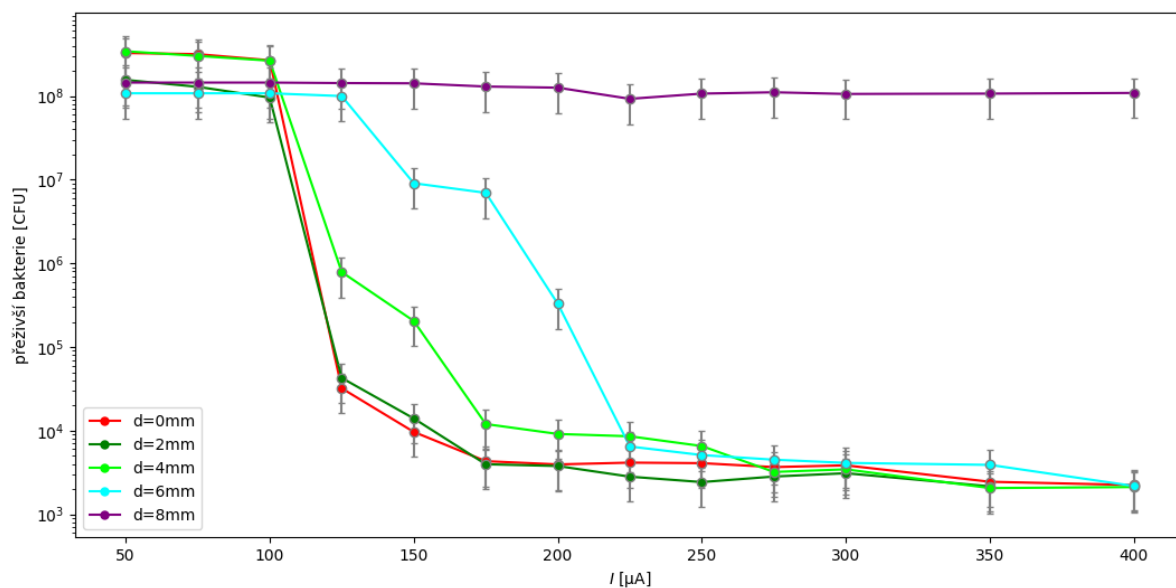


Obrázek 3.12: Počet přeživších bakteriálních kolonií na Petriho misce po ošetření plazmatem $t_{\text{exp}} = 4$ min s počáteční koncentrací 10^7 CFU/500 μl .

Při bližším pohledu na graf odpovídající koncentraci 10^7 , resp. 10^8 (obr. 3.12, resp. 3.13) je jasně vidět závislost baktericidní účinnosti výboje na velikosti proudu jím procházejícím po době ošetření 4 min. Grafy ukazují, že s rostoucím proudem ve výboji rostou také jeho baktericidní účinky, tj. klesá počet přeživších bakterií, a to pro všechny mezi-elektrokové vzdálenosti. Pro nízké hodnoty proudu klesá počet přeživších kolonií jen velmi mírně v rámci jednoho řádu, následuje strmý pokles o několik řádů CFU a pro vysoké hodnoty proudu je pokles opět mírný a v podstatě osciluje kolem střední hodnoty. Mezní hodnoty proudu oddělující jednotlivé tendence v rámci jedné křivky jsou závislé na mezi-elektrokové vzdálenosti, přičemž s rostoucím d roste i velikost těchto proudů.

Dále je z obr. 3.12 a 3.13 patrná závislost baktericidních účinků výboje na mezi-elektrokové vzdálenosti, kdy s rostoucím d se jeví účinky plazmatu jako klesající. Tento jev je dominantní zejména v oblasti několika řádového poklesu počtu přeživších bakterií, tj. v rozmezí proudů $I = 75 - 200 \mu\text{A}$, přičemž pro $d = 0$ a 2 mm jsou si účinky plazmatu velmi podobné (v případě vyšší koncentrace dokonce v rámci chyby splývají) zatímco pro ostatní mezi-elektrokové vzdálenosti dochází ke značnému (až několika-řádovému) skoku v baktericidních účincích výboje. Pro nižší nebo naopak vyšší hodnoty proudu ve výboji účinky odpovídající jednotlivým mezi-elektroovým vzdálenostem do značné míry splývají.

Kromě počtu přeživších bakteriálních kolonií byla zkoumána i velikost částečné inhibiční zóny pro jednotlivé I a d . Částečná inhibiční zóna je ohraničená oblast na Petriho misce, která se vyznačuje několika-řádovým poklesem přeživších CFU vůči okolnímu nárůstu bakteriálních kolonií. Na obr. 3.14 jsou vidět fotografie dvou ošetřených Petriho misek odpovídajících mezi-elektrokové vzdálenosti

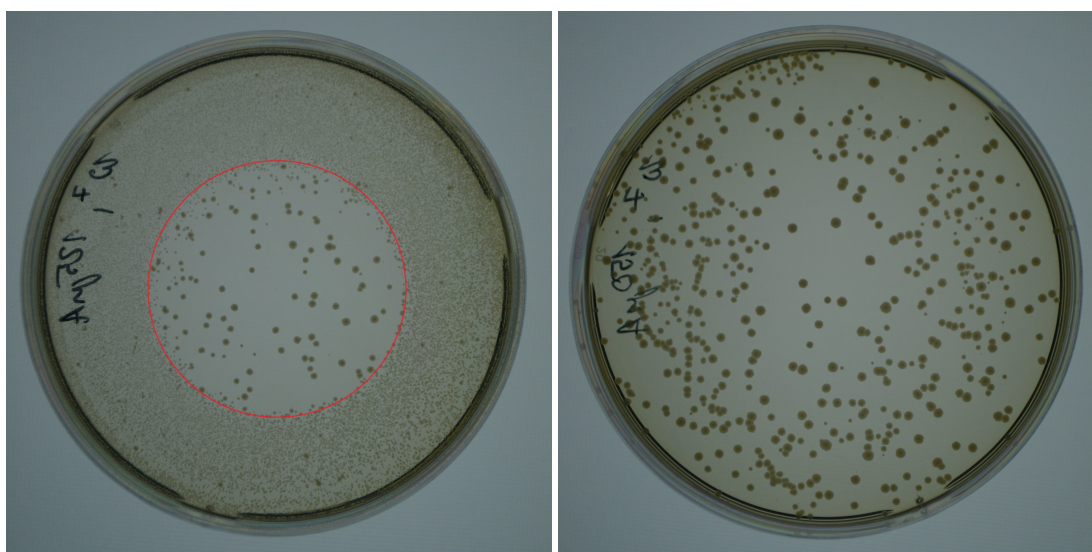


Obrázek 3.13: Počet přeživších bakteriálních kolonií na Petriho misce po ošetření plazmatem $t_{\text{exp}} = 4$ min a počáteční koncentrací 10^8 CFU/500 μl .

$d = 4$ mm a proudu ve výboji $I = 125$ a $150 \mu\text{A}$. Tyto dvě fotografie ilustrují dva příklady rozsahu částečných inhibičních zón. Na obr. 3.14a je vidět červeně ohraničená částečná inhibiční zóna pokrývající zhruba 30% povrchu agaru, na obr. 3.14b je vidět částečná inhibiční zóna rozšířená na celou Petriho misku, tj. na 100% povrchu agaru.

Na obr. 3.15, resp. 3.16 jsou vidět grafy závislosti velikosti částečné inhibiční zóny na velikosti proudu ve výboji pro různá d odpovídající koncentraci 10^7 , resp. 10^8 . V případě obou grafů je vidět, že s rostoucím proudem ve výboji roste (strmě) velikost částečné inhibiční zóny dokud nedosáhne 100%. Přičemž hodnota proudu odpovídající úplnému rozšíření částečné inhibiční zóny roste s mezi-elektrodovou vzdáleností, obdobně jako v případě mezních hodnot proudu u křivek baktericidní účinnosti výboje. A stejně jako v případě závislosti počtu přeživších bakterií na velikosti proudu ve výboji i zde dochází k překryvům křivek některých vzdáleností a to zejména $d = 0$ a 2 mm. Je zde také důležité poznamenat, že z naměřených hodnot vyplývá, že v případě $d = 8$ mm nedojde k rozšíření částečné inhibiční zóny na 100 % povrchu agaru ani pro nejvyšší hodnotu proudu ve výboji $I = 400 \mu\text{A}$.

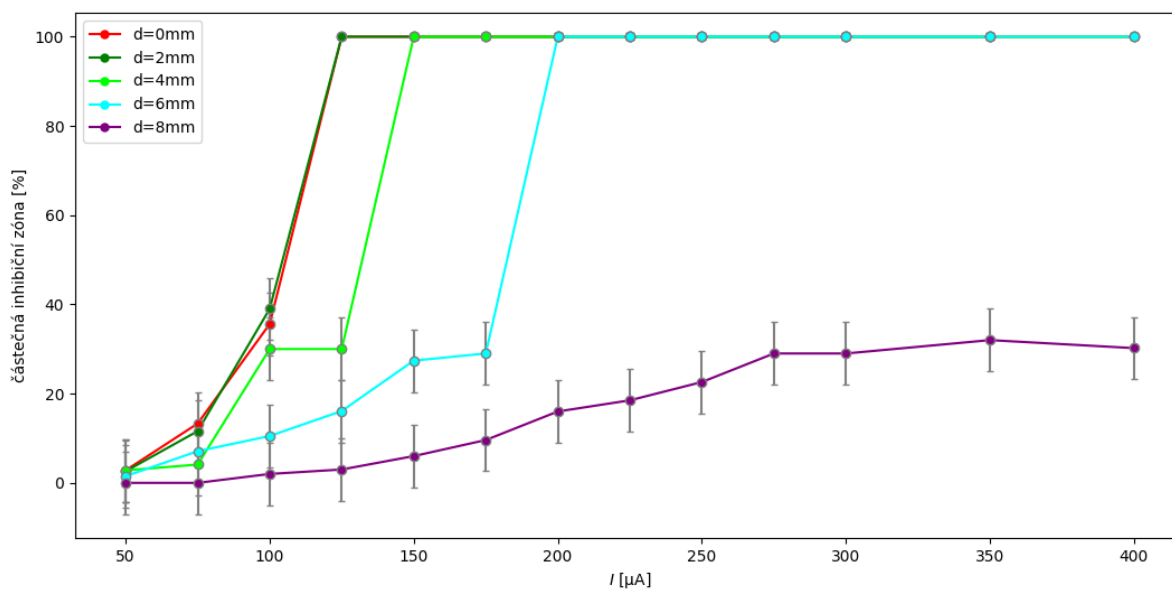
Co se týče porovnání mikrobicidních účinků výboje na základě velikosti počáteční koncentrace bakteriální suspenze na ošetřované misce lze říci, že v případě obou měřených koncentrací došlo k poklesu počtu přeživších bakterií o 5 řádů CFU, přičemž v případě vyšší počáteční koncentrace bylo zapotřebí většího proudu ve výboji, konkrétně $I = 100 \mu\text{A}$, pro zahájení strmého nárůstu účinnosti výboje. Zároveň pro nižší hodnoty proudu byla u jednotlivých mezi-elektrodových vzdáleností zaznamenána menší velikost částečné inhibiční zóny než v případě koncentrace 10^7 .



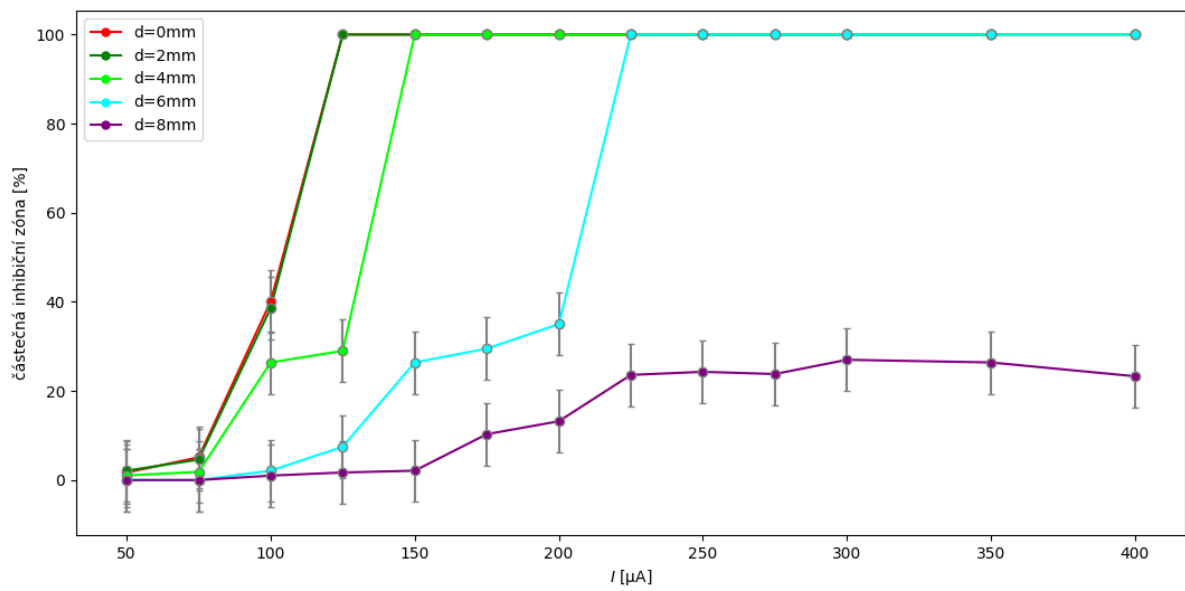
(a) částečná inhibiční zóna (ohraničená červeně)

(b) inhibiční zóna po celé ploše misky

Obrázek 3.14: Fotografie ošetřených Petriho misek po kultivaci bakterií: $d = 4 \text{ mm}$, $n_0 = 2,6 \cdot 10^7 \text{ CFU}$, $I = 125 \text{ } \mu\text{A}$ (vlevo), $I = 150 \text{ } \mu\text{A}$ (vpravo).



Obrázek 3.15: Závislost velikosti částečné inhibiční zóny na proudu v plazmatu pro $t_{\text{exp}} = 4 \text{ min}$ s počáteční koncentrací $10^7 \text{ CFU}/500\mu\text{l}$.



Obrázek 3.16: Závislost velikosti částečné inhibiční zóny na proudu v plazmatu pro $t_{\text{exp}} = 4 \text{ min}$ s počáteční koncentrací $10^8 \text{ CFU}/500\mu\text{l}$.

Kapitola 4

Diskuze

V rámci diskuze budou hledány korelace mezi výsledky jednotlivých diagnostických měření, na jejichž základě budou formulovány závěry o fyzikálních a chemických vlastnostech výboje. Ve druhé části pak budou diskutovány souvislosti mezi výsledky diagnostických měření a naměřenými mikrobicidními účinky výboje.

4.1 Diagnostika výboje

Výsledky provedených elektrických diagnostik zkoumaného korónového výboje, tj. V-A charakteristiky a měření časových vývoju proudu ve výboji, potvrzují a dále rozvádějí závěry získané v předchozích měření v rámci mého Výzkumného úkolu [1], na který tato práce přímo navazuje. Výsledky naměřené v rámci Výzkumného úkolu ukazovaly na pravděpodobnou změnu režimu korónového výboje při překročení mezní hodnoty proudu ve výboji $I = 75 - 125 \mu\text{A}$, přičemž přesná hodnota proudu byla závislá na velikosti mezi-elektrodové vzdálenosti.

Z grafu redukované V-A charakteristiky obr. 3.2 byly na základě porovnání výsledků s literaturou [56], viz. 3.1.1 Diagnostika výboje - V-A charakteristika výboje, stanoveny 3 různé režimy zkoumaného bipolárního korónového výboje a to režim klasické koróny, přechodový režim a režim doutnavého korónového výboje. V tab. 4.1 jsou uvedeny rozsahy velikosti proudu ve výboji odpovídající jednotlivým režimům pro všechny měřené mezi-elektrodové vzdálenosti. Přičemž mezní hodnoty proudů $I = 75 - 125 \mu\text{A}$ získané v rámci Výzkumného úkolu odpovídají hodnotám proudu pro přechod mezi režimem klasického korónového výboje a přechodovým režimem.

Z výsledků druhé elektrické diagnostiky, měření časového vývoje proudu ve výboji, také vyplývá, že mnou zkoumaný bipolární korónový výboj prochází se zvyšující se velikostí proudu ve výboji třemi různými režimy. Při porovnání časových průběhů proudu ve výboji a jim odpovídajícím proudovým frekvenčním spektrům s jinými pracemi zabývajícími se režimy korónového výboje [26, 27, 28] byly tyto režimy určeny jako režim Trichelových pulzů, přechodový režim a režim doutnavé koróny. Rozsahy

proudů odpovídající jednotlivým módům jsou pro všechna d shrnuty v tab. 4.2. Přičemž rozsah proudů naměřený ve Výzkumném úkolu odpovídá mezním hodnotám pro přechod z režimu Trichelových pulzů do přechodového režimu.

Při porovnání výsledků V-A charakteristiky a časového vývoje proudu ve výboji, viz tab. 4.1 a 4.2, je vidět, že pro většinu mezi-elektrodoých vzdáleností se rozsahy střední hodnoty proudu ve výboji, pro které se výboj nachází v daném režimu, shodují. Výjimkou je vzdálenost $d = 0$ mm, u které se rozcházejí hodnoty odpovídající velikosti proudu při přechodu z režimu Trichelových pulzů (klasické koróny) do režimu přechodového a vzdálenost $d = 2$ mm, u které se liší hodnoty proudu pro přechod do režimu doutnavého korónového výboje.

Vzhledem k velké nestabilitě výboje, která byla ukázána již v rámci výsledků v 3.1.1 Diagnostika výboje a jeho hojně přepojování parazitních korónek nejen na obvodu, ale i uvnitř prstence, které je dominantní zejména pro malé d , se nabízí přikládat větší váhu výsledkům analýzy proudových frekvenčních spekter výboje než redukované V-A charakteristiky, která pracuje pouze se střední hodnotou proudu ve výboji. Na druhou stranu při určování hranice mezi přechodovým režimem a režimem doutnavé koróny může vzhledem k nestabilitě výboje dojít k chybě i při vyhodnocování frekvenčních proudových spekter výboje. Přechodový režim se vyznačuje velmi nepravidelnou generací Trichelových pulzů, kdy výboj osciluje mezi režimem pulzním a bezpulzním. Může se tedy stát, že měření časových vývoju proudu ve výboji se uskuteční právě ve chvíli, kdy se Trichelovy pulzy pro daný proud negenerují, nicméně ještě nenastal režim doutnavé koróny. Tento problém by mohlo vyřešit opakované měření, které by umožnilo výsledky vyhodnocovat statisticky, tedy nejméně 7 opakování.

Tabulka 4.1: Rozsah módů korónového výboje na základě měření V-A charakteristiky výboje – červeně označené proudy lišící se od výsledků měření časového průběhu proudu ve výboji viz tab. 4.2.

	klasická koróna	Přechodový mód	Doutnavá koróna
d [mm]	I [μ A]		
0	(0;100)	< 100;150)	< 150;400)
1	(0;100)	< 100;150)	< 150;400)
2	(0;75)	< 75;125)	< 125;400)
3	(0;75)	< 75;125)	< 125;400)
4	(0;75)	< 75;125)	< 125;400)
5	(0;75)	< 75;125)	< 125;400)
6	(0;75)	< 75;100)	< 100;400)
7	(0;75)	< 75;100)	< 100;400)
8	(0;75)	< 75;100)	< 100;400)

Z výsledků měřených elektrických diagnostik tedy vyplývá, že zkoumaný bipolární korónový výboj prochází se zvětšující se střední hodnotou proudu ve výboji, třemi různými režimy korónového výboje, které byly určeny jako režim Trichelových pulzů, přechodový režim a režim doutnavé koróny, přičemž velikost mezních hodnot proudu pro přechod mezi jednotlivými režimy je závislá na velikosti

Tabulka 4.2: Rozsah módů korónového výboje na základě měření časového vývoje proudu ve výboji – červeně označené proudy liší se od výsledků měření V-A charakteristiky viz tab. 4.1.

	Trichelovy pulzy	Přechodový mód	Doutnavá koróna
d [mm]	I [μA]		
0	(0;125)	< 125;150	< 150;400
1	(0;100)	< 100;150	< 150;400
2	(0;75)	< 75;150	< 150;400
3	(0;75)	< 75;125	< 125;400
4	(0;75)	< 75;125	< 125;400
5	(0;75)	< 75;125	< 125;400
6	(0;75)	< 75;100	< 100;400
7	(0;75)	< 75;100	< 100;400
8	(0;75)	< 75;100	< 100;400

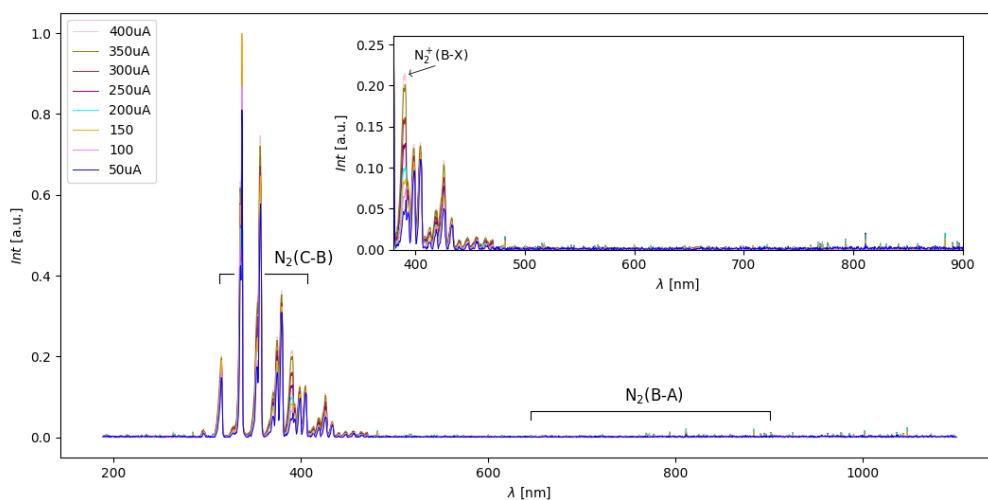
mezi-elektrodové vzdálenosti.

Je zde důležité zdůraznit, že výsledky elektrických diagnostik také podporují teoretický předpoklad o chování bipolárního korónového výboje. Dle teoretických předpokladů je charakteristika chování bipolárního korónového výboje dominantně ovlivňována polaritou výše položené elektrody [23]. V případě mnou zkoumaného výboje by tedy v jeho charakteristice měl dominovat vliv záporné elektrody. Což výsledky diagnostických měření potvrzují neboť ukazují, že výboj prochází stejnými režimy jako unipolární záporný korónový výboj. Vliv prstencové elektrody se tedy z hlediska módů korónového výboje jeví jako zanedbatelný.

Třetí prováděnou diagnostikou bylo měření emisních spekter výboje ve vlhké atmosféře, která měla simulovat stejné podmínky, jaké nastávají, při ošetřování bakteriálních kultur a poskytnout tak více informací o složení netermálního plazmatu uvnitř výboje během hubení mikroorganismů.

V rámci předchozích měření [1] bylo zkoumáno emisní spektrum výboje v suché atmosféře, graf ilustrující výsledky získané v rámci Výzkumného úkolu je vidět na obr. 4.1. Při porovnání těchto výsledků s výsledky této práce, viz obr. 3.10, je vidět silný vliv vlhkosti pracovního prostředí na složení plazmatu uvnitř výboje, který se projevuje zejména přítomností hydroxylového radikálu ($\text{OH}\cdot$) a atomárního kyslíku (O), jejichž přítomnost v plazmatu v suché atmosféře nebyla naměřena. Tento rozdíl by mohl mít vliv zejména na baktericidní účinky výboje, neboť jak $\text{OH}\cdot$, tak O jsou částice vyznačující se silnými baktericidními účinky a zároveň se mohou účastnit dalších reakcí produkujících RONS např. 1.11, 1.13, 1.19 a 1.7.

Korelace mezi výsledky elektrických diagnostik a naměřenými emisními spektry, tj. vliv režimu korónového výboje na jeho chemické složení, se zatím jeví jen velmi malá. Při porovnání chemického složení plazmatu pro rozsahy proudů odpovídající jednotlivým módům korónového výboje nebyly nalezeny uspokojivé korelace s výjimkou vývoje intenzity hydroxylového radikálu. Při porovnání grafu $\text{Int}_{\text{OH}\cdot}(I)$ obr. 3.11 a tab. 4.1 a 4.2 popisující rozsah proudů pro jednotlivé módy korónového výboje, je



Obrázek 4.1: Emisní spektrum výboje v suché atmosféře pro $d=4$ mm.

možné vidět, že ke skokovému nárůstu intenzity $\text{OH}\cdot$ dochází pro většinu mezi-elektrodoých vzdáleností při přechodu do doutnavého módu korónového výboje a obecně je jeho intenzita v tomto módu vyšší než v případě Trichelových pulzů a to o 15 – 20%.

Ovšem přechod do jiného módu výboje nemusí být nutně důvodem pro skokový nárůst intenzity $\text{OH}\cdot$, který může být způsobem čistě nárůstem velikosti proudu ve výboji. Tento nárůst dává vzniknout energetičtějším elektronům, schopným disociovat molekulu vody za vznik $\text{OH}\cdot$, viz. rce 1.14, popřípadě většímu množství metastabilních molekul dusíku $\text{N}_2(\text{A})$, které též velmi dobře disociují molekulu vody za vzniku $\text{OH}\cdot$, viz. rce 1.21.

4.2 Mikrobicidní účinky výboje

Vedle podrobnějšího popsání fyzikálních a chemických vlastností zkoumaného bipolárního korónového výboje bylo cílem této práce také pokusit se nalézt korelace mezi jednotlivými parametry výboje (plazmatu) a jeho mikrobicidními účinky. Které by mohli případně v budoucnosti sloužit jako základní data pro optimalizaci přístroje na bázi zde zkoumané elektrodové konfigurace bipolárního korónového výboje.

Z naměřených výsledků baktericidních účinků výboje vyplývají dva hlavní parametry výboje, které tyto účinky ve zvolené elektrodové konfiguraci, pro čas ošetření 4 min a zvolený ošetřovaný mikroorganismus (bakterie *Escherichia coli*) dominantně ovlivňují, a to velikost proudu protékajícího výbojem I a velikost mezi-elektrodové vzdálenosti d .

V případě velikosti proudu ve výboji získané výsledky obr. 3.12 a 3.13 ukazují, že s rostoucím I rostou také baktericidní účinky výboje. Tento trend odpovídá předpokladům formulovaným na základě

výsledků Výzkumného úkolu. Neboť s rostoucím proudem ve výboji roste i množství mikrobicidních činitelů plazmatu zejména oxidy dusíku (NO a NO₂) a ozón (O₃), podrobněji viz. [1].

Z hlediska výsledků diagnostických měření provedených v rámci této práce je možné tuto tendenci mikrobicidních účinků plazmatu vysvětlit kombinací jeho elektrických vlastností a chemického složení.

Z výsledků V-A charakteristiky výboje jasně vyplývá, že s rostoucím proudem ve výboji roste i jeho výkon viz obr. 3.3. Tento růst by mohl mít za následek zvýšení mikrobicidních účinků plazmatu, neboť ukazuje, že je do plazmatu dodávána větší hustota energie s rostoucí velikostí proudu ve výboji. O tomto pozitivním vlivu hustoty energie na mikrobicidní účinky NTP hovoří ve své práci např. Deng a spol. (2007) [32]. Autoři pozorovali nárůst baktericidních účinků DBD při ošetřování *E. coli* úměrný nárůstu proudu ve výboji.

Dále je tato závislost podporována i výsledky měření emisních spekter výboje, viz obr. 3.10 a 3.11, které ukazují rostoucí intenzitu charakteristických peaků částic známých svými mikrobicidními účinky zejména OH·, N₂⁺ a O, s rostoucím proudem ve výboji. Zvláštní pozornost si zde zaslouží exponenciální růst atomárního kyslíku v závislosti na velikosti proudu ve výboji, jehož strůjcem může být metastabilní molekulární dusík N₂(A), neboť jeho excitační energie lehce převyšuje disociační energii molekuly kyslíku [46]. Atomární kyslík je nezbytnou součástí reakcí produkující ozón (O₃), viz. rce 1.7, a je tedy možné, že exponenciální nárůst atomárního kyslíku uvnitř plazmatu povede i k nárůstu koncentrace ozónu uvnitř plazmatu a tak s rostoucím proudem zvyšuje jeho baktericidní účinky, neboť právě ozón je považován za jeden z hlavních činitelů pozorovaných a studovaných mikrobicidních účinků korónového výboje ve vzduchu za atmosferického tlaku [60].

Je ovšem důležité zdůraznit, že baktericidní účinky nerostou se zvyšujícím se proudem donekonečna. Naměřené výsledky ukazují, že po dosažení určité mezní velikosti proudu ve výboji, kdy baktericidní účinky dosáhnou svého lokálního maxima, začne počet přeživších kolonií (CFU) v závislosti na velikosti proudu více méně oscilovat kolem střední hodnoty a již významně neklesá. V případě tohoto experimentu se jedná o hodnoty $I = 200 - 250 \mu\text{A}$ v závislosti na počáteční koncentraci ošetřovaných bakterií a velikosti mezi-elektrodové vzdálenosti, pro které byla mikrobicidní účinnost výboje 99,9 %. Je zajímavé si povšimnout, že stejné hodnoty proudu odpovídají i hranici, při které začne naměřený charakteristický peak molekulárního kationtu dusíku N₂⁺ svou intenzitou přerůstat okolní peaky molekulárního dusíku, viz obr. 3.10.

Na základě těchto výsledků, by tedy bylo možné uvažovat o nalezení optimální velikosti proudu ve výboji, tj. napětí přivedené na elektrody, které by maximalizovalo baktericidní účinky za minimální nutné dodané vstupní energie. Z výsledků této práce by se pro zvolené parametry zkoumaného výboje v případě času ošetření 4 min dalo uvažovat o hodnotě proudu v rozmezí 200 – 250 μA , avšak tento závěr je třeba podrobit dalším experimentálním měřením. Nicméně k podobnému závěru dospěli ve své práci zabývající se vlivem parametrů plazmatu korónového výboje na jeho mikrobicidní účinky i Scholtz a spol. (2011) [61]. Autoři zkoumali závislost mikrobicidních účinků unipolárního korónového výboje

na jeho parametrech pro různé typy mikroorganismů, mezi nimi i baterii *E. coli*. Z výsledků měření vyplynulo, že největší efektivita výboje z hlediska jeho mikrobicidních účinků nastává právě při velikosti proud ve výboji $I \approx 200 \mu\text{A}$.

V souvislosti s velikostí proudu protékajícího výbojem a jeho vlivem na baktericidní účinky výboje se nabízí i otázka korelace mezi baktericidními účinky výboje a režimem, ve kterém se výboj nachází. Při porovnání výsledků elektrických diagnostik zkoumaného korónového výboj tab. 4.1 a 4.2 a naměřených baktericidních účinků obr. 3.12 a 3.13 je možné mezi oběma jevy pozorovat určitý vztah. V případě vyšší počáteční koncentrace $n_0 \approx 2,6 \cdot 10^8 \text{ CFU}/500\mu\text{l}$ je účinnost výboje pro všechna d v režimu Trichelových pulzů téměř zanedbatelná. Vedle toho je největší skok v účinnosti, tj. nejstrmější pokles počtu přeživších bakterií, v případě obou počátečních koncentrací bakteriální suspenze, pozorován v rozsahu proudů odpovídajících přechodovému režimu a počátečním proudům režimu doutnavého korónového výboje.

Do tohoto rozsahu spadá i významný skok v naměřené intenzitě hydroxylového radikálu $\text{OH}\cdot$, který by mohl být důvodem pro tak strmý nárůst baktericidních účinků výboje. Nicméně je důležité si uvědomit, že tyto intenzity byly měřeny v bezprostřední blízkosti hrotové elektrody a neudávají tak přesný obraz o situaci v objemu ošetřované oblasti. Mohli by však být základem pro růst počtu molekul peroxidu vodíku H_2O_2 v plazmatu, potažmo plasma afterglow viz. reakce 1.19, které mají mnohem delší dobu života než $\text{OH}\cdot$ a zároveň jsou také známy svými silnými baktericidními účinky [42].

Je důležité poznamenat, že pozorovaná závislost baktericidních účinků na režimu korónového výboje, může být pouze zaměněná za závislost na velikosti proudu ve výboji. Pro potvrzení této závislosti by bylo dobré provést dodatečná experimentální měření s bipolárním korónovým výbojem o jiných vstupních parametrech tak, aby se rozsahy proudů pro jednotlivé režimy lišili od těch představených v rámci této práce a mohlo tak být potvrzeno, případně vyvráceno, že typ režimu korónového výboje má vliv na jeho mikrobicidní účinky

Druhým parametrem výboje značně ovlivňujícím mikrobicidní účinky zkoumaného korónového výboje se na základě analýzy výsledků ukázala být velikost mezi-elektrodové vzdálenosti d . Z grafů závislosti počtu přeživších bakterií na velikosti proudu ve výboji na obr. 3.12 a 3.13 je velmi dobře patrná nepřímá úměrnost mezi mikrobicidní účinností plazmatu a velikostí mezi-elektrodové vzdálenosti a to zejména v oblasti nejstrmějšího poklesu počtu přeživších kolonií. Zároveň se zde ukazuje podobný trend jako v případě výsledků elektrických diagnostik výboje, kdy mezi některými d je rozdíl v účinnosti jen velmi malý, zatímco mezi jinými dochází ke skokovému snížení účinnosti výboje. Mezi-elektrodové vzdálenosti lze takto rozdělit, stejně jako v případě rozsahu proudů odpovídajících jednotlivým módům korónového výboje, do tří skupin, uvnitř kterých jsou rozdíly minimální, avšak mezi nimiž dochází k určitému skokovému poklesu účinnosti: $d = 0 - 2 \text{ mm}$, $d = 3 - 5 \text{ mm}$ a $d = 6 - 8 \text{ mm}$, a to zejména v případě nižší počáteční koncentrace $10^7 \text{ CFU}/500\mu\text{l}$.

Kromě samotného poklesu počtu přeživších bakteriálních kolonií vykazuje určitou závislost na mezi-

elektrodové vzdálenosti i velikost částečné inhibiční zóny, viz obr. 3.15 a 3.16. Její rozšíření na celý povrch ošetřované misky je pro větší d dosažen při vyšších hodnotách proudu ve výboji, přičemž pro $d = 8$ mm není dokonce dosažen vůbec.

Z hlediska naměřených emisních spekter nebyla pozorována žádná závislost intenzit jednotlivých charakteristických peaků na mezi-elektrodové vzdálenosti. Tento rozkol s výsledky baktericidních účinků výboje může být zapříčiněn zejména oblastí, ve které byla emisní spektra měřena. Emisní spektra byla vyčítána v bezprostřední blízkosti hrotové elektrody a naměřené výsledky tak neberou v potaz množství reakcí, které mohou nastat ve větší vzdálenosti od hrotové elektrody, popřípadě až v rámci plasma afterglow, kde se reaktivní částice produkované plazmatem dostanou do kontaktu s dalšími neutrálními částicemi vzduchu.

Aby bylo možné lépe zdůvodnit závislost baktericidních účinků na velikosti mezi-elektrodové vzdálenosti je potřeba zaměřit se na analýzu složení plynu v bezprostřední blízkosti ošetřované oblasti, tj. na plasma afterglow. Pro takové měření se nabízí například použití hmotnostního spektrometru pro analýzu chemického složení plynu v objemu ošetřované oblasti.

Závěr

Cílem této práce bylo navázat na předchozí měření v rámci mého Výzkumného úkolu, za účelem provedení rozšířenější diagnostiky, naměření baktericidních účinků a nalezení korelací mezi oběma výsledky u korónového výboje ve vzduchu za atmosferického tlaku v konfiguraci point-to-ring sestaveného v laboratoři Ústavu fyziky a měřicí techniky, VŠCHT.

První část práce se zabývala popisem korónového výboje ve vzduchu za atmosferického tlaku jakožto zdroje netermálního plazmatu, včetně popisu jeho režimů, produktů a možných mechanismů jeho mikrobicidních účinků.

Ve druhé části byly představeny použité diagnostické metody: V-A charakteristika, měření časového vývoje proudu ve výboji a měření emisních spekter ve vlhké atmosféře, spolu s postupy použitými při měření mikrobicidních účinků výboje.

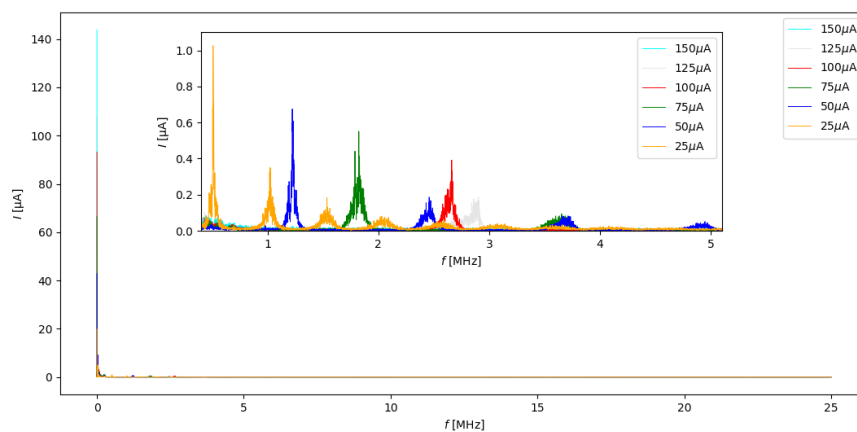
Z výsledků elektrických diagnostik bylo možné sestavit podrobnější popis režimů bipolárního korónového výboje v konfiguraci point-to-ring, které dosud nebyly uspokojivě popsány. Výsledky zároveň potvrdily předpokládaný vliv vlhkosti prostředí na složení netermálního plazmatu uvnitř výboje přičemž ukázaly i závislost intenzity příslušných emisních peaků a pásem na velikosti proudu ve výboji u částic důležitých z hlediska jejich mikrobicidních účinků, zejména hydroxylového radikálu, molekulárního kationtu dusíku a atomárního kyslíku.

Porovnání výsledků diagnostických měření a měření mikrobicidních účinků bipolárního výboje ukázaly korelace mezi režimy korónového výboje a jeho mikrobicidními účinky, stejně jako závislost mikrobicidních účinků na velikosti proudu ve výboji a mezi-elektrodové vzdálenosti.

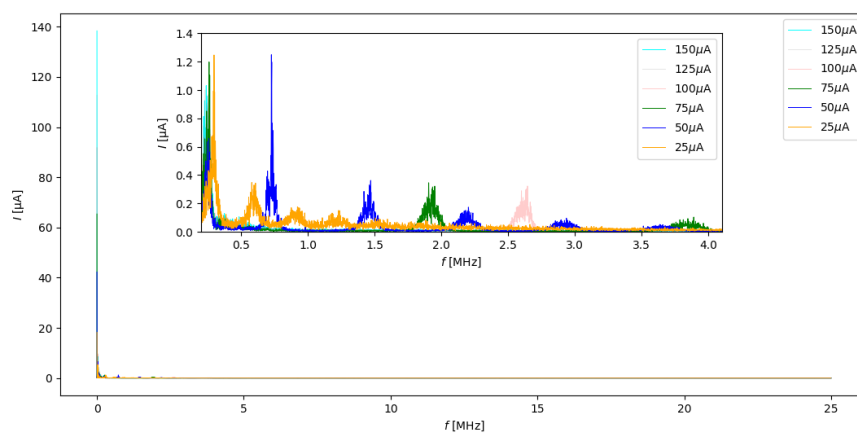
Závěry této práce poskytují odrazový můstek pro budoucí zkoumání bipolárních korónových výbojů v konfiguraci point-to-ring, stejně jako případné optimalizace přístrojů na nich založených, za účelem zvýšení jejich dekontaminačních a sterilizačních účinků.

Apendix

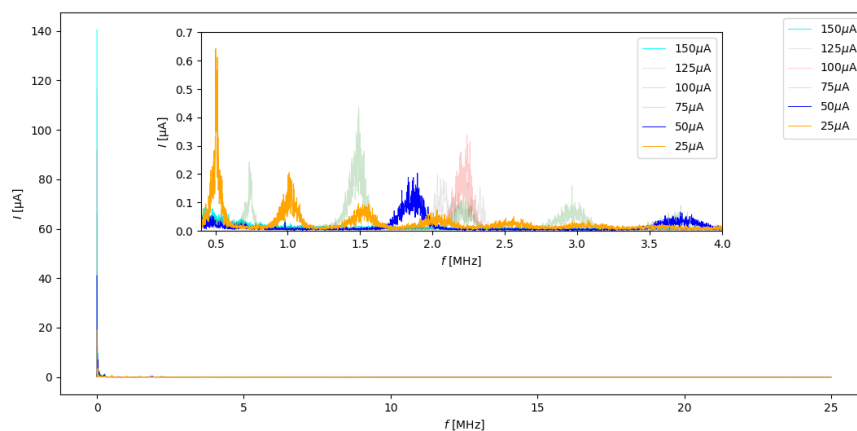
Grafy proudových frekvenčních spekter výboje



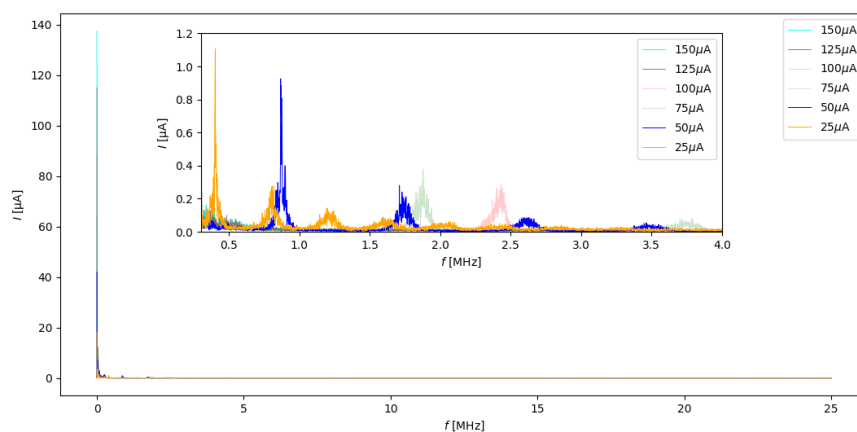
Obrázek 4.2: Proudové spektrum výboje: $d = 0$ mm, $t = 4$ min, 2.opakování.



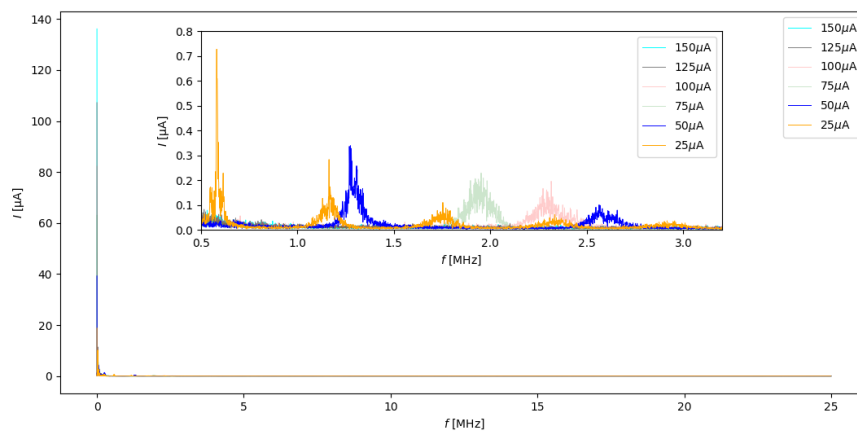
Obrázek 4.3: Proudové spektrum výboje: $d = 1$ mm, $t = 4$ min, 1.opakování.



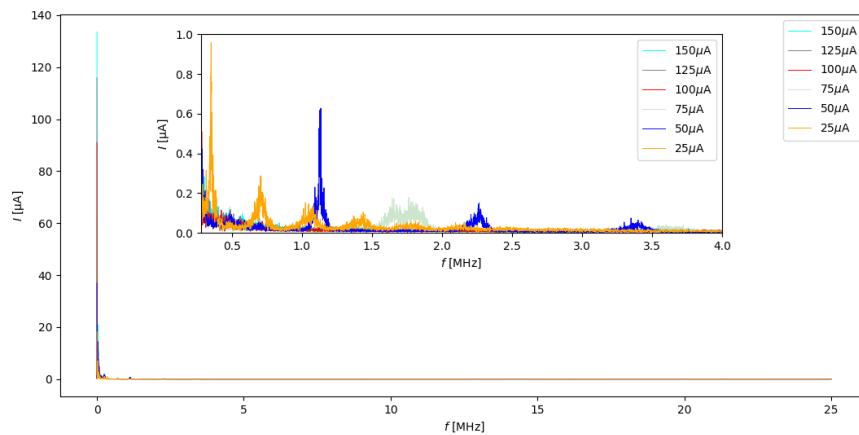
Obrázek 4.4: Proudové spektrum výboje: $d = 2$ mm, $t = 4$ min, 1.opakování.



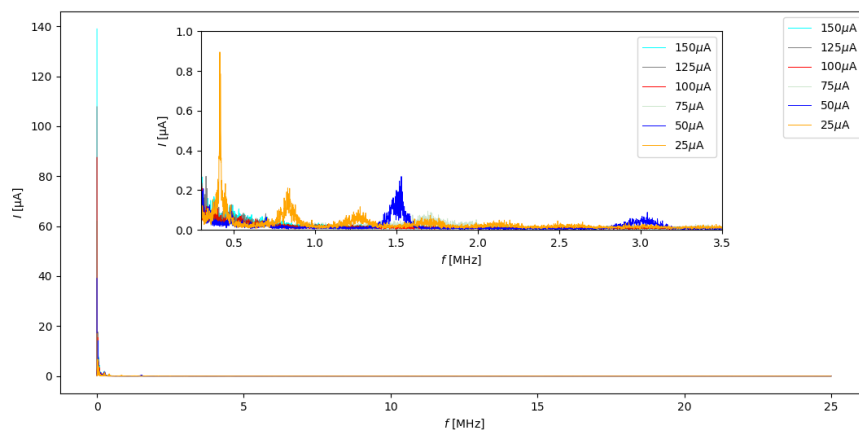
Obrázek 4.5: Proudové spektrum výboje: $d = 3$ mm, $t = 4$ min, 1.opakování.



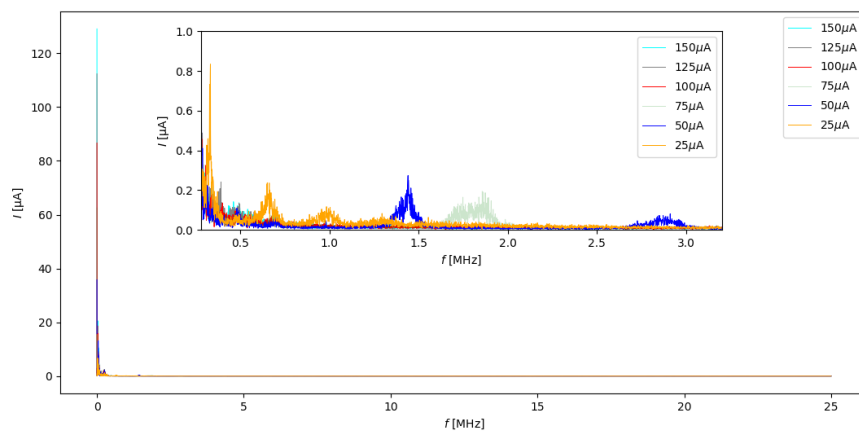
Obrázek 4.6: Proudové spektrum výboje: $d = 5$ mm, $t = 4$ min, 3.opakování.



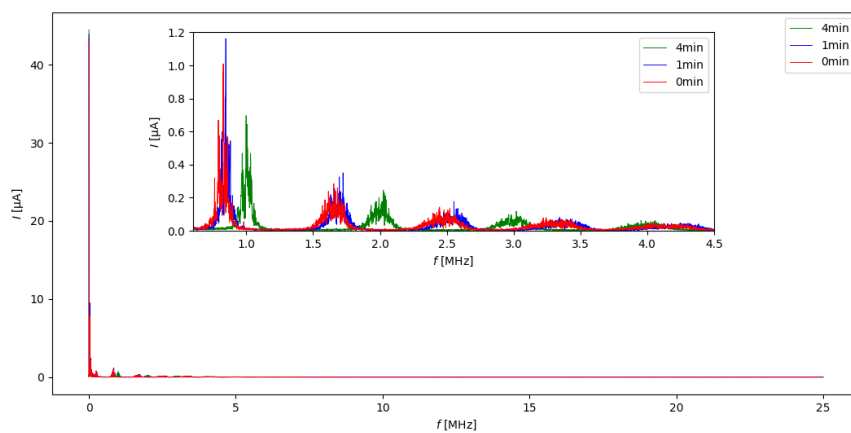
Obrázek 4.7: Proudové spektrum výboje: $d = 6$ mm, $t = 4$ min, 2.opakování.



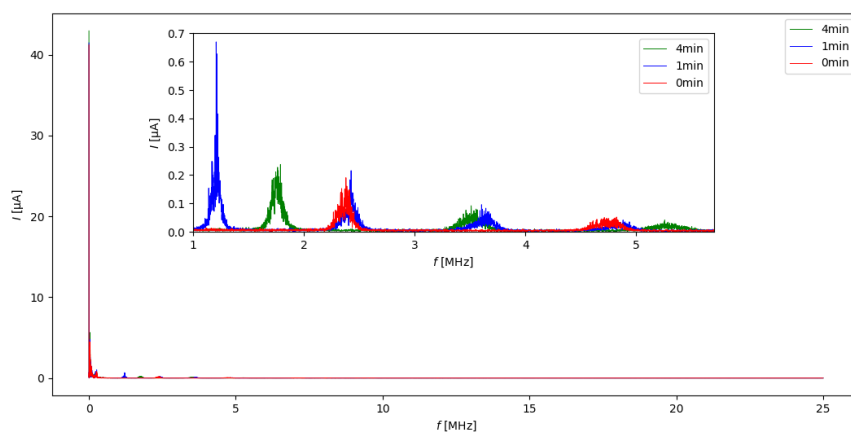
Obrázek 4.8: Proudové spektrum výboje: $d = 7$ mm, $t = 4$ min, 1.opakování.



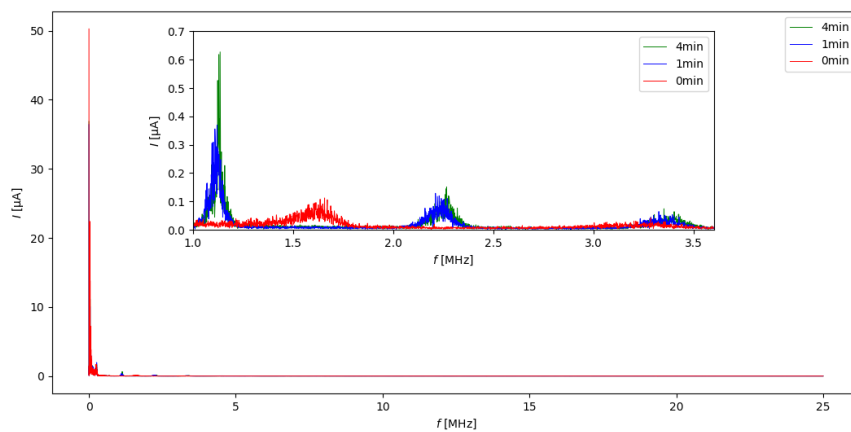
Obrázek 4.9: Proudové spektrum výboje: $d = 8$ mm, $t = 4$ min, 2.opakování.



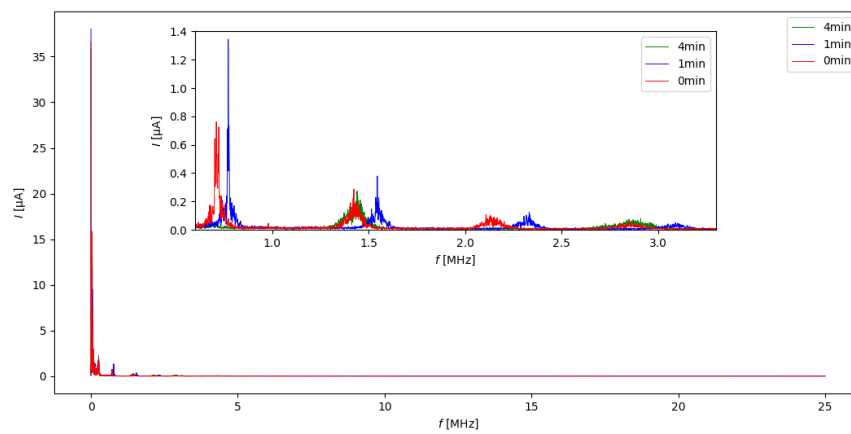
Obrázek 4.10: Proudové spektrum výboje: $d = 0$ mm, $I = 50$ μ A, 1.opakování.



Obrázek 4.11: Proudové spektrum výboje: $d = 2$ mm, $I = 50$ μ A, 3.opakování.



Obrázek 4.12: Proudové spektrum výboje: $d = 6$ mm, $I = 50$ μ A, 2.opakování.



Obrázek 4.13: Proudové spektrum výboje: $d = 8 \text{ mm}$, $I = 50 \text{ } \mu\text{A}$, 2.opakování.

Literatura

- [1] THONOVÁ, Laura. *Diagnostika korónového výboje jako nástroje pro inhibici mikroorganismů*. Praha, 2023. Výzkumný úkol. ČVUT, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská.
- [2] HARIKRISHNA, Sadhula; ANIL, Pawase Prashant; SHAMS, Rafeeya a DASH, Kshirod K. Cold plasma as an emerging nonthermal technology for food processing: A comprehensive review. Online. *Journal of Agriculture and Food Research*. 2023, roč. 14. ISSN 26661543. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2023.100747>. [cit. 2024-04-18].
- [3] BARJASTEH, Azadeh, Zohreh DEHGHANI, Pradeep LAMICHHANE, Neha KAUSHIK, Eun Ha CHOI a Nagendra Kumar KAUSHIK. Recent Progress in Applications of Non-Thermal Plasma for Water Purification, Bio-Sterilization, and Decontamination. *Applied Sciences* [online]. 2021, 11(8) [cit. 2022-03-03]. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app11083372
- [4] NEHRA, Vijay, Ashok KUMAR a H. K. DWIVEDI. Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources. *International Journal of Engineering* [online]. 2008, 2(1), 53-68 [cit. 2021-12-28]. Dostupné z: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.517.5732&rep=rep1&type=pdf>
- [5] KHUN, Josef, Anna MACHKOVÁ, Petra KAŠPAROVÁ, Myron KLENIVSKYI, Eva VAŇKOVÁ, Pavel GALÁŘ, Jaroslav JULÁK a Vladimír SCHOLTZ. Non-Thermal Plasma Sources Based on Cometary and Point-to-Ring Discharges. *Molecules* [online]. 2022, 27(1) [cit. 2022-10-11]. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules27010238
- [6] KHUN, Josef, Vladimír SCHOLTZ, Pavel HIZÁK, Přemysl FITL a Jaroslav JULÁK. Various DC-driven point-to-plane discharges as non-thermal plasma sources and their bactericidal effects. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. 2018, 27(6) [cit. 2022-11-21]. ISSN 1361-6595. Dostupné z doi:10.1088/1361-6595/aabdd0
- [7] LU, P., P.J. CULLEN a K. OSTRIKOV. Atmospheric Pressure Non-thermal Plasma Sources. *Cold Plasma in Food and Agriculture* [online]. Elsevier, 2016, 2016, s. 83-116 [cit. 2024-11-18]. ISBN 9780128013656. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-801365-6.00004-4

- [8] KULHÁNEK, Petr. *Vybrané kapitoly z teoretické fyziky III: Teorie plazmatu, Numerické simulace*. Druhé vydání. Praha: AGA (Aldebaran Group for Astrophysics), 2020. ISBN 978-80-906638-4-8.
- [9] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy: Učebný text pre 3. ročník magisterského štúdia* [online]. Bratislava, 2004 [cit. 2023-01-11].
Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/jaro2015/C6900/um/Martisovits-Zaklady_fyziky_plazmy.pdf
- [10] THONOVÁ, Laura. *Studium využití záporného korónového výboje a plazmové trysky pro medicínské účely*. Praha, 2022. Bakalářská práce. ČVUT, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Katedra fyziky.
- [11] ISBARY, Georg, Tetsuji SHIMIZU, Yang-Fang LI, Wilhelm STOLZ, Hubertus M THOMAS, Gregor E MORFILL a Julia L ZIMMERMANN. Cold atmospheric plasma devices for medical issues. *Expert Review of Medical Devices* [online]. 2014, 10(3), 367-377 [cit. 2021-8-16]. ISSN 1743-4440.
Dostupné z: doi:10.1586/erd.13.4
- [12] FOEST, R., M. SCHMIDT a K. BECKER. Microplasmas, an emerging field of low-temperature plasma science and technology. *International Journal of Mass Spectrometry* [online]. 2006, 248(3), 87-102 [cit. 2022-11-10]. ISSN 13873806.
Dostupné z: doi:10.1016/j.ijms.2005.11.010
- [13] MOREAU, M., N. ORANGE a M.G.J. FEUILLOLEY. Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination. *Biotechnology Advances* [online]. 2008, 26(6), 610-617 [cit. 2022-03-03]. ISSN 07349750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2008.08.001
- [14] CULLEN, Patrick J., James LALOR, Laurence SCALLY, Daniela BOEHM, Vladimir MILOSAVLJEVIĆ, Paula BOURKE a Kevin KEENER. Translation of plasma technology from the lab to the food industry. *Plasma Processes and Polymers* [online]. 2018, 15(2) [cit. 2022-11-04]. ISSN 16128850.
Dostupné z: doi:10.1002/ppap.201700085
- [15] WINTER, J, R BRANDENBURG a K-D WELTMANN. Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. 2015, 24(6) [cit. 2022-11-01]. ISSN 0963-0252.
Dostupné z: doi:10.1088/0963-0252/24/6/064001
- [16] LU, X, M LAROSSI a V PUECH. On atmospheric-pressure non-equilibrium plasma jets and plasma bullets. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. 2012, 21(3) [cit. 2021-10-28]. ISSN 0963-0252.
Dostupné z: doi:10.1088/0963-0252/21/3/034005

- [17] ŠTĚPÁNKOVÁ, Barbora. *Nově pozorované módy v korónovém výboji*. Praha, 2012. Diplomová práce. VŠCHT, Fakulta chemicko-inženýrská, Ústav fyziky a měřicí techniky.
- [18] SCHOLTZ, Vladimír. *Mikrobicídne vlastnosti nízkoteplotnej plazmy* [online]. Praha, 2013 [cit. 2022-10-13]. Habilitační práce. Fakulta elektrotechnická, ČVUT. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/20123>.
- [19] GLOSÁŘ ALDEBARAN: Korónový výboj. *ALDEBARAN* [online]. [cit. 2021-12-28]. Dostupné z: <https://www.aldebaran.cz/glossary/print.php?id=718>
- [20] SCHOLTZ, Vladimír, Jarmila PAZLAROVA, Hana SOUSKOVA, Josef KHUN a Jaroslav JULAK. Nonthermal plasma — A tool for decontamination and disinfection. *Biotechnology Advances* [online]. 2015, 33(6), 1108-1119 [cit. 2023-01-25]. ISSN 07349750. Dostupné z: [doi:10.1016/j.biotechadv.2015.01.002](https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.01.002)
- [21] HORÁK, P. *Dekontaminační vlastnosti elektricky stabilizovaného korónového výboje*. Praha, 2009. Diplomová práce. VŠCHT.
- [22] MATĚJKA, Jiří. *Baktericidní účinky stabilizovaného kladného a záporného korónového výboje*. Praha, 2013. Bakalářská práce. VŠCHT, Fakulta chemicko-inženýrská, Ústav fyziky a měřicí techniky.
- [23] SOUŠKOVÁ, Hana. *Působení korónového výboje na spory mikromycet*. Praha, 2010. Bakalářská práce. VŠCHT, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Ústav biochemie a mikrobiologie.
- [24] MACHALA, Zdenko; JEDLOVSKY, Igor a MARTISOVITS, Viktor. DC Discharges in Atmospheric Air and Their Transitions. Online. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2008, roč. 36, č. 4, s. 918-919. [cit. 2024-03-13]. ISSN 0093-3813. Dostupné z: <https://doi.org/10.1109/TPS.2008.922488>.
- [25] GIAO, Trinh a JORDAN, Jan. Modes of Corona Discharges in Air. Online. *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*. 1968, roč. PAS-87, č. 5, s. 1207-1215. [cit. 2024-03-13]. ISSN 0018-9510. Dostupné z: <https://doi.org/10.1109/TPAS.1968.292211>.
- [26] KOZHEVNIKOV, Vasily Yu.; KOZYREV, Andrey V.; TARASENKO, Victor F.; KOKOVIN, Aleksandr O.; BAKSHT, Evgeni Kh. et al. Key Modes of Ignition and Maintenance of Corona Discharge in Air. Online. *Energies*. 2023, roč. 16, č. 13. [cit. 2024-03-13]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/en16134861>.
- [27] SUN, Zhi; SHAO, Zhuo Kai; SUN, Xing a SUN, Wei Feng. Trichel pulse characteristics and mechanism of negative corona discharge in sub-millimeter gaps. Online. *Physics of Plasmas*. 2023, roč.

- 30, č. 6. [cit. 2024-03-13]. ISSN 1070-664X.
Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/5.0145301>.
- [28] CHEN, She; VAN DEN BERG, R G W a NIJDAM, S. The effect of DC voltage polarity on ionic wind in ambient air for cooling purposes. Online. *Plasma Sources Science and Technology*. 2018, roč. 27, č. 5. [cit. 2024-03-13]. ISSN 1361-6595.
Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aabd5f>.
- [29] SMOLKOVÁ, Barbora; UZHYTCHAK, Mariia; LYNNYK, Anna; KUBINOVÁ, Šárka; DEJNEKA, Alexandr et al. A Critical Review on Selected External Physical Cues and Modulation of Cell Behavior: Magnetic Nanoparticles, Non-thermal Plasma and Lasers. Online. *Journal of Functional Biomaterials*. 2019, roč. 10, č. 1. ISSN 2079-4983.
Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/jfb10010002>. [cit. 2024-04-15].
- [30] LAROUSSE, M. Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma. Online. *IEEE Transactions on Plasma Science*. Roč. 24, č. 3, s. 1188-1191. ISSN 00933813.
Dostupné z: <https://doi.org/10.1109/27.533129>. [cit. 2024-04-15].
- [31] LIAO, Xinyu; LIU, Donghong; XIANG, Qisen; AHN, Juhee; CHEN, Shiguo et al. Inactivation mechanisms of non-thermal plasma on microbes: A review. Online. *Food Control*. 2017, roč. 75, s. 83-91. ISSN 09567135.
Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.12.021>. [cit. 2024-04-14].
- [32] DENG, Shaobo; RUAN, Roger; MOK, Chul Kyoon; HUANG, Guangwei; LIN, Xiangyang et al. Inactivation of Escherichia coli on Almonds Using Nonthermal Plasma. Online. *Journal of Food Science*. 2007, roč. 72, č. 2. ISSN 0022-1147.
Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00275.x>. [cit. 2024-04-15].
- [33] LEE, Hyun-Jung; JUNG, Samooel; JUNG, Hee-Soo; PARK, Sang-Hoo; CHOE, Won-Ho et al. Evaluation of a Dielectric Barrier Discharge Plasma System for Inactivating Pathogens on Cheese Slices. Online. *Journal of Animal Science and Technology*. 2012, roč. 54, č. 3, s. 191-198. ISSN 1598-9429.
Dostupné z: <https://doi.org/10.5187/JAST.2012.54.3.191>. [cit. 2024-04-15].
- [34] PATIL, S.; MOISEEV, T.; MISRA, N.N.; CULLEN, P.J.; MOSNIER, J.P. et al. Influence of high voltage atmospheric cold plasma process parameters and role of relative humidity on inactivation of Bacillus atrophaeus spores inside a sealed package. Online. *Journal of Hospital Infection*. 2014, roč. 88, č. 3, s. 162-169. ISSN 01956701.
Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2014.08.009>. [cit. 2024-04-15].

- [35] LU, H.; PATIL, S.; KEENER, K.M.; CULLEN, P.J. a BOURKE, P. Bacterial inactivation by high-voltage atmospheric cold plasma: influence of process parameters and effects on cell leakage and DNA. Online. *Journal of Applied Microbiology*. 2014, roč. 116, č. 4, s. 784-794. ISSN 13645072. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/jam.12426>. [cit. 2024-04-15].
- [36] KAYES, Michael M.; CRITZER, Faith J.; KELLY-WINTENBERG, Kimberly; ROTH, J. Reece; MONTIE, Thomas C. et al. Inactivation of Foodborne Pathogens Using A One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma. Online. *Foodborne Pathogens and Disease*. 2007, roč. 4, č. 1, s. 50-59. ISSN 1535-3141. Dostupné z: <https://doi.org/10.1089/fpd.2006.62>. [cit. 2024-04-15].
- [37] MURANYI, P.; WUNDERLICH, J. a HEISE, M. Influence of relative gas humidity on the inactivation efficiency of a low temperature gas plasma. Online. *Journal of Applied Microbiology*. 2008, roč. 104, č. 6, s. 1659-1666. ISSN 1364-5072. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2007.03691.x>. [cit. 2024-04-15].
- [38] AZHARONOK, V. V.; KRAT'KO, L. E.; NEKRASHEVICH, Ya. I.; FILATOVA, I. I.; MEL'NIKOVA, L. A. et al. Bactericidal action of the plasma of high-frequency capacitive and barrier discharges on microorganisms. Online. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2009, roč. 82, č. 3, s. 419-426. ISSN 1062-0125. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10891-009-0210-0>. [cit. 2024-04-16].
- [39] TSENG, Shawn; ABRAMZON, Nina; JACKSON, James O. a LIN, Wei-Jen. Gas discharge plasmas are effective in inactivating Bacillus and Clostridium spores. Online. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2012, roč. 93, č. 6, s. 2563-2570. ISSN 0175-7598. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3661-0>. [cit. 2024-04-16].
- [40] YU, H.; PERNI, S.; SHI, J.J.; WANG, D.Z.; KONG, M.G. et al. Effects of cell surface loading and phase of growth in cold atmospheric gas plasma inactivation of Escherichia coli K12. Online. *Journal of Applied Microbiology*. 2006, roč. 101, č. 6, s. 1323-1330. ISSN 1364-5072. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2006.03033.x>. [cit. 2024-04-16].
- [41] FERNÁNDEZ, A.; NORIEGA, E. a THOMPSON, A. Inactivation of Salmonella enterica serovar Typhimurium on fresh produce by cold atmospheric gas plasma technology. Online. *Food Microbiology*. 2013, roč. 33, č. 1, s. 24-29. ISSN 07400020. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fm.2012.08.007>. [cit. 2024-04-16].
- [42] WANG, Lanbo, She CHEN a Feng WANG. Kinetic Modelling of Atmospheric Pressure Corona Discharges in Humid Air. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* [online]. 2019, 39(5), 1291-1315 [cit. 2023-01-25]. ISSN 0272-4324. Dostupné z: [doi:10.1007/s11090-019-10006-9](https://doi.org/10.1007/s11090-019-10006-9)

- [43] SAKIYAMA, Yukinori, David B GRAVES, Hung-Wen CHANG, Tetsuji SHIMIZU a Gregor E MORFILL. Plasma chemistry model of surface microdischarge in humid air and dynamics of reactive neutral species. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2012, 45(42) [cit. 2023-01-25]. ISSN 0022-3727.
Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/45/42/425201
- [44] LIU, D X, P BRUGGEMAN, F IZA, M Z RONG a M G KONG. Global model of low-temperature atmospheric-pressure He + H₂O plasmas. *Plasma Sources Science and Technology* [online]. 2010, 19(2) [cit. 2023-01-25]. ISSN 0963-0252. Dostupné z: doi:10.1088/0963-0252/19/2/025018
- [45] FENG, Na, Tiehua MA, Changxin CHEN, Boren YAO a Weitao GAO. Simulation and Study of DC Corona Discharge Characteristics of Bar-Plate Gap. *Energies* [online]. 2022, 15(17) [cit. 2023-01-25]. ISSN 1996-1073.
Dostupné z: doi:10.3390/en15176431
- [46] GILMORE, Forrest R.; LAHER, Russ R. a ESPY, Patrick J. Franck–Condon Factors, r -Centroids, Electronic Transition Moments, and Einstein Coefficients for Many Nitrogen and Oxygen Band Systems. Online. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1992, roč. 21, č. 5, s. 1005-1107. ISSN 0047-2689.
Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.555910>. [cit. 2024-04-16].
- [47] JOSHI, Suresh G.; COOPER, Moogega; YOST, Adam; PAFF, Michelle; ERCAN, Utku K. et al. Nonthermal Dielectric-Barrier Discharge Plasma-Induced Inactivation Involves Oxidative DNA Damage and Membrane Lipid Peroxidation in Escherichia coli. Online. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 2011, roč. 55, č. 3, s. 1053-1062. ISSN 0066-4804.
Dostupné z: <https://doi.org/10.1128/AAC.01002-10>. [cit. 2024-04-15].
- [48] DOLEZALOVA, Eva a LUKES, Petr. Membrane damage and active but nonculturable state in liquid cultures of Escherichia coli treated with an atmospheric pressure plasma jet. Online. *Bioelectrochemistry*. 2015, roč. 103, s. 7-14. ISSN 15675394.
Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2014.08.018>. [cit. 2024-04-15].
- [49] DIGEL, I.; ARTMANN, A. Temiz; NISHIKAWA, K.; COOK, M.; KURULGAN, E. et al. Bactericidal effects of plasma-generated cluster ions. Online. *Medical & Biological Engineering & Computing*. 2005, roč. 43, č. 6, s. 800-807. ISSN 0140-0118.
Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF02430960>. [cit. 2024-04-15].
- [50] MENDIS, D.A.; ROSENBERG, M. a AZAM, F. A note on the possible electrostatic disruption of bacteria. Online. *IEEE Transactions on Plasma Science*. Roč. 28, č. 4, s. 1304-1306. ISSN 00933813.
Dostupné z: <https://doi.org/10.1109/27.893321>. [cit. 2024-04-15].

- [51] ZIMMERMANN, J L; SHIMIZU, T; SCHMIDT, H-U; LI, Y-F; MORFILL, G E et al. Test for bacterial resistance build-up against plasma treatment. Online. *New Journal of Physics*. 2012, roč. 14, č. 7. ISSN 1367-2630.
Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/14/7/073037>. [cit. 2024-04-15].
- [52] MOREAU, S.; MOISAN, M.; TABRIZIAN, M.; BARBEAU, J.; PELLETIER, J. et al. Using the flowing afterglow of a plasma to inactivate *Bacillus subtilis* spores: Influence of the operating conditions. Online. *Journal of Applied Physics*. 2000, roč. 88, č. 2, s. 1166-1174. ISSN 0021-8979.
Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.373792>. [cit. 2024-04-15].
- [53] LUNOV, Oleg; ZABLITSKII, Vitalii; CHURPITA, Olexander; JÄGER, Ales; POLÍVKA, Leoš et al. The interplay between biological and physical scenarios of bacterial death induced by non-thermal plasma. Online. *Biomaterials*. 2016, roč. 82, s. 71-83. ISSN 01429612.
Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.12.027>. [cit. 2024-04-15].
- [54] StellarNet Inc. *SILVER-Nova Super Range TE Cooled Spectrometers for UV-VIS-NIR*. [online]. 2016. [cit. 10. května 2024].
Dostupné z: <https://www.stellarnet.us/wp-content/uploads/StellarNet-SILVER-Nova-SPEC.pdf>
- [55] *Escherichia coli*. Online. In: Wikipedia: the free encyclopedia. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-.
Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Escherichia_coli. [cit. 2024-02-19].
- [56] GOOSSENS, O., T. CALLEBAUT, Yu. AKISHEV, A. NAPARTOVICH, N. TRUSHKIN a C. LEYS. The DC glow discharge at atmospheric pressure. *IEEE Transactions on Plasma Science* [online]. 2002, 30(1), 176-177 [cit. 2023-08-07]. ISSN 0093-3813.
Dostupné z: [doi:10.1109/TPS.2002.1003981](https://doi.org/10.1109/TPS.2002.1003981)
- [57] AKISHEV, Yu. S.; GRUSHIN, M. E.; KOCHETOV, I. V.; NAPARTOVICH, A. P.; PAN'KIN, M. V. et al. Transition of a multipin negative corona in atmospheric air to a glow discharge. Online. *Plasma Physics Reports*. 2000, roč. 26, č. 2, s. 157-163. ISSN 1063-780X.
Dostupné z: <https://doi.org/10.1134/1.952826>. [cit. 2024-05-08].
- [58] JAIN, Sonal Kumar a BHARDWAJ, Anil. Model calculation of N₂ Vegard-Kaplan band emissions in Martian dayglow. Online. *Journal of Geophysical Research*. 2011, roč. 116, č. E7. ISSN 0148-0227.
Dostupné z: <https://doi.org/10.1029/2010JE003778>. [cit. 2024-04-22].
- [59] MACHALA, Z.; JEDLOVSKÝ, I.; CHLÁDEKOVÁ, L.; PONGRÁC, B.; GIERTL, D. et al. DC discharges in atmospheric air for bio-decontamination – spectroscopic methods for mechanism iden-

tification. Online. *The European Physical Journal D*. 2009, roč. 54, č. 2, s. 195-204. ISSN 1434-6060.

Dostupné z: <https://doi.org/10.1140/epjd/e2009-00035-7>. [cit. 2024-04-22].

[60] TIMOSHKIN, Igor V.; MACLEAN, Michelle; WILSON, Mark P.; GIVEN, Martin J.; MACGREGOR, Scott J. et al. Bactericidal Effect of Corona Discharges in Atmospheric Air. Online. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2012, roč. 40, č. 10, s. 2322-2333. ISSN 0093-3813.

Dostupné z: <https://doi.org/10.1109/TPS.2012.2193621>. [cit. 2024-05-02].

[61] SCHOLTZ, V.; KOMMOVÁ, L. a JULÁK, J. The Influence of Parameters of Stabilized Corona Discharge on its Microbicidal Effect. Online. *Acta Physica Polonica A*. 2011, roč. 119, č. 6, s. 803-806. ISSN 0587-4246.

Dostupné z: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.119.803>. [cit. 2024-05-03].