

プラズマ処理水中における過硝酸の生成過程

Production process of peroxyntic acid in plasma-treated water (PTW)

北野勝久¹、井川聡²、中島陽一²、谷篤史³

(阪大工¹、大阪産業技術研究所²、神戸大人間発達環境³)

Katsuhisa Kitano¹, Satoshi Ikawa², Yoichi Nakashima², Atsushi Tani³

(Eng. Osaka Univ.¹, ORIST², Kobe Univ.³)

E-mail: mail@plasmabio.com

水に大気圧プラズマを照射したプラズマ処理水 (PTW: plasma-treated water) を用いた人体や医療機器の殺菌消毒に関する研究を進めている。菌液に対するプラズマの直接・間接照射において、pH を 4.8 以下に調整する事で D 値が 1/100 と劇的に効果が高まる「低 pH 法」を開発し[1]、その作用機序として $O_2\cdot$ と $HOO\cdot$ の酸解離平衡定数 pK_a 4.8 が関与しており、酸性下で電氣的に中性な $HOO\cdot$ が多量に供給されて殺菌が進んでいると考えている。この酸性環境下における殺菌力の向上が PTW でも見られ、イオンクロマトグラフによる分析により有効成分が過硝酸 ($HOONO_2$ 、PNA: peroxyntic acid) であることを明らかにした[2]。PNA の酸性環境下での殺菌利用は過去の報告が皆無な新規な手法であり、従来の殺菌剤と比較して低侵襲かつ高殺菌力という優れた特性を持ち、今後の新しい応用展開が期待される[3]。

低温下で PTW を生成することで、類似する PTW の研究と比較して格段に高い殺菌力 (数桁程度) を実現しているが、PTW 中の PNA 生成過程を明らかにする必要がある。PNA は亜硝酸と過酸化水素を混合する事で化学的に合成されるが、まず式(1)により生成されたペルオキシナイトライト ($HOONO$) が、式(2)に示す様にさらに過酸化水素と反応することで PNA が合成される[4]。



PTW 中には亜硝酸と過酸化水素が成分として残存しており、それらから式(1)により $HOONO$ が生成されて殺菌に寄与するというモデルが P. Lukes らによって提唱されており、Peroxyntic chemistry として広く知られている[5]。この反応はプラズマ処理後に起こる比較的ゆっくりとした化学反応であり、生成された $HOONO$ の一部は殺菌に寄与するが多くは失活する。一方、我々が行っている低温の実験条件では、PTW 処理時に式(1)から式(2)まで化学反応が進行して生成された PNA が溶液中で保存されると考えている。Lukes らの実験条件でも PNA は同様に生成されていると推察されるが、室温でプラズマ照射を行っているために生成された PNA は数分オーダーで失活してしまう。式(2)は pH2 以下の強酸性条件でのみ反応が進行するために、プラズマ照射時の気液界面におけるごく薄いレイヤーのみで合成が進むと考えている。

濃度勾配を持つ複数の化学物質による分解・合成過程が競合し、さらに温度・pH により反応経路が大きく変化する。実験条件により PTW 中の成分が異なる原因を反応速度論から議論を行う。

[1] S. Ikawa, Plasma Process. Polym., 7, 33 (2010). 特許第 4408957 号.

[2] K. Kitano, 6th International Conference on Plasma Medicine (ICPM-6), invited talk, Slovakia, (2016/9).

[3] S. Ikawa, A. Tani, Y. Nakashima, K. Kitano, J.Phys.D:Appl.Phys.405401(2016). 特許第 6087029 号.

[4] F. Raschig, Angewandte Chemie, 17, 1419 (1904).

[5] P. Lukes, E. Dolezalova, I. Sisrova, M. Clupek, Plasma Sources Sci, and Tech., 23, 015019 (2014).