プラズマ誘起液中化学反応場の反応速度論的な理解

Reaction kinetics study of plasma-induced chemical reactions in liquid

阪大工¹、大阪技術研²、神戸大³ 北野勝久¹、井川聡²、中島陽一²、横山高史¹、谷篤史³

Osaka Univ.¹, ORIST², Kobe Univ.³ K. Kitano¹, S. Ikawa², Y. Nakashima², T. Yokoyama¹, A. Tani³

E-mail: mail@plasmabio.com

大気圧低温プラズマの医療・バイオ応用の研究が着目されている。プラズマを直接照射することや、プラズマを照射した液体を用いて様々な臨床的な結果が得られており、一部は分子生物学的な評価も行われている。しなしながら、プラズマが液中に作り出す化学反応場に関する理解は十分に進んでいるとは言えない状況である。様々なプラズマ医療応用がなされているものの、キーとなる化学種を同定しなければ、その応用が真に価値があるのか判断ができないのみならず、プラズマ源の最適化も進まない。半導体産業において化学種を作るツールとしてのプラズマの理解が進む事で様々なプロセスが進展したのと同様に、様々な化学種が供給される反応場を理解することは必須である。我々は、生体環境はウェットであることを鑑み、プラズマ誘起液中化学反応場というコンセプトを持って、長年、様々な化学種が液中に作り出す化学反応場の理解を進めて来た[1]。化学反応速度論に基づく評価が重要であると考えており、本発表ではその一般的な理解ならび我々が独自に進めてきた過硝酸を用いた新規殺菌手法に関する報告を行う。

一般的な化学反応場と異なり、化学種に濃度勾配、つまり時間・空間な分布を持つという認識が重要である。液中には様々な化学種が供給されるものの、多くの化学種は半減時間が短く、気液界面の μm 程度の極薄いレイヤーのみに存在する。供給された化学種は主に濃度勾配により拡散するが、反応場の空間スケールへ十分に拡散する前に、不均化反応等の化学反応により失活してしまう[2]。mm程度の深さまで浸透するためには、少なくとも秒オーダーの半減時間が必要であるが、プラズマにより生成された化学種のうち、その様な長い寿命を持つ化学種は少ない。また、半減時間にも関与する化学反応速度は温度や pH により影響を受ける。プラズマの直接照射ではなくプラズマ処理水 (PTW: plasma-treated water) を利用する場合もあるが、速度論的な観点から言えば、プラズマ照射してから利用するまでの時間オーダーよりも長寿命な化学種の利用であり、拡散に十分な時間があるために、最終的な化学種の空間分布は無い。

PTWの殺菌力は $\text{pH} < 4.8$ で高まり、過硝酸 (HOONO_2) が PTW 中に生成・保存されていることが判明している[3, 4]。過硝酸は pH がほぼゼロという極端な酸性環境下で、亜硝酸と過酸化水素から効率良く合成されることが知られている[5]。プラズマと液体の界面近傍では硝酸濃度が高くその様な極端な酸性条件となっており、さらに過酸化水素と亜硝酸も同時に供給されることから、過硝酸がこの空間・時間領域で合成されていると考えられる。半減時間が照射時間よりも十分に長くなるように水温を下げることで、過硝酸濃度が高く、殺菌力が高い PTW が得られる。しかしながら PTW の生成を室温で行うと、利用前に過硝酸が失活し、高い殺菌効果は得られない。

[1] 北野勝久、青木裕紀、浜口智志、応用物理学会秋期講演会、(2005/9)。

[2] 大西直文、北野勝久、谷篤史、井川聡、応用物理学会春期講演会、(2010/3)。

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

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

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