

大気圧ミストプラズマジェットの生成と その諸特性

高村 紀充*, 王 斗艶**¹, 浪平 隆男***, 秋山 秀典***

(2013年9月10日受付; 2013年11月5日受理)

Generation of Atmospheric-Pressure Mist Plasma Jet and its Characteristics

Norimitsu TAKAMURA* Douyan WANG**¹ Takao NAMIHIRA***
and Hidenori AKIYAMA***

(Received September 10, 2013; Accepted November 5, 2013)

Atmospheric-pressure plasma jets have much attracted attention in the field of medical applications, especially for such uses as surface treatment, sterilization, and tooth whitening. These applications are based on various phenomena produced by the plasma jets, such as UV light emission, electrons, ions, and radicals. Particularly in the case of sterilization, OH radicals produced by the plasma jets are known as a most important factor to cause cell death. In this study, we focused on OH radical production amount and tried to generate a "vapor plasma jet," which is generated using bubbled and humidified dry helium gas in pure water, and a "mist plasma jet," which is generated using dry helium gas mixed with water mist, as alternatives to the traditional method using only dry helium gas, known as the "dry plasma jet". This study shows that 18 kHz, 18 kV, and a helium gas flow rate of 5 L/min were optimal for generating each plasma jet. Furthermore, we measured emission intensities from OH radicals produced by each plasma jet. The results show that each plasma jet can generate OH radicals and suggest that vapor and/or mist plasma jets hold potential to increase the efficiency of sterilization and other medical applications.

1. はじめに

誘電体バリア放電の一種である「大気圧プラズマジェット」は、2005年にドイツのM. Teschkeらによって世界で初めて報告された。この大気圧プラズマジェットは、ガラス管などの誘電体管外部に同軸円筒状の電極を巻き付け、ヘリウムやアルゴンなどの希ガスを誘電体管内部に導入した状態で低周波高電圧(10 kHz, 10 kV程度)を電極に印加することによって生成することができる¹⁾。主な特徴として、大気圧下において低温であり、かつ反応性に富んだ粒子種(イオン・ラジカル種・励起種)や

紫外線を容易に生成することができる、といった点が挙げられる。これらの特徴を利用して、近年では、殺菌や歯科治療などのバイオ・医療応用に関する研究が国内外において盛んに行われている²⁻⁷⁾。

一般的に、大気中での放電では周囲の窒素や酸素、水分子などを起点とした様々なイオンやラジカル種・励起種が生成されることが知られている。特に医療応用の観点からは、¹O₂(一重項酸素)、O₃(オゾン)、OH(水酸基ラジカル/ヒドロキシラジカル)、O₂⁻(スーパーオキシド)、HO₂(ヒドロキシラジカル)、H₂O₂(過酸化水素)などの活性酸素種(ROS)や、NO(一酸化窒素)、NO₂(二酸化窒素)、ONOO⁻(ペルオキシナイトライト)、ONOOH(HNO₃, 過酸化亜硝酸)、N₂O₃(三酸化二窒素)などの活性窒素種(RNS)が気相中で生成され、これらROSやRNSが血液や体液、培地などの液相中に溶け込むことで、細胞や菌類など殺菌・滅菌に寄与していると考えられている⁸⁾。中でも、OHラジカルは最も強い酸化力を有しており、細胞の脂質と連鎖的脂質過酸化反応し、細胞膜に障害を与えることが知られている⁹⁾。しかしながら、OHラジカルは極めて短寿命であり、液相表面にプラズマを照射しても液相内ではμmオーダーしか拡散できず、細胞膜までは届きにくいといった欠点があるため、気相中に比べ液相中では殺菌力が激減する、といった報告もなされている²⁾。

そこで本研究では、OHラジカルの生成量の増加と、

キーワード: 大気圧プラズマ, プラズマジェット, 発光分光, OHラジカル

* 熊本大学大学院自然科学研究科

(〒860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪 2-39-1)

Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, Kurokami 2-39-1, Chuo-ku, Kumamoto, Japan

** 熊本大学大学院先端機構

(〒860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪 2-39-1)

Priority Organization for Innovation and Excellence, Kumamoto University, Kurokami 2-39-1, Chuo-ku, Kumamoto, Japan

*** 熊本大学パルスパワー科学研究所

(〒860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪 2-39-1)

Institute of Pulsed Power Science, Kumamoto University, Kurokami 2-39-1, Chuo-ku, Kumamoto, Japan

¹ douyan@cs.kumamoto-u.ac.jp

殺菌・滅菌などの細胞や菌類への応用を最終目的として、プラズマ原料ガスを水 (H₂O) 中でバブリングさせて保湿した「水蒸気プラズマジェット」と、噴霧 (ミスト) 状にした水 (H₂O) を原料ガスに混入させた状態でプラズマを生成する「ミストプラズマジェット」の開発を試みた。実験では、まず、従来の乾燥ヘリウムガスのみを原料として大気圧プラズマジェットを生成した場合において、印加電圧及び周波数を変更した場合にジェットの伸張がどのように変化するか調査した。また、ジェット長が最大となる条件において、ヘリウムガス流量を変化させ、水蒸気及びミストを含んだプラズマジェットの生成を試み、ジェットの伸張の様子を観察した。更に、プラズマジェットの原料となるヘリウムガスへの含有水分量の違いによって OH ラジカルの生成にどのような変化が見られるか、発光分光分析によって観察した。

2. 実験方法

2.1 大気圧プラズマジェット発生装置

本研究で用いた大気圧プラズマジェット発生装置の概略図を図1に示す。誘電体として外径6 mm、内径3 mm、比誘電率4.8の耐熱ガラス (Pyrex) 管 (TE-32 Glass, IWAKI, Japan) を使用した。また、高電圧および接地電極として幅10 mmの銅板をガラス管の外部に円筒状に巻き付けて使用した。銅板電極の間隔は30 mmとし、出力電圧を0から18 kV、出力周波数を0から18 kHzにそれぞれ制御可能な高周波高圧電源 (PHF-2K, HAIDEN LABORATORY, Japan) に接続した。プラズマ生成のための原料ガスとして、乾燥ヘリウムガス (0.1 MPa, 25°C) を用いた。ヘリウムガスの流量はマスフローコントローラー (8500MC, KOFLOC, Japan) を用いて0から5 L/minの間で制御した。電圧・電流波形は、高電圧プローブ (P6015A, Tektronix, USA) とカレントモニター (Model 2878, Pearson Electronics, USA) を用いてデジタルオシロスコープ (TDS3054B, Tektronix, USA) で計測した。

また、図2に含有水分量が異なる3種類の大気圧プラズマジェット発生装置の概略図を示す。尚、本研究では、プラズマ原料として、乾燥ヘリウムガスのみを使用したものを「乾燥プラズマジェット」、乾燥ヘリウムガスを水中で一旦バブリングして使用したものを「水蒸気プラズマジェット」、乾燥ヘリウムガスを超音波発生器によって噴霧化した水と混合させて使用したものを「ミストプラズマジェット」とそれぞれ呼ぶこととする。

2.2 印加電圧・周波数制御による乾燥プラズマジェットの伸張特性

本実験では、乾燥プラズマジェット生成時における印

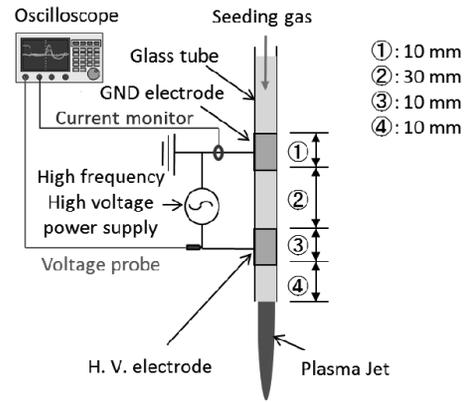


図1 大気圧プラズマジェット生成装置の概略図
Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for generating atmospheric-pressure plasma jet.

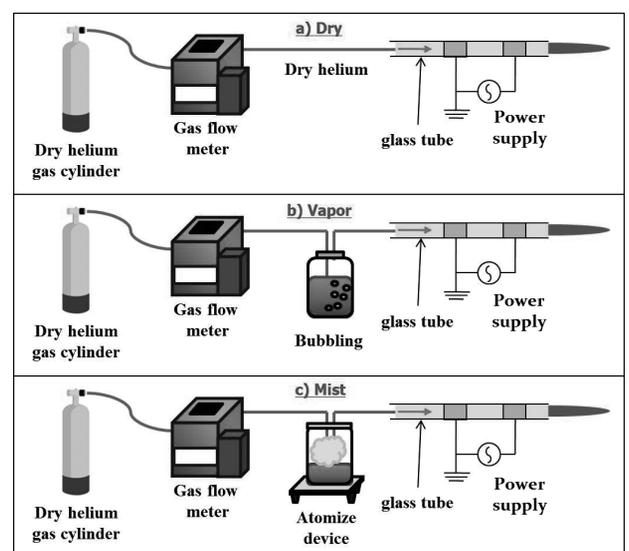


図2 乾燥・水蒸気・ミストプラズマジェットの概略図
Fig. 2 Schematic diagram of Dry-, Vapor- and Mist- plasma jet.

表1 乾燥プラズマジェット生成条件
Table 1 Experimental conditions to generate Dry plasma jet.

Components	Experimental values
Operating frequency [kHz]	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18
Output voltage [kV]	8, 9, 10, 12, 14, 16, 18

加電圧・周波数を、表1に示す通り様々な値に変えて、ジェット長の伸張特性がどのように変化するか調査を行った。尚、プラズマ原料となるヘリウムガス流量は3 L/minに固定した。ジェット長の測定方法は以下の通りである。まず、一眼レフカメラ (EOS40D, Canon, Japan) を用いてプラズマジェット全体が写るよう、暗幕内で撮影する。カメラの設定は、絞り値をF5.0、露光時間を3.2 s、ISO感度を800とし、各印加電圧・周波数の条件において

それぞれ10枚ずつ撮影した。撮影した写真のジェット長は、画像解析ソフトウェア (Photoshop CS5 Extended, Adobe, Japan) を用いて測定した。実験結果には10枚のジェット長の平均値と標準偏差を記載した。

尚、本実験の主な目的は、ミストプラズマジェットの生成には従来の乾燥プラズマジェットよりも高い注入エネルギーが必要となることが想定されるため、電源の最高出力である18 kV及び18 kHzでの安定的なプラズマ生成が可能かどうかを見極めることである。

2.3 ヘリウムガス流量制御によるプラズマジェットの伸張特性

本実験では、2.2項の乾燥プラズマジェット生成実験において、安定してプラズマを生成できる印加電圧・周波数が最大となる条件で、プラズマ原料となるヘリウムガスの流量を1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 L/minと変化させ、乾燥・水蒸気・ミストプラズマジェットの生成を試みた。また、ガス流量の違いによって、ジェット長の伸張特性がどのように変化するのか調査した。尚、ジェット長の測定方法は2.2項と同様である。

2.4 OHラジカル生成の評価

本実験では、2.3項で乾燥・水蒸気・ミストプラズマジェットの伸張が最大となる条件において、各プラズマジェットのOHラジカル生成の様子がどのように変化するのか調査した。実験には、発光分光分析法を用いた。図3に測定方法の概略図を示す。直径100 mmの平凸レンズ (SLSQ-100-200P, SIGMA KOKI, Japan) を用いてプラズマ発光している部分の全体を一点に集光させ、光ファイバーを通してマルチチャンネル分光器 (PMA-12 C10027-01, Hamamatsu photonics, Japan) にプラズマ発光の情報を取り込むことで測定を行った。尚、本実験におけるマルチチャンネル分光器の設定は、測定波長を200から950 nm、露光時間を100 ms、アベレーシング回数を10回とした。また、測定結果には同様の測定を10回繰り返し、その平均値を示した。

3. 実験結果・考察

3.1 印加電圧・周波数制御による乾燥プラズマジェットの伸張特性

図4及び図5に、ヘリウムガス流量を3 L/minに固定し、印加電圧及び周波数を変化させた場合における乾燥プラズマジェットの伸張特性の実験結果を示す。図4より、印加電圧が8 kVの場合はガラス管の先端から10 mm程度しかジェットが伸張していないのに対し、12 kVから18 kVの間では60 mm程度ジェットが伸張していることが確認できる。また、図5からも同様の結果を

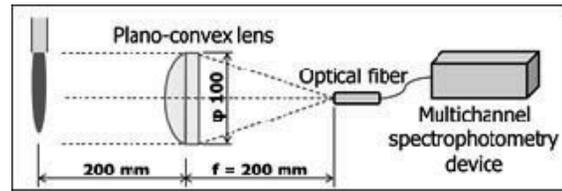


図3 乾燥・水蒸気・ミストプラズマジェットによるOHラジカル生成量の測定方法

Fig. 3 Measurement system of OH radical production by generating Dry-, Vapor- and Mist- plasma jet.

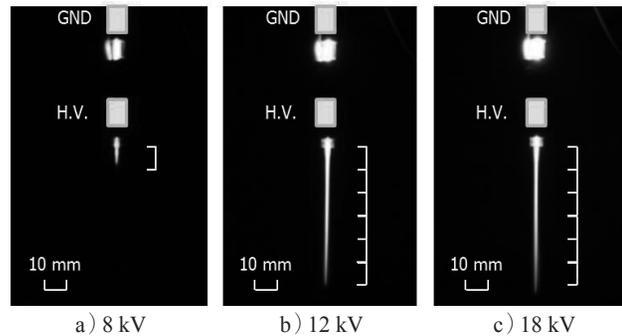


図4 印加電圧の変化に伴う乾燥プラズマジェットの伸張の様子 (周波数18 kHz, ヘリウムガス流量3 L/min 固定時)

Fig. 4 Applied voltage characteristics of Dry plasma jet (fixed at 18 kHz and 3 L/min of Helium gas flow rate).

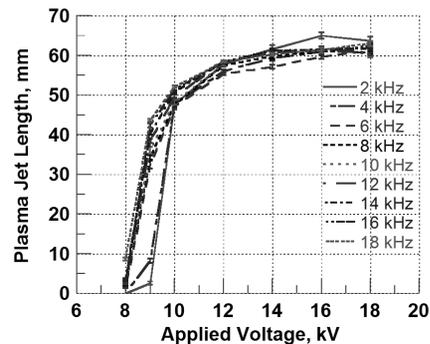


図5 印加電圧の変化に伴う乾燥プラズマジェットの伸張特性 (ヘリウムガス流量3 L/min 固定時)

Fig. 5 Applied voltage characteristics of Dry plasma jet (fixed at 3 L/min of Helium gas flow rate).

読み取ることができる。一方、同一印加電圧において、周波数の違いによるジェットの伸張に大きな差は確認されなかった。これは、カメラの露光時間が3.2 sであるのに対し、十分短い時間でプラズマが進展を繰り返しているためだと考えられる。プラズマジェットは、大気中に作られたヘリウムガス流束の中での部分放電現象であり、空間制限型の放電現象であることから¹⁰⁾、3 L/minの流量ではヘリウムガスがガラス管先端から約60 mm付近で周囲に拡散しているのではないかと考えられる。

図6に、1周期当たりの消費エネルギー ($\int V \cdot I dt$) の典型例として、10 kHz及び10 kVのそれぞれにおける印加電圧・周波数の違いによる消費エネルギーの算出結

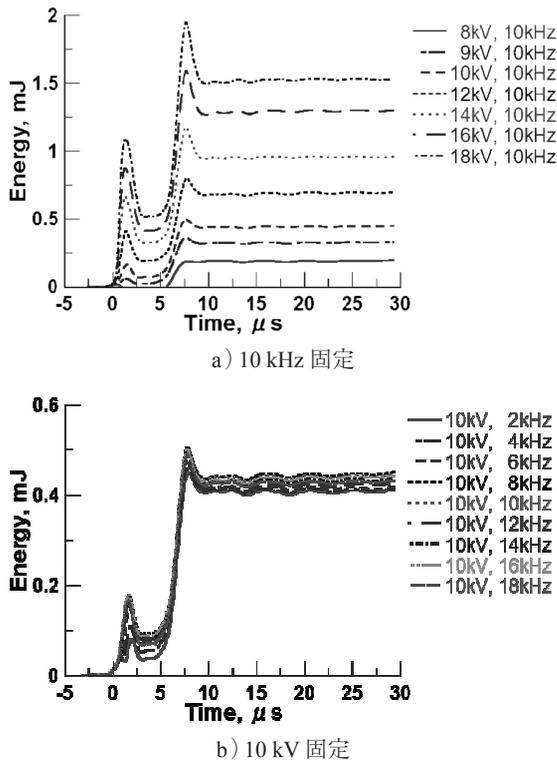


図6 乾燥プラズマジェット1周期当たりの消費エネルギー (ヘリウムガス流量 3 L/min 固定時)
 Fig. 6 Consumption energy per cycle of Dry plasma jet (fixed at 3 L/min of Helium gas flow rate).

果を示す。図 6 a) より、同一周波数では印加電圧の増加に伴い消費エネルギーも増加していることがわかる。一方、図 6 b) より、同一印加電圧では周波数の違いによる 1 周期当たりの消費エネルギーに大差は見られなかった。

本実験では、乾燥プラズマジェットの伸張特性についての確認を行ったが、ミストプラズマジェット生成のためにはプラズマ原料のヘリウムガスに水分が含まれるため、可能な限り高いエネルギーを電極に供給する必要があると考えられる。そのため、本実験条件に置いて、安定的にプラズマジェットを生成でき、かつジェットの伸張が最大となった 18 kV, 18 kHz の条件で、以降の水蒸気・ミストプラズマジェットの生成実験を行うことに決定した。尚、本条件における 1 周期当たりの消費エネルギーは約 2 mJ であることを確認した。

3.2 ヘリウムガス流量制御によるプラズマジェットの伸張特性

図 7 及び図 8 に、印加電圧及び周波数をそれぞれ 18 kV, 18 kHz に固定し、ヘリウムガス流量を変化させた場合における乾燥・水蒸気・ミストプラズマジェットの伸張特性の実験結果を示す。図 7 より、プラズマ原料であるヘリウムガスへの含有水分量が増加するにつれ、ジェットの伸張が短くなっていることが確認できる。また、

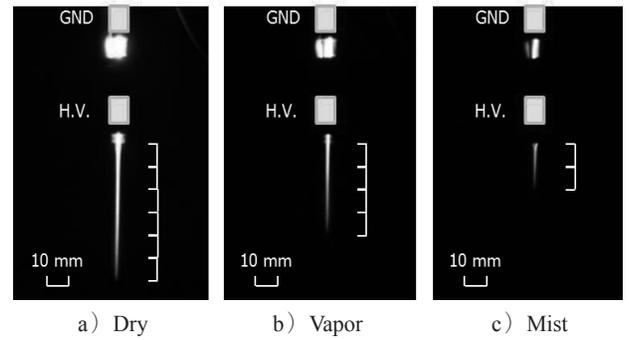


図7 乾燥・水蒸気・ミストプラズマジェットの伸長の様子 (印加電圧 18 kV, 周波数 18 kHz, ヘリウムガス流量 3 L/min 固定時)

Fig. 7 Dry-, Vapor- and Mist- plasma jet (fixed at 18 kV, 18 kHz and 3 L/min of Helium gas flow rate).

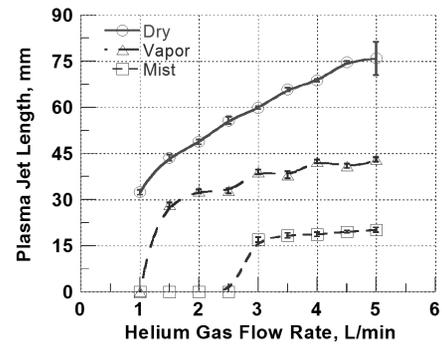


図8 ヘリウムガス流量の変化に伴う乾燥・水蒸気・ミストプラズマジェットの伸長特性 (印加電圧 18 kV, 周波数 18 kHz 固定時)
 Fig. 8 Applied voltage characteristics of Dry plasma jet (fixed at 18 kV, 18 kHz).

図 8 から同様の結果を読み取ることが出来る。これは、水分を含むことにより、注入エネルギーがヘリウムの励起のみならず水分子へ受け渡され、その結果、プラズマ全体の発光強度が低下したためだと考えられる。更に、ヘリウムガス流量の増加に伴いジェットの伸張距離は増加傾向にあることも確認できる。これは、3.1 項でも記した通り、プラズマジェットは大気中に作られたヘリウムガス流束の中での放電現象であることから、流束の増加によってヘリウムガスが周囲に拡散せずに到達できる距離が伸びたためだと考えられる。

また、図 9 及び図 10 に、乾燥・水蒸気・ミストプラズマジェットの電圧・電流波形と、1 周期当たりの消費エネルギー ($\int V \cdot I dt$) の算出結果をそれぞれ示す。出力電流及び消費エネルギーは、ヘリウムガスへの含有水分量が増加するにつれ、低下していることが確認できる。

本実験では、電源の最大出力である 18 kV, 18 kHz において、乾燥・水蒸気・ミストプラズマジェットの全てにおいてヘリウムガス流量が 5 L/min の場合がジェットの伸張が最大となり、ガラス管先端からそれぞれ約 75

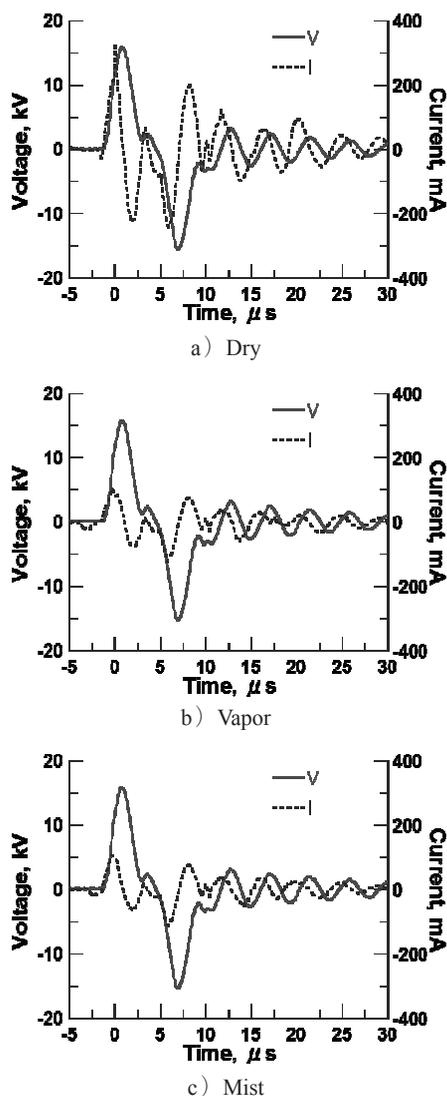


図9 乾燥・水蒸気・ミストプラズマジェットの電圧・電流波形 (18 kV, 18 kHz, ヘリウムガス流量 5 L/min 固定時)
 Fig. 9 Applied voltage and output current waveforms of Dry-, Vapor-, and Mist plasma jet (fixed at 18 kV, 18 kHz, 5 L/min of Helium gas flow rate).

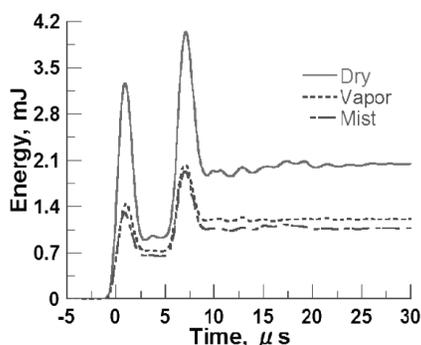


図10 乾燥プラズマジェット1周期当たりの消費エネルギー (18 kV, 18 kHz, ヘリウムガス流量 5 L/min 固定時)
 Fig. 10 Consumption energy per cycle of Dry plasma jet (fixed at 18 kV, 18 kHz, 5 L/min of Helium gas flow rate).

mm, 45 mm, 20 mm となることが明らかとなった。したがって、本条件において以降の OH ラジカル生成量の

評価実験を行うこととした。

3.3 OHラジカル生成の評価

前項までの結果より、ジェットの伸張が最大となった条件である印加電圧 18kV, 周波数 18 kHz, ヘリウムガス流量 5 L/min の条件において、乾燥・水蒸気・ミストプラズマジェットを生成し、それぞれの場合において、OH ラジカルの生成の様子がどのように変化するのか、発光分光分析法によって調査した。

図 11 に、各プラズマジェットの分光測定結果を示す。通常、OH ラジカルは励起状態から基底状態に戻る過程で 309 nm 付近の波長を放出することが知られている¹¹⁾。図 11 の横軸は波長、縦軸は発光強度をそれぞれ示しており、プラズマ原料であるヘリウムガスへの水分の含有量の増加に伴い全体的な発光強度は低下していることが確認できる。これは、図 7 で示した通り、同一の印加電圧・周波数では水分によってプラズマ化できるヘリウムに制限があるためだと考えられる。

また、ヘリウムガスへの水分含有量の違いに拘らず、各プラズマジェットにおいて OH ラジカル (309 nm) の発光が確認できることから、各プラズマジェットで OH ラジカルが生成されていることがわかる。但し、今回行った発光分光法では、プラズマ中に含まれる水分量の違いにより励起分子と他分子間での消光 (クエンチング) 速度が著しく異なるため、OH ラジカルそのものの絶対濃度を算出することができなかった。

一方、プラズマ中で生成された電子は水分子と以下のような反応を示すことが知られており¹²⁾、プラズマ原料ガスへの水分の添加は OH ラジカルの生成に大きく寄与しているのではないかと考えられる。



4. まとめ

本論文では、プラズマの医療応用への貢献を目的として、大気圧プラズマジェットによる OH ラジカル生成量の増加を目指し、「水蒸気プラズマジェット」と「ミストプラズマジェット」の開発を試みた。

実験では、まず、従来の乾燥ヘリウムのみを原料として大気圧プラズマジェットを生成した場合において、印加電圧・印加周波数を変更した場合にジェットの伸張がどのように変化するのか調査した。その結果、印加電圧の増加に伴いジェット長がより伸張することが明らかとなった。そこで、電源の最大出力である印加電圧 18 kV,

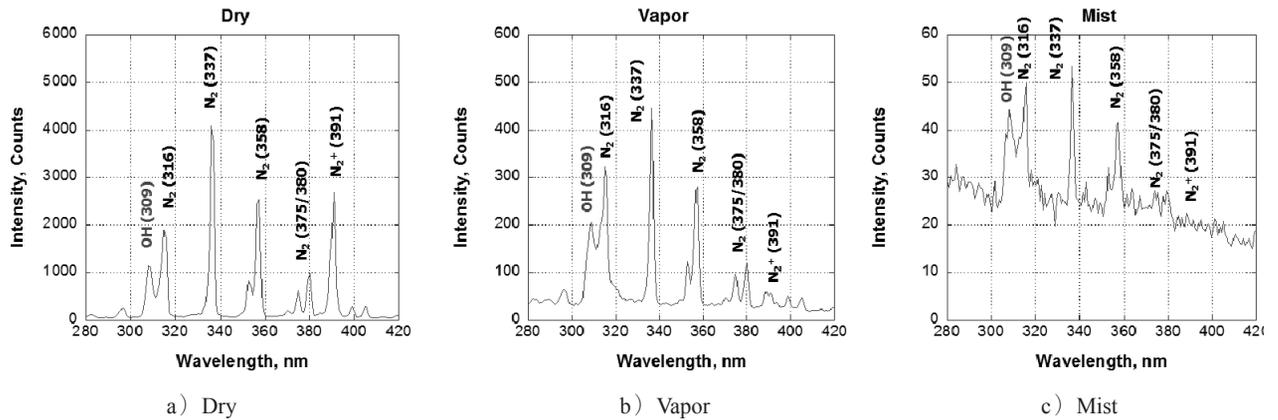


図 11 乾燥・水蒸気・ミストプラズマジェットの発光分光分析結果
Fig. 11 Spectroscopic measurement results of Dry-, Vapor- and Mist- plasma jet.

18 kHz の条件において、プラズマ原料となるヘリウムガスの流量を変化させ、乾燥・水蒸気・ミストプラズマジェットの生成を行った。その結果、5 L/min の場合において、各ジェットの伸長が最大となることがわかった。また、プラズマ原料ヘリウムガスへの含有水分量の違いによる OH ラジカル生成の様子の違いについて、発光分光分析によって調査したところ、水分を含んでいる水蒸気・ミストプラズマジェットにおいても OH ラジカルが生成されていることが確認できた。このことは、従来の乾燥プラズマジェットを用いた殺菌・滅菌などへの医療応用分野において、水蒸気・ミストプラズマジェットが新たなツールとしての可能性を秘めていることを示唆している。

今後の実験では、OH ラジカル生成量の定量的な評価や、実際に細胞や菌類にミストプラズマジェットを照射し、従来の乾燥プラズマジェットとの殺菌効果を比較することで、ミストプラズマジェットの更なる特性把握を目指していく予定である。

参考文献

- 1) M. Teschke, J. Kedzierski, E. G. Finatu-Dinu, D. Korzec, J. Engemann: High-Speed Photographs of a Dielectric Barrier Atmospheric Pressure Plasma Jet. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **33** (2005) 310-311
- 2) 北野勝久, 井川 聡, 谷 篤史, 大島朋子: プラズマジェットを用いた殺菌メカニズムと消毒応用 - 低 pH 法を用いた効果的殺菌技術の物理・化学・分子生物学 -. *静電気学会誌*, **37** [3] (2013) 112-116
- 3) I. Koban, R. Matthes, N.-O. Hübner, A. Welk, P. Meisel, B. Holtfreter, R. Sietmann, E. Kindel, K.-D. Weltmann, A. Kramer, T. Kocher: Treatment of *Candida albicans* biofilms with low-temperature plasma induced by dielectric barrier discharge and atmospheric pressure plasma jet. *New Journal of Physics*, **12** (2010) 073039
- 4) Y. S. Seo, H. W. Lee, H. C. Kwon, J. Choi, S. M. Lee, K. C. Woo, K. T. Kim, J. K. Lee: A study on characterization of atmospheric pressure plasma jets according to the driving frequency for biomedical applications. *Thin Solid Films*, **519** [20] (2011) 7071-7078
- 5) P. Sun, J. Pan, Y. Tian, N. Bai, H. Wu, L. Wang, C. Yu, J. Zhang, W. Zhu, K. H. Becker, J. Fang: Tooth whitening with hydrogen peroxide assisted by a direct-current cold atmospheric-pressure air plasma microjet. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **38** [8] (2010) 1892-1896
- 6) Y. Xian, X. Lu, Y. Cao, P. Yang, Q. Xiong, Z. Jiang, Y. Pan: On Plasma Bullet Behavior. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37** [10] (2009) 2068-2073
- 7) T. Shao, P. Yan, K. Long, and S. Zhang: Dielectric-barrier discharge excited by repetitive nanosecond pulses in air at atmospheric pressure. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **36** [4] (2008) 1358-1359
- 8) 浜口智志: プラズマ医療におけるプラズマ生体相互作用. *プラズマ・核融合学会誌*, **87** [10] (2011) 696-703
- 9) 佐藤岳彦: 大気圧プラズマ流による細菌の殺滅. *静電気学会誌*, **37** [3] (2013) 127-131
- 10) 北野勝久, 谷口和成, 酒井 道, 高木浩一, 浪平隆男, 服部 邦彦: 大気圧プラズマを点けてみよう. *プラズマ・核融合学会誌*, **84** [1] (2008) 19-28
- 11) R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon: The identification of molecular spectra. London New York Chapman and Hall, Fourth edition, (1976) 217-266
- 12) 村上 泉, 長壁正樹, 池田勝則, 西浦正樹, 小田明紀, 菅原 広剛, 浜口智志: 1. はじめに - 原子分子データベースの概要とプラズマ研究への応用 -. *プラズマ・核融合学会誌*, **88** [1] (2012) 35-47