

プラズマが照射された液体中の活性種の分析
Analysis of reactive species in plasma-activated culture medium

石川健治、田中宏昌、倉家尚之、橋爪博司、竹田圭吾、近藤博基、関根誠、
 中村香江、梶山広明、吉川史隆、水野正明、堀勝
 Kenji Ishikawa, Hiromasa Tanaka, Naoyuki Kurake, Masaru Hori, *et al.*

名古屋大学 プラズマ医療科学国際イノベーションセンター
 Nagoya University

放電プラズマが生成する化学活性なイオン，ラジカル，光と液体との相互作用から、生体にプラズマの照射効果を及ぼす興味深い報告が相次いでいる。著者らは、培養細胞の培養液にプラズマを照射するだけで、がん細胞の死滅効果、[1] また低刺激で酸素原子を照射して、出芽酵母[2]やシロイヌナズナ[3]などに成長促進の結果が得られている。しかしながら、化学活性なラジカル発生が、どのように生物学・農学的な作用が及ぼすのか、未解明なままである。

著者らは、ラジカルに着目してプラズマと液体との相互作用の解明に努め、プラズマ照射した培養液中の過酸化水素 (H_2O_2) と亜硝酸イオン (NO_2^-) の定量分析、その生成機構の考察、また細胞殺傷効果を解明した。[4] (図2, 3)

プラズマ照射により液相活性種が生成することに伴い、培養液中の化学種 (例：グルコース) にも変性を引き起こし、照射前に含まれていない新たな化学種 (例：シュウ酸) の生成が認められる。[5] 非平衡大気圧プラズマ (Ar 2slm; ac 60Hz 13kV_{0-p}) を培養液 (D-MEM, Sigma-Aldrich) に10分間接触させ、その後回転攪拌 (10rpm 24hrs) した結果、八面体で50 μ mサイズのシュウ酸カルシウム二水合物 (COD) 結晶が生成する。この結晶の同定には、赤外吸収ならびにX線回折により行った。[5] この結果、細胞培養液中30種以上の成分中、グルコース、アミノ酸、ビタミンなどの有機物から少なくともシュウ酸の生成は明らかとなった。

シュウ酸の合成経路は、ナフサからエチレングリコールを経由して、クロム酸の酸化などが一般工業的に利用される。他にもグルコースを原料に酵素反応でシュウ酸への発酵プロセスをおこなうが、時間が掛かる。プラズマの照射で、非常に高速に生合成に近い反応でシュウ酸合成の進行が見られることが興味深い。

さらに、熱力学的な安定結晶相はシュウ酸カルシウム一水合物 (COM) でなくCODであった。不安定なCOD相の生成は、例えば尿路結石などの生体内にも見られる。生体内の活性種由来の生物化学反応、結石の形成機構にも同様に未解明なことが多い。ラジカルが関与する、プラズマと液体の相互作用の知見は、生物化学との共通点もあり、また未知の非平衡化学として、それら解明が望まれる。

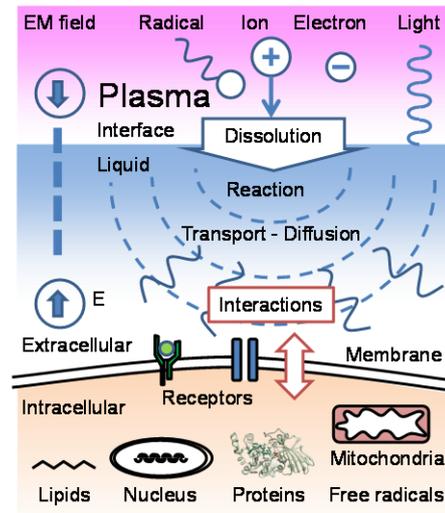


図1 プラズマと液体の相互作用を介した液相化学活性種が、細胞への刺激を与えるため、その解析の重要性が増している。

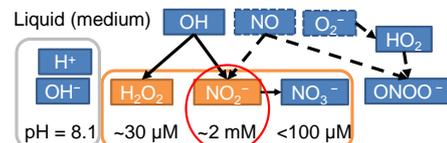


図2 プラズマが照射されて発生する液相活性化学種と、その発生反応経路の例

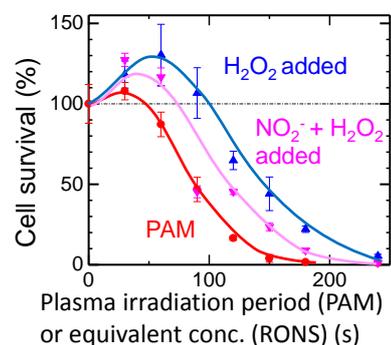


図3 プラズマ発生液相化学種毎の細胞殺傷効果
 References

[1] H. Tanaka et al. Plasma Med. 1 (2013) 265.
 [2] H. Hashizume et al., Appl. Phys. Lett. 107 (2015) 093701.
 [3] K. Koga et al. Appl. Phys. Express 9 (2016) 016201.
 [4] N. Kurake et al., Arch. Biochem. Biophys. 605 (2016) 102.
 [5] N. Kurake et al., Appl. Phys. Express 9 (2016) 096201.