小特集

大気圧プラズマー液相反応プロセスにおける診断技術の進展

Recent Progress of Diagnostic Techniques on Reaction Process between Atmospheric Pressure Plasma and Liquid Phase

1. はじめに

1. Introduction

金子俊郎
KANEKO Toshiro
東北大学大学院工学研究科電子工学専攻
(原稿受付:2017年4月3日)

物質の3状態(固相,液相,気相)が接触する「界面」は, 新規材料開発や表面処理技術において,極めて広範囲でか つ重要な役割を担っており,これまで数多くの研究が行わ れ,「界面科学」の学問領域が形成されてきた.これに対 して,図1に示すように物質の第4の状態である『プラズ マ』が液相に接触して形成される『プラズマ気液界面』は, プラズマが有する非平衡性に起因して,これまでの固-液,固-気,気-液界面とは異なる物理作用,化学反応が 存在し,様々な分野への応用が展開されてきている[1].

歴史的には、図2に示すように100年以上前から大気圧 プラズマと液体を接触させた研究が行われており、1887年 のJ. Gubkin[2]らによる液体を電極とした大気圧放電実験 をはじめとして、1950年代には、A. Hickling[3], M. Sato [4], B.R. Lock[5]らによって様々な放電形態のプラズマが 生成されて研究が推進された.その当時の液体と接触する プラズマ研究は,主に環境応用が中心であり,有害物質の 分解,水処理[5],液体中の微量物質分析[6]等に使われ, プラズマの診断法も静電プローブ法[7]や発光分光測定[6] 等であった.

1990年以降,非平衡大気圧プラズマの安定生成技術が発展し,バイオ,医療,農業等をはじめとする,高圧力下あるいは高密度媒質中(溶液等)での応用が盛んとなった. 例えば,大気圧プラズマを照射することで病原菌を殺菌する応用や,大気圧プラズマを照射した溶液でがん細胞を処理[8]するといった応用が盛んに研究されている.さらに, 大気圧プラズマにより,細胞を活性化させ[9],細胞増殖や 遺伝子・薬剤の取り込み[10],植物の成長促進[11]等の研 究も世界的に展開されてきている.

これらの効果は、大気圧プラズマで発生する種々の刺 激、すなわち荷電粒子による電界、電流、紫外線、衝撃波



author's e-mail: kaneko@ecei.tohoku.ac.jp

等の圧力が要因となり得ることが指摘されてきたが,近年 では反応性の高い活性種(活性酸素種,活性窒素種)が重 要な役割を果たしていることが明らかになってきている.し かしながら,これらの複数の刺激が複雑に重畳していること から詳細な機序が解明されておらず,どの刺激が最も効果 的であるかを同定することが,現在,強く求められている.

具体的には、図3に示すように、大気圧プラズマにより 気相中に粒子種(電子,イオン,活性種(RS))を発生させ ると、サンプル(照射対象)が気相中に設置される場合は、 ①直接あるいは気相中の二次反応を介して、粒子種がサン プルに輸送される.気相の状態とプラズマの照射効果を明 らかにするためには、②電子密度や③正負イオンを把握す る必要がある.また、サンプルが液相中に設置される場合 には、気相で生成された粒子種が気相 - 液相界面を通過し 液相に照射されることで、④比較的高いエネルギーを有す るイオンは液体を解離し新たな活性種を生成、⑤電子は酸 化還元反応により液相中に新たな粒子種を生成, ⑥気相中 の長寿命の粒子種は直接、⑦短寿命の粒子種は液相で二次 反応を介しながら、液相中を輸送されると考えられる. さ らに、拡散係数が気相と大きく異なるので、輸送過程も明 らかにする必要がある.これらのように、従来の低圧真空 容器内のプラズマ(気相)だけではなく、新しい液相での 反応場の化学を解明することが重要となる.

これを解明するために、新たな診断技術の開発や、従来 技術を改良して新しい反応場へ適用することなどがなされ ており、その診断結果により新たな知見が得られるように なってきている.プラズマの診断技術は、プラズマ化学の 把握や理解を助け、産業においては、その情報を装置に フィードバックすることにより生産性の向上につながる非 常に重要な技術である.

本小特集では,近年注目されている非平衡(低温)大気 圧プラズマを用いたプラズマ – 液相反応プロセスにおける 診断技術に着目し,気相・液相の各相あるいは界面におけ る粒子の(電子,イオン,活性種等)の輸送や反応過程を 解明するための診断技術と,それにより得られた知見を紹 介する.

第2章「レーザートムソン散乱による大気圧プラズマの 電子密度・電子温度計測」では、パルスフィラメント放電 とジェット型ヘリウム放電の2種類の放電形態において、 大気圧下で生成された非平衡プラズマ内の電子密度・電子 温度の時間進展および空間分布計測を、レーザートムソン 散乱法で行う手法について解説する.実際の測定では、高 気圧下、微小サイズである大気圧プラズマの特徴が、レー ザーによるプラズマ擾乱を引き起こす可能性があるなど、 注意を要する点などについても紹介する.

第3章の「質量分析法による大気圧プラズマ中のイオン 計測」では、大気圧中での気相イオンの化学反応を調べる のに有効な分析手法である質量分析法を用いて、大気圧へ リウムプラズマ中の正・負イオンの質量スペクトルの測定 例と関連するイオン反応過程について紹介する.イオン組 成の空間分布を詳しく調べることによって、プラズマ ジェット中の反応に対する周辺空気の影響や中性の反応活



図3 大気圧プラズマー液相界面の計測対象.

性種の生成と挙動についての情報を得ることができる点に ついて解説する.

第4章の「液体が関与するプラズマ研究へのKI-デンプ ン水溶液の応用」では、大気圧プラズマを照射した液体中 の活性酸素の分布を、安価で簡便なKI-デンプン水溶液を 用いて測定する手法を紹介する.一般的にヨウ素デンプン 反応として知られていた古典的な手法を、ゲル状の試薬と して用いることで、液体や模擬生体を介して輸送された活 性酸素の二次元分布を容易に検出・可視化できることを、 実例を通して解説する.

第5章の「電子スピン共鳴法を活用したプラズマバイオ 反応プロセスの診断」では,液相・生体の反応プロセス診 断について,電子スピン共鳴法によるラジカル測定を中心 に紹介する.プラズマがもたらす反応場の非平衡プロセス では,活性種・フリーラジカルの反応速度が支配する機構 の理解が必要であり,そのためのラジカルの定量的な情報 を得る手法について解説する.

本小特集により,大気圧プラズマ-液相反応プロセスに おける粒子種の診断技術の重要性を理解していただき,そ の計測結果に基づき,これらの粒子種を制御することがで きれば,新たな応用展開の発展に繋げることができると確 信している.

参 考 文 献

- [1] P.J. Bruggeman, Plasma Sources Sci. Technol. **25**, 053002 (2016).
- [2] J. Gubkin, Ann. Phys. 32, 114 (1887).
- [3] A.R. Denaro and A. Hickling, J. Electrochem. Soc. 105, 265 (1958).
- [4] M. Sato et al., IEEE Trans. Ind. Appl. 32, 106 (1996).
- [5] B.R. Locke et al., Ind. Eng. Chem. Res. 45, 882 (2006).
- [6] T. Cserfalvi and P. Mezei, J. Anal. At. Spectrom. 9, 345 (1994).
- [7] Y. Kanzaki et al., J. Electrochem. Soc. 133, 2267 (1986).
- [8] H. Tanaka et al., Sci. Rep. 6, 36282 (2016).
- [9] S. Sasaki et al., Sci. Rep. 6, 25728 (2016).
- [10] S. Sasaki et al., Appl. Phys. Exp. 7, 026202 (2014).
- [11] K. Koga, Appl. Phys. Exp. 9, 016201 (2016).

●●● 小特集 大気圧プラズマー液相反応プロセスにおける診断技術の進展 2.レーザートムソン散乱による大気圧プラズマの 電子密度・電子温度計測

2. Measurements of Electron Density and Electron Temperature of Atmospheric Pressure Plasmas Using Thomson Scattering

富田健太郎,内野喜一郎 TOMITA Kentaro and UCHINO Kiichiro 九州大学大学院総合理工学研究院 (原稿受付:2017年1月28日)

大気圧下で生成された非熱平衡プラズマ内の電子密度・電子温度の時間進展および空間分布計測を、レー ザートムソン散乱法で行った.計測対象は、0.5 mm ギャップ対向電極間で生成したナノ秒パルスフィラメント放 電プラズマと、ヘリウムガスフロー内で生成したジェット型放電プラズマの2種類である.前者は電子密度・温 度の空間分布や水素 H_β線シュタルク広がり計測とのクロスチェックの結果について、後者は周辺ガスが電子密 度に与える影響について紹介する.

Keywords:

laser Thomson scattering, electron density, electron temperature, non-thermal atmospheric pressure plasma, jet plasma, micro-plasma, nano-second pulsed discharge plasma

2.1 はじめに

気相-液相反応プロセスの元となるのは非平衡大気圧プ ラズマ(以下大気圧プラズマ)であり、プラズマ中の電子 の密度と温度を把握しなければ、その後の反応過程を推定 できない.一方で大気圧プラズマ中の電子密度(ne)・電 子温度(Te)を詳細に計測することは、一般に容易なこと ではない. 著者等はこれまでにレーザートムソン散乱 (LTS) 法を, 大気圧程度の高気圧下で生成される放電プラ ズマに適用してきた[1-3]. 一般に直流の放電は、パッシェ ンの法則に従って圧力 p とプラズマの特徴的長さ d の積が 最小の放電開始電圧を与えるような条件の近くで生成され る.例えば、大気圧の誘電体バリア放電などでは、d は 1mm 以下となる. そのような小さなサイズのプラズマを LTS 法で十分な空間分解能で計測するには、計測点での レーザービームの直径を小さく(~0.1 mm) 絞る必要があ る. そうすると、レーザーパワー密度が高くなるのに加え て、多くの場合に高気圧プラズマでは電子密度が高いこと から,電子を加熱する可能性がある.また,中性粒子密度 が高いことからは、レーザーの多光子吸収により多くの中 性粒子を電離する可能性があることなどの、レーザーによ る様々なプラズマ擾乱が問題となってくる.計測用レー ザーによるプラズマ擾乱が計測結果に与える影響は, ガス の種類や圧力,対象プラズマの密度と温度など,条件に よって異なる.著者らはまず、大気圧プラズマのような高 気圧ガス雰囲気中で生成されたプラズマへのトムソン散乱

計測で注意すべき点を明確にしたうえで,それらへの対処 法をまとめた[4].以下では著者らが最近行った,2種類の 大気圧プラズマ (パルスフィラメント放電[5,6],ジェット 型放電)へのLTS 計測結果について紹介する.

2.2 パルスフィラメント放電プラズマの電子密 度・電子温度計測

大気圧下で生成される非熱平衡パルスマイクロ放電プラ ズマは、排ガス処理、オゾン発生、光源、各種材料プロセ スなど、その用途は様々である[7]. このようなプラズマ は多くの場合,直径が数100 µm 程度のフィラメント状と なっており、放電時間も数10 nsと短い. さらにそれらの発 生は時間的にも空間的にもランダムで制御が難しい. プラ ズマによる反応場を制御,応用するためには, neやTeの詳 細な把握は重要であり、著者らのグループではこれまで に、大気圧近傍で生成されたパルスマイクロ放電に LTS 法を適用することで、その ne や Te の詳細な時間空間変化 の測定を行ってきた. LTS 法をパルスマイクロ放電に適用 するためには、まず放電プラズマを再現性よく決まったタ イミングと位置で生成することが求められる.これを満た すため、本研究では容量連結型放電(Capacity Coupled Discharge: CCD) を測定対象とした[8]. CCD は電極外に 直列にコンデンサを配置する構造であり, 放電の位置や時 間の再現性が高い.

図1(a)にCCD生成回路を示す.直流電源,コンデンサ

Kyushu University, Kasuga, FUKUOKA 816-8580, Japan

author's e-mail: tomita@ence.kyushu-u.ac.jp



図1 (a)パルスフィラメント放電生成用 CCD 回路および(b)電 極構造.

(C1)および半導体スイッチにより、パルス電圧を対向電極 間に印加する. 放電電極は図1(b)で示すように、針電極 (直径 1.6 mm, 曲率半径 40 µm)と半球電極 (直径 2.4 mm) で構成されており、ギャップ間隔は500 um である. 電極材 料はタングステンである. ギャップ間に印加される電圧が 放電開始電圧を超えるとプラズマが発生し、消弧用コンデ ンサ(C₂)に電荷がたまることで発生する逆電界が放電を 消弧する.LTS 実験では放電発生とレーザー入射の同期が 必要なため、放電発生タイミングのジッターが問題とな る.この放電発生のジッターを小さく抑えるために、高 速・高電圧半導体スイッチを使用した. 作製した連続パル スマイクロ放電回路は、高速立ち上がり(10 ns)、低い放 電ジッター (±2 ns) を同時に達成できるものであった. そ の結果、この電源で生成したパルスマイクロ放電は、LTS 計測が可能なものとなった. 放電ガスとして Ne を用いた. 圧力は 400 Torr とした.約 10 ns でピーク値に達する放電 電流パルスが観測された.電流のピーク値は約14A,パル ス幅は約 20 ns であった. LTS 計測用光源には, Nd:YAG レーザーの第2高調波(波長532nm)を用いた.計測時の レーザーエネルギーは5mJで、集光レンズ(焦点距離 f=200 mm)を用いて電極間に集光させた.レーザー進行 方向に垂直な方向から散乱光を観測した.分光器には差分 散型トリプル分光器を使用した.これにより,迷光を無視 できる程度に低減した.迷光はプローブレーザーが入射窓 や電極の表面で乱反射することで発生し、注意深く除去し なければ、容易にトムソン散乱信号を覆い隠してしまう. 散乱光は、電子増倍型CCD (ICCD) カメラを用いて観測し た.

図2(a)にLTS計測結果の例を示す.ICCDカメラは,シングルフォトンが検出可能となるまでに光電子を増倍可能であること,高速ゲート(>2ns)が可能であること,さらに後段部のCCD素子により2次元空間情報の同時取得が



図2 (a)放電開始後55 nsにおけるパルスフィラメント放電のト ムソン散乱スペクトル例.(b)プラズマ中心位置でのトム ソン散乱スペクトル(電子項)とそのフィッティング曲線.

可能であることなどから、本計測に適している. ICCD カ メラを用いることで、多波長同時計測と同時に、空間1次 元分布の計測 (x 方向分布)を可能とした. 横軸 Δλ は,プ ローブレーザー波長からの差波長を表す. ここで示した結 果は電極ギャップ間中心 (z = 0), 放電開始後 25 nsのもの であり, 観測されたLTSスペクトルは協同散乱領域の電子 項スペクトルである[9]. トムソン散乱スペクトルは計測 レーザーの(散乱に関わる)波数とプラズマのデバイ長の 関係から、協同散乱、および非協同散乱に大別できる、さ らに協同散乱では、電子プラズマ波を反映した電子項と、 イオン音波を反映したイオン項に分けて考えることができ る、イオン項の広がりはイオンの熱速度程度と狭く、ここ では観測が困難である. イオン項計測の例は, 例えば半導 体露光用極端紫外 (EUV) 光源用プラズマの電子密度・電 子温度・イオン温度・平均イオン価数・ドリフト速度計測 などがある[10-12].

領域に分けてこの場合,図2(b)に示すように理論曲線 のフィッティングにより, n_e, T_eを決定できる.図2(b)の x 方向におけるLTSスペクトル形状・強度の変化は n_e, T_eの違いに対応している.プローブレーザーの入射位置を 変えることで,空間分解能 50 µm 程度で電子密度・電子温 度の2次元空間分布を得ることが可能となる.密度・温度 の2次元分布計測の例を図3に示す.図より,特に電子密 度で,大きな空間勾配があることが確認できる.

電子密度計測のクロスチェックとして、水素 H_β線(波長 486.3 nm)のシュタルク広がり計測を併せて行った[13]. 図4に時刻25 nsにおける(a)z = 0, (b) $z = -200 \,\mu\text{m}$ での LTS計測,およびシュタルク広がり計測により見積もられ た電子密度空間分布を示す.シュタルク広がり計測では, 視線方向の線積分強度を評価した.波長分解能は0.17 nm で,20000ショット分の信号積算を行った.x方向に密度の



図 3 放電開始後55 nsにおける (a) 電子密度の 2 次元空間分布お よび (b) 電子温度の 2 次元空間分布

空間勾配がある場合, 図4(a)に示すように,シュタルク広がり計測ではLTSよりも若干低い密度を示した.一方, 図4(b)に示すように,空間勾配がない場合は,両者は良い一致を示すことがわかる.空間勾配がある場合でも,得られた密度の差異は最大20%程度であり,シュタルク広がり計測の結果はLTS計測結果とよく一致することが確かめられた.

ここまで示した計測は主に,放電電流によるプラズマへ のエネルギー入力が行われている最中,および行われたあ との時刻のものである.一方,放電電流が発生する前段階



図 4 (a) z = 0 および(b) z = -200 μm での LTS および Hβ 線シュ タルク広がり計測より求めた電子密度の比較.計測時刻は 放電生成後 25 ns.

であるストリーマ進展過程は、高温の電子が存在すると言われており、かつ消費電力も低いことから、この過程を積極的に利用する研究が行われている.このような背景の下、ストリーマ進展過程へのLTS法の適用も進めている.ストリーマの進展速度は10⁵ m/s 程度が予想され、これまでのギャップ長(0.5 mm)では、その様子を時間分解できない.そこで、ギャップ長を10 mm以上とし、まずは可視発光測定を行い、ストリーマの進展過程を観測した.また、Ne ガスからの強い発光スペクトルがトムソン散乱スペクトルと重なって現れたため、放電ガスをHe に変更してLTS 計測を行った.初期の電子密度は10¹⁸ m⁻³ オーダーであり、放電電流の増加とともに、電子密度が増加して行くことが確認された[14].

2.3 大気圧プラズマジェットの電子密度・電子 温度計測

次に、大気圧中でヘリウムガスを吹き流しながら生成す るジェット型プラズマに対して LTS 計測を行った結果に ついて紹介する[15]. 図5(a)に、本研究で用いた大気圧プ ラズマ生成用電極図を、図5(b)に放電生成時の画像を示 す. 陰極部をステンレス製の針と周辺ガス[N2もしくは N2 と O₂ の混合ガス (O₂ の割合は20%)] を流すためのテフロ ン (polytetrafluoroethylene, PTFE) チューブ, 陽極部を 真鍮製の平板とした. 陰極内部,および外部直径は,それ ぞれ 0.5 mm と 0.8 mm である. PTFE チューブの内径は 4mmである.電極間隔は1mmとした.針電極から流す放 電ガスの周りに周辺ガスを流すことで、大気中に含まれる 水蒸気の影響の除去を試みた. プラズマ生成用の回路で は、パルス電圧を印加するため、半導体スイッチ (Insulated Gate Bipolor Transistor, IGBT) および直流電源を直 列に接続した. 放電電流は 300 mA とし, パルス周波数は 50 Hz, パルス幅は1 ms とした. LTS 計測のためのプロー ブレーザー, 差分散型トリプル分光器, 検出器 (ICCD カメ ラ)は、前節で説明したものとほぼ同等であるので、省略 する.



凶5 (a) ヘリウムジェットフラズマの電極周辺図.(b) 放電生成時の様子.

Special Topic Article 2. Measurements of Electron Density and Electron Temperature of Atmospheric Pressure Plasmas Using Thomson Scattering K. Tomita and K. Uchino

図6(a), 6(b)に、プラズマ生成を行わず、ガスフロー のみの場合のレーザー散乱計測結果を示す. 図6(a)は周 辺ガス (この場合は窒素) のみの場合, 図6 (b) は周辺ガス とヘリウムガスを同時に流した場合の結果である. 回転ラ マン散乱スペクトルは窒素ガスのみから得られるので, 図6(b)では針直下部分(x=0周辺)でラマン散乱信号が 減少していることがわかる.ただし,x=0において も、2%程度の窒素が混在していることが、x軸方向の回 転ラマン散乱強度比からわかっている.図6(c),6(d)に は、プラズマ生成時のレーザー散乱計測結果を示す.図7 には、周辺ガスに N₂および N₂/O₂ (20%) 混合ガスを用い た時の電子密度分布結果を示す.図6(c),6(d)より, -1 mm< x <1 mm の範囲で、トムソン散乱スペクトルが 観測されている.図7より,周辺ガスに N₂, N₂/O₂ ガスを 用いた場合のプラズマ中心でのneは、それぞれ 2×10²¹ m⁻³, 3×10²¹ m⁻³ 程度であり, 周辺ガスに N₂/O₂ ガスを用いた時の方が、電子密度が約50%増加する結果と なった. この原因として, O2 ガスが混入したときの, 高い 電離周波数が関係していると考えられる.数値シミュレー ションプログラム Bolsig + [16]を用いて、実験結果で得ら れたように2%の周辺ガス混入がプラズマ中心で発生して いた場合, 1.5-2.5 eVの電子温度下(LTSによる実測結果) では N₂/O₂ 周辺ガスの方が, N₂ 周辺ガスの場合よりも, 明 確に高い電離周波数となる.

2.4 まとめ

著者らが行った大気圧プラズマの中で、パルスフィラメ ント放電とジェット型ヘリウム放電の LTS 計測結果を紹 介した. 大気圧プラズマの特徴として高気圧下・微小サイ ズというものがあるが、どちらの特徴もレーザーによるプ ラズマ擾乱を引き起こす可能性を高めるので、注意を要す る.パルスフィラメント放電の電子密度計測は,水素 H_g 線のシュタルク広がり計測(空間線積分値を評価)も併せ て行い,互いに矛盾しない結果が得られた.ここでは触れ なかったが、ヘリウムフローを伴うプラズマについては、 位相変調方式レーザー干渉法(Phase-modulated dispersion interferometry) による電子密度のクロスチェックや, レーザー吸収法による準安定準位ヘリウムの計測も、併せ て行った結果がある[17].気相-液相反応研究に関連して, 上記示した放電形態で、片方の電極が液体となった場合の 電子密度・電子温度の変化についての報告もある[17,18]. どちらの場合も,液体電極にすることで,密度は減少する という結果が得られている.

参考文献

- [1] S. Hassaballa et al., IEEE Trans. Plasma Sci. 32, 127 (2004).
- [2] S. Hassaballa et al., Jpn. J. Appl. Phys. 44, L442 (2005).
- [3] Y. Sonoda *et al.*, J. Plasma Fusion Res. SERIES **8**, 696 (2009).
- [4] K. Tomita *et al.*, Denki Gakkai Ronbunshi A **130**, 1099 (2010).
- [5] K. Tomita et al., J. Instrum. 7, C02057 (2012).



図6 (a)周辺窒素ガスフロー時,(b)窒素およびヘリウムガスフ ロー時のラマン散乱スペクトル.(c)周辺ガスに窒素・酸 素(20%)混合ガスを用いた時のLTS計測結果.(d)周辺ガ スに窒素ガスを用いた時のLTS計測結果.プラズマ生成は (c),(d)の時のみ.



- 図7 周辺ガスに N₂ および N₂/O₂(4:1) 混合ガスを用いた場合の 電子密度分布.
- [6] N. Bolouki et al., Jpn. J. Appl. Phys. 54, 16101 (2015).
- [7] U. Kogelschatz, Plasma Chem. Plasma Process. 23, 1 (2003).
- [8] H. Mase et al., IEEE Trans. Plasma Sci. 32, 380 (2004).
- [9] J. Sheffield et al., Plasma Scattering of Electromagnetic Radiation, 2nd Edition (Academic Press, 2010).
- [10] K. Tomita et al., Appl. Phys. Express 6, 076101 (2013).
- [11] K. Tomita et al., Appl. Phys. Express 8, 126101 (2015).
- [12] Y. Sato et al., Jpn. J. Appl. Phys. 56, 36201 (2017).
- [13] M. Hiramatsu et al., J. Appl. Phys. 60, 1946 (1986).
- [14] N. Bolouki *et al.*, Eng. Sci. Reports, Kyushu Univ. 36, 1 (2015).
- [15] K. Tomita et al., Jpn. J. Appl. Phys. 55, 66101 (2016).
- [16] G.J.M. Hagelaar *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 14, 722 (2005).
- [17] K. Urabe *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 25, 45004 (2016).
- [18] K. Tomita et al., Appl. Phys. Express 7, 66101 (2014).

小特集 大気圧プラズマー液相反応プロセスにおける診断技術の進展 3. 質量分析法による大気圧プラズマ中のイオン計測

3. Measurement of Ionic Species in Atmospheric Pressure Plasma by Mass Spectrometry

長門研吉 NAGATO Kenkichi 高知工業高等専門学校 (原稿受付:2017年2月3日)

大気圧プラズマ中で生成したイオンは周辺空気中の成分や放電による生成物との間で複雑なイオン分子反応を起こす.質量分析法はこのような大気圧中での気相イオンの化学反応を調べるのに有効な分析手法である. 本章では大気圧ヘリウムプラズマ中の正・負イオンの質量スペクトルの測定例と関連するイオン反応過程について紹介する.

Keywords:

atmospheric pressure plasma, mass spectrometry, ionic species, mass spectrum, ion-molecule reaction

3.1 はじめに

気相イオンの組成と化学反応を調べるには質量分析法は 最も適した分析方法である. 質量分析法は大気圧中で生成 した気相イオンの分析に以前より用いられてきた. 特に空 気中のコロナ放電で生成するイオンの質量分析に関しては 多くの報告がある[1-9]. これらの研究を通じて,空気の電 離によって生成した1次イオンが,空気中の微量成分や放 電による生成物との電荷移動反応やクラスタリング反応な どの様々なイオン分子反応によって,安定なイオンへと変 化していく化学過程が明らかにされてきた[10].

近年大気圧プラズマを殺菌や創傷治癒,さらに癌治療な どの医療に応用しようとするプラズマ医療の研究が加速し ている[11,12].それに伴い,質量分析法による大気圧プラ ズマの診断も行われるようになってきた[13-21].質量分 析法を用いることによってプラズマ中のイオン組成を明ら かにすることができる.プラズマ中で生成するイオンの中 には O₂のように大気圧プラズマの応用にとって重要な反 応活性を持つものも含まれている.

プラズマ医療にとって重要な役割を果たしているのは, ROS (reactive oxygen species) や RNS (reactive nitrogen species) と呼ばれる各種の生成物質である[22]. これら の反応活性種は, ヘリウムやアルゴンなどのプラズマ中で 生成した化学種とプラズマ周辺の空気中の成分との反応に よって生成する[23]. ROS や RNS の多くは気相中では中 性であるが, 一部はイオン分子反応によってイオン化され て検出可能である. また直接イオン化されなくても他のイ オンに付加したクラスターイオンとして検出される活性種 もある.

質量分析法によって得られた結果を、他の分析方法の結

果や反応シミュレーションの結果と結びつけることによっ て、大気圧プラズマの気相反応についてより詳しい知見が 得られることが期待できる.本章では、著者が行っている 質量分析法による大気圧ヘリウムプラズマ中の正・負イオ ンの分析例について簡単に紹介する.

3.2 質量分析装置

質量分析装置は通常高真空下で動作するため、大気圧中 のイオンを計測するためにはイオンを大気圧中から高真空 領域に取り込む必要がある.そのため,差動排気システム を備えた質量分析装置が用いられる.図1に筆者らが用い ている測定システムの概略図を示す. この質量分析装置で は大気圧から質量分析部の間に2段階の排気を行ってい る. オリフィス1とスキマー間はメカニカルブースターポ ンプ(排気速度 1.900 L/min)を用いて排気し, 圧力は約 45 Pa である.スキマーからオリフィス2の間の2段目は 2台のターボ分子ポンプ(排気速度 230 L/s)で排気して 5.5×10⁻¹ Pa まで圧力を下げている.この間にはイオン ビームを収束させるためのレンズ電極を配置してある.最 終段の質量分析部はターボ分子ポンプ(排気速度 1,500 L/s) によって 6×10⁻⁴ Pa 程度の圧力に保たれてい る.分析部には前段にアインツェルレンズを取り付けた四 重極型質量分析計 (Extrel, MEXM-1000) を用いてお り, 質量数1,000までのイオンが測定可能である. 四重極を 通過したイオンはコンバージョンダイノードに衝突し,発 生した電子を電子増倍管で検出している.

大気圧プラズマ発生装置は、石英ガラス管(内径 1.6 mm,外径3.0 mm,長さ100 mm)の内部に直径0.8 mm のステンレス棒を通し、ガラス管の先端部の外側に幅

Ntional Institute of Technology, Kochi College, Nangoku, KOCHI 783-8508, Japan

author's e-mail: nagato@me.kochi-ct.ac.jp



図1 大気圧イオン化質量分析計を用いた大気圧プラズマイオンの測定システム.

5 mm の銅テープ巻いたものを使用した. ガラス管にヘリ ウムを 5.0 L/min の流量で流しながら,ステンレス棒と銅 テープの間に交流の高電圧を加えることにより誘電体バリ ア放電を起こしてプラズマジェットを発生させた.印加し た交流電圧の振幅は peak to peak で 3.2 kV,周波数は 42 kHz である.このような条件で,ガラス管の先端から 6-8 mm の距離までプラズマジェットが観測された.この プラズマ発生装置を小型の 3 次元ステージに固定してガラ ス管の先端が質量分析装置のオリフィスの正面になるよう に配置した.3 次元ステージを用いてガラス管先端とオリ フィスの間の距離,およびプラズマジェットの中心軸とオ リフィスの中心との位置関係を細かく調整することが可能 になっている.

3.3 測定結果

3.3.1 正イオン

正イオン質量スペクトルの測定例を図2に示す.ガラス 管先端とオリフィスの距離は2mm,オリフィス電極上で のプラズマジェット照射領域は直径約1.5mmの円形で あった.図2(a)はプラズマジェットの中心をオリフィス の中心に合わせた場合の質量スペクトルである.イオン強 度の大きなピークとしてH₂O⁺,N[†]およびO[†]が現れてい る.これらイオンはヘリウム中の放電によって生成した準 安定状態のヘリウム原子He*によるペニングイオン化

 $He^* + A \rightarrow A^+ + He + e$

によって生成したイオンである. He*のエネルギーが 19.8 eV であるのに対して, H₂O, N₂ および O₂ のイオン化 エネルギーは 12-16 eV の範囲にある. 空気中の成分であ る N₂ および O₂ のイオンが見られることから, プラズマ ジェットの中心部にも周辺の空気の影響が及んでいること がわかる. H₂O は周辺空気からだけではなく, ヘリウムを 供給する配管に吸着していたものが影響した可能性も考え られる[24]. スペクトルには O⁺および OH⁺も比較的強く 検出された. これらのイオンも O および OH が He*によっ



図2 大気圧ヘリウムプラズマ中の正イオン質量スペクトル. (a)プラズマジェット中心部 (b)プラズマジェットの中心 と境界の中間部.

てペニングイオン化されたものと考えられる. O および OH のイオン化エネルギーはそれぞれ, 13.6 eV, 13.0 eV である. このように, 大気圧ヘリウムプラズマ中ではペニ ングイオン化が主要な正イオンの生成メカニズムであるこ とがわかる.またわずかではあるが H₃O⁺およびその水和 クラスターイオン H₃O⁺(H₂O)_nも確認できる.

図2(b)はプラズマジェットの中心をオリフィスの中心 から0.3 mm 程度ずらしたときの正イオン質量スペクトル である.オリフィスの中心はプラズマジェットの中心と境 界のほぼ中間に位置していた.図2(a)と比較するとプラ ズマ中心部での主要なイオンのうちO²以外のH₂O⁺, N¹₂, O⁺およびOH⁺が大きく減少し,代わりにH₃O⁺(H₂O)_n が増加していることがわかる.これはプラズマジェットの 中心から境界方向に向かって周囲の空気の侵入が多くな り,空気中の水蒸気との反応

$$\begin{split} N_2^+ + H_2 O &\rightarrow H_2 O^+ + N_2 \\ H_2 O^+ + H_2 O &\rightarrow H_3 O^+ + O H \end{split}$$

によって、 N_2^+ や H_2O^+ が H_3O^+ へと変化していくためである.

3.3.2 負イオン

負イオンの質量スペクトル測定例を図3に示す.プラズ マ発生器のガラス管の先端と質量分析装置のオリフィスの 間の距離は3mmとした.プラズマジェットのオリフィス 電極上の照射部分は直径約1.2mmの円形であった.

図3(a)はプラズマジェットの中心とオリフィスの中心 を一致させた場合の質量スペクトルを示す. 観測されたイ オンはほぼ O⁻のみで,電子による O₂の衝突解離イオン化 によって生成したと考えられる.

 $e + O_2 \rightarrow O^- + O$

プラズマジェットの中心をオリフィスの中心からずらし て、オリフィスの中心がジェットの中心と境界の中間に位 置するようにした場合の質量スペクトルを図3(b)に示 す. プラズマジェットの中心部とは異なりスペクトルには 非常に多くのイオンピークが現れた. ほとんどが水分子が 結合した水和クラスターイオンで、相対的なイオン量では $O_2^-(H_2O)_n$ が最も多く、 $O_3^-(H_2O)_n$, $HCO_4^-(H_2O)_n$ が続いて いる. またこれらのイオン種に比べると微量ではあるが、 $HO_2^-(H_2O)_n$, $CO_3^-(H_2O)_n$, $HCO_3^-(H_2O)_n$, $OH^-(H_2O)_n$ などのイオンが存在していることが確認できる. O_2^- , O_3^- および CO_3^- は、

 $\begin{array}{l} e + O_2 \rightarrow O_2^- \\ O^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O \\ O^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O \\ O_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O_2 \\ O^- + CO_2 + M \rightarrow CO_3^- + M \\ O_3^- + CO_2 \rightarrow CO_3^- + O_2 \end{array}$ (M は第 3 体)

などの反応によって生成したものである. OH⁻および HCO₃は,





図3 大気圧ヘリウムプラズマ中の負イオン質量スペクトル. (a)プラズマジェット中心部 (b)プラズマジェットの中心 と境界の中間部 (c)プラズマジェット境界部.

によると考えられる. HCO₄の生成反応としては,

 $HO_{2}^{-} + CO_{2} + M \rightarrow HCO_{4}^{-} + M$ $CO_{3}^{-} + OH + M \rightarrow HCO_{4}^{-} + M$ $CO_{3}^{-} + H_{2}O + M \rightarrow HCO_{4}^{-} + H + M$

などの可能性が考えられる.プラズマジェットの中心と境 界の間では,空気の侵入が増えてOHやO₃などの放電によ る生成物が増加するため,複雑なイオン分子反応が進行し ていることがわかる.

図3(c)はオリフィスの位置をプラズマジェットの境界 の外端に合わせた場合の質量スペクトルである.スペクト ルは一転して単純になり $O_2^-(H_2O)_n$ が大部分を占め,その 他には $HCO_4^-(H_2O)_n$ が見られる程度である. $O_3^-(H_2O)_n$ や他のイオン種はほとんど見られない.

プラズマジェットの中心から境界方向に行くにしたがっ て質量スペクトルに現れるイオン種は大きく変化した.こ のような変化はプラズマジェット中のO,OH,O₃などの放 電による生成物の分布に強く依存していると推測される.

また、図3のスペクトルには NO₂⁻, NO₃⁻, NO₃⁻HNO₃ などの NOx 系の放電生成物に由来したイオンのピークは 見られなかった.これは印加した電圧の振幅が比較的小さ かったためであると考えられる.

3.4 おわりに

質量分析装置を用いて大気圧へリウムプラズマジェット 中の正イオンおよび負イオンの質量スペクトルを測定し た.正,負のどちらのイオン組成分布もプラズマの中心か ら境界方向に大きく変化することが明らかになった.正イ オンの場合,プラズマジェットの中心部ではヘリウムの準 安定状態原子によるペニングイオン化によりイオンが生成 し,境界に近づくにしたがって周辺空気中の水蒸気がイオ ン反応に大きく影響してくることがわかった.負イオンの 場合は,プラズマジェットの中心と境界の中間部分で,複 雑なイオン分子反応により多種のイオンが生成しているこ とが観測された.このようなイオン組成の空間分布を詳し く調べることによって,プラズマジェット中の気相化学反 応に対する周辺空気の影響や,中性の反応活性種の生成と 挙動についての情報を得ることができる.

質量分析法による大気圧プラズマ診断の報告例も増えつ つある.しかしながら検出されるイオンの種類や分布は測 定例ごとに異なっている部分もある.大気圧プラズマ中の 気相反応は,放電ガスの種類や流量,添加ガスの種類や濃 度,放電電圧の波形や振幅,放電電極の形状や大きさ,周 辺空気の状態などのプラズマの生成条件によって少なから ず変化する.このような様々な要因によって大気圧プラズ マ中の気相反応がどのような変化をするのか,質量分析法 による広範囲なプラズマ生成条件での分析が求められてい る.

参考文献

[1] P.S. Gardiner and J.D. Cragss, J. Phys. D: Appl. Phys. 10, 1003 (1977).

- [2] B. Gravendeel and F.J. de Hoog, J. Phys. B: Mol. Phys. 20, 6337 (1987).
- [3] S. Sakata and T. Okada, J. Aerosol Sci. 25, 879 (1994).
- [4] S.K. Ross and A.J. Bell, Int. J. Mass Spectrom. 218, L1 (2002).
- [5] J.D. Skalny et al., Int. J. Mass Spectrom. 233, 317 (2004).
- [6] K. Nagato et al., Int. J. Mass Spectrom. 248, 142 (2006).
- [7] K. Sekimoto and M. Takayama, Int. J. Mass Spectrom. 261, 38 (2007).
- [8] J.D. Skalny et al., Int. J. Mass Spectrom. 272, 12 (2008).
- [9] K. Sekimoto and M. Takayama, J. Mass Spectrom. 46, 50 (2010).
- [10] 長門研吉:静電気学会誌 35,102 (2011).
- [11] 小野 亮:静電気学会誌 38, 156 (2014).
- [12] K-D Weltmann and T. von Woedtke, Plasma Phys. Control. Fusion 59, 014131 (2017).

- [13] J-S. Oh et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 365202 (2011).
- [14] K. McKay *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 22, 035005 (2013).
- [15] K. McKay et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 46, 464018 (2013).
- [16] K. McKay et al., J. Am. Soc. Mass Spectrom. 25, 1528 (2014).
- [17] Z. Abd-Allah et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 48,085202 (2015).
- [18] S. Große-Kreul *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 24, 044008 (2015).
- [19] T. Ito et al., Plasma Medicine 5, 283 (2015).
- [20] J-S. Oh et al., Jpn. J. Appl. Phys. 54, 01AA03 (2015).
- [21] S. Große-Kreul *et al.*, EPJ Techniques and Instrumentation 3.1 (2016): 6.
- [22] D.B. Grave, J. Phys. D: Appl. Phys. 45, 263001 (2012).
- [23] X. Lu et al., Phys. Rep. 630, 1 (2016).
- [24] S. Yonemori and R. Ono, J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 125401 (2014).

• 小特集 大気圧プラズマー液相反応プロセスにおける診断技術の進展 4. 液体が関与するプラズマ研究への KI-デンプン水溶液の応用

4. Applications of KI-Starch Reagent to Studies on Plasma-Liquid Interaction

川崎 敏之 KAWASAKI Toshiyuki 日本文理大学 (原稿受付:2017年1月20日)

プラズマを医療・バイオ分野における効果的かつ安全な技術に発展させるためには、プラズマを照射した液 状媒体中の化学反応,活性種の生成・輸送を理解し,さらにそれらを制御することが必要不可欠である.しかし ながら,不明な点が多いのが現状である.これに対して様々な手法による研究が世界中で行われている.本章で は、このような液体が関与するプラズマ研究に KI-デンプン水溶液を応用した研究例を紹介する.

Keywords:

atmospheric-pressure non-thermal plasma jet, plasma-liquid interaction, plasma-induced liquid flow, reactive oxygen species (ROS), ROS transportation, two-dimensional visualization, KI-starch solution, gel reagent, tissue phantom

4.1 はじめに

プラズマの医療・バイオ応用においては、ターゲットが 液を含んでいる場合が多いため、液体が関わるプラズマ研 究の重要性が増している[1-5].しかし、液表面へのプラズ マ直接照射やそれに伴う複数の活性種入射が、液体にどの ような物理、化学的影響を与えるかについては不明な点が 残されている.これらを理解・制御することが、プラズマ の効果的かつ安全利用において必要不可欠である.このた め、プラズマ照射により液中に生成される様々な活性種の 計測[6,7]やプラズマ – 液体相互作用解明のためのシミュ レーション[8-11]が活発に行われている.一方で、例えば 活性種の液中輸送経路や空間分布などについての知見は極 めて少ない.

近年,著者らのグループは非常に安価で準備や使用が簡 便な KI (ヨウ化カリウム)とデンプンの水溶液を,活性酸 素 (Reactive Oxygen Species,以下 ROS)検出用試薬に用 いた研究を進めている.液状の KI-デンプン水溶液は超音 波による酸化反応の検出に用いられている[12,13].半世 紀ほど前にはすでに,ゲル状にした KI-デンプン水溶液を 用いて,放射線照射により誘起される模擬生体中酸化反応 の三次元可視化が報告されている[14-16].同様な目的で 他の試薬のゲルによる検討も試みられている[17].これら は液体が関与するプラズマ研究において今解決が求められ ている課題と一致する.本章では,このような液状または ゲル状の KI-デンプン水溶液をプラズマ研究に応用して得 られた代表的な実験結果や関連研究を紹介する.

4.2 KI-デンプン水溶液と ROS の反応

代表的な ROS として例えば過酸化水素 (H₂O₂) が KI-デ ンプン水溶液 (無色透明) と反応すると以下の反応が誘起 される.

 $H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$ $I_2 + I^- \rightarrow I_3^ I_3^- + \text{starch} \rightarrow I_3^- \cdot \text{starch}$ (複合体)

最終的には三ヨウ化物イオンとデンプンが複合体を形成 し青紫色に呈色する.いわゆる良く知られたヨウ素デンプ ン反応である.結果として、 H_2O_2 の存在が濃度に依存する 青紫色の濃淡で可視化される.ヨウ素の酸化電位は約 0.54 V であることから、 H_2O_2 (酸化電位 1.78 V)の他にも プラズマ – 液体反応で生じるヒドロキシラジカル OH (2.80 V),酸素原子O(2.42 V),オゾンO₃(2.07 V),およ びヒドロペルオキシラジカル HO₂(1.70)も同時に検出さ れる.この1つの水溶液で複数の重要な ROS を一度で検 出、可視化できる点は極めて有効である.一方で、検出し た活性酸素の同定が現時点では困難であることが欠点であ る.

4.3 プラズマ研究への応用

KI - デンプン水溶液は,液状のまま(以下液状試薬)ま たはゲル状(以下ゲル状試薬)にしてプラズマ研究に応用 できる.**表1**に代表的な各試薬の使用形態,得られる情報 をまとめる.これらの具体例をここでは紹介する.ただし, ゲル状試薬にプラズマジェットを直接照射した場合[18-22]については省くことにする.

Nippon Bunri University, Oita, OITA 870-0397, Japan

表1 KI-デンプン水溶液の液状またはゲル状試薬の使用形態と 得られる情報.



4.3.1 液状試薬

4.3.1.1 液体への ROS 供給量

液状試薬にプラズマを照射すると呈色反応が誘起され る. その吸光度は濃度に比例するので(ランベルト-ベー ルの法則),液中に供給された ROS 相対濃度を得ることが できる.プラズマジェットの照射時間に対して吸光度は比 例することも確認されており,液体へのROS供給量の評価 に用いることができる.中島,内田らは,プラズマジェッ ト発生器に供給するガス流量や照射距離が液状試薬への ROS 供給量に与える影響を調べている[21,22].

4.3.1.2 プラズマ誘起流の可視化

プラズマ照射によって液体に誘起される流れ(プラズマ

誘起流)の制御は ROS の液中輸送制御につながる. そのよ うなプラズマ誘起流の簡易的な三次元可視化を液状試薬は 可能にする.プラズマと液状試薬の接触点近傍で呈色(青 紫色)が起こり、その呈色成分が無色透明な液状試薬中の 誘起流に沿って筋を引いて鮮明な流脈を描く.メカニズム としては色素液を細いパイプで流れに注入して可視化する 色素液注入法に似ている[23,24]. 図1は液状試薬による プラズマ誘起流の可視化の一例を示す[25,26].詳細な説 明は後述の「4.3.2.1液中 ROS 二次元濃度分布可視化」で 紹介する実験結果と合わせて行うが、深さ方向への誘起流 の様子が鮮明に可視化されているのがわかる.光木らは, プラズマジェットから発生する超音波による液中音響流の 存在を、液状試薬による誘起流可視化と関連付けて証明し ようとしている[27].また、ヨウ化カリウムデンプンオゾ ン法という手法もある[23]. これはオゾンを含む気体によ り形成した気泡を液状試薬内に放出することによって、液 状試薬 – 気泡界面で起こる呈色を利用して気泡の挙動を可 視化する方法である.これと同様な手法をプラズマ研究に 利用した例がある. J.E. Foster らは、液状試薬中気泡内パ ルスストリーマ放電により発生した ROS による呈色を利 用して、放電前後の液の挙動を可視化している.ストリー マ発生と気液界面現象の関係を調べようとしている[28]. このように液状試薬とプラズマ生成 ROS を直接作用させ ることによって、外部より別途色素液等を供給することな く容易かつ鮮明にプラズマ誘起流の三次元可視化が可能で ある.





4.3.2 ゲル状試薬

4.3.2.1 液中 ROS 二次元濃度分布可視化

ゲル状試薬は多くの液中でも使用可能である.ここでは 表1の中に示した液状媒体として蒸留水(本来は体液,血 液,培養液などを想定する部分であるが,まずは基礎実験 として水を利用)を用いた場合の結果をいくつか紹介す る.プラズマジェットは蒸留水表面に照射され,蒸留水を 介してゲル状試薬に到達した ROS により呈色反応が誘起 される.結果として水中における ROSの二次元濃度分布が 可視化される.

図2は2mm厚の蒸留水表面に,(a)He ガスのみで発生 させたプラズマジェット,(b) $O_2 & 1$ %添加したHe ガス (以下 O_2 /He) で発生させたプラズマジェット,(c) $O_3 & c$ 含 むガス (プラズマ照射なし) をそれぞれ照射した場合の呈 色の様子を示す.また図2の各写真上に示された AB 間を 吸光度測定することによって,図3のようにROSの相対濃 度分布を得ることができる.原理的には2次元相対濃度分 布を得ることも可能である.He のみの供給では ROS は検 出されなかったが, O_2 添加により鮮明に ROS が検出され た.He への O_2 添加によって,プラズマジェット中の N_2^* , N_2^+ , He*, OHの活性種は減少[29],一方でOやO₃は増加 する[30].このことから,水深さ方向への ROS の供給に 関しては,液表面に入射するOやO₃の寄与が大きいことを



図 2 蒸留水層(2mm厚)を介してゲル状試薬に到達した ROS による呈色の様子,(a)He プラズマジェット,(b)O₂/He プラズマジェット,(c)O₃を含むガスを照射(参考文献 [25]の図 4 を引用).



図3 図2に示した呈色の吸光度測定より得た ROS の相対濃度 分布(参考文献[25]の図5を引用).

実験結果は示している.これに関連して、O₃を含むガスの みでも2mm厚の蒸留水を介してROSはゲル状試薬にまで 輸送される.この手法ならではの結果として、(b)と(c)か ら液の底ではROSはドーナッツ状に分布していることが 示された.これは図1(a)の誘起流によるROS輸送の観点 から説明できると考えている.図1(a)の照射距離5mm の場合がわかりやすいので見てほしい.プラズマジェット 照射直後は深さ方向への直進流が誘起されるが、5秒後に は液表面の渦流へと移行する.その後、直進流は発生せず この渦流が終始支配的となる.つまり、図4のような渦流 によりROSは深さ方向に輸送され、ゲル状試薬とはドー ナッツ状に接触すると考えている.

上記のように、 プラズマ誘起流には、 プラズマジェット 照射直後の深さ方向への直進流と、その後に移行する渦流 の2つが観察されている.ここで、この直進流のみで ROS を輸送することができれば、液を介してターゲットに局所 的に ROS 供給ができるのではないかと考え実験を行った. これはプラズマ誘起流による ROS 輸送を確認することが 目的でもある. その結果,供給ガス流量によっては直進流 が終始支配的になること、それによって局所にROS供給が 可能であることを液状・ゲル状試薬を用いて明らかにした [26]. 図1(b)の15秒後の誘起流の様子を見ると、ガス流 量が2L/min以上ではすでに渦流へと移行しているが, 1L/min 以下では直進流が維持され、それ以降も渦流へと 移行しない. 1 L/min 以下の条件では, ROS は局所的に蒸 留水下のゲル状試薬に輸送されることも確認された.プラ ズマ誘起流と液中 ROS 輸送の関連性が実験で確かめられ た. プラズマ誘起流の変化に関するメカニズムに関しては 現在検討中である.

プラズマを研究,応用しようとする者にとっては,他の 化学的手法等では実現不可能な,プラズマ化学ならではの 効果を誘起する条件を明確にする必要がある.これまで 「プラズマ照射距離」と「液深さ」は,プラズマ特有の効果 を得るための重要なパラメータであることを液状・ゲル状



図 4 プラズマ誘起流と液深さ方向への ROS 輸送の様子 (参考文 献[25]の図 9 を引用).

試薬を用いて実験的に示してきた[25,31]. 図1(a)から誘 起流の様子は照射距離 10 mm と 20 mm の間で大きく変化 しているのがわかる.これに対応して、図5のようにプラ ズマジェットの発光の様子も大きく変化する. この発光と 誘起流の変化は水深さ2mm以上のROS供給に顕著な影響 を与えないが、水深さ1mm以下になると急激な変化とし てあらわれる.これらの実験結果より、水深さ方向への ROS 供給に対してプラズマジェット特有の効果を得るた めの条件は,照射距離10mm以下,水深さ1mm以下と考 えている.もちろんこの条件はプラズマ発生器等にも依存 し変化するであろう.金子,佐々木らは KI-デンプン水溶 液, さらにはテレフタル酸水溶液のゲル状試薬も用いて, プラズマ照射液内での遺伝子導入という観点から照射距離 と液深さの重要性を実験的に示している[32,33].彼らも 液深さ1mmという閾値に言及している. D.Xuらは, プラ ズマジェット照射による各種活性種の水への penetration depth をシミュレーションしているが、ここでも ROS の最 大到達深さは1~2mmと報告している[10]. 彼らは,深 さ方向へのバイアス電圧の印加によって ROS の最大到達 深さを10mm程度まで伸長できるとも報告している.この ように目視でプラズマが液体に接触していれば良いわけで はなく、"プラズマ"を活かすための照射条件がある.

4.3.2.2 模擬生体中 ROS 二次元濃度分布可視化

ここでは**表**1の中に示した液状媒体として模擬生体(ア ガロース膜)を用いた場合の結果をいくつか紹介する.プ ラズマジェット照射により模擬生体を介してゲル状試薬に 到達した ROS を二次元で検出,可視化する.これは,プラ ズマを人体に直接照射した場合を想定し,生体組織の内部 に ROS がどのように供給されるのかを調べることを目的 とする.

まずは先行研究として, E. J. Szili, J-S. Oh らの研究を紹 介する[34-36]. 模擬生体膜(ゼラチン膜,またはアガ ロース膜)/イオン交換水からなる二層ターゲットの上部 にある模擬生体膜にプラズマジェットを照射する.そし て,模擬生体膜を介してイオン交換水に供給された化学種 による光吸収を可視・紫外分光光度計を用いて測定してい る.こうすることで、模擬生体を介して水中に供給された 化学種の同定,定量分析が可能となる.模擬生体膜の厚さ, アガロース濃度,照射条件依存性など興味深い結果が詳細 に報告されている.また,H₂O₂,NO₂,NO₃,O₂濃度のプ ラズマ照射時間依存性など重要な結果が示されている.

一方,これらと本研究の違いはROSの検出にゲル状媒体 を使用している点である. その利点として, 上記の先行研 究のように活性種の同定, 定量化は現時点できてはいない が、模擬生体膜内輸送前後のROS二次元分布を可視化でき る. その一例を図6に示す. (a-1)のようにゲル状試薬に 直接プラズマジェットを照射した場合のROS分布は, 模擬 生体膜表面への ROS 供給に一致する. (a-2), (a-3)にそ れぞれ He プラズマジェット, O₂/He プラズマジェットの 場合を示す.これらの分布が異なるメカニズム[19,20]に ついての詳細説明はここでは省略する.次に(b-1)のよう に模擬生体膜を介してプラズマジェットを照射する. (b-2), (b-3)にそれぞれ He プラズマジェット, O_2 /He プ ラズマジェットの場合を示す. すなわち, 模擬生体通過前 のROS分布である(a-2), (a-3)は, 通過後には(b-2), (b-3)へと変化することを示している. He プラズマジェッ トでは模擬生体通過後にROS は検出されなかったが、 O₂/He プラズマジェットでは検出された. これは4.3.2.1 で紹介した水膜を介した場合と同じ傾向である. (a-3)と (b-3)を比較すると、模擬生体通過前では放射状に ROS が分布しているのに対し、通過後ではプラズマジェット照 射部直下に点状,その周辺にドーナッツ状にROSが供給さ れることが明らかとなった.この結果から、模擬生体内に おける ROS 輸送経路は,図7に示すように経路(1)と経路 (2)があると考えた.これらの輸送経路は異なる駆動力に よるものと考えている. 照射距離が 10 mm 以下では経路 (1)と(2)による ROS 輸送, 20 mm 以上になると経路(2)の みで輸送されることが実験で確かめられている.ここ で、4.3.2.1で述べた「照射距離 10 mm と 20 mm で水を介 したROS輸送が顕著に変化する」と一致することを思い出



図5 水に照射したプラズマジェットの様子,照射距離(a)5 mm,(b)10 mm,(c)20 mm,(d)30 mm(参考文献[31]の図5を引用).



図6 プラズマジェットを照射した模擬生体の通過前(表面)と通過後(ゲル状試薬表面)の ROS 分布の様子(参考文献[37]の図2を引用).





図7 プラズマ照射による模擬生体内の考えられる ROS 輸送経 路(参考文献[37]の図4を引用).

してほしい. これらの結果から判断して,現在のところ, 模擬生体中の経路(1)がプラズマ特有の ROS 輸送と考えて いる.液体だけでなく模擬生体を介した ROS 供給において も,照射距離が重要なパラメータの1つであると考えられ る.

4.4 まとめ

今回,液体が関与するプラズマ研究に,安価で簡便な KI-デンプン水溶液を ROS 検出用試薬として応用し,得ら れた代表的な実験結果や関連研究を紹介した.一般的には ヨウ素デンプン反応として良く知られ、半世紀も前に別の 目的ですでに使われていた古典的な手法である.しかし, 特にゲル状にすることによって、液や模擬生体を介して輸 送された ROS の分布を二次元で容易に検出・可視化でき る点は他の手法にはない強みと言える. 目的に応じて様々 な形状で使用できるというゲルのフレキシブル性などを考 えると、現在のプラズマ研究においてもまだその使い道は 幅広いと感じる.類似点があると言われている放射線化学 やソノケミストリー(超音波による化学反応)は50年以上 も前から研究が行われている.プラズマ-液体間相互作用 に関しては30~40年前頃から現在に至るまで水処理という 観点で多くのデータが蓄積されている.液体が関与するプ ラズマ研究に使える古くても今に活かされる貴重なデータ や分析手法は他にもあるであろう. 温故知新の重要性を改 めて感じる.最後に、このような記事を執筆する機会を与 えていただいたことに対して心から感謝の意を表する.

参考文献

- [1] D.B. Graves, J. Phys. D: Appl. Phys. 45, 263001 (2012).
- [2] H. Tresp et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 46, 435401 (2013).
- [3] D. Yan *et al.*, Oncotarget, Advance Publications 2016, 1 (2016).10.18632/oncotarget.13304.
- [4] 小野 亮 他:静電気学会誌 38,256 (2014).
- [5] 林 信哉 他: プラズマ・核融合学会誌 91,764 (2015).
- [6] P. Lukes *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 20, 015019 (2014).
- [7] P-M. Girard et al., Sci. Rep. 6, 29098 (2016).
- [8] 杤久保文嘉, 白藤 立:プラズマ・核融合学会誌 91,307 (2015).
- [9] 杤久保文嘉他:プラズマ・核融合学会誌 92,680 (2016).
- [10] D. Xu et al., PLoS One 10, e0128205 (2015).
- [11] C.A.J. van Gils et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 46, 175203

Special Topic Article

(2013).

- [12] 本田数博, 片岡考夫: 化学と教育 47, 188 (1999).
- [13] T. Kondo et al., J. Med. Ultrasonics 30, 93 (2003).
- [14] L.H. Gevantman et al., Radiat. Res. 7, 318 (1957).
- [15] 宮田伸樹,藤田勝三:富士 X レイ研究 94,22 (1972).
- [16] 藤田勝三, 宮田伸樹:日本医学放射線学会雑誌 34,44
- (1974).
- [17] M.J. Day and G. Stein, Nature 166, 146 (1950).
- [18] T. Kawasaki et al., J. Phys.: Conf. Ser. 518, 012016 (2014).
- [19] T. Kawasaki *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **42**, 2482 (2014).
- [20] T. Kawasaki *et al.*, Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol. 10, 41 (2016).
- [21] A. Nakajima et al., J. Appl. Phys. 118, 043301 (2015).
- [22] G. Uchida et al., J. Appl. Phys. 120, 203302 (2016).
- [23] 種子田定俊 他:流れの可視化,日本流体力学会編(朝 倉書店,1996).
- [24] A.J. Smits and T.T. Lim, Flow Visualization (World Scien-

tific Publishing Co. Pte. Ltd., London, 2012).

- [25] T. Kawasaki et al., Jpn. J. Appl. Phys. 54, 086201 (2015).
- [26] T. Kawasaki et al., IEEE Trans. Plasma Sci. 44, 3223 (2016).
- [27] F. Mitsugi et al., IEEE Trans. Plasma Sci. 44, 3077 (2016).
- [28] J. E. Foster and J. Lai, IEEE Trans. Plasma Sci. 44, 1127 (2016).
- [29] N. Georgescu *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. 38, 3156 (2010).
- [30] G.Y. Park et al., Plasma Processes Polym. 7, 281 (2010).
- [31] T. Kawasaki et al., J. Appl. Phys. 119, 173301 (2016).
- [32] S. Sasaki et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 334002 (2016).
- [33] T. Kaneko et al., J. Clin. Biochem. Nutr. 60, 3 (2017).
- [34] E.J. Szili et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 152002 (2014).
- [35] E.J. Szili et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 48, 202001 (2015).
- [36] J-S. Oh et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 304005 (2016).
- [37] T. Kawasaki et al., Appl. Phys. Express 9, 076202 (2016).



5. 電子スピン共鳴法を活用した プラズマバイオ反応プロセスの診断

5. Diagnostics of Plasma-Bio Reaction Processes by Electron Spin Resonance (ESR)

石川健治,近藤 隆¹⁾,竹田圭吾,呉 準席²⁾,橋爪博司,田中宏昌, 近藤博基,太田貴之²⁾,伊藤昌文²⁾,関根 誠,堀 勝 ISHIKAWA Kenji, KONDO Takashi¹⁾, TAKEDA Keigo, OH Jun-Seok²⁾, HASHIZUME Hiroshi, TANAKA Hiromasa, KONDO Hiroki, OHTA Takayuki²⁾, ITO Masafumi²⁾, SEKINE Makoto and HORI Masaru 名古屋大学,¹⁾富山大学,²⁾名城大学 (^{原稿受付: 2017年1月30日)}

プラズマバイオ反応を理解する上で、生物の活動環境に存在する液相が強く影響するため、プラズマの生物 作用の理解には、ダイナミクスな液相反応プロセスの診断が意義深い.プラズマがもたらす反応場の非熱的、非 平衡プロセスでは、熱平衡状態に依らず活性種・フリーラジカルの反応速度が支配する機構の理解が欠かせな い.そのためには、ラジカルの定量的な情報が重要である.本章では、液相・生体の反応プロセス診断について、 電子スピン共鳴法によるラジカル測定に基づき行った結果について紹介する.プラズマ起因で生成する活性種と 生体との相互作用とプラズマ生物化学の体系化が得られ、その暁には恒常性をもつ生体にプラズマ作用を意図的 に与え、生体反応の工学を創成したい.

Keywords:

electron spin resonance (ESR), spin-trapping, radical, VUV, plasma medicine, plasma agriculture, plasma aquaculture, H₂O₂, NO₂ ion, peroxynitrite (ONOO), reactive oxygen nitrogen species (RONS)

5.1 序 プラズマバイオ反応プロセス

大気圧で非平衡プラズマ (NEAPP) の生成が盛んに研 究されるようになり、Iwasakiらは電子密度>10¹⁵ cm⁻³ をもつNEAPP源を報告した[1].液体や生体へのプラズマ 照射が注目されはじめ[2]、この高密度プラズマ源の利用 をはじめとして、様々な応用に展開を広げている。2012 年にIsekiらが培養細胞にプラズマ照射した結果, 繊維芽細 胞が生存のまま、卵巣がん細胞が選択的に死滅されること を発見し[3], 2014 年に Tanaka らと Utsumi らは, プラズ マを照射した細胞培養液で細胞培養するだけで、がん細胞 が選択死滅することを報告した. このプラズマ照射した培 養液はプラズマ活性溶液 (Plasma Activated Medium: PAM)と呼ばれ[4],ヒトの薬物耐性卵巣がんをマウス皮 下に接種して、そこに PAM を投与して腫瘍の拡大の抑制 が実証された[5]. PAM の抗腫瘍効果には、プラズマ照射 により発生した化学種の関与があるものの、その全容解明 には至っていない.

培養液の前に, プラズマ照射した純水 (Plasma treated water: PTW) について精力的に分析され, 2010 年に Ikawa らと 2012 年に Tani らが,純水中にスーパーオキシドアニ オンラジカル (O₂・) の生成を報告した[6,7]. 2011年に Shimizu らは PTW 液中に, NO₂, NO₃, O₃の生成[8], Sato

らは細胞培養液にプラズマを照射して、H₂O₂の生成が報告 された[9]. 電離放射線を照射した水中の・H,・NO, O・, HO・, HO₂・などのラジカル生成は, 放射線化学の分野 では良く知られている[10]. プラズマの液体への照射で も,多くの活性種の生成に疑いはないものの, 液相活性種 の解析結果には(i)プラズマ源の相違,(ii)培養液では有機 物, 無機イオンなど, 液体の化学組成に依存しており,プ ラズマ活性溶液, 延いてはプラズマ – 液相の相互作用の解 明は難を極める(図1).一つの結論というよりは,むし ろ, そのダイナミクスを診断することによって, 時々刻々 の分析結果が理解に重要と思われる.

本章では、バイオ応用液相中の定量的なプロセス診断が 望まれており、プラズマ活性溶液内の液相に発生する化学 種を、主に電子スピン共鳴法によって解析した結果を紹介 し、反応プロセス診断について考察する.

5.2 電子スピン共鳴法による液相ラジカル解析 手法

電子スピン共鳴(ESR)法は,静磁場下でゼーマン分裂 した量子準位間の遷移による吸収を観測する手法である [11,12]. ゼーマンエネルギーの共鳴条件は, $h\nu = g\beta$ Hで 与えられ,ここでHは磁場, ν は振動数,hはプランク定

Nagoya University, Nagoya, AICHI 464-8603, Japan

corresponding author's e-mail: ishikawa.kenji@nagoya-u.jp



図1 バイオ応用における液相解析の意義.

数, β はボーア磁子,gはg値と呼ばれる比例定数であり, 自由電子で 2.00023 であり、ラジカルの上の不対電子では 原子核上の電子雲の排斥効果によりシフトするので, g 値 からラジカルを与える中心原子の情報が得られる. すなわ ち、0.3 T 程度の静磁場の条件下で、g 値が2 程度のサンプ ルは、マイクロ波 (X バンド:9 GHz) で共鳴吸収が見られ る. サンプルを空洞共振器に入れ, 微弱な磁場変調を 100 kHz で与え、この 100 kHz に同調変化する信号成分の みロックイン検出し、熱雑音の影響を抑えて測定する.パ ルス・マイクロ波を使った測定や高磁場下での高分解能測 定する方法もある.測定上の注意点には、スピン数が少な いサンプルで測定マイクロ波パワーを上げると飽和現象が 見られるため、事前に飽和特性を測定しておき、感度よく スピンが観測でき、定量観測できる測定条件とする. 空洞 共振器内でサンプル配置は、その占有因子(フィリング ファクター)を変えるので、サンプル状態と同条件で測定 された既知スピン数を参照してスピン数定量を行う.

電子スピンの周囲の核スピンとの間で超微細相互作用を 生じ、共鳴吸収線が分裂する[13].この分裂パターンから 不対電子のミクロな環境の周囲の原子核配置の情報が得ら れる.磁場下では、電子スピン量子数Sは2S+1の縮退が 解けて分裂し、S=1/2の時1本の吸収線が見られる.核ス ピン量子数Iも同様に量子状態は2I+1に分裂し、状態間 の遷移選択則を満たす吸収線が観測される.多くの核で I=1/2であるが、¹⁴NはI=1であり、3状態の縮退が解け て3本線が観測される.この吸収線の分裂幅を超微細相互 作用定数Aとも呼び、電子と核の距離や核種に依存す る.³¹PのAは大きく分裂幅が大きい.原理的に、電子スピ ンが核スピンに直接関与するフェルミ接触相互作用、電子 スピンと核スピンとの間でスピン-スピン双極子相互作用 を主な原因とする.すなわち,ラジカルの分子構造が特定 できる.

遷移金属ではd電子やf電子をもち,それらの総価電子数 は18である.フントの法則により,対電子からなる低スピ ン状態だけでなく,平行スピンをもつ高スピン状態の両方 が見られる[14].例えば,ヘモグロビンはポルフィリン骨 格に中心鉄をもつ8面体配位子場を構成しているが,基底 でもJahn-Teller効果で構造変化を起こし,縮退が解かれて いる.そのためg値は異方性をもち,高スピン状態のピー クはg1値(電子スピンの向きが磁場に垂直)が6近傍であ る.また,酸素が結合すると電子を与え低スピン状態とな り,これらの違いを検知でき,化学種の価数の状態を知る ことができる場合がある.

短寿命のラジカルの直接検出は難しく、比較的長寿命な ニトロン等の化合物で捕捉するスピントラッピング法に よって ESR 測定する. 代表的なスピントラップ剤に DMPO, ほかにもPBN, BPMO, DEPMPO, CYPMPO などがある.いずれもラジカルを捕捉して,ニトロン (R-(R'=)N+-O-) やニトロソ (R-(R'-)N=O) のラジカ ル付加体 (アダクト)を形成して,その ESR 計測から捕捉 したラジカルを間接的に分析する.NO ラジカルの捕捉観 測には、C-PTIOを使ったC-PTIO+・NO→C-PTI+・NO₂ の反応を利用する方法が使われる.NOC7はNOの発生剤 で捕捉のチェックに利用できる. DBNBS は炭素中心ラジ カル (メチル (・CH₃) ラジカルなど) の捕捉によく使われ る[15].スピントラップ剤は、捕捉ラジカル量に比べ十分 多くしなければ、トラップ剤の量に律速されるので、系に 影響を与えずラジカル量にのみ信号が依存する量を使用す る.この条件を満たすトラップ剤の添加量は、かなり多め (数 10 mM 以上, ここで M はモル濃度で mol/ℓ) になるこ とが多い. トラップ剤自身の分解や精製が不十分で不純物 が問題となる場合もあり、注意を要する. プラズマ照射の 液相解析の場合には、照射前ないし照射直後にスピント ラップ剤を混合して ESR ガラス管に移動した直後1分以 内に測定を開始して、信号を得る、そのアダクトの分解が あるので、時間経過とともに信号強度は低下する[16-18]. フローセルにして実時間で観察する方法は望ましいが実験 系を組むには工夫を要する.また,計測したラジカルの定 量には、安定なフリーラジカルである TEMPOL を参照し て濃度較正に使用する.

ラジカル選択的に反応の進む消去剤が, H₂O₂はカタラー ゼ,O₂・にはスーパーオキシドデミュスターゼ (SOD), HO・にはマンニトールなどの組み合わせで知られてい る.他に消去剤として,ヒスチジン,アスコルビン酸,ピ ルビン酸,グルタチオンなどの有効性が知られている [19].これら消去剤を添加した場合にESRのスピント ラップされる捕捉信号が消えれば,ラジカル発生に確証を 得られる可能性が高くなる.

ESR 信号の吸収線型は,古典描像で歳差運動に見られる 垂直方向と面内方向の2つの緩和時間をもつローレンツ型 となる[14].一方で,スピン環境の不均一での拡がりやス ピン-スピン相互作用による揺らぎの効果が強ければガウ ス型である.g値異方性のあるサンプルからは、非対称な 線型となる粉末パターンが観測される.吸収線型を議論す るには実線幅の1/3程度に変調磁場を設定する.測定スペ クトルは、超微細構造についてAの分裂幅の分配で、信号 強度比を整数比と仮定して、吸収線を再現するスペクトル 計算を行い、フィッティングにより信号の解析ができる. すなわち複雑なスペクトルであって、ラジカルが多数存在 していても、それらを分離して解析できる.

5.3 液相ラジカルの診断

液相生成する活性酸化種(ROSと呼ばれる)は, Fricke 法やKI法などの簡易手法で調べられるが、化学組成はわか らない[20]. そのため, ESR を使ったラジカル解析が与え る情報は大変有益である.プラズマ照射によって発生する ROSには、H2O2があり、その生成経路には、気相で生成し たOHやOが液面に到達して、·OH+·OH→O·+H₂O, HO₂·+HO₂·→H₂O₂+O₂, ·OH+·OH→H₂O₂ などの反応が 挙げられる. また紫外光で H₂O の解離, H₂O+h_ν→・OH+H・ が知られている.もし液相でH2Oが解離して・OHが生成 し、再結合によりH2O2生成は必ず起きる反応でもある. ArやHeの希ガスを流してプラズマを生成する場合,真空 紫外線の発光が大気による遮断効果は低いことから、光解 離の影響を考慮しなければならない. プラズマ源から生じ る発光の影響は MgF₂ ガラス (波長>115 nm 透過) を培養 液の上に被せて・OH や O₂, ・NO の生成を分析した[21] (図2). また、ジェット型など、プラズマ源から吹き出し た発光部を液相から離した場合と接触した場合について調 べた.

ESR スピントラップ法で,DMPO のOH アダクトは g 値 2.006 に,N核の超微細構造 $A_N=1.49 \text{ mT}$, β 位のH 核から $A_{H\beta}=1.49 \text{ mT}$ の 1:2:2:1 の強度比の4本線が観 測される.DMPO-H アダクトでは, $A_N=1.66 \text{ mT}$, $A_{H\beta}=$ 2.25 mT の 1:1:2:1:2:1:2:1:1 の 9本線が観測さ れる.CYPMPO-OOH アダクトでは,g 値 2.006 に, $A_N=$ 1.34 mT, $A_{H\beta}=1.19 \text{ mT}$, $A_P=5.15 \text{ mT}$, CYPMPO-OH は g 値 2,006 に A_N=1.37 mT, A_H=1.37 mT, A_P=4.88 mT の信 号が観測される.これら信号の検出に基づき,プラズマを 照射した培養液中の ROS 発生プロセスを診断した.

H₂O に VUV 照射した後に DMPO-OH と DMPO-Hの発生 がみてとれ、光解離が実際に検出される(図2右).プラズ マ照射した際, DMPO-OH が支配的に見られ, DMPO-H が少ないことは特徴である.また、MgF2透過窓の有無で プラズマ光の影響をみてやると、DMPO-OHの生成に大差 は認められない.しかしながら,H2O2の生成量を比較する と、 プラズマ照射された場合にのみ、多く液相に検出され る. 少なくとも, H₂O+hν→·OH+H·の光解離を生じた ·OH が再結合反応·OH+·OH→H₂O₂ による生成は支配的 でない. すなわち, 酸素原子など化学種が輸送され液面反 応でH₂O₂が生成することが支配的である(図3).既 に,純水においては, Jabionowski らがプラズマ VUV 光の 照射によるH₂O₂生成を議論し,MgF₂越しの光照射だけで は生成H₂O₂を説明できず, O_2^- +2H₂O→2H₂O₂や 2H+O₂→H₂O₂で生成すると解釈した[22]. ・OH の再結合 以外のH₂O₂生成反応が支配的との考えが支持されている.

プラズマ照射によって H_2O_2 を生成する機構には、 O・原子の共存下では、OH + O・ \rightarrow HO₂・+ O₂ から、 HO₂・+ H・ \rightarrow ・OH +・OH や HO₂・+ O・ \rightarrow ・OH +・OH の反応 が・OH を生成する[49].・OH 再結合生成や光照射より



図 3 H₂O₂ と NO₂ に係わる液相の主要反応のまとめ(参考文献 [21]の図 8 を引用).



図 2 DMPO アダクトの ESR スペクトル VUV 光照射の有無の比較, H₂O₂ はプラズマ照射しないと有意にみられない(参考文献[21]の 図 3 を引用).

も,液面で $O + H_2O \rightarrow OH + OH \rightarrow H_2O_2$,や,励起状態の O·が関係して $O \cdot (^1D) + H_2O \rightarrow H_2O_2$ の反応経路が優先す る.気相活性種の組成にも依存して、プラズマ源からの距 離依存性も踏まえ,ROSの生成機構は診断されるべきであ る.また,以上の説明からも酸素存在下での理解は難しさ を増し、pH やイオンの存在も大きな影響を与えることも 示唆している.

リン酸バッファ(PB)やリン酸バッファ生理食塩水 (PBS)にプラズマ部や光の照射を遮断してラジカルのみを 照射した結果, H₂O₂量はCl⁻の存在で減少する. pHが緩衝 されている状況では、非常に早い反応で・OHが Cl⁻+・OH→HOClの生成経路を経て、H₂O₂とHOCl、ClO⁻ を生成する[23].ここで、ケミカルの添加, NaClO→Na⁺+OCl⁻でも同様の効果を想像するかもしれな いが、HOClの生成効果に違いがあり、プラズマ特有の効 果が見られる. ClO⁻は細胞毒性があるため、重要なテーマ である.また同様の観点から、緩衝剤(バッファ)として 入れた重曹などから発生する CO₃ なども重要である.

プラズマ源の気相解析からNOが検出され [24], NO・の 気相中生成は, N₂+O・→NO・+N・や N・+O₂→NO・+O・が 主な反応経路である.NO・+OH・→HNO₂を生じ,液相の NO₂はHNO₂の溶液中解離により生成する.一方NO・の水 への溶解は非常に低いので,直接気相中から溶解して液中 反応するとは考え難く,むしろ HNO₂ や HNO₃を形成して 液相に溶解する.気相と液相の境界は明確ではなく気液界 面近傍であり,空間分布の解明は今後の研究の課題であ る.HNO₃の解離定数は pKa 1.4 であり,HNO₂ は pKa 3.38 であるため, pH が中性では NO₂ が主に存在するが,プラ ズマが酸化しやすいにもかかわらず,培養液中ではNO₃が 少ないことは注目している.

溶液中のNO・を調べるために、C-PTIOを使用して、 $A_N = 0.82 \text{ mT} \text{ on } 1:2:3:2:105 本線がNO・をトラッ$ $プして、C-PTIの<math>A_N = 0.98 \ge 0.44 \text{ mT} \text{ on } 9 本線で観測され$ ることからNO・の存在を検出した(図4). 意図的に $NOC7(NO・発生剤の1種)を添加してNO・を 30 <math>\mu$ M発生 させた場合、C-PTIが確認できる、プラズマを照射した培 地からNO・はC-PTIの検出以下であった(図4). そのた め、液相にNO・単体はほとんど存在しないのは間違いない だろう.

H₂O₂とNO₂の生成パスにおいて,気相中でH₂O₂を生成 して溶解する効果と,O・原子からH₂O₂を生成する経路が 支配的であり,光解離のOH・の再結合でH₂O₂を生成する 経路は無視できる(図3).むしろ生成したOH・は培養液 中の含有化合物との反応を考慮しなければならない.培地 には,無機イオンをはじめ,単糖(グルコース),pH緩衝 剤(重曹),アミノ酸,ビタミン等の30種以上の化合物が含 まれている.多くの活性種の消滅を考えれば,含有割合の 多いグルコースや重曹などの関わるラジカル消去反応の理 解が重要性を増している[25].これは含有化合物の反応物 の一部の酸化を突き止めており[26],抗腫瘍効果の発現に 寄与することも推察し,仮説レベルながら考え,その実証 を進めている.



図4 C-PTIによる液相NOの捕捉例 プラズマ生成によって有意 な NO は見られない(参考文献[21]の図7を引用).

pH 依存的に NO₂ は NO₃ との平衡がずれていく.ただ し,培地では緩衝されていることもあり,NO と O₂ と ONOO⁻が平衡し,NO₂ + H₂O₂ + H⁺→O=NOOH+H₂O, O=NOOH→OH+NO₂,を保っている.ONOO⁻は FeTPPS の消去剤を添加して,その生成を確認した.ラジカルの観 測に併せて,生成物の比色法,UV/VIS 吸光,イオンクロ マトグラフィー分析の結果を併せ,反応系のシステム解析 を総括的に進める必要がある.

反応系の様相はプラズマ源に依存している. 1.1 MHzの RF 駆動の kINPen では RPMI 培地に照射すると、1 分間あ たり 60 μM の H₂O₂ と, 26 μM の NO₂ の生成が見られる [27] (図5(a)). 別のプラズマ源で, 60 Hz の AC 駆動の NEAPP では DMEM 培地に照射して 1 分間あたり 17 µM のH₂O₂と,642 μMのNO₂の生成が見られる[28] (図5 (a)). 水への照射では NO₂ 生成に引き続き pH の低下を伴 い, NO3 に置換されるが, 培地への照射した後の測定デー タは少ない.他にも、大気中でプラズマ生成するグライ ディングアーク (Glidarc) の結果では、1 分間あたり 2 µM の H₂O₂ と, 320 μM の NO₂, 26 μM の NO₃ の生成が見ら れる[29]. ほとんど H₂O₂ 生成がみられていないのは興味 深い. 他にも, Wende らは RPMI 培地に H₂O₂の 200 µM と NO₂の約 30 µM の生成を観測し[30], Uchida らは He の DBD プラズマジェット[31]の吹き出しから周囲の大気 組成(N₂とO₂の比)を変えた場合,N₂比率を増加に伴い H₂O₂が増加し、大気巻き込み具合を照射距離で変え、 NO₂ /H₂O₂ 比を制御した[32]. Kurake らが, H₂O₂ と NO₂ の濃度依存的な細胞生存率曲線を示し、(図5(a,b))H₂ O₂とNO₂の共存が相乗的に細胞生存率を低下させる実験 結果に基づき抗腫瘍効果の制御に意味深い、成長因子とし て添加されるタンパク (Fatal bovine serum) の有無で、プ ラズマ照射後に生成したH2O2の濃度の違いも示している [33]. 現在, プラズマバイオ応用のプロセス診断を行う上 で $NO_{2}^{-}/H_{2}O_{2}$ 比が注目されるパラメータとなった.(図5) (a)) 詳細に議論する必要もあるが, がん細胞特異的に殺 傷効果の発現、すなわち選択性には、この比率が大きい時 に生じやすく、 プラズマ照射パラメータの指標にもなりう る.



図 5 (a) プラズマ照射培地内に発生した H₂O₂ と NO₂ 量とその NO₂/H₂O₂ 比のプラズマ源の比較(参考文献[27,28,33]の図を引用).

さらに、プラズマ発光部を照射させた場合には、荷電粒 子や励起粒子が影響し、多量のOHを生成する.アルコー ルはOHの消去剤でもあるが、ROSの二次反応として生成 するアルキルラジカルの発生、R-OH+OH→R・+CH₃+H₂O によるメチルラジカルの発生などを、DBNBSによって $A_N = 1.37 \text{ mT}, A_{H\beta} = 1.0 \text{ mT}$ をもつ信号で観察できる [34]. Rをアルキルとした場合、鎖長によりメチレンラジ カル (CH₂) やメチンラジカル (CH) が重畳して検出され、 その解析から異なる比率で発生していることがわかる.こ のことからも、液相にOHの生成は、反応の起点として働 き、プラズマのもたらす多様な非平衡な反応を生じるモニ タになりうると思われる.

5.4 プラズマ反応プロセスの診断

液相の診断からバイオプロセスを誘起するラジカルの検 出であるが、実際にプラズマプロセス中の生体内の フリーラジカルの診断はさらに有益である.ここでは, Hashizume らが報告した,みかんの保存中の腐敗で問題と なるミドリカビ胞子に酸素原子を照射すると発芽しなくな る不活性化効果を取り上げる[35]. この不活性化機構に は、胞子壁に物理的な損傷は見られないにも拘わらず、細 胞内のオルガネラの酸化的崩壊が顕微鏡で確認されてい て、細胞内酸化のバイオプロセス診断が重要となってきて いる. そのため、この過程を ESR で、その場実時間観察し た. ミドリカビをESR 測定管に微細孔フィルタで塞いで入 れておき、プラズマを発生させたガスに曝した(図6).処 理前にミドリカビの胞子からは、強いラジカル信号が見ら れる. すなわち, 胞子は休眠状態であると緑色を呈し, 発 芽能力も有していて, ESR で検出されたセミキノン様の還 元状態のフリーラジカルが生体防御機能を果たしているの だろう (図7).酸素プラズマを発生させて酸素原子を曝 した最中のESR 信号を実時間で観測した結果,処理の進展 にともなってラジカル信号は減少する様子が観察された (図7).酸素原子が照射されることで、セミキノン様の信



図5 (b) NO₂の生成パスと、細胞生存率に与えるH₂O₂とNO₂の 相乗効果とPAMの効果(参考文献[33]の図4を引用).

号が弱まり,過酸化ラジカルの信号に変化する.同時に, 胞子は不活性化していっており,ESR 信号の減少と不活性 化には関連がある[36](図7).おそらく,抗酸化ストレス 物質の消去能のバランスが崩れ,細胞内の恒常性を保って いる生体適応が逸脱していく過程で,過度の酸化によるオ ルガネラ破壊の現象と考えている.少なくとも,プラズマ のバイオ作用を診断する上で,生体内のフリーラジカルの ダイナミクス挙動も診断されることが望ましい.プロセス 最中の実時間の生体ラジカル信号の観察が,生体の適応反 応を解明するに欠かせない.

プラズマプロセスでは、化学活性なラジカルを反応場に 供給し、非熱的に多様な反応を進行させる.生成した活性 種が二次的に逐次反応を発展させ、プラズマで刺激を受け た系には熱プロセス、熱平衡で見られない反応を見いだせ る.この反応が解析できれば、別の観点からは、系の反応 系を人工的にプログラムして制御でき、プラズマ生物化学 といえるような新たな学問領域をも開拓する.単純な生体



図6 フリーラジカル検出で利用した ESR セットアップ(参考文献[36]の図1を引用).



Exposure time (min.)



内に豊富に見られるH₂O₂, NO₂ 共に単純な化学種が, 直接 的に抗腫瘍効果に影響を及ぼすとは言い難く, その本質は 未だに解明されておらず, さらなる研究が必要である.ま た, 非平衡なプラズマ誘起バイオプロセスのダイナミクス はフリーラジカルのその場実時間観察による解明も望まれ るところである.

謝 辞

本章をまとめるにあたり, 倉家尚之, 水野寛子, 小林剛 士, 民谷和浩, 坂倉峻亮, 内山英史, 大沼章子, 加藤昌志, 中村香江, 梶山広明, 吉川史隆, 豊國伸哉, 水野正明, Chih Tung Liu, 山田大将, 池原譲, 榊田創, 上田真史, 片岡洋 祐, 秋元義弘, 池田純一郎, 横山直明らには有益な情報を 提供いただきました. ここに感謝の意を表します.

本文中に登場する略語

DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide) PBN (N-tert-butyl-ca-phenyl nitrone.)

BPMO (5-tert-butoxycarbonyl 5-methyl-1-pyrroline N-oxide)

DEPMPO (5-(Diethoxyphosphoryl)-5-methyl-1-pyrroline-N-oxide)

CYPMPO (5-(2,2-dimethyl-1,3-propoxy cyclophosphoryl) -5-methyl-1-pyrroline N-oxide)

C-PTIO (2-(4-carboxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl imidazoline-loxyl 3-oxide)

NOC7 (1-hydroxy-2-oxo-3-(N-methyl-3-aminopropyl) -3-methyl-1-triazene)

TEMPOL (4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy) DBNBS (3,5-dibromo-4-nitrosobenzenesulfonate)

参 考 文 献

- [1] M. Iwasaki et al., J. Appl. Phys. 92, 081503 (2008).
- [2] 例えば、プラズマ・核融合学会誌 2011年10月号小特 集「プラズマ-バイオ融合科学への新展開」.
- [3] S. Iseki et al., Appl. Phys. Lett. 100, 113702 (2012).
- [4] H. Tanaka et al., Plasma Med. 1, 265 (2011).

- [5] F. Utsumi et al., PLoS ONE 6, e81576 (2014).
- [6] S. Ikawa et al., Plasma Process. Polym. 7, 33 (2010).
- [7] A. Tani et al., Appl. Phys. Lett. 100, 254103 (2012).
- [8] T. Shimizu *et al.*, J. Photopolym. Sci. Technol. **24**, 421 (2011).
- [9] T. Sato et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 372001 (2011).
- [10] 例 えば、W. Tian, M.J. Kushner. J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 165201 (2014).
- [11] 伊達宗行:電子スピン共鳴(培風館, 1978).
- [12] 大矢博昭,山内 淳:電子スピン共鳴(講談社サイエン ティフィック, 1989).
- [13] スリクタ:磁気共鳴の原理(シュプリンガー, 1998).
- [14] 山内 淳:磁気共鳴-ESR- (サイエンス社, 2006).
- [15] H. Uchiyama et al., PLoS One 10, e136956 (2015).
- [16] B. Kalyanaraman et al., Photochem. Photobiol. 36, 5 (1982).
- [17] K. Makino *et al.*, J Phys Chem. **87**, 1369 (1983).
- [18] A.J. Carmichael *et al.*, Radiat. Res. **100**, 222 (1984).
- [19] P.J. Bruggeman *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 25, 053001 (2016).
- [20] T. Kondo, Experimental method in sonochemisty, in

Sonochemistry and the Acoustic Bubble (Elsevier, 2015), p. 119.

- [21] N. Kurake et al., J. Phys. D:Appl. Phys. 50, 155202 (2017).
- [22] H. Jablonowski et al., Phys. Plasma 22, 122008 (2015).
- [23] T.Kobayashi et al., J.Phys.D:Appl.Phys.50, 155208 (2017).
- [24] K. Takeda et al., J. Phys. D:Appl. Phys. 50, 195202 (2017).
- [25] N. Kurake et al., Appl. Phys. Express 9, 096201 (2016).
- [26] H. Tanaka et al., Sci. Rep. 6, 36282 (2016).
- [27] S. Bekeschus et al., Free Radical Res. 48, 542 (2014).
- [28] N. Mertens et al., Plasma Process Polym. 11, 910 (2014).
- [29] A. Fridman et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 38, R1 (2005).
- [30] K. Wende *et al.*, Biointerphase **10**, 029518 (2015).
- [31] G. Uchida et al., J. Appl. Phys. 120, 203302 (2016).
- [32] T. Ito et al., Japan. J. Appl. Phys. 56, 01AC06 (2017).
- [33] N.Kurake et al., Archiv. Biochem. Biophys. 605, 102 (2016).
- [34] W. Bors, K. Stettmaier, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1509 (1992).
- [35] H. Hashizume et al., Jpn. J. Appl. Phys. 54, 01AG05 (2015).
- [36] K. Ishikawa et al., Appl. Phys. Lett. 101, 013704 (2012).

● 小特集 大気圧プラズマー液相反応プロセスにおける診断技術の進展

6. おわりに

6. Summary

太田貴之 OHTA Takayuki 名城大学理工学部 (原稿受付:2017年2月21日)

1990年代以降,非熱平衡大気圧プラズマを安定して生成 する技術が発展し,特に医療や農業,環境分野などで生体 や溶液等にプラズマを照射する応用が盛んとなっている. これらのプロセスでは、まず大気圧プラズマにより、気相 中に粒子種(中性種,イオン,電子)が発生される.サン プル(照射対象)が気相中に設置されると,直接あるいは 気相中の二次反応を介して、粒子種がサンプルに輸送され る. また、サンプルが液相の中に設置される場合は、気相 でできた粒子種が気相-液相界面を通過し,液相中の反応 を介して、サンプルまで輸送される.これらのように、従 来の低圧真空容器内のプラズマ(気相)だけではない新し い反応場のケミストリーを解明することが重要となる.こ のためには、プラズマの診断とモデリング・シミュレー ションが重要となるが、モデリング・シミュレーションに 関しては、本誌2016年9月号に小特集「非平衡大気圧プラ ズマのシミュレーションの現状と展望」として掲載されて いる.一方、プラズマの計測・診断技術に関しては、主に 従来技術を応用あるいは改良して, 大気圧プラズマ(気相) や液相、あるいはそれらの界面などの新しい反応場へ適用 する試みがなされており、本小特集では、これらの診断技 術の進展とそれによって得られた新たな知見について紹介 することを目的に企画された.

2章では、レーザートムソン散乱による大気圧プラズマ の電子密度及び電子温度計測に関して紹介された.気相-液相反応プロセスの源となるのはプラズマであり、初期反 応過程を司る電子の密度と温度を知らなければ、その後の 反応過程を推定できない.レーザートムソン散乱分光法は 電子密度と電子温度の定量が可能であり、微小領域の空間 分布を計測できるというメリットがある.しかしながら、 大気圧プラズマが、①高気圧下であるため、中性粒子密度 が高いことから、レーザーの多光子吸収により中性粒子を 電離する可能性がある、②微小サイズであるため、計測点 でのレーザーパワー密度が高く電子密度が高いことから、 電子を加熱する可能性があるなど、レーザーによるプラズ マ擾乱を引き起こす可能性があった.大気圧プラズマへの トムソン散乱計測で注意すべき点と、それらへの対処法に ついて言及された.計測事例として,ナノ秒パルスフィラ メント放電プラズマにおける電子密度・電子温度の時間進 展について紹介された.空間分解能 50 µm 程度で 2 次元的 な電子密度・電子温度の分布が得られており,電子密度が 大きな空間勾配を持つことが確認された.この結果と水素 H_{β} 線のシュタルク拡がり計測による結果を比較し,よく 一致することが示された.また,ヘリウムガスフロー内で 生成したジェット型放電プラズマにおける空間分布計測か ら,周辺ガス (N₂, N₂/O₂)が電子密度に与える影響につ いて述べられた.実測結果である電子温度 1.5-2.5 eV の範 囲では, N₂/O₂ 周辺ガスの方が, N₂ 周辺ガスの場合よりも 高い電離周波数となるために,電子密度が増加することが 示された.

3章では、質量分析法による大気圧プラズマ中のイオン 計測に関して紹介された. 大気圧プラズマで生成された1 次イオンは、周辺の空気中成分やプラズマによるその他の 生成物との電荷移動反応やクラスタリング反応など、様々 なイオン-分子反応によって安定なイオンへと変化する. また、活性酸素種(ROS)や活性窒素種(RNS)の多くは 気相中では中性であるが,イオン-分子反応によるイオン 化や、他のイオンに付加したクラスターイオンとなって検 出される. 質量分析法は、このような大気圧中での気相イ オンの化学反応を調べるのに有効な分析手法であるが、質 量分析装置は通常,高真空下で動作する.このため,イオ ンを大気圧中から高真空領域に取り込む必要があり、差動 排気システムを備えた質量分析装置について紹介された. 計測事例として、大気圧ヘリウムプラズマ中の正・負イオ ンの質量スペクトルとそれらに関連するイオン反応過程に ついて紹介された. 正, 負のどちらのイオン組成分布もプ ラズマの中心から境界方向に大きく変化することが示され た. 正イオンの場合は、プラズマジェットの中心部ではへ リウムの準安定状態原子によるペニングイオン化によりイ オンが生成し、境界に近づくにしたがって周辺空気中の水 蒸気がイオン反応に大きく影響することが示唆された. 負 イオンの場合は、プラズマジェットの中心と境界の中間部 分で複雑なイオン-分子反応により多種のイオンが生成し

Faculty of Science and Technology, Meijo University, Nagoya, AICHI 468-8502, Japan

author's e-mail: tohta@meijo-u.ac.jp

ていることが明らかにされた.

4章では、KI-デンプン水溶液を用いた溶液中のプラズ マ照射によって液体に誘起される流れ(プラズマ誘起流) やROS濃度分布の可視化に関して紹介された.液体へのプ ラズマ照射時における,溶液中のROSの量や液中輸送過程 を明らかにすることは非常に重要であるが、その輸送経路 や空間分布などについての知見は極めて少ない. KI - デン プン水溶液をROS検出用試薬として用いるこの方法は,簡 便にROS等の輸送過程を可視化でき、また吸収分光法を組 み合わせることにより ROS の相対濃度を知ることが可能 となる. その使用方法としては、液状試薬とゲル状試薬の 2通りあり、液状試薬の計測事例として、プラズマ誘起流 の深さ方向への流れの可視化について示された。また、ゲ ル状試薬を水溶液や模擬生体膜(アガロース膜)の下に設 置することで、液中ROS濃度や模擬生体膜内におけるROS 輸送前後の二次元濃度分布の例について示された、プラズ マ誘起流には、プラズマジェット照射直後の深さ方向への 直進流と、その後に移行する渦流の2つが観察されてお り, "プラズマ照射距離"と"液深さ"が ROS の輸送過程 や輸送位置に大きな影響を与え、目視でプラズマが液体に 接触していれば、溶液中のサンプルに対して望んだ効果が 得られるわけではないことが明らかになった。

5章では、電子スピン共鳴法(ESR)を活用したプラズ マ活性溶液 (PAM) におけるプラズマバイオ反応プロセス の診断に関して紹介された.気相-液相反応プロセスを理 解するためには、液中の活性種・フリーラジカルの定量的 な情報が不可欠である. ESR による液相ラジカル解析手法 として, 短寿命ラジカルを化合物で捕捉して測定するスピ ントラッピング法について説明された.また、ラジカルの 消去剤を用いることにより、ラジカルによる処理効果を解 析する方法について紹介された.計測事例は液中のOH ラジカルと NO ラジカルについて示され、気相で生成した OH や O, あるいは酸化窒素種が液面に到達して生成され るH₂O₂及びNO₂の反応過程について詳細に述べられ た.水 (H₂O) に,プラズマ (ラジカル+真空紫外光) 照射 した場合と、 プラズマから放射される真空紫外光のみをと りだして照射した場合を比較した結果,H2O2はプラズマ照 射された場合にのみ有意に検出された.気相中で H₂O₂ を 生成して溶解する経路とO原子ラジカルからH2O2を生成 する経路が支配的であり、光解離などOHの再結合でH2 O2を生成する経路は無視できること、生成した OH は培養

液中の含有化合物と反応していることが示唆された。ま た、リン酸バッファ生理食塩水などの液相の pH やイオン の存在がその濃度に大きく影響を与えることが示された. また、プラズマを照射した培養液中の NO 濃度は、スピン トラップ剤の検出限界以下であり、ほとんど液相中に存在 していないことが明らかになった.このことから、HNO2 の溶液中解離により NO2 が生成されていることが示唆さ れた. プラズマ源によって生成される溶液中の NO₂-/H₂O₂ 比が異なり、細胞に対する効果が大きく異なることが示さ れた. プラズマジェットを用いた場合には大気のジェット への巻き込みの度合いを距離の変化させることで NO₂/H₂O₂比を制御できること、成長因子として添加され るタンパクの有無でプラズマ照射後に生成した H₂O₂の濃 度に違いがあることなども示された. これらよりプラズマ 照射溶液を用いたバイオ応用では NO₂ / H₂O₂ 比が重要な パラメータであることに言及された.また,ESR 測定管内 に設置した細胞に対して,酸素プラズマが生成した酸素原 子を照射することにより、細胞内に存在するセミキノン様 のフリーラジカルの変化をその場実時間観察した試みにつ いても紹介された.

本小特集では、大気圧プラズマ - 液相反応プロセスを解 明するために、各相の先進的な診断技術について紹介し た.従来の低圧プロセスで用いていた診断方法を大気圧プ ロセスに適用するためには、測定領域の微小化、粒子の高 密度化、圧力変化に対応する必要がある.液相の診断にお いては、これまで使用されなかった試薬を用いた手法など により、濃度だけではなく輸送過程など新しい知見がえら れるようになってきたが、短寿命ラジカルの挙動を直接リ アルタイムで計測することができればより深い理解が得ら れるであろう.粒子種と水溶液や培地などの化合物との反 応過程を調べるためには、振動分光を用いることで多くの 知見が得られる可能性もある.

それぞれの手法で得られた知見は断片的であり,定量し たデータを体系的にまとめて,大気圧プラズマ-液相反応 プロセスをモデリングする必要がある.共通の大気圧プラ ズマ源と溶液について各研究者が診断・解析し,データを 持ち寄ることがプロセス解明の早道になるかもしれない. また,大気圧プラズマ-液相反応プロセスをシミュレー ションするための基礎データの充実は,プラズマ診断です べてを測定できない以上,今後ますます重要となる.

☞──☞── 小特集執筆者紹介



金子俊郎

東北大学大学院工学研究科教授.1997年3月 東北大学大学院工学研究科電子工学専攻博士 後期課程修了,東北大学大学院工学研究科助 手,助教授,准教授を経て2012年4月より現

職. 主な研究テーマは, ナノ・バイオ・医療分野へのプラズマ 応用の観点から, 液体中または液体と接したプラズマの生 成・制御とそれを利用した新規ナノバイオ物質の創製, 大気 圧プラズマ照射による生体組織・細胞機能制御のメカニズム 解明等である.



富田健太郎

九州大学大学院総合理工学研究院・助教. レーザー生成プラズマ,大気圧プラズマな ど,主に高気圧かつ微小サイズのプラズマに レーザー散乱法の適用を試みている.特にト

ムソン散乱計測は協同,非協同にかかわらず,幅広く行ってい る.計測装置を携えて,方々に出没しております.子どもは長 男(8歳)と長女(2歳).



うちのきいちろう内野喜一郎

九州大学大学院総合理工学研究院・教授.主 に,放電プラズマのレーザー散乱計測と応用 に関する研究に従事.趣味は,囲碁と健康維持 のための水泳.水泳については,スポーツクラ

ブで成人(老人)スイミングスクールに入り,腰痛に苦しみな がらもバタフライで50m泳げるようになるために練習中.



長門研吉

高知工業高等専門学校ソーシャルデザイン工 学科教授.1986年京都大学大学院理学研究科 修士課程(地球物理学科)修了.(株)島津製作 所.高知高専機械工学科助手,同助教授を経て

現職. この間1996年より1997年まで米国国立大気研究セン ター研究員. 1998年より2000年まで分子科学研究所助教授. 博 士(理学). 質量分析法で大気化学,大気電気学,エアロゾル 工学,プラズマ工学など幅広い分野のテーマに取り組んでい ます.



かわ さき とし ゆき

 \sim

日本文理大学(大分県)工学部機械電気工学科 教授.興味ある研究分野は大気圧プラズマ応 用全般.大気圧プラズマとの出会いとなった 研究テーマは、学生時代に取り組んだ「有害ガ

ス処理」。晴れた休日は子供たち(娘5歳,息子3歳)と公園 など外で遊ぶようにしています。これは私の運動不足も兼ね ています。出張先などで珍しい遊具のある公園を発見すると, 「ここは楽しそうだな」と思うようになりました。



いし かわ けん じ石 川 健 治

名古屋大学プラズマ医療科学国際イノベー ションセンター特任教授 低温プラズマプラ ズマ中表面の非平衡化学反応や材料損傷形成 について電子スピン共鳴法を使って研究して

きました.ここ数年,対象を無機材料から液体や生体関連に拡 げ,プラズマの相互作用を研究しています.生物のシステムを 一部でも理解して,プラズマからのラジカル作用による非平 衡反応場の制御可能性について興味が尽きない近況です.



おおたたかゆき

2004年名古屋大学大学院工学研究科博士課程 修了,博士(工学).和歌山大学システム工学 部助手,助教,准教授を経て,2011年から名城 大学理工学部准教授.プラズマを用いた農業

応用,分光法を用いたプラズマ診断,光干渉計測,高機能薄膜 の成膜などの研究に従事.