

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：17501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14218

研究課題名(和文) ウェアラブルOHラジカル検出シートの開発

研究課題名(英文) Development of OH radical detection gel sheet with a wearable function

研究代表者

金澤 誠司 (KANAZAWA, SEIJI)

大分大学・理工学部・教授

研究者番号：70224574

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧プラズマにより生成されるOHラジカルは多くの反応において重要である。我々はOHラジカルの検出法を開発した。この方法はテレフタル酸(TA)によりOHラジカルをトラップしてできる2-ヒドロキシテレフタル酸(HTA)を蛍光測定するものである。しかし溶液中ではHTAは拡散するため、ラジカル源の情報は得られなかった。そこでアガロースを用いてTAを内包したヒドロゲルを創製した。バリア放電、プラズマジェット、パルスコロナ放電におけるOHラジカルの可視化に成功した。ゲルシートは貼り付け可能であり、プラズマを皮膚や植物の葉に照射したとき、ラジカル供給範囲がどこまで及ぶのかを調べることができる。

研究成果の概要(英文)：Reactive oxygen species are generated by atmospheric pressure plasmas. Especially, OH radical is significant for many reactions. We have developed a detection method of OH radicals. The method is based on the trapping of OH radicals in liquid by terephthalic acid (TA) and its product, 2-hydroxyterephthalic acid (HTA), can be detected by fluorescence measurement. However, as HTA molecules diffuse in liquid, we could not obtain the information of OH radical distribution for the radical source. To overcome this difficulty, we developed a smart hydrogel, which consists of TA content water in agarose.

The OH radical generation in dielectric barrier discharge, plasma jet, and pulsed streamer corona was examined. The two-dimensional visualization of OH radicals was successfully performed. The gel sheet has a wearable function and it can be attached onto various materials. Therefore, we can estimate the area of OH radical supply for the target such as a skin surface and plant leaf.

研究分野：放電プラズマ工学

キーワード：OHラジカル ヒドロゲルシート 大気圧放電プラズマ 化学プローブ法 ウェアラブル 蛍光法 テレフタル酸

1. 研究開始当初の背景

活性酸素(ROS)は汚染された空気や水の環境改善に対して有効に作用するものとして広く知られている。特に、OH ラジカルは酸化力が高いため反応の中心的役割をなすが、短寿命であるため検出が難しい。

筆者は、OH ラジカルを検出する手法の一つである化学プローブ法をはじめて放電プラズマに適用し、プラズマで生成した液中や気液界面に存在する OH ラジカルの検出を行ってきた。しかし液中ではラジカルの情報が拡散や流動により液全体に及び、本来必要とされるラジカル供給源の濃度や供給範囲および液体との相互作用による反応過程などの情報が得られない問題があった。特に、筆者がその有効性を示した化学プローブ法は、現在、関連する世界中の研究者が使用しているが、さらなる普及にはこの技術的課題を克服することが必要であった。

2. 研究の目的

測定法の弱点であった検出プローブが液体であるという制限をゲル(寒天)により解消し、さらにこれをシート状にすることで、どこにでも貼り付けられるウェアラブルな OH ラジカル検出シートを開発することを目的とした。これによりこれまで短寿命ゆえに検出が難しかった OH ラジカルの検出を容易にして、放電プラズマ中の OH ラジカルの支配する反応を解明するものである。検出シートを放電プラズマリアクタの内壁や大気開放型のプラズマジェットの照射部周辺に貼り付けることにより、その場観測から OH ラジカルの分布特性や生成・輸送などのこれまで測定できなかった空間情報を可視化して反応過程を詳細に解明する。

3. 研究の方法

OH ラジカルの検出には、いろいろある蛍光試薬のなかでも安価で検出感度の高いテレフタル酸(TA)を用いた。テレフタル酸は OH ラジカルをトラップすると2-ヒドロキシテレフタル酸(HTA)となり、紫外光(波長 310 nm 程度)を照射すると蛍光(中心波長 425 nm)を発する。OH ラジカル検出ゲルは、水の代わりにテレフタル酸溶液(濃度 2-10 mM)を用いて、そこにゲル化剤となるアガロース(濃度 1%)を溶解させて、電子レンジで加熱後、自然冷却することで作製した。シートの厚さは1~3 mm 程度として、大きさは100 mm 角程度の正方形シートが作製可能である。シートは目的に応じて切り出して使用し、3つの主要な大気圧放電プラズマでの OH ラジカル可視化に用いた。バリア放電では、ガラスバリアの上に OH ラジカル検出シートを貼り付け、代表的な 1 mm 程度の間隙で生じるマイクロ放電による OH ラジカル生成特性を調べた。プラズマジェットでは、プラズマブルーム先端を検出シートにあてることで、プラズマ医療等で使用する状況を想

定した。パルスコロナ放電では、針対平板電極を用いて、接地されている平板電極上に検出シートを貼り付け、ストリーマによる OH ラジカル供給の状況を調査した。

さらにオゾン反応装置の内壁に OH ラジカル検出シートを貼り付けることでオゾン由来の OH ラジカルの検出も行った。

4. 研究成果

(1) バリア放電で発生する OH ラジカル

バリア放電は 60Hz の交流高電圧で発生させた。図 1 は放電開始から 1 分と 3 分での蛍光分布の様子とそれを画像処理した結果である。バリア放電はフィラメント状のストリーマがランダムに発生するが、時間が経過するにつれて電極を覆うように生成した OH ラジカルが分布する様子が捉えられている。したがって、シート状の処理対象に対して、数分程度の時間で全体に作用が行き渡る。

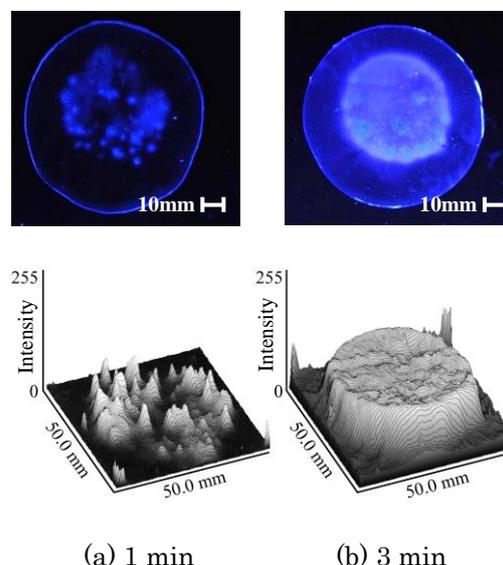


図 1 バリア放電による OH ラジカルの分布特性 (Applied voltage: 14 kV_{0-p}, 60 Hz)

(2) プラズマジェットによる OH ラジカル

図 2 はヘリウムプラズマジェットをテレフタル酸含有ゲルに照射した結果である。蛍光は 425 nm 付近を中心とする青色であるが、ここではモノクロで撮影し、画像処理を行った。プラズマジェットはアガロースゲルの照射中心から表面を広がるように流れていく。ただし、発光が観測されるのはストリーマ状のジェット部分であり、ゲルの照射中心だけが点状に光って観測される。蛍光部分の図より処理時間が増すと円形に広がるのがわかる。画像処理したものはプラズマジェットの処理範囲が明確になっている。さらにゲルをテレフタル酸溶液からインジゴカルミン水溶液に換えて青色に染色したもので実験を行った。この場合も図 2 と同様の傾向が見られた。すなわち、プラズマ処理される部分が脱色していくことが確かめられた。ま

た、プラズマ処理後も放置しておくで徐々に脱色が進んでいく現象も見られた。

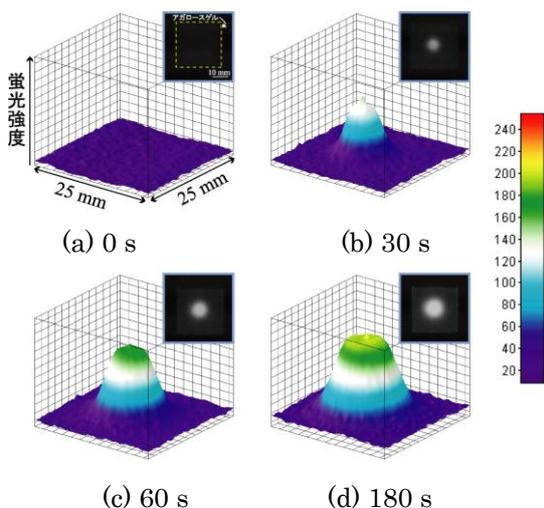


図2 プラズマジェットによる OH ラジカルの生成特性 (Applied voltage: 6 kV_{0,p}, 20 kHz, He 3 L/min), 各図の右上がゲルの写真

(3) パルスコロナ放電で発生する OH ラジカル

図3はパルスコロナ放電の場合の結果である。放電は空气中で発生させている。フィラメント状のストリーマが針から平板電極に進展し、ギャップ間で OH ラジカルは生成している。ゲルシートには空間を輸送された OH ラジカルとゲルの表面で生成した OH ラジカルの両方がテレフタル酸にトラップされるものと思われる。図からもわかるように分布状態はプラズマジェットの場合とは異なりストリーマの特徴を反映している。この場合も放電時間の経過とともに観測される OH ラジカルが増えていく傾向にある。

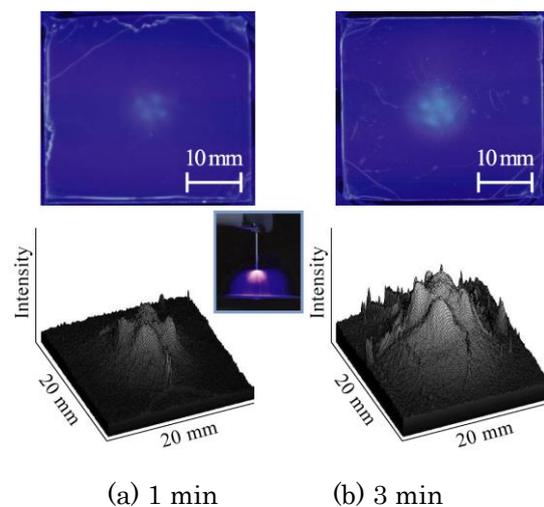


図3 パルスコロナ放電による OH ラジカルの生成特性 (applied voltage: 18 kV, discharge gap: 7 mm), 中央の図の放電写真

(4) ウェアラブルな OH ラジカル検出シートとしての評価

作製したアガロースゲルの特性を表1に示す。アガロースの濃度を増すと強度は増すが、白色化し不透明となって化学プローブ法による測定には使えない。OH ラジカルの測定に使用するアガロースの濃度は 1%程度が最適で、ゲルの厚さは約 1~3 mm 程度にすることで図4(a)に示すように皮膚にも安定して装着できるものとなった。図4(b)はプラズマジェットを照射したときのゲルからの蛍光の様子であり、図4(b)はその分布特性である。肉眼で観察されるプラズマジェットの直径は 1 mm 程度であるが、OH ラジカルが供給される範囲は、その 10 倍の直径 10 mm 程度の円形領域にまで及ぶことがわかる。中心部が抜けるのは OH ラジカルの供給源となる気中の水分との反応が He プラズマジェットの中心では起きにくいためである。

表1 作製したアガロースゲルの特性

	アガロース濃度 [%]		
	0.7	1	5
破断応力 [g]	531	583	4900
圧縮距離 [mm]	3.5	3.1	4
破断強度 [g/cm ²]	300	330	2774
脆さ [g]	423	377	2150
ゼリー強度[g·cm]	185	180	1960
柔らかさ[cm/dyn]	0.64	0.52	0.07
硬度 [dyn/cm ²]	168313	208713	135914
降伏値 [dyn/cm ²]	294665	323522	271913

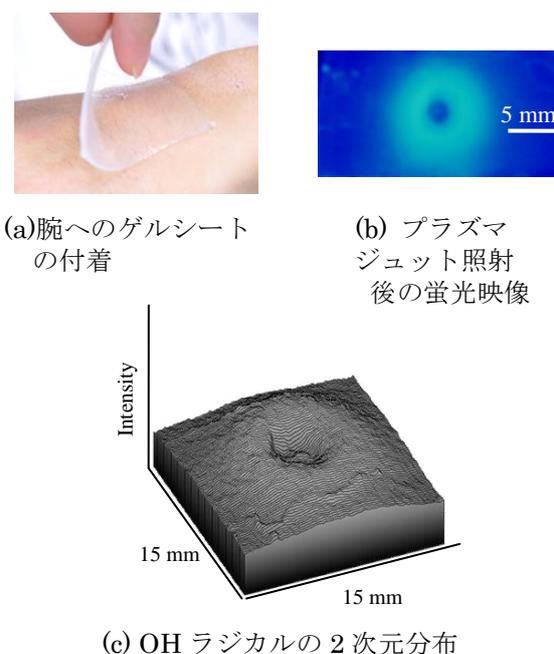


図4 作製したゲルシートによる皮膚への装着とプラズマ照射したときの OH ラジカルの分布 (30 秒照射)

(5) まとめ

本研究により開発した OH ラジカル検出シートは各種の大気圧放電プラズマで発生する OH ラジカルの検出に有効であることが示された。特に、作製した TA を内包したスマートヒドロゲルは貼り付け可能であり、プラズマを皮膚や植物の葉に照射したとき、ラジカル供給範囲がどこまで及ぶのかを調べることができるためプラズマ医療やプラズマ農業の研究における有用なツールとして用いられることが期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① S. Kanazawa, W. Imagawa, S. Matsunari, S. Akamine, R. Ichiki, K. Kanazawa, "Ionic Wind Devices Prepared by a 3D Printer," International Journal of Plasma Environmental Science & Technology, Vol.11, 2017, pp.38-42
- ② 金澤 誠司、竹内希、放電プラズマによる水処理研究の現状と展望、クリーンテクノロジー、査読無、Vol. 28、No. 3、2018、pp. 10-15

[学会発表] (計 23 件)

- ① 金澤 誠司、電子スピン共鳴法によるプラズマ処理された液中 OH ラジカルの測定、平成 30 年電気学会全国大会、2018 年 3 月 14 日、九州大学
- ② 松尾英、プラズマジェットで生成した活性酸素の 2 次元分布観測ー化学プローブ法と脱色法の比較ー、2018 年度静電気学会春期講演会、2018 年 3 月 5 日、東京大学
- ③ 金澤 誠司, Characterization of Hydroxyl Radicals Produced by Electrical Discharges in Contact with Liquid Phase, APSPT-10, 2017 年 12 月 16 日, Chung Yuan Christian University, Taoyuan, Taiwan
- ④ 金澤 誠司, Diagnostics of ROS in Atmospheric Plasmas and its Application to Plant Biology(招待講演), ICFD2017, 2017 年 11 月 2 日, 仙台国際センター
- ⑤ 金澤 誠司, Detection of OH Radicals Produced by Atmospheric Pressure Non-thermal Plasmas Using a Functional Hydrogel, ISEHD2017, 2017 年 6 月 20 日, Four Points by Sheraton Hotel & Conference Centre Gatineau-Ottawa, Canada
- ⑥ 金澤 誠司、放電プラズマによる次世代環境改善システムの開発、平成 28 年度 第 3 回合同研究成果発表会、平成 28 年 12 月 6 日(火)、大分大学
- ⑦ 神田真治、バリア放電で発生した OH ラジカルの化学プローブ法による測定、第 40 回静電気学会全国大会、2016 年 9 月

29 日、群馬大学

- ⑧ 金澤 誠司, Plasma water treatment using streamer discharges striking on a running water film, ICESP 2016, Wroclaw University of Science and Technology, Poland

[図書] (計 3 件)

- ① 大久保 雅章 金澤 誠司 他、シーエムシー出版、プラズマ産業応用技術、2017、321
- ② 佐藤岳彦 金澤 誠司 他、養賢堂、高度物理刺激と生体応答、2017、197
- ③ 高木浩一 金澤 誠司 他、理工図書、高電圧パルスパワー工学、2018、280

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：ヒドロキシラジカル検出用組成物及びデバイス、並びにそれを用いたヒドロキシラジカルの検出方法
発明者：金澤誠司、市來龍大、東山賢一、平山裕二、芳原和希、富永健太
権利者：国立大学法人 大分大学、サントリーホールディングス株式会社
種類：通常
番号：特願 2016-173928
出願年月日：平成 28 年 9 月 6 日
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等
<http://elecls.cc.oita-u.ac.jp/plasma/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
金澤 誠司 (KANAZAWA, Seiji)
大分大学・理工学部・教授
研究者番号：70224574
- (2) 研究分担者
小林 正 (KOBAYASHI Tadashi)
大分大学・理工学部・名誉教授
研究者番号：30100936
- (3) 連携研究者
市來 龍大 (ICHIKI Ryuta)
大分大学・理工学部・助教
研究者番号：00454439