

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540578

研究課題名(和文) 殺菌・消毒技術に有用な新しい水中プラズマ発生装置の開発

研究課題名(英文) Development of an underwater plasma source with a porous glass membrane

研究代表者

迫田 達也 (Sakoda, Tatsuya)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：90310028

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：多孔質体の一側面部にメッシュ電極を密着配設して交流電圧を印加することで多孔質ガラスの細孔内及び液相側沿面で放電を発生させてオゾンの生成を可能とし、口蹄疫ウイルス等の殺菌消毒技術に有用な水中プラズマ源を提案した。

ここでは、まず、多孔質膜表面における気泡内部での放電によりオゾンよりも高い酸化力を有するOHラジカルが生成され、OHによる促進酸化効果により難分解性物質を分解できることを示した。さらに、殺菌が困難な水中の芽胞菌の殺菌を試み、処理開始60 minで1/500程度まで菌数を減少できるとともに、殺菌要因はOHラジカルと紫外線発光が主であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)： Advanced oxidation process (AOP) with hydroxyl radicals (OH) is considered to be useful for sterilization through oxidation; therefore, we proposed an underwater plasma source with a porous glass membrane which functioned in bubble supply and the formation of micro-discharges.

We observed bubble formation and light emission from discharge on the surface of the membrane, respectively. The obtained results showed that AOP might be more effective because OH radicals were generated in bubbles on the porous glass membrane. Next, we observed whether *B. subtilis* spores could be sterilized by the underwater plasma of which operating gas was Argon. The obtained results showed that OH radical and UV emission from the plasma are responsible for the sterilization.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学

キーワード：プラズマ応用

1. 研究開始当初の背景

口蹄疫ウィルス等、ウィルスの殺菌消毒に、環境に負荷をかけないオゾン、オゾン水を利用した殺菌消毒技術は有用である。これまでの殺菌・消毒技術に用いられているオゾン水は、一般に、放電式オゾナイザでオゾンを生成して、水とオゾンをスタティックミキサー等で混合して生成する。しかし、オゾンの溶解度を上げるためには、高濃度のオゾンを大量に生成する必要がある。また、オゾン発生器と気液接触容器(反応槽)とが分かれているために、装置が複雑で大型となる。その結果、処理コストが高くなる。また、寿命の短いオゾンや酸素ラジカル(オゾンとともに生成される)は、反応槽へ供給されるまでに消失し、有効利用されないものが少なからず存在する。

近年、水中に対向電極1組を配置し、高電圧を印加した同電極間に気泡を供給しながら放電を生成してオゾン、酸素・OHラジカルを発生する手法が提案されている。しかし、放電発生用の電源にはパルスパワー等の特殊電源が必要であるとともに、放電に必要な電圧が比較的高いため、低コストで簡易なシステムを構築するのは難しい。以上のようなことで、気液接触容器(反応容器)内で直接オゾン、酸素・OHラジカルを生成することのできる簡易で低コストの水中プラズマ発生装置の開発が強く求められている。

本研究提案者は、多孔質体(例えば、シラス多孔質ガラスの一側面部にメッシュ電極を密着配設し、同電極に交流電圧を印加することによって液相側沿面及び液相内の気泡中、多孔質ガラスの細孔内及び気相側沿面でマイクロバリア放電を発生させてオゾンの生成を可能とする水中オゾナイザを提案した。(特願 2008-86850) 図1に、その装置の概要を示す。多孔質膜体の一側面部を液相側とし、他側面部の気相側にメッシュ電極を密着配設して交流電源と接続する。この電極側から、特定の微細孔径で気泡が生じる限界のガス圧力(バブルポイント圧; BBP)で酸素を圧入し、多孔質体表面から液相に微細気泡を発生させる。1~2kV程度の交流電圧を電極に印加することによって多孔質体の細孔内及び表面で放電を生成する。図2は2kVの交流電圧(6kHz)をメッシュ電極に印加し、水中で発生させたマイクロ放電プラズマを撮影したものである。使用した多孔質体はシラス多孔質ガラスであり、平均細孔系は10 μ mである。白色点線は、液相側の直径約15mmの多孔質ガラスを示しており、多孔質体のほぼ全面で形成される気泡内で生じたマイクロ放電プラズマを確認できる。以上のように、提案手法においては1~2kVという低い電圧で多孔質膜内及び多孔質膜表面で放電を生成できるため高価な電源を必要としない。

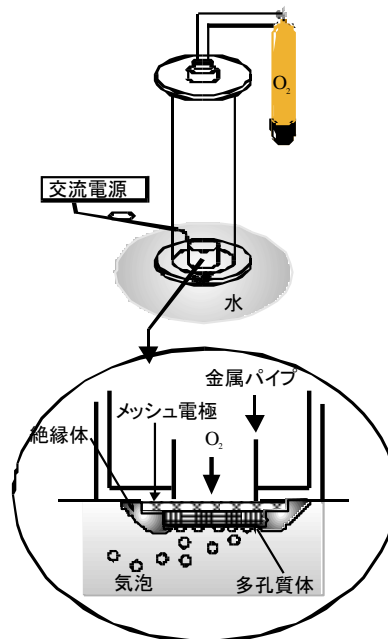


図1 水中プラズマ源の構造

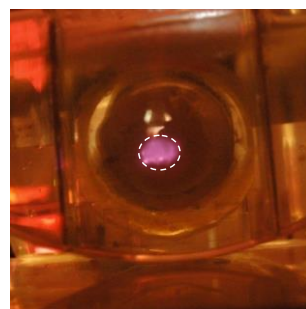


図2 微細気泡中で発生する水中放電

2. 研究の目的

前節で述べた水中プラズマ源であるが、気液界面における放電機構や最適な放電生成条件については明らかにできていない。すなわち、細孔内での放電現象ならびに液相側の多孔質膜表面に発生する気泡内でのマイクロ放電プラズマの特性は明らかにできていない。オゾン濃度計と水中溶存オゾン濃度計による濃度測定を行いながら、細孔径に依存した最適生成条件を明らかにするとともに、これまで以上のオゾン生成効率を得られる最適な細孔径を有する多孔質体の選定を行う。その上で、水中でマイクロ放電を生成することによりオゾンとともに生成が期待される過酸化水素(H₂O₂)の濃度測定、酸素・OHラジカルの生成・挙動を発光分光法で明らかにする。得られた結果を基に、簡易で低コストの殺菌・消毒技術を開発する。

3. 研究の方法

まず、水中マイクロバリア放電の生成状態を明らかにするとともに、オゾンやラジカルの高い生成効率を得られる最適な細孔径を有する多孔質膜の選定を行う。本研究提案者

は、平均細孔径 10 μ m の多孔質体の一側面部を液相側とし、メッシュ電極を密着配設した他側面部を気相側とした水中プラズマ発生装置を開発している。多孔質膜の平均細孔径は、液相側の多孔質膜表面における発生気泡の大きさや発生頻度、これに伴う放電の発生頻度を左右する。そこで、液相側の多孔質膜表面における気泡の大きさや発生頻度、放電の様子及び発生頻度を観測する。同時に、オゾンやラジカルの高い生成効率が得られる最適な細孔径を有する多孔質膜の選定や圧力・流量を明らかにする。

高周波高電圧電源は、半値全幅 3.2 μ s の正負パルス群を繰り返し周波数 6 kHz で出力可能である。液相側から排出されるオゾンは、紫外線吸光式のオゾンモニターで測定した。

殺菌効果を検証する際の処理液は、枯草菌芽胞液 (Mesa Laboratories Inc, B. Subtilis ATCC6633) を滅菌水で希釈して使用した。処理水量は 100 ml, 導電率は 100 μ S/cm とした。処理時間は 60 min で、10 min 毎に処理液を採取し標準寒天培地上に広げ、35 $^{\circ}$ C に設定したインキュベーター内で 24 時間培養してコロニーを十分に視認できるようにし、菌数をコロニーカウント法より求めた。

原料ガスに Ar を用いた水中プラズマにおいて、殺菌要因として挙げられるのは、電子と水分子との衝突、及び Ar と水分子との衝突によって生成される OH ラジカル、OH ラジカル生成後の反応で作られる過酸化水素に加えて、309 nm 付近の OH の発光による紫外線である。そこで、処理水にマンニトールを加えて殺菌試験を行い殺菌効果を検証した。マンニトールは OH ラジカルのスカベンジャーであり、OH と選択的に反応する。従って、OH ラジカル及び過酸化水素の影響を除いた、紫外線のみによる殺菌効果を評価できる。

4. 研究成果

(1) 高速度カメラによる気泡と放電の観測
高速度カメラにより気泡及び気泡内放電の観測を行った。図 3 に多孔質ガラス膜表面の気泡を示す。112kPa 以上では、図 3(a) のように多孔質ガラス膜を介して液相へ気泡が供給される。この時の水中気泡の直径は約 1 mm である。さらに圧力を上昇させると、図 3(b) のように多孔質ガラス膜の全面から気泡が供給されるようになり、気泡径が大きくなる。この時の気泡の直径は約 1.5 mm である。圧力を上昇させることで気泡径が大きくなるのは、小さい細孔からも気泡が生成されることで気泡同士が結合するためである。

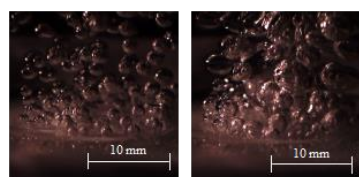


図 3 多孔質ガラス膜表面の気泡の様子

気泡内放電の様子を図 4 に示す。○印は気泡の概形を示しており、0 ms, 2 ms, 4 ms, 6 ms 時における直径約 1.5 mm の同一気泡である。気泡の位置が各時刻で若干異なるのは、放電を観測し易くするために反応容器を 90 $^{\circ}$ 横に倒しているため、気泡が膜表面に沿って移動していることによる。0 ms 時の気泡内では明確な放電を確認できないが、2 ms 時では発光の強い放電を確認できる。その後、放電は消滅するが、4 ms 時の画像中心部で新たな別の放電が観測されている。その後、6 ms 時では顕著な放電は確認されていない。細孔内部から気泡内面に沿って発生していると考えられるこれらの放電は数 ms 毎に確認され、多孔質ガラス膜の全面で観測された。

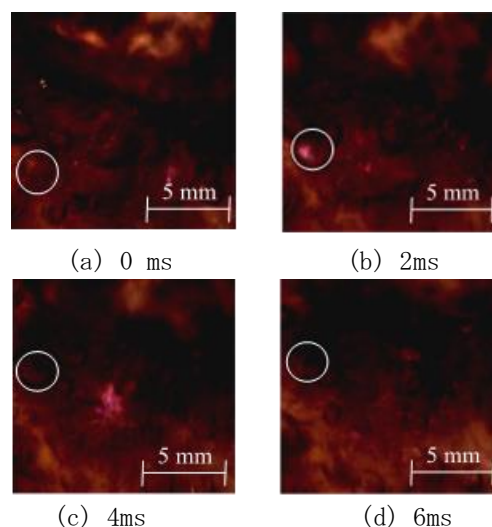


図 4 気泡中の放電の様子

また、高速度カメラの 1 コマ当たりの露光時間は 1998.2 μ s であり、電源パルスの繰り返し周波数が 6 kHz (1 周期 166.7 μ s) であることから、図 4 のように 1 周期の間に最低 3 回の放電が発生するとしても 1 コマ当たり 36 回以上の放電による発光が積算観測されている。放電が広い範囲で淡く発光しているように見えるのはこのためである。以上のように、高速度カメラを用いた観測により水中気泡内で放電が生成されていることを確認することができた。

(2) 発光スペクトル 図 5 に酸素ガス放電時の発光スペクトルを示す。309 nm 付近に OH のバンドスペクトル ($A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$) が観測された。また、0 (777.4 nm, 844.6 nm), H_{α} (656.3 nm), H_{β} (486.1 nm) の発光が顕著である。このように、OH の発光とともに、 H_{α} 、及び H_{β} の発光が観測されていることから水分子と電子との衝突により OH が生成されていると考えられ、本装置において、気液界面の放電による OH ラジカルの生成が可能であることが実証された。また、印加電圧を高くすると共に OH 発光強度が高くなることが確認できた。さらに、OH 以外のスペクトル

においても同様の傾向が見られた。

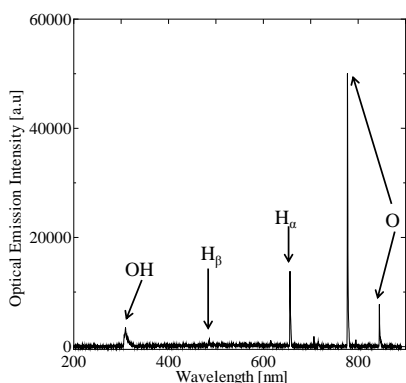


図5 発光スペクトル

(3) 酢酸分解試験 濃度 1 ppm の酢酸 (CH_3COOH) 水溶液 50 ml の分解試験結果を図 6 に示す。●は外部のオゾン発生装置を用い、多孔質ガラス膜を介して 200 ppm のオゾン を酢酸水溶液に供給して得られた結果である。▲は水中放電プラズマ発生装置により、200 ppm のオゾンと同時に生成される OH ラジカルを酢酸水溶液に供給して得られた結果である。■は原料ガスをアルゴンとし水中放電プラズマ発生装置を用い、OH ラジカルを酢酸水溶液に供給して得られた結果である。

同図より、オゾンのみでの処理では、顕著な酢酸濃度の低下は見られなかった。つまり、 O_3 の分解過程で発生する O ラジカルや、この O ラジカルと H_2O との反応で生成される OH ラジカルによる酢酸分解への寄与は小さい。一方、水中プラズマによる処理では、開始して 40 分後の残存率はおよそ 60%であった。この酢酸の分解に寄与しているのは、2.4 V 以上の酸化電位を有している O ラジカルと OH ラジカルである。原料ガスにアルゴンを用いた水中放電では 40 分後の残存率は約 70%であり、OH ラジカルのみが酢酸の分解に寄与していると考えられる。

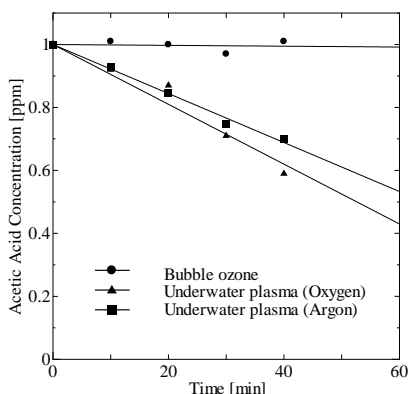


図6 酢酸の分解

図 7 に実験時の H_2O_2 濃度と酢酸分解エネルギー効率を示す。同図より、オゾンバブリング時の H_2O_2 濃度の上昇は確認できなかった

が、酸素ガスを用いた水中プラズマ時とアルゴンガスを用いた水中プラズマ時の H_2O_2 濃度は 40 分で 2 ppm まで上昇していた。つまり、両実験において、Ar と水との衝突反応により同等量の OH が生成されていると考えられる。酸素ガス使用時とアルゴンガス使用時の酢酸分解エネルギー効率を比較すると、酸素ガス使用時では 0.17 g/kWh、アルゴンガス使用時では 0.23 g/kWh である。酢酸分解速度は酸素使用時の方が高いにも関わらず酢酸分解エネルギー効率がアルゴン使用時よりも低いのは、酸素ガスを用いた場合には OH ラジカルの生成以外にもオゾンが生成されており、酸素分子の解離やオゾンの生成反応によりエネルギーを消費したためである。

以上のように、OH ラジカルを生成可能な本研究提案の水中放電プラズマ発生装置によって難分解性有機物である酢酸の分解が可能であることが確認された。

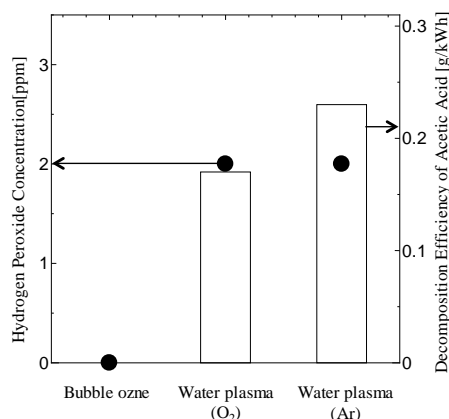


図7 H_2O_2 濃度と酢酸分解エネルギー効率

(4) 芽胞菌の殺菌試験 図8は芽胞菌殺菌におけるコロニー数の経時変化、図9は実験時の過酸化水素濃度を測定した結果である。水中プラズマ殺菌を行った場合 (○) では、60 min 後のコロニー数が 1/500 程度まで減少している。一方、マンニトールを加えて殺菌を行った場合 (●) では、60 min 後のコロニー数は 1/20 程度まで減少している。この場合に、過酸化水素濃度は 0 mg/L であることから、OH ラジカルは生成後マンニトールに補足され、殺菌に影響を及ぼしていない。従って、この殺菌効果は 309 nm 付近の紫外線発光に起因するものである。また、水中プラズマによる殺菌とマンニトールを加えた水中プラズマによる殺菌において、60 min 時のコロニー数を比較すると、コロニー数に 1桁程度の差がある。これは、OH ラジカル並びに過酸化水素の殺菌によるものと考えられるが、マンニトールを用いない場合の過酸化水素濃度は最大で 5 mg/L である。通常、芽胞菌胞子の殺菌に適用される過酸化水素濃度は数万 mg/L であり、10000 mg/L の濃度でも芽胞菌の不活性化の進行速度は非常に遅いことなどが報告されている。従って、本実

験において過酸化水素が芽胞菌胞子に与える影響はほぼ無視できる。つまり、60 min 時のコロニー数の差は OH ラジカルによる殺菌効果の有無によるものと考えられる。以上のように、Ar ガスを用いた水中プラズマ殺菌の主な殺菌要因は紫外線と OH ラジカルであることが確認された。また、どちらの殺菌要因においても十分な殺菌効果が得られていることが確認された。

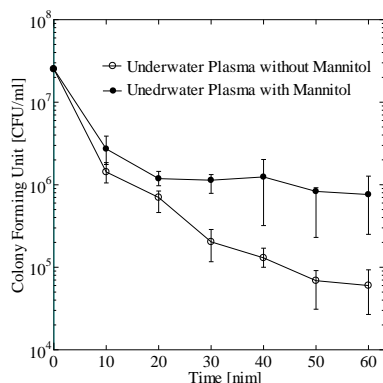


図 8 コロニー数の変化

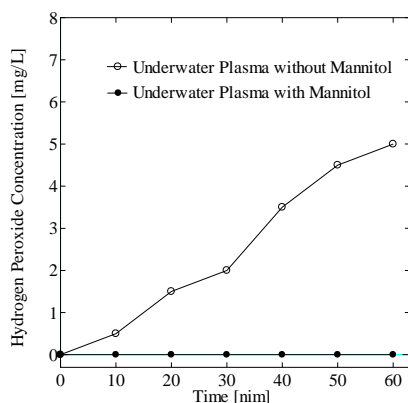


図 9 過酸化水素の濃度変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

- ① 塩満栄一, 迫田達也, 多孔質ガラス膜を用いた水中放電プラズマ発生装置の特性, 電気学会論文誌 A, 査読有, Vol. 144, No. 5, pp. 321-326, 2014 年 5 月
- ② 塩満栄一, 有吉純也, 藤真介, 迫田達也, 貴島純次, 中島秀之, 通水型オゾンナイザの放電形態が脱色特性に与える影響, 電気学会論文誌 A, 査読有, Vol. 133, No. 11, pp. 606-607, 2013 年 11 月

〔学会発表〕 (計 10 件)

- ① 塩満栄一, 迫田達也, 水中プラズマ法による水中細菌の滅菌”平成 25 年度電気学会基礎・材料・共通部門大会, 2013 年 9 月 11 日, 横浜 (横浜国立大学)
- ② 塩満栄一, 木野裕晶, 湯地翔平, 迫田達

- 也, 貴島純次, 多孔質誘電体を用いた水中プラズマ発生装置の特性評価, 放電/誘電・絶縁材料/高電圧合同研究会, pp. 25-29, 2013 年 1 月 28 日, 福岡 (九州大学)
- ③ 藤真介, 有吉純也, 内川達也, 迫田達也, 中島秀之, 異なる放電面積条件下でのオゾン性成功率の評価”, 第 65 回電気関係学会九州支部連合大会, p245, 2012 年 9 月 24 日, 長崎市 (長崎大学)
 - ④ 有吉純也, 藤真介, 内川達也, 迫田達也, 中島秀之, アスピレータ型オゾンナイザの接地側電極の違いによる脱色特性, 第 65 回電気関係学会九州支部連合大会, p244, 2012 年 9 月 24 日, 長崎市 (長崎大学)
 - ⑤ 木野裕晶, 迫田達也, 塩満栄一, 湯地翔平, 中島秀之, 水中プラズマ源による OH ラジカルの生成”, 第 65 回電気関係学会九州支部連合大会, p246, 2012 年 9 月 24 日, 長崎市 (長崎大学)
 - ⑥ 有吉純也, 有村拓也, 迫田達也, 中島秀之, 貴島純次, アスピレータ型オゾンナイザによる脱色特性, 平成 24 年電気学会全国大会, 507-C4, 2012 年 3 月 21 日, 広島市 (広島工業大学)
 - ⑦ 有村拓也, 有吉純也, 迫田達也, 中島秀之, アスピレータ型オゾンナイザの放電とその発光特性, 平成 23 年度電気学会 基礎・材料・共通部門大会, p. XIV-3, 2011 年 9 月 21 日, 東京 (東京工業大学)
 - ⑧ 塩満栄一, 木野裕晶, 有吉純也, 有村拓也, 迫田達也, 馬場誠二, 貴島純次, 中島秀之, 水中プラズマ発生装置における接地電極の最適形状と配置の検討, 平成 23 年度電気関係学会九州支部連合大会, p04-1P-08, 2011 年 9 月 26 日, 佐賀市 (佐賀大学)
 - ⑨ 有村拓也, 有吉純也, 迫田達也, 貴島純次, 中島秀之, アスピレータ型オゾンナイザの発光特性, 平成 23 年度電気関係学会九州支部連合大会, p. 04-2A-12, 2011 年 9 月 26 日, 佐賀市 (佐賀大学)
 - ⑩ 木野裕晶, 有村拓也, 有吉純也, 迫田達也, 馬場誠二, 貴島純次, 中島秀之, 水中プラズマ源による脱色特性の電源周波数依存性, 第20回 日本オゾン協会年次研究講演会, 2011年6月24日, 習志野市 (千葉工業大学)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

①

名称: プラズマ生成方法及び生成装置

発明者: 中島秀之, 迫田

達也, 馬場誠二

権利者: 旭有機材工業

種類: 特許

番号: 特願 2011-100622

出願年月日: 2011 年 04 月 28 日

国内外の別: 国内

②

名称：プラズマ生成方法及び生成装置

発明者：中島秀之，迫田

達也，馬場誠二

権利者：旭有機材工業

種類：特許

番号：特願 2011-100623

出願年月日：2011 年 04 月 28 日

国内外の別： 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

迫田 達也 (SAKODA Tatsuya)

宮崎大学・工学教育研究部・教授

研究者番号：90310028

研究者番号：

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：