

空気中とアルゴンガス中で大気圧プラズマジェット照射された 蒸留水の比較

内田 雅人^{*1} 三上 一行^{*2} 磯村 雅夫^{*3} 桑畑 周司^{*4}

Comparison of Distilled Water Irradiated with Atmospheric-Pressure Plasma Jet in Air and Argon Gas

by

Masato UCHIDA^{*1}, Ikko MIKAMI^{*2}, Masao ISOMURA^{*3} and Hiroshi KUWAHATA^{*4}

(Received on Sep. 30, 2016 and accepted on Nov. 10, 2016)

Abstract

Distilled water was irradiated with an atmospheric-pressure argon (Ar) plasma jet in air and Ar gas. Absorption spectroscopy and high-performance liquid chromatography (HPLC) were performed to compare the two samples of distilled water. In the absorbance spectra of the distilled water irradiated with an Ar plasma jet, a peak was observed at a wavelength of approximately 200 nm. This peak was found to be attributed mainly to the presence of nitrate ions (NO_3^-) and also to the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2) and nitrite ions (NO_2^-) for plasma jet irradiation in air. For irradiation in Ar gas, however, the peak was found to be attributed mainly to the presence of H_2O_2 alone. HPLC revealed that the concentrations of H_2O_2 , NO_3^- , and NO_2^- in the distilled water irradiated with an Ar plasma jet for 20 min in air were 58, 41, and 5 mg/L, respectively. In contrast, the concentration of H_2O_2 in the distilled water irradiated with an Ar plasma jet in Ar gas was 86 mg/L, and NO_3^- and NO_2^- were hardly generated. Therefore, the concentration of H_2O_2 generated in the distilled water by plasma jet irradiation in Ar gas was approximately 1.5-fold higher than that generated by plasma jet irradiation in air. This finding suggests that hydroxyl radicals, which are active oxygen species, were also generated approximately 1.5-fold by plasma jet irradiation in Ar gas. Therefore, irradiation of an atmospheric-pressure Ar plasma jet is expected to be more efficient in Ar gas than in air for decomposing harmful organic compounds in wastewater.

Keywords: Atmospheric-pressure plasma, Distilled water, Argon gas, Absorbance spectrum, HPLC

1. はじめに

放電やプラズマを用いて水中の有害有機化合物を分解し、廃水を浄化する研究が行われている¹⁻⁷⁾。これらの有機化合物の分解には、放電やプラズマ中の電子が水分子(H_2O)に衝突し、 H_2O の解離により発生する水酸(OH)ラジカルが寄与していると考えられている^{8,9)}。OHラジカルは活性酸素種で強い酸化力を持っており^{10,11)}、有機化合物を酸化分解する。

我々は以前に、大気圧アルゴン(Ar)プラズマジェットを用いた水溶液中のメチレンブルー($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$)の分解を報告した¹²⁾。その研究の中で、Arプラズマジェットを蒸留水に照射すると、蒸留水中に過酸化水素(H_2O_2)が発生すること、その濃度はプラズマ照射時間の増加に伴い

比例的に増加することを、蛍光検出フローインジェクション分析(Flow injection analysis, FIA)を用いて明らかにした¹³⁾。この H_2O_2 は、プラズマ中の電子が蒸留水の H_2O に衝突し、 H_2O の解離により発生したOHラジカル同士が結合することで発生したと考えられている。従って、 H_2O_2 の増加は、プラズマ照射によって発生したOHラジカルの増加を示唆している。

次に我々は、蒸留水にArプラズマジェットを照射すると、蒸留水中には H_2O_2 だけではなく硝酸(HNO_3)と亜硝酸(HNO_2)も発生していることを見出した。蒸留水中では HNO_3 は水素イオン(H^+)と硝酸イオン(NO_3^-)にイオン化し、 HNO_2 は H^+ と亜硝酸イオン(NO_2^-)にイオン化し、 NO_3^- 濃度はプラズマ照射時間の増加に伴い比例的に増加するが NO_2^- 濃度はほとんど変化しないことを、銅カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光度法によるFIAを用いて明らかにした¹⁴⁾。これらの NO_3^- と NO_2^- は、プラズマ中の電子が空気中の窒素分子(N_2)や酸素分子(O_2)に衝突

*1 工学研究科電気電子システム工学専攻修士課程

*2 理学部化学科准教授

*3 工学部電気電子工学科教授

*4 工学部電気電子工学科准教授

し、 N_2 の解離により発生した N と O_2 あるいは O_2 の解離により発生した O が結合することで発生したと考えられている。

さらに我々は、高速液体クロマトグラフィー (High-performance liquid chromatography, HPLC)を用いると、 H_2O_2 , NO_3^- , NO_2^- の検出が同時に可能であることを示し、これらのピークの強度と濃度の検量線を求め、 H_2O_2 濃度と NO_3^- 濃度はプラズマ照射時間の増加に伴い比例的に増加するが NO_2^- 濃度はほとんど変化しないことを確認した¹⁵⁾。

上記のように空気中で蒸留水に Ar プラズマジェットを照射すると、蒸留水中には H_2O_2 だけではなく NO_3^- と NO_2^- も発生してしまう。廃水中の有機化合物の分解においては、 NO_3^- や NO_2^- は分解には寄与せず、 NO_3^- や NO_2^- の発生はプラズマ中の電子のエネルギーの浪費であると考えられる。一方、 H_2O_2 は活性酸素種であり^{10, 11)}、水中の有機化合物の酸化分解に寄与することが期待される。従って、廃水中の有機化合物の分解において、OH ラジカルと H_2O_2 の増加は有用である。結果として、プラズマ照射時に窒素酸化物(NO_x)イオンの生成を抑制し、活性酸素種の生成を促進することが望まれる。本研究では、これを検証するために、プラズマ照射時にプラズマが空気と作用しないように、照射時の雰囲気気を Ar ガスで置換し実験を行った。まず空気と Ar ガスとの置換を検証するために、空気中と Ar ガス中でのプラズマの発光スペクトル測定を行った。次いでプラズマ照射した蒸留水の吸光度スペクトル測定を行い、 H_2O_2 , NO_3^- , NO_2^- による吸光度の変化を調べた。最後に HPLC 測定を行い、 H_2O_2 , NO_3^- , NO_2^- の各濃度の変化を調べ、空気中と Ar ガス中での比較を行った。

2. 実験

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。プラズマジェット発生部分は、誘電体の石英管(長さ 50 mm, 内径 6 mm, 外径 8 mm)に放電電極の銅管(内径 4 mm, 外径 6 mm)を挿入し、石英管の外側に接地電極の銅箔(厚さ 0.05 mm, 幅 10 mm)を巻いた構造である¹⁶⁾。交流高電圧を印加することで、電極間の石英管内部に誘電体バリア放電を生成し、流入した Ar ガスをプラズマ化し、そのプラズマが大気中にジェット状に噴出する。Ar プラズマジェットは、Logy 製高電圧電源 LHV-10AC を用いて周波数 10 kHz、印加電圧 10 kV、ガス流量 10 L/分間で発生させた。この条件ではプラズマジェットは石英管先端から大気中に直径約 6 mm 長さ約 30 mm 噴出する¹⁷⁾。ガス流量の調整には、Kofloc 製ガス流量計 RK-1250 を用いた。電圧と電流の値は、Tektronix 製デジタルオシロスコープ TDS1001B、高電圧プローブ P6015A、電流プローブ A621 を用いて測定された。このプラズマジェットを、直径 60 mm のガラス製シャーレ内の和光純薬製の蒸留水 10 mL に 1~20 分間照射した。照射距離(石英管の先端から蒸留水までの距離)は、15 mm とした。Ar ガス中でのプラズマ照射は、

Ar ガスを充填させたアクリル樹脂製の箱(88×80×30 mm³)内で行った。

Ar プラズマジェットの発光スペクトル測定には、Ocean Optics 製ファイバマルチチャンネル分光器 QE65000 を用いた。Ar ガス中での発光スペクトル測定では、アクリル樹脂製の箱の一部分に石英ガラスで窓を設け、そこから箱内部での発光を測定した。窓に用いた石英ガラスは、波長 190~1100 nm で 85%以上の光の透過率を有している。Ar プラズマジェット照射された蒸留水の吸光度スペクトル測定には、日本分光製分光光度計 V-630 を用いた。HPLC 測定には、日本分光製ポンプ PU-2080 Plus と UV 検出器 UV-2075 Plus, YMC 製カラム Hydrosphere C18 を用いた。移動相に 0.05 %リン酸水溶液を用い、流量 1.0 mL/分間で行った。検出部の紫外光の波長は 210 nm で行った。測定に用いた試料の量は、20 μ Lであった。

3. 結果および考察

Fig. 2 に蒸留水へのプラズマジェット照射の様子を示す。共に、プラズマジェット中にストリーマ放電が発生し、それが蒸留水表面まで達している。従ってプラズマ

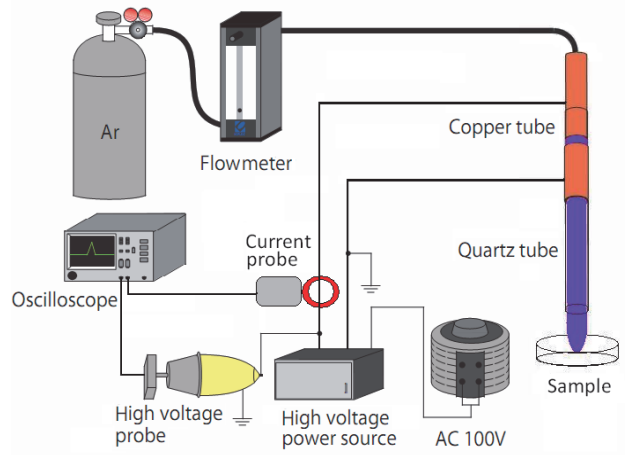


Fig. 1 Schematic of experimental setup.

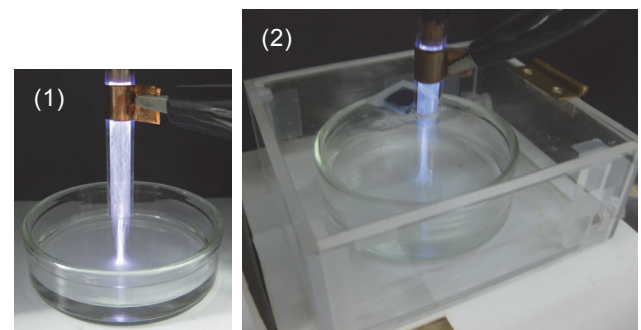


Fig. 2 Plasma jet irradiation onto distilled water in (1) air and (2) Ar gas.

ジェット中の電子は蒸留水の表面まで達していると考えられる。

Fig. 3 に Ar プラズマジェットの発光スペクトルを示す。Fig. 3-(1)に示すように、空気中では発光スペクトル中の波長 300~400 nm と 700~950 nm に輝線スペクトル帯が観測された。300~400 nm の輝線スペクトル帯中の 309 nm 以外のピークは、N₂ の励起準位 2nd positive system の発光である¹⁸⁾。この発光は、空気中の N₂ にプラズマ中の電子が衝突し N₂ の電子にエネルギーを与え、励起された電子が基底状態へ遷移するときに生じる。700~950 nm の輝線スペクトル帯は、励起 Ar 原子の発光である¹⁹⁻²¹⁾。この発光は、Ar ガス中の Ar 原子にプラズマ中の電子が衝突し、Ar 原子の電子にエネルギーを与え、励起された電子が基底状態へ遷移するときに生じる。309 nm のピークは、OH ラジカルの発光であることが知られている^{22,23)}。この発光は、空気中の H₂O にプラズマ中の電子が衝突し、H₂O が解離し発生した OH ラジカルによるものと考えられる。この結果から、空気中では、プラズマ中に Ar⁺イオンと電子以外に励起 Ar 原子も存在し、プラズマ近傍には OH ラジカルと励起 N₂ が存在していると考えられる。これは、プラズマが H₂O や N₂ と相互作用していることの証拠である。

一方、Fig. 3-(2)に示すように、Ar ガス中では 309 nm のピークを除く 300~400 nm の輝線スペクトル帯が観測されなかった。この結果は、Ar ガス中では励起 N₂ がいないことを示しており、N₂ がいないことがわかる。

この結果から、Ar ガスによる空気との置換が十分であることが確認された。両スペクトルの強度を比較すると Ar ガス中照射の方が高く、励起 Ar 原子の数が多いことがわかる。

Fig. 4 にプラズマジェット照射された蒸留水の吸光度スペクトルを示す。Fig. 4-(1)に示すように、空気中で蒸留水へ1分間プラズマを照射すると 200 nm 付近にピークが発生した。我々の以前の報告から、このピークは NO₃⁻によるものと同定されている²⁴⁾。プラズマ照射時間の増加に伴いピークでの吸光度は増加した。この結果は、プラズマ照射時間の増加に伴い NO₃⁻が増加していることを示している。照射時間が7分間まではピークが観測されたが、8分間以上では吸光度が本分光光度計の限度である7以上となりピークが観測されなかった。

一方、Fig. 4-(2)に示すように、Ar ガス中で蒸留水へ1分間プラズマを照射すると 200 nm 付近にピークが発生したが、ピークの形状は空気中でのピークの形状と異なっていた。この結果は、Ar ガス中でのプラズマ照射では空気中での照射で発生する NO₃⁻とは異なる物質が蒸留水中に発生していることを示唆している。プラズマ照射時間の増加に伴いピークでの吸光度は増加した。この結果は、プラズマ照射時間の増加に伴い NO₃⁻とは異なる物質が増加していることを示している。

Fig. 5 に波長 200 nm での吸光度のプラズマ照射時間

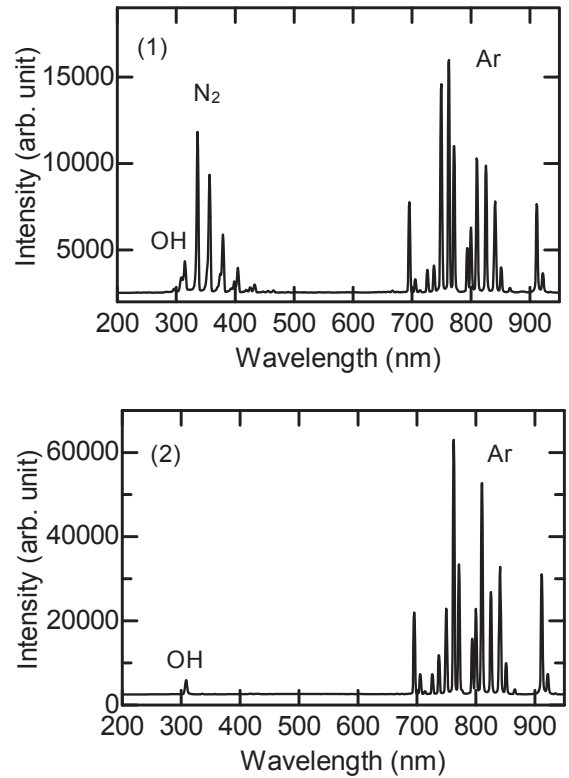


Fig. 3 Emission spectra of Ar plasma jet for irradiation in (1) air and (2) Ar gas.

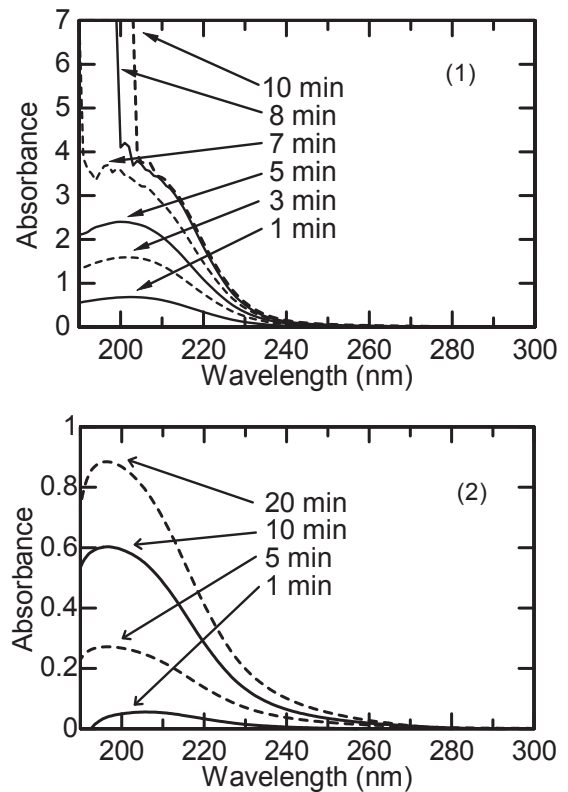


Fig. 4 Absorbance spectra of distilled water irradiated with plasma jet in (1) air and (2) Ar gas.

依存性を示す. 空気中では吸光度はプラズマ照射時間の増加に伴い急激に増加し, 8 分間の照射で吸光度が測定限界の 7 を超えた. この結果は, プラズマ照射により発生した NO_3^- は急激に増加することを示している. 一方, Ar ガス中では吸光度は徐々に増加したが, 20 分間の照射後でも吸光度は 1 を超えなかった. この結果から, プラズマ照射により発生した NO_3^- とは異なる物質はプラズマ照射時間の増加に伴い徐々に増加すると考えられる.

Fig. 6 に 1 分間プラズマ照射された蒸留水の HPLC クロマトグラムを示す. Fig. 6-(1) に示す様に, 空気中でのクロマトグラム中の 3.0 分, 4.1 分, 5.7 分にピークが観測された. 我々の以前の実験結果から, これらのピークはそれぞれ H_2O_2 , NO_2^- , NO_3^- によるものと同定されている¹⁵⁾. この結果から, 空気中でプラズマ照射された蒸留水中には, H_2O_2 , HNO_2 , HNO_3 が発生していることが確認された. 各ピーク強度の比較から, この波長での吸光度に占める H_2O_2 , NO_2^- , NO_3^- の割合は, NO_3^- , H_2O_2 , NO_2^- の順に大きく, その大部分は NO_3^- によるものであることがわかった. この結果は, Fig. 4-(1) での吸光度ピークが NO_3^- によるものであるとした結果を裏付けるものである. 逆に, Fig. 4-(1) での 200 nm 付近の吸光度ピークには, H_2O_2 や NO_2^- による吸収も含まれていることがわかった.

Fig. 6-(2) に示す様に, Ar ガス中でのクロマトグラムには, 3.0 分と 5.7 分にピークが観測され, 4.1 分にピークは観測されなかった. この結果から, Ar ガス中でプラズマ照射された蒸留水中には H_2O_2 とわずかに NO_3^- が発生しているが, NO_2^- は発生していないことがわかった. 従って, Fig. 4-(2) での 200 nm 付近の吸光度ピークが NO_3^- とは異なる物質によるものであるとした考察は正しく, 主に H_2O_2 によるものであると考えられる.

Fig. 7 にプラズマ照射に伴い蒸留水中に発生した H_2O_2 , NO_3^- , NO_2^- の各濃度のプラズマ照射時間依存性を示す. これらの濃度は, HPLC クロマトグラム中の各ピークの強度から, 検量線を用いて得られた. Fig. 7-(1) に示すように, 空気中では H_2O_2 と NO_3^- の濃度は, プラズマ照射時間の増加に伴い比例的に増加した. 一方, NO_2^- はほとんど増加しなかった. 空気中での 20 分間プラズマ照射後の蒸留水中での H_2O_2 , NO_3^- , NO_2^- の各濃度は, 58, 41, 5.0 mg/L であることがわかった.

見市らは, 蒸留水上での気層沿面放電により蒸留水中に H_2O_2 が生じていることを吸光度スペクトル測定の結果から報告している⁷⁾. また Oehmigen らは, 蒸留水上での誘電体バリア放電により蒸留水中に H_2O_2 が生じること, その濃度は照射時間の増加に伴い増加したことを報告している²⁵⁾. 渡辺は, 純水への無声放電により純水中に生成される負イオンの濃度をイオンクロマトグラフィーを用いて測定し, 放電後の蒸留水中に NO_3^- は存在するが NO_2^- はほとんど存在しないこと, NO_3^- 濃度は放電時間に対して直線的に増加したことを報告している²⁶⁾. また Huang らは, 純水への誘電体バリア放電により純水中に NO_3^- が発生し, 放電時間の増加に伴い NO_3^- 濃度が増加す

ることをイオンクロマトグラフィーの結果から報告している⁶⁾. Ikawa らは, 蒸留水への大気圧ヘリウムプラズマジェット照射を行い, 蒸留水中に NO_3^- と NO_2^- が発生し, プラズマ照射時間の増加に伴い $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 濃度が比例的に増加することをイオンクロマトグラフィーの結果から報告している²⁷⁾. これらの報告は, 我々の結果を支持している.

Fig. 7-(2) に示すように, Ar ガス中では H_2O_2 の濃度は, プラズマ照射時間の増加に伴い比例的に増加した. 一方,

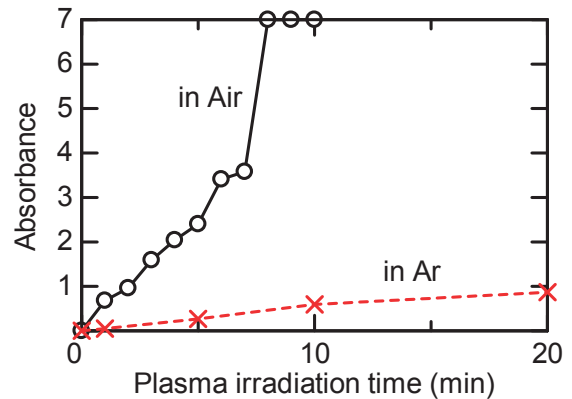


Fig. 5 Dependence of absorbance at 200 nm on plasma irradiation time.

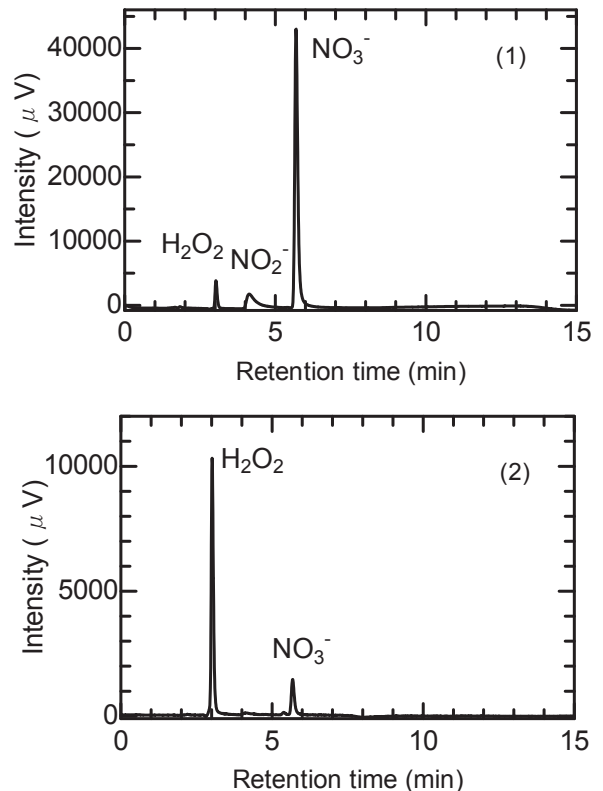


Fig. 6 HPLC chromatograms of distilled water irradiated with plasma jet for 1 min in (1) air and (2) Ar gas.

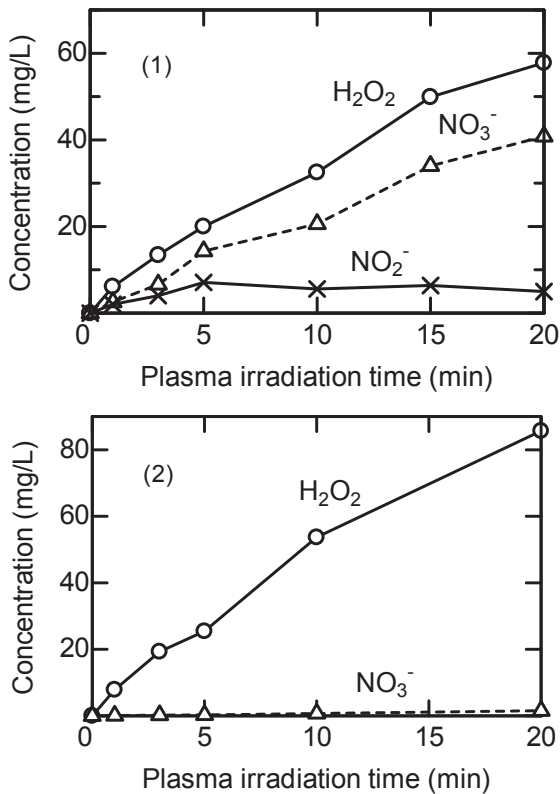


Fig. 7 Dependences of H₂O₂, NO₃⁻, and NO₂⁻ concentrations in distilled water on plasma irradiation time, for irradiation in (1) air and (2) Ar gas.

NO₃⁻はわずかに発生したがほとんど増加しなかった。Arガス中での20分間プラズマ照射後の蒸留水中でのH₂O₂、NO₃⁻の各濃度は、86、1.6 mg/Lであることがわかった。従って、20分間照射後での蒸留水中のH₂O₂濃度は、空气中よりArガス中の方が約1.5倍高いことがわかった。この結果は、活性酸素種のOHラジカルも約1.5倍多く発生していたことを示唆している。

以上から、大気圧Arプラズマジェットを用いて廃水中の有害有機化合物の分解を行う場合、空气中でのプラズマ照射よりArガス中でのプラズマ照射の方がより分解の効率が良いことが期待される。

4. 結論

空气中とArガス中で蒸留水へ大気圧Arプラズマジェット照射を行い、プラズマジェット照射された蒸留水の吸光度スペクトル測定、HPLC測定、Arプラズマジェットの発光スペクトル測定の各結果が比較された。

発光スペクトル測定の結果において、Arガス中でのプラズマ照射ではN₂に関する発光がなく、Arガス置換が十分であることが確認された。

空气中でArプラズマジェット照射された蒸留水の吸光度スペクトルにおいて、波長200 nm付近にピークが

観測されたが、これまでこのピークの起源はNO₃⁻であると考えられていたが、本研究によりNO₃⁻以外にH₂O₂とわずかにNO₂も含まれることがわかった。一方、Arガス中でも吸光度スペクトルにおいて、波長200 nm付近にピークが観測されたが、そのピークの起源は主にH₂O₂であることがわかった。

プラズマジェット照射された蒸留水のHPLC測定の結果から、20分間Arプラズマジェット照射された蒸留水中でのH₂O₂、NO₃⁻、NO₂⁻の各濃度は、空气中では58、41、5.0 mg/Lであり、Arガス中ではH₂O₂、NO₃⁻の各濃度は、86、1.6 mg/Lであり、NO₂⁻は発生していないことがわかった。従って、Arガス中でプラズマ照射を行う方が、空气中で行うより蒸留水中には約1.5倍のH₂O₂が発生していることが見出された。この結果は、活性酸素種のOHラジカルも約1.5倍多く発生していたことを示唆している。

以上より、大気圧プラズマジェットを用いた廃水中の有害有機化合物の分解において、Arガス中でプラズマ照射を行う方が、空气中で行うより窒素酸化物(NO_x)イオンの発生が抑制され、逆に活性酸素種のOHラジカルやH₂O₂の発生が増進されるため、より有効であると考えられる。

謝辞

本研究において、ご協力頂きました東海大学工学部電気電子工学科の大山龍一郎教授に感謝致します。

参考文献

- 1) W. F. L. M. Hoeben, E. M. van Veldhuizen, W. R. Rutgers, and G. M. W. Kroesen: Gas Phase Corona Discharges for Oxidation of Phenol in an Aqueous Solution, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32, L133-L137 (1999).
- 2) T. Kuroki, K. Yoshida, H. Watanabe, M. Okubo, and T. Yamamoto: Decomposition of Trace Phenol in Solution Using Gas-Liquid Interface Discharge, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, pp. 4296-4300 (2006).
- 3) K. Kitano, H. Aoki, and S. Hamaguchi: Radio-Frequency-Driven Atmospheric-Pressure Plasmas in Contact with Liquid Water, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, pp. 8294-8297 (2006).
- 4) 見市知昭: 気層沿面放電を用いたインジゴカルミン水溶液の脱色処理, *電学論 A*, Vol. 126, No. 8, pp. 851-856 (2006).
- 5) 生駒晋, 佐藤孝紀, 伊藤秀範: 大気圧パルス放電によるメチレンブルー分解, *電学論 A*, Vol. 129, No. 4, pp. 237-244 (2009).
- 6) F. Huang, L. Chen, H. Wang, and Z. Yan: Analysis of the Degradation Mechanism of Methylene Blue by Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge Plasma, *Chem. Eng. J.*, 162, pp. 250-256 (2010).

- 7) 見市知昭, 藤本崇史, 武田卓紀: 水上パルス放電プラズマによる水中難分解性物質の分解, 電学論 A, Vol. 131, No. 10, pp. 853-859 (2011).
- 8) B. Sun, M. Sato and J. S. Clements: Use of a Pulsed High-Voltage Discharge for Removal of Organic Compounds in Aqueous Solution, J. Phys. D: Appl. Phys., 32, pp. 1908- (1999).
- 9) M. A. Malik, A. Ghaffar, and S. A. Malik: Water Purification by Electrical Discharges, Plasma Source Sci. Technol., 10, pp. 82-91 (2001).
- 10) W. M. Latimer: The Oxidation States of The Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd. Ed., Prentice-Hall, pp. 48 (1952).
- 11) T. Ishijima, H. Hotta, H. Sugai, and M. Sato: Multibubble Plasma Production and Solvent Decomposition in Water by Slot-Excited Microwave Discharge, Appl. Phys. Lett., 91, pp. 121501-1-121501-3 (2007).
- 12) H. Kuwahata, K. Kimura, and R. Ohya: Decolorization of Methylene Blue Aqueous Solution by Atmospheric-Pressure Plasma Jet, e-J. Surf. Sci. Nanotech., 8, pp. 381-383 (2010).
- 13) H. Kuwahata and I. Mikami: Generation of H₂O₂ in Distilled Water Irradiated with Atmospheric-Pressure Plasma Jet, e-J. Surf. Sci. Nanotech., 11, pp. 113-115 (2013).
- 14) H. Kuwahata and I. Mikami: Generation of Nitric Acid and Nitrous Acid in Distilled Water Irradiated with Atmospheric-Pressure Plasma Jet, e-J. Surf. Sci. Nanotech., 12, pp. 410-413 (2014).
- 15) H. Kuwahata and I. Mikami: High Performance Liquid Chromatography Analysis of Distilled Water Irradiated with Atmospheric-Pressure Plasma Jet, Proc. Sch. Eng. Tokai Univ., Ser. E, Vol. 40, pp. 1-6 (2015).
- 16) 大山龍一郎, 永井篤志: 特許公開 2006-244938.
- 17) 桑畑周司, 大山龍一郎: 大気圧プラズマジェットによる石英ガラス表面の超親水化, 表面科学, Vol. 30, No. 3, pp. 174-179 (2009).
- 18) A. Lofthus and P. H. Krupenie: The Spectrum of Molecular Nitrogen, J. Phys. Chem. Ref. Date, Vol. 6, No. 1, pp. 113-307 (1977).
- 19) G. R. Harrison: MIT Wavelength Tables, MIT Press, p. xxii (1969).
- 20) 桑畑周司, 大山龍一郎: 大気圧アルゴン・プラズマジェットの基礎特性とガラスの表面改質への応用, 東海大学紀要工学部, Vol. 48, No. 2, pp. 17-23 (2008).
- 21) 柴原大輝, 安田八郎, 藤井直斗, 栗田弘史, 高島和則, 水野彰: 小型アルゴンプラズマジェットによる殺菌効果の検証, 静電気学会誌, Vol.34, No.1, pp. 2-7 (2010).
- 22) H. Okabe: Photodissociation of Nitric Acid and Water in The Vacuum Ultraviolet; Vibrational and Rotational Distributions of OH²Σ⁺, J. Chem. Phys. 72, pp. 6642-6650 (1980).
- 23) M. Sato, T. Ohgiyama, and J. S. Clements: Formation of Chemical Species and their Effects on Microorganisms Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water, IEEE Trans. Ind. Appl., 32, pp. 106-112 (1996).
- 24) H. Kuwahata, K. Kimura, and I. Mikami: Identification of Peak near 200 nm in Absorbance Spectrum of Distilled Water upon Atmospheric-Pressure Plasma Jet Irradiation, e-J. Surf. Sci. Nanotech., 9, pp. 442-445 (2011).
- 25) K. Oehmigen, M. Hahnel, R. Brandenburg, Ch. Wilke, K.-D. Weltmann, and Th. von Woedtke: The Role of Acidification for Antimicrobial Activity of Atmospheric Pressure Plasma in Liquids, Plasma Process. Polym., 7, pp. 250-257 (2010).
- 26) 渡辺隆行: 放電・プラズマを応用した殺菌・滅菌, プラズマ・核融合学会誌, Vol. 75, No. 6, pp. 651-658 (1999).
- 27) S. Ikawa, K. Kitano, and S. Hamaguchi: Effects of pH on Bacterial Inactivation in Aqueous Solutions due to Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma Application, Plasma Process. Polym., 7, pp. 33-42 (2010).