



多孔質膜利用の水中プラズマ源による芽胞菌の不活化過程の検討

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2020-06-21 キーワード (Ja): キーワード (En): underwater plasma, OH radical, O radical, inactivation 作成者: 堂園, 大雅, 後藤, 弘輝, 迫田, 達也, Dozono, Taiga, Goto, Hiroki メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/6074

多孔質膜利用の水中プラズマ源による芽胞菌の不活化過程の検討

堂園 大雅^{a)}・後藤 弘輝^{a)}・迫田 達也^{b)}

Study on Inactivation Process of *Bacillus subtilis* by an Underwater Plasma Source with a Porous Membrane

Taiga DOZONO, Hiroki GOTO, Tatsuya Sakoda

Abstract

Plasma formation in water is considered to be useful for sterilization because hydroxyl radicals are directly produced; therefore, we proposed an underwater plasma source with a porous membrane which functioned in bubble supply and the formation of gas-liquid interface - discharges. In this study, we examined inactivation of *Bacillus subtilis* and evaluated the inactivation efficiency in plural reaction areas. The results showed that radicals produced at the gas-liquid interface on a porous membrane made a substantial contribution on decomposition for organic matter such as a methylene blue. However, O₃ rising bubbles from a porous membrane were responsible for inactivating *Bacillus subtilis* having resistance period.

Keywords : underwater plasma, OH radical, O radical, inactivation

1. はじめに

近年、水処理の分野において、O₃ (酸化電位 2.07 V) よりも高い酸化電位を持つ OH ラジカル (以下 OH : 酸化電位 2.81 V) を有効利用した促進酸化処理法 (Advanced Oxidation Processes : AOP's) が注目されている。OH は、フッ素 (酸化電位 2.89 V) に次ぐ高い酸化電位を有しており、O₃ では分解できないフミンや酢酸などの難分解性有機物の分解も可能と報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。特に、最近では、エネルギー効率の観点から放電を用いた方法が盛んに研究されている⁽³⁾⁽⁴⁾。しかし、促進酸化処理法の有用性を示すデータには難分解性有機物を被処理対象としたものが多く、排水に含まれる細菌類に対する研究は多くない。

著者等は、多孔質膜を誘電体兼気泡生成素子として用いた水中プラズマ装置を提案し⁽⁵⁾⁽⁶⁾、液中気泡内で放電を生じ、生成された活性種によって酢酸の効率的な促進処理が可能であることを示している⁽⁷⁾。加えて、Ar ガスで水中プラズマを生成し、細菌類である芽胞菌の不活化試験を行うことで、Ar ガスを用いた場合には気液界面で生成された OH が主な不活化を担うことを明らかにしている⁽⁸⁾。本研究提案の手法では、水中にパルスパワー等の特殊電源を用いて高電界の形成によるアーク放電で細菌類を不活化する手法と異なり、水中で誘電体バリア放電を形成して不活化を試み

ている。さらに、O₃ を含む気相空間が水中を上昇することにより、処理溶液との接触面積を大きくできる条件下での不活化処理となる。前述のように、短寿命ラジカルを活用した促進酸化処理が注目されているが、本研究提案のプラズマ源の場合は処理溶液の多孔質膜近傍が短寿命ラジカルの生成箇所であり反応域となる。しかし、短寿命ラジカルの反応域は、半減期の短さゆえに局所的であり、大部分の不活化は上昇気泡中の O₃ が接触する過程において行われている可能性がある。以上のように、本研究提案の水中プラズマ装置における不活化過程は、1 つの処理容器内において複数の反応域で行われているため、気液界面近傍の短寿命ラジカルの不活化効率だけでなく、上昇気泡中の O₃ による不活化効率を評価する必要がある。

加えて、我々は、これまでに菌の不活化過程には耐性期なるものが存在し、ある一定の期間、殺菌剤が菌に接触し続けないと不活化が進行しないことを明らかにしている。耐性期とは、殺菌剤が分生胞子の持つ細胞壁や細胞膜のジスルフィド結合、SH 基、トリプトファン残基等の易反応結合部を損傷する⁽⁹⁾期間である。これらが破壊された後は、殺菌剤が細胞内部に侵入し、核酸との反応が進む⁽¹⁰⁾ことで生存する菌数は指数関数的に減少する。前述のように、本研究提案のプラズマ源は、短寿命ラジカルの供給源と上昇気泡中の O₃ が存在する反応域がある。耐性期を有するような菌の不活化を行う場合、どの反応域が大きく貢献するか明らかにする必要がある。

本研究では、まず、原料ガスを O₂ とした水中プラズマ源によりメチレンブルー溶液の分解試験を行い、気液界面の

a)電気電子工学専攻大学院生

b)工学専攻エネルギー系コース大学院生

b)工学教育研究部教授

放電により生成される短寿命ラジカルと、O₃を含む上昇気泡による分解効率を比較した。次に、原料ガスをO₂とした場合の菌の不活化試験を行い、Arを原料ガスとした場合の結果を参照しながら、気液界面近傍で生成される短寿命ラジカルによる不活化効率と、O₃を含む上昇気泡による不活化効率を評価した。これらの結果を基に、液中に存在する菌に対しての水中プラズマ源の処理方法の最適化に関する指針を検討した。

2. 実験装置と実験方法

〈2・1〉実験装置の構成 Fig.1に実験装置の構成を示す。

実験装置は、反応容器、放電電力測定用コンデンサ、制限抵抗、高周波高電圧電源から構成される。高周波高電圧電源(ハイデン研究所, PHF-2K型)は、半値全幅3.2μsの正負パルス群を繰り返し周波数6kHzで出力可能である。印加電圧は2000:1の高電圧プローブ(日新パルス電子, EP-50k)で、放電電流はCTセンサ(Bergoz Instrumentation, CT-C2.5-B)を用いて測定し、デジタルオシロスコープ(Tektronix, DPO-4034)を介してデータを取得した。液相側から排出される排オゾン、紫外線吸光式のオゾンモニター(EBARA, EG-2001)を用いて測定した。放電スペクトルの観測は、ファイバ分光器(Ocean Optics, USB4000)と集光レンズ(焦点距離100mm)を用いて行い、放電部から集光レンズまでの距離を600mm、集光レンズからファイバ分光器までの距離を120mmの位置に固定し、積算時間は10sとした。放電生成部は多孔質ガラス膜(アルミナ質多孔体, 20×20mm, 厚み1mm, 平均細孔径6.4μm)と直径1mmのSUS製針電極を15本束ねたものを高電圧電極として密着配置して構成した。放電生成用ガスは高電圧電極側から供給し、液相側で気泡を生成した。なお、高電圧電極を針状とすることで、電極/多孔質膜接触点近傍の電界集中による活性種の生成効率向上に加え、電極/多孔質膜の良好な密着性を保ちつつ気泡の

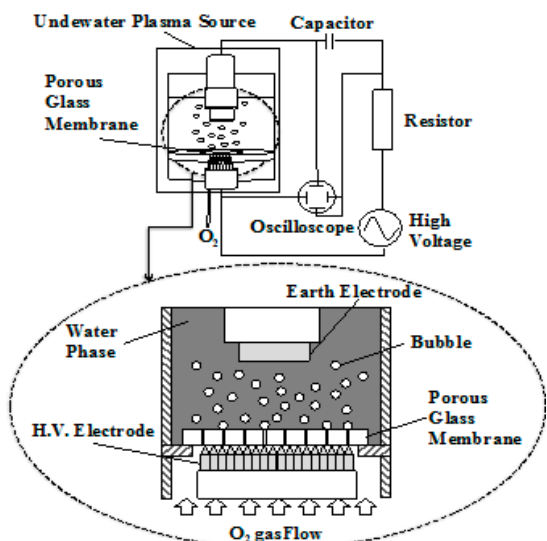


Fig.1. Schematic diagram of experimental setup.

生成を行えるようにしている。なお、本装置では誘電体バリア放電を利用するため、液相及びリアクタの冷却装置は不要である。

本研究提案の水中プラズマ装置によって起こり得る連鎖反応式を以下に示す⁽¹⁾。このように、O₂ガスをを用いた反応は非常に複雑な反応を経てO₃やH₂O₂等を生成する。また、後述するが、本研究で用いたOHのスカベンジャーとして知られるマンニトールの反応速度定数は10⁷~10⁹M⁻¹s⁻¹と高い反応性を示す⁽¹⁾。なお、O₃/H₂O₂反応によるOHの生成が考えられるが、水中プラズマによって生成されるOHとの差別化を図ることは困難であるため今回は考慮しない。

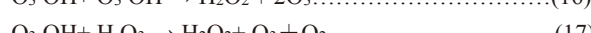
Chain initiation reaction



Chain transfer reaction



Chain termination reaction



Other reactions



〈2・2〉実験方法 放電生成用のガスはO₂、供給圧力は140

kPaとし、針電極にV_{pp} = 9.0kVを印加した。Fig.2に、水中気泡内放電を示す。多孔質膜の細孔を起点として気液界面まで放電を確認できる。この時の放電電流・放電電圧波形をFig.3に示す。観測される電流は変位電流成分に、誘電体バリア放電特有のパルス状電流成分が重畳したものになるが、ここではハイパスフィルタにより変位電流成分を除外している。同図より、第3波以降は放電プラズマの生成に寄与していないことが分かる。

有機物の分解試験においては、被処理物に有機染料であるメチレンブルー(C₁₆H₁₈N₃SCI)を用いた。メチレンブルーは比色分析が可能であり非常に安定した物質であることから、放電による分解の対象として多く利用されている。ここでは、導電率100μS/cmの滅菌水500mlにメチレンブルー

を 2.5 mg/L 供試したものとした。処理時間は 20 min とし、1 min 毎に処理溶液を透過する定点レーザの透過光強度を測定した。その上で、未処理時の透過光強度を 1 として時間経過に伴う透過光強度の変化を得た。気液界面放電で短寿命ラジカルを発生しない場合、すなわち、別の外部オゾナイザで生成した O₃ を水中に供給した場合との分解特性を比較するため、投入電力ではなく排出される O₃ 濃度を 50 ppm に統一して試験を行った。メチレンブルーは反応式(1)~(20)を介して生成される O₃, OH, O, H₂O₂ 及び反応に伴う UV 光によって分解される可能性がある。そこで、まず、別の外部オゾナイザで生成した濃度 50 ppm の O₃ による分解(以下、O₃ バブリング)試験を行い、その他の要因を除外した際の分解試験を試みた。O₃ バブリングで得られた結果と、水中プラズマ源による試験結果を比較することで本装置におけるメチレンブルーの分解能力を評価した。

不活化試験においては、被処理物に細菌類である枯草菌芽胞液 (Mesa Laboratories, Bacillus subtilis : ATCC[®]No. 6633) を用いた。芽胞菌は、熱・放射線等による物理的作用や、薬剤や溶菌酵素等による化学的処理に対して極めて強い耐久性を示す芽胞殻を形成する。また、比較的扱いやすく、O₃ による影響を検討する際の指標菌として用いられる⁽¹¹⁾。処理溶液は、導電率 100 μS/cm の滅菌水 100 ml に枯草菌芽胞液を 50 μl を供試したものとした。処理時間は 10~40 min と

し、10 min 毎に採取した処理液を寒天平板表面塗抹法により培養温度 35°C で 24 h 培養した。培養後の芽胞菌コロニー数はコロニーカウント法により計数し、残存芽胞菌を得た。各条件の比較は、生残曲線の指数減少期の勾配から生残菌数が 1/10 に減少する時間(以下 D 値)を求めて評価した⁽¹²⁾。なお、O₃ の溶解能力は排 O₃ 濃度 200 ppm において、処理時間 30 min でも 0.1 mg/L 程度で、ほとんど溶解しない。また、本試験においても、O₃ バブリングとの不活化特性を比較するため、投入電力ではなく排出される O₃ 濃度を 200 ppm に統一して試験を行った。

O₂ ガスを用いた水中プラズマにおける芽胞菌は O₃, OH, O, H₂O₂ によって不活化される可能性がある。まず、別の外部オゾナイザで生成した濃度 200 ppm の O₃ バブリングを行い、その他の不活化要因を除外した際の芽胞菌の不活化を試みた。次に、OH のスカベンジャーであるマンニトールを処理溶液に添加し、OH 並びに H₂O₂ による影響を除外して不活化試験を行った。なお、処理溶液に添加したマンニトールの濃度は 5 g/L とし、これによる放電電流及び放電電力が変化しないことを確認した。以上の試験結果と、これまでに行ってきた水中プラズマによる試験結果を比較することで OH が芽胞菌に与える影響を検討した。また、OH 由来の遷移発光が不活化に寄与しないことは既に明らかにされているが⁽¹³⁾、本装置においても確認が必要であると考え、放電スペクトルの観測及び石英試験管を用いた透過光による不活化を試みた。放電スペクトルの観測はファイバ分光器を用いて行い、放電発光の積算時間は 10 s とした。UV 光による不活化試験は、透過率 90 % の石英試験管内に同じ濃度の処理溶液を 5 ml 供試し、放電部から 5.0 mm 離れた位置に固定し 60 min 処理した。石英試験管の設置位置については、放電が石英管まで届かないことを確認している。

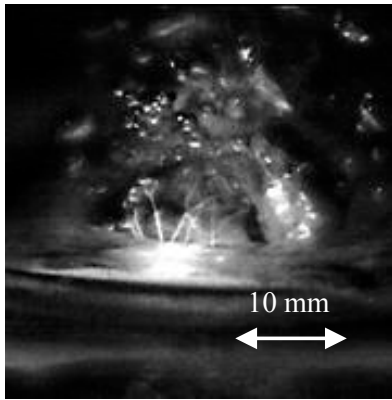


Fig.2. Discharge emission inside a bubble generated by O₂ gas.

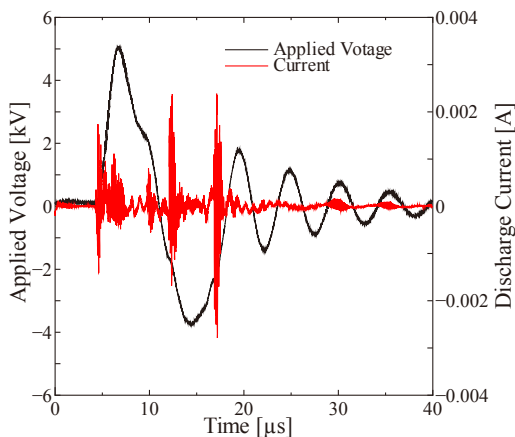


Fig.3. Typical waveforms of voltage and current.

3. 実験結果と考察

〈3・1〉メチレンブルーの分解に活性種が与える影響 Fig.4 に透過光強度と処理時間の関係を示す。透過光強度が最大に至るまでに要した時間は、O₃ バブリングで 15 min、水中プラズマで 10 min となり、本研究提案装置におけるメチレンブルーの基礎的な分解能力を示すことができた。また、Fig. 4 中の①の領域は、水中プラズマを用いた時の最大強度が得られた 10 min において O₃ により分解された領域を示したものであり、49.3 %となる。一方、Fig. 4 中の②の領域は O₃ 以外の要因として考えられる O, OH, 並びに H₂O₂, UV 光により促進された分解された領域を示したものであり、50.7 %となる。このように、本研究提案の水中プラズマ源においても、O₃ 以外の要因が有機物の分解に有効利用されている。

ところで、多くの研究においてメチレンブルーは、触媒を利用した H₂O₂ と UV 光により効率的な分解が可能になることが報告されているが、触媒を利用せずとも H₂O₂ と UV 光によりメチレンブルーは緩やかに分解される。UV 光により

分解されるメチレンブルーは石英試験管を用いた分解試験により評価可能であろうが、 H_2O_2 により分解されるメチレンブルーの反応は気液界面近傍でも行われるため、他の反応と区別できない。そのため、メチレンブルーの分解試験では、気液界面近傍の反応域及び処理溶液全体の反応域においてどの程度分解が行われるか明確にできない。しかし、何れにせよ上昇する気泡中の O_3 による分解能力は、 O 、 OH 、並びに H_2O_2 、UV 光によるものと同程度であることが分かった。

〈3・2〉 UV 光が芽胞菌に与える影響 Fig.5 に、 O_2 ガスを用いた水中プラズマによる放電スペクトルの観測を行った結果を示す。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、 O (777.4 nm, 844.6 nm), H_α (656.3 nm), H_β (486.1 nm) の発光が顕著であり、 OH 遷移発光は O 遷移発光の約 20%程度であった。しかし、DNA 破壊を起こすことが知られている 260 nm - 280 nm の波長は観測されず、Ar ガスを用いた場合と同様に本装置による UV 光は不活化に寄与しないと考えられる⁽⁷⁾。

Fig.6 に、UV 光による殺菌力の検討を行うべく、石英試験管内の芽胞菌に対して不活化試験を行った結果を示す。60 min 処理後も残存菌数に変化が見られなかったため、本装置により生成される OH 及び O の遷移発光は芽胞菌に対して影響を与えないことが確認された。すなわち、芽胞菌の不活化要因から UV 光の影響は除外できるとした。

〈3・3〉 H_2O_2 が芽胞菌に与える影響 Fig.7 に、反応容器内の H_2O_2 濃度の時間変化を示す。マンニトール非添加の場合には、 H_2O_2 濃度は処理時間と共に高くなるが 40 分経過後で 18 mg/L 程度である。 H_2O_2 による芽胞菌の不活化では数万 mg/L 以上の濃度が必要のため⁽³⁾、水中 O_2 プラズマ源で生成される H_2O_2 による芽胞菌への影響は殆どないと考えられる。一方で、Ar を用いた場合は 40 min 経過後で 3.5 mg/L 程度観測されていたが⁽⁸⁾、今回の O_2 を用いた場合は約 5.1 倍の H_2O_2 濃度が観測された。これは、Ar を用いた場合の H_2O_2 の生成

過程は反応式(10)に限定されるのに対して、 O_2 を用いた場合は反応式(10)に加えて反応式(14), (16), (17), (18)が加わるためである。何れの場合も OH 由来であることから、 O_2 を用いた水中プラズマ源では Ar を用いた場合よりも OH が生成されていることが確認され、 OH による不活化効果が十分に見込めると考えられる。

〈3・3〉 活性種が芽胞菌の不活化に与える影響 Fig. 8 に、水中プラズマによる不活化試験時の芽胞菌コロニーの時間依存性を示す。200 ppm の O_3 バブリングの場合は D 値 = 31.2 min である。マンニトール添加の場合は D 値 = 22.5 min である。この時 Ar を用いた場合と同様に、マンニトールに捕捉される前の気液界面で生成された OH が不活化に寄与している可能性がある⁽⁸⁾。そのため、マンニトールの添加によって気液界面の OH の詳細な挙動を明らかにする必要があると考え、309 nm 近傍の OH 遷移発光強度を測定した。Fig. 9 にその結果を示す。マンニトールの添加により OH 遷移発光強度は約 33%まで低下することが確認された。Ar を用いた場合は、マンニトールの添加により OH 遷移発光強度が約 50%まで低下し、マンニトール非添加時の 2 倍の D

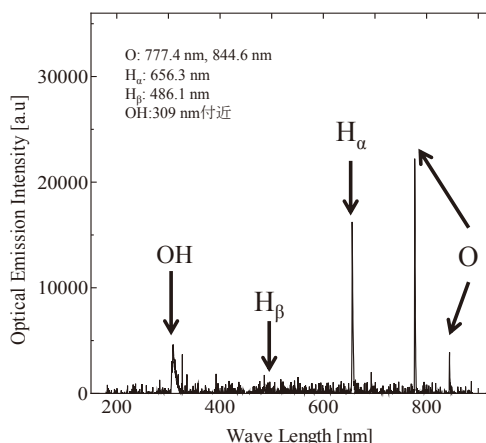


Fig.5. Optical emission obtained from the underwater plasma in the case when the operating gas is O_2 .

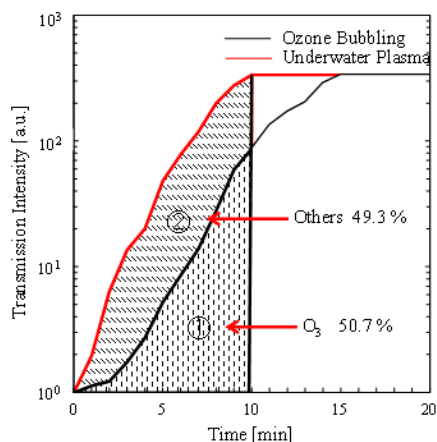


Fig.4. Typical waveforms of voltage and current.

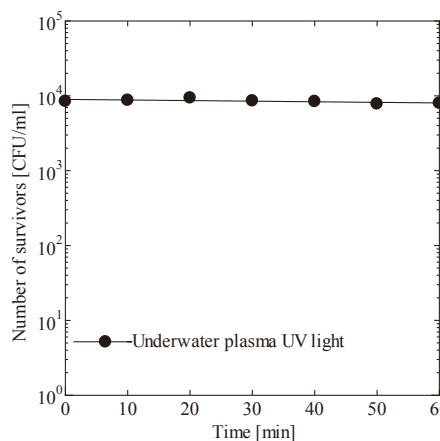


Fig.6. Temporal variation in CFU when UV light is irradiated by an underwater Plasma.

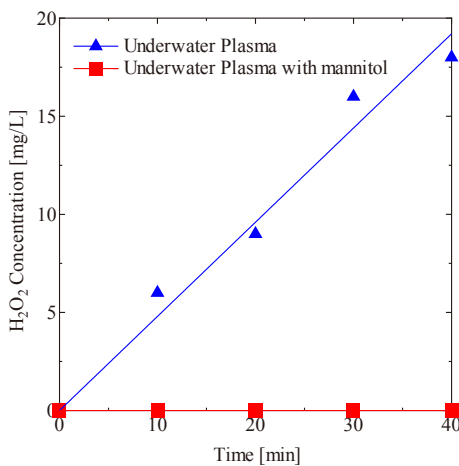


Fig. 7. Variation in H₂O₂ concentration with/without mannitol.

値となった。この時、OH 以外の殺菌要因が存在しないことを考えると、O₂ を用いた場合もマンニトールに捕捉された 67%分の OH が不活化に寄与すると考えられる。なお、マンニトール非添加の場合は D 値=20.4 min となった。マンニトール添加時の 22.5 min との差分 2.1 min が液中の OH による影響である。マンニトール添加及び非添加時の D 値の差分 2.1 min が気液界面の 67%分の OH によるものだとすると、添加時の D 値=22.5 min にマンニトールに捕捉される前の OH が与えた影響 x は、 $0.67 : 0.33 = 2.1 \text{ min} : x \text{ min}$ から $x = 1.03 \text{ min}$ と推測される。この計算は Ar を用いた時と同様な遷移発光強度と D 値の相関性が得られると仮定したものである。

Fig. 8 に示した結果から、水中プラズマ装置から得られる不活化の時間特性は、残存菌数を y 、処理時間を t として Table 1 のように求められる。Table 2 中の近似式を用いて、2つの近似式に囲まれた面積比によって、水中プラズマによって生成された殺菌剤が芽胞菌に与えた影響を算出する。例えば、O₃ バブリングが与えた影響は y_0 と y_1 とで囲まれた面積(①)とした。積分範囲は、最も処理能力の高いマンニトール非添加の時の D 値を用いて $0 \text{ min} < t < 20.4 \text{ min}$ とした。水中プラズマにより生成される各殺菌剤が芽胞菌に与えた影響を割合で示すと、O₃ : 76.8%, O : (15.4~)17.8%, OH : (~7.50) 5.17%であることが分かった。()内は、マンニトール添加時の不活化に気液界面の OH が 1.03 min の影響を与えると仮定した時の近似式 y_2 を用いて算出した。

このように、上昇気泡中の O₃ による不活化効率は全体の約 77%を占める結果となった。これは、上昇気泡中の気相空間の接触面積が大きいことに加えて、半減期が活性種と比べて非常に長く、処理溶液中をほとんどの O₃ が自己分解することなく通過するためだと考えられる。一方で、短寿命ラジカルが芽胞菌に与える影響は全体の約 23%に留まったが、D 値で評価すると O₃ のみで不活化した時と比べ 1.53 倍不活化を促進したことになる。この短寿命ラジカルによる促進の反応域は多孔質膜近傍であることを考えると、短寿命ラジカルは限られた処理空間において十分な処理能力が伴っていると判断できる。

ところで、メチレンブルーの分解試験において、水中プラズマ源の上昇気泡中の O₃ による分解能力は、O, OH、並びに H₂O₂、UV 光によるものと同程度であった。一方、芽胞菌の不活化の場合、H₂O₂、UV 光による不活化は見込めないことに加えて、短寿命ラジカルによる不活化効率は水中プラズマによる不活化領域の 25%以下であった。また、被処理水量は、メチレンブルー分解試験時の 1/5 にしているため、上昇する気泡内の O₃ が被処理水から排出するまでの時間はメチレンブルー分解試験時の 5 倍短く、芽胞菌の不活化に関しては上昇気泡中の O₃ が大部分の役割を担っていることになる。

我々は、別途、菌の不活化には耐性期なるものが存在し、ある一定の期間、殺菌剤が菌に接触し続けないと不活化が進行しないことを明らかにしている⁽⁹⁾。本研究提案のプラズマ源は、メチレンブルーの分解試験で明らかにしたように、短寿命ラジカルが有機物の分解を促進する。また、原料ガスを Ar とした時は、気液界面の放電により生成された OH が不活化を主に担うことを明らかにしている⁽⁸⁾。しかし、耐性期を有する菌の不活化を行う場合は、酸化力が高くても短寿命である活性種は、耐性期を多少短くするに留まり、不活

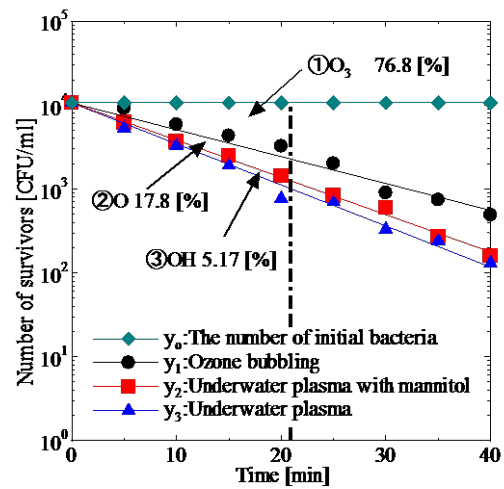


Fig. 8. The number of survivors for each inactivation.

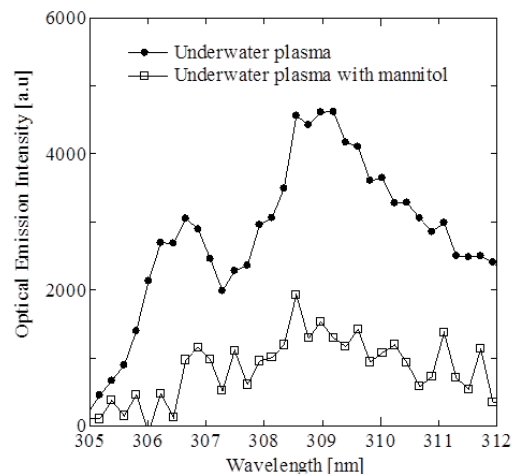


Fig. 9. Optical emission intensity around 310 nm due to OH.

化に大きく貢献できない。従って、対象とする菌と O_3 を含む気泡との接触時間を長くすることが重要であることが明らかとなった。

Table 1. Approximate expression of the number of the residual bacteria for each sterilization method.

Sterilization method	Approximation
The number of initial bacteria	$y_0 = 10^4$
O_3 bubbling	$y_1 = e^{-0.074t+9.27}$
Underwater plasma with mannitol	$y_2 = e^{-0.102t+9.27}$
(Underwater plasma with mannitol)	$y_2 = e^{-0.098t+9.27}$
Underwater water plasma	$y_3 = e^{-0.113t+9.27}$

4. まとめ

多孔質膜利用の水中プラズマ源を用いて細菌類である芽胞菌の不活化試験を行い、複数の反応域における不活化効率を比較及び評価した。その結果、メチレンブルーのような有機物の分解試験においては、 O_3 を含む上昇気泡による分解能力が、誘電体兼気泡生成素子として用いた多孔質膜の気液界面近傍で生成される O , OH , 並びに H_2O_2 , UV 光によるものと同程度であった。しかし、耐性期を有するような芽胞菌の不活化においては、短寿命である活性種は耐性期を多少短くするに留まり、不活化に大きく貢献しないことが明らかとなった。すなわち、芽胞菌の不活化に関しては上昇気泡中の O_3 が大部分の役割を担っていることを明らかにした。

上記の知見を基に、被処理水に生物界面活性剤を添加し、水中での気泡径を小さく且つ気泡の上昇速度を遅くして O_3 を含む上昇気泡による分解能力を有効活用できるようにした状態での芽胞菌の不活化を試みている。

参考文献

- (1) F. Fukawa, K. Rokkaku, S. Suzuki, Y. Yazawa, H. Itoh: "Decrease of Absorbance in Humate by Pulsed Discharge in Bubbles", IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, Vol.132, No.8, pp.667-668 (2012)
布川史章・六角虎太郎・鈴木 進・矢沢勇樹・伊藤晴雄:「気泡内パルス放電によるフミン酸塩の吸光度の減少」, 電学論 A, Vol.132, No.8, pp.667-668 (2012)
- (2) T. Miichi, T. Fujimoto, T. Takeda: "Decomposition of Persistent Organic Compounds in Water using Pulsed Discharge on Water", IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, Vol.131, No. 10, pp.853-859 (2011)
見市 知昭・藤本 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.835-859 (2011)
- (3) Y. Miyazaki, K. Satoh, H. Itoh: "Pulsed-discharge Purification of Water Containing Non-degradable Hazardous Substances", IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, Vol. 128, No. 4, pp.172-178 (2008)
宮崎 泰至・佐藤 孝紀・伊藤 秀範:「パルス放電による水中の難分解性化学物質分解」, 電学論 A, 128号, 4号, pp.172-178(2008)
- (4) T. Ishiguro, K. Yasuoka: "Advanced Oxidation Process by a Combined Ozone/Plasma System using Plasma in Bubbles", IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, Vol. 135, No. 3, pp. 175-181 (2015)
石黒 崇裕・安岡 康一:「気泡内プラズマ/オゾン併用方式の促進酸化処理」, 電学論 A, 135 巻, 3 号, pp.175-181(2015)
- (5) T. Sakoda, Y. Matsuda, and S. Baba: "Development of Novel Ozonizer Using Micro-Barrier Discharges Formed in Water", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.47, No.10, pp.8030-8032 (2008)
- (6) T. Sakoda, Y. Matsuda, and S. Baba: "Ozone Generation Using Micro Barrier Discharge in Water", *J. Plasma Fusion Res.*, Series, Vol.8, pp.623-626(2009)
- (7) E. Shiomitsu, T. Sakoda: "Characteristics of an Underwater Plasma Source with a Porous Glass Membrane", IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, Vol.134, No.5, pp.321-326 (2013)
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」, 電学論 A, Vol.134, No.5, pp.321-326 (2013)
- (8) T. Hamada, T. Mine, T. Sakoda: "Examination of B. Subtilis Spore Sterilization by an Underwater - Ar - Plasma", IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, Vol. 136, No. 1, pp.64-65 (2015)
濱田 俊之, 峰 大樹, 迫田 達也:「多孔質膜利用の水中アルゴンプラズマによる芽胞菌殺菌機構の考察」, 電学論 A, Vol.136 No.1 pp.64-65
- (9) Tominaga, T. Tanaka, T. Sakoda, N. Mizoguchi, Y. Kushima: "Study on Ozone Concentration and Process Time Required for Sterilization of Conidiospore of Colletotrichum sp.", IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials, Vol.136 No.11 pp.726-727
富永 大, 田中 聡之, 迫田 達也, 溝口 則和, 櫛間 義幸:「マンゴー炭疽病菌の分生胞子の殺菌に必要なオゾン濃度 および処理時間に関する研究」, 電学論 A, Vol.136 No.11 pp.726-727
- (10) 中室克彦: 環境分野におけるオゾン利用の実際, pp.62-71, 日本医療環境オゾン研究会 (2007)
- (11) 宗宮 功・日本オゾン協会: オゾンハンドブック, pp.10-12, pp57-58 (2004)
- (12) 室克彦・日本医療環境オゾン研究会: 環境分野におけるオゾン利用の実際, pp.79-124 (1994)
- (13) 桑畑 秀二・熊澤 栄作・大山 龍一郎・伊藤 淳:「大気圧アルゴン・プラズマジェットを用いた大腸菌の殺菌」, 表面科学, Vol.31, No.12, pp667-672(2010)