



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102625730 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 12

(21) 申请号 201080038961. 1

C02F 1/50 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 08. 31

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2009-203992 2009. 09. 03 JP

WO 0246103 A1, 2002. 06. 13, 全文.

CN 201000441 Y, 2008. 01. 02, 全文.

WO 2009041049 A1, 2009. 04. 02, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 03. 01

倪盈. 低温等离子体杀菌的实验研究. 《中国优秀硕士学位论文全文数据库》. 2009, 第 24 页.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/005355 2010. 08. 31

审查员 周柯

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/027542 JA 2011. 03. 10

(73) 专利权人 国立大学法人大阪大学

地址 日本大阪府

(72) 发明人 北野胜久

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰 褚瑶杨

(51) Int. Cl.

B01J 19/08 (2006. 01)

A61L 2/18 (2006. 01)

B01J 4/00 (2006. 01)

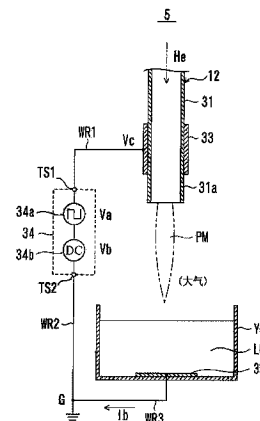
权利要求书2页 说明书16页 附图16页

(54) 发明名称

向液体供给离子的方法和装置以及杀菌方法和装置

(57) 摘要

本发明的目的在于, 有效地向液体供给由等离子体等生成的离子或自由基, 以及将存在于液体之中或表面的微生物杀死, 其中, 利用等离子体发生装置在气相中产生等离子体, 由等离子体在气相中生成离子或自由基, 利用施加于所生成的离子或自由基的电场使该离子或自由基向液体电泳, 并扩散于液体中。为了有效地进行杀菌, 将液体的 pH 调整为 4.8 以下。



1. 一种向液体供给离子的方法,其是将离子供给于液体的方法,该方法的特征在于:将等离子体发生装置按照由其产生的等离子体不与所述液体接触的方式来进行配置,利用所述等离子体发生装置在气相中产生所述等离子体,并且使所产生的所述等离子体不接触所述液体,

利用所述等离子体在气相中生成离子,

利用由施加于所述等离子体发生装置和所述液体之间的直流偏置电压导致的电场使所述离子向所述液体电泳,

使通过所述电泳到达所述液体表面的所述离子在所述液体中扩散,利用所述离子的寿命之差向所述液体供给必要的所述离子。

2. 如权利要求 1 所述的向液体供给离子的方法,其中,按照必要的所述离子在气相中的移动时间赶得上其寿命的方式来决定电场强度。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的向液体供给离子的方法,其中,所述等离子体发生装置具备气体供给管、设置于所述气体供给管的出口附近的高电位电极和向所述高电位电极施加预定频率的交流电压的电源装置,所述电源装置的一个输出端与所述高电位电极连接,另一个输出端连接于与所述液体接触的电极和地线,利用所述电源装置,将所述直流偏置电压实质性地施加于所述高电位电极与所述液体之间,并调整所述直流偏置电压的电压值来控制所述离子的流动。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的向液体供给离子的方法,其中,对应欲使其向所述液体进行电泳的所述离子的极性来选择所述直流偏置电压的极性。

5. 如权利要求 3 所述的向液体供给离子的方法,其中,对应欲使其向所述液体进行电泳的所述离子的极性来选择所述直流偏置电压的极性。

6. 一种向液体供给离子的装置,其是将离子供给于液体的装置,该装置的特征在于,其具有等离子体发生装置和电源装置,所述等离子体发生装置在气相中产生等离子体,并按照所产生的等离子体不与所述液体接触的方式来配置,所述电源装置通过将直流偏置电压施加于所述等离子体发生装置与所述液体之间来向所述等离子体与所述液体之间施加电场,以使利用所述等离子体在气相中生成的离子向所述液体电泳,

所述离子的流动由所述直流偏置电压控制,利用所述离子的寿命之差向所述液体供给必要的所述离子。

7. 如权利要求 6 所述的向液体供给离子的装置,其中,所述等离子体发生装置具有气体供给管和设置在所述气体供给管的出口附近的高电位电极,

所述电源装置将预定频率的交流电压和所述直流偏置电压施加于所述高电位电极与所述液体之间,该电源装置的一个输出端与所述高电位电极连接,另一个输出端连接于与所述液体接触的电极和地线。

8. 如权利要求 7 所述的向液体供给离子的装置,其中,所述电源装置以预定频率在所述高电位电极与所述液体之间施加在 0 伏特与预定伏特之间反复的矩形波的电压。

9. 一种杀菌方法,其是将存在于液体之中或表面的微生物杀死的方法,该方法的特征在于,将等离子体发生装置按照由其产生的等离子体不与所述液体接触的方式来进行配置,

利用所述等离子体发生装置在气相中产生所述等离子体,并且使所产生的所述等离子

体不接触所述液体，

利用所述等离子体在气相中生成超氧化物阴离子自由基，

按所述等离子体发生装置为负的方式在所述等离子体发生装置和所述液体之间施加直流偏置电压，利用由该直流偏置电压导致的电场使所述超氧化物阴离子自由基向所述液体电泳，

使通过所述电泳到达所述液体表面的所述超氧化物阴离子自由基在所述液体中扩散。

10. 如权利要求 9 所述的杀菌方法，其中，对所述液体进行调整使其 pH 为 4.8 以下。

11. 一种杀菌装置，其是将存在于液体之中或表面的微生物杀死的装置，该装置的特征在于，其具有等离子体发生装置和电源装置，所述等离子体发生装置在气相中产生等离子体，并按照所产生的等离子体不与所述液体接触的方式来配置，所述电源装置按所述等离子体发生装置为负的方式将直流偏置电压施加于所述等离子体发生装置与所述液体之间，从而向所述等离子体与所述液体之间施加电场，以使利用所述等离子体在气相中生成的超氧化物阴离子自由基向所述液体电泳，

所述超氧化物阴离子自由基的流动由所述直流偏置电压的电压值控制，并且所述超氧化物阴离子自由基在气相中的移动时间赶得上其寿命。

12. 如权利要求 11 所述的杀菌装置，其中，所述杀菌装置具有将所述液体的 pH 调整为 4.8 以下的 pH 调整装置。

13. 如权利要求 11 或 12 所述的杀菌装置，其中，所述等离子体发生装置具有气体供给管和设置在所述气体供给管的出口附近的高电位电极，

所述电源装置对所述高电位电极施加预定频率的交流电压和所述直流偏置电压，所述电源装置的一个输出端与所述高电位电极连接，另一个输出端连接于与所述液体接触的电极和地线。

向液体供给离子的方法和装置以及杀菌方法和装置

背景技术

[0001] 本发明涉及使用等离子体等向液体供给离子的方法和装置、以及杀菌方法和装置。

[0002] 以往,针对细菌 (bacteria) 或病毒 (virus) 等各种微生物 (microorganism) 的杀菌或灭菌的方法大致可分为两种,即使用热或压力等物理手段(机械手段)和使用药剂的化学手段。作为物理手段有高压蒸汽灭菌法(高压釜法)、伽马射线灭菌法或电子束灭菌法等。作为化学手段有环氧乙烷气体(EOG)灭菌法或减压过氧化氢等离子体灭菌法等。

[0003] 物理手段主要用于医疗用器具的灭菌,但大多数情况下,灭菌的对象物暴露在极端的物理条件下,因此能够进行灭菌的对象物受到限制。例如,不耐热的塑料产品等无法使用高压釜,容易因紫外线等而劣化的素材或精密机器等使用伽马射线来进行灭菌是不理想的。另外,除高压釜以外的几乎所有情况下,大多需要大型的装置,设置场所受到制约。

[0004] 化学手段的情况下,所使用的化学药剂有可能对人体等产生不良影响,因此需要用于使残留药剂确实地无害化的工序,结果导致消耗成本与时间。特别是EOG的情况下,其具有急性毒性和诱变性,因此正在进行类似于限制其使用的指导。最重要的是,使用药剂的情况下,很难进行液体中的灭菌,即使实现了在液体中进行灭菌,也会使高浓度的药剂残留在液体中。很难将溶入液体的杀菌剂完全地无害化,实际上这是现有技术是不可能实现的。

[0005] 另一方面,近年来,正在进行使用等离子体的杀菌方法的研究。等离子体是指除固体、液体、气体之外的物质的表现形态。若原子达到1万度左右以上的高温,则形成由离子和电子构成的等离子体的状态,化学的活性变高。等离子体可以用于半导体产业的加工(processing)或用作以荧光灯为代表的光源。

[0006] 作为使用了等离子体的杀菌方法,有上述的过氧化氢等离子体灭菌法(HLPS法)。HLPS法中,将腔室的压力减压至例如0.3Torr,注入过氧化氢并使其扩散,进行空气中的高频放电(10eV、13.56MHz、400W)。然后,将洁净空气送入腔室内,恢复至大气压。HLPS法中,利用由过氧化氢的氧化作用与等离子体放电而产生的活性基(自由基、OH·)等来进行杀菌(非专利文献1)。

[0007] 另外,在专利文献1中,公开了使用过氧化氢作为杀菌用的药品,将其与等离子体组合的杀菌方法。

[0008] 另外,提出了在将气体排出而形成真空环境的容器内,点燃等离子体,从而对干燥的对象物进行灭菌的方案(非专利文献2)。非专利文献2中,公开了对装在气体可以通过但微生物不能透过的无纺布中的刀、外科用手术刀、管等医疗器具进行灭菌。

[0009] 现状是,在以往的将过氧化氢与等离子体组合的杀菌方法中,使用原本作为强力的杀菌剂的过氧化氢来进行杀菌,然后为了将过氧化氢分解使其无害化而使用等离子体。

[0010] 另外,在低压的真空环境下使用等离子体时,存在着以下难点:需要压力容器,仅可以在这种压力容器的内部实行杀菌,因此该实行时的制约多。

[0011] 近年来,被称作大气压等离子体的等离子体受到注目。以往的等离子体大多在低压下生成,很难在一般的环境下使用。在如大气压这种高的压力下生成等离子体时,通常等

离子体化的颗粒因与中性气体颗粒的频繁冲突而接近于热平衡状态,因此气体温度成分容易变高,往往形成为以在电弧焊接所使用的电弧等离子体为代表的热等离子体。另一方面,非平衡等离子体受到注目,其是通过实施不形成为这种热缓和状态的办法制作出非平衡的状态而得到的,尽管中性气体温度低,所述非平衡等离子体也具有充分高的电子温度,因此为化学活性。对于非平衡等离子体来说,中性气体温度几乎为室温左右,与电子温度相比非常低,因此有时也被称作低温等离子体。

[0012] 另外,关于等离子体的利用,提出了向由导体构成的被加工物照射等离子体,从而进行加工的方案(专利文献2)。根据专利文献2,通过在被加工物与放电电极之间施加偏置电压,可以进一步有效地将产生的等离子体抽出并放大,将等离子体效果良好地照射于被加工物,从而进行加工。

[0013] 如上所述,以往使用等离子体的杀菌并未达到实用化的领域。如果可以将等离子体中的上述非平衡等离子体利用于杀菌,则会大幅减少实行杀菌方面的制约,因此实用价值变得极高。

[0014] 另外,如果可以向液体中有效地供给利用等离子体生成的离子或自由基,则可以将其用于对存在于液体中的微生物进行杀菌等的实用化。

[0015] 需要说明的是,在专利文献2的加工方法中,可以使用直流或交流等作为施加于被加工物与放电电极之间的偏置电压。据认为,专利文献2中,利用该偏置电压,在等离子体与被加工物之间也引起放电,使等离子体直接命中于被加工物,由此提高了加工效率。

[0016] 非专利文献1:玉泽かほる著“等离子体灭菌的特征与问题点和新的等离子体灭菌的将来展望”(プラズマ滅菌の特徴と問題点および新しいプラズマ滅菌の将来展望) Bokin Bobai Vol. 32 No. 1 pp13 ~ 30

[0017] 非专利文献2:永津雅章“等离子体灭菌”(プラズマ滅菌) J. Plasma Fusion Res. Vol. 83, No. 7

[0018] (2007)601-606

[0019] 专利文献1:日本特开2004-290612

[0020] 专利文献2:日本特开2008-10373

[0021] 发明内容

[0022] 本发明的目的在于,向液体有效地供给由等离子体等生成的离子或自由基,以及有效地将存在于液体之中或表面的微生物杀死。

[0023] 本发明的实施方式的方法中,利用等离子体发生装置在气相中产生等离子体,利用所述等离子体在气相中生成离子,通过施加于生成的离子电场使所述离子向所述液体电泳。

[0024] 于是,对于所述等离子体发生装置,按照由其产生的等离子体不与所述液体接触的方式来进行配置,并使产生的等离子体不与所述液体接触。使通过电泳到达所述液体的表面的所述离子在所述液体中扩散,并利用所述离子的寿命之差向所述液体供给必要的所述离子。

[0025] 本发明的实施方式的杀菌装置是将存在于液体之中或表面的微生物杀死的装置,其具有用于将气体供给于气相中的气体供给管、设置在所述气体供给管的出口附近的高电位电极、将含有预定频率的交流电压成分和使所述高电位电极为负的直流偏置电压成分的

电压施加于所述高电位电极与所述液体之间的电源装置。

[0026] 根据本发明,可以有效地向液体供给由等离子体等生成的离子或自由基。由此,可以有效地将存在于液体之中或表面的微生物杀死。

[0027] 附图说明

[0028] 图 1 是表示本发明的第 1 实施方式的杀菌装置的构成的图。

[0029] 图 2 是表示在液体附近生成等离子体和自由基的情况的图。

[0030] 图 3 是表示施加于高电位电极的电压的波形的示例的图。

[0031] 图 4 是表示施加于高电位电极的电压的波形的其它示例的图。

[0032] 图 5 是表示利用由直流偏置电压产生的电场来控制离子的流动的图。

[0033] 图 6 是表示对液体的 pH 进行调整的方法的示例的图。

[0034] 图 7 是表示利用杀菌装置来杀菌的步骤的示例的流程图。

[0035] 图 8 是表示本发明的第 2 实施方式的杀菌装置的构成的图。

[0036] 图 9 是表示本发明的第 3 实施方式的杀菌装置的构成的图。

[0037] 图 10 是表示本发明的第 4 实施方式的杀菌装置的构成的图。

[0038] 图 11 是表示本发明的第 5 实施方式的杀菌装置的构成的图。

[0039] 图 12 是表示设置了 pH 调整管路的等离子体发生装置的示例的图。

[0040] 图 13 是表示本发明的第 6 实施方式的杀菌装置的构成的图。

[0041] 图 14 是表示本发明的第 7 实施方式的杀菌装置的构成的图。

[0042] 图 15 是表示本发明的第 8 实施方式的杀菌装置的构成的图。

[0043] 图 16 是表示设置了接地电极的等离子体发生装置的示例的图。

[0044] 图 17 是表示按照等离子体与液体接触的方式来配置等离子体发生装置的示例的图。

[0045] 图 18 是表示液体的 pH 与杀菌力的关系的参考图。

[0046] 图 19 是表示液体的 pH 与杀菌力的关系的参考图。

[0047] 图 20 是表示液体的 pH 与杀菌力的关系的参考图。

[0048] 图 21 是表示液体的 pH 与杀菌力的关系的参考图。

具体实施方式

[0049] 本发明的方法可以采取如下各种方式。

[0050] 即,利用等离子体发生装置在气相中产生等离子体,由等离子体在气相中生成离子,通过施加于生成的离子电场使离子向液体电泳。

[0051] 需要说明的是,作为想要进行电泳的气相中的离子(大气离子),可以为正离子或负离子的任一种,但对于正离子的情况与负离子的情况,它们的电场的方向相反。

[0052] 对于等离子体发生装置,按照由其产生的等离子体不与液体接触的方式来进行配置。

[0053] 等离子体发生装置具备例如用于将气体供给于气相中的气体供给管、设置在气体供给管的出口附近的高电位电极、向高电位电极施加预定频率的交流电压的电源装置。电源装置中,例如一个输出端与高电位电极连接,另一个输出端连接于与液体相接触的电极和地线。利用电源装置,将直流偏置电压实质性地施加于高电位电极与液体之间,由此向离

子施加电场。

[0054] 另外,为了将存在于液体之中或表面的微生物杀死,利用等离子体发生装置在气相中产生等离子体,利用等离子体在气相中生成自由基、例如超氧阴离子自由基($O_2^- \cdot$),利用施加于所生成的自由基的电场使自由基向液体电泳,并使自由基在液体中扩散。自由基为具有不成对电子的离子。为了提高杀菌效果,对所述液体进行调整使其 pH 为 4.8 以下。

[0055] 需要说明的是,“灭菌”是指使细菌、菌类(fungi)或病毒等微生物完全死灭或灭活,一般来说要求比“杀菌”更严格的条件。具体来说,杀菌是指将微生物的数量降低至初期浓度的 $1/10^3$ 以下的情况,而灭菌的情况是指将微生物的生存概率调整为 1.0×10^{-6} 以下。换言之,杀菌的情况是将微生物暂时减少至无害的等级,但因之后的条件微生物会再次增加。另一方面,灭菌的情况使微生物完全死灭,因此如高压处理食品(レトルト食品)或罐头,只要不开封则微生物永久不会增殖。需要说明的是,在本说明书中,将使微生物的数量的浓度下降称作“杀菌”。

[0056] 以下,对于杀菌装置,说明各种实施方式。

[0057] [第 1 实施方式]

[0058] 在图 1 中,杀菌装置 5 具备等离子体发生装置 12、电源装置 34、容器 YK 和电极 35 等。

[0059] 等离子体发生装置 12 由气体供给管 31、设置在气体供给管 31 的喷出口 31a 附近的高电位电极 33 和电源装置 34 的一部分构成。

[0060] 气体供给管 31 由如石英管或塑料导管这样的绝缘材料构成,在其后端部连接有气体导管。例如,氦(He)气由未图示的介质气体源经气体导管而供给。通过气体供给管 31 的内腔的氦气由喷出口 31a 向气相中喷出,并构成有用于形成介质气体的气流的气流产生部。作为气体供给管 31,例如可以使用内径为 $50 \mu m \sim 50mm$ 的管。

[0061] 在气体供给管 31 的喷出口 31a 侧的端部的外周上,以同轴状设置有等离子体发生用的单一的高电位电极 33。高电位电极 33 与电源装置 34 的一个输出端 TS1 连接,并且为了产生等离子体而被施加预定频率的交流电压。

[0062] 即,电源装置 34 的一个输出端 TS1 由电线 WR1 与高电位电极相连接,另一个输出端 TS2 由电线 WR2 与地线 G 相连接。由此,可以在高电位电极 33 与装入在容器 YK 的液体 LQ 之间,施加含有预定频率的交流电压成分 Va 与直流偏置电压成分 Vb 的电压 Vc。图中所示的示例中,在电源装置 34 中,设置有产生预定频率的交流电压成分 Va 的交流电源 34a 和产生直流偏置电压成分 Vb 的直流电源 34ba。

[0063] 可以使交流电压成分 Va 为矩形波、三角波、正弦波、脉冲波等各种波形的交流电压。交流电压成分 Va 的电压的波峰值例如为 $1 \sim 10kV$ 左右,频率例如为数十 \sim 数十 kHz 左右。直流偏置电压成分 Vb 可以为正或负的任一种,电压值例如为 $1 \sim 10kV$ 。另外,作为直流偏置电压成分 Vb,可以对其电压值进行调整,另外电压值也可以经时变化。

[0064] 因此,对于电源装置 34 输出的电压 Vc,通过将其电压值设定为例如 $10kV$,将频率设定为例如 $10kHz$ 左右,可以生成由喷出口 31a 细细延长的非平衡的等离子体射流。如此,在气相中,图 1 的示例的情况下,在大气中产生等离子体 PM。如此产生的等离子体 PM 为非平衡等离子体(低温等离子体),另外有时被称呼为 LF(Low Frequency)等离子体。

[0065] 容器 YK 收纳作为供给离子的对象的液体 LQ。

[0066] 即,例如,如图 6(A) 所示,将作为杀菌对象的液体 LQ 装入容器 YK,由此来进行准备。作为液体 LQ,可以使用例如水、水溶液、生理食盐水、体液、其它各种液体。在液体 LQ 中,有时含有例如细菌 (bacteria)、菌类或病毒等微生物(需要说明的是,有时这些微生物仅称作“菌”);和朊病毒或脂多糖等病原性生物体高分子等。此时,通过供给预定的离子来进行它们的杀菌。

[0067] 为了提高杀菌效果,对所述液体 LQ 进行调整使其 pH 为 4.8 以下。优选将 pH 调整为 4.5 以下,进一步优选将 pH 调整为 3.5 以下。为了减少对动物或人等生物体的影响,以及使液体 LQ 的后处理容易,优选将 pH 调整为 1 以上。更优选调整为 2 以上。

[0068] 为了这样调整 pH,例如有下述方法:将如柠檬酸 ($C_6H_8O_7$) 或磷酸盐(例如 KH_2PO_4 等)这种酸或显酸性的盐从投入容器 TY 投入至液体 LQ 中,或将二氧化碳气体 (CO_2) 吹入至液体 LQ 中,等。如此调整 pH 使其为酸性,则如图 6(B) 所示,会形成成为液体 LQ 中的质子(氢离子) H^+ 增加的状态。

[0069] 需要说明的是,pH 调整装置 11 由利用投入容器 TY 投入酸或盐的投入装置或将二氧化碳气体吹入至液体 LQ 中的吹入装置等构成。

[0070] 电极 35 是由铜或铝等金属构成的板状的电极,配置于容器 YK 内的底部。电极 35 与电线 WR3 连接,电线 WR3 贯通容器 YK 的底部并在外部被抽出从而与地线 G 连接,并且经电线 WR2 与上述的电源装置 34 的输出端 TS2 连接。

[0071] 需要说明的是,为了有效地施加电场 DK,期望将电极 35 配置于容器 YK 的底部,但也可以配置于容器 YK 的侧面。如此,期望将电极 35 按照浸没于液体 LQ 中的方式来进行配置,最好不露出于液体 LQ 的表面。对于与电极 35 连接的电线 WR3,最好也不露出于液体 LQ 的表面。

[0072] 如图 2 所示,将等离子体发生装置 12 按照所产生的等离子体 PM 不与液体 LQ 接触的方式来进行配置。利用所产生的等离子体 PM 在气相中生成各种离子或自由基。并且,图 2 所示的示例中,对高电位电极 33 施加相对于地线 G 为负的直流偏置电压成分 V_b 。由此,生成从液体 LQ 向高电位电极 33 的电场 DK。

[0073] 此时,可以由气氛气体供给用于生成活性种的气体。即,作为气相中的气体成分,一般为空气(大气),但为了进行活性种的控制,优选能够对等离子体 PM 的周围的气氛气体进行控制。例如,能够以任意的比例将氮 (N_2) 与氧 (O_2) 混合来作为气相中的气体成分。另外,为了控制或抑制活性种的生成,也可以在等离子体 PM 的周围,利用氩 (Ar) 等惰性气体、或将用于制作氮或氧等的活性种的气体与氩混合而得到的气体,使等离子体 PM 免受空气的影响。这种情况下,可以在用于屏蔽的气体中、或者在这种气体与用于等离子体生成的气体混合而成的气相中,使离子种电泳。

[0074] 因此,例如由等离子体 PM 生成的超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$) 带有负电荷,所以在电场 DK 的作用下从气相中向液体 LQ 移动,与液体 LQ 的液面接触,并在液体中扩散。

[0075] 如此,能够在 pH 调整为 4.8 以下的液体 LQ 的附近产生等离子体 PM,由此在气相中生成超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$),利用电场 DK 将超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$) 供给于液体 LQ 中,从而对液体 LQ 的表面或液体 LQ 之中进行杀菌。

[0076] 据认为,本实施方式的杀菌原理如下所示。

[0077] 利用等离子体 PM 来生成作为自由基一种的超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$)。超氧阴离

子自由基 ($O_2^- \cdot$) 为具有不成对电子的自由基,同时也是离子,因此其在电场 DK 的作用下向液体 LQ 移动,并在液体 LQ 中扩散。扩散于液体 LQ 中的超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$) 与液体中的质子 (H^+) 反应,形成过氧羟自由基 ($HOO \cdot$)。

[0078]



[0079] 以上的化学式的右边与左边处于平衡关系。即,根据浓度而进行从右边至左边或从左边至右边的反应。如此形成的过氧羟自由基 ($HOO \cdot$) 具有强力的杀菌效果,由此可以杀死液体 LQ 中的微生物。

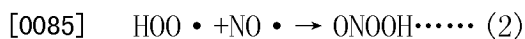
[0080] 另外,表示该平衡反应的平衡常数的值(酸解离常数) pKa 为“4.8”。这意味着, pH 为 4.8 时,存在相同浓度的超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$) 与过氧羟自由基 ($HOO \cdot$)。另外, pH 高于 4.8 的状态下,过氧羟自由基 ($HOO \cdot$) 明显减少;相反地, pH 低于 4.8,则过氧羟自由基 ($HOO \cdot$) 显示出了急剧地增加。

[0081] 基于这种原理,将液体 LQ 的 pH 调整为 4.8 以下,利用等离子体 PM 生成过氧羟自由基 ($HOO \cdot$),由此将液体 LQ 中的微生物杀死。通过将液体 LQ 的 pH 调整为 4.8 以下、优选调整为 4.5 以下,可以得到强烈的杀菌力。

[0082] 即,作为具有氧化能力的活性种,已知有羟基自由基 ($OH \cdot$)、过氧羟自由基 ($HOO \cdot$)、超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$) 等。利用等离子体来生成这种活性种,使其渗透于液体中,从而进行杀菌。此时,通过将液体的 pH 调整为 4.8 以下的偏酸性,可以急剧地提高杀菌力。

[0083] 对于过氧化物来说,其寿命较长但氧化能力弱,与液体中的质子 (H^+) 处于 (1) 式所示的平衡关系。质子 (H^+) 多的酸性环境下,容易形成氧化能力强的过氧羟自由基 ($HOO \cdot$),特别是在对应于 pKa 的 pH 为 4.8 以下的情况下,过氧羟自由基 ($HOO \cdot$) 的存在比变得极高。

[0084] 进一步,空气中含有氮与氧因等离子体而化合,形成作为氧与氮的自由基的一氧化氮 ($NO \cdot$) 或二氧化氮 ($NO_2 \cdot$) 等氮氧化物。一氧化氮 ($NO \cdot$) 与过氧羟自由基 ($HOO \cdot$) 结合,形成杀菌力高的过氧亚硝基 ($ONOOH$),从而杀菌力进一步提高。据认为,由这种氧或氮构成的各种各样的活性种带来协同效果,由此显示出高杀菌力。



[0086] 即,据认为,利用由 pH 为 4.8 以下的液体 LQ 与等离子体 PM 生成的过氧羟自由基 ($HOO \cdot$) 得到杀菌力,进一步因氮的存在而生成过氧亚硝基 ($ONOOH$),由此可以得到更高的杀菌力。

[0087] 构成微生物等的生物物质因液体中的自由基而变质,由此抑制更多的增殖、或得以进行杀菌,但本手段也能够适用于将不含有微生物的病原性病毒或朊病毒等蛋白质灭活,以及以化学手法来修饰蛋白质等生物高分子。

[0088] 虽然通过使用药品的化学手段也能够液体中生成自由基,但通过使用主要以稀有气体作为燃料的等离子体,可以在干净的环境下,以化学手法高效率地产生大量的自由基。另外,若将 pH 调整为 3.5 以下,则会使有效的杀菌效果更加确实。若将 pH 调整为 2 以上,则不会产生由为了调整 pH 所使用的药剂所引起的问题,能够适用于动物或人等生物体,并能够应用至齿科治疗、食品、医疗器具等。

[0089] 需要说明的是,可以在液体 LQ 的上方附近,与液面平行地产生等离子体 PM。为了增强电场 DK、或得到预定强度的电场 DK,高电位电极 33 与液体 LQ 之间的距离越近越优选。

[0090] 图 3 表示出了电源装置 34 输出的电压 V_c 的波形的示例。

[0091] 在图 3 中,交流电压成分 V_a 为在正侧与负侧具有相同的波峰值的矩形波。即,交流电压成分 V_a 的波峰值为 $\pm V_a$ 。直流偏置电压成分 V_b 是与交流电压成分 V_a 的波峰值相同大小的负的电压。直流偏置电压成分 V_b 为 $-V_b (= -V_a)$ 。电压 V_c 是由交流电压成分 V_a 与直流偏置电压成分 V_b 合成而得到的,并且是在负侧从 0 伏特至 $-(V_a+V_b)$ 伏特之间周期性反复的矩形波。举出一个具体例,电压 V_c 的波峰值例如为 -20kV ,频率例如为 10kHz 。此时,周期为 $100\ \mu\text{sec}$ 。

[0092] 需要说明的是,由图 3 的波形可知,产生交流电压成分 V_a 的交流电源 34a 与产生直流偏置电压成分 V_b 的直流电源 34ba 可以相互独立地设置,或者也能够以将它们一体化,从而生成并输出含有直流偏置电压成分 V_b 的电压 V_c 的方式来设置。

[0093] 例如,在交流电源 34a 的输出部使用变压器 (Transformer) 的情况下,可以向该变压器的二次侧串联地施加直流电源 34ba 输出的直流偏置电压。

[0094] 另外,例如在交流电压成分 V_a 为 $\pm 5\text{kV}$ 的矩形波的情况下,若使直流偏置电压成分 V_b 为 -5kV ,则电压 V_c 为在 0V 与 -10kV 之间反复的矩形波。该电压 V_c 为单极性的矩形波,因此例如通过以预定的周期来开闭 (switching) -10kV 的电压,可以简单地生成这种电压 V_c 。

[0095] 图 4 表示出了施加于高电位电极 33 的电压 V_c 的波形的其它示例。需要说明的是,在图 4 中,表示出了直流偏置电压成分 V_b 为正的情况下的电压 V_c 的波形,但对于直流偏置电压成分 V_b 为负的情况下,也可以使用同样的波形。即,该情况下,通过将图 4 所示的电压 V_c 的极性反转,可以使直流偏置电压成分 V_b 为负。

[0096] 图 4(A) ~ (D) 中,分别表示出周期性反复的矩形波、周期性反复的脉冲波、正弦波的半波分和正弦波的全波分作为电压 V_c 的示例。可以使用这些波形以外的波形,另外,也可以使用两种以上的波形组合而成的波形、波峰值不同的波形组合而成的波形等各种波形。

[0097] 图 5 表示出了利用直流偏置电压成分 V_b 来控制离子的流动的状况。

[0098] 即,在图 5 中,横轴表示直流偏置电压成分 V_b 的大小,纵轴表示从液体 LQ 流通至地线 G 的电流 I_b 。电流 I_b 是通过在电线 WR3 的途中插入电流计来测定的。根据图 5,直流偏置电压成分 V_b 的绝对值越大,电流 I_b 越大。

[0099] 此处,等离子体 PM 不与液体 LQ 接触、即在它们之间夹着大气,因此认为电流 I_b 表示穿过液体 LQ 而移动的大气离子的量。即,图 5 表示大气离子的流动因直流偏置电压成分 V_b 而受到控制。需要说明的是,等离子体 PM 与液体 LQ 接触的情况下,在液体 LQ 中流动着由电子产生的等离子体电流,因此很难直接对大气离子的移动量进行测定。

[0100] 在使用了上述实施方式的杀菌装置 5 的杀菌方法中,如图 7 所示,准备 pH 调整为 4.8 以下的液体 LQ (#11),利用等离子体发生装置 12 在液体 LQ 的附近的气相中生成等离子体 PM (#12)。利用所生成的等离子体 PM 在气相中生成离子、例如超氧阴离子自由基 ($\text{O}_2^- \cdot$) (#13),通过施加于生成的超氧阴离子自由基 ($\text{O}_2^- \cdot$) 的电场使超氧阴离子自由基 ($\text{O}_2^- \cdot$) 向液体 LQ 电泳 (#14)。到达至液体 LQ 的表面的超氧阴离子自由基 ($\text{O}_2^- \cdot$) 在液体 LQ 中扩散

(#15)。由此,对存在于液体 LQ 的表面或液体 LQ 之中的微生物进行杀菌。

[0101] 利用上述实施方式的杀菌装置 5,通过在高电位电极 33 与液体 LQ 之间施加直流偏置电压成分 Vb,可以有效地向液体 LQ 供给利用等离子体 PM 生成的离子或自由基等。由此,在液体 LQ 的表面或液体 LQ 中,能够促进由离子或自由基等产生的反应或处理等。

[0102] 此外,通过以液体 LQ 为正的方式施加直流偏置电压成分 Vb,可以向液体 LQ 供给大量的作为负离子的超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$),可以有效地将存在于液体 LQ 之中或表面的微生物杀死。

[0103] 图 1 所示的等离子体发生装置 12 为单电极放电,因此容易施加直流偏置电压。即,使用图 1 所示的结构等离子体发生装置 12 的情况下,通过使施加于单一的高电位电极 33 的电压 Vc 仅含有直流偏置电压成分 Vb,可以简单地由等离子体 PM 生成的离子施加电场 DK。即,作为电源装置 34,可以仅产生由交流电压成分 Va 与直流偏置电压成分 Vb 合成得到的电压 Vc,也可以利用单一的电源装置 34 进行等离子体 PM 的产生和电场 DK 的施加。由此,能够将等离子体发生装置 12 或电源装置 34 小型化或简单化。

[0104] 如此,在本实施方式中,通过单纯地施加直流偏置电压,能够向液体中供给大量的离子。例如,与未施加直流偏置电压的情况相比,通过施加直流偏置电压,可以容易地将上述电流 Ib 增大 10 ~ 100 倍左右。另外,向液体 LQ 供给预定量的离子的情况下,通过施加直流偏置电压,可以降低用于产生等离子体 PM 的交流电压的波峰值。

[0105] 需要说明的是,在上述实施方式的杀菌装置 5 中,虽然将液体 LQ 接地于地线 G,但也可以对液体 LQ 施加直流偏置电压。即,可以向高电位电极 33 和液体 LQ 双方分别施加不同电压的直流偏置电压。该情况下,变成基于两个直流偏置电压的差,向大气离子施加电场 DK。期望连接于大地作为向地线 G 的接地,但也可以连接于生物体或建筑物等,或者在远离高电位电极 33 的位置开放。

[0106] 需要说明的是,在等离子体发生装置 12 中,具有与放电开始部分相同的电位的放电前沿 (front) 会随着放电前沿的输送而进展。通过将液体 LQ 接地,能够在作为放电前沿的终点的等离子体的先端与液体 LQ 之间将直流偏置电压重叠,由此来施加电场 DK,使大气离子电泳。

[0107] 需要说明的是,对离子的电泳有贡献的是电场 DK 的强度 (电场强度 = 电压 ÷ 距离)。通过相对于电场强度 E 乘以移动度来决定移动速度。寿命因离子种类 (自由基种类) 而不同,因此按照能够在赶得上寿命的短时间内进行移动的方式来决定电场强度 E。

[0108] 需要说明的是,对于施加于高电位电极 33 与电极 35 之间的直流偏置电压 Vb 来说,向串联存在于其间的气体供给管 31、等离子体 PM、大气和液体 LQ 施加各自分压的电场。此时,认为最大的电压施加于直流电阻最大的大气。

[0109] 在以上的实施方式中,等离子体发生装置 12、电压施加装置 34 和电极 35 的组合对应于向液体供给离子的装置。

[0110] [第 2 实施方式]

[0111] 接着,对第 2 实施方式进行说明。在第 2 实施方式中,对于具有与第 1 实施方式相同的功能的要素标记相同的符号,并将说明省略或简化。以下也是一样的。

[0112] 在图 8 中,杀菌装置 5B 具备等离子体发生装置 12、电源装置 34、容器 YKB 和电极 35B 等。

[0113] 容器 YKB 在底部设置有凸出部 41, 在凸出部 41 的内周面嵌入有栓部件 42。电源装置 34 的一个输出端 TS1 经电线 WR1, 与高电位电极 33 连接。与电源装置 34 的另一个输出端 TS2 相连接的电线 WR2 贯通栓部件 42, 其先端部分的绝缘被覆被剥离并露出在容器 YKB 的内部, 形成为电极 35B。

[0114] 如此, 在没有设置特别的电极板等的情况下, 也能够以电线 WR3 的端部作为电极 35B。

[0115] [第 3 实施方式]

[0116] 在以下所说明的第 3 实施方式中, 对将杀菌方法适用于生物体的示例进行说明。

[0117] 即, 在图 9 中, 杀菌装置 5C 将存在于生物体的表面或其附近的微生物杀死。该杀菌方法是通过将 pH 为 4.8 以下的液体适用于生物体的表面的步骤、和向存在于生物体的表面的液体照射低温等离子体的步骤来实施的。以下, 对利用酸性凝胶贴的动物或人等生物体的伤口的杀菌方法进行说明。

[0118] 对于因烧伤或褥疮(压疮)等表皮明显损伤的伤口来说, 因细菌而导致的感染症总是成为问题。通过向这种伤口照射 LF 等离子体射流, 可以在不使用杀菌剂或抗生物质的情况下进行伤口的杀菌。此时, 通过将酸性液体涂布于生物体, 可以期待有效的杀菌, 并且可以期待并不限于照射等离子体的表层的杀菌作用。此时, 为了防止等离子体对生物体的影响, 可以使用如下手段。

[0119] 如图 9 所示, 将在酸性 (pH3.5 左右) 的液体中膨胀润湿的凝胶状的明胶片 21 贴于生物体 ST 的伤口 KS, 从其上面照射等离子体 PM。

[0120] 此时, 相对于生物体 ST, 在伤口 KS 的附近适用由导电带等构成的电极 35C。利用电源装置 34, 在高电位电极 33 与电极 35C 之间施加含有直流偏置电压成分 V_b 的电压 V_c 。

[0121] 明胶片 21 例如可以通过下述方法来制作: 将明胶溶于 pH2 ~ 4.5 左右的酸性水溶液中, 将其凝固成厚度为 1mm ~ 数 mm 左右的片状, 由此制作上述明胶片。利用明胶片 21, 将 pH 经调整的液体适用于生物体 ST 的表面。对于这种明胶片 21, 可以使用作为医疗用而市售的明胶片。

[0122] 若向明胶片 21 照射等离子体 PM, 则可以供给超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$), 在明胶片 21 内产生 (1) 式的反应, 形成过氧羟自由基 ($HOO \cdot$), 其可以有效地将伤口 KS 的微生物杀死。另外, 通过由直流偏置电压而产生的电场 D, 超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$) 向明胶片 21 电泳。等离子体 PM 的照射例如可以为 1 ~ 数分钟左右, 可以在短时间内对伤口 KS 进行杀菌。

[0123] 需要说明的是, 作为将酸性液体适用于伤口 KS 的方法, 除使用明胶片 21 之外, 还可以用毛刷将 pH2 ~ 4.5 左右的水溶液涂布于伤口 KS, 或者与其一同实施。

[0124] 另外, 可以在事前涂布酸性液体, 但也可以在手术中, 由笔尖等以液体或气体的形式逐渐地照射酸性物质。

[0125] 另外, 将在酸性液体中浸湿的辊片(ロールシート)适用于伤口 KS, 经辊片间接地照射等离子体。通过依次抽出辊片, 可以总是使新的面露出来。

[0126] 需要说明的是, 在该实施方式中, 设置了明胶片 21, 因此可以将等离子体发生装置 12 配置于使等离子体 PM 与明胶片接触的位置。但是, 也可以将等离子体发生装置 12 配置于等离子体 PM 与明胶片不接触的位置。

[0127] [第 4 实施方式]

[0128] 与第 3 实施方式相同,以下所说明的第 4 实施方式是将杀菌方法适用于生物体的示例。

[0129] 即,在图 10 中,杀菌装置 5D 对作为生物体的手臂 ST 的表面的伤口 KS 进行杀菌。在手臂 ST 上,在伤口 KS 附近缠绕着由导电带等构成的电极 35D。利用电源装置 34,在高电位电极 33 与电极 35D 之间施加含有直流偏置电压成分 Vb 的电压 Vc。

[0130] 利用等离子体发生装置 12,在大气中产生等离子体 PM,由此在大气中生成自由基。通过由直流偏置电压成分 Vb 产生的电场 DK,大气中的自由基向伤口 KS 电泳。到达至伤口 KS 的表面的自由基扩散至伤口 KS 的内部,对伤口 KS 的表面和内部进行杀菌。

[0131] 如此,即使等离子体 PM 不与生物体接触,也可以利用直流偏置电压向伤口 KS 有效地供给所需要的离子,能够有效地进行杀菌等。

[0132] 需要说明的是,可以向伤口 KS 涂布适当的消毒液等。

[0133] [第 5 实施方式]

[0134] 第 5 实施方式中,对将牙、牙髓或牙龈等调整为酸性后进行杀菌的方法进行说明。

[0135] 使用 pH 的调整和等离子体 PM 的杀菌方法不仅适用于单纯的皮肤表面的杀菌,在齿科医疗中也能够适用。在牙、牙髓或牙龈等的治疗中,需要进行至灭菌而非杀菌,以往是利用化学药品来进行杀菌或灭菌的,但会出现因不完全的杀菌而导致的术后的感染症的问题。与此相对,通过使用 pH 的调整和等离子体 PM 来进行杀菌,可以期待新的杀菌效果。

[0136] 即,调整牙、牙髓或牙龈的 pH 使其为酸性,向该处照射等离子体。为了使所生成的离子电泳,在等离子体发生装置与牙、牙髓或牙龈之间施加直流偏置电压。为了使牙、牙髓或牙龈等为酸性,例如可以将 pH2 ~ 4.5 左右的酸性水溶液涂布或注入于牙、牙髓、牙龈或其周围。或者,利用酸性的水溶液来进行漱口。

[0137] 通过照射等离子体 PM,在牙、牙髓、牙龈或其周围形成过氧羟自由基 (HOO·),由此来进行杀菌或灭菌。

[0138] 如果需要,利用灭菌水清洗后,将牙、牙髓等堵住,从而完成治疗。

[0139] 接着,对齿科用所使用的杀菌装置 5E 进行说明。

[0140] 在图 11 中,使用等离子体发生装置 12 来进行杀菌的情况下,有可能因等离子体 PM 的生成而生成副产物臭氧或 NO_x 等有毒气体。因此,在人或动物的附近适用本实施方式的杀菌方法的情况下,需要具备排出这些有毒气体的装置。特别是适用于齿科治疗等的情况下,由于是在患者的口腔内进行等离子体处理的,因此需要将进行等离子体处理的部分密闭,使有毒气体不泄露于口腔内。

[0141] 在图 11 中,杀菌装置 5E 具有等离子体发生装置 12、外壳 15、密封部件 16、气氛气体导入管路 17a、气体排出管路 17b 和 pH 调整管路 18。

[0142] 等离子体发生装置 12 在外壳 15 的内部生成等离子体 PM。在患者的口腔等、齿 HA 的附近,适用由导电部件构成的电极 35E。利用电源装置 34,在等离子体发生装置 12 与电极 35E 之间施加含有直流偏置电压成分 Vb 的电压 Vc。

[0143] 生成等离子体 PM 的时机由未图示的控制机构,自动或根据操作者的指令控制。

[0144] 外壳 15 是为了能够将作为对象物的齿 HA 的一部分的表面包围并密闭而在一处具有开口部 15a 的容器状。需要使开口部 15a 的形状对应齿 HA 的形状,但也可以使本体部 15b 的周面为圆筒状、方形桶装、球状等。外壳 15 可以通过使用合成树脂或玻璃等的成型来

制作。

[0145] 密封部件 16 设置于外壳 15 的开口部 15a, 在开口部 15a 与齿 HA 之间进行密封, 由此来维持外壳 15 的气密性。密封部件 16 可以使用有机硅橡胶、其它的合成橡胶、合成树脂等来制作。作为密封部件 16, 也可以使用圆环、其它的密封件或衬垫。也可以将密封部件 16 与外壳 15 成型为一体。

[0146] 气氛气体导入管路 17a 是将含有氮气的气氛气体导入外壳 15 的内部的管路。来自于气氛气体导入管路 17a 的气氛气体的导入量、导入的时机等由未图示的气氛气体控制机构, 自动或根据操作者的指令控制。

[0147] 气体排出管路 17b 是将外壳 15 的内部的气氛气体排出至外部的管路。作为气氛气体导入管路 17a 和气体排出管路 17b, 可以使用采用了合成树脂或合成橡胶等的可挠性的管。

[0148] pH 调整管路 18 是用于供给 pH 调整物质的管路, 以使作为对象物的齿 HA 的至少一部分的 pH 为 4.8 以下。pH 调整管路 18 的先端的开口部面向作为实施手术部位的齿 HA 的表面。作为由 pH 调整管路 18 供给的物质, 可以使用含有酸或盐的液体、二氧化碳气体等气体、其它化学药品等。用于 pH 调整的物质为气体的情况下, 优选预先使用水等将齿 HA 的表面弄湿。由 pH 调整管路 18 供给的物质的供给量、供给的时机等由未图示的气氛气体控制机构, 自动或根据操作者的指令控制。

[0149] 对杀菌装置 5E 的操作和动作进行说明。

[0150] 首先, 在患者张开嘴的状态下, 实施手术的人将杀菌装置 5E 的外壳 15 罩在作为实施手术部位的齿 HA。另外, 安装电极 35E。由 pH 调整管路 18 供给物质, 将齿 HA 的表面的 pH 降低至 4.8 以下。由气氛气体导入管路 17a, 将含有氮气的气氛气体、例如空气供给至外壳 15 内。与此同时, 利用等离子体发生装置 12 生成等离子体 PM。外壳 15 内的气氛气体和由等离子体处理产生的有毒气体等由气体排出管路 17b 向外部排出使其不泄露在口腔内。

[0151] 由等离子体产生的自由基因电泳而移动至齿 HA 的表面并与其接触, 如上所述, 生成过氧羟自由基 ($\text{HOO}\cdot$) 和过氧亚硝基 (ONOOH), 由此进行齿 HA 的杀菌。

[0152] 利用等离子体发生装置 12 的等离子体处理是在由外壳 15 和密封部件 16 密闭而成的空间内进行的, 因此即使产生有毒气体, 也可以由气体排出管路 17b 向外部排出, 不会泄露在口腔内。因此, 患者没有吸入有毒气体等的危险, 可以防止发生对呼吸器系统的不必要的损伤。

[0153] 如此, 通过使用密闭结构的杀菌装置 5E, 可以容易地进行仅针对特定部位的杀菌。

[0154] 需要说明的是, 在上述杀菌装置 5E 中, 设置了 pH 调整管路 18, 并由 pH 调整管路 18 供给用于降低 pH 的物质, 其中, 作为 pH 调整管路 18 可以为能够进行开关的管路或仅仅是孔, 实施手术的人将注射器或喷雾器等的喷嘴插入在这些管路或孔中, 利用手动来操作注射器或喷雾器等, 由此来供给物质。

[0155] 此外, 代替在外壳 15 上设置上述专用的 pH 调整管路 18, 为了物质的供给也可以兼用等离子体发生装置 12 的气体供给管 31。

[0156] 例如, 在图 12 所示的等离子体发生装置 12E 中, 按照在高电位电极 33 的上方从气体供给管 31 分支出来的方式来设置 pH 调整管路 18E。气体供给管 31 在等离子体 PM 的生成时供给氮气, 但也可以在开始等离子体 PM 的生成之前, 将用于 pH 调整的物质从 pH 调整

管路 18B 经由气体供给管 31 供给至齿 HA。因此,在 pH 调整管路 18E 和气体供给管 31 的上流侧,根据需要可以设置开关阀或流路转换阀等。

[0157] 在使用这种等离子体发生装置 12E 的情况下,将杀菌装置 5E 罩在齿 HA 之后,由 pH 调整管路 18E 供给用于 pH 调整的物质,然后向气体供给管 31 供给氦气,从而生成等离子体 PM。

[0158] 另外,在不设置这种 pH 调整管路 18、18E 的情况下,实施手术的人也可以供给用于 pH 调整的物质。例如,使 pH 为 4.5 以下的液体渗入脱脂棉中,将其涂布在齿 HA 上。另外,使用喷雾器等将用于 pH 调整的液体或气体喷射至齿 HA。然后,将杀菌装置 5E 罩在齿 HA 上来进行等离子体处理。

[0159] 需要说明的是,此处对杀菌装置 5E 的对象物为齿 HA 的情况进行了说明,但也能够以齿 HA 以外的生物体部分或非生物体的物体作为对象物。

[0160] [第 6 实施方式]

[0161] 在第 6 实施方式中,对使用针电极结构来生成大气离子的示例进行说明。

[0162] 在图 13 中,杀菌装置 5F 具备放电装置 12F、电源装置 34F、容器 YK 和电极 35 等。

[0163] 放电装置 12F 具备针电极结构电极 36,并在大气中进行放电。利用由电源装置 34F 所产生的直流偏置电压,在电极 36 的周边部产生电晕放电。利用电晕放电在大气中生成离子。

[0164] 电源装置 34F 将直流偏置电压施加于电极 36 与液体 LQ 之间。由该直流偏置电压在电极 36 产生电晕放电,与此同时,在电极 36 与液体 LQ 之间赋予电场 DK。

[0165] 因此,由电晕放电生成的离子在电场 DK 的作用下向液体 LQ 移动,并在液体 LQ 中扩散。

[0166] 需要说明的是,可以根据想要进行电泳的气相中的离子的极性来决定直流偏置电压的极性。此外,可以将等离子体发生装置 12F 放置于特定的气体气氛中。

[0167] [第 7 实施方式]

[0168] 在第 7 实施方式中,与第 6 实施方式同样地使用了针电极结构,向针电极结构供给气体。

[0169] 在图 14 中,杀菌装置 5G 具备放电装置 12G、电源装置 34G、容器 YK 和电极 35 等。

[0170] 放电装置 12G 具备由玻璃管等构成的气体供给管 31G、配置于气体供给管 31G 中的针电极结构的电极 36G。

[0171] 向气体供给管 31G 供给气体,并控制电极 36G 周围的气氛气体。在电极 36G 周围产生电晕放电,在电晕放电附近生成离子。因此,通过控制气氛气体,可以控制所生成的离子的种类和量。

[0172] 例如,使在气体供给管 31G 流动的气体种类仅为氧,由此可以生成仅由氧构成的离子。该情况下,可以期待不会生成 NO_x 系的离子。

[0173] [第 8 实施方式]

[0174] 在第 8 实施方式中,相对于第 7 实施方式所使用的等离子体发生装置 12G,在气体供给管 31G 上追加接地电极。

[0175] 即,在图 15 中,杀菌装置 5H 具备放电装置 12H、电源装置 34H、容器 YK 和电极 35 等。

[0176] 放电装置 12H 具备气体供给管 31G、配置于气体供给管 31G 中的针电极结构的电极 36G 和设置在气体供给管 31G 的先端侧的外周面的圆筒状的接地电极 37。接地电极与地线 G 连接。

[0177] 在具备接地电极 37 的气体供给管 31G 的内部产生放电,因此产生比较激烈的放电,瞬间生成大气离子。通过由施加于电极 36G 与接地电极 37 之间的直流偏置电压成分 V_b 所产生的电场 DK,所生成的离子朝着图的下方,向液体 LQ 移动。

[0178] 需要说明的是,对于第 1 实施方式所使用的等离子体发生装置 12,也可以追加这种接地电极 37。

[0179] 即,如图 16 所示,等离子体发生装置 12J 具备气体供给管 31、气体导管 32、高电位电极 33、接地电极 37J 和电源装置 34J 等。

[0180] 利用电源装置 34J,在高电位电极 33 与接地电极 37J 之间施加含有交流电压成分 V_a 与直流偏置电压成分 V_b 的电压 V_c 。从高电位电极 33 至接地电极 37J,在气体供给管 31G 的内部产生比较激烈的放电,生成大量的大气离子。通过由施加于电极 33 与接地电极 37G 之间的直流偏置电压成分 V_b 所产生的电场 DK,生成的离子向喷出口 31a 移动。

[0181] 需要说明的是,也可以在接地电极 37、37J 不接地于地线 G 的情况下,将直流偏置电压施加于接地电极 37、37G 与地线 G 之间。此时,可以将不含有直流偏置电压成分 V_b 仅含有交流电压成分 V_a 的电压 V_c 施加于电极 36G 与接地电极 37 之间、或高电位电极 33 与接地电极 37J 之间。

[0182] [其它实施方式]

[0183] 另外,为了用于齿科治疗,也可以是将上述各种杀菌装置或等离子体发生装置一体地设置在壳体内部的结构。此时,例如为了使齿科医生等能够用手握住来进行牙齿的治疗可以为手持型的装置。即,在壳体内设置有空气、水、药液、蒸馏水等清洗液、其它液体的流路;操作阀或开关和放出口。将这些液体和由等离子体发生装置产生的等离子体有选择地向患者的患部放出。通过由等离子体发生装置放出的等离子体,生成离子或自由基。

[0184] 将内藏于壳体中的电源装置的一个输出端与高电位电极连接,将另一个输出端与壳体连接。通过齿科医生等用手来握住,壳体与地线 G 连接。患者也经椅子等与地线 G 连接。这样的话,利用内藏的电源装置,向高电位电极施加含有交流电压成分 V_a 与直流偏置电压成分 V_b 的电压 V_c ,在其与患者或其患部之间赋予由直流偏置电压成分 V_b 产生的电场 DK。通过该电场 DK 的作用,生成的离子或自由基向患部电泳,进行杀菌等作用。与此同时,由壳体放出适当的液体,从而对患部进行治疗。

[0185] 此时,为了在等离子体发生装置的高电位电极与壳体之间仅施加交流电压成分 V_a ,可以另外设置用于向等离子体发生装置与患部之间施加电场 DK 的电源装置。

[0186] 在上述的杀菌装置 5 ~ 5H 中,通过向高电位电极 33 与电极 35 之间等施加直流偏置电压成分 V_b 来提供电场 DK。但是,也可以利用除此之外的方法来提供电场 DK。例如,对于高电位电极 33 来说,可以另外设置用于施加直流偏置电压的电极。另外,可以将电极 35 不浸没于液体 LQ 中,例如配置于容器 YK 的下方。

[0187] 在上述的实施方式的杀菌装置 5 ~ 5H 中,对于等离子体发生装置 12 ~ 12J 按照由其产生的等离子体 PM 不与液体 LQ 接触的方式来进行配置,但例如图 7 所示,也能够按照等离子体 PM 与液体 LQ 接触的方式来配置等离子体发生装置 12 ~ 12J。

[0188] 需要说明的是,按照等离子体 PM 不与液体 LQ 接触的方式来配置等离子体发生装置 12 ~ 12J 具有如下优点。

[0189] 即,在大气中生成等离子体的情况下,气氛气体的一部分的成分或多种成分因等离子体化学反应而形成离子化、自由基化的活性种。已知一部分的离子作为大气离子稳定地存在于气相中,也知道这些离子的一部分与大气中所含有的水分水合,并以水合团簇的形式稳定地存在。特别是超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$) 作为大气离子中的负离子而众所周知,其在气相中稳定地存在。

[0190] 大气离子因种类而具有不同的寿命(半衰期),因此在产生大气离子的等离子体附近,大气离子的密度变得最高。因此,可以说等离子体与液体接触的情况是能够最有效地供给大气离子的。利用由等离子体引起的反应,多数情况下不仅生成作为活性氧的超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$),也会生成羟基自由基 ($OH \cdot$),它们为自由基,因此具有高反应性,特别是羟基自由基 ($OH \cdot$) 由于其高反应性,会引起以扩散律速进行反应、将液体等被照射物分解等对于一部分的应用来不优选的反应。此处,虽然羟基自由基 ($OH \cdot$) 为自由基,但是从带电性来看为中性,因此并不是离子。对于该羟基自由基 ($OH \cdot$) 来说,其寿命短且仅存在于与等离子体极近的地方,因此在等离子体与被照射物不接触的情况下,可以无视由羟基自由基 ($OH \cdot$) 产生的效果。

[0191] 另一方面,可知在基于 pH 控制的杀菌中,侵入液体中的超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$) 发挥了重要的作用。可知,超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$) 作为大气离子可以较长时间稳定地存在,并能够通过电场 DK 的作用而移动,因此为了向液体供给超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$),并不一定要使等离子体与作为被照射物的液体接触。

[0192] 即,在等离子体 PM 的作用下生成具有自由基和离子双方性质的活性种,利用电场 DK 使该活性种移动(电泳),从而向液体 LQ 供给。供给于液体 LQ 的活性种与液体 LQ 反应,由此生成具有杀菌作用的活性种。通过使等离子体 PM 与液体 LQ 不发生接触,非离子的活性种和虽为离子但寿命短的活性种不移动或在移动中消失,因此不会供给至液体 LQ,即使被供给也可以减少其数量,能够消除或减少在与液体 LQ 之间的不必要的反应。

[0193] 根据上述理由,通过以等离子体与被照射物不接触的方式来进行配置,从而反应性过高的羟基自由基 ($OH \cdot$) 因在大气中寿命短而不会被照射至液体,能够仅照射基于 pH 控制的杀菌中所需要的超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$),特别是形成为适合用于齿科或生物体的消毒等等等离子体医疗的情况的配置。

[0194] 此处,举出羟基自由基 ($OH \cdot$) 和超氧阴离子自由基 ($O_2^- \cdot$) 来进行说明,但除此之外也生成许多大气离子或自由基,特别是在等离子体与被照射物接触的情况下,有时由被照射物中含有等离子体的电子的化学种生成自由基等,有时产生不期望的等离子体化学反应。通过将等离子体与被照射物的距离拉开,其中间的大气发挥作为活性种的过滤器的作用,因此使供给的活性种能够构筑限定的反应场,可以期待能够进行更加安全的等离子体医疗。

[0195] 如此,通过使等离子体 PM 与液体 LQ 等被照射物不接触,从而不会产生由自由电子等引起的多余的反应,能够进行所需要的杀菌作用。

[0196] 即,由等离子体发生装置 12 ~ 12J 所产生的等离子体 PM 含有带来化学活性的自由电子,因此有可能在相当广的范围内引起化学反应。因此,在向生物体组织照射等离子体

PM 时所产生的化学反应很难全部保证安全,但通过使等离子体 PM 与生物体不接触,可以限制能够到达至生物体的离子种,可以大幅降低对副作用的担心,容易保证生物体的安全性。

[0197] 如上所述,为了将活性种渗透于液体中从而发挥杀菌效果,在液体中需要以秒为单位的长寿命的活性种,这种活性种大多在大气中也是长寿命的。通过使等离子体 PM 与液体 LQ 为非接触的状态,可以利用活性种的寿命差仅向液体 LQ 供给所需要的活性种,更加安全地进行杀菌处理。

[0198] 需要说明的是,在以上说明中,按照等离子体 PM 与液体 LQ 不接触的方式来配置等离子体发生装置 12 ~ 12J,但也可以对由等离子体发生装置 12 ~ 12J 产生的等离子体 PM 进行控制其与液体 LQ 不接触。即,例如,通过调整供给的气体的量或施加的电压等来控制由等离子体发生装置 12 ~ 12J 产生的等离子体 PM 的长度等。

[0199] 另外,也可以按照等离子体 PM 与液体 LQ 的表面平行延长的方式、或者在远离液体 LQ 的表面的方向延长的方式来配置等离子体发生装置 12 ~ 12J。

[0200] 此处,为了参考,对由液体 LQ 的 pH 的变化所产生的灭菌能力的变化进行了实验,表示出结果。此处的实验是为了调查由液体 LQ 的 pH 的变化产生的灭菌能力的,在不施加直流偏置电压的情况下,向液体 LQ 照射等离子体 PM,从而进行实验。

[0201] 对各种 pH(7.8 ~ 3.5) 下的对于大肠菌的杀菌力进行了调查,结果发现 pH 越低杀菌力倾向于变得越高,并在 pH4.5 左右明显地发现该效果。与以上的(1)式所示的超氧阴离子自由基($O_2^- \cdot$)与过氧羟自由基($HOO \cdot$)的平衡反应的 pKa4.8 的值相比,该值是稍微趋近于酸性的 pH。

[0202] 对各种 pH 液体的由 LF 等离子体射流产生的杀菌力进行了比较,将实验结果示于图 18 ~ 图 21。图 18 和图 19 是比较对于大肠菌的杀菌力的图,图 20 是表示比较对于乳酸菌的杀菌力的实验结果的图,图 21 是比较对于枯草菌的芽胞的杀菌力的图。在图 18 ~ 图 21 中,横轴表示等离子体的照射时间(秒)。

[0203] 如图 18 所示,缓冲液为 pH4.77 以上的情况下,几乎没有发现由 pH 产生的杀菌力的变化,pH4.77 的 D 值为 650 秒。另一方面,在 pH4.5 以下杀菌力飞跃地提高,依存于 pH 变化而进一步上升。可知,pH4.50、pH4.22、pH3.5 的 D 值分别为 27 秒、15 秒、7 秒,从 pH4.77 变化至 pH4.50,杀菌力提高了 24 倍。需要说明的是,灭菌保证时间从 130 分钟缩短至 5.4 分钟。另外,通过从 pH4.5 变化至 pH3.5,也发现了约 4 倍的提高。

[0204] 另外,根据图 19,缓冲液为 pH5.2 以上的情况下,几乎没有发现由 pH 产生的杀菌力的变化,pH5.2 的 D 值为 150 秒。另一方面,在 pH4.7 以下杀菌力提高,依存于 pH 变化而进一步上升。可知,pH4.7、pH4.2、pH3.7 的 D 值分别为 58 秒、35 秒、13 秒,从 pH5.2 变化至 pH3.7,杀菌力提高了 10 倍左右。需要说明的是,灭菌保证时间从 23 分钟缩短至 2.6 分钟。

[0205] 由以上可知,至少在 pH 为 7.8 ~ 4.75 的条件下,由等离子体产生的杀菌力几乎不依存于 pH,但 pH 在 4.5 以下,pH 的变化有助于杀菌力的急剧提高。即,通过将作为杀菌对象的液体的 pH 调整为 4.5 以下,可以飞跃地提高由等离子体产生的杀菌效果。

[0206] 在上述的各实施方式中,高电位电极 33、电源装置 34、电极 35、电极 36、接地电极 37、容器 YK、等离子体发生装置 12 和杀菌装置 5 等各部位或整体的构成、结构、形状、尺寸、材质、电路、个数、配置、电压、频率、波形等可以根据本发明的主旨进行适当地变更。

[0207] 以上的各实施方式或说明中所叙述的事项可以根据本发明的宗旨适当进行组合来实施。

[0208] 基于本发明的杀菌方法可以适用于医疗用器具、食品用容器、食品、其他物品的杀菌或灭菌；伤口的杀菌、灭菌或消毒；污水的处理；其它需要各种杀菌处理的情况。

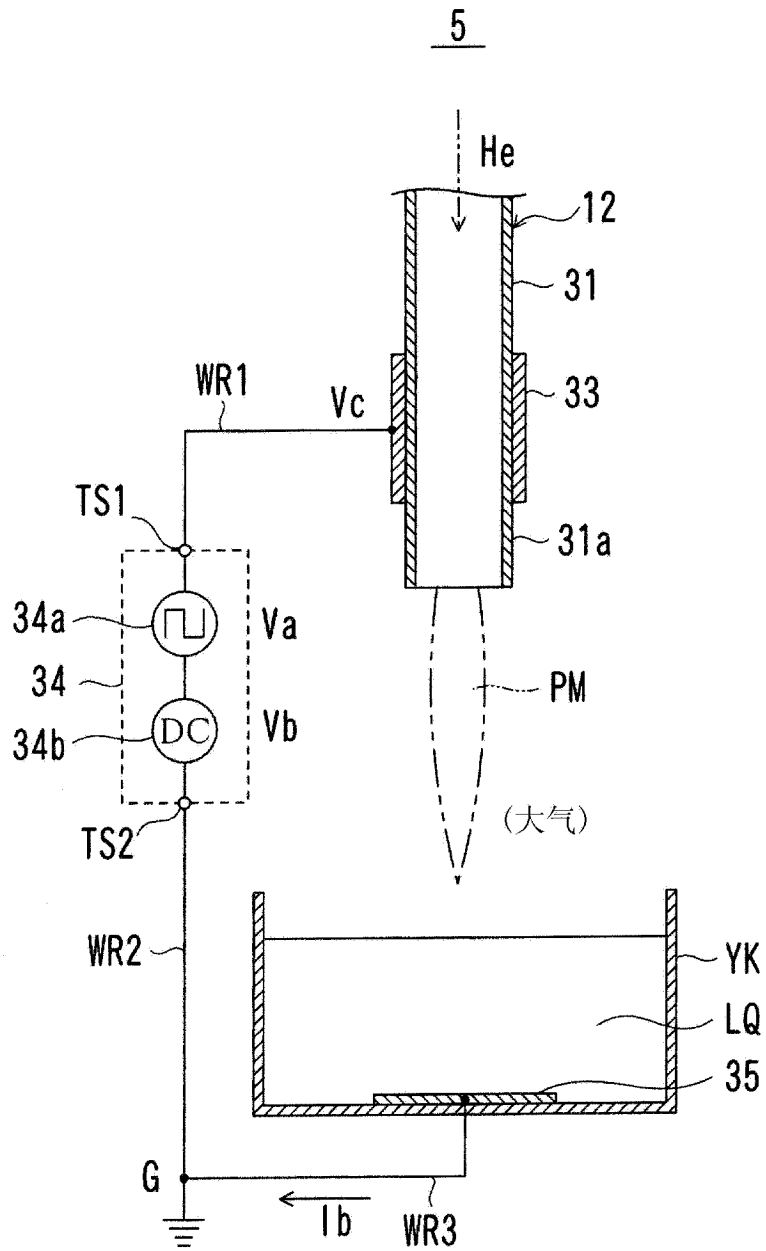


图 1

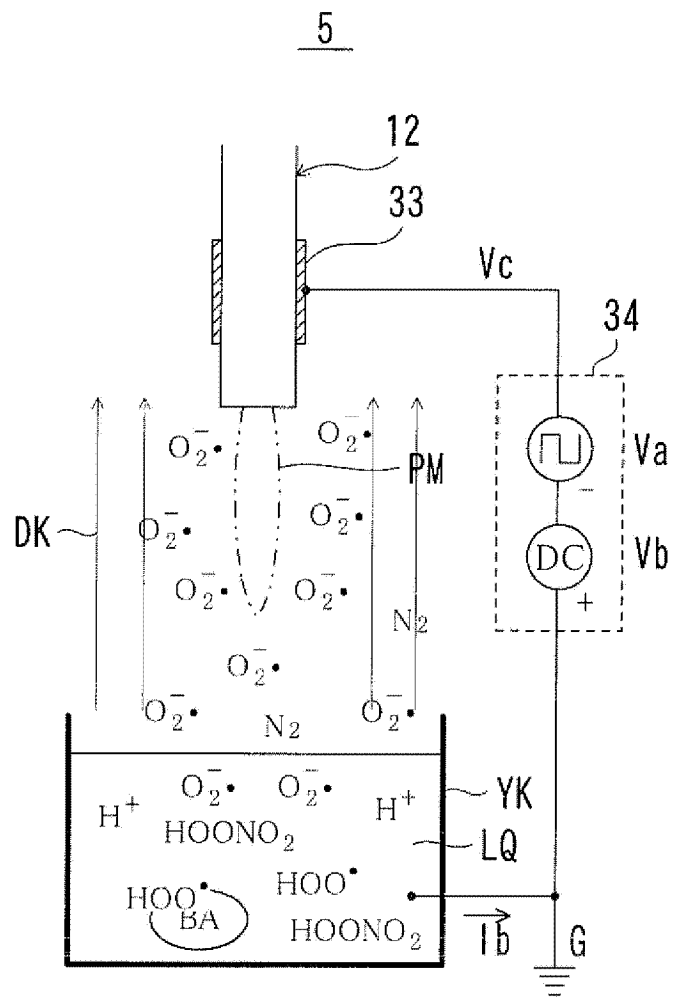


图 2

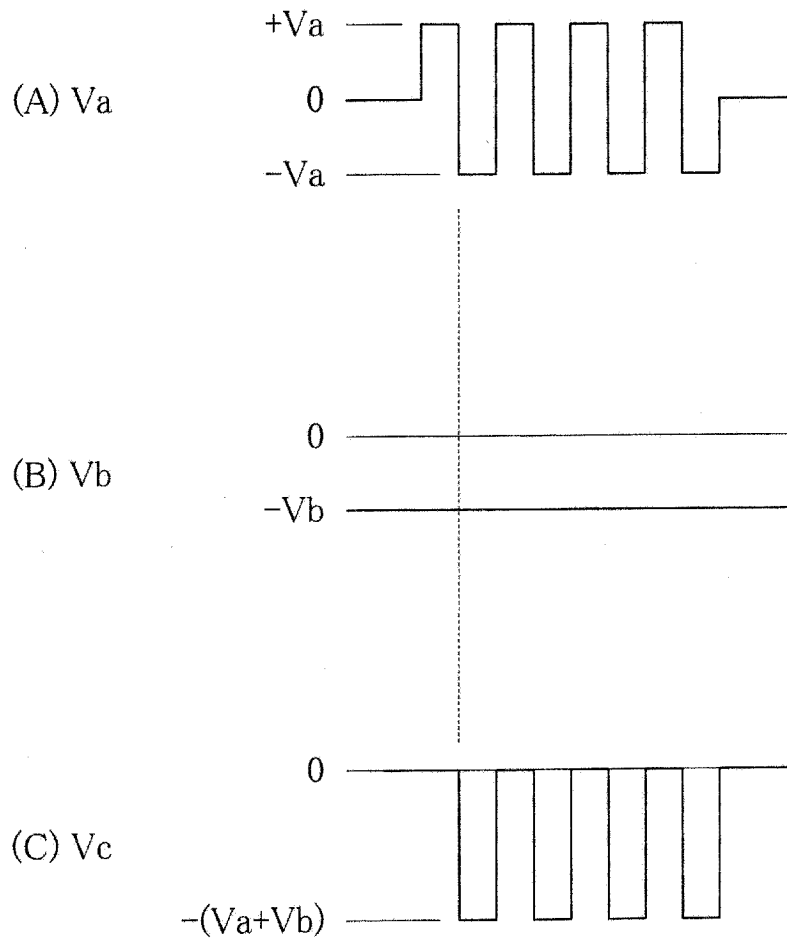


图 3

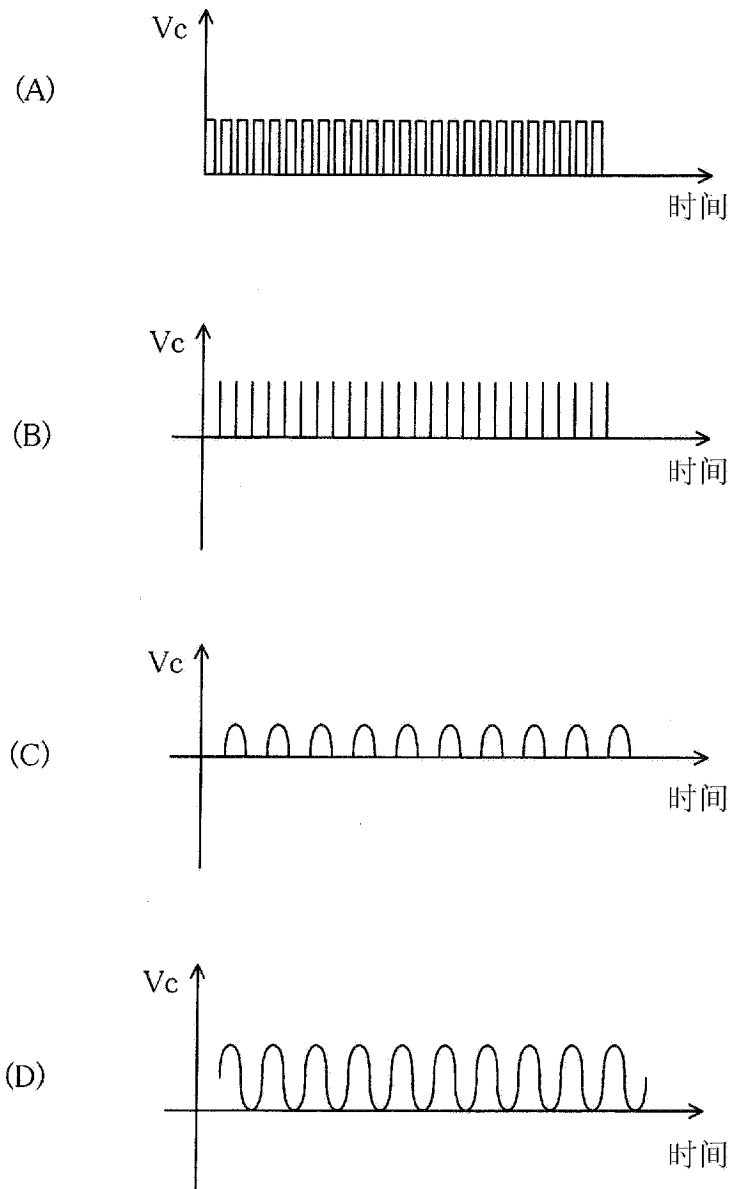


图 4

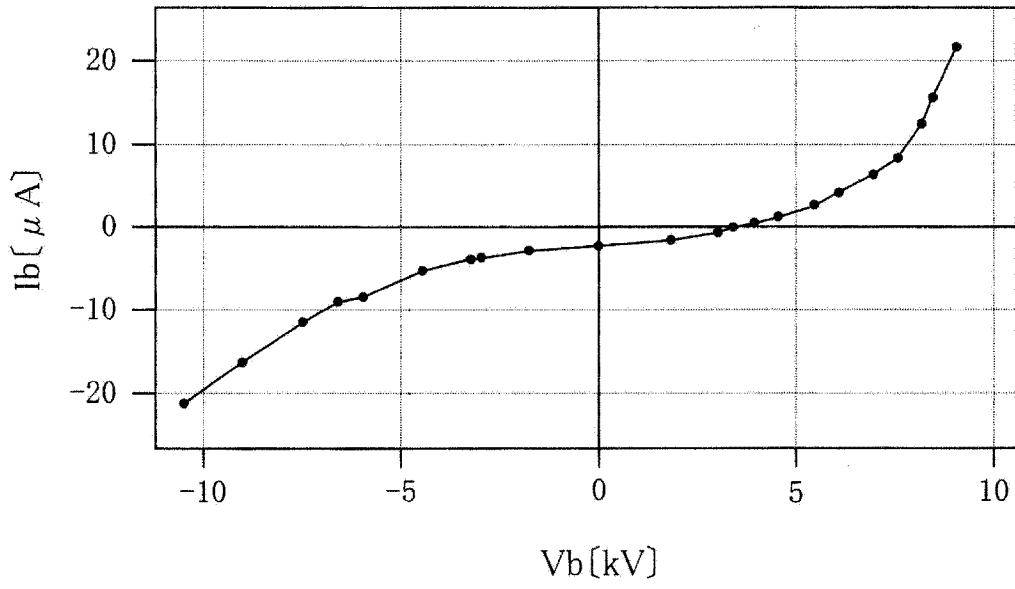


图 5

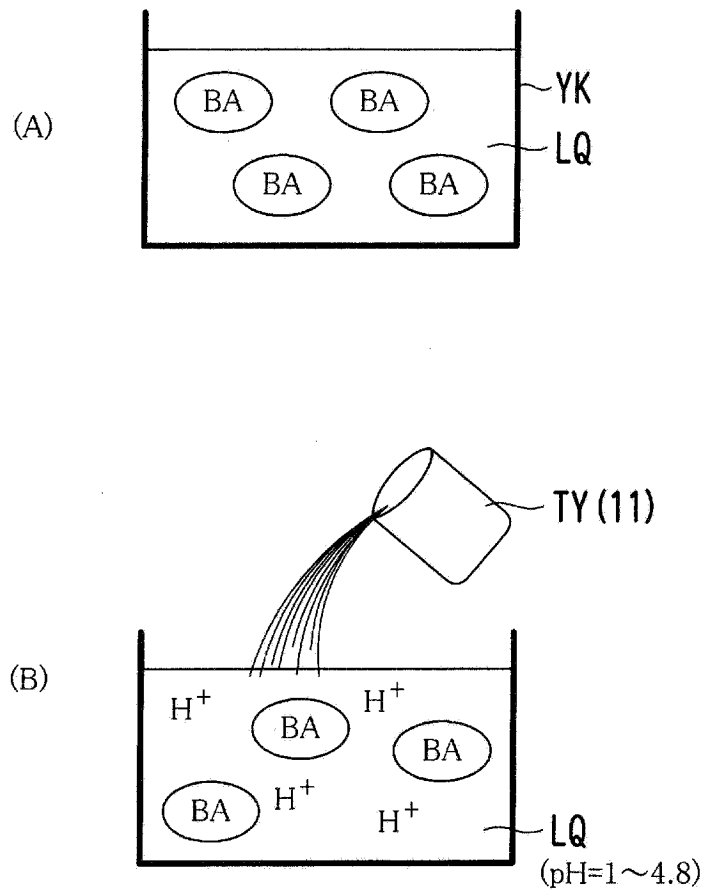


图 6



图 7

5B

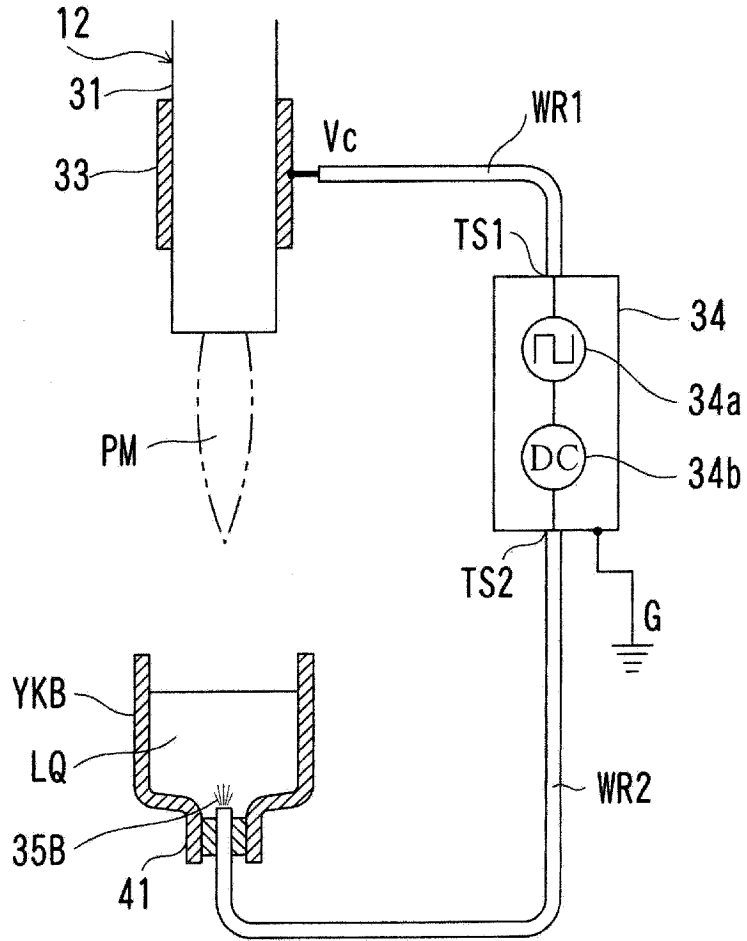


图 8

5C

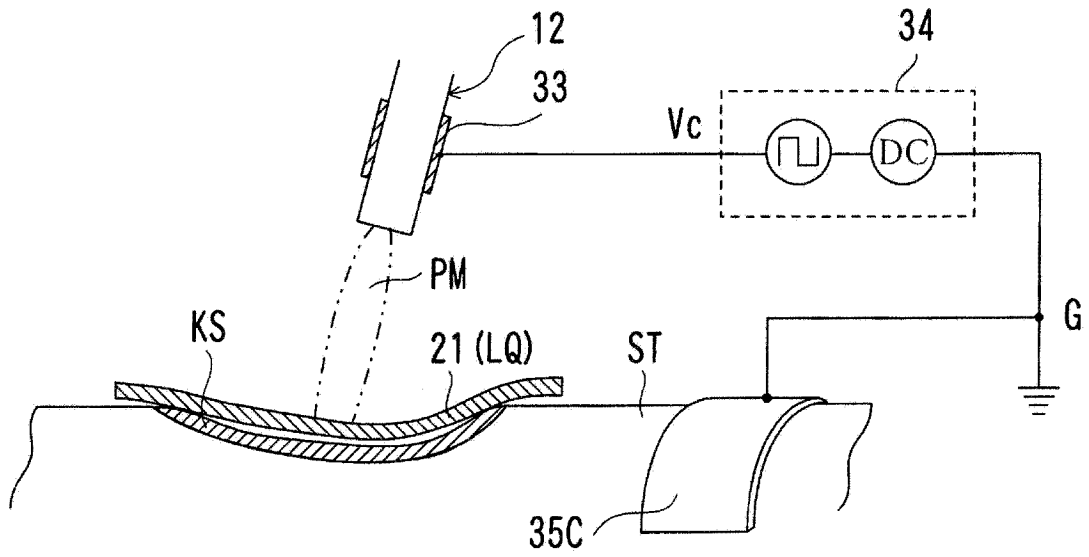


图 9

5D

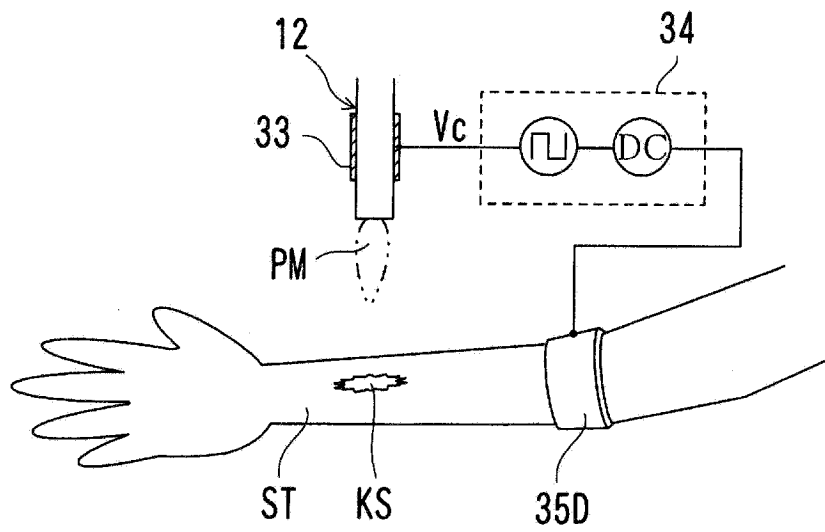


图 10

5E

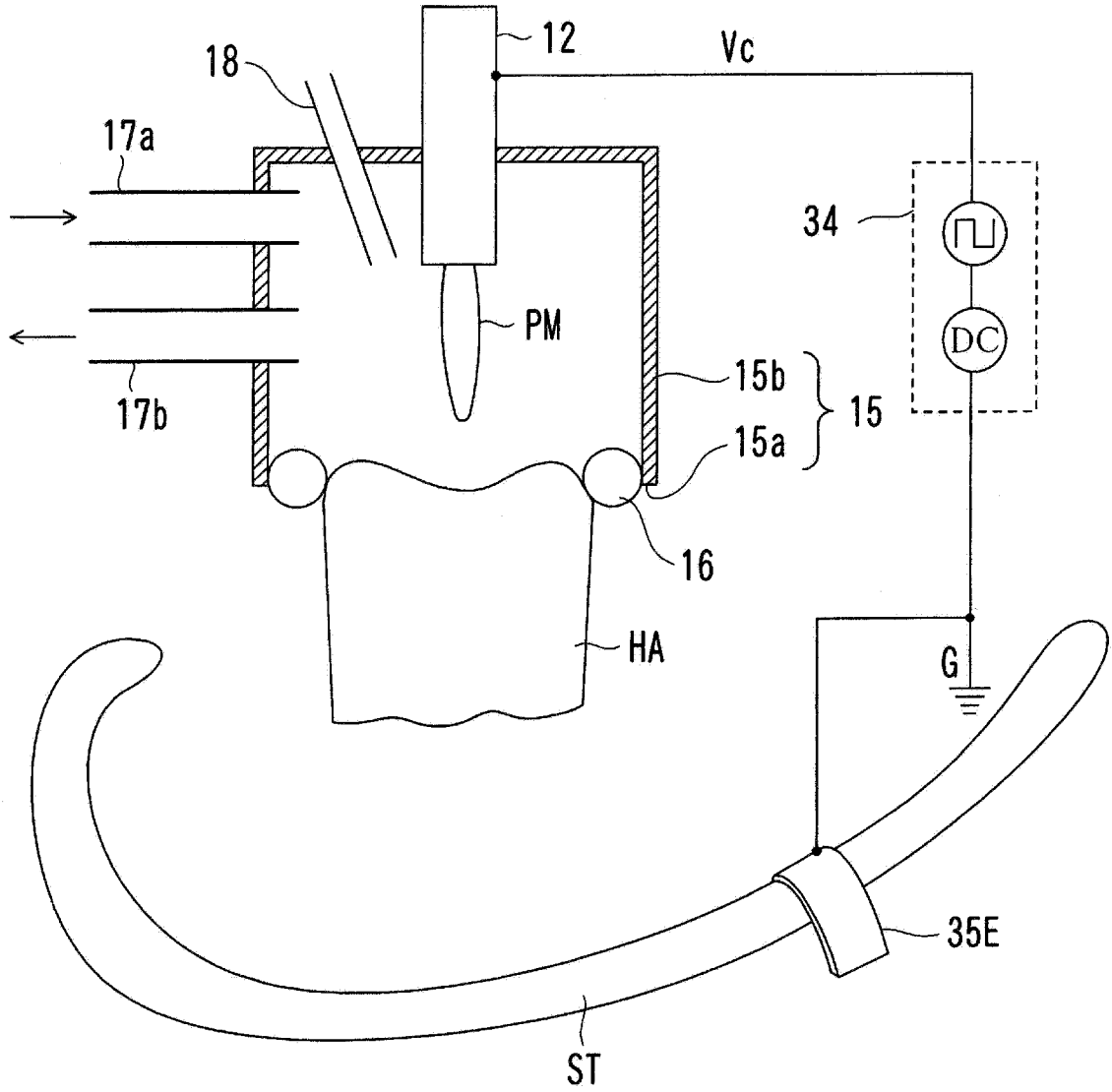


图 11

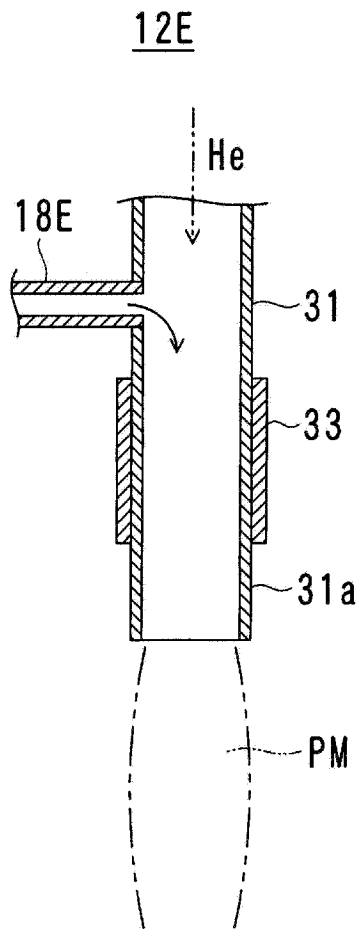


图 12

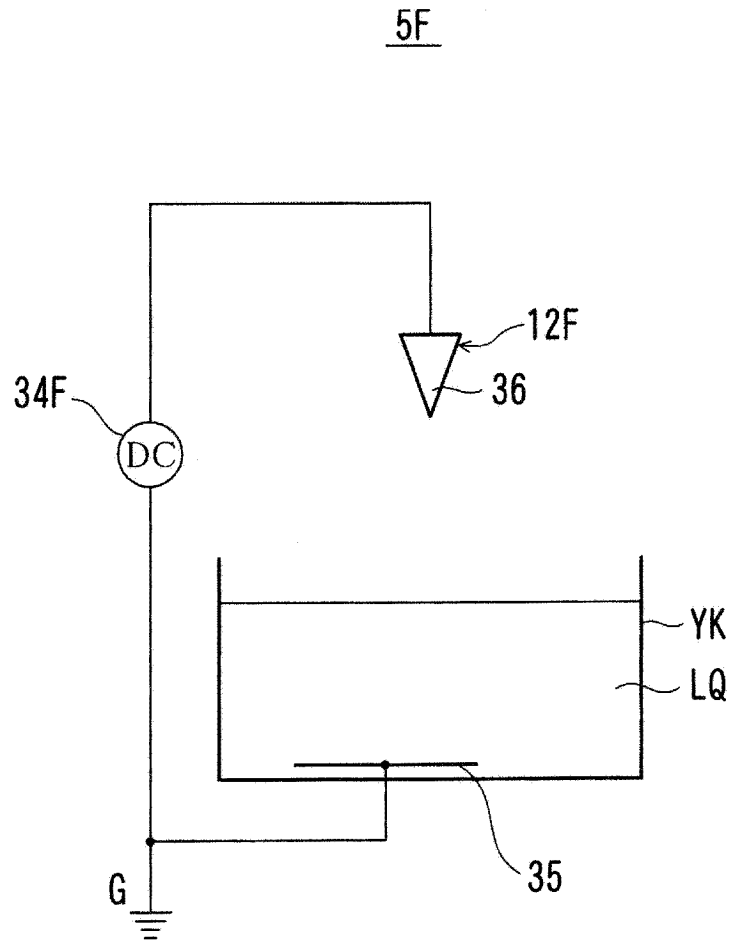


图 13

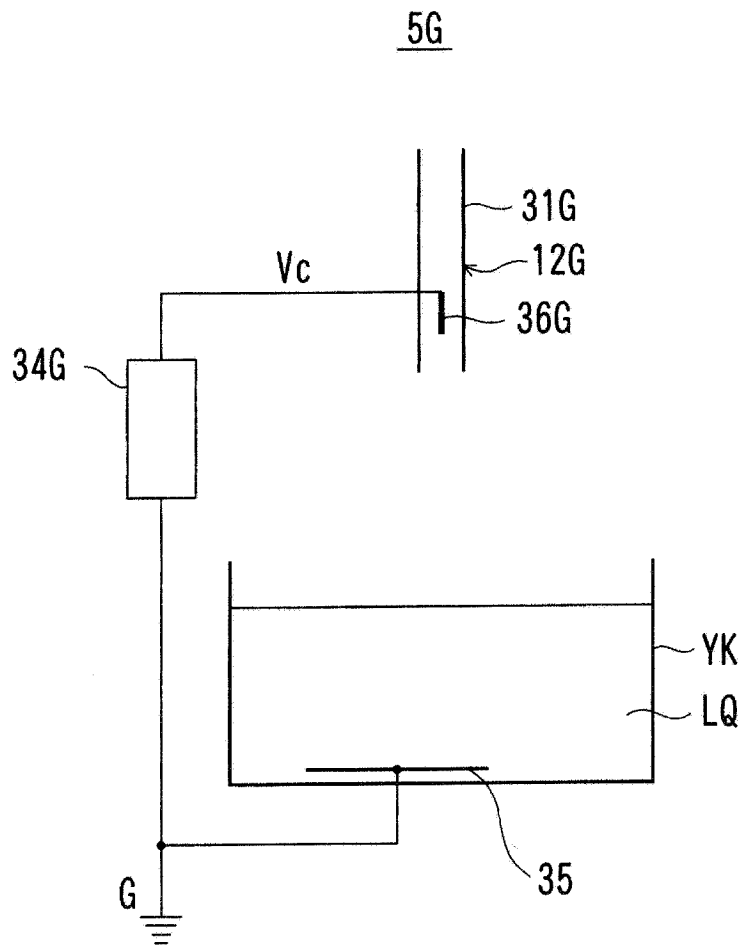


图 14

5H

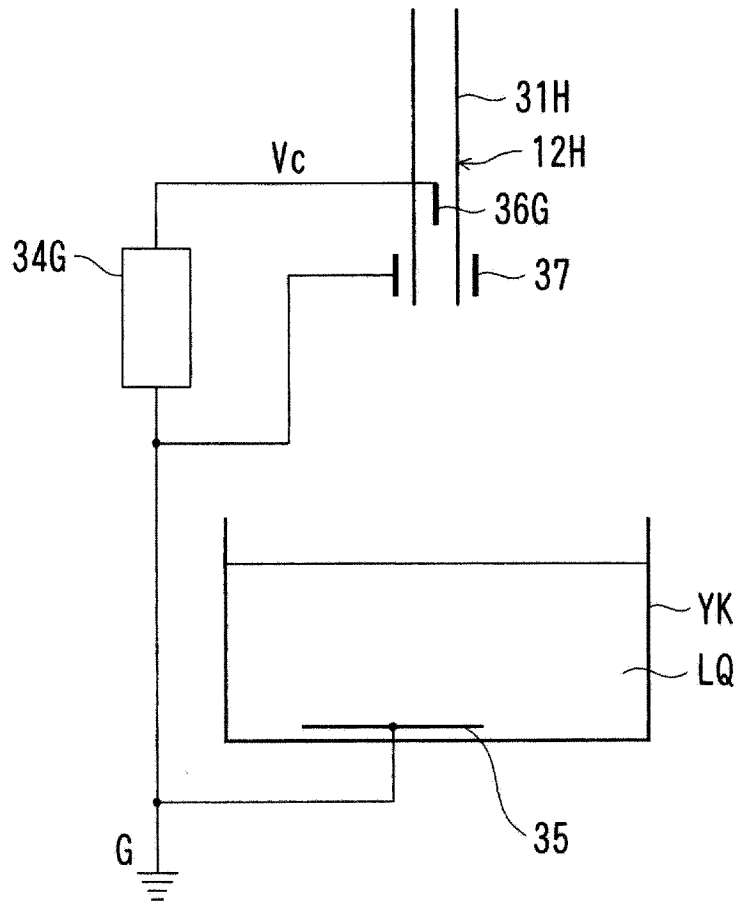


图 15

12J

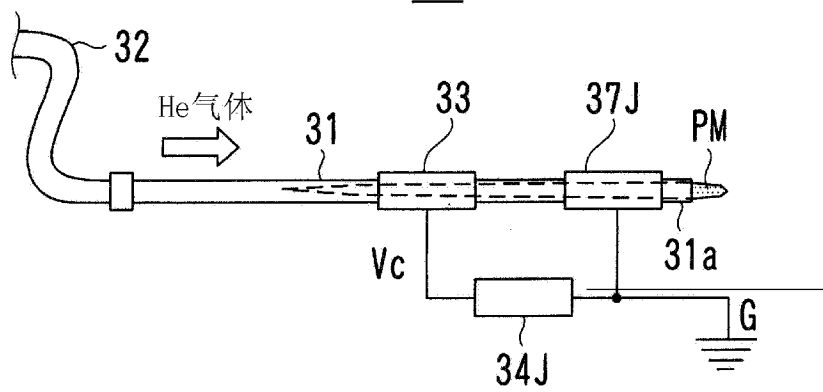


图 16

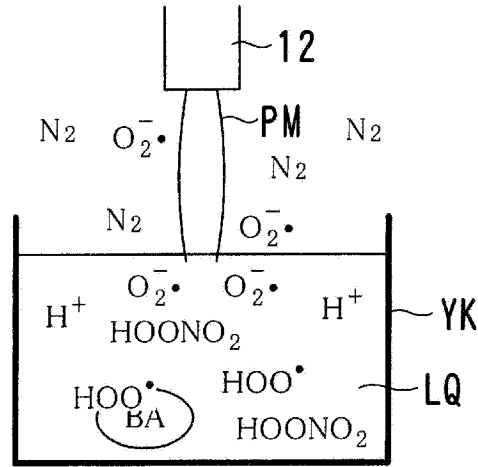


图 17

pH对He等离子体喷射流的杀菌力的影响

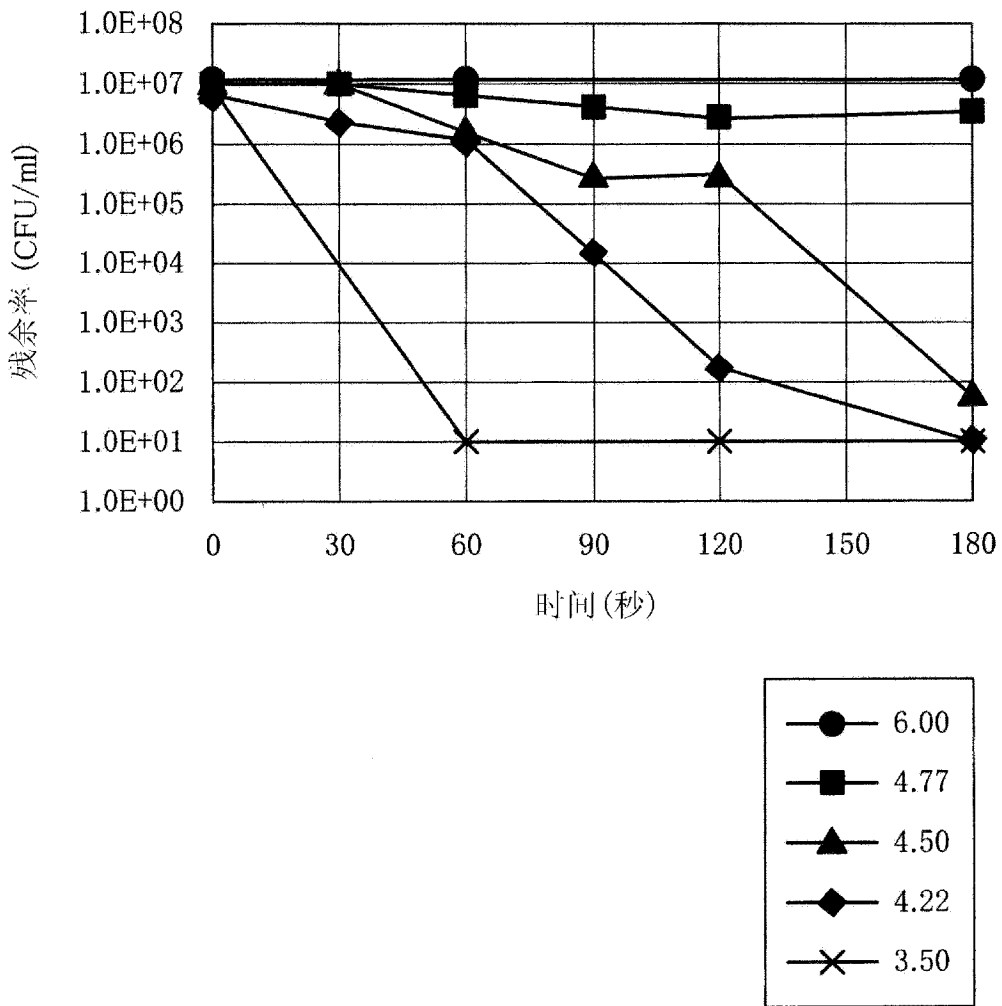


图 18

pH对He等离子体喷射流的杀菌力的影响

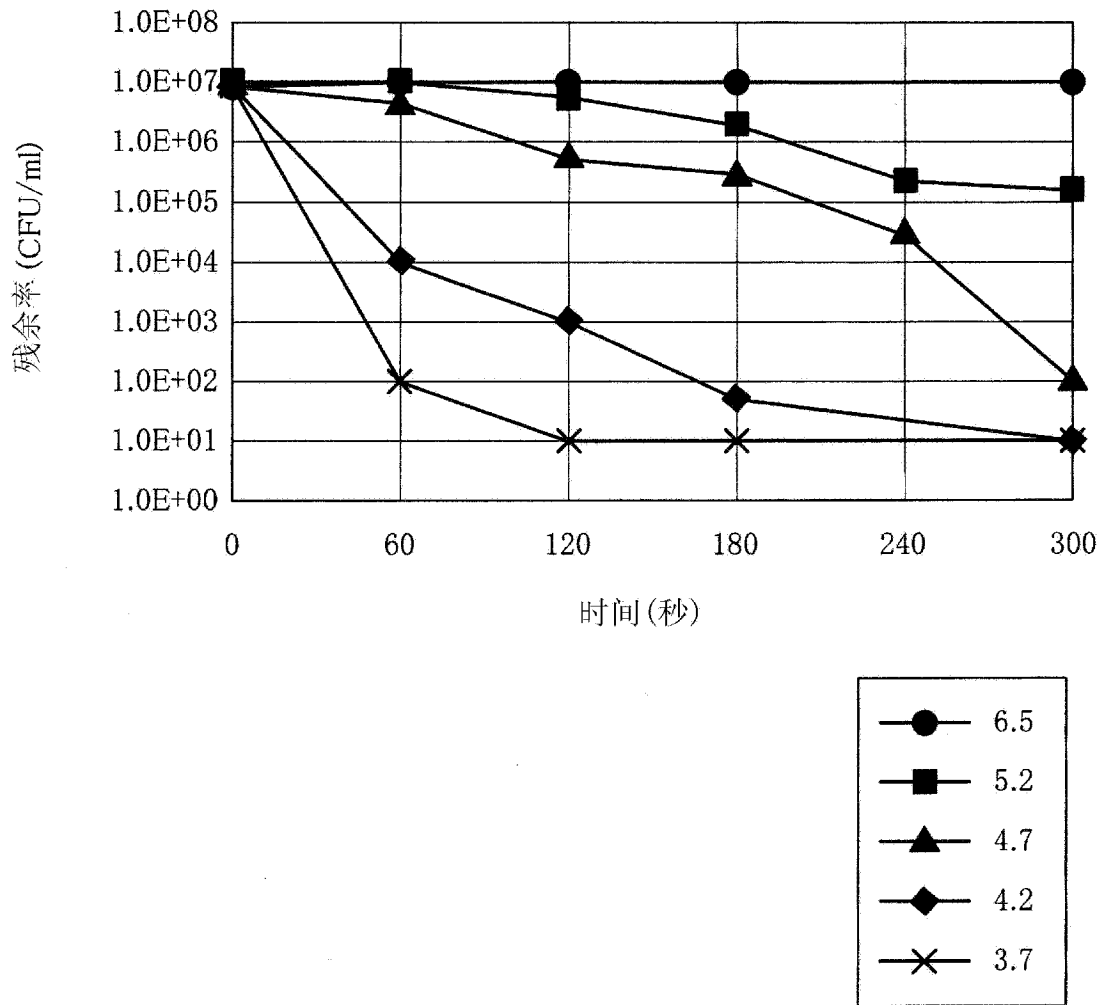


图 19

pH对He等离子体喷射流的乳酸菌的杀菌力的影响

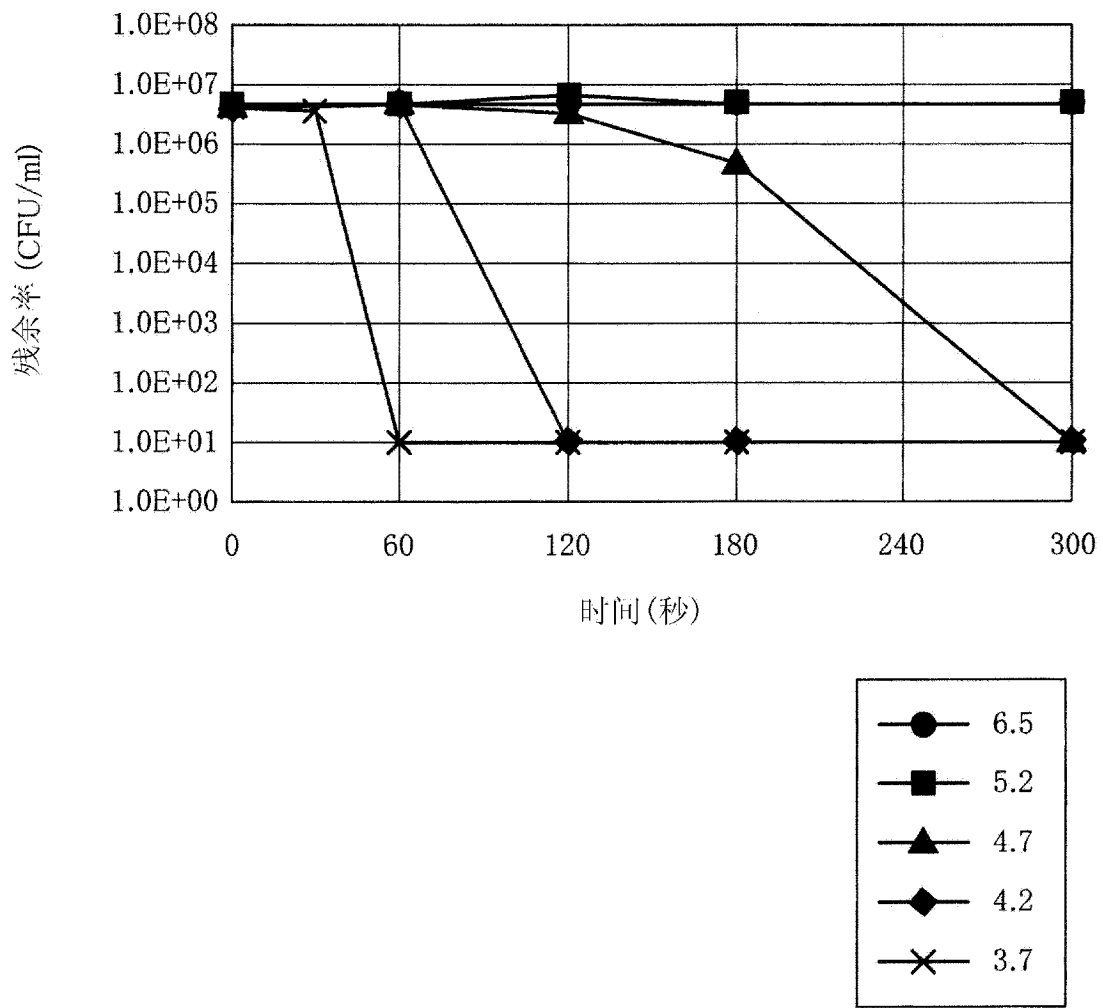


图 20

等离子体喷射流的杀菌力

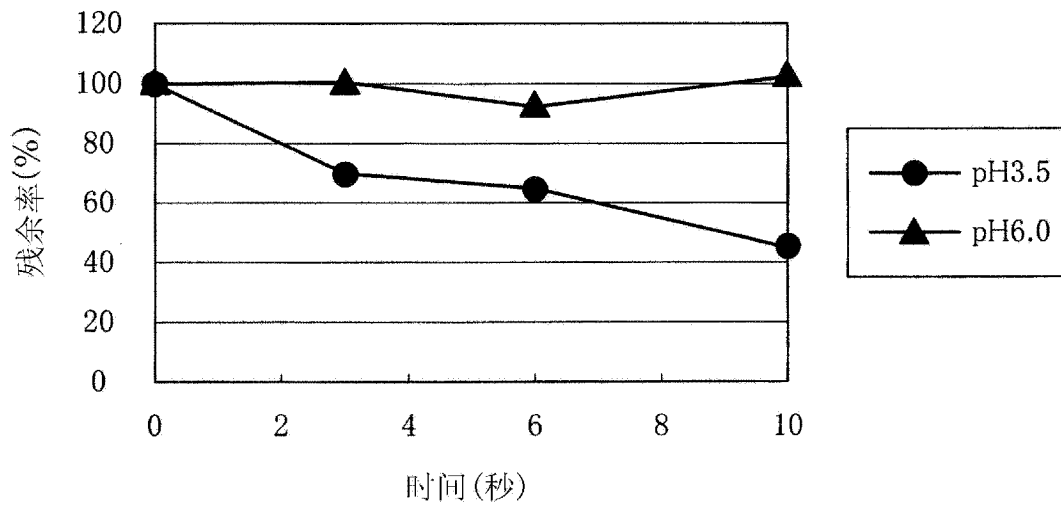


图 21