

# 低温プラズマによる簡便かつ高速なシュウ酸合成 プロセスの開発

名古屋大学未来社会創造機構(機構長:財満鎮明)の 堀 勝(ほり まさる)教授、田中 宏昌(たなか ひろまさ)特任講師、工学研究科(研究科長:新美智秀)附属プラズマナノ工学研究センターの石川 健治(いしかわ けんじ)特任教授、倉家 尚之(くらけ なおゆき)博士後期課程1年らの研究グループは、低温大気圧プラズマを用いた新たなシュウ酸合成法を発見しました。

プラズマは、従来、その高反応性や効率的な分解性を利用し、工業廃液内の有害な有機成分を分解する用途で用いられてきました。このたびの研究は、通常細胞の培養に用いられている培地に、低温大気圧プラズマを照射して、マイルドな非平衡化学反応を誘起することによって、超高速にシュウ酸化学合成を実現することに成功しました。また、生成したシュウ酸は、溶液中に添加しておいた Caイオンと結晶を生成し、その構造は容易に合成することができない、特異な二水和物であることも発見しました。シュウ酸による合成は、通常、複数の高温プロセス、生合成や触媒等によるプロセスが必要であり、複雑な化学反応プロセス工程に加え、製造法によっては数日という長時間の工程を必要としてきました。

本研究により、単一プロセスかつ数分という超高速の合成が期待されるとともに、超低コストの製造が可能となります。さらに、シュウ酸は、船舶等の洗浄や植物油の精製等で幅広い需要があるため、特異な結晶構造が合成されたことから、低温大気圧プラズマを用いることによって、従来では合成できない有機物、たんぱく質、無機有機のハイブリッド化合物の超高速の結晶化を実現できる可能性があります。また、シュウ酸 Ca 結晶は尿路結石の主成分であり、未解明の尿路結石生成メカニズム解明等、今後の医療分野への貢献にも期待がされます。

この研究成果は、平成28年8月4日付(米国東部時間)米国科学雑誌「Applied Physics Express」オンライン版に掲載されました。

この研究は、平成24年度から始まった文部科学省・新学術領域研究『プラズマ医療科学の創成:『プラズマ医療のための気相・表界面反応ダイナミクスの計測と体系化』(no.24108002)の支援のもとでおこなわれたものです。

## 【ポイント】

- ・低温大気圧プラズマを用いたシュウ酸およびその結晶化の超高速合成プロセス開発
- ・低温大気圧プラズマによる、特異な構造を有するシュウ酸 Ca 結晶の合成法の発見
- ・用いた低温大気圧プラズマ装置は、名古屋大学オリジナル、世界一の高密度プラズマ を発生

## 【研究背景と内容】

Figure.1 に示されるように従来の生合成では数日という時間がかかったり、エチレングルコール法ではプロセスが数段階あったりする中、今回の方法では単プロセスかつ高速にシュウ酸の合成を行うことができた。

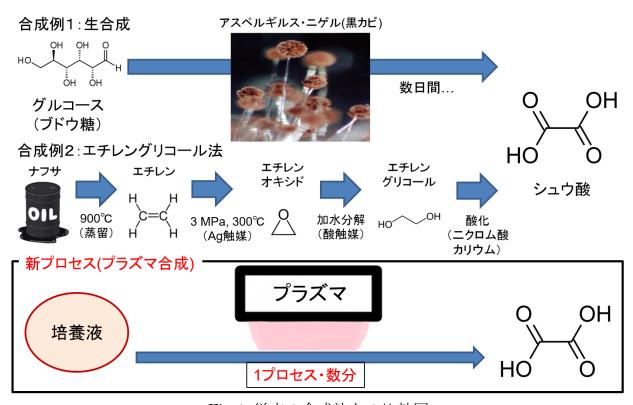


Fig.1 従来の合成法との比較図

Fig.2 に示されるような実験系を用いて低温大気圧プラズマを 5 分間照射した。 本低温大気圧プラズマ装置は、現在世界一の高密度のプラズマを発生できる装置であり、名古屋大学発のオリジナルな装置である。この特許をもとに、企業ではすでに社会 実装に至っている。

プラズマにより生成したシュウ酸と培養液組成の1つである Ca イオンが結びつき、照射直後にはすでに結晶が成長し始めていた。最終的に Fig3 に示されるような大きさ 50  $\mu m$  程度の結晶が合成された。

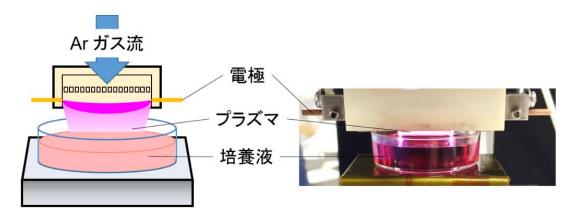


Fig.2 プラズマ照射の実験系

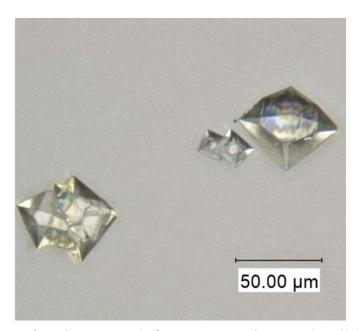


Fig.3 プラズマにより生成したシュウ酸 Ca 二水和物結晶

X-ray diffraction (XRD)解析により結晶の組成はシュウ酸 Ca 二水和物であると同定された。シュウ酸 Ca の結晶は多くの尿路結石の主成分として知られており、今回の現象は生体内の尿路結石合成を工学的に模したものと解釈することも可能であり、その生成メカニズムを今後解析することで尿路結石の生成メカニズム解明という医学的にも大きな貢献にもつながると期待される。

#### 【成果の意義】

- ・シュウ酸は車両・船舶の洗浄や植物油の精製等で工業的に広く需要がある。本研究はこれまでの合成プロセスに対しコスト、速度の面で優位性があると考えられる新たなプラズマ合成法の実現可能性を示した。
- ・尿路結石症は特に成人男性によく見られますが、そのメカニズムは未解明。尿路結石の中にはシュウ酸 Ca 結晶を主成分とするものも多くあり、今回の現象を生体内での結石生成モデルとして捉えることで、その生成メカニズムの解析が可能になり、医学分野への学術的な波及効果につながる可能性がある。

## 【用語説明】

低温大気圧プラズマ:

プラズマは「電子」「イオン」「中性粒子」「光」の集団の総称。通常、大気圧下では、ガスの温度が数千度にまで上昇するが、装置の工夫により、大気圧でも高温にならない低温プラズマが作られるようになった。大気圧で、プラズマ温度は室温程度でありながら、高密度の電子、イオン、中世粒子と光を発生させ、物質に照射することで、加工、コーティング、表面修飾など工業的に必要な効果を実現することができる。最近では、医療や農業応用が研究されている。

#### 【論文名】

タイトル: Synthesis of calcium oxalate crystals in culture medium irradiated with non-equilibrium atmospheric-pressure plasma

発 行 誌: Applied Physics Express 9, 096201 (2016)DOI: 10.7567/APEX.9.096201 ハイライト論文に選ばれている。