

# チャンバー実験による二酸化塩素分解速度の計測

## Measurement of Chlorine Dioxide Degradation Rate in Chamber

○霜 鳥 和 基 (大阪大学)                      鈴木 絢 子 (大阪大学)  
松 尾 智 仁 (大阪大学)                      三 浦 孝 典 (大幸薬品)  
辻 本 翔 平 (大幸薬品)                      曾 川 甲 子 郎 (大幸薬品)  
嶋 寺 光 (大阪大学)                      近 藤 明 (大阪大学)

Kazuki SHIMOTORI\*1 Ayako SUZUKI\*1 Tomohito MATSUO\*1 Takanori MIURA\*2  
Shohei TSUJIMOTO\*2 Koshiro SOGAWA\*2 Hikari SHIMADERA\*1 Akira KONDO\*1

\*1 Osaka University \*2 Taiko Pharmaceutical Co. Ltd.

Chlorine dioxide is mainly used as a disinfectant. When spraying chlorine dioxide indoors for sterilization, it is necessary to spray it at a low concentration because high concentration of chlorine dioxide may adversely affect human health. Chlorine dioxide is also photodegradable and thermally decomposable, and has the property of being easily dissolved in water. Therefore, when spraying the optimum amount of chlorine dioxide, it is necessary to consider the amount of decomposition by light or heat and the amount of absorption and adsorption for the material. In this study, the amount of decomposition of chlorine dioxide due to heat and the amount of absorption and adsorption were quantified by chamber experiments.

### はじめに

二酸化塩素は主に消毒剤として用いられている<sup>1)</sup>。Kristina L. Southwell の報告によると、オクラホマ図書大学では1991年から二酸化塩素を使用し、書架のカビを抑えるのに成功している<sup>1)</sup>。Ching-Shan Hsu, Ming-Chun Lu, Da-Ji Huang らの研究では台湾の学生用の食堂を消毒するための消毒剤として効果があると報告している<sup>2)</sup>。山村らは、一般住宅で二酸化塩素ガスを噴霧し、浮遊真菌数の測定から浮遊真菌に対する二酸化塩素ガスの殺菌性能について評価を行い、殺菌作用があったことを報告している<sup>3)</sup>。今枝らは、従来、水道水の消毒に用いられている塩素が殺菌と同時にビタミン破壊を起こすため、塩素代替物である二酸化塩素を消毒剤として用いたときのビタミンの損失の比較検討を行い、ビタミン損失が少なかったと報告している<sup>4)</sup>。また、二酸化塩素は光分解性や熱分解性があり、水に溶けやすい性質を持つ。そのため、二酸化塩素を最適少量で散布する際には光や熱による分解量や材質に対する吸収・吸着量を考慮する必要がある。本研究ではチャンバー内発生させた二酸化塩素を一定時間ごとに捕集してイオンクロマトグラフィーで定量する実験を通して、二酸化塩素の熱による分解量と物質に対する吸収・吸着量を定量的に評価した。

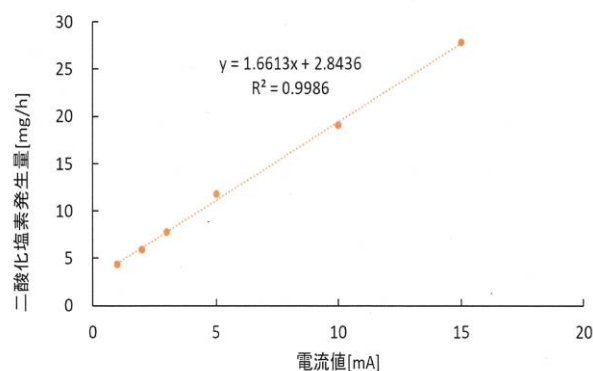
### 1. 使用機器

#### 1.1 チャンバー

チャンバーの寸法：1.8×1.8×3.0 (m)  
チャンバー内の温湿度設定：なし  
チャンバー内：暗室

#### 1.2 二酸化塩素ガス発生装置<sup>2)</sup>

二酸化塩素ガス発生装置は、クレベリン発生機 LISPASS S-II (大幸薬品株式会社) を使用した。LISPASS S-II は電流値によって二酸化塩素の発生量を調節することができ、両者には相関関係がある。二酸化塩素発生量と電流値の関係を **Fig.1** に示す。また、二酸化塩素ガスを発生させるための液剤として、リスパス S 専用液剤である、リスパス S グリーン (大幸薬品株式会社) を用いた。



**Fig.1** Relation between generation amount and current value

### 1.3 イオンクロマトグラフィーによる分析条件

#### (1) 溶離液の調製

溶離液は 4.5 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、0.5 mM  $\text{NaHCO}_3$  を混合して調製を行った。

#### (2) 捕集液の調製

二酸化塩素のガス捕集液は 1.2 mM KI、1.5 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、1.5 mM  $\text{NaHCO}_3$  を混合して調製を行い、遮光瓶で常温保存した。

#### (3) 使用機器と分析条件

イオンクロマトグラフィーは Dionex ICS-1000 (Thermo Fisher SCIENTIFIC) を使用し、オートサンプラーは AS50 (Thermo Fisher SCIENTIFIC) を使用した。また、カラムは IonPac AG12A/AS12A (Thermo Fisher SCIENTIFIC) を使用した。また、イオンクロマトグラフィーの分析条件を **Table 1** に示す。

**Table 1** Ion chromatography operating conditions

Parameters	Conditions
Eluent	4.5 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /0.5 mM $\text{NaHCO}_3$
Mobile phase flow rate	1.5 mL/min
Column temperature	35 °C
Detector	Conductivity detector
Current	21 mA
Injection volume	25 $\mu\text{L}$

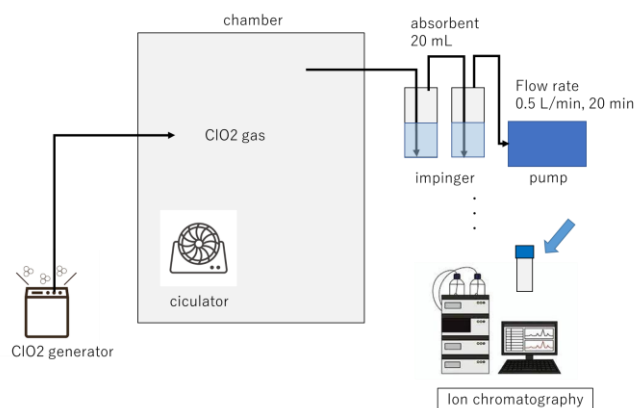
## 2. 実験方法

チャンバー内(暗室)に散布した二酸化塩素ガスが均一に拡散していることを確認するための実験を行った。**Fig.2** に実験の概要図を示す。二酸化塩素発生装置からチャンバー内に散布できるようにチューブを通した。**Fig.3** にチャンバー内の様子を示す。チャンバー内には散布された二酸化塩素を攪拌するためのサーキュレーターを設置した。散布された二酸化塩素を捕集するためのチューブをチャンバー内に5本通した。この5本のチューブの位置を **Fig.3** の①~⑤までで示す。それぞれチャンバー内の①は左側、②は上部、③は中心、④は右側、⑤は下部に捕集するチューブの先を固定した。この5本のチューブでチャンバー内の気体を捕集できるように反対側をチャンバー外にあるインピンジャーにそれぞれつないだ。また、捕集漏れを防ぐため、インピンジャーは2本を直列に接続し、捕集液をそれぞれ 20 mL ずつ入れた。2本目のインピンジャーはポンプと接続し、ポンプを稼働することでチャンバー内の気体を吸引できるようにした。

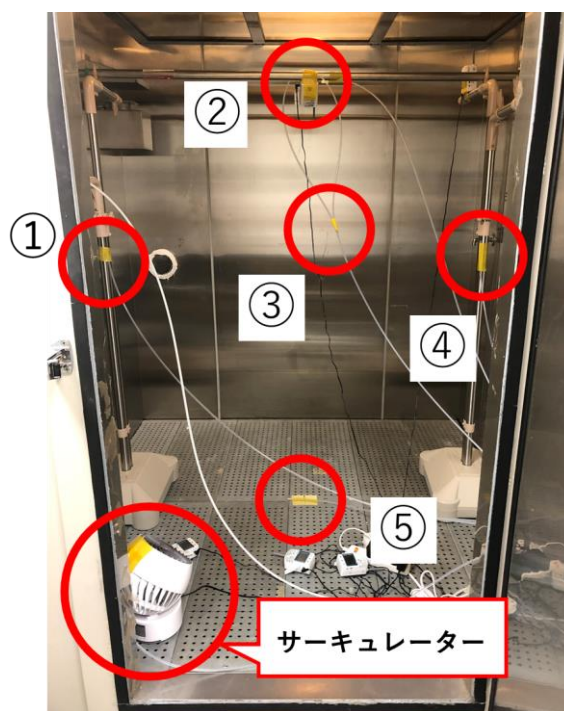
### 2.1 チャンバー内における濃度のばらつき測定

二酸化塩素ガス発生装置 (68.8mA) からチャンバー内に二酸化塩素を発生させた (15 min)。二酸化塩素を散布

し終わった時点をと  $t=0$  min とし、 $t=0$  から 20 min までチャンバー内の5点からポンプ(流量: 0.5 L/min)でチャンバー内気体を捕集液に吸引した。ポンプでの吸引後に2本のインピンジャー内の捕集液をマイクロピペットで 0.5  $\mu\text{L}$  ずつとり、それぞれバイアルに入れ、イオンクロマトグラフィーで分析を行った。チャンバー内の5点から気体を吸引してそれぞれの位置における二酸化塩素ガス濃度を測定し、ばらつきがないことを確認した。



**Fig.2** Schematic diagram of experiment



**Fig.3** A picture inside chamber

### 2.2 二酸化塩素の分解実験

二酸化塩素をチャンバー内に散布して時間経過による濃度の減少量から二酸化塩素の分解速度の計測を行った。二酸化塩素をチャンバー内に散布 (15 min) し、散布し終わった時点をと  $t=0$  min とし、 $t=0$  から 20 min までチャンバー内の1点(中央部分)からポンプ(流量: 0.5 L/min)でチャンバー内気体を捕集液に吸引した。同様に 60、

120, …360 min まで計 7 サンプル分をサンプリングし、イオンクロマトグラフィーで分析した。

### 2.3 二酸化塩素の吸収・吸着実験

#### (1) 水に対する二酸化塩素の吸収実験

ステンレスバット (SUS-304 : 30×24×4 cm) 6 個に水をそれぞれ 2 L ずつ入れ、チャンバー内の床面に置いた。合計 12 L の水がチャンバー内にある時と水を入れなかったときでそれぞれ実験を行った。二酸化塩素をチャンバー内に散布 (30 min) し、二酸化塩素を散布し終えた時点を t=0 min とし、t=0 から 20 min までチャンバー内の 1 点 (中央部分) からポンプ (流量 : 0.5 L/min) でチャンバー内気体を捕集液に吸引した。同様に 60, 120, …360 min まで計 7 サンプル分をサンプリングし、イオンクロマトグラフィーで分析した。

#### (2) 木材に対する二酸化塩素の吸着実験

木材 (MDF : 90×45×0.25 cm) 2 つをチャンバー内に入れ、二酸化塩素の吸着量を計測した。二酸化塩素をチャンバー内に散布 (15 min) し、二酸化塩素を散布し終えた時点を t=0 min とし、t=0 から 20 min までチャンバー内の 1 点 (中央部分) からポンプ (流量 : 0.5 L/min) でチャンバー内気体を捕集液に吸引した。同様に 60, 120, …360 min まで計 7 サンプル分をサンプリングし、イオンクロマトグラフィーで分析した。

### 2.4 検量線の作成

検量線は絶対検量線法で 0.0125 mg/L、0.025 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.25 mg/L の 5 濃度区分で作成した。

## 3. 実験結果

### 3.1 チャンバー内における濃度のばらつき測定結果

#### (1) 二酸化塩素ガス濃度の算出方法

二酸化塩素ガス濃度は分析結果から検量線を用いて、捕集液中の亜塩素酸イオン (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>) の濃度 (ppm) を算出し、二酸化塩素ガス濃度に換算した値 (ppm) である。以下の Table 2 に換算式を示す。ただし、このとき換算式中の文字はそれぞれ

- y : 二酸化塩素ガス濃度 (ppm)
- x : 亜塩素酸イオン濃度 (ppm)
- V : 捕集液の液量 (20 mL)
- V<sub>0</sub> : 気体の標準体積 (22.4 L/mol)
- M : 亜塩素酸イオンの分子量 (67.45 g/mol)
- A : 温度 (°C)
- B : ガス捕集体積 (流量×時間 : 10 L)

である。

Table 2 Formula of chlorine dioxide gas concentration

$$y = x \times V \times \frac{V_0}{M} \times \frac{273 + A}{273} \times \frac{1}{B} \quad (1)$$

#### (2) チャンバー内濃度の一様性

チャンバー内の上下左右、中心の 5 点からサンプリングしたときの分析結果を Table 3 に示す。それぞれの位置における二酸化塩素ガス濃度は比較的ばらつきが小さかった。分散は s=1.28×10<sup>-4</sup> であった。そのため、チャンバー内の気体はサーキュレーターによって十分に攪拌されていると考えられる。この分析結果より、二酸化塩素の分解実験および吸収・吸着実験では代表して中心の 1 点から気体をサンプリングし、実験を行った。

Table 3 Relation between location and concentration of chlorine dioxide

Location	Concentration (ppm)	An error range (%)
Center	0.3965	5.006
Up	0.3674	-2.691
Down	0.3688	-2.315
Right	0.3704	-1.909
Left	0.3848	1.909
Average	0.3776	s=1.28×10 <sup>-4</sup>

### 2.2 二酸化塩素の分解実験結果

二酸化塩素の分解実験の実験結果を Fig.4 に示す。縦軸はイオンクロマトグラフィーでの分析結果から算出したチャンバー内の二酸化塩素ガス濃度 (ppm) を示し、横軸は二酸化塩素をチャンバー内に散布し終えた時点を t=0 min としたときの、サンプルを回収した時間を示している。また、t=0 の時点の二酸化塩素濃度 (ppm) を 1 とし、標準化したときの結果を Fig.5 に示す。

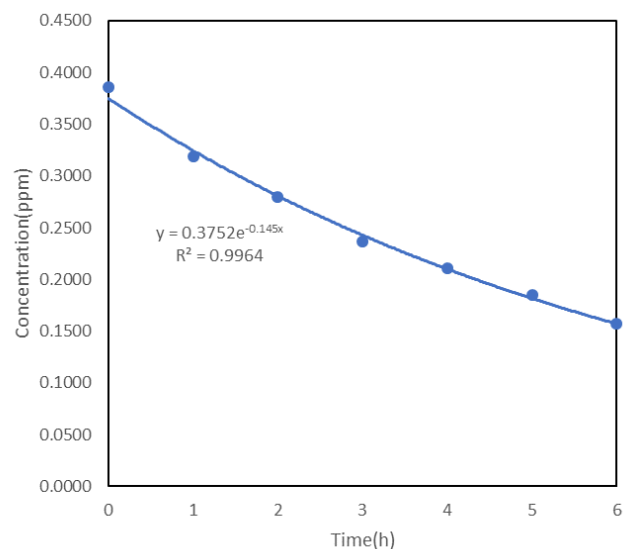


Fig.4 Concentration of chlorine dioxide

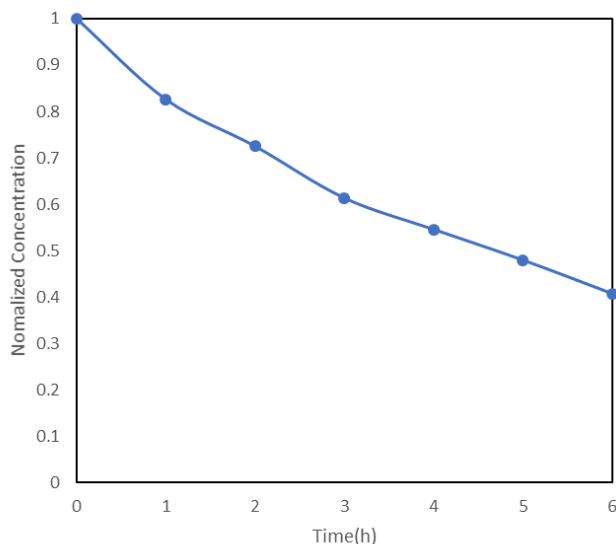


Fig.5 Normalized concentration of chlorine dioxide

### 3.3 二酸化塩素の吸収・吸着実験

#### (1) 水に対する二酸化塩素の吸収実験

二酸化塩素の水に対する吸収実験の実験結果を Fig.6 に示す。Fig.6 ではチャンパー内に水を 12 L 入れた時の結果と水を入れなかった時の結果を比較している。縦軸は t=0 の時点の二酸化塩素濃度 (ppm) を 1 とし、標準化したときの値を示し、横軸は二酸化塩素をチャンパー内に散布し終えた時点から t=0 min としたときの、サンプルを回収した時間を示している。水を 12L 入れた時では 6 h の時点で二酸化塩素濃度がイオンクロマトグラフィーでの定量下限界を下回り、検知できなかった。水がないときと比較すると、水があるときでは二酸化塩素が減少していく速度は速く、水に吸収されていると考えられる。

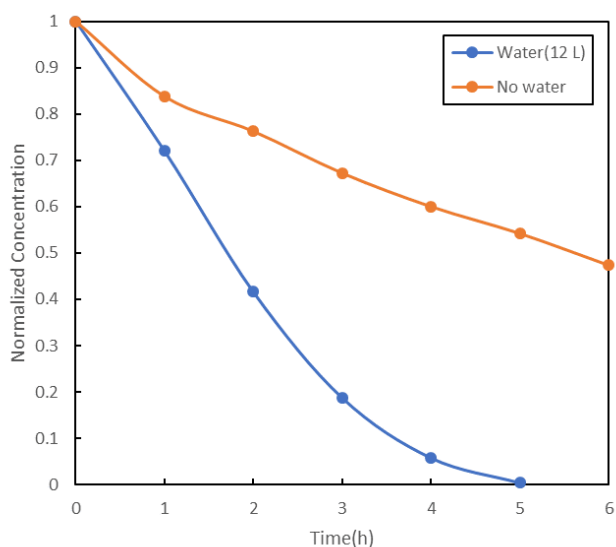


Fig.6 Comparison of chlorine dioxide concentration with and without water in the chamber

#### (2) 木材に対する二酸化塩素の吸着実験結果

二酸化塩素の木材に対する吸着実験の実験結果を Fig.7 に示す。縦軸は t=0 の時点の二酸化塩素濃度 (ppm) を 1 とし、標準化したときの値を示し、横軸は二酸化塩素をチャンパー内に散布し終えた時点から t=0 min としたときの、サンプルを回収した時間を示している。散布し終えた時点から 6 h 後にはチャンパー内の二酸化塩素濃度は約 1/10 になっていることがわかる。

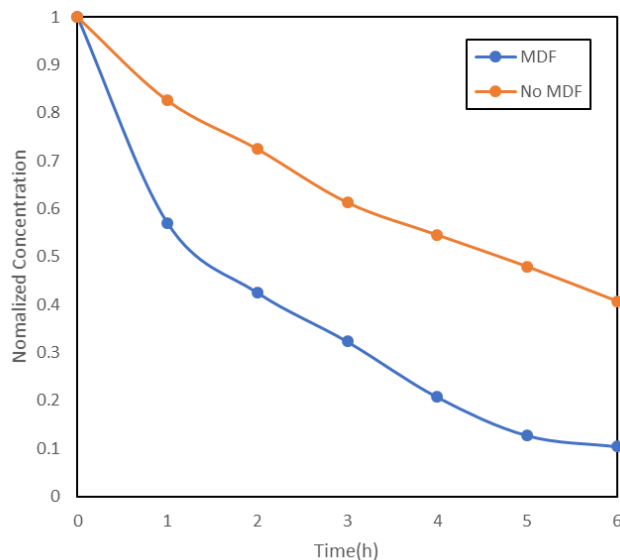


Fig.7 Reduction of chlorine dioxide when wood is placed in the chamber

### 4. まとめ

本研究では二酸化塩素の時間経過による分解と物質に対する吸収・吸着量をイオンクロマトグラフィー分析を用いて定量化した。今後の課題としてほかの物質に対する吸着の実験を行っていく予定である。

#### 参考文献

- 1) Kristina L. Southwell: Library & Archival Security, Vol. 18 (2), 2003
- 2) Ching-Shan Hsu, Ming-Chun Lu, Da-Ji Huang: Effect of Gaseous Chlorine Dioxide on Student Cafeteria Bioaerosols, CLEAN Soil Air Water, 2011
- 3) 山村信男、橋本一浩、川上裕司: 二酸化塩素剤の室内浮遊真菌に対する殺菌試験、2009
- 4) 今枝一男: 二酸化塩素処理水による食品中のビタミン類の損失、日本薬学会、1991