

# チャンバー実験による二酸化塩素分解速度と吸着速度の計測

## Measurement of Chlorine Dioxide Degradation Rate and Adsorption Rate in Chamber

学生会員 ○霜 鳥 和 基 (大阪大学) 正 会 員 松 尾 智 仁 (大阪大学)  
正 会 員 嶋 寺 光 (大阪大学) 正 会 員 近 藤 明 (大阪大学)  
Kazuki SHIMOTORI\*<sup>1</sup> Tomohito MATSUO\*<sup>1</sup> Hikari SHIMADERA\*<sup>1</sup> Akira KONDOU\*<sup>1</sup>

\*<sup>1</sup> Osaka University

Chlorine dioxide is mainly used as a disinfectant. When spraying chlorine dioxide indoors for sterilization, high concentrations of chlorine dioxide can be harmful to the human body and should be sprayed at low concentrations. Chlorine dioxide is also photodegradable and pyrolytic and has the property of being easily soluble 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 of the material. In this study, the amount of chlorine dioxide decomposition by heat and absorption, adsorption was 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>。Southwell らの報告によると、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>。Hsu 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、二酸化塩素を最適な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に散布し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・吸着量を測定した。

### 1. 使用機器

#### 1.1 チャンバー

使用したチャンバーの寸法は 1.8×1.8×3.0 (m)であり、チャンバー内は遮光しており、温湿度制御はしていない。

#### 1.2 二酸化塩素ガス発生装置

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。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。

### 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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、0.5 mM NaHCO<sub>3</sub> 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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、1.5 mM NaHCO<sub>3</sub> 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表-1 に示す。

表-1 イオンクロマトグラフィーの分析条件

Parameters	Conditions
Eluent	4.5 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /0.5 mM NaHCO <sub>3</sub>
Mobile phase flow rate	1.5 mL/min
Column temperature	35 °C
Detector	Conductivity detector
Current	21 mA
Injection volume	25 µL

## 2. 実験方法

### 2.1 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。

### 2.2 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 ( $\text{ClO}_2^-$ ) 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 (1) に換算式を示す。ただし、このとき換算式の中の文字はそれぞれ以下の通りである。

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)

$V_0$ : 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)

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

### 2.3 実験概要

#### (1) 概要図

図-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。図-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図-3 の①～⑤までで示す。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。

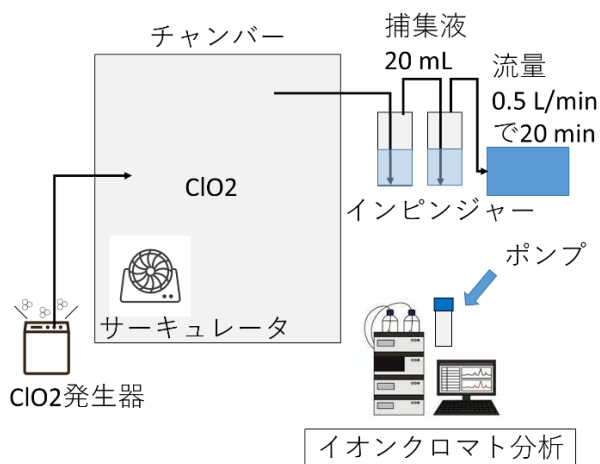


図-2 実験概要図

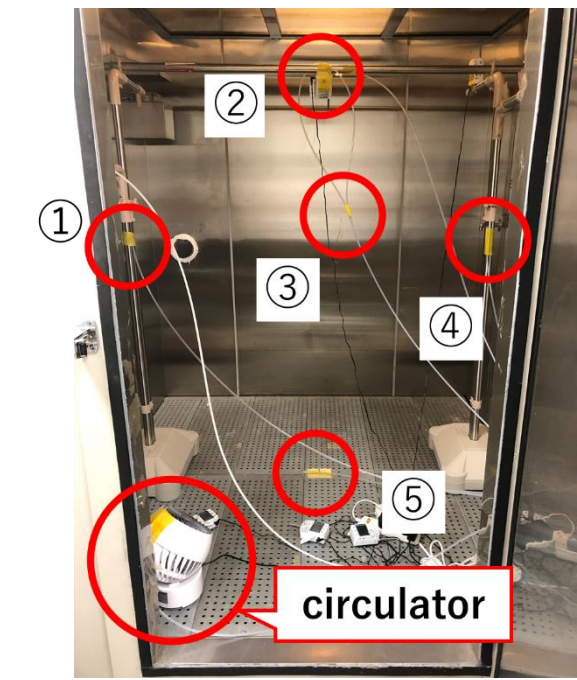


図-3 チャンバー内部

#### (2) 二酸化塩素濃度の減少を表す式

二酸化塩素濃度の減少は以下の式で表される。

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad C = C_0 e^{-kt}$$

このとき式の中の文字はそれぞれ以下の通りである。

C: 二酸化塩素濃度

$C_0$ : 二酸化塩素初期濃度

t: 時間

k: 比例定数

比例定数 k はリーク量、分解量、壁面吸着量の合計を表す。本研究では、まず初めに不活性ガス (二酸化炭素) を用いたチャンバーリーク測定を行い、次に二酸化塩素を用いた分解実験によってチャンバー内の壁面吸着影響と分解量の定量を行った。最後に、これまで測定したリーク量、分解量、壁面吸着量を差し引き、物質に対する吸収・吸着量の定量を行った。

#### 2.4 チャンバー内二酸化塩素濃度の一様性

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。酸化塩素ガス発生装置 (68.8 mA) 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えた時点をも  $t=0$  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表-3 に示す。そ

それぞれの位置における二酸化塩素ガス濃度の分散は  $s=1.28 \times 10^4$  であり、比較的ばらつきが小さかった。チャンパー内の 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。そのため、チャンパ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。

表—3 チャンパー内二酸化塩素の位置と濃度の関係

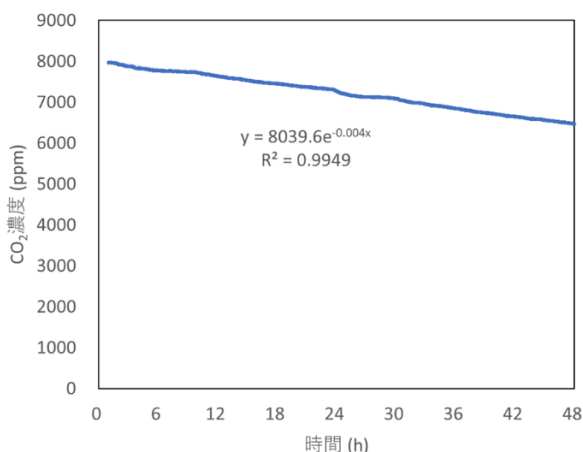
Location	Concentration(ppm)
①	0.385
②	0.367
③	0.397
④	0.370
⑤	0.369
Average	0.378

## 2.5 二酸化塩素の分解実験と壁面吸着の影響

二酸化塩素をチャンパ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パー内に散布 (15 min) し、散布し終えた時点を  $t=0 \text{ min}$  とし、 $t=0$  から 20 min までチャンパー内の 1 点 (中央部分) からポンプ (流量: 0.5 L/min) でチャンパ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。

## 2.6 二酸化塩素のリーク測定

チャンパー内に二酸化炭素を入れ、時間経過による濃度減少を測定した。図—4 に測定結果を示す。



図—4 チャンパーリーク量

## 2.6 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 2L ずつ入れ、チャンパー内の床面に置いた。

合計 12L (表面積: 0.432  $\text{m}^2$ ) の水がチャンパ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パー内に散布 (30 min) し、二酸化塩素を散布し終えた時点を  $t=0 \text{ min}$  とし、 $t=0$  から 20 min までチャンパー内の 1 点 (中央部分) からポンプ (流量: 0.5 L/min) でチャンパ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。

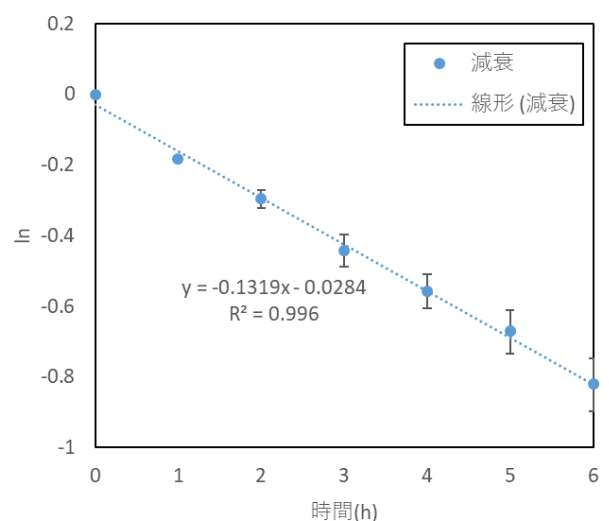
### (2) 木材に対する二酸化塩素の吸着実験

木材 (MDF: 90×45×0.25 cm) をチャンパー内に入れ、二酸化塩素の吸着量を計測した。二酸化塩素をチャンパー内に散布 (15 min) し、二酸化塩素を散布し終えた時点を  $t=0 \text{ min}$  とし、 $t=0$  から 20 min までチャンパー内の 1 点 (中央部分) からポンプ (流量: 0.5 L/min) でチャンパ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。

## 3. 実験結果

### 3.1 二酸化塩素の分解実験結果と壁面吸着影響

二酸化塩素の分解実験の実験結果を図—5 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パー内の二酸化塩素ガス濃度 (ppm) について、 $t=0$  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を  $t=0 \text{ min}$  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、図—5 はチャンパー内にステンレスを入れたときの二酸化塩素濃度の減少を示している。二つのグラフを比較するとステンレスを入れたときの減少は 1 h で 12.1 % で、ステンレスを入れなかったときの減少は 1 h で 12.8 % であった。この結果より壁面への吸着はほぼないと考えられる。



図—5 標準化した二酸化塩素濃度

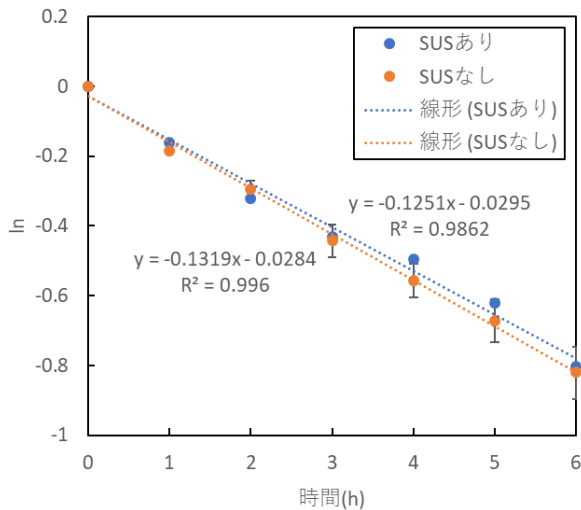


図-6 ステンレスに対する吸着実験

### 3.2 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図-7に示す。図-7ではチャンバー内に水を12L（表面積：0.432 m<sup>2</sup>）入れたときの結果と水を入れなかったとき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として、標準化したときの値を示し、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と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（表面積：0.432 m<sup>2</sup>）入れた時では6h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。

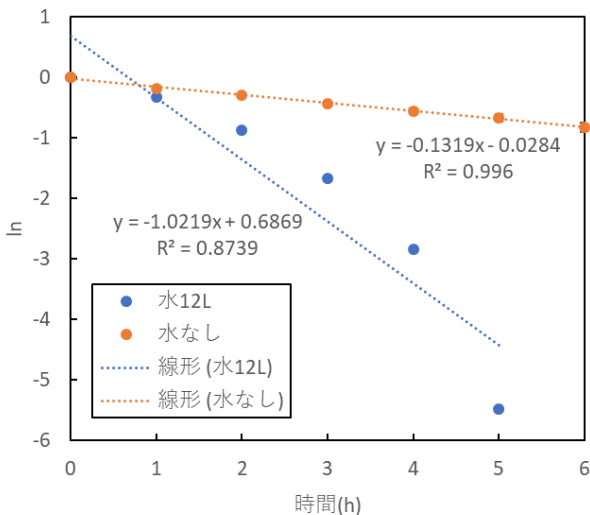


図-7 水を入れたときと入れなかったときの二酸化塩素濃度

#### (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

図-8に示す。縦軸はt=0の時点の二酸化塩素濃度（ppm）を1として、標準化したときの値を示し、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と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6h後にはチャンバ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。木材を1枚入れたときでは二酸化塩素の減少量は1hで20.4%であり、木材を2枚入れたときは30.4%であった。

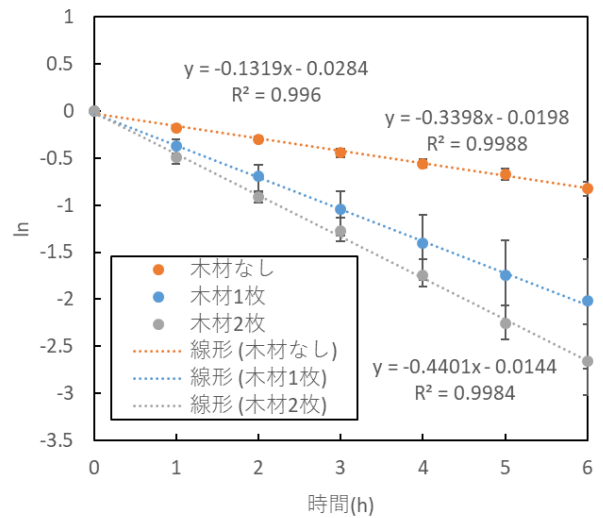


図-8 木材を入れたときと入れなかったときの二酸化塩素濃度

### 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