

物質安全データシート

緊急情報連絡先 : 株式会社 DDCジャパン

〒106-0031 東京都港区西麻布2丁目21番21

TEL: 03-5778-9161 FAX: 03-5778-9162

製 品 名 : No168

化 学 分 類 : 水性二酸化塩素 (Aqueous Chlorine Dioxid)

化学名及び一般名 : 塩素化酸化物の混合品

CAS Number : None (混合)

NFPA 規 格 : 火災-0、健康危険-1、反応危険-1

第1節 : 毒性成分

成 分	C A S No	パーセント	SHA	PEL	ACGIT TLV	STEL	その他
亜塩素酸ナトリウム NaClO ₂	7758-19-2	0.54	未確認	未確認	未確認	未確認	刺激物
二酸化塩素 CLO ₂	10049-04-4	微量	0.3	0.3	0.3	SARA 313	

※ この各データは OSHA (Occupational Safety and Health Administration = 米国労働安全衛生基準) NCS (Hazard Communication Standard) 29 CFR 1910 1200 に従って作成されたものである。

第2節 : 物理的データ

外観及び臭い	: 極わずかな塩素臭を持つ無色透明の液体
沸点	: 100. 55°C (213° F)
蒸気圧 (25°C)	: 23. 7mm/Hg
蒸気密度	: 0. 02kg/m ³
比重 (20°C)	: 1. 03/ml
揮発分 (容積比)	: 97% (水との比較)
P H	: 8. 0~8. 5
水に対する溶解度	: 完全に混合できる。

第3節 : 引火及び爆発の危険データ

引火点(方法)	: 燃焼性ナシ
燃焼限界(空気中の容量%)	: 上限—N/A : 下限—N/A
燃焼及び爆発の危険性	: 乾燥した物質は、紙、ボール紙及び木材等の燃焼性を増大させる可能性あり。この種の火災は、水あるいはこれに類する化学消火剤で消化可能である。

第4節 : 反応性データ

安 全 性	: 安定
禁 忌 (避けるべき物質)	: ラベル記載の活性化のための使用法による他は、あらゆる酸との接触を避ける。
有害な分解生成物	: 酸と接触すると遊離二元化塩素が発生する。ClO ₂ に対する OSHA TLVは0. 1ppmである。
有 害 な 重 合	: 重合は起こらない。

第5節 : 健康に対する安全データ

摂取 目への接触	: ラットの口径 LD ₅₀ は、4. 360mg/kgである。 : ウサギの目への刺激に関する研究から当該製剤は、わずかな刺激性を持つと評価されており、E. P. Aの分類では[Ⅲ]に入れられる。
皮膚への接触	: ウサギの皮膚刺激に関する研究から、本剤は殆ど刺激性はないという記述的評価を受けている。
皮膚からの吸収	: 皮膚を通して吸収されないようである。 ウサギの急性経皮 LD ₅₀ は、2. 02mg/kgである。
発ガン性などについて	: RTECSにおいて亜塩素酸ナトリウムは、発ガン性あるいは変異誘発因子はない。 日本の国立衛生試験所の「変異原性試験」において下記の評価を得ている。 染色体異常体試験→0. 25mg/ml処理部で、48時間目に倍数体の出現率が12%を示したが、染色体の構造的異常は誘発されなかった。 小核実験 →ClO ₂ 濃度4%水溶液をマウスに対し 3. 2mg/kgを1回投与した時 MNPCE%±S. D. で 0. 42±0. 15 PCE/全赤血球%±S. D. 56. 70±4. 40

取扱上の注意

- ・ 酸との接触を避けてください。
- ・ 直射日光を避けてください。
- ・ 目に入った場合は流水で流し医師の診断を受けて下さい。
- ・ 万一飲み込んだ場合は、大量の水を飲ませて医師の診断を受けて下さい。
- ・ 子供の手の届かない場所に保管して下さい。

「No168の毒性」

(1) ネズミの急性経口毒性 LD₅₀

20,000ppm濃度の“No.168”を使用して15匹のアルビノ・ネズミのオスと20匹のメスを用いて、ERA公布の殺菌アセスメントのガイドライン(EPA公報540/9・82・025)に基づいて行った。LD₅₀のデータ概要は下記の通りであった。

	LD50値	95%の信頼限度	Slope 関数	95%信頼限度
オス	4. 560	4. 120~5. 060	1. 12	1. 04~1. 12
メス	4. 150	3. 240~5. 310	1. 41	0. 94~2. 12
全体	4. 360	3. 810~5. 000	1. 31	1. 16~1. 56

(2) マウスの90日間投与試験

マウス(Bald/c strain)オス・メス各5匹を用い、CLO₂ 8,000ppmを1/24,000に希釈し飲料水として与え、51日目より飲料水中の濃度を1/2,000として90日間飼育観察を行った。

結果 : 90日間を通して性状あるいは動作に全く異常は認められず、全てのマウスは正常な体重増加があった。また解剖した結果、何れの臓器組織にも異常は認められなかった。
(Federal Register 6969、 November 27, 1948.)

(3) ウサギに対する皮膚刺激試験

ニュージーランド白ウサギ BW 2. 26~4. 0kg6匹を用いてCLO₂濃度3,200ppmの“No. 168”によるパッチ・テストを行った。即ち、背部の毛を剃った部位に1×1cm防のガーゼを乗せ、CLO₂ 0. 5mlを注入し、24時間接触させた後72時間観察した。

結果 : 接触した24時間の間、皮膚刺激の兆候は認められなかった。また、6匹の動物全ての剥離部及び非処理部とも水腫値、紅班値は共に0であった。さらに飼料摂取、糞便色調・粘度・回数とも何れも正常であった。

(4) ウサギに対する眼球刺激試験

ニュージーランド白ウサギ BW 2. 25~4. 0kg、6匹に対してCLO₂濃度3,200ppmの“ザ・モンスター”の単独投与試験を行った。投与方法はウサギを木製架台に固定し一方の眼球の結膜に0. 1ml滴下、対象には生理食塩水を投与し24、48、72時間観察した。

結果 : 6匹のウサギに刺激もしくは陽性反応は何ら兆候を示さなかった。

(5) 局所刺激試験

A/Jax白色マウス16匹を用いて、8,000ppm濃度のCLO₂溶液を次の様な方法で処置し観察した。即ち、組織穿孔パンチを用いきれいに剃った背部の左右に2個の傷を作り(表皮、組織層、筋膜を切除し背筋に達する程度)上記濃度のCLO₂溶液を1/240に希釈し、右側に0.5ml浸み込む処置を行い観察した。

結果 : 24時間後6匹のマウスは屠殺解剖し観察したが、傷部位の皮下組織と筋層に対象の傷と比較して、如何なる変化も刺激の後も認められなかった。そして、内臓も全て正常であった。残りの10匹は傷が治癒するまで毎日観察を続けた結果、刺激、浮腫、充血、炎症その他の異常は全く認められなかった。処置及び非処置の傷の差異は認められず、殆ど同時期に治癒した。

(6) 霊長類による亜慢性毒性

African Green Monkeys (Ceropithecus Aethiops) B. W. 3. 0~5. 7kgに100mg/LのCLO₂溶液を飲料水として投与(約9. 0mg/kg/day)

結果 : 2週間後に血清チロキシンに有意な減少が見られたが、他の血液検査及び体重には影響は認められなかった。尚、血清チロキシンの減少は中止後可逆的であった。

(7) 人に対する臨床評価

Phase I : 正常な健康成人男性のボランティア60名(内10名はコントロール)にCLO₂の一回の投与量を順次増やし乍ら16日間投与した。増量は下記に従い各容量について500mlを4時間の間隔をおいて2回ずつ投与した。

日 時:	第1日	第4日	第7日	第10日	第13日	第16日
CLO ₂ 濃度:	0.1	0.1	5.0	10.0	18.0	24.0

Phase II : 正常な健康成人男性60名にCLO₂ 5mg/Lの濃度で12週間、毎日500mlずつ投与した。

Phase III : Glucose-6-Phospho Dehydrogenase (G-6-PD)欠落者3名にCLO₂ 5mg/Lの濃度で12週間毎日500mlずつ投与した。

結果 : 全ての被験者について血清の生科学的実験、血球数の測定、尿検査、特殊試験、血圧及び脈拍等に関する臨床的評価を注意深く行ったが、健康に与えたと思われる臨床的に重要な影響は何ら認められなかった(J. R. Lubbers. et. AL:Environmental Health Perspectives Vol. 56. 57~62. 1982)。

(8) 変異原生試験

a. 復帰突然変異試験

			TA100	TA2037	TA-94	TA-98
	最高濃度	溶媒	-S9 +S9	-S9 +S9	-S9 +S9	-S9 +S9
Clo2	0.4mg	リン酸緩衝液	+ -	- -	- -	- -

TA100株に対してS9非存在下でのみ陽性(実測値:310/プレート、陰性対象:130/プレートであったが、他の菌種に対しては全て陰性であった(石館基ほか、トキシコロジーフォーラム、Vol. 1. 6(6)671~678、1983)

b. チャイニーズハムスター培養細胞に対する染色体異常

	最高濃度	溶媒	倍数体	染色体構造異常
Clo2	0.15mg/L	Sal ine	2.00%	2.00% 48h

Clo2 0.25mg/ml 処理群で48時間目に倍数体現率が、12%を示したが染色体の構造的な異常は検出されなかった(石館基ほか、トキシコロジーフォーラム、Vol. 1. 6(6)、671、1983)。

c. マウスに対する小核試験

DDYマウスを用いて小核を有する細胞(MNPCE)の出現頻度及び全赤血球1,000ヶ中に占める多染性赤血球(PCE)の出現割合を求めた。

結果: 40,000ppmのClo2のみを使用したが、MNPCEの出現頻度は3.2mg/kg 投与群で増加し、12.5mg/kg では1.13%を示した。

		最高投与量 (mg/kg×回数)	標本作成 時期(b)	MNPCE %±S. D.	PCE/全赤血球
40,000ppm	ClO2	0×1	18	0.28±0.19	56.4±5.1
		3.2×1	18	0.42±0.15	56.7±4.4
		6.3×1	18	0.72±0.37	56.2±6.8
		12.5×1	18	1.13±0.73	64.6±3.7
		25.0×1	18	0.42±0.15	63.5±3.0
		MMC2×1	30	1.153±2.72	41.1±10.1

(MMC:マイトマイシンC)

[1] E. Coli(大腸菌)に対する殺菌試験

表1・最小塩類培地を使った35°C、pH6.7での大腸菌の不活性化
“No168”の各濃度に於ける細菌数

接触時間(分)	50ppm	LogN/No	100ppm	LogN/No	200ppm	NogN/No
0(対照)	9.0×10^6	0	9.3×10^6	0	9.1×10^6	0
15	6.0×10^6	-1.8	6.3×10^6	-3.17	186	-4.70
30	5.0×10^6	-2.6	87	-5.03	0	—
45	3.0×10^6	-3.45	0	—	0	—
60	0	0	0	—	0	—

Note: 3 テストプレートの平均
N = 一定時間生存していたバクテリアの平均数
No = コントロールのバクテリア平均数

表2 : 各pHにおける細菌数

接触時間(分)	6.0	LogN/No	7.0	NogN/No	7.5	NogN/No
0(対照)	200	0	185	0	210	0
2	21	-9.8	55	-0.53	90	-0.37
5	3	-1.28	29	-0.80	70	-0.48
10	0	—	12	-1.19	27	-0.89
30	0	—	2	-1.97	10	-1.32
60	0	—	0	—	2	-2.02

Note: 3 テストプレートの平均
N = 一定時間生存していたバクテリアの平均数
No = コントロールのバクテリア平均数

[2] Salmonera typ b. (サルモネラ菌)に対する殺菌試験

pH7.2、35°C、ClO₂ 10ppm及び20ppmの溶液内で100%殺菌に要する時間は、7時間であった。また、50ppmの溶液では4時間であった。

表3 : 最小塩類培地における35°C、pH7.2でのネズミチフス菌の不活性化

接触時間(分)	10ppm	LogN/No	20ppm	LogN/No	50ppm	LogN/No
0.0	4.2×10^6	0	4.0×10^6	0	4.3×10^5	0
0.5	4.0×10^6	-0.02	3.0×10^6	-0.12	3.2×10^5	-1.27
1.0	3.0×10^6	-0.15	2.7×10^5	-1.17	1.7×10^4	-2.40
2.0	1.7×10^5	-1.39	3.0×10^4	-2.12	2.3×10^2	-4.27
3.0	4.1×10^4	-2.09	1.9×10^3	-3.32	21	-5.31
4.0	9.8×10^2	-3.63	1.3×10^2	-4.49		
5.0	1.1×10^2	-4.58	56	-4.85		
6.0	22	-5.28	4	-6.00		
7.0						
8.0						

Note: 3 テストプレートの平均
N = 一定時間生存していたバクテリアの平均数
No = コントロール試験管内でのバクテリアの平均数

[3] Staphylococcus aureus (黄色ブドウ球菌) に対する殺菌試験

ClO₂ 100ppm、pH6.0及び7.0では10分間、pH7.5では60分間で100%殺菌が達成され、また、ClO₂ 200ppmではpH6.0で5分間、pH7.0では10分間、pH7.5では30分間で100%の殺菌力を示した。(以下の表4及び表5参照)

100ppm濃度の“No.168”による3種類のpH(6.0、7.0、7.5)溶液、35°Cでの不活性化

表4 : pHにおける殺菌力

接触時間(分)	6.0	Log N/No	7.0	Log N/No	7.5	Log N/No
0 (対照)	2.0×10^3	0	2.2×10^3	0	2.0×10^3	0
2.0	20	-2.00	1.1×10^2	-1.30	1.0×10^3	-0.32
5.0	1	-3.30	16	-2.41	8.3×10^2	-0.40
10.0	0	—	0	—	2.4×10^2	-0.92
30.0	0	—	0	—	11	-2.28
60.0	0	—	0	—	0	—

Note : 3テストプレートの平均
 N = 一定時間生存していたバクテリアの平均数
 No = コントロール試験管内でのバクテリアの平均数

200ppm濃度の“No.168”による3種類のpH(6.0、7.0、7.5)溶液、35°Cでの不活性化

表5 : pHにおける殺菌力

接触時間(分)	6.0	Log N/No	7.0	Log N/No	7.5	Log N/No
0 (対照)	1.5×10^3	0	1.5×10^3	0	1.3×10^3	0
2.0	30	-1.70	2.6×10^2	-0.76	7.5×10^2	-0.24
5.0	0	—	9	-2.22	3.2×10^2	-0.61
10.0	0	—	0	—	1.1×10^2	-1.07
30.0	0	—	0	—	0	—
60.0	0	—	0	—	0	—

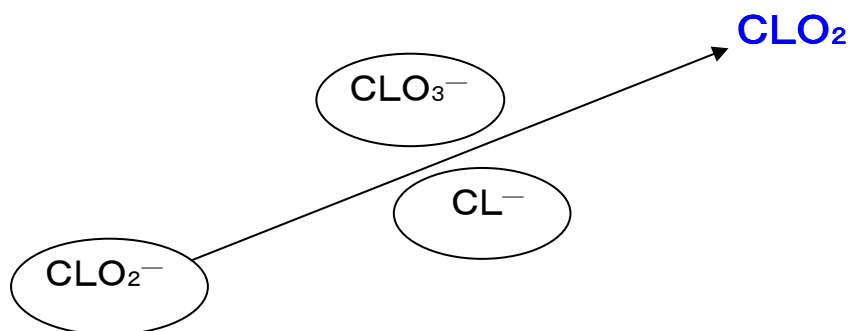
Note : 3テストプレートの平均
 N = 一定の時間生存していたバクテリアの平均数
 No = コントロール試験管内でのバクテリアの平均数

水成二酸化塩素製品の反応

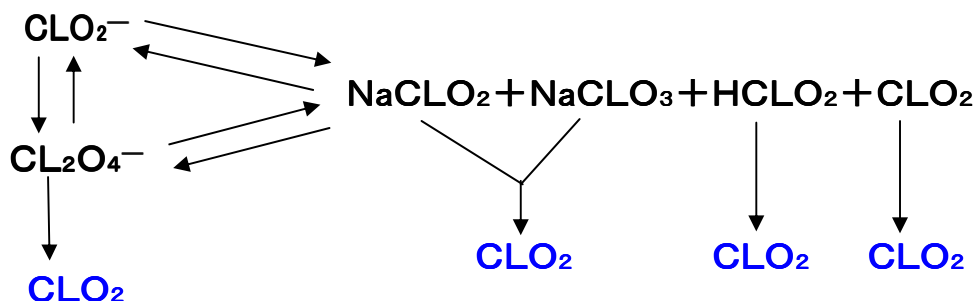
水成二酸化塩素製品の主な反応は塩素化ではなく、より純粋な酸化反応であるため塩素処理などによってできる副生成物は発生しません。そして当該分子は水中で塩素のように加水分解することはありません。

水成二酸化塩素製品は紫外線に曝露したり、酸性系の生体あるいは細菌に触れる、あるいは有機・無機などの酸によってpHが下がると、この ClO_2 化合物から ClO_2 ガスが還元発生し接触物(酸性生体)を酸化、即ち殺菌することとなります。

水成二酸化塩素製品からの ClO_2 発生メカニズムを図示すると次のようになります。



各種オキシ・クロリン種は ClO_2 をお互いに発生するよう相互に作用し合い、この反応は溶液のpHによって制御されます。



重要な事項としては、 ClO_2 は非常に広いpHの範囲で反応することが挙げられます。バイオサイド社の水成二酸化塩素製品は、前述したように、「連続的、動的な平衡状態にある」ため殆どの ClO_2 が他の分子と結合した状態で安定しています。この安定性が、例えば、動物用医薬部外品あるいは動物用医薬品なので要求される3年間の品質保証を約束しており、この範疇の容認を得られる唯一の製品である理由です。

このことは翻って考えれば、前述した通り炭酸塩、塩素酸塩、亜塩素酸塩あるいは塩素化酸化物複合種として存在し、溶液中に遊離 ClO_2 が殆ど見られないことを意味します。

即ち、水成二酸化塩素製品をそのままの状態希釈した場合、希釈溶液中には遊離 ClO_2 が殆ど存在しないため微生物等を素早く殺菌するには適しておらず、例えば、水中のスライムや微生物あるいは臭いの制御の域を出ない制菌剤としての作用が主となります。そこで上述したようにクエン酸あるいはリン酸などの有機・無機の酸によってpHを下げることで、遊離 ClO_2 をより多く取り出し殺菌力を100%引き出すこととなります。これを“活性化”(詳細についてはお問い合わせ下さい)と呼び、ここで生成された遊離 ClO_2 は塩素剤の7倍以上の殺菌力を保持することとなります。

水成二酸化塩素製品の主な用途

二酸化塩素の用途として第一に挙げられるものは「パルプへの応用」があります。その他の用途である殺微生物剤としては、塩素より広いpHレンジに適応可能なため様々な範囲の殺菌・消毒剤として使用されています。さらに二酸化塩素製品は、腐食性が低く、飲料水、食品加工、冷却塔および油田などへと広く活用されています。さらに、有機物やアンモニアに汚染された工業用クーリング・システムにおける微生物抑制剤としては最も理想的な製品であるといえます。その能力・特性はバイオフィルムを除去し／溶かし／分散させるところにあります。このバイオフィルム処理において塩素剤はpHの高いケースでは全く効果を顕さないことが証明されており、工業用クーリング・システムあるいは熱交換器等の現場では、独壇場といえます。加えて鉄分、マンガンなどの処理においても、その効果実績は大きく他の製剤を引き離しています。

殺菌及び殺ウイルス効果の研究概要

テスト群	テスト微生物	接触時間	濃度	結果
1	大腸菌	30秒	100ppm	99.9999%殺菌
2	ネズミチフス菌	1-14分	100ppm	100ppm ClO ₂ =200ppmCL ₂ or>
3	レジオネラ菌	60秒	25ppm	99.9999%殺菌
4	単球症リステリア	30秒	100ppm	99.9999%殺菌
5a	豚コレラ	10分	500ppm	100%殺菌
5b	黄色ブドウ球菌	10分	500ppm	100%殺菌
5c	緑膿菌	10分	500ppm	100%殺菌
6a	豚コレラ	10分	500ppm	+1/180
6b	黄色ブドウ球菌	10分	500ppm	+0/180
6c	緑膿菌	10分	500ppm	+2/180
7a	豚コレラ	1時間	50ppm	100%殺菌
7b	黄色ブドウ球菌	1時間	50ppm	100%殺菌
8	石膏様群白癬菌	5分	500ppm	100%殺菌
9a	緑膿菌	60秒	100ppm	99.99999%殺菌
9b	黄色ブドウ球菌	60秒	100ppm	99.99999%殺菌
9c	麦酒酵母菌	60秒	100ppm	99.9999%殺菌
9d	大便連鎖球菌	60秒	100ppm	99.99999%殺菌
9e	奇形変形菌	60秒	100ppm	99.9999999%殺菌
9f	鷲口瘡カンジタ菌	60秒	100ppm	99.99999%殺菌
9g	大便連鎖球菌	60秒	100ppm	99.99999%殺菌
10a	烟色麹菌ケムカビ	60秒	200ppm	99.99999%殺菌
10b	セレウス菌	5分	500ppm	99.9999%殺菌
11	ニューカッスルウイルス	10分	500ppm	100%殺菌
12	偽狂犬病ウイルス	10分	500ppm	100%殺菌
13	犬微小ウイルス	10分	500ppm	100%殺菌
14	PRRSウイルス	60秒	312ppm	100%殺菌
15	PRRSウイルス	10分	156ppm	100%殺菌
16	牛ミコバクテリウム	10分	500ppm	>6 log 殺菌
17	カンピロバクター	60秒	50ppm	<10 ⁻⁶ へ殺菌

Note : テスト群

- 1 AOAC殺菌剤および洗浄剤サニタイズテスト
- 2 AOAC塩素剤との同等濃度比較テスト
- 3, 4 バクテリアテスト
- 5 バクテリアテストー歯科医師用研磨剤スラリー消毒テスト
- 6 AOAC殺バクテリアテストー硬い無孔性表面テスト
- 7 AOAC殺バクテリアテストー水槽消毒テスト
- 8 AOAC殺藻テスト
- 9a-g ヨーロッパでのテストー(0.03% BAS Organic Load)
- 10a-b ヨーロッパ懸濁テストー殺孢子テスト(0.03% BAS Organic Load)
- 11-15 抗ウイルステストーEPA殺虫剤法アセスメント・ガイドラインによる
- 16 結核菌撲滅定性テストーLog Reduction Method
- 17 変法スキロー培地による殺菌力試験ーPBSによる対照区 4.2×10^8