

〔資料〕 塩素系消毒剤からの揮発物質による文化財への影響について

問 潤 創・吉田 直人

1. はじめに

新型コロナウイルス感染症 (COVID-19) に対して、博物館等においても対策が求められ、そのうち高頻度接触面への消毒・清掃もそのうちのひとつである^{1,2)}。新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) に対する、手すり・ドアノブなど身近な物の消毒については、消毒用エタノール (日本薬局方, 76.9~81.4 vol%) または次亜塩素酸ナトリウム (Na) 液 (0.05% (500 ppm)) が有効な消毒剤とされている (なお次亜塩素酸 Na 液については清拭後、湿式清掃し、乾燥させる)³⁾。また経済産業省の要請を受け、(独)製品評価技術基盤機構 (NITE) では物品を対象とした SARS-CoV-2 の代替消毒方法の有効性評価が行われている (ここでは手指消毒は対象としていない)。この有効性評価においては、市販される洗剤等に含まれる界面活性剤や、従来は生成装置の流通が主であったが、近年は製造された液体自体が流通するようになった次亜塩素酸水が対象とされた (ここでいう次亜塩素酸水は次亜塩素酸を主成分とする酸性の溶液として定義されている)。この中で次亜塩素酸水については、拭き掃除には有効塩素濃度 80 ppm 以上、ジクロロイソシアヌル酸 Na 水溶液では 100 ppm 以上、元の汚れがひどい場合などは 200 ppm 以上、かけ流しでは 35 ppm 以上といった有効塩素濃度についての情報⁴⁾や、「汚れをあらかじめ落としておく」、「十分な量の次亜塩素酸水で表面をヒタヒタに濡らす」、「少し時間をおき (20秒以上) きれいな布やペーパーで拭き取る」といった有効に消毒するための使用方法についても広報されている⁵⁾。

次亜塩素酸 Na や次亜塩素酸水といった塩素系消毒剤の有効成分は、溶液中の次亜塩素酸 (HClO) または遊離した次亜塩素酸イオン (ClO^-) であり、これらは強い酸化力を持ち、消毒効果とともに漂白作用や各種金属への腐食作用があることが一般に知られている。当然のことながら文化財へ直接処置することは避ける必要があるが、展示室壁面や展示ケース、展示什器・備品など、文化財に近い場所に使用された場合、気化/揮発した消毒剤や分解生成物による文化財への影響が懸念される。

そこで本研究では、従来から展示ケースや梱包資材、保存容器などの材料試験として博物館等で広く用いられてきた Oddy test⁶⁾ を参考に、塩素系消毒剤からの揮発物質による文化財への影響について確認、検証を行った。

2. 実験

2-1. Oddy test について

Oddy test は供試材料から放散する、文化財へ影響を及ぼす化学物質を金属 (銀 (Ag), 鉛 (Pb), 銅 (Cu)) の腐食により検出する材料試験である。Ag の腐食は還元性硫黄化合物、硫化カルボニルなど、Pb は有機酸やアルデヒド、酸性ガスなど、Cu は塩化物、酸化物、硫黄化合物などの存在をそれぞれ示す⁷⁾。腐食の有無や程度によって、展示ケースや保存容器等の材料として「長期使用可」「一時的な使用に限る」「使用不可」などを判断する。本研究ではこの

原理, 試験方法を利用して塩素系消毒剤からの文化財へ影響を与える揮発物質の検出を行った。

2-2. 供試薬剤

本試験では, 次亜塩素酸 Na 及び次亜塩素酸水を供試薬剤とした。次亜塩素酸水には電解型次亜塩素酸水 (食塩水や塩酸を電気分解) と非電解型次亜塩素酸水があり, 非電解型には混和型 (次亜塩素酸 Na を塩酸等で pH 調整), 粉末型 (ジクロロイソシアヌル酸 Na などの水溶液), その他の型 (次亜塩素酸と炭酸 Na などでイオン交換) などがある。

電解型は JIS B 8701 : 2017 による次亜塩素酸水生成装置からのかけ流しが主な用途であることから, 本試験では清拭での使用が想定される非電解型の次亜塩素酸水を供試した。混和型で一般に水溶液として流通, 販売されている次亜塩素酸水 (次亜塩素酸水 (A)) と, 粉末型のジクロロイソシアヌル酸 Na 水溶液 (次亜塩素酸水 (B)) を用い, 精製水を対照とした。表 1 に供試薬剤と試験時の有効塩素濃度及び pH を示す。

供試薬剤の有効塩素濃度は笠原理化学工業社製高濃度有効塩素計 RC-3F で測定, pH は HORIBA 社製コンパクト型水質計 AS-pH-11 により測定した。なお表 1 に示した次亜塩素酸 Na 液の有効塩素濃度は, 水質検査用の当該測定機器の測定範囲を超えているため, 倍に希釈した供試薬剤を測定し逆算している。

2-3. 試験方法

本試験では, Oddy test - Getty Protocols⁷⁾ の試験方法及び評価方法を参考に揮発物質試験を行った。密閉ガラス容器 (容積約 100 ml) に供試薬剤 (1 ml) と表 2 に示す Ag, Pb, Cu の金属片 (10×15 mm) を, それぞれが接触しないように密閉封入し, 60 °C, 100% RH で 28 日間静置後, 対照 (精製水) との比較により影響を観察した。評価は「目に見える変化がない」, 「わずかな変色が見られる」, 「明らかに腐食が見られる」の 3 段階とした⁷⁾。

また展示ケースや展示什器・備品の金属部分へ塩素系消毒剤が直接, 長時間接触することを想定した浸漬試験と, 実際の消毒処置を想定した短時間接触試験も行った。浸漬試験では供試薬剤 (2 ml) に供試金属片 (10×10 mm) を浸漬し, 7 日間室温環境で密閉静置した後, 金属片への影響を観察した。短時間接触試験では, 60 秒供試薬剤に浸漬した後にふき取り, 7 日間室温環境で静置し影響を観察した。

表 1 供試薬剤一覧

供試薬剤	試薬および仕様等	有効塩素濃度	pH
精製水	富士フィルム和光純薬(株)	0 ppm	pH 6.8
次亜塩素酸 Na 液	次亜塩素酸 Na 溶液 (アンチホルミン) (有効塩素 (Cl) : 5.0+%), 富士フィルム和光純薬(株), 原液を 100 倍希釈	558 ppm	pH 11.7
次亜塩素酸水 (A)	市販の次亜塩素酸水, 次亜塩素酸 Na と塩酸の混合物 (MSDS より), 非電解型・混和型, 製造時 200 ppm	156 ppm	pH 5.6
次亜塩素酸水 (B)	ジクロロイソシアヌル酸 Na 二水和物 ≥ 98.0% (AT), Sigma-Aldrich, 非電解型・粉末型	128 ppm	pH 6.8

表2 試験に使用した金属片の仕様一覧

供試材料	規格等
銀	Foil, t : 0.25 mm, 99.9%, Sigma-Aldrich
鉛	Foil, t : 1.19 mm, 99.8%, Alfa Aesar
銅	Foil, t : 0.25 mm, 99.98%, Sigma-Aldrich

3. 結果と考察

試験結果について表3に示す。

揮発物質試験では、いずれの塩素系消毒剤についても、AgとCuにおいて対照との差異がみられ、文化財へ影響を与える化学物質が気中に発生することが示された。特にCuにおいて明確な腐食が観察され、本試験でCuを腐食させる揮発物質としては次亜塩素酸、塩素、塩化水素が考えられる。

浸漬試験では、いずれの塩素系消毒剤においても、すべての金属片において腐食が観察された。pHやNaイオンの存在、水溶液中の次亜塩素酸や塩素の解離・平衡状態などにより腐食の機構や生成物に違いがあるが、従来から広く知られているように、長時間消毒剤に接触することで金属に腐食が起こることが確認された。対照の精製水についてもPbで腐食がみられ、水のみであっても長時間接触には注意が必要であり、処置後の拭き取りや乾燥の必要が確認された。

短時間接触については、いずれの塩素系消毒剤においても明確な腐食は見られなかった。短時間の接触であれば直ちに影響はないものと考えられるが、揮発物質試験や浸漬試験で影響が見られていることから、繰り返し処置することや拭き残しがあった場合には腐食が起こる可能性がある。

4. おわりに

本試験で塩素系消毒剤から文化財に影響を与える揮発物質が生じることを改めて確認した。塩素系消毒剤を文化財へ直接処置することだけでなく、文化財が存在する空間やその隣接区画において消毒、清掃に使用することも文化財へ影響を与えるリスクがあると考えられる。

文化財公開施設等におけるウイルス除去や消毒作業については、文化庁、東京文化財研究所、

表3 塩素系消毒剤からの揮発物質試験及び浸漬試験、短時間接触試験の結果

	揮発物質試験	浸漬試験	短時間接触試験
精製水 (対照)	Ag: 試験前と変化なし	Ag: 変化なし	Ag: 変化なし
	Pb: 試験前と変化なし	Pb: 銀白色の錆	Pb: 変化なし
	Cu: やや焼けあり	Cu: 変化なし	Cu: 変化なし
次亜塩素酸 Na 液	Ag: わずかな変色が見られる (光沢消失)	Ag: 黒褐色錆	Ag: 変化なし
	Pb: 目に見える変化がない	Pb: 白色錆, 赤褐色錆	Pb: 変化なし
	Cu: わずかな変色が見られる (赤変)	Cu: 赤褐色錆	Cu: 変化なし
次亜塩素酸水 (A) (非電解型・混和型)	Ag: わずかな変色が見られる (黄変)	Ag: 黒褐色錆	Ag: 変化なし
	Pb: 目に見える変化がない	Pb: 黄褐色錆	Pb: 変化なし
	Cu: 明らかに腐食が見られる (赤変)	Cu: 赤褐色錆	Cu: 変化なし
次亜塩素酸水 (B) (非電解型・粉末型)	Ag: わずかな変色が見られる (光沢消失・黄変)	Ag: 黒褐色錆	Ag: 変化なし
	Pb: 目に見える変化がない	Pb: 銀白色錆, 黄褐色錆	Pb: 変化なし
	Cu: 明らかに腐食が見られる (赤変)	Cu: 褐色錆	Cu: 変化なし

文化財活用センターが共同で相談への対応をしており、これまでに様々な状況、事情に即した助言等を行ってきた⁸⁾。職員や来館者に COVID-19の感染者が確認された場合には、原則として文化財のある空間では消毒剤を使用せず、10日間程度ロックダウンしウイルスが不活化するのを待つことや、消毒が必要な場合には消毒用エタノールを使用し、換気や温湿度管理にも注意することといった助言を行ってきた⁹⁾。本試験は今後の相談対応への参考になるものと考えられる。

なお次亜塩素酸水を含む消毒薬剤の空間噴霧等については、現在のところ、世界保健機関 (WHO) や米国疾病予防管理センター (CDC) が、その効果や安全性から感染症対策として推奨しておらず^{10,11)}、これらの国際的な知見に基づき我が国の厚生労働省においても、人の眼や皮膚に付着したり、吸い込むおそれのある場所での空間噴霧を推奨していない^{12,13)}。本試験の結果からも文化財への影響が懸念されることから、文化財公開施設等における使用は推奨できない。

また前述の NITE による代替消毒方法の有効性評価では、SARS-CoV-2の消毒に効果があるとされた界面活性剤は2020年11月現在で、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸 Na (0.1%以上)、アルキルグリコシド (0.1%以上)、アルキルアミンオキシド (0.05%以上)、塩化ベンザルコニウム (0.05%以上)、塩化ベンゼトニウム (0.05%以上)、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム (0.01%以上)、ポリオキシエチレンアルキルエーテル (0.2%以上)、純石けん分 (脂肪酸カリウム) (0.24%以上)、純石けん分 (脂肪酸 Na) (0.22%以上) が挙げられており⁴⁾、これらが有効濃度以上含まれる市販製品のリストが公表されている¹⁴⁾。今後これらの市販界面活性剤の文化財への影響についても調査していきたい。

参考文献

- 1) 「博物館における新型コロナウイルス感染拡大予防ガイドライン(令和2年9月18日)」、公益財団法人日本博物館協会、<https://www.j-muse.or.jp/02program/pdf/200918setgaid3.pdf> (2020年11月24日参照)
- 2) “Museums and end of lockdown: Ensuring the safety of the public and staff”, International Council of Museums, <https://icom.museum/en/covid-19/resources/museums-and-end-of-lockdown-ensuring-the-safety-of-the-public-and-staff-2/> (2020年11月24日参照)
- 3) 「社会福祉施設等における感染拡大防止のための留意点について (その2)」、令和2年4月7日付け厚生労働省事務連絡、<https://www.mhlw.go.jp/content/000619845.pdf> (2020年11月24日参照)
- 4) 「新型コロナウイルスに対する代替消毒方法の有効性評価 (令和2年6月最終報告)」、独立行政法人製品評価技術基盤機構 新型コロナウイルスに対する代替消毒方法の有効性評価に関する検討委員会、<https://www.nite.go.jp/data/000111315.pdf> (2020年11月24日参照)
- 5) 「新型コロナウイルス対策ポスター『次亜塩素酸水を使ってモノの消毒をする場合の注意事項』」、厚生労働省・経済産業省・消費者庁、<https://www.meti.go.jp/press/2020/06/20200626013/20200626013-4.pdf> (2020年11月24日参照)
- 6) Bamberger, Joseph A., Howe, Ellen G., Wheeler, George: A variant Oddy test procedure for evaluating material used in storage and display cases, *Studies in Conservation*, 44, 86-90 (1999)
- 7) “Oddy Test Protocols”, AIC (American Institute for Conservation) Wiki, http://www.conservation-wiki.com/w/index.php?title=Oddy_Test_Protocols&oldid=4830 (2020年11月24日参照)

参照)

- 8) 「文化財所有者及び文化財保存展示施設設置者におけるウイルス除去・消毒作業に係る対応について」、令和2年4月23日付け文化庁事務連絡、https://www.bunka.go.jp/koho_hodo_oshirase/sonota_oshirase/pdf/202004242000_01.pdf (2020年11月24日参照)
- 9) 吉田直人：博物館等における新型コロナウイルス感染症拡大防止対策について、月刊文化財、685、51-52 (2020)
- 10) “Cleaning and disinfection of environmental surfaces in the context of COVID-19, Interim guidance 15 May 2020”, World Health Organization (WHO), <https://apps.who.int/iris/rest/bitstreams/1277966/retrieve> (2020年11月24日参照)
- 11) “Guideline for Disinfection and Sterilization in Healthcare Facilities, 2008 (Update: May 2019)”, Centers for Disease Control and Prevention, Department of Health and Human Services, United States of America, <https://www.cdc.gov/infectioncontrol/pdf/guidelines/disinfection-guidelines-H.pdf> (2020年11月24日参照)
- 12) 「新型コロナウイルスの消毒・除菌方法について」、厚生労働省・経済産業省・消費者庁、https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/syoudoku_00001.html (2020年11月24日参照)
- 13) 「新型コロナウイルス対策ポスター『新型コロナウイルス感染症対策 消毒や除菌効果を謳う商品は、目的に合ったものを、正しく選びましょう。』」、厚生労働省・経済産業省・消費者庁、https://www.caa.go.jp/notice/assets/consumer_system_20200626_01.pdf (2020年11月24日参照)
- 14) 「有効な界面活性剤を含有するものとして事業者から申告された製品リスト (令和2年11月10日版)」、独立行政法人製品評価技術基盤機構、<https://www.nite.go.jp/data/000116104.pdf> (2020年11月24日参照、随時更新)

キーワード：新型コロナウイルス感染症 (COVID-19) (novel coronavirus disease (COVID-19)) ; 博物館 (museum) ; 塩素系消毒剤 (chlorine disinfectant) ; Oddy test (Oddy test)

Tests for Influence of Volatized Chlorine Disinfectants on Cultural Properties

MABUCHI Hajime and YOSHIDA Naoto

Disinfection of high-frequency contact surfaces is one of the measures required to be taken for the novel coronavirus disease (COVID-19) in museums.

The components of disinfection effect of chlorine disinfectants (sodium hypochlorite and hypochlorous acid water), which have been verified to be effective in disinfecting SARS-CoV-2, are hypochlorous acid (HClO) and hypochlorite ions (ClO^-). It is generally known that these compounds have strong oxidization and bleaching capability and corrode various metals. As a matter of course, direct treatment of cultural property should be avoided. However, when used near cultural properties such as on display cases, the influence of vaporized disinfectants and decomposition compounds on the cultural property materials are concerned.

In the present research, the effect of volatiles from chlorine disinfectants on cultural property materials was tested by modified Oddy test. The results show that the chlorine disinfectants generate volatiles that affect the materials of cultural properties. The use of chlorine disinfectants in spaces where cultural properties exist or in areas where air flows into the spaces is considered to be a harmful risk to cultural properties.